

EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE RADICALES HIDROXILO POR
FOTOCATALIZADORES A BASE DE TiO_2 BAJO IRRADIACIÓN SOLAR
SIMULADA EN LA DEGRADACIÓN DE ORANGE II.

OSCAR MAURICIO CALA PARRA
ANDREI ALEXIS RUIZ TORRES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUIMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2008

EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE RADICALES HIDROXILO POR
FOTOCATALIZADORES A BASE DE TiO_2 BAJO IRRADIACIÓN SOLAR
SIMULADA EN LA DEGRADACIÓN DE ORANGE II.

OSCAR MAURICIO CALA PARRA
ANDREI ALEXIS RUIZ TORRES

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico

Directores:
Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO
Prof. ARISTOBULO CENTENO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUIMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATALISIS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2008

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a nuestros padres por su continuo apoyo, a Colciencias por la financiación de nuestro proyecto, a nuestro directores la profesora Sonia Giraldo y el profesor Aristóbulo Centeno por sus continuos consejos. Especialmente al ingeniero Camilo Castro por su continua participación y orientación en esta investigación, y a nuestros compañeros de trabajo que hicieron más ameno nuestro trabajo en el CICAT, y a todos los que de una u otra forma hicieron posible terminar exitosamente esta etapa de nuestras vidas.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. CONCEPTOS TEORICOS	2
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	6
3.1 Reactivos y equipos	6
3.2 Síntesis del disodio tereftalato	6
3.3 Estimación de Parámetros iniciales	7
<i>Concentración de fotocatalizador</i>	7
<i>Potencia de irradiación</i>	7
3.4 Cuantificación de los radicales hidroxilos	7
3.5 Reacción de fotooxidación del H ₂ O ₂	8
3.6 Diseño del modelo y análisis de datos	8
3.7 Degradación fotocatalítica de Orange II	9
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	10
4.1 Cuantificación de la producción de radicales hidroxilo generados por TiO ₂ P-25	10
4.1.1 Influencia del pH	10
4.1.2 Influencia de la potencia de irradiación	10
4.1.3 Influencia de la concentración de fotocatalizador.....	11
4.1.4 Fotooxidación del H ₂ O ₂	13
4.1.5 Modelo para la cuantificación de la producción de •OH generados por el TiO ₂ P-25.	14
4.2 Degradación fotocatalítica del Orange II	17
5. CONCLUSIONES	22
6. BIBLIOGRAFIA.....	23
APENDICES	A

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Intercambio de cargas fotogeneradas en la superficie del fotocatalizador</i>	2
Figura 2. <i>Reacción de hidroxilación del ácido tereftálico</i>	5
Figura 3. <i>Radiación solar durante el día 23-03-2008 (Fuente: CDMB).</i>	7
Figura 4. <i>Reacción del ion tereftalato en medio ácido</i>	10
Figura 5. <i>Cuantificación de la producción de $\bullet\text{OH}$ por P-25 vs tiempo de irradiación</i>	11
Figura 6. <i>Cuantificación de la producción de $\bullet\text{OH}$ vs tiempo de irradiación a diferentes concentraciones de TiO_2</i>	12
Figura 7. <i>Rutas de degradación del ácido tereftálico</i>	12
Figura 8. <i>Reacción del disodio tereftalato con el H_2O_2 y descomposición del H_2O_2 en función del tiempo</i>	13
Figura 9. <i>Superficie experimental de respuesta para la interacción entre la potencia irradiada (W/m^2) y la concentración de fotocatalizador (g/L)</i>	14
Figura 10. <i>Superficie de respuesta generada a partir del modelo de regresión múltiple</i>	17
Figura 11. <i>Conversión del Orange II vs. $\bullet\text{OH}$ producidos</i>	18
Figura 12. <i>Conversión final de Orange II con diferentes fotocatalizadores</i>	19
Figura 13. <i>Producción de radicales hidroxilo por gramo de fotocatalizador para varios fotocatalizadores a base de TiO_2</i>	19

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. <i>Respuestas experimental y predicha por el modelo</i>	15
Tabla 2. <i>Análisis de varianza para los grupos de variables</i>	16
Tabla 3 <i>Comparación de degradación teórica y experimental</i>	20

LISTA DE APENDICES

APENDICE A. CURVAS DE CALIBRACION	A
APENDICE B. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	C
APENDICE C. METODO APLICADO PARA LA OBTENCION DEL MODELO	D

EVALUACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE RADICALES HIDROXILO POR FOTOCATALIZADORES A BASE DE TiO_2 BAJO IRRADIACIÓN SOLAR SIMULADA EN LA DEGRADACIÓN DE ORANGE II^{*}.

Oscar Mauricio Cala Parra, Andrei Alexis Ruiz Torres[†].

PALABRAS CLAVES: Radicales Hidroxilo; fotocatalisis; Hidroxilación; cuantificación, dióxido de titanio.

RESUMEN

El dióxido de titanio bajo radiación ultravioleta A con longitud de onda entre 300-400 nm, produce pares electrón-hueco que en medio acuoso reaccionan con el H_2O produciendo especies oxidantes como el radical hidroxilo ($^{\bullet}\text{OH}$). Debido a su gran potencial de oxidación permite la descomposición y mineralización de contaminantes orgánicos presentes en agua.

En este trabajo se propuso establecer la utilización de un método cuantitativo para la evaluación de la actividad fotocatalítica de una sustancia, basándose en la cantidad de radicales hidroxilo ($^{\bullet}\text{OH}$) generados por la sustancia. Para esto se utilizó la reacción de hidroxilación del ácido tereftálico, el cual reacciona con el radical hidroxilo ($^{\bullet}\text{OH}$) produciendo el ácido 2-hidroxitereftálico.

Utilizando como fotocatalizador el dióxido de titanio (TiO_2), se analizaron las variables que afectan el proceso fotocatalítico tales como pH, concentración de fotocatalizador y flujo de irradiación, además se evaluó la exactitud de éste método mediante la degradación fotocatalítica del colorante industrial Orange II y la reacción de fotooxidación del peróxido de hidrógeno.

Se obtuvo que a baja concentración de fotocatalizador $< 0.2 \text{ g/L}$, pH básico y flujo controlado de radiación de 550 W/m^2 , el método planteado mide con precisión y exactitud la cantidad de radicales hidroxilo producidos, además el método de cuantificación del ácido tereftálico muestra que la participación de los $^{\bullet}\text{OH}$ en los procesos fotocatalíticos es significativa. En base a los resultados obtenidos, la cuantificación se puede realizar en posteriores pruebas para diversas sustancias que se puedan catalogar como fotocatalíticas.

^{*}Proyecto de grado

[†]Facultad de Ingenierías físicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Centro de investigaciones en catálisis, CICAT. Director: Sonia Giraldo. Codirector: Aristóbulo Centeno.

EVALUATION OF HYDROXYL RADICALS PRODUCTION BY TiO₂-BASED PHOTOCATALYSTS UNDER SIMULATED SOLAR RADIATION ON ORANGE II DEGRADATION*.

Oscar Mauricio Cala Parra, Andrei Alexis Ruiz Torres**.

KEYWORDS: Hydroxyl radicals; photocatalysis; Hidroxilation; quantifying, titanium dioxide.

ABSTRACT

Titanium dioxide produces, under ultraviolet A (UVA) radiation (300-400 nm), electron-hole pairs which react with water, generating oxidative species like hydroxyl radical ([•]OH). Due to its highly oxidative power, the hydroxyl radical allows degradation and mineralization of organic pollutants present in water.

In this work, it's proposed to establish a quantitative method in order to evaluate photocatalytic activity of a given substance, based on quantity of hydroxyl radicals ([•]OH) generated by the substance. To achieve this, reaction of terephthalic acid is used, which forms with the hydroxyl radical 2-hidroxyterephthalic acid.

Using as photocatalyst titanium dioxide (TiO₂), variables affecting photocatalytic process were analyzed, such as pH, photocatalyst concentration and radiation flux. In addition, the accuracy of the method was evaluated through photocatalytic decoloration of the industrial dye Orange II and the photooxidation of hydrogen peroxide.

Results obtained showed that using low photocatalyst concentration (< 0.2 g/L), alkaline pH and a radiation flux value of 550 W/m², the suggested method measures accurately the hydroxyl radicals produced by the photocatalyst. The radicals quantifying allowed to determine the significant role of the OH radicals in photocatalytic processes. Based on the obtained results, quantifying can be used in later tests to diverse substances that may be catalogued as photocatalysts.

* Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Centro de investigaciones en catálisis, CICAT. Director: Sonia Giraldo. Codirector: Aristóbulo Centeno.

1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador, hoy en día es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado porque a diferencia de otros procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes donde se ha mostrado la degradación y mineralización de éstos [1,2]. Por otro lado, la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga un importante y significativo valor ambiental.

Entre las especies activas fotogeneradas por el TiO_2 , el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) es el mayor responsable en la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos [3], debido a su gran potencial de oxidación.

En este trabajo se propone estudiar la producción de $\bullet\text{OH}$ por el método de hidroxilación del ácido tereftálico el cual reacciona con los radicales hidroxilo formando el ácido 2-hidroxitereftálico, del cual se hace seguimiento mediante espectrofotometría UV-visible. Este método presenta la ventaja de su alta selectividad hacia un solo producto hidroxilado (ácido 2-hidroxitereftálico) [4].

Se analizó la influencia del pH (medio ácido o básico), la potencia irradiada (radiación solar simulada), la intensidad de irradiación y la concentración de fotocatalizador (TiO_2) en la producción de los radicales $\bullet\text{OH}$. Se diseñó un modelo empírico con base en estas variables que las correlaciona para predecir la cantidad de radicales $\bullet\text{OH}$ producidos por el TiO_2 a las condiciones establecidas. Adicionalmente, se correlacionaron estos resultados con la degradación fotocatalítica de Orange II con fotocatalizadores a base de TiO_2 .

El análisis del modelo propuesto permite establecer que en el rango de condiciones estudiadas los máximos valores de radicales $\bullet\text{OH}$ producidos se dan a potencia elevada y concentraciones bajas de $\text{TiO}_2 < 0,2 \text{ g/L}$.

Los radicales $\bullet\text{OH}$ producidos por un fotocatalizador inciden en su capacidad para degradar compuestos orgánicos, mostrando así la importancia de determinar su cantidad producida en un proceso fotocatalítico.

2. CONCEPTOS TEORICOS

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que implica la utilización conjunta de la luz (ultravioleta o visible) y un material sólido inorgánico inerte semiconductor (fotocatalizador), para promover una reacción química. La absorción de la radiación por parte del semiconductor provoca la promoción de un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) dejando una vacancia de carga positiva conocida como hueco (h^+_{BV}). Dichas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del semiconductor donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxidación-reducción en presencia de oxígeno (ver Figura 1) [1,5].

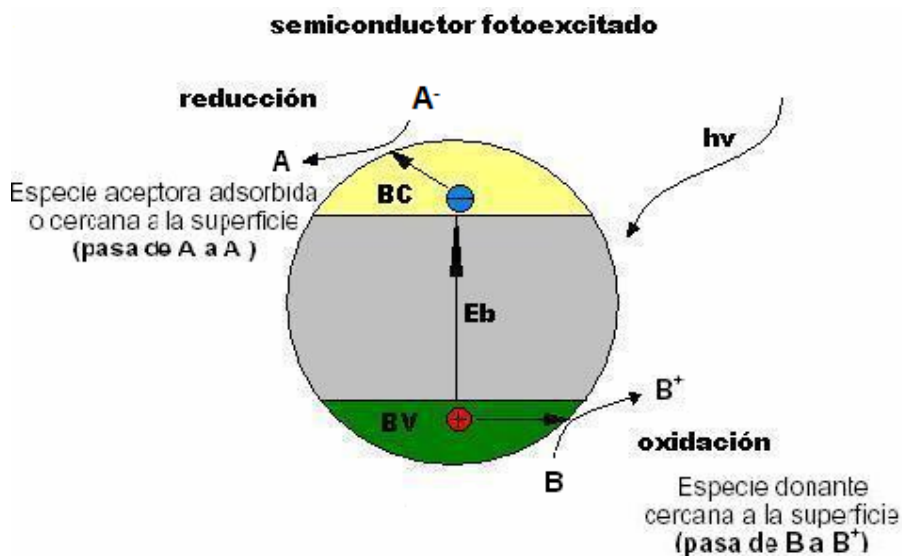
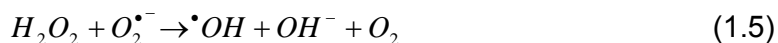


Figura 1. Intercambio de cargas fotogeneradas en la superficie del fotocatalizador

En lo que se refiere a la fuente de luz necesaria para los procesos fotocatalíticos, la luz ultravioleta (UV), puede aprovecharse directamente del sol como fuente natural, o de fuentes artificiales como lámparas comerciales de xenón o de mercurio [6].

El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más usado en la investigación en fotocatalisis durante los últimos años debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a la corrosión, es abundante y económico [7], Este utiliza la radiación ultravioleta A con longitud de onda entre

300-400 nm, esto se debe a que la energía de banda prohibida del TiO₂ es E_{BP} = 3.2 eV. La estimulación energética generada por los fotones con suficiente energía genera el par (e⁻)/(h⁺), y da lugar a las reacciones redox con la materia orgánica presente en el medio [1,5,8]. En medio acuoso el hueco puede oxidar el agua y el electrón reducir el oxígeno disuelto para formar especies reactivas oxidantes (ROS) como los radicales hidroxilo [•]OH, el radical superóxido O₂^{•-}, el radical hidropéroxido HO₂[•] y en cantidades mínimas peróxido de hidrogeno H₂O₂, según Huang y col [9] se producen las siguientes reacciones.



El TiO₂ se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, La anatasa posee mayor área superficial [10] y más alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción [10] y la fotocátalisis por tanto se ha comprobado que esta presenta la mejor actividad fotocatalítica [10]. Sin embargo, el TiO₂ comercial Degussa P-25 posee una mezcla de ambas fases (80% anatasa-20% Rutilo) y presenta el mejor rendimiento en la actividad fotocatalítica. El cual se debe a un efecto sinérgico de las fases [11], que tiene una diferencia en su E_g: para el rutilo de 3.0 eV y para la anatasa de 3.2 eV. Sun y col [12] proponen que esta ligera diferencia causa un gradiente de potencial que provoca el paso de los huecos de la anatasa hacia el rutilo, mas no los electrones, evitando de esta forma la recombinación en la anatasa.

En busca de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ se ha investigado el dopado con diversos metales nobles (Ag, Pd, Pt, Mo, Fe, Zn) para aumentar su respuesta de dos maneras: 1) Reducir la energía de la banda prohibida y desplazarla hacia la región de luz visible, aumentándose el rango de adsorción

generando nuevos niveles de energía dentro de la E_g , de esta forma más pares $(e^-)/(h^+)$ son fotogenerados por otros fotones de menor energía a la E_g del TiO_2 .

2) Disminuir la recombinación de pares electrón-hueco, donde los metales actúan como trampa de electrones evitándose la recombinación del par $(e^-)/(h^+)$ aumentando la actividad fotocatalítica. No obstante Colmenares *et al* [13] estudio el dopado del TiO_2 para la degradación de 2-propanol con varios metales de transición (Ag, Fe, Pd, Pt, Zn and Zr) encontrando que al dopar con Fe, Zn Y Zr disminuyó la actividad fotocatalítica debido a varios factores como el área superficial, el tamaño de cristal y la energía de banda prohibida.

Los radicales hidroxilos ($\cdot OH$) son considerados como las mayores especies responsables de la degradación de contaminantes en aguas residuales [1,2] poseen alta efectividad en la oxidación de compuestos orgánicos [3] refractarios a la biodegradación, y también en la inactivación de bacterias [14] y virus [15].

Por ende se hace importante seguir la producción de los radicales $\cdot OH$, varios autores han sugerido algunos métodos para el seguimiento de estos.

Grela *et al* [16] propusieron un análisis de productos hidroxilados provenientes del metanol, Freinbicher *et al* [17] propusieron un análisis de absorción del ácido salicílico el cual al reaccionar con los $\cdot OH$ genera tres productos pirocatequina, ácido 2,5-dihidroxibenzoico y ácido 2,3-dihidroxibenzoico lo cual dificulta el seguimiento de los $\cdot OH$ debido a la formación de estos tres compuestos.

Freinbicher *et al* [17] también proponen un análisis de la absorción del ácido 4-hidroxibenzoico el cual genera como producto hidroxilado el ácido 3,4-hidroxibenzoico.

Brezona [18] propone la detección de radicales por espectroscopia de resonancia espín-electrón el cual es el único método directo para la cuantificación de los radicales $\cdot OH$.

Ishibashi [19] *et al.* desarrollaron una técnica con ácido tereftálico para estudiar la fotocatalisis de películas delgadas de TiO_2 en soluciones acuosas y demostraron que este método puede seleccionar selectivamente los $\cdot OH$. Hirakawa y Nosaka [20] implementaron dicho método para determinar la

producción de radicales $\cdot\text{OH}$ en suspensiones de TiO_2 , mediante el análisis de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico generado en la reacción del ácido tereftálico con los $\cdot\text{OH}$ como se observa en la Figura 2.

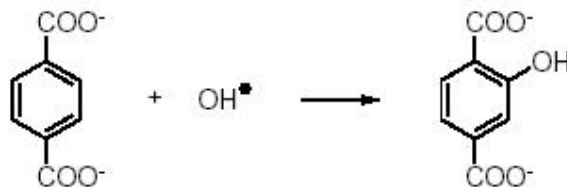


Figura 2. *Reacción de hidroxilación del ácido tereftálico*

La reacción de hidroxilación del ácido tereftálico es específica para especies oxidantes altamente reactivas, Como el radical $\cdot\text{OH}$ y no tiene reactividad significativa con otras especies oxidantes, como el superóxido o el hidroperóxido $\text{HO}_2\cdot$ [21,22]. Una gran ventaja de este sistema es que aparte de algunos subproductos, que resultan en todos los procesos de hidroxilación de aromáticos, la simetría de la molécula lleva a un solo compuesto hidroxilado, ácido 2-hidroxitereftálico. Este producto hidroxilado, que es estable, es detectable por fluorescencia o espectrofotometría de UV visible pues presenta una banda de absorción a una longitud de onda de 312 nm, mientras que el ácido tereftálico no es detectable por estos métodos [17].

Debido a sus múltiples ventajas el método de hidroxilación del ácido tereftálico hace posible la cuantificación de la producción de los radicales hidroxilo generados por el TiO_2 P-25, por lo tanto, en este trabajo escogió el seguimiento de la producción de radicales hidroxilo usando el ácido tereftálico para generar el ácido 2-hidroxitereftálico, así mismo se evaluó la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ con distintos fotocatalizadores con base en TiO_2 modificado con metales de transición. Adicionalmente, se determinó la actividad fotocatalítica de estos sólidos en la degradación del Orange II, donde se encontró que el fotocatalizador con mayor producción de radicales hidroxilo es aquel con mejor actividad fotocatalítica. Lo que indica que el radical hidroxilo es en gran parte el responsable del proceso de degradación del Orange II.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente trabajo se divide en: cuantificación de los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) generados por fotocatalizadores con base en TiO_2 y degradación de orange II por estos mismos catalizadores. Se evaluó la incidencia de algunos parámetros tales como PH, concentración del fotocatalizador, y potencia de irradiación sobre la producción de $\bullet\text{OH}$ generados por el TiO_2 P-25. A partir de los datos obtenidos, se encontró un modelo empírico el cual permite analizar la capacidad de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ en el intervalo establecido.

Los fotocatalizadores utilizados se evaluaron por dos métodos: Sol-Gel e impregnación del P-25; por cada método se evaluó una serie de fotocatalizadores con base en TiO_2 modificado con metales de transición (Pd, Mo y Ag); también se evaluó la producción de radicales hidroxilo de dichos fotocatalizadores y se compararon con el fin de validar el método de hidroxilación del disodio tereftalato. Esta comparación permitió establecer la importancia del $\bullet\text{OH}$ en esta degradación.

3.1 Reactivos y equipos

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron los siguientes reactivos: TiO_2 Degussa P-25 (80% anatasa, 20% rutilo; área específica $50 \text{ m}^2/\text{g}$), Orange II (Sigma-Aldrich), ácido tereftálico (Sigma-Aldrich), NaOH en hojuelas (Merck), ácido nítrico HNO_3 (65%, Merck), ácido perclórico HClO_4 (67%, Carlo Erba), AgNO_3 (Merck), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pd}$ (Sigma), H_2O_2 (35%), KMnO_4 (Merck).

Para las pruebas de degradación y/o de producción $\bullet\text{OH}$ se utilizó una cámara que simula la radiación solar (Suntest CPS+), además se utilizaron reactores (frascos) de vidrio de borosilicato de 50 ml. Para el seguimiento de las anteriores reacciones, se utilizó un espectrofotómetro UV-visible HP 8453.

3.2 Síntesis del disodio tereftalato

Debido a que el ácido tereftálico es insoluble en agua, este se hace reaccionar para usar su sal sódica, disodio tereftalato, que es soluble.

La síntesis del disodio tereftalato se llevó a cabo mediante neutralización de 0,79057 g de ácido tereftálico con 50 ml de solución acuosa de NaOH 0,05 N

con agitación constante por 1 h. Para separar el producto se añadieron 8.2846g de NaOH para alcanzar 14% en peso de concentración [23]. En estas condiciones, se formó el precipitado de disodio tereftalato, el cual se filtró y finalmente se secó en una estufa a 110°C durante 12 horas.

3.3 Estimación de Parámetros iniciales

Concentración de fotocatalizador

Se establecieron los valores de concentración de TiO₂ basándose en la literatura, cuyo valor máximo según Kiwi y col [24] debe ser 1 g/l para suspensiones, ya que a mayores concentraciones se presenta efecto pantalla y la reología del sistema cambia porque el TiO₂ se suspende como coloide [3], dificultando su separación y posterior análisis. Por tanto, se eligió trabajar con valores de concentración menores a 1 g/L: 0,1, 0,2, 0,4, 0,8 g/l.

Potencia de irradiación

La potencia máxima se tomó como 550 W/m², dato obtenido a partir de la media de irradiación solar de un día despejado a las 12 del mediodía, en la ciudad de Piedecuesta (sede UIS Guatiguará). Las demás potencias se tomaron por debajo de este valor, considerando disminuciones de radiación a horas diferentes de las 12 a.m., tal como se muestra en la Figura 3.

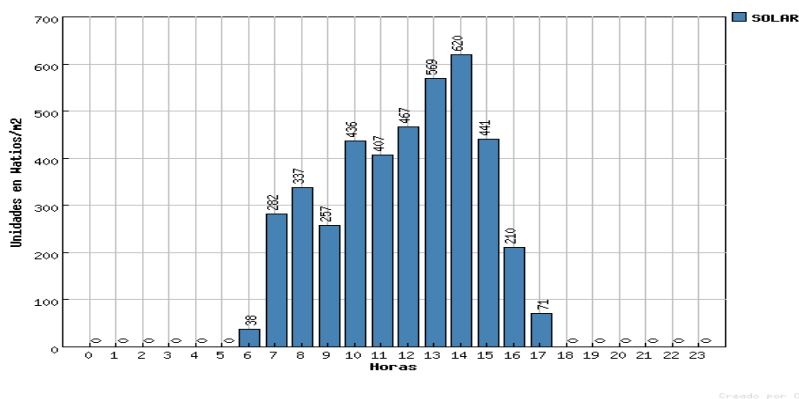


Figura 3. Radiación solar durante el día 23-03-2008 (Fuente: CDMB).

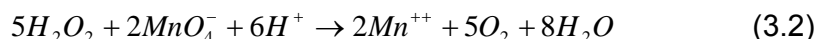
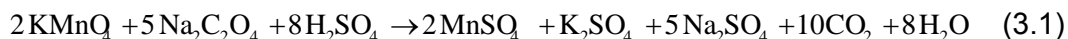
3.4 Cuantificación de los radicales hidroxilos

Para llevar a cabo la reacción de detección de radicales hidroxilo, se ajustó la cámara *Suntest* para irradiar la potencia requerida (300, 400, 475 o 550 W/m²) durante 105 min. Las soluciones del disodio tereftalato (4x10⁻³ M) [25] se llevan

a un fotorreactor de 50 ml con 0,1, 0,2, 0,4 y 0,8 g/L de fotocatalizador. Previo a la reacción, se agita la solución en la oscuridad durante 30 min. El muestreo se realizó siguiendo la serie de Fibonacci [26]. La temperatura de la reacción se ajustó a 35°C. El seguimiento del producto hidroxilado (disodio 2-hidroxitereftalato) se hace a través de espectrofotometría UV-visible, a una longitud de onda de 312 nm. Para determinar la concentración del producto hidroxilado se construyó una curva de calibración del disodio 2-hidroxilado (ver apéndice 1).

3.5 Reacción de fotooxidación del H₂O₂

Para corroborar la formación de disodio 2-hidroxitereftalato, se realizó una prueba en la cual se reemplazó el fotocatalizador por una cantidad fija y conocida de •OH producida a partir de H₂O₂ (1 ml, 35%). El H₂O₂ se descompone con radiación UV, formando dos moléculas de •OH/mol H₂O₂. El seguimiento de esta reacción se llevó a cabo por permanganimetría y UV-visible simultáneamente. Para la determinación de la concentración del H₂O₂ se preparó una solución acuosa con 3.16 g de KMnO₄. Esta solución se calentó a ebullición suave durante 10 minutos y luego se filtró con lana de vidrio para retirar el MnO₂ que se formó. El filtrado se aforó a 100 ml y se valoró su concentración real usando una solución caliente de 0,2045 g de Na₂C₂O₄ y H₂SO₄ (1 ml). La reacción se presenta en la ecuación 3.1. Una vez estandarizada la solución de KMnO₄ se realizó la titulación de la muestra de H₂O₂, a la cual se añadió 1 ml de H₂SO₄ con el fin de determinar la concentración de H₂O₂ presente. La reacción se muestra en la ecuación 3.2.



El seguimiento por UV visible del compuesto hidroxilado se realizó de idéntico modo al presentado en la sección 3.4.

3.6 Diseño del modelo y análisis de datos

El desarrollo del modelo polinomial de segundo orden (ecuación 3.2) se llevo a cabo usando el método de regresión lineal múltiple presentado por Montgomery

y Runger [27] con el fin de analizar el efecto simultáneo de la potencia de irradiación y la concentración de fotocatalizador sobre la producción de $\bullet\text{OH}$.

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k B_{ij} x_i x_j \quad (\text{Modelo Cuadrático General}) \quad (3.2)$$

La aplicación del método se realizó a través del software de MATLAB 6.5, que facilitó la evaluación del modelo. Las ecuaciones utilizadas para la obtención del modelo se presentan en el apéndice 3.

3.7 Degradación fotocatalítica de Orange II

Se utilizó la degradación del Orange II para evaluar el desempeño de algunos fotocatalizadores y se midió la cantidad de $\bullet\text{OH}$ que se produjeron durante este proceso. Se evaluó una serie de fotocatalizadores preparados con base en TiO_2 modificado con metales de transición (Mo, Pd y Ag) por los métodos de sol-gel e impregnación.

Una solución acuosa de Orange II (20 ppm) se lleva al fotorreactor con 0,2 g/L de fotocatalizador. Previo a la reacción, se toma una muestra de 3 ml y se agita la suspensión durante 30 minutos, manteniéndola en la oscuridad hasta alcanzar equilibrio de adsorción (ver apéndice 2). Se ajustó la cámara *Suntest* para irradiar 550 W/m^2 durante 105 minutos y se comenzó a irradiar el sistema de degradación. La temperatura de la reacción se ajustó a 35°C . El seguimiento de la degradación se hizo utilizando espectrofotometría UV visible, con una longitud de onda de 486 nm, para tal efecto se toman muestras durante la reacción siguiendo la serie de Fibonacci [26]. Para determinar la concentración de Orange II en cada muestra se construyó una curva de calibración (ver apéndice 1).

4. ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

4.1 Cuantificación de la producción de radicales hidroxilo generados por TiO₂ P-25

4.1.1 Influencia del pH

Para determinar la influencia del pH en la reacción de hidroxilación del disodio tereftalato, se realizó dicha reacción tanto en medio básico (9.72 +/- 0,01) como en medio ácido (4.49 +/- 0,01).

En medio básico hay formación del producto hidroxilado, mientras que a pH ácido no hay formación del producto. En medio ácido no se presenta dicho producto debido a que ocurre otra reacción (ver Figura 4), en este caso el ácido nítrico reacciona con el disodio tereftalato formando precipitado de ácido tereftálico el cual debido a su poca solubilidad en agua no reacciona con los radicales hidroxilos.

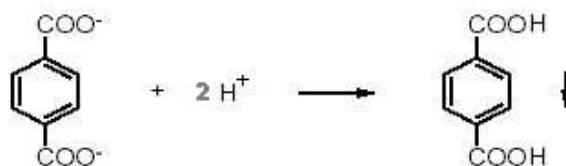


Figura 4. *Reacción del ion tereftalato en medio ácido*

Por lo tanto el medio ácido no es el adecuado para la cuantificación de la producción de radicales hidroxilo por fotocatalizadores iluminados con luz solar.

4.1.2 Influencia de la potencia de irradiación

La Fig. 5 muestra la producción de radicales [•]OH por el TiO₂ (P-25), expresada como la capacidad de producir [•]OH/g de catalizador (mol [•]OH/(L g fotocata.)) en función del tiempo a diferentes potencias de irradiación (W/m²).

Se observa un aumento en la producción de radicales [•]OH/g de fotocatalizador a medida que se aumenta la irradiación. A partir de 550 W/m² se observa un cambio en la tendencia de las curvas (dejan de ser lineales), que posiblemente indica un cambio en la cinética de la reacción.

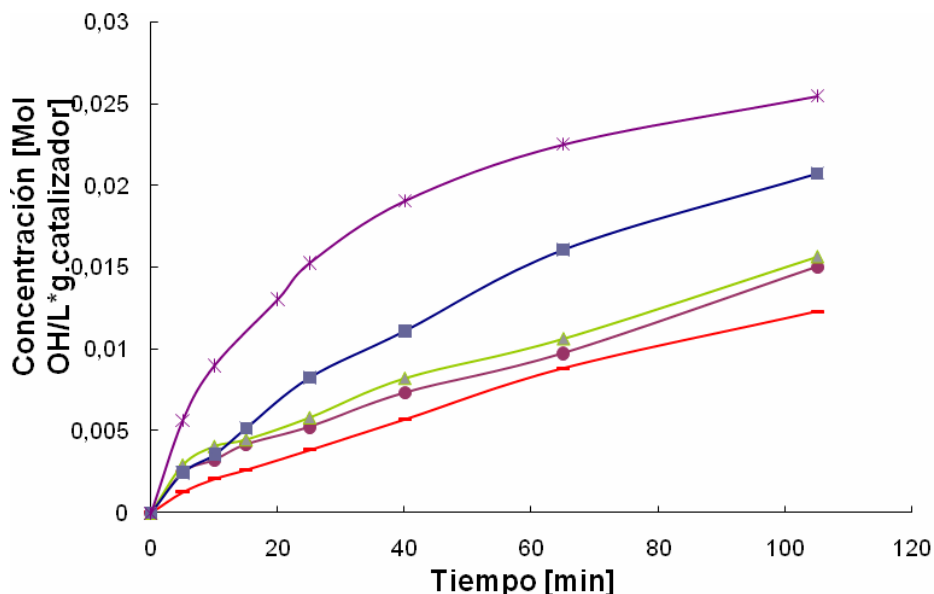


Figura 5. Cuantificación de la producción de $\bullet\text{OH}$ por P-25 vs tiempo de irradiación: (x) 765 W/m^2 , (■) 550 W/m^2 , (▲) 475 W/m^2 , (●) 400 W/m^2 , (-) 300 W/m^2 .

Según Herrmann [3], el número de radicales $\bullet\text{OH}$ aumenta con el flujo radiante para reacciones fotocatalíticas y la velocidad de reacción es directamente proporcional al flujo radiante Φ . Sin embargo, por encima de los 250 W/m^2 [3], la velocidad de reacción tiende a ser proporcional a $\Phi^{1/2}$, debido a que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad de reacción fotocatalítica, favoreciendo la recombinación electrón-hueco. En el presente trabajo el cambio en la velocidad de reacción durante el proceso es notorio en el intervalo de 550 – 765 W/m^2 , por tanto se escogió el valor de 550 W/m^2 debido a que es la máxima potencia a la cual es posible trabajar sin que se presente un cambio apreciable en la velocidad de reacción.

4.1.3 Influencia de la concentración de fotocatalizador

La Figura 6 muestra la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ por el TiO_2 (P-25), en función del tiempo a diferentes concentraciones de fotocatalizador (g/L).

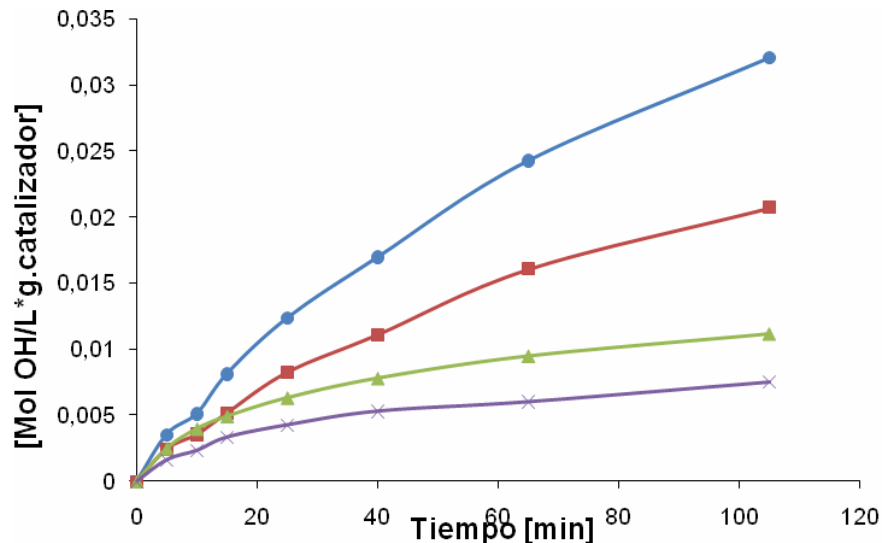


Figura 6. Cuantificación de la producción de $\bullet\text{OH}$ vs tiempo de irradiación a diferentes concentraciones de TiO_2 : (●) 0,1g/L, (■) 0,2 g/L, (▲) 0,4 g/L, (×) 0,8 g/L.

En la Fig. 6 se observa una disminución en la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ a medida que aumenta la concentración del fotocatalizador en el intervalo de concentraciones utilizado. Un primer factor a tener en cuenta es que el ácido tereftálico puede degradarse por acción de los radicales $\bullet\text{OH}$ y seguir una ruta distinta de reacción como se muestra en la Fig. 7 [28].

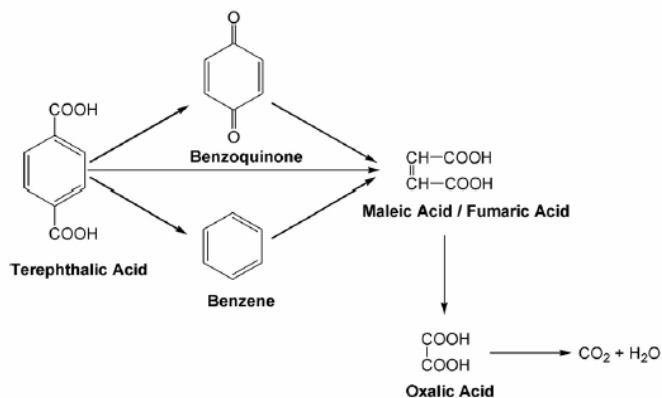


Figura 7. Rutas de degradación del ácido tereftálico

Con el fin de comprobar esta hipótesis se midió al final de la reacción la cantidad de ácido tereftálico remanente, el cual se hizo precipitar con HNO_3 . Se encontró que aproximadamente el 7 % del ácido tereftálico se degrada para concentraciones de fotocatalizador de 0,1 a 0,2 (g/L). Para concentraciones

más altas (0,4 y 0,8 (g/L)) la degradación del ácido tereftálico aumenta hasta un 13,6 y 19,2% respectivamente durante 105 minutos. Estos datos son similares a los resultados reportados por Moon *et al* [28] en la degradación de ácido tereftálico.

Por tanto al utilizar el método de hidroxilación del disodio tereftalato se recomienda trabajar a la menor concentración de fotocatalizador (< 0,2 g/L) debido a que al aumentar la concentración de este la degradación tiende a ser mayor y el método se torna impreciso por que no se pueden determinar todos los $\bullet\text{OH}$ producidos.

4.1.4 Fotooxidación del H_2O_2

La Figura 8 muestra la reacción de fotooxidación del disodio tereftalato con los $\bullet\text{OH}$ producidos por el H_2O_2 y la descomposición del mismo en función del tiempo.

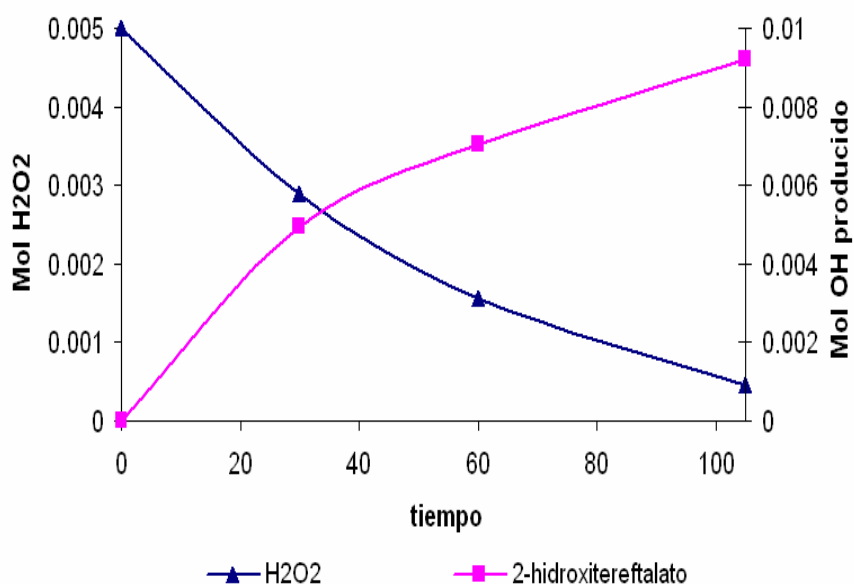


Figura 8. Reacción del disodio tereftalato con el H_2O_2 (■) y su descomposición en función del tiempo (▲)

Se observa el aumento de la concentración del producto hidroxilado indicando la presencia de los radicales $\bullet\text{OH}$ y la desaparición gradual del H_2O_2 a medida que avanza la reacción. La velocidad de formación de 2-hidroxitereftalato

disminuye, debido al consumo gradual del H_2O_2 . Cabe destacar que este método permite controlar los $\cdot\text{OH}$ generados, ya que su número total en el sistema es conocido (0.01 mol $\cdot\text{OH}$) y pueden reaccionar con el disodio tereftalato. Al final de la reacción, se cuantificaron 0.0092 mol de $\cdot\text{OH}$, capturando así el 92% de los $\cdot\text{OH}$ disponibles en la solución. Los otros $\cdot\text{OH}$ no se capturaron posiblemente porque no se descompuso totalmente el H_2O_2 . La prueba con H_2O_2 muestra que el ácido tereftálico reacciona fácilmente con los $\cdot\text{OH}$ y su eficiencia de reacción es elevada.

La aparición del producto hidroxilado muestra que es posible la detección de radicales $\cdot\text{OH}$ por el método de hidroxilación del ácido tereftálico de cualquier fuente que los genere, ya sea química o fotocatalítica.

4.1.5 Modelo para la cuantificación de la producción de $\cdot\text{OH}$ generados por el TiO_2 P-25.

El modelo se calculó con la serie de datos presentados en la Figura 9. Esta figura muestra la superficie generada por la variable de respuesta elegida $Y = (\text{mol } \cdot\text{OH}/(\text{L g fotocatalizador}))$ en función de la concentración de fotocatalizador y la potencia irradiada.

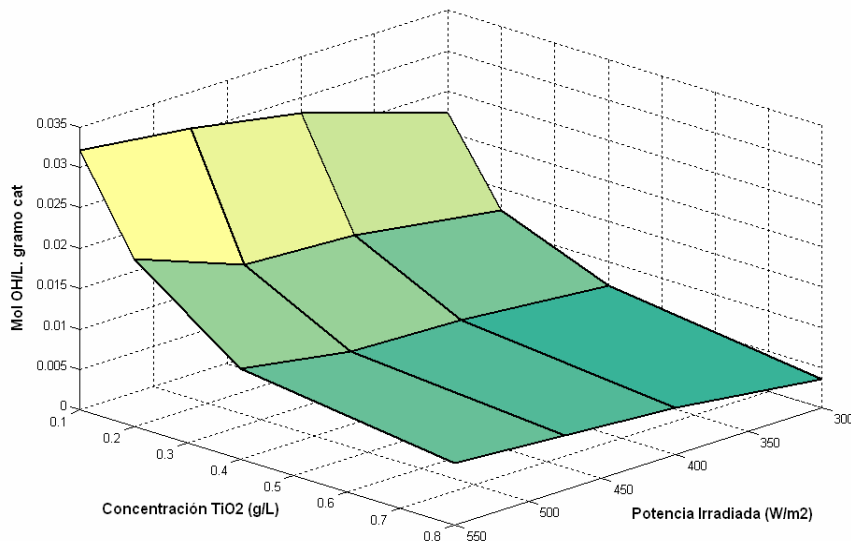


Figura 9. Superficie experimental para la interacción entre la potencia irradiada (W/m^2) y la concentración de fotocatalizador (g/L)

Se calculó un modelo empírico polinomial de segundo orden que expresa la variable de respuesta Y como una función de las variables independientes X_1 (potencia de irradiación) y X_2 (concentración de fotocatalizador) cuya correlación se expresa en la ecuación 4.1.

$$Y = 1.99773 \cdot 10^{-2} + 3.96054 \cdot 10^{-5} X_1 - 9.28095 \cdot 10^{-2} X_2 - 2.83798 \cdot 10^{-9} X_1^2 + 8.56037 \cdot 10^{-2} X_2^2 - 3.17239 \cdot 10^{-5} X_1 X_2 \quad (4.1)$$

El modelo de superficie de respuesta propuesto para la predicción de los radicales $\cdot\text{OH}$ presenta un $R^2=0,98704$ (buena concordancia entre el valor experimental y el valor predicho).

La Tabla 1 muestra una comparación de los resultados obtenidos experimentalmente y a través del modelo.

Tabla 1. Respuestas experimental y predicha por el modelo

X_1	X_2	Y experimental	Y calculado	%Error
550	0,1	0,0321115	0,03073256	4,2922
550	0,2	0,02073053	0,02227536	7,4519
550	0,4	0,01117146	0,01049719	6,035
550	0,8	0,00755642	0,00748578	0,9348
475	0,1	0,03050044	0,02821826	7,4824
475	0,2	0,01564425	0,01999899	15,836
475	0,4	0,00904004	0,00869668	3,7982
475	0,8	0,00671184	0,00663698	1,1152
400	0,1	0,02806195	0,02567203	8,5165
400	0,2	0,0150177	0,01769069	17,7989
400	0,4	0,00860708	0,00686424	20,2489
400	0,8	0,00574403	0,00575626	0,21298
300	0,1	0,02237522	0,02222739	0,66068
300	0,2	0,01228783	0,01456329	18,5179
300	0,4	0,00703485	0,00437132	37,8619
300	0,8	0,00362417	0,0045323	25,0575

Se observa que no hay una diferencia apreciable en los datos experimentales y predichos por el modelo, sin embargo el error en algunos casos es alto debido

a que este es muy sensible a valores muy bajos ($< 1 \times 10^{-3}$) como los presentados aquí.

En la zona de 300 W/m^2 con concentraciones $>0.4 \text{ g/L}$ se presentan los mayores errores del modelo 37 y 25%, además es la zona donde se presenta la menor producción de radicales $\bullet\text{OH}$, lo cual dificulta su respectiva medición, por lo tanto no es recomendable utilizar el método de cuantificación en la zona mencionada.

De la misma tabla se deduce que para las otras zonas la predicción del valor experimental es alta muy debido al bajo error presentado. Por lo tanto el modelo es aplicable en estas zonas.

La Tabla 2 presenta el análisis de varianza de cada uno de los términos del modelo obtenido. El grado de significancia de cada variable se representa por su valor P. Si el valor P es menor a 0,05, la variable influye en la respuesta Y.

Tabla 2. *Análisis de varianza para los grupos de variables*

Variable	Valor P
X_1	9,81307E-06
X_2	1,851E-06
X_1^2	0,020659517
X_2^2	0,000236885
$X_1 * X_2$	0,001377313

Los grupos de variables lineales (X_1 y X_2) contribuyen fuertemente al modelo (valor P muy pequeño) y se encontró que para el modelo es más relevante la concentración de fotocatalizador que la potencia de irradiación. Entre los grupos cuadráticos de variables (X_1^2 , X_2^2 , $X_1 * X_2$) se presentan contribuciones menores, siendo la menos relevante X_1^2 (Potencia irradiada)² y una vez más se observa que la X_2^2 (concentración)² es el término más relevante. Por tanto, todos los términos del modelo son influyentes en la variable respuesta, y no se puede ignorar el efecto de ningún grupo de variables escogido para el modelo. La Figura 10 muestra la superficie de respuesta generada por el modelo de regresión múltiple.

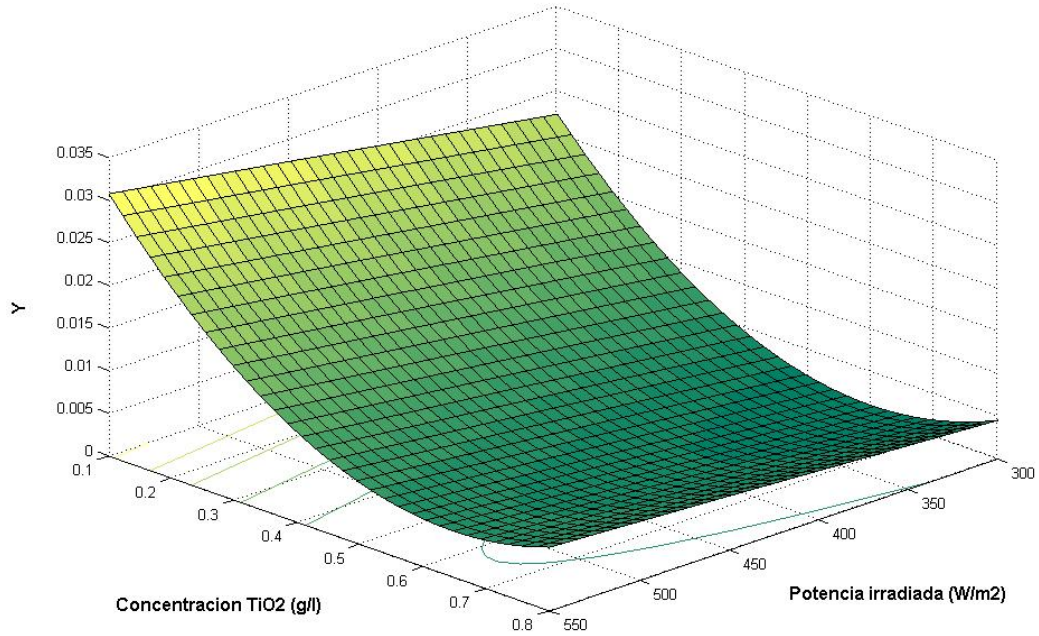


Figura 10. Superficie de respuesta generada a partir del modelo de regresión múltiple (ecuación 4.1)

Con el fin de corroborar la exactitud del modelo se escogió un punto aleatorio, correspondiente a $X_1=500 \text{ W/m}^2$ y $X_2=0,32 \text{ g/L}$ y se cuantificó y calculo la variable de respuesta experimentalmente y utilizando la ecuación 4.1, respectivamente.

Experimentalmente se obtuvieron $0,01410 \text{ mol } \bullet\text{OH}/(\text{L g fotocatalizador})$ mientras que con la ecuación se calculo $0,01306 \text{ mol } \bullet\text{OH}/(\text{L g fotocatalizador})$, dando un margen de error de 6%. Por tanto se puede observar que la respuesta dada por el modelo es muy cercana al valor experimental correspondiente lo cual indica que el modelo predice eficientemente la cantidad producida de $\bullet\text{OH}$.

El modelo obtenido para la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ es altamente preciso y por lo tanto útil para futuros análisis del comportamiento de los mismos en las reacciones fotocatalíticas.

4.2 Degradación fotocatalítica del Orange II.

La Figura 11 muestra la degradación del Orange II comparada con la cantidad de $\bullet\text{OH}$ producidos a 550 W/m^2 y 0.2 g/L de fotocatalizador.

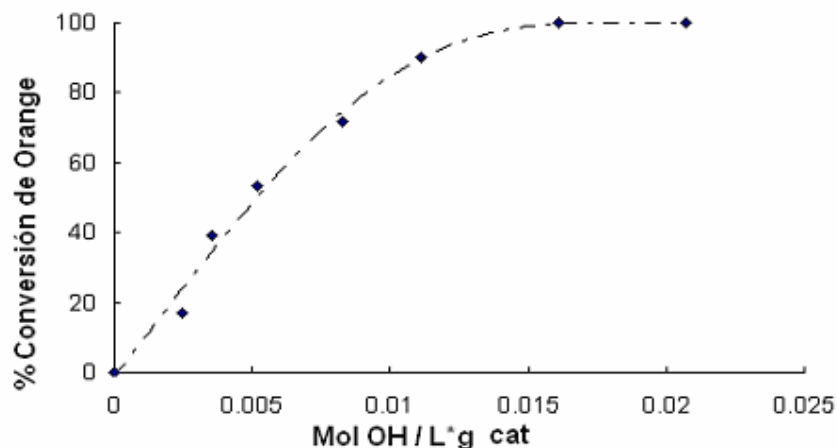


Figura 11. Conversión del Orange II vs. •OH producidos

Se observa que al aumentar la cantidad de radicales •OH la degradación se hace mayor y partir de cierto valor (aproximadamente 0.020 mol •OH / L g) la degradación del Orange II es total. También se observa que el número de radicales •OH es directamente proporcional a la degradación hasta un valor de 71% de esta, mostrando una cinética de orden cero; a partir de 71% la velocidad de degradación presenta un cambio de comportamiento, debido a la disminución de la concentración del Orange II, presentándose una velocidad de reacción similar a una de primer orden. Esto comprueba la influencia directa del radical •OH en la degradación del Orange II, donde los •OH atacan el grupo N=N (azo) de la molécula de Orange II, rompiendo así la conjugación pi (dobles enlaces alternados) y en consecuencia, la molécula no posee color.

Los puntos señalados en la Fig.11 se ajustan a un modelo de regresión polinomial de cuarto orden con un $R^2=0.9919$, cuya ecuación es:

$$D = 1090940689.4224 * Y^4 - 43420477.2332 * Y^3 + 184470.6613 * Y^2 + 10007.6223 * Y - 1.3062 \quad (4.2)$$

Donde D es el porcentaje de degradación de Orange II y Y es el número de •OH determinados por el modelo dado por la ecuación 4.1, u obtenidos experimentalmente. De esta manera, la ecuación 4.2 permite estimar la degradación de Orange II en función de los radicales •OH.

Con el fin de corroborar la relación •OH-degradación mostrada anteriormente, se realizaron pruebas con diversos fotocatalizadores a base de TiO_2 .

La Figura 12 muestra el comportamiento de la conversión de la solución de Orange II para las reacciones con los fotocatalizadores evaluados.

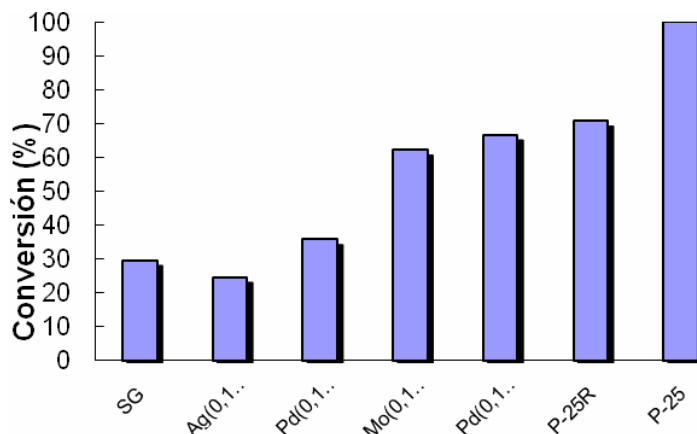


Figura 12. Conversión de Orange II (105 min) con diferentes fotocatalizadores

La Figura 13 muestra la producción de radicales hidroxilo ($\text{mol } \bullet\text{OH}/(\text{L g fotocatalizador})$) para los fotocatalizadores usados en la degradación del Orange II.

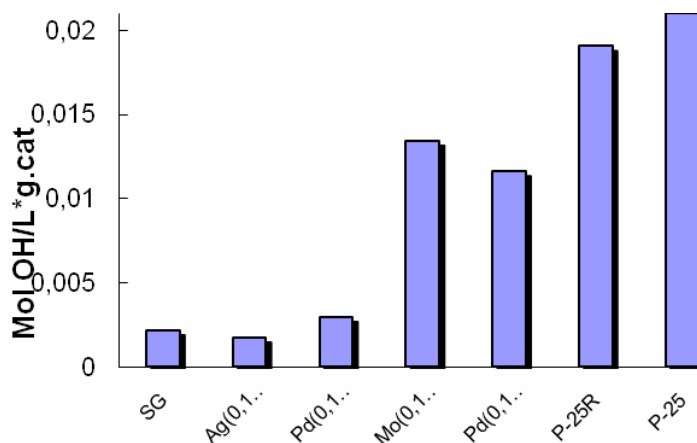


Figura 13. Producción de radicales hidroxilo por gramo de fotocatalizador para varios fotocatalizadores con base en TiO_2

Se observa que los fotocatalizadores preparados por el método sol-gel presentan la menor eficiencia del proceso seguidos por el método de impregnación. Además por los dos métodos no se alcanza la decoloración total del Orange II durante los 105 minutos de reacción. Lo anterior se debe a que la actividad fotocatalítica es dependiente del método de síntesis de los

fotocatalizadores [29,30] y en el caso del sol gel durante la calcinación existen cambios en la estructura cristalina hacia la forma anatasa la cual aunque es fotocatalítica, presenta menores rendimientos que el P-25 [13].

En el caso del método de impregnación ocurre una disminución de la actividad fotocatalítica respecto al P-25 la cual se debe a que en la preparación de dicho método se cambian las propiedades del P-25. Según Hurúm *et al* [31], un tratamiento térmico a 500°C hecho al P-25 disminuye el área superficial y se produce una transformación gradual de la fase anatasa hacia la fase rutilo disminuyendo la actividad fotocatalítica del TiO₂, siendo esta una razón de la disminución del rendimiento.

En cuanto a la producción de radicales •OH las preparaciones por el método de sol gel presentan una baja producción de radicales •OH (< 0,003 (mol •OH/(litro g fotocatalizador))) y esto se refleja en la baja conversión del Orange II indicando una baja actividad fotocatalítica, para el caso de los fotocatalizadores preparados por el método de impregnación se obtuvieron mejores resultados (< 0,016 (mol •OH/(litro g fotocatalizador))) que el sol gel y también aumento la degradación, asimismo el P-25 presenta la mayor producción de radicales •OH y esto corresponde a la degradación total del Orange II.

Para relacionar la degradación con los •OH producidos por cada fotocatalizador, se estableció una comparación entre la degradación obtenida y la esperada (calculada a partir de la ecuación 4.2)

La tabla 3 muestra los •OH obtenidos experimentalmente contra la degradación teórica (usando la ecuación 4.2) y la obtenida en las pruebas.

Tabla 3. Comparación de degradación teórica y experimental

Fotocatalizador	OH	Degradación teórica	Degradación real
Sol-Gel	0.002176	20.92	29.46
Ag(0,1%)-SG	0.001736	16.41	24.51
Pd(0.1%)-SG	0.002957	28.86	35.621
Mo(0,1%)-P-25	0.013434	96.68	62.012
Pd(0.1%)-P-25	0.011624	91.66	66.43
P-25R	0.019050	99.78	70.57

Se observa que el radical $\bullet\text{OH}$ influye en la degradación del colorante usado. Las variaciones se presentan debido a la naturaleza de los fotocatalizadores usados en los experimentos, puesto que son diferentes al P-25, en base al cual se realizó la correlación para la degradación.

Los resultados anteriores verifican que el método de hidroxilación del ácido tereftálico hace posible la cuantificación de los radicales $\bullet\text{OH}$, ya que se encontró que el fotocatalizador con mayor producción de radicales hidroxilo es aquel con mejor actividad fotocatalítica y así sucesivamente para los demás fotocatalizadores, lo que indica que el radical hidroxilo es en gran parte el responsable del proceso de degradación del Orange II.

5. CONCLUSIONES

El método de hidroxilación del ácido tereftálico hace posible la cuantificación de los radicales hidroxilo producidos por el TiO_2 . El método se ve afectado por la potencia irradiada, ya que esta incide sobre la velocidad de formación de hidroxilos, y aunque a mayor potencia se acelera la producción, la cuantificación no mejora en igual proporción. La concentración de fotocatalizador afecta también la cantidad de hidroxilos producidos, aunque la capacidad de producción se ve disminuida a altas concentraciones.

La cuantificación de los radicales hidroxilo permite medir la eficiencia de un fotocatalizador, y esta se ve reflejada en las respectivas pruebas fotocatalíticas.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Blanco, J., Malato, S., (1996). "Tecnología de fotocatalisis solar, Utilización e la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales", CINEMAT. Escobar impresiones, España.
2. Andreozzi, R., Caprio, V., Unsola, A., Marotta, R., "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catal. Today*, 53, (1999), p. 51-59.
3. Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal.Today*, 53, (1999), p.115-129.
4. Freinbicher, W., Bianchi, L., Colivicchi, M. A., Ballini, C., Tipton, K. F., Linert, W., Corte, L. D. *The detection of hydroxyl radicals in vivo.*, *J. Inorg. Biochem.* 102, (2008), p. 1329-1333.
5. Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A.M., "Photochemical Processes for Water treatment". *Chem. rev.*, 93, (1993), p. 671-698.
6. Pelizzetti, Ezzio. "Homogeneous and heterogeneous catalysis". *La chimica e L'industria*, 68(10), (1986), p 51-52.
7. Carp, O. Huisman, C.L. Reller, A. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progr. Solid State Chem.*, 32, (2004), p. 33-177.
8. Matthews, R.W. *Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes in TiO₂. J. Catal.*, 111, (1998), p. 264-272.
9. Huang, L. Xiao, Z. Huang, D. Yuan, C. *Photochemical disinfection of Escherichia Coli with a TiO₂ colloid solution and self-assembled TiO₂ thin film. Supramolecular science*, 5, (1998), p. 559-564.
10. Blake, D.M., Maness, P.C., Huang, Z., Wolfrum, E J Huang j., *Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. Separation and purification methods*, 28, (1999). p.1-50.
11. Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M., *Morphology of a TiO₂ photocatalysts (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. J. catal.*, 203, (2001), p.82-86.
12. Sun, B., Smirniotis P.G., *Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation. Catal. Today*, 88, (2003), p.49-59.

13. Colmenares, J.C., Aramendía, M.A., Marinas, A., Marinas, J.M., Urbano, F.J., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Appl. catal.* 306, (2006), p 120-127.
14. Wist, J. Sanabria, J. Dierolf, C. Torres, W. Pulgarín, C. *Evaluation of photocatalytic disinfection of crude water for drinking production. J. Photochem. Photobiol. A.*, 147, (2002), p. 241-246.
15. Zan, L. Peng, T. Gong, Z. *Photocatalysts effect of nanometer TiO₂ and TiO₂-coated ceramic plate on Hepatitis B. J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 86,. (2007), p. 165-169.
16. Grela, M.A.; Coronel, M. E.; Colussi, A J., *J. Phys. chem.*, 100, (1996), 16940-16946.
17. Freinbicher, W., Bianchi, L., Colivicchi, M. A., Ballini, C., Tipton, K. F., Linert, W., Corte, L. D. *The detection of hydroxyl radicals in vivo. J. Inorg. Biochem.*, 102, (2008), p. 1329-1333.
18. Brezona, V., Stasko, A., *catal.*, 147, (1994), p.156-162.
19. Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., *J. photochem. Photobiol. A* 134, (2000), p. 139-142.
20. Hirakawa, T., Kominami, H., Ohtani, B., Nosaka, Y., *J phys. chem. B.*, 105, (2001), 6993-6999.
21. V.M. Mishin, P.E. Thomas, *Biochem. Pharmacol.* 68, (2004), 747–752.
22. L. Linxiang, Y. Abe, Y. Nagasawa, R. Kudo, N. Usui, K. Imai, T. Mashino, M. Mochizuki, N. Miyata, *Biomed. Chromatogr.* 18, (2004), 470–474.
23. PATENTS: www.patentstorm.us/patents/5118841/fulltext.html.
24. Fernandez, J. Kiwi, J. Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151, (2002), p. 213–219.
25. Rojas, L; Sánchez, Laura.; *Determinación de especies activas generadas con luz visible por el TiO₂ sensibilizado con ftalocianinas metálicas.* Universidad Industrial de Santander, tesis de pregrado, (2006), p.35,36.
26. Moore, H., *Pre-calculus mathematic.* Editorial John Wiley & sons, second edition, New York, 1977. P. 124-125.
27. Montgomery, D.C.; Runger, G.C. *Probabilidad y Estadística aplicadas a la ingeniería.* McGraw-Hill, Mexico, 1996.

28. Thiruvengkatachari, R., Kwon, T.O, Jun, J.C, Balaji, S, Matheswaran, M, Moon, M.S. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid. *J. Haz. Mat.*, 142, (2007), p.308–314.
29. E. Piera, M.I. Tejedor-Tejedor, M.E. Zorn, M.A. Anderson, *Appl. Catal. B* 46, (2003), p. 671.
30. W.Y. Choi, A. Termin, and M.R. Hoffmann; *J. Phys. Chem.*, 98, (1994), p. 13669.
31. D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, and T Rajh, and M.C. Thurnauer; *J. Phys. Chem.*, 107, (2003), p.4545.
32. J.C. Xu, Y.L. Shi, J.E. Huang, B. Wang, H.L. Li; *J. Mol. Catal. A.*, 219, (2004), p. 351.

APENDICES

APENDICE A. CURVAS DE CALIBRACIÓN

CURVA DE CALIBRACIÓN DEL DISODIO 2-HIDROXITEREFTALATO.

La Figura A muestra la curva de calibración del disodio 2-Hidroxitereftalato empleada para la determinación de la concentración de los radicales hidroxilos $\cdot\text{OH}$, la cual se realizó mediante la preparación de soluciones estándares de este.

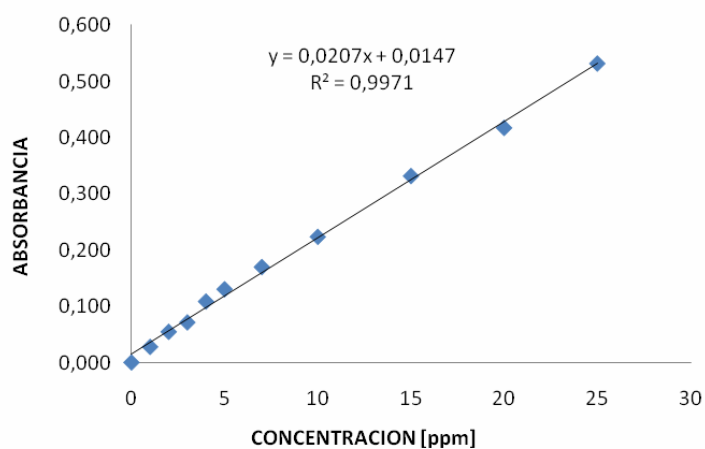


Figura A. *Curva de Calibración del disodio 2-Hidroxitereftalato.*

CURVA DE CALIBRACION DEL ORANGE II.

La Figura B muestra la curva de calibración del Orange II empleada para la determinación de la concentración del mismo, la cual se realizó mediante la preparación de soluciones estándares de este.

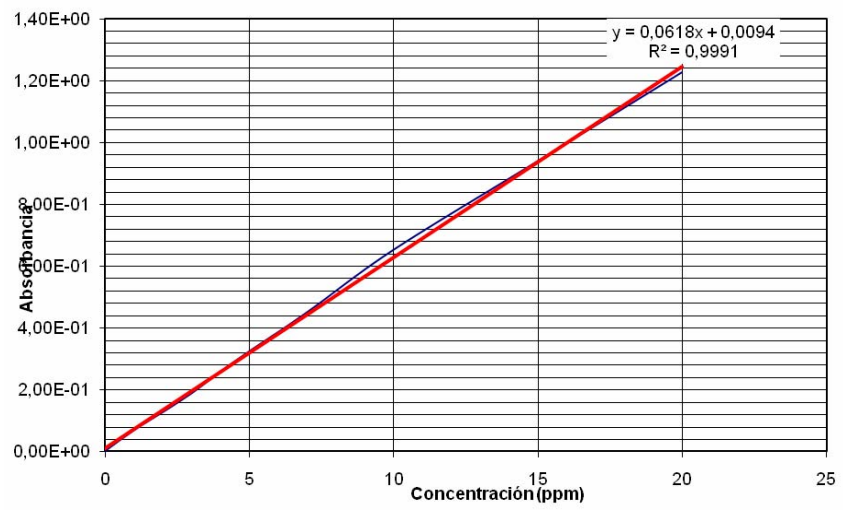


Figura B. *Curva de Calibración del Orange II.*

APENDICE B. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

En la Figura C se muestra la variación de la concentración de Orange II (20 ppm) en función del tiempo mientras se mantiene la solución en oscuridad con la suspensión de TiO_2 P-25 (concentración 0,2 g/l). Como se puede observar, la adsorción del Orange II es mínima y debido a que no hay cambio significativo desde el inicio de la prueba se estableció 30 minutos como el tiempo adecuado para asegurar el equilibrio adsorción-desorción. Este resultado coincide con el tiempo de adsorción para TiO_2 P-25 sugerido por Kiwi *et al* [26].

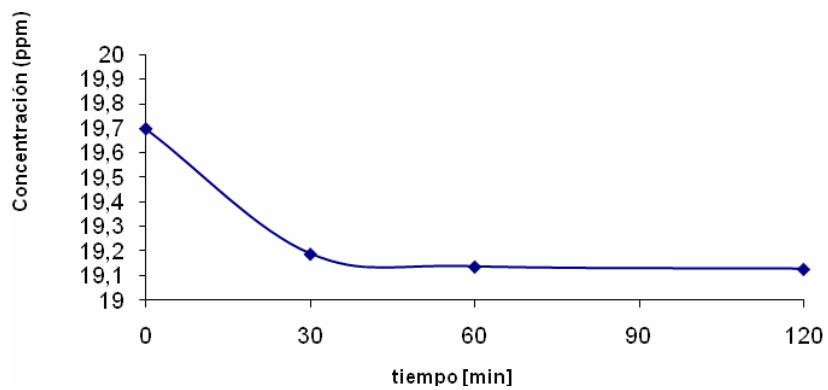


Figura C. Adsorción de Orange II por acción de TiO_2 P-25

APENDICE C MÉTODO APLICADO PARA LA OBTENCIÓN DEL MODELO

El método utilizado es el presentado por Montgomery [28].

Primero se eligieron las variables que intervienen en el modelo. En este caso, la potencia de irradiación y la concentración de P-25 fueron escogidas. Luego se escoge un tipo de modelo de los presentados:

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i x_i \quad (\text{Modelo Lineal})$$

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k B_{ij} x_i x_j \quad (\text{Modelo Cuadrático General})$$

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^k B_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k B_{ij} x_i x_j + \sum_{l=1}^k \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k B_{ijl} x_i x_j x_l \quad (\text{Modelo Cúbico General})$$

Donde Y es la variable respuesta, x es cualquier variable del modelo y k la cantidad de variables que se toman en cuenta para modelar. El modelo más práctico por sencillez de cálculos y precisión obtenida es el cuadrático, y por tanto el elegido para este modelo.

Para los cálculos se utilizó la forma matricial de los mismos:

Se definieron las matrices **X** y **Y**, de la siguiente manera:

X=

	X1	Xi (variable)
M1		
Mi (medición)		

Y=

Valor experimental
Y1
Yi
Yn (n-ésima medición)

Con n mediciones y k variables. Las variables no lineales se transforman en lineales por sustitución.

Con X y Y definidas, se realizaron los siguientes cálculos matriciales:

$$\mathbf{B}=(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{Y} \text{ (coeficientes de regresión)}$$

$$\mathbf{\hat{Y}}=\mathbf{X}\mathbf{B} \text{ (valores calculados por el modelo)}$$

$$\mathbf{e}=\mathbf{Y}-\mathbf{\hat{y}} \text{ (errores absolutos de la variable respuesta)}$$

$$\mathbf{SS}_E=\mathbf{Y}'\mathbf{Y}-\mathbf{B}'\mathbf{X}'\mathbf{Y} \text{ (suma de los cuadrados de los errores)}$$

$$\mathbf{SS}_R=\mathbf{B}'\mathbf{X}'\mathbf{Y}-(\mathbf{Y}'\mathbf{Y})/n \text{ (suma de los cuadrados de la regresión)}$$

$$\mathbf{MS}_E=\mathbf{SS}_E/(n-k-1) \text{ (media cuadrática del error)}$$

$$\mathbf{R}^2= \mathbf{SS}_R/(\mathbf{SS}_R+ \mathbf{SS}_E) \text{ (coeficiente de regresión)}$$

De los valores obtenidos, se calcularon los estadísticos F y t para las variables involucradas y determinar su significancia en el modelo generado