

Aplicación de Radiación Electromagnética con Momento Angular Orbital en la Degradación de
Nitritos y Nitratos en Aguas Contaminadas

Juan David Sánchez Fontecha

Trabajo de Grado para optar al título de Físico

Director

Yezid Torres Moreno

Dr. Óptica y Tratamiento de la Señal, Profesor Titular Escuela de Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2023

Agradecimientos

Agradezco especialmente a la profesora Yolanda Vargas Fiallo del Laboratorio Químico de Consultas Industriales por su valioso tiempo y apoyo que dispuso en este proyecto de grado, a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión y al Laboratorio de Rayos X por la colaboración prestada. Así mismo, a mi director Yezid Torres Moreno, que con su esfuerzo y dedicación me guió a culminar esta importante etapa.

A mis padres y mi familia por su inmenso apoyo. Y a mis amigos, por siempre acompañarme, por las risas, las conversaciones y las experiencias compartidas que siempre quedarán en mi memoria. Finalmente, agradezco enormemente a la Universidad Industrial de Santander, por darme la oportunidad de estudiar esta maravillosa carrera, en esta hermosa universidad, que siempre estará en mi corazón.

Tabla de Contenido

Introducción	16
1. Objetivos	20
2. Marco teórico	21
2.1. Momento Angular Orbital	21
2.1.1. Haz Laguerre-Gauss	23
2.1.2. Difracción por un holograma tipo tenedor	28
2.1.3. Difracción de un haz MAO por una abertura triangular	31
2.2. Espectroscopía UV-VIS	33
2.2.1. Espectrofotómetro	35
2.3. Fotocatálisis	37
3. Generación y detección de la carga topológica del haz MAO	40
3.1. Generación de vórtices ópticos	40
3.1.1. Software	43
3.1.2. Generación experimental.	45
3.1.3. Difracción por una abertura triangular.	48
4. Preliminares	49

APLICACIÓN DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON MOMENTO ANGULAR ORBITAL EN LA DEGRADACIÓN DE NITRITOS Y NITRATOS EN AGUAS CONTAMINADAS.	4
4.0.1. Curvas de calibración	52
4.0.2. Agitación de los reactivos	53
4.0.3. Catalizador	56
5. Resultados	58
5.1. Resultados espectrales de los Nitritos	58
5.1.0.1. Decantación de los Nitritos	64
5.2. Resultados espectrales de los Nitratos	65
5.2.0.1. Decantación de los Nitratos	73
6. Conclusiones	74
Referencias Bibliográficas	76
Anexos	85
6.1. Correlación cruzada de Nitratos	87

Lista de Figuras

Figura 1.	Polarización causada por el espín del fotón.	22
Figura 2.	Haces con momento angular orbital.	22
Figura 3.	Patrones de intensidad (izquierda) y fase (derecha) correspondientes a los modos Laguerre-Gauss LG_0^1 y LG_1^1 respectivamente.	27
Figura 4.	Generación de un vórtice óptico a partir de la difracción de un haz Gaussiano por un holograma tipo tenedor.	29
Figura 5.	Espectros de absorción de distintos reactivos, entre los que destacan los nitritos, NO_2^- . En la figura se retrata los cambios de la molécula TEMPO a causa del nitrito, y la reducción misma del nitrito.	34
Figura 6.	Espectrofotómetro Hach DR 6000 del Laboratorio Químico de Consultas Industriales.	35
Figura 7.	Sistema óptico del espectrofotómetro DR 6000. Cuenta con una lámpara de Deuterio y una de Tungsteno; camino óptico es típico, utilizando un monocromador para aumentar la precisión en la longitud de onda utilizada. Además cuenta con un compartimiento de celda donde se pueden almacenar las muestras.	37
Figura 8.	Holograma tipo <i>fork</i> producido por la interferencia de un haz de referencia y otro haz MAO.	40
Figura 9.	Producción de vórtices ópticos a partir de un holograma tipo <i>fork</i> .	42

- Figura 10. Interfaz gráfica para hacer uso del SLM. (a) Interfaz completa del *software*, (b) Opciones para agregar archivos de imagen y (c) Funciones esenciales generadas por el programa. 43
- Figura 11. Intensidad reflejada de la matriz de cristal líquido al proyectar en ella los niveles de gris. 44
- Figura 12. De izquierda a derecha, en (a), se encuentra la máscara de fase generada por el programa. En (b) el Holograma tipo *fork* producido por la superposición de la máscara de fase con una rejilla Blazed. Y en (c) una ventana de manipulación del haz y niveles de gris del patrón de fase. 45
- Figura 13. Montaje experimental para la generación y observación de haces MAO. 46
- Figura 14. Resultados experimentales de generación de haces MAO, con $\ell = 1, 2, 3, 5$ y 10 respectivamente. Se observa cómo al aumentar la carga topológica, aumenta a su vez el tamaño del anillo central. 47
- Figura 15. Montaje experimental para la difracción a través de una abertura triangular a partir de los haces MAO. 48
- Figura 16. Patrones de difracción del haz MAO, correspondientes a $\ell = 1, 2, 3, 5$ y 10 respectivamente. 49

- Figura 17. Espectros de absorbancia del nitrito (superior) y nitrato (inferior). Las muestras cuentan con una concentración catalizador (TiO_2) 11,8mg y 12,5mg respectivamente. El catalizador aumenta los niveles de absorbancia a los dos reactivos, es decir, que absorbe en la región en la que se analizan las muestras. 50
- Figura 18. Curva de calibración para los nitratos. Cada valor de absorbancia fue tomada a una longitud de onda de 220 [nm] y la ecuación de la recta es $A = 0,056c - 0,0097$ y cuenta con un coeficiente de determinación o correlación, $R^2 = 0,999$. El valor de la longitud de onda se selecciona teniendo en cuenta el método estándar internacional Baird et al. (2017). 52
- Figura 19. Curva de calibración para los nitritos. En este caso, cada valor de absorbancia se toma a una longitud de onda de 543 [nm] y la ecuación de la curva se calcula en $A = 3,063c + 0,0015$, con un coeficiente de correlación de 0,9991. El valor de la longitud de onda se debe al método estándar internacional Baird et al. (2017). 53
- Figura 20. Espectros de absorbancia del nitrato variando la frecuencia de agitación de la muestra. Destacan las diferencias en los 200 rpm y los 400 rpm, donde posiblemente sea más factible el uso de estas frecuencias para los experimentos. 54
- Figura 21. Curva promedio y desviación estándar. Se utilizará la desviación estándar como criterio para poder concluir si las diferencias entre los espectros son debidas a fotocátalisis. 56
- Figura 22. Espectro DRX del catalizador utilizado en los experimentos. Muestra un 97,94 % de su fase cristalina Anatasa y 2,06 % de Rutilo. 57

Figura 23. Espectros de absorbancia del nitrito de referencia, la muestra irradiada con $\ell = 10$ y con $\ell = 50$. Se evidencia un aumento en los valores de absorbancia y un cambio en la forma de la curva.

59

Figura 24. Resultados experimentales de los espectros de absorbancia del nitrito de referencia y las muestras irradiadas con $\ell = 0$, $\ell = 20$, $\ell=40$. Los resultados muestran favorabilidad al irradiar con $\ell = 40$ y $\ell = 20$, así como una diferencia entre estos dos. La muestra irradiada con $\ell=0$ es similar a la referencia, lo cual es congruente y esperado.

62

Figura 25. Las muestras irradiadas con cargas topológicas $\ell = 40$ y $\ell = 50$ muestran una similitud tanto en absorbancia como en forma, es decir, no se encuentra favorabilidad entre estas dos cargas topológicas para mejorar la fotocatalisis. Mientras que para la prueba de $\ell = 10$ se aprecian diferencias respecto a la referencia, siendo estas menores, comparadas con las dos cargas topológicas restantes.

63

Figura 26. Espectros de absorbancia del nitrato de referencia, la muestra irradiada con $\ell = 10$ y con $\ell = 50$. Se aprecia una diferencia de forma en el espectro de las muestras irradiadas comparada con la muestra sin irradiar, la referencia.

66

Figura 27. Espectros de absorbancia de las pruebas experimentales para cargas topológicas $\ell = 0$, $\ell = 20$, $\ell = 40$ y su comparación con la referencia. Las muestras fueron sometidas a un proceso de dilución debido a su alta concentración de ruido ocasionado por el catalizador.

69

Figura 28. Espectros de absorbancia de las pruebas experimentales para cargas topológicas $\ell = 0$, $\ell = 20$, $\ell = 40$ y su comparación con la referencia. Las muestras ya no se encuentran con dilución.

70

Figura 29. En la comparación entre las mezclas que se observa mejor fotocátalisis se observa una favorabilidad para irradiar con $\ell = 50$.

73

Figura 30. Gráficos de autocorrelación y correlación cruzada entre la referencia y la muestra irradiada con carga topológica $\ell = 50$.

85

Figura 31. Gráficos de autocorrelación y correlación con la referencia y la muestra $\ell = 50$. Se puede notar las diferencias en la simetría de los gráficos y la variación en la cantidad de picos. Para la correlación de la derecha, los dos picos corresponden al pico del espectro de la muestra $\ell = 50$ y al punto mínimo que tiene la misma muestra (ver figura 26).

87

Lista de Tablas

Tabla 1.	Especificaciones del espectrofotómetro. Fuente: Hach (2021)	36
Tabla 2.	Especificaciones del modulador espacial de luz. Fuente: Holoeye (2014)	41
Tabla 3.	Resultados de la técnica fluorescencia de Rayos X de la muestra de catalizador. Se observa que la muestra es pura en un 89,56%.	58
Tabla 4.	Cantidades de nitrito y catalizador presentes en las muestras.	59
Tabla 5.	Cantidades de nitrito y catalizador presentes en las muestras.	61
Tabla 6.	Cantidades decantadas de nitrito, en la que se evidencia una mejora al irradiar las muestras con carga topológica $\ell = 50$.	64
Tabla 7.	Cantidades de nitrato y catalizador presentes en las primeras pruebas experimentales. Los valores de concentración ya fueron restados por 2,28 [mg/L] que aumenta debido al catalizador.	65
Tabla 8.	Cantidades de nitrato y catalizador presentes en las muestras irradiadas con cargas topológicas $\ell = 0$, $\ell = 20$ y $\ell = 40$.	68
Tabla 9.	Cantidades de concentración de nitrato y catalizador para las muestras irradiadas con cargas topológicas $\ell = 0$, $\ell = 20$ y $\ell = 40$. Aquí se intentó disminuir la cantidad de catalizador con el fin de tener menos interferencia en los espectros.	71

Tabla 10. Se evidencia una mayor decantación para el haz portador de $\ell = 50$, seguido de la carga topológica con $\ell = 10$. Para la prueba experimental con $\ell = 20$ no es posible determinar su decantación debido a la alta concentración de nitratos que surge al evaluar su espectro.

74

Tabla 11. Valores extraídos de las gráficas de correlación cruzada, en los que se muestra que no hay desplazamiento en el máximo en cada uno de los espectros. Esto se traduce a que no hay desplazamiento a derecha o a izquierda del pico de absorción.

86

Tabla 12. Valores extraídos de las gráficas de correlación cruzada, en los que se muestra que hay un ligero desplazamiento en el máximo en cada uno de los espectros. Se puede encontrar diferencias sustanciales, como por ejemplo, el valor del punto máximo para la correlación de la referencia y la muestra $\ell = 50$, que corresponde a la menor absorbancia en los espectros.

88

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Correlación cruzada	85

Glosario

Contaminante Sustancia que se encuentra en un ambiente al que no pertenece y puede causar efectos adversos.

Láser Dispositivo que emite luz a diferentes longitudes de onda, generalmente, en el espectro visible de la luz.

Momento Angular Orbital Propiedad de la materia y las ondas. En el caso de la luz, describe el movimiento de los fotones alrededor del eje de propagación

Catalizador Sustancia utilizada para hacer interactuar dos moléculas y que estas intercambien electrones y/o enlaces.

Fotocatálisis Haciendo uso de un catalizador y la luz, convertir una molécula en otra u otras moléculas.

Resumen

Título: Aplicación de Radiación Electromagnética con Momento Angular Orbital en la Degradación de Nitritos y Nitratos en Aguas Contaminadas. *

Autor: Juan David Sánchez Fontecha **

Palabras Clave: Contaminantes, Láser, Momento Angular Orbital, Fotocatálisis, Agua Nitrito, Nitrato.

Descripción: La presencia de la mayoría de contaminantes en el agua puede causar graves enfermedades en el ser humano y demás seres vivos. Un gran contaminante se deriva a partir de los cultivos aledaños a los afluentes que suministran de agua a municipios y grandes ciudades, dichos cultivos contienen abonos nitrogenados que contaminan con Nitritos y Nitratos. Es por esto, que en el presente trabajo de investigación se estudia un método de tratamiento y descontaminación, no invasivo, de las aguas, por medio de fotocatálisis con Haces con Momento Angular Orbital (MAO). Para llevar a cabo los experimentos, se emplea un catalizador de Dióxido de Titánio cuya estructura cristalina corresponde mayoritariamente a la Anatasa. Adicionalmente, se estudian los nitritos y nitratos, como contaminantes, por separado, por lo que la muestra experimental estará compuesta por agua destilada, catalizador y pequeñas cantidades del contaminante. Por otro lado, los haces MAO se producen en el laboratorio, haciendo uso de una matriz de cristal líquido por reflexión, que permite producir cargas topológicas. Además, la muestra se irradia con un láser con longitud de onda de $632,8 [nm]$ y potencia de $10 [mW]$ que transporta diferentes cargas topológicas, empleándose en la experimentación, distintos valores entre 0 y 50. Una vez las muestras han sido irradiadas, se analizan por medio de espectroscopía UV-VIS y se observa el espectro de absorción de las muestras. Se encuentra cambios en los espectros de las muestras irradiadas con MAO que dependen de las cargas topológicas utilizadas.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Yezid Torres Moreno, Ph.D.

Abstract

Title: Application of Electromagnetic Radiation with Orbital Angular Momentum in the Degradation of Nitrites and Nitrates in Polluted Waters. *

Author: Juan David Sánchez Fontecha **

Keywords: Pollutants, Laser, Orbital Angular Momentum, Photocatalysis, Water, Nitrite, Nitrate.

Description: The presence of most pollutants in water can cause serious illnesses in humans and other living beings. A major contaminant is derived from crops near the water sources that supply municipalities and large cities. These crops contain nitrogenous fertilizers that contaminate the water with Nitrites and Nitrates. Therefore, in this research work, a non-invasive water treatment and decontamination method using Orbital Angular Momentum (OAM) photonics is studied. To conduct the experiments, Titanium Dioxide is used as a catalyst, with a crystal structure predominantly composed of Anatase. Additionally, nitrites and nitrates are studied as contaminants separately, so the experimental sample will consist of distilled water, catalyst, and small amounts of the contaminant. On the other hand, the OAM beams are generated in the laboratory using a liquid crystal matrix by reflection, which allows the production of entire positive topological charges. Furthermore, the sample is irradiated with an almost entirely monochromatic laser with a wavelength of 632.8 [nm] and a power of 10 [mW] carrying different topological charges, using different values between 0 and 50 in the experimentation. Once the samples have been irradiated, they are analyzed through UV-VIS spectroscopy, and changes in the absorption spectra of the irradiated samples are observed. These changes are dependent on the topological charges used.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: Yezid Torres Moreno, Ph.D.

Introducción

Desde sus inicios, la óptica ha ayudado en gran medida a solucionar diferentes problemas en la humanidad, desde soluciones y aplicaciones cotidianas como los aparatos electrónicos, el uso de la óptica geométrica en la construcción y mejoramiento de sistemas formadores de imágenes, y en sistemas más avanzados como en medicina o en las telecomunicaciones como la fibra óptica, entre muchos otros usos; por su parte, desde la primera construcción de un MASER en 1954, por Charles H. Townes y James P. Gordon Gordon et al. (1911), que luego dio paso a la construcción de uno de los aparatos más utilizados hoy en día, el láser, cuyas aplicaciones son innumerables, entre ellas en la fotocatálisis.

Por otro lado, el estudio de las moléculas fotocatalizadoras ha sentado gran importancia en las últimas décadas, desde la primera introducción del concepto por Alexander Eibner quien estudió los efectos de la luz en ZnO, Eibner (1911), o en el estudio en 1921 acerca de la importancia del formaldehído en la fotosíntesis por parte de Eduard Charles Cyril Baly, Baly et al. (1921). Más tarde se implementó el uso del TiO₂ como adición a las muestras para que estas fotocatalizaran de una manera más óptima. C.F. Goodeve y J.A. Kitchener encontraron que bajo iluminación UV se generan especies de oxígeno en el TiO₂ cuando era aplicado al fotoblanqueo de colorantes Goodeve and Kitchener (1938). Más adelante se aplicaba este semiconductor (TiO₂) a la fotoelectrólisis del agua Fujishima et al. (1969); Honda and Fujishima (1972).

Desde otra perspectiva, el estudio del MAO encuentra sus inicios desde Poynting quien describió que la luz polarizada circularmente cuenta con una relación entre la energía de la radiación

electromagnética y el espín Poynting (1884). Más tarde, L. Allen et al describieron teórica y experimentalmente cómo producir y medir el Momento Angular Orbital en haces Laguerre-Gauss y Hermite-Gauss Allen et al. (1992). Estudios posteriores se han realizado en diferentes aplicaciones, por ejemplo, en las pinzas ópticas usadas para manipular células vivas Zhang and Kuo-Kang (2008) o en general para transportar micro y nanopartículas Andrews (2008).

Debido a esto, se destacan las prometedoras aplicaciones de los haces MAO por su interacción con la materia y su transferencia entre materia irradiada y radiación electromagnética; además, se destacan los posibles usos para potenciar la fotocatalisis en moléculas activas ópticamente.

En la actualidad, no existe una técnica establecida basada en haces MAO para el diagnóstico y tratamiento de contaminantes en líquidos como el agua. Sin embargo, los recientes estudios realizados aplicando estos haces en el análisis de la turbulencia atmosférica Klug et al. (2021) arrojan resultados favorables que indican que este tipo de haces se podrían utilizar para dichos procesos, y en particular favorecer el intercambio del MAO de la radiación electromagnética con el de la materia. Un estudio realizado con metano y una fuente de 250 a 800 nm de longitud de onda Villa et al. (2015), que no contaba con MAO, logró observar mediante espectrofotómetro de reflectancia difusa UV-VIS la oxidación parcial de metano en metanol al agregarle a la muestra WO_3 , un compuesto químico utilizado como catalizador.

Adicionalmente, se ha registrado el efecto de los haces MAO Díaz et al. (2018) en fenol disuelto en agua a cuya mezcla se le agregó TiO_2 para propiciar la fotocatalisis. En este estudio, se utilizó una fuente coherente con una longitud de onda de 405 nm y otra con 450 nm la cual contaba con un MAO producido por la superposición de dos vórtices ópticos opuestos. Aquí se

observó, mediante espectrofotometría UV, un cambio en la absorbancia de la muestra a medida que se variaba la carga topológica del haz.

Por otro lado, se han empleado las pinzas ópticas Tsuboi et al. (2021) para desplazar y atrapar nanocristales de materiales fotocatalizadores como TiO_2 o ZnS-AgInS_2 (ZAIS) y nanopartículas de oro en interfaces de aceite/agua y agua/ácido nítrico. La fuente utilizada contiene vórtices ópticos y además está polarizada linealmente. Los resultados arrojan que al atrapar los nanocristales con las pinzas, se genera una reacción fotocatalítica, y, a su vez, a las nanopartículas se les induce un torque que genera su rotación. Los autores demuestran que implementando TiO_2 en la región ultravioleta de los haces se generan partículas de oro (Au) a partir de partículas de AuCl_4^- . Para el caso sin pinzas ópticas, con una fuente de radiación ultravioleta, no encontraron reacción fotocatalítica.

Además de esto, en la mayoría de los cultivos es muy común utilizar nitritos y nitratos, típicamente en los abonos, por ser altamente eficientes para la productividad de los cultivos. Sin embargo, estos son grandes contaminantes y representan un peligro para la salud humana y para los demás seres vivos (Rojas et al., 2019; Martinez et al., 2013), debido a que pueden causar cáncer o metahemoglobinemia infantil, entre otras enfermedades. En el contexto departamental, el páramo de Santurbán es la principal fuente de agua natural de muchos municipios en Santander, entre los que se encuentran: California, Berlín, Vetas y el Área Metropolitana de Bucaramanga. En las cercanías de los ríos que desembocan del páramo, se encuentran cultivos principalmente de algunas variedades de papa y cebolla larga, agua que posteriormente pasará al consumo humano y de otros seres vivos. Dado que estos compuestos son altamente solubles en agua, es fácil que lleguen a

los hogares de la región, como sucede en la quebrada Arenales en Berlín, Santander, donde la CDMB, CDMB (2019) encontró alta concentración de nitritos y nitratos entre los años 2000 y 2018. Esta concentración puede, en su mayoría, ser normal para el caso de Bucaramanga, ciudad que cuenta con una de las aguas de mejor calidad del país según estudios realizados por el Instituto Nacional de Salud INS (2022). Sin embargo, los municipios aledaños al Área Metropolitana de Bucaramanga y veredas donde no cuentan con agua potable o con planta de tratamiento de aguas residuales, no tienen la misma calidad del agua, por lo que pueden consumirla con mayores niveles de contaminación.

Existen estudios que destacan los beneficios en la salud humana al consumir nitritos y nitratos Parvizishad et al. (2017). Sin embargo, esto es contraproducente debido a que estos contaminantes, al estar en contacto con proteínas *aminas* en ambientes ácidos, como los jugos gástricos, pueden producir *nitrosaminas*, unas moléculas que pueden causar diversas enfermedades como diabetes, degeneración cerebral, Parkinson, Alzheimer o cáncer De la Monte et al. (2009).

Debido a esto, para abordar este problema, se presentarán resultados del estudio fotocatalítico de las muestras de nitritos y nitratos seleccionados, haciendo uso de un catalizador. Aplicando haces con una longitud de onda, principalmente, en el rango visible del espectro electromagnético, y con Momentos Angulares diferentes.

1. Objetivos

Objetivo general

Estudiar los procesos fotocatalíticos en muestras de Nitritos y de Nitratos diluidos en agua utilizando radiación electromagnética con Momento Angular Orbital.

Objetivos específicos

Medir los niveles de decantación de los Nitratos y de los Nitritos en la presencia de haces con Momento Angular Orbital en diferentes longitudes de onda, principalmente en la región del espectro electromagnético visible.

Análisis de los espectros de absorción y emisión del agua en presencia de contaminantes tales como, por ejemplo, los Nitritos y los Nitratos.

Estudiar los fenómenos fotocatalíticos que tienen lugar en el agua contaminada con Nitritos y con Nitratos, con Dióxido de Titanio como elemento catalizador.

2. Marco teórico

2.1. Momento Angular Orbital

A partir de las ecuaciones de Maxwell, se pueden hallar teoremas de conservación, como el teorema de Poynting Poynting (1884), en el que se habla de la conservación de la energía almacenada en un sistema y su propagación. Otra conclusión fundamental de las ecuaciones de Maxwell es la conservación del momento, esto lleva a confirmar que la radiación electromagnética contiene energía y momento. Por su parte, el momento tiene contribuciones tanto de espín como de momento lineal y angular orbital. La contribución de espín da lugar a la polarización de la radiación electromagnética, mostrada en la figura 1; mientras que la contribución orbital está relacionada con la fase del ángulo azimutal de dicha radiación. El momento angular total para un fotón se puede describir como:

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (1)$$

Tomando a \vec{S} como la componente asociada al espín y \vec{L} la asociada al Momento Angular Orbital. En el modelo cuántico, el espín se puede entender como el giro de la partícula sobre sí misma, y el número que lo identifica es la cantidad de vueltas que tiene que dar para estar en su posición inicial. Para el caso de la radiación electromagnética, la partícula con la que se asocia es el fotón cuyo espín es entero y de valor $\pm\hbar$.

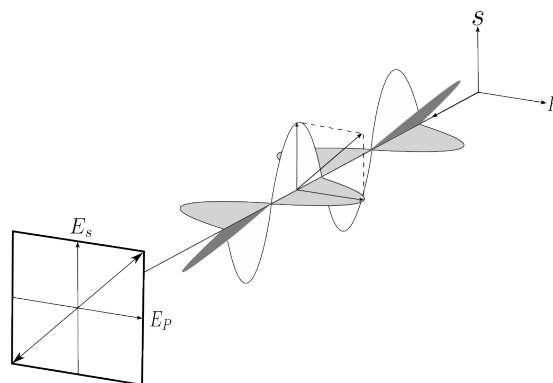


Figura 1. Polarización causada por el espín del fotón. Adaptada de: Fujiwara (2007).

El momento angular orbital puede ser generado en el laboratorio y presenta fases de forma helicoidal en su frente de onda:

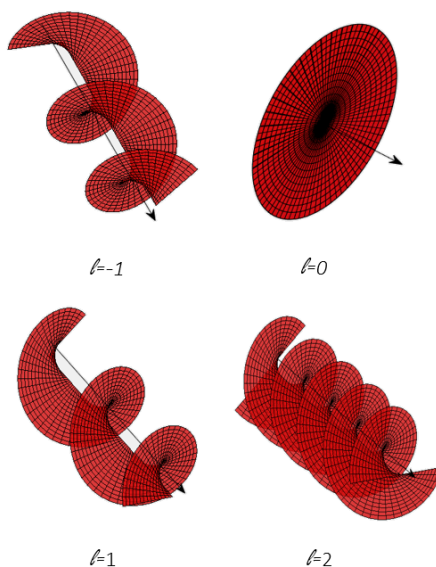


Figura 2. Haces con momento angular orbital. Fuente: Darova (2019)

En la figura 2 se muestran los frentes de onda helicoidal del haz. Cada uno tiene una carga

topológica l diferente. Esta carga topológica indica el número de hélices del haz y mide la cantidad de giros que da el haz en una longitud de onda. Así mismo, el signo de la carga topológica estará determinado por el sentido del giro del haz, es decir, si gira hacia la derecha o hacia la izquierda. Cabe resaltar que el vector de onda en estos casos es también helicoidal y el vector sobre la figura 2 es solo un indicativo del eje de propagación. Dado que el Momento Angular Orbital está cuantizado, cada fotón transporta una cantidad de $\hbar l$ de MAO, es decir, un transporte total de $N\hbar l$ para el haz de luz. N es el número de fotones presentes en dicho haz. Cabe resaltar que es posible superponer dos o más haces con MAO diferentes, es decir, puede haber fotones con distintos momentos angulares orbitales, ya que los modos son mutuamente ortogonales. Una manera de entender el MAO es asociarlo a la rotación, alrededor de un eje, que presentarían los fotones transversalmente al eje de propagación. Sin embargo, en mecánica cuántica se tienen funciones de onda, por lo que en este caso el MAO está relacionado con la simetría de rotación de la función de onda del haz con respecto a las coordenadas espaciales.

2.1.1. Haz Laguerre-Gauss. En el estudio de la propagación de los campos electromagnéticos en el vacío, y libre de fuentes, es posible escribir las ecuaciones de Maxwell Heaviside (1894), de la siguiente manera:

$$\text{Ley de Gauss} \rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0. \quad (2)$$

$$\text{Ley de Gauss para el campo magnético} \rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0. \quad (3)$$

$$\text{Ley de Faraday} \rightarrow \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\partial_t \vec{B}(\vec{r}, t). \quad (4)$$

$$\text{Ley de Ampère - Maxwell} \rightarrow \vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \epsilon_0 \partial_t \vec{E}(\vec{r}, t). \quad (5)$$

Aplicando el rotacional a la ecuación de inducción de Faraday (4), es posible llegar a la ecuación de onda:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t)) = -\partial_t (\vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t)),$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) - \vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{r}, t) = -\partial_t (\mu_0 \epsilon_0 \partial_t \vec{E}(\vec{r}, t)),$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{r}, t) = \mu_0 \epsilon_0 \partial_{tt} \vec{E}(\vec{r}, t),$$

y de manera similar para la ley de inducción magnética:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \epsilon_0 \partial_{tt} \vec{B}(\vec{r}, t).$$

Con esto se establece que las ecuaciones de Maxwell satisfacen la ecuación de onda. La

solución general para la ecuación de una onda monocromática (ideal) se puede escribir como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)},$$

siendo \vec{k} el vector de onda, que indica la dirección de propagación. Es posible comprobar que al sustituir la solución para el campo eléctrico o magnético estos satisfarán la ecuación de Helmholtz:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{u}(\vec{r}) + k^2 \vec{u}(\vec{r}) = \vec{0}, \quad (6)$$

donde k es el número de onda. Dado que dicha ecuación es invariante bajo transformaciones del sistema de coordenadas, es posible reescribir la ecuación de Helmholtz en coordenadas cilíndricas:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{u}(r, \varphi, z) + k^2 \vec{u}(r, \varphi, z) = \vec{0}.$$

Generalmente, se escoge z como la dirección de propagación para este sistema de coordenadas. Descomponiendo el laplaciano en la suma de sus componentes transversal y longitudinal, la ecuación se reescribe de la forma:

$$\vec{\nabla}_T \vec{u} + \partial_z^2 \vec{u} + k^2 \vec{u} = \vec{0}.$$

Una solución para esta ecuación se puede escribir como:

$$\vec{u}(r, \varphi, z) = \Psi(r, \varphi, z)e^{ikz}, \quad (7)$$

siendo Ψ una función compleja que varía muy suavemente a medida que se propaga. Se añade también la aproximación paraxial, es decir, que la onda viaja únicamente por z en todo su recorrido y no presenta cambios significativos en la dirección transversal. Matemáticamente esto indica que:

$$\partial_z \Psi \ll k\Psi \rightarrow \partial_z^2 \Psi \ll k\partial_z \Psi.$$

Con esto es posible escribir la ecuación de Helmholtz en aproximación paraxial Agrawal and Pattanayak (1993); Wünsche (1992):

$$\nabla_T^2 \Psi + 2ik\partial_z \Psi = 0. \quad (8)$$

Es posible mediante variables separables resolver la ecuación (8) y llegar a la familia de soluciones que conducen a la ecuación del haz de Laguerre-Gauss:

$$u(r, \varphi, z) = \frac{w_0}{w(z)} \left(\sqrt{2} \frac{r}{w(z)} \right)^{|\ell|} L_p^{|\ell|} \left(2 \frac{r^2}{w^2(z)} \right) e^{-r^2/w^2(z)} e^{-i[kz - (2p + |\ell| + 1)\arctan(\lambda z / \pi w_0^2) + kr^2 / 2R(z)]} e^{-i\ell\varphi}. \quad (9)$$

Aquí se introduce el parámetro de fase del frente de onda $e^{-i\ell\varphi}$ en el que ℓ es la carga topológica del haz y puede tomar valores enteros tanto positivos como negativos. $L_p^{|\ell|}$ son los poli-

nomios generalizados de Laguerre Koekoek and Meijer (1993), donde el parámetro p es un entero positivo que representa el índice radial; $w(z)$ es el diámetro del haz a medida que se propaga mientras que w_0 es la cintura del haz en $z = 0$ y $R(z)$ es el radio de curvatura del frente de onda. Los modos Laguerre-Gauss están dados por la siguiente expresión:

$$LG_p^\ell = \frac{a_{p,\ell}}{w(z)} \left(\frac{\sqrt{2}r}{w(z)} \right)^{|\ell|} L_p^{|\ell|} \left(\frac{2r^2}{w^2(z)} \right) e^{-r^2/w^2(z)} e^{ikr^2/2R} e^{-i\ell\phi} e^{-i(2p+|\ell|+1)\arctan(\lambda z/\pi w_0^2)}. \quad (10)$$

La constante $a_{p,\ell}$ está dada por:

$$a_{p,\ell} = p! \left(\frac{2}{\pi p!(|\ell|+p)!} \right)^{1/2}.$$

La familia de soluciones de Laguerre-Gauss es solo una entre tantas que se pueden obtener, y cada una se usa dependiendo a su adaptación al problema. Otras funciones muy utilizadas son las de Hermite-Gauss y Bessel-Gauss. La ecuación (10) produce patrones de intensidad y de fase que varían de acuerdo al modo ℓ , p :

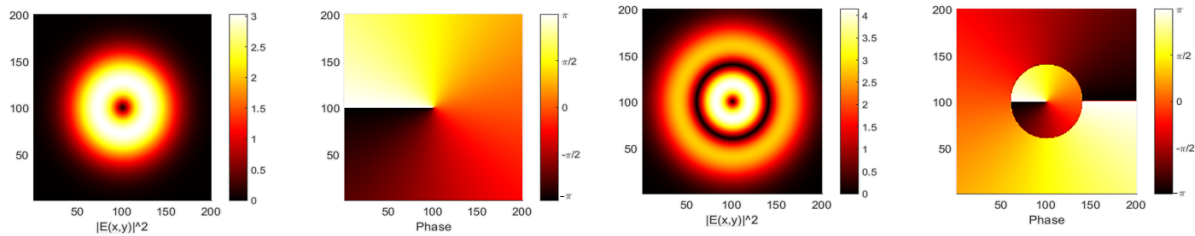


Figura 3. Patrones de intensidad (izquierda) y fase (derecha) correspondientes a los modos Laguerre-Gauss LG_0^1 y LG_1^1 respectivamente. Fuente: Harrison (2022).

En la figura 3 se muestran 2 distintos patrones de los modos Laguerre-Gauss, donde el radio de los anillos depende de ℓ mientras que el número de nodos radiales de la distribución de intensidad depende de p . Los gráficos de la derecha corresponden a diagramas de fase del haz que varían de acuerdo a $e^{i\ell\varphi}$. Estos diagramas de fase indican la fase del haz, y cada uno corresponde a los haces mostrados en la figura 2, de acuerdo a la carga topológica ℓ correspondiente.

2.1.2. Difracción por un holograma tipo tenedor. Es posible estudiar la difracción de Fresnell cuando un haz Gaussiano incide sobre un holograma tipo tenedor ubicado en la posición $z = \zeta$, como se observa en la figura 4. El campo de la onda incidente en el plano $\nabla(r, \theta)$ se puede representar mediante la ecuación

$$U^{(i)}(r, \varphi, \zeta) = \frac{q(0)}{q(\zeta)} \exp \left[-ik \left(\zeta + \frac{r^2}{2q(\zeta)} \right) \right], \quad (11)$$

en la que k es el número de onda y $q(\zeta)$ es el parámetro complejo relacionado con la curvatura del haz mediante:

$$\frac{1}{q(\zeta)} = \frac{1}{R(\zeta)} - \frac{2i}{kw^2(\zeta)}, \quad (12)$$

para el radio de curvatura del haz $R(\zeta) = \zeta [1 + (kw_0^2/2\zeta)^2]$ y el radio transversal del haz $w(\zeta) = w_0 [1 + (2\zeta/kw_0^2)^2]^{1/2}$ siendo su mínimo, w_0 , la cintura del haz.

Posteriormente, la luz difractada en el holograma se observa en el plano $\Pi(r, \theta)$ a una distancia $z - \zeta$ del plano de incidencia, $\nabla(r, \theta)$, vistas en la figura 4. Se utiliza la integral de *Fresnel-Kirchoff* para encontrar el campo de la onda difractada:

$$U(\rho, \theta, z) = ik \frac{e^{-ik \left[(z-\zeta) + \frac{\rho^2}{2(z-\zeta)} \right]}}{2\pi(z-\zeta)} \iint_{\Delta} T(r, \varphi) U^{(i)}(r, \varphi, \zeta) e^{-i\frac{k}{2} \left(\frac{r^2}{z-\zeta} - \frac{2r\rho \cos(\varphi-\theta)}{z-\zeta} \right)} r dr d\varphi. \quad (13)$$

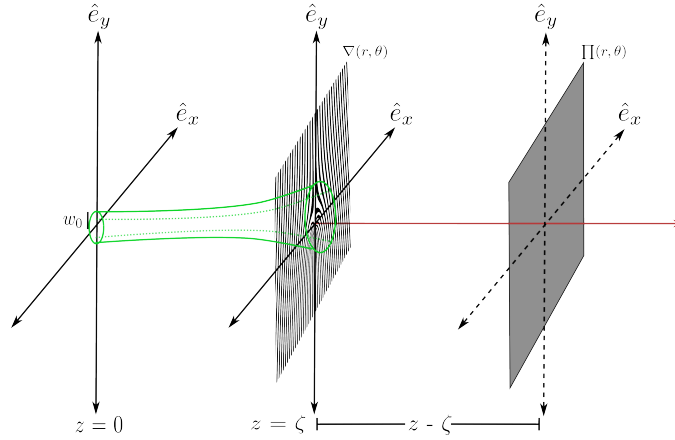


Figura 4. Generación de un vórtice óptico a partir de la difracción de un haz Gaussiano en un holograma tipo tenedor. Adaptada de: Janicijevic and Topuzoski (2008).

La función de transmitancia, $T(r, \varphi)$, está relacionada con el tipo de holograma que se genera. Para definirla se hace uso del periodo de la rejilla, D y del número de dientes n :

$$T(r, \varphi) = t_0 + \sum_{m=1}^{\infty} t_m e^{-im \left(\frac{2\pi}{D} r \cos(\varphi) - n\varphi \right)} + \sum_{m=1}^{\infty} t_{-m} e^{im \left(\frac{2\pi}{D} r \cos(\varphi) - n\varphi \right)}, \quad (14)$$

los coeficientes $t_{\pm m}$ dependen del tipo de rejilla, es decir, sinusoidal, binaria o blazed. Reemplazando los términos de la función de transmitancia en la ecuación del campo, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 U(\rho, \theta, z) = & \frac{ik}{2\pi(z-\zeta)} \frac{q(0)}{q(\zeta)} e^{-ik\left[z+\frac{\rho^2}{2(z-\zeta)}\right]} \left\{ t_0 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-i\frac{k}{2}\frac{q(z)}{(z-\zeta)q(\zeta)}r^2} e^{\frac{ikr\rho}{z-\zeta}\cos(\varphi-\theta)} r dr d\varphi + \right. \\
 & \sum_{m=1}^{\infty} t_m \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-i\frac{k}{2}\frac{q(z)}{(z-\zeta)q(\zeta)}r^2} e^{\frac{-ikr\rho}{z-\zeta}\sin(\theta)\sin(\varphi)} e^{\frac{ikr\cos(\varphi)}{z-\zeta}\left(\rho\cos(\theta)-\frac{m\lambda(z-\zeta)}{D}\right)} e^{inm\varphi} r dr d\varphi + \\
 & \left. \sum_{m=1}^{\infty} t_{-m} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-i\frac{k}{2}\frac{q(z)}{(z-\zeta)q(\zeta)}r^2} e^{\frac{-ikr\rho}{z-\zeta}\sin(\theta)\sin(\varphi)} e^{\frac{ikr\cos(\varphi)}{z-\zeta}\left(\rho\cos(\theta)+\frac{m\lambda(z-\zeta)}{D}\right)} e^{-inm\varphi} r dr d\varphi \right\}, \quad (15)
 \end{aligned}$$

solucionando las integrales (Bazhenov et al., 1990, 1992; Janicijevic and Topuzoski, 2008) se tiene el campo difractado a través del holograma:

$$\begin{aligned}
 U_{\pm m}(\rho_{\pm m}, \phi_{\pm m}, z) = & t_{\pm m} \frac{q(0)}{q(z)} \left[\frac{ik\pi}{4Q(z)} \right]^{1/2} (\pm 1)^{nm} \rho_{\pm m} j_{(nm-1)/2}^{-ik\left[z+\frac{\rho^2}{2(z-\zeta)}+\frac{\rho_{\pm m}^2}{2Q(z)}\right]} \\
 & e^{inm\left(\frac{\pi}{2}\pm\phi_{\pm m}\right)} \left[J_{\frac{nm-1}{2}}\left(\frac{k}{2Q(z)}\rho_{\pm m}^2\right) - iJ_{\frac{nm+1}{2}}\left(\frac{k}{2Q(z)}\rho_{\pm m}^2\right) \right]. \quad (16)
 \end{aligned}$$

Aquí, $J_{nm\pm 1/2}$ son las funciones de Bessel de primera especie y describen la carga topológica de acuerdo al producto entre nm . Los m -ésimos órdenes de difracción estarán dados por el índice azimutal, m , y por la singularidad de fase n . En donde $\pm nm$, la carga topológica, determinará el sentido de giro del vórtice óptico (derecha o izquierda según el signo). El nuevo, o modificado, parámetro de curvatura, $Q(z)$ estará dado por $\frac{1}{Q(z)} = \frac{1}{R'(z)} - \frac{2i}{kw^2(z)}$, en el que el radio de curvatura, $R'(z)$, y el radio transversal del haz, $w'(z)$, se describen por:

$$\frac{1}{R'(z)} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{R(z)} - \frac{1}{z - \zeta} \right]; \quad w'(z) = w(z)\sqrt{2}.$$

Es posible aproximarse al régimen de *Fraunhofer* enviando la pantalla de observación al infinito, es decir, $(z - \zeta) \rightarrow \infty$. En este sentido el parámetro de curvatura se transforma, siendo:

$$\frac{1}{Q(z)} = \frac{1}{R'(z)} - \frac{2i}{kw'^2(z)} \approx \frac{k}{w^{(2)}(z)} \quad (17)$$

Por lo que la ecuación 16 en el régimen de *Fraunhofer* queda reducida a:

$$U_{\pm m}(\rho_{\pm m}, \phi_{\pm m}, z) = \frac{t_{\pm m} q(0)}{2 q(z)} \frac{\sqrt{2}}{w(z)} (\pm 1)^{nm} \rho_{\pm m} e^{ikz} e^{-\frac{\rho_{\pm m}^2}{2w^2(z)}} e^{inm(\frac{\pi}{2} \pm \phi_{\pm n})} \left[I_{(\frac{nm-1}{2})} \left(\frac{\rho_{\pm m}^2}{2w^2(z)} \right) - I_{(\frac{nm+1}{2})} \left(\frac{\rho_{\pm m}^2}{2w^2(z)} \right) \right], \quad (18)$$

en el que se han reescrito las funciones de Bessel modificadas de primera especie. Por lo tanto, para el primer orden de difracción $m = 1$, se describe un haz con carga topológica n . En concordancia, la intensidad del haz Gaussiano en el campo lejano está expresada mediante:

$$\hat{I}_{\pm m}(\rho_{\pm m}, \phi_{\pm m}, z) = \frac{w_0^2}{w^2(z)} |t_{\pm m}|^2 \frac{\pi}{4} \frac{\rho_{\pm m}^2}{w^2(z)} e^{-\frac{\rho_{\pm m}^2}{w^2(z)}} \left[I_{\frac{mn-1}{2}} \left(\frac{\rho_{\pm m}^2}{2w^2(z)} \right) - I_{\frac{mn+1}{2}} \left(\frac{\rho_{\pm m}^2}{2w^2(z)} \right) \right]^2, \quad (19)$$

para todos los órdenes de difracción m y la carga topológica n .

2.1.3. Difracción de un haz MAO por una abertura triangular. Experimentalmente, para difractar el haz MAO se utiliza un diafragma que permita incidir solo el primer orden

de difracción (esto se explicará a detalle en el siguiente capítulo). Lo que se traduce en que en la ecuación se toma $m = 1$. Se considera que se tiene un haz con carga topológica n y se situa una abertura triangular equilátera a una distancia de $z = z_0$. El campo en esta posición se representa por:

$$U(x_0, y_0, z_0) = C_0 e^{-\frac{x_0^2 + y_0^2}{2w^2(z_0)}} e^{in\phi} \sqrt{x_0^2 + y_0^2} \left[I_{\frac{n-1}{2}} \left(\frac{x_0^2 + y_0^2}{2w^2(z_0)} \right) - I_{\frac{n+1}{2}} \left(\frac{x_0^2 + y_0^2}{2w^2(z_0)} \right) \right], \quad (20)$$

donde $w(z_0)$ es el radio transversal del haz a la altura de la abertura. C_0 es una constante compleja que está dada por:

$$C_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{w_0} e^{j\frac{z_0}{z_r}} e^{i\frac{3\pi}{2}n} e^{ikz_0}, \quad (21)$$

en la que z_r es la distancia de Rayleigh. Para escribir la ecuación de difracción del campo lejano se utiliza la integral de la transformada de Fourier. Se introduce un valor de la función de transmitancia asociada a la abertura triangular equilátera $\tau(x_0, y_0)$:

$$U(x, y, z) = -i \frac{e^{ik \left((z-z_0) + \frac{x^2 + y^2}{2(z-z_0)} \right)}}{\lambda (z - z_0)} \int U(x_0, y_0, z_0) \tau(x_0, y_0) e^{\frac{ik}{z}(xx_0 + yy_0)} dx_0 dy_0. \quad (22)$$

En (Mendoza and Torres, 2019) se utiliza la regla de Born para explicar el patrón de puntos brillantes que se genera a causa de la difracción por la abertura triangular equilátera. Mientras que

en el siguiente capítulo se muestra el montaje experimental para su realización.

2.2. Espectroscopía UV-VIS

Las muestras que aquí se estudian, son analizadas de acuerdo a su espectro de absorbancia en el rango del ultravioleta-visible. Para esto se utiliza el método de espectroscopía UV-VIS, el cual consiste en incidir un haz de longitud de onda entre el rango mencionado anteriormente. Una parte de la luz será absorbida por la muestra y la otra es transmitida a través de ella. Esta técnica permite obtener dos espectros, de absorción y transmisión. Para graficar el espectro de absorbancias, el espectrógrafo toma las intensidades incidentes en la muestra y las divide entre las intensidades transmitidas a través de ella, es decir, las que llegan al detector, a esto se le aplica el logaritmo para obtener el valor de absorbancia, A , en cada una de las longitudes de onda Perkampus (2013).

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right). \quad (23)$$

Al conjunto de ecuaciones que relacionan la absorbancia y transmitancia de una muestra, con su concentración y la intensidad de la luz, son conocidas como ley de *Bouguer-Lambert-Beer*. La absorbancia también se puede obtener por el producto entre la concentración molar del absorbente, c , el camino óptico del haz, d y el coeficiente de atenuación molar, ϵ_λ , el cual es una constante de los materiales que depende del número de onda de la luz incidente:

$$A_\lambda = -\epsilon_\lambda dc. \quad (24)$$

Por su parte, la transmitancia, una cantidad que mide qué tanta parte del haz se transmite a

través de la muestra, está dada por:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100, \quad (25)$$

la cual estará dada en porcentaje de transmitancia.

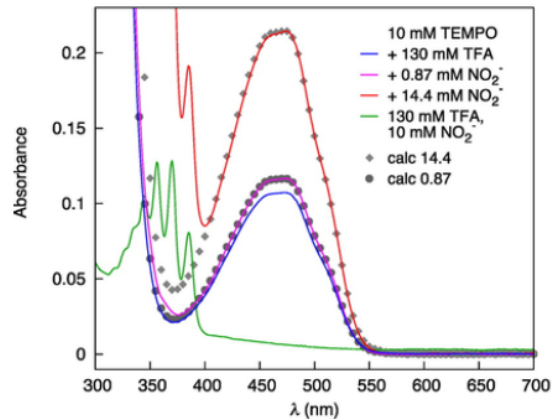


Figura 5. Espectros de absorción de distintos reactivos, entre los que destacan los nitritos, NO_2^- . En la figura se retrata los cambios de la molécula TEMPO a causa del nitrito, y la reducción misma del nitrito. Fuente: Gerken and Stahl (2015).

En la figura 5 se expone un gráfico típico de absorbancia, en la que destaca su longitud de onda, para la que se hace un barrido desde el ultravioleta hasta el visible. Generalmente algunas sustancias no absorben (o absorben poco) en alguno de estos dos rangos. Es el ejemplo de los nitritos, que se puede notar que absorben mayoritariamente en el rango visible del espectro electromagnético. Caso contrario es el de los nitratos, quienes absorben más radiación en el rango ultravioleta del espectro. En la figura 5 es rescatable la diferencia entre los espectros para los nitritos, NO_2^- , quienes pierden oxígeno, y por consecuencia, se disminuye su absorbancia. También se muestra cómo el espectro varía de acuerdo a la concentración del reactivo, es decir, el espectro de

color rojo en la figura 5, al contener $13,53 \text{ mMNO}_2$ más que el espectro de color rosado, contiene mayor nivel absorbancia, lo que resulta coherente de acuerdo a la ecuación (24).

2.2.1. Espectrofotómetro. Las mediciones se realizan mediante un espectrofotómetro de UV-VIS DR 6000 de la marca *Hach*. El dispositivo es proporcionado por el Laboratorio Químico de Consultas Industriales de la Escuela de Química, ubicado en la sede central de la Universidad Industrial de Santander. Este espectrofotómetro es comúnmente utilizado para el análisis de aguas, de las que se pueden obtener los espectros de absorbancia, transmitancia y la concentración de la sustancia.



Figura 6. Espectrofotómetro Hach DR 6000 del Laboratorio Químico de Consultas Industriales.

Debido a que cada sustancia a analizar tiene un rango del espectro electromagnético en el que absorbe más que en otros, el espectrofotómetro contiene una opción para elegir manualmente la longitud de onda (o los rangos de longitud de onda) de la luz que incidirá en la muestra. Este contiene algunos métodos de medición automáticos, en los que se puede elegir la sustancia que se analizará y automáticamente selecciona el método y la longitud de onda. Entre las más de 60 sustancias de las que se puede obtener su espectro, se encuentran los nitritos, nitratos. Algunas de

las características del DR 6000 de *Hach* se destacan:

Espectrofotómetro DR 6000	
Modo de operación	Transmitancia (%), absorbancia y concentración
Lámpara fuente	Tungsteno (rango visible), Deuterio (rango UV)
Rango de longitud de onda	190 - 1100 [nm]
Precisión de longitud de onda	± 1 [nm]
Resolución de longitud de onda	0.1 [nm]
Ancho de banda espectral	2 [nm]
Rango de medición fotométrica	± 3 Abs

Tabla 1

Especificaciones del espectrofotómetro. Fuente: Hach (2021)

El espectrofotómetro tiene un funcionamiento óptico típico. Contiene dos lámparas, una de Tungsteno, que ilumina en el rango visible de la luz. Y otra de Deuterio, que emite en el ultravioleta. En la salida de ambas lámparas cuenta con un espejo seleccionador, que deja pasar el haz de la fuente luminosa que ha sido seleccionada para el estudio. En la figura 7 se puede observar también el monocromador que consta de una serie de espejos y una rejilla, que se emplean para que a la muestra se le irradie con una banda de longitudes de onda muy estrecha(2 [nm]).

Posterior al filtrado por longitud de onda, el haz sigue el camino óptico marcado, atravesando los adaptadores de celda. En estos últimos las muestras son colocadas en celdas de diferentes formas, que varían de acuerdo a la cantidad de muestra que se requiera utilizar, desde 1 mm² hasta 1 pulgada cuadrada. Algunas de las celdas para las muestras contienen un código de barras, que es leído por el espectrofotómetro con el fin de identificar el tipo de análisis y lo realice automáticamente. Para las demás muestras que no se identifiquen con código de barras, hace un barrido en

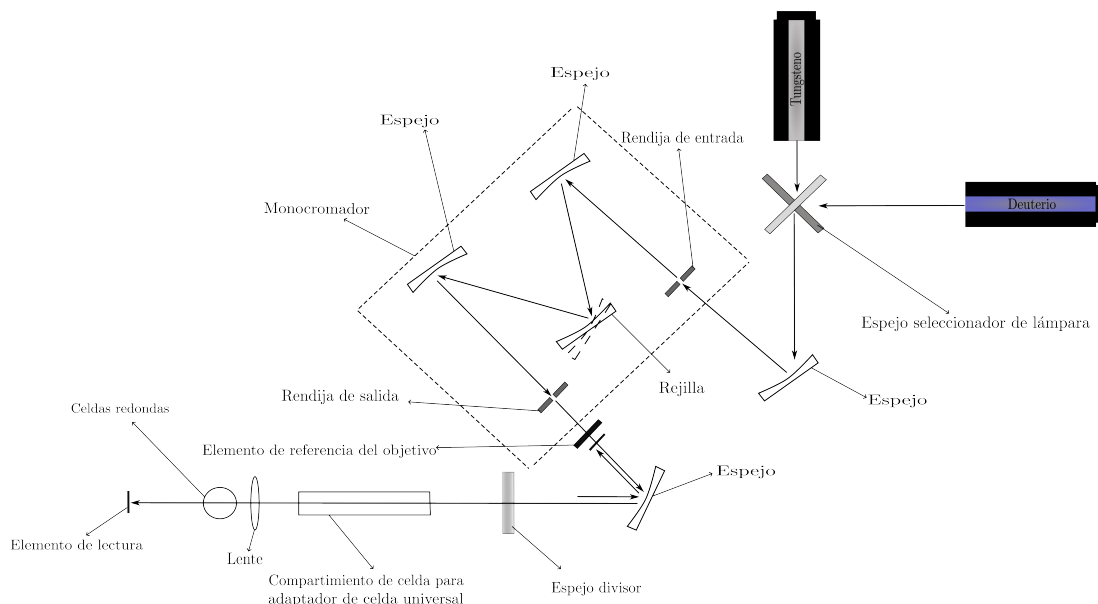


Figura 7. Sistema óptico del espectrofotómetro DR 6000. Cuenta con una lámpara de Deuterio y una de Tungsteno; camino óptico es típico, utilizando un monocromador para aumentar la precisión en la longitud de onda utilizada. Además tiene un compartimento de celda donde se pueden almacenar las muestras. Imagen adaptada de Hach (2021).

longitudes de onda, para el cual el espectrofotómetro identificará, aparte de los valores de absorbancia, sus picos y valles.

2.3. Fotocatálisis

En el proceso de fotocatálisis, el haz transfiere energía a los electrones de las moléculas, quienes, a causa del aumento de energía, pasarán de la banda de valencia a la banda de conducción. De esta manera, se producen pares electrón (e^-), en la banda de conducción; y huecos (h^+), en la banda de valencia, llamados excitones. Una vez hayan sido generados los pares (e^-)-(h^+) en las moléculas de TiO_2 , estas harán un proceso de oxidación y reducción que, para el caso de algunas sustancias contaminantes inorgánicas, podrán ser detoxificadas Nevárez-Martínez et al.

(2017). Es decir, podrán ser convertidos en otras moléculas no tóxicas. Por su parte, el TiO_2 es una molécula considerada biocompatible por ser no tóxica y resistente a la corrosión. Debido a estas características es muy utilizada en la descontaminación de aguas o de aire.

Por otro lado, el TiO_2 cuenta con una brecha de banda prohibida que está entre los 3 [eV] y 3.2 [eV] para sus diferentes formas cristalográficas como el rutilo, la anatasa y la brookita Nevárez-Martínez et al. (2017). Por lo que, para crear una fotoexcitación y producir pares $(e^-)-(h^+)$ es necesario incidir fotones con longitud de onda menor a 390 [nm]. Sin embargo existen estrategias de dopaje en el TiO_2 con diferentes elementos para hacer más angosta su banda prohibida, la cual podrá absorber energía en el espectro visible de la radiación electromagnética (Medina, 2014; Gutierrez, 2022).

También se ha visto Górska et al. (2009) que al dopar el Dióxido de Titanio con Carbono, se muestra una alta efectividad del fotocatalizador resultante al momento de irradiarlo con luz visible para disminuir la cantidad de fenol en el agua. Se ha estudiado el dopaje del TiO_2 con más de un elemento. Este proceso se conoce como *codopaje*, el cual ha arrojado resultados favorables en cuanto al tiempo de vida de los pares $(e^-)-(h^+)$, lo que indica un mayor tiempo de oxidación entre la molécula y el fotocatalizador. Así mismo, se ha logrado disminuir la banda prohibida para que puedan absorber luz visible y UV (Basavarajappa et al., 2020; Stengl et al., 2009).

Estudios realizados por Zeeshan et al. (2021a) muestran reducciones considerables de nitritos y nitratos en el agua a partir de diferentes catalizadores, tales como el Dióxido de Titanio o Trióxido de Wolframio. Las reducciones en las concentraciones de contaminantes fueron hechas en diferentes longitudes de onda sin MAO.

Es posible reducir los nitratos en moléculas de nitrógeno, N_2 , nitrito y amonio, NH_4^+ , cuando está en presencia de agua (Silva et al., 2018; Zeeshan et al., 2021b). También se ha encontrado reducción del nitrito en radicales de hidroxilo, $HO\cdot$ (una molécula muy importante en la atmósfera) y en óxido nítrico, $NO\cdot$, ambos en forma gaseosa cuando este se irradia con luz ultravioleta (Treinin and Hayon, 1970; Bilski et al., 1992).

3. Generación y detección de la carga topológica del haz MAO

3.1. Generación de vórtices ópticos

El método que se utilizará para generar haces MAO consiste en incidir haces sobre un holograma tenedor (Arboleda, 2012; Mendoza and Torres, 2019) que se construye mediante la interferencia de dos haces. El primero, llamado haz de referencia, típicamente como el de la figura 2 con $\ell = 0$ y el segundo, el haz MAO deseado. Una vez producido el holograma, se puede hacer incidir haces de referencia y así cuando la onda sea transmitida por el holograma se generará un haz MAO.

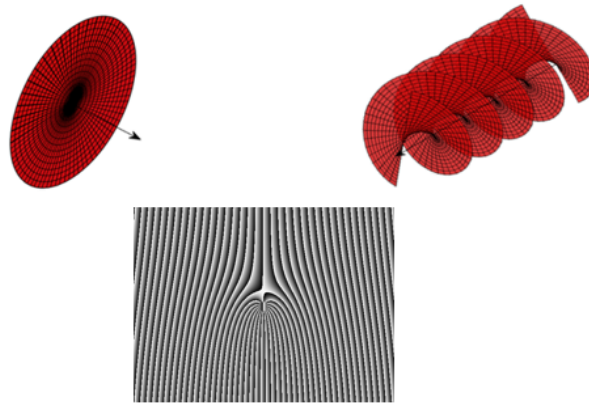


Figura 8. Holograma tipo *fork* producido por la interferencia de un haz de referencia y otro haz MAO. Imagen adaptada de: Arboleda (2012)

Los hologramas tipo tenedor se pueden generar computacionalmente mediante un modulador espacial de luz con el que se puede obtener variedad de haces con distinta carga topológica en función del número de dientes del tenedor. El modulador espacial de luz está hecho con matrices

de cristal líquido. Este tiene un índice de refracción variable y controlable, lo que puede cambiar las propiedades de la onda incidente, como su amplitud, su fase o las dos. Esto hace al modulador espacial altamente efectivo respecto a los demás métodos para la generación de vórtices ópticos, como las máscaras espirales de fase (Leach et al., 2003; Turnbull et al., 2003) o los conversores astigmáticos (Beijersbergen et al., 1993; Allen and Padgett, 2002). Para la máscara espiral de fase, se tendrían que utilizar distintos tipos de máscaras para poder variar su grosor y en consecuencia la fase del haz de salida Acevedo and Torres (2012).

El modulador espacial que se utilizó en este trabajo de grado es el *LETO Phase Only Spatial Light Modulator (Reflective)* el cual está hecho con cristales líquidos depositados sobre Silicio, *LCOS*, por sus siglas en inglés. A continuación se describen las características técnicas:

LETO Modulador espacial de luz - Características de micropantalla	
Tipo de pantalla	LCOS Reflectante (Solo Fase)
Resolución	1920×1080
Separación entre píxeles	6.4 μm
Área activa/Diagonal	12.5×7.1mm (0.55" Diagonal)
Niveles de fase	8 Bit (256 niveles de gris)
Formatos de entrada	HDMI - HDTV
Frecuencia de cuadros de entrada	60 Hz

Tabla 2
Especificaciones del modulador espacial de luz. Fuente: Holoeye (2014)

La estructura de cristal líquido del dispositivo es de tipo birrefringente, por lo que en un estado inicial las moléculas de Silicio estarán orientadas en un misma dirección. Cuando se aplica una diferencia de potencial a la estructura, las moléculas cambiarán de dirección, variando a su vez el índice de refracción; y al incidir un haz, recorrerá un camino óptico que estará determinado

por los índices de refracción. Este camino óptico dará lugar a la modificación de la fase de la onda reflejada. Por otro lado, las longitudes de onda que permite utilizar el dispositivo varían desde los 405 hasta los 1100 [nm].

Estos dispositivos cuentan con un *software* llamado *HOLOEYE Spatial Light Modulator Pattern Generator* con el cual se pueden realizar diversas aplicaciones, como lentes, hologramas, rejillas Holoeye (2014). Dicho *software* es posible utilizarlo en diversos lenguajes de programación como Python, Java o en aplicaciones como Matlab.

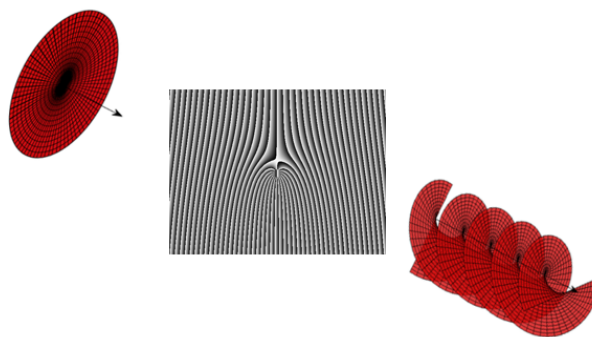


Figura 9. Producción de vórtices ópticos a partir de un holograma tipo *fork*. Imagen adaptada de: Arboleda (2012)

En la figura 9 se representa la producción del vórtice óptico a partir de un holograma generado por la matriz de cristal líquido del modulador espacial de luz.

Cuando se generan los haces con MAO se debe tener la certeza de que el *software* está funcionando correctamente y se están generando los haces con carga topológica indicada en el programa. Para verificar su carga existen métodos experimentales, tales como, interferometría, tratamiento digital de imágenes o difracción por aberturas triangulares (Mendoza and Torres, 2019; Díaz, 2012; Acevedo et al., 2015), este último se explicará más adelante.

3.1.1. Software. El *Pattern Generator* es el *software* para utilizar el *Spatial Light Modulator* (SLM), el cual es proporcionado por Holoeye al momento de adquirir el equipo. Cuenta con una interfaz sencilla de utilizar, en la que se encuentra una barra de herramientas. Entre estas barras se encuentra *File* que se puede utilizar para cargar mandos de fase para los píxeles de la matriz de cristal líquido, desde archivos de imágenes, como *JPG* o *PNG*. En la figura 10b se muestran los mandos principales del aplicativo. Los archivos de imágenes son leídos por el programa, que varía los valores de potencial en cada uno de sus píxeles para generar la imagen de fase requerida por el usuario. Las imágenes de fase pueden ser creadas en programas como Matlab.

LUT es otra aplicación generada por Holoeye que permite variar el potencial de los píxeles de la matriz de cristal líquido. En ella se pueden elegir los valores manualmente o con opciones que varían de acuerdo a la longitud de onda del haz utilizado. Esto para obtener una mayor reflectancia en la matriz. Las opciones automáticas varían desde lineal, R (red), G (green), y B (blue). Estas opciones se pueden elegir a conveniencia, de acuerdo a los haces incidentes al SLM.

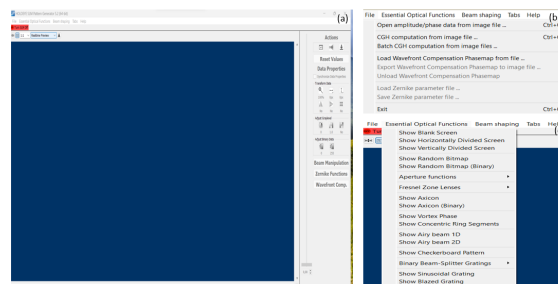


Figura 10. Interfaz gráfica para hacer uso del SLM. (a) Interfaz completa del *software*, (b) Opciones para agregar archivos de imagen y (c) Funciones esenciales generadas por el programa.

La figura 10c muestra las funciones que se generan propiamente desde el programa. Entre ellas destaca la opción "Show Blank Screen". Con esta se puede generar una ventana de grises,

que varían desde 0 hasta el número proporcionado por el usuario, con un máximo de 8 *bits*, o 255. Esta opción puede ser utilizada para medir la reflectancia de la matriz en cada uno de los niveles de gris.

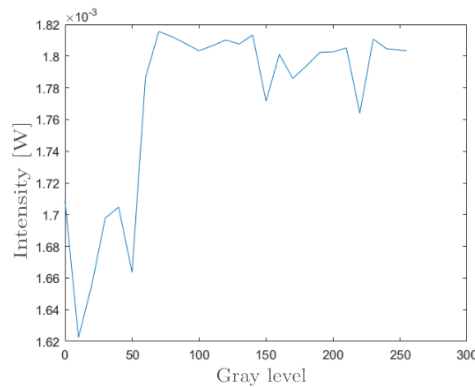


Figura 11. Intensidad reflejada de la matriz de cristal líquido al proyectar en ella los niveles de gris.

La reflectancia de la matriz fue calculada a partir de la opción lineal, con un haz incidente de 632,8 [nm] de longitud de onda y 10 [mW] de potencia. En la figura 11 es posible observar los resultados experimentales para la reflectancia, variando los niveles de gris desde 1 hasta 255 con paso de 10. La intensidad reflejada, según el manual del SLM (Holoeye, 2014) es del 75%. Sin embargo, no se observan valores cercanos a 7,5 [mW] debido al montaje utilizado (figura 13) que contiene elementos ópticos (como el divisor de haz) que le restan potencia al láser. El comportamiento obtenido de la reflectancia con cada uno de los valores de grises es el esperado, ya que puede notarse que se mantiene relativamente constante entre dos valores, 1,62 y 1,82 [mW]. Para las mediciones de potencia se utiliza un detector ASSY modelo 918D-SL-OD3 de la corporación Newport. Dicho detector, es conectado a un medidor de potencia de la misma compañía, *Power*

Meter 1918-C, que arroja valores medios a los detectados.

Por otro lado, es posible generar los vórtices ópticos con la opción que se muestra en la misma pestaña de la imagen 10c. Seleccionando Show Vortex Phase, se genera una máscara de fase con los valores de radio del vórtice y carga topológica elegidos por el usuario.

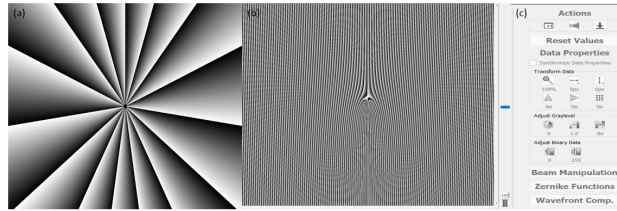


Figura 12. De izquierda a derecha, en (a), se encuentra la máscara de fase generada por el programa. En (b) el Holograma tipo *fork* producido por la superposición de la máscara de fase con una rejilla Blazed. Y en (c) una ventana de manipulación del haz y niveles de gris del patrón de fase.

En la figura 12a se muestra una máscara de fase correspondiente a $R=10$ y $\ell=15$. Posterior a esto, se hace una interferencia con una rejilla tipo Blazed que puede ser generada en el apartado *Beam Manipulation*. El *Software* arrojará un deslizador en el que se podrá escoger el ángulo de interferencia 12b. Esto se traducirá en una separación de los órdenes de difracción de los vórtices ópticos. De esta manera se puede filtrar uno de los órdenes de difracción por medio de un diafragma para su posterior utilización. Al elegir la opción R en el LUT, el primer orden de difracción tendrá mayor intensidad, alcanzando un 85 % de la del haz incidente.

3.1.2. Generación experimental.. Para la generación experimental de los vórtices ópticos, se utiliza el montaje presentado en la figura 13. Se muestra un láser de 632,8 [nm] de longitud de onda y 10 [mW] de potencia. Posteriormente, se emplea un rotador de polarización. Esto se utiliza debido a que la matriz de cristal líquido es más efectiva cuando el haz incidente

Lleva polarización lineal horizontal. Luego, se hace uso de un filtrado espacial para la longitud de onda seleccionada. Posterior al filtrado espacial, se monta una lente biconvexa de focal 175 mm ; dicha lente se debe cambiar para cada longitud de onda empleada. Para seleccionar la focal de la lente, se debe tener en cuenta la medida de la horizontal de la matriz de cristal líquido, es decir, $1,44\text{ [mm]}$ para que la matriz quede totalmente iluminada, pero a su vez, no se pierda intensidad del haz. Para poder reflejar en una dirección diferente a la del camino inicial del haz, se utiliza un cubo divisor de haz y se trabaja con el transmitido a través del cubo. Una vez el haz se haya reflejado por el SLM, se verán órdenes de difracción debido al holograma blazed optimizado. Por esto, se hace uso de un diafragma empleado para observar el primer orden de difracción. El resultado se podrá detectar con una cámara CMOS que estará conectada vía USB a un computador.

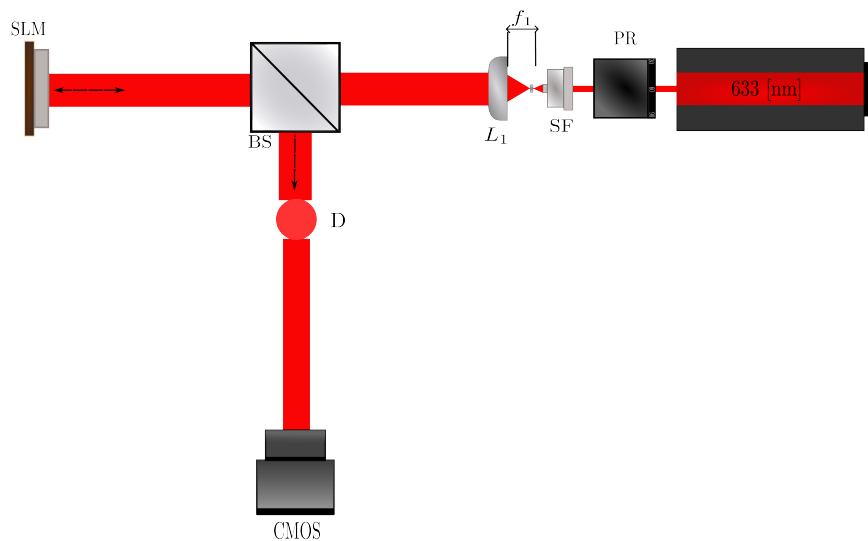


Figura 13. Montaje experimental para la generación y observación de haces MAO.

Posterior a la calibración del montaje, se genera un holograma tipo *fork*, como el de la figura 12, en el *software* del modulador espacial de luz. Este holograma se proyectará instantáneamente

en los píxeles de la matriz de cristal líquido, tal que, al reflejarse el haz, se producirá en este el desfase para obtener el vórtice con la carga topológica y el radio seleccionados.

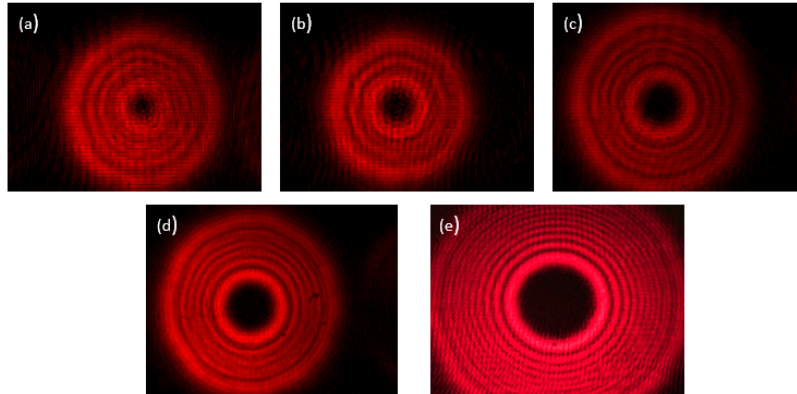


Figura 14. Resultados experimentales de generación de haces MAO, con $\ell = 1, 2, 3, 5$ y 10 respectivamente. Se observa cómo al aumentar la carga topológica, aumenta a su vez el tamaño del anillo central.

Para generar haces con carga topológica $-l$, es necesario utilizar una máscara de fase diferente a la que se programa por defecto en el *software*. Esto es, generando los hologramas *fork* en un programa externo, como Matlab, y cargarlos en el *software* como una imagen.

3.1.3. Difracción por una abertura triangular.. Para comprobar que el haz que se está viendo en la figura 14 efectivamente es un haz con Momento Angular Orbital, se hace difractar el haz por una abertura triangular equilátera para observar su difracción de Fraunhofer, en la que, en el campo lejano, se observan puntos brillantes o *spots* que toman forma triangular. El montaje de la figura 15 es el mismo montaje anterior añadiendo la abertura triangular y una lente de focal 100 [mm]. El uso de la lente se hace para aumentar el tamaño de los *spots* y observar con buena calidad en la cámara CMOS.

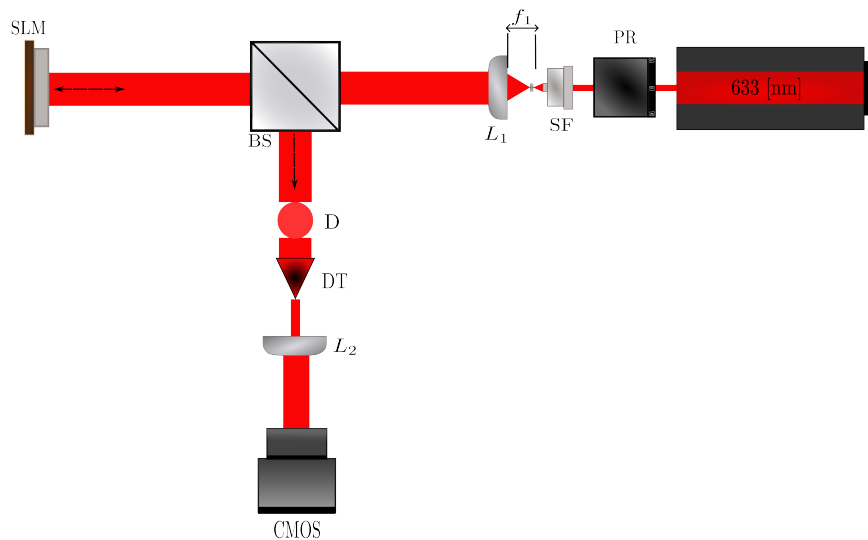


Figura 15. Montaje experimental para la difracción a través de una abertura triangular a partir de los haces MAO.

En la figura 16 se aprecia que el número de *spots* aumenta en la medida que aumenta la carga

topológica, la cual corresponde al número de *spots* de uno de los lados extremos del triángulo - 1. Para valores altos de carga topológica el radio de la parte oscura central es mayor, por lo que al hacer difractar el haz por la abertura triangular es mucho más complejo observar el efecto en la cámara. Esto debido a que atraviesa menos cantidad de luz a través de la abertura y a su vez los *spots* son mucho más pequeños y tienen menor distancia entre ellos. También es posible generar vórtices ópticos con carga topológica $-\ell$, cuyo patrón de difracción será similar con una rotación de 180 grados Acevedo et al. (2015). También es posible mejorar el reconocimiento del modo del haz utilizando la difracción por una abertura pentagonal C. Acevedo (2017).

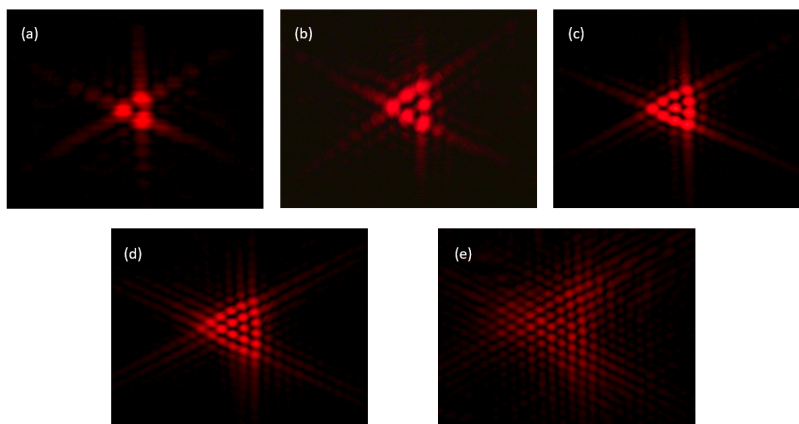


Figura 16. Patrones de difracción del haz MAO, correspondientes a $\ell = 1, 2, 3, 5$ y 10 respectivamente.

4. Preliminares

Para las primeras pruebas experimentales se prepararon las muestras con $2 \pm 0,03 \text{ NO}_3^- [\text{mg}/\text{L}]$ de nitrato y $0,1 \pm 0,03 \text{ NO}_2^- [\text{mg}/\text{L}]$ de nitrito, mezcladas con agua destilada, por lo que inicialmente no contenían ningún otro compuesto químico. Fueron divididas en 4 envases de plástico de $250 [\text{mL}]$ cada una, es decir, 4 de NO_3^- y 4 de NO_2^- . Debido a que el nitrito y nitrato elegidos

son líquidos solubles en agua, la mezcla se torna homogénea e incolora, y los envases tendrán la misma cantidad de reactivo. Se escogió el plástico como recipiente de almacenamiento para que los reactivos no tuvieran procesos químicos con el mismo.

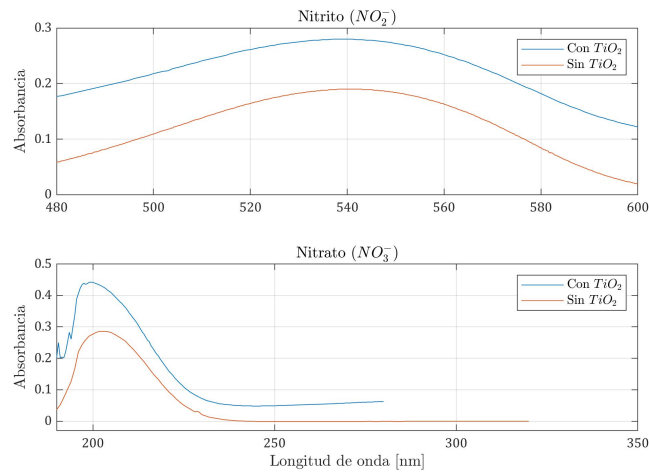


Figura 17. Espectros de absorbancia del nitrito (superior) y nitrato (inferior). Las muestras cuentan con una concentración catalizador (TiO_2) 11,8mg y 12,5mg respectivamente. El catalizador aumenta los niveles de absorbancia a los dos reactivos, es decir, que absorbe en la región en la que se analizan las muestras.

A cada recipiente se le agregó una cantidad similar de catalizador, TiO_2 . Las muestras de referencia en la figura 17 no fueron irradiadas, a diferencia de las restantes, las cuales se mencionan en las páginas siguientes, que fueron irradiadas con un haz de longitud de onda de 632,8 [nm] y con diferentes cargas topológicas. Se puede notar en la figura que el espectro con catalizador tiene mayor absorbancia que su par sin catalizador, para el mismo reactivo. Además, también aumenta el valor de cero absorbancia en el espectro del nitrato. Esto se debe a que el catalizador absorbe en las longitudes de onda en las que se está analizando la muestra.

Por otro lado, para el nitrato hay un corrimiento de 1 [nm] del valor máximo de absorbancia y se observa que se generan picos en la parte inicial del espectro; dichos picos adicionales serán importantes al momento de realizar la comparación con las muestras irradiadas. Haciendo uso del espectrofotómetro también es posible obtener el valor de concentración de la muestra; este toma un valor de absorbancia en 220 [nm] de longitud de onda y utilizando la ley Bouguer-Lambert-Beer calcula su concentración Baird et al. (2017). Cuando hay sustancias orgánicas presentes en la muestra, se toma el valor de absorbancia en 275 [nm] y se le calcula la concentración en dicho valor. Esto debido a que el nitrato no absorbe radiación en 275 [nm]. El resultado de la concentración del nitrato en la muestra, será entonces de restarle la concentración en 220 [nm], la hallada en 275 [nm]. Comúnmente se utiliza una curva de calibración, que se explicará en detalle más adelante.

Debido a que los espectros de la figura 17 serán usados para comparar con las muestras expuestas a radiación, se optó por medir la concentración que arroja el espectrofotómetro para los espectros con catalizador, siendo estos $0,101 \pm 0,003$ [mg/L] y $2,030 \pm 0,005$ [mg/L] para el nitrito y nitrato respectivamente.

El proceso para calcular la absorbancia para los nitritos es diferente, debido a que para estos reactivos se debe crear una reacción color, de tal manera que la mezcla final a estudiar, será un líquido rosado, a cuyo espectro se le calculará la concentración utilizando el punto de absorbancia en los 543 [nm].

4.0.1. Curvas de calibración. Para conocer la concentración del reactivo a partir de su espectro de absorción, es necesario realizar una curva de calibración, que consiste en graficar, a una misma longitud de onda, valores de absorbancia vs concentración de muestras previamente conocidas. El espectrofotómetro tiene curvas de calibración para los nitritos y nitratos, la cual fue tomada como referencia.

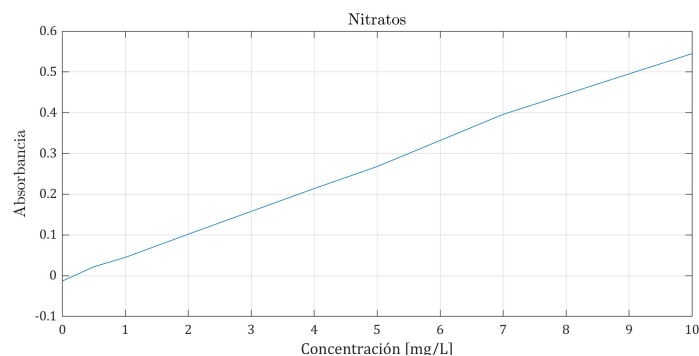


Figura 18. Curva de calibración para los nitratos. Cada valor de absorbancia fue tomada a una longitud de onda de 220 [nm] y la ecuación de la recta es $A = 0,056c - 0,0097$ y cuenta con un coeficiente de determinación o correlación, $R^2 = 0,999$. El valor de la longitud de onda se selecciona teniendo en cuenta el método estándar internacional Baird et al. (2017).

Las curvas de calibración funcionan de tal manera que, se selecciona un valor de absorbancia del espectro de la muestra (en 220 [nm] para los nitratos) y dicho valor se grafica en la curva de calibración para conocer su concentración. Esto será útil para conocer la cantidad de reactivo en las muestras estudiadas. En este caso, debido a que las muestras contienen catalizador, y posiblemente otros compuestos producidos por la fotocatalisis, este valor será una aproximación. Esto se debe a que, si los compuestos presentes absorben luz en el mismo rango de longitudes de onda en la que absorben los nitritos y nitratos, habrá una superposición en las absorbancias, por lo que el valor será mayor al valor real. Sin embargo, para mitigar la inexactitud se tomará, con la curva de

calibración, el valor de concentración de la muestra sin catalizador en 17 y este valor se le restará al valor de concentración de la curva de referencia que contiene catalizador. De esta manera se puede conocer la cantidad de absorbancia que genera solamente la presencia del Dióxido de Titánio. Dicha cantidad, que tiene un valor de $2,28 \pm 0,005$ [mg/L], será restada a todas las demás curvas experimentales para así poder hallar su concentración. Este valor también será una aproximación debido a los demás compuestos presentes correspondientes a fotocátalisis, pero será un valor más preciso.

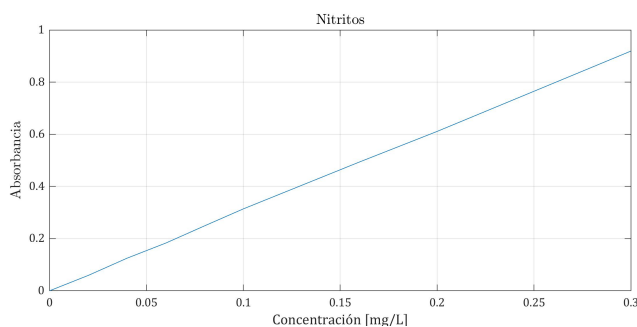


Figura 19. Curva de calibración para los nitritos. En este caso, cada valor de absorbancia se toma a una longitud de onda de 543 [nm] y la ecuación de la curva se calcula en $A = 3,063c + 0,0015$, con un coeficiente de correlación de 0,9991. El valor de la longitud de onda se debe al método estándar internacional Baird et al. (2017).

Para los nitritos, la curva sin catalizador en 17 contiene una concentración de $0,08 \pm 0,003$ [mg/L] y la curva con catalizador, en la misma figura, contiene una concentración de $0,101 \pm 0,003$ [mg/L], esto tomado a una longitud de onda de 543 [nm]. Debido al catalizador, se genera un aumento de $0,021 \pm 0,003$ [mg/L] de concentración, por lo que este valor también será restado a los experimentos que se expondrán en el siguiente capítulo.

4.0.2. Agitación de los reactivos. Para la experimentación se optó por utilizar un agitador magnético en el momento de irradiación de las muestras, con el fin de mezclar de una

manera reproducible los reactivos de estudio con el catalizador. Debido a que el TiO_2 es un sólido, no se generará una mezcla homogénea sino que estará disperso en el líquido, por lo que, después de un determinado tiempo, el catalizador se precepitará al fondo del recipiente. Para evitar la precipitación, y conseguir una mejor mezcla, mientras se irradia la muestra se implementó el mini agitador magnético HI 190M-1 de la empresa Hanna Instruments. Cuenta con un rango de frecuencias desde 100 rpm hasta 1000 rpm. También se quiso estudiar si el parámetro de la frecuencia de agitación afecta en la fotocatalisis. Para esto se hizo 4 mediciones de espectro de nitrato irradiado con la misma carga topológica $\ell = 50$, pero variando la frecuencia de agitación, de 100, 200, 400 y 1000 rpm. Los resultados se muestran a continuación:

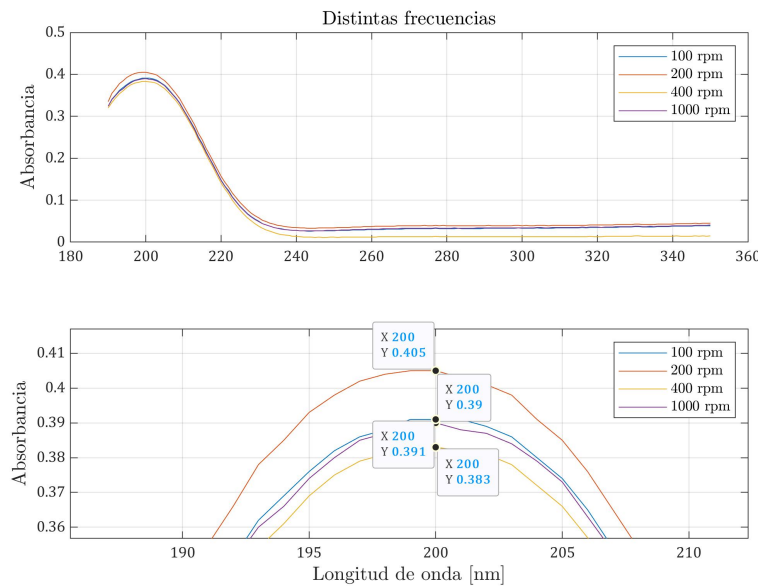


Figura 20. Espectros de absorbancia del nitrato variando la frecuencia de agitación de la muestra. Destacan las diferencias en los 200 rpm y los 400 rpm, donde posiblemente sea más factible el uso de estas frecuencias para los experimentos.

Las muestras fueron irradiadas con la misma longitud de onda, 632,8 [nm], y bajo el mismo

tiempo de irradiación, 15 minutos, la cantidad de nitrato que contienen es la misma, puesto que se realizó una mezcla de 2 [mg] de nitrato en 1 litro de agua, es decir, 2 [mg/L]. Al comparar los datos, se observa una clara diferencia entre los picos de absorbancia de los espectros, por lo que se podría concluir que la frecuencia de 400 rpm ayuda a mejorar al proceso. Esto puede deberse a que la frecuencia está en un punto medio, y sucede que cuando la frecuencia es muy alta, se genera un remolino en la parte superior, por lo que el catalizador se concentra más en las regiones cercanas al remolino. Y para que se aproveche mejor el catalizador, debe estar igualmente distribuido por toda la región del recipiente. El caso contrario, a frecuencias muy bajas, como la de 100 rpm, no se mezcla lo suficientemente bien el catalizador con el reactivo. Se eligió las anteriores frecuencias debido a la demarcación que contenía el agitador magnético en su perilla.

Con el fin de constatar que las diferencias entre los espectros en la figura 20, y los demás espectros de estudio, se debe a procesos fotocatalíticos y no a la precisión del espectrofotómetro, se quiso saber el error de precisión que este introduce en cada toma. Se preparó un nuevo experimento en el que se toma una misma muestra y se analiza su espectro 6 veces; a las 6 curvas se le calcula el promedio y su desviación estándar.

La desviación estándar que se toma en la curva corresponde a la del punto máximo, y tiene un valor de $\pm 0,015$. Se toma el máximo debido a que es el valor característico que se usa para comparar las muestras. La desviación estándar se toma como parámetro de discernimiento, si la diferencia entre una curva irradiada y la curva de referencia es 3 veces mayor a la desviación estándar calculada, entonces se puede concluir que la diferencia entre espectros es producida por

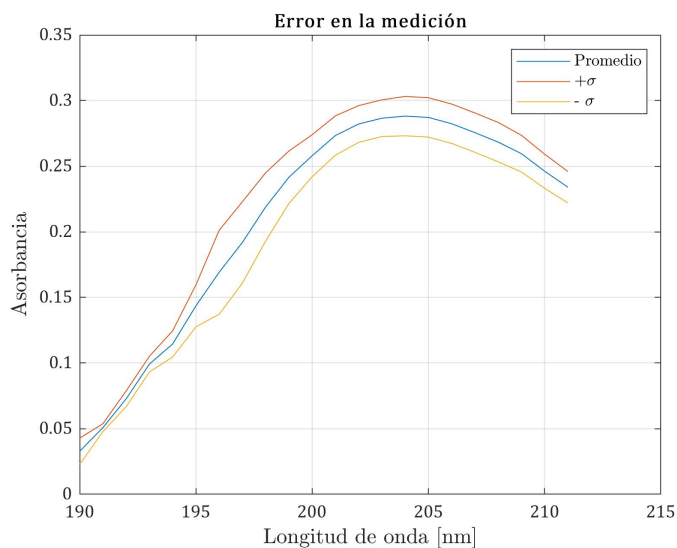


Figura 21. Curva promedio y desviación estándar. Se utilizará la desviación estándar como criterio para poder concluir si las diferencias entre los espectros son debidas a fotocatalisis.

los parámetros que se manipulan (como la carga topológica) en los experimentos, y no del aparato de medición. Debido a esto, en la gráfica 20 se puede concluir que el valor de la frecuencia de agitación no es relevante, debido a que la diferencia de los puntos máximos entre las curvas más lejanas, 200 rpm y 400 rpm, es de 0,022 lo cual es un valor menor a 0,045, 3 veces la desviación estándar. Sin embargo, es importante elegir y reportar el valor de frecuencia escogido para la reproducibilidad de los experimentos.

4.0.3. Catalizador. Con ayuda del Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, se realizó el espectro DRX del catalizador, con el fin de conocer su pureza y también su cristalinidad.

Los resultados arrojaron que el catalizador pertenece en un 97,94% a la fase cristalina Anatasa y al Rutilo en un 2,06%. En la figura 22 es posible apreciar el espectro DRX, en el

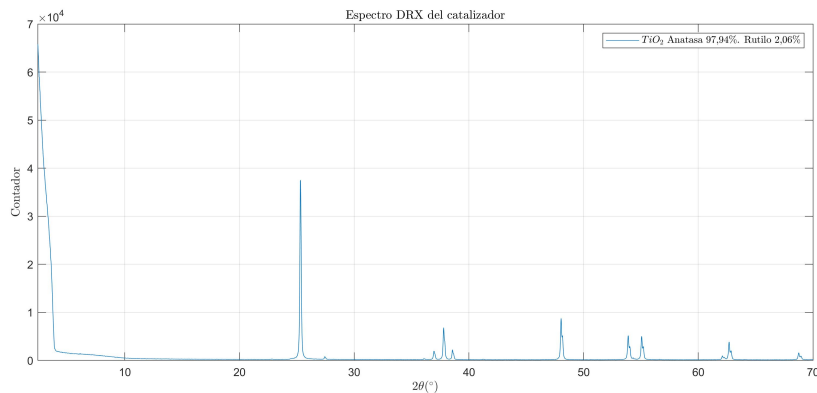


Figura 22. Espectro DRX del catalizador utilizado en los experimentos. Muestra un 97,94 % de su fase cristalina Anatasa y 2,06 % de Rutilo.

que se identifican sus fases cristalinas. Sin embargo, entre la región entre 0 y 10, se observa una línea extraña, que pertenece a un material (o muchos materiales) amorfos, por lo que la técnica de Rayos X no es concluyente con lo que se observa en esa región. Para poder conocer qué es ese compuesto, es posible realizar otras técnicas, así que se procedió a realizar fluorescencia de Rayos X en el mismo laboratorio. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Los resultados de la técnica de fluorescencia de Rayos X arrojaron la pureza de la muestra, es decir, que el catalizador utilizado es un 89,56 % de TiO_2 , lo cual es un porcentaje muy aceptable. Los demás compuestos encontrados están presentes en porcentajes muy pequeños, y se deben tanto a impurezas de la muestra como a posible contaminación por la que pasó en sus manipulaciones. Sin embargo, estos componentes que aparecen en menor porcentaje, no representan ningún inconveniente al momento de realizar las pruebas, debido a que no son fotoactivos. Para esta técnica se utilizó una cantidad de 7 gramos del catalizador, lo cual era la cantidad máxima con la que se disponía, y además, el compuesto no fue contaminado para realizar su espectro ni determinar sus

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN
Ti	53,69 %	TiO_2	89,56 %
K	0,22 %	K_2O	0,27 %
p	0,08 %	P_2O_5	0,17 %
Nb	0,06 %	Nb_2O_5	0,09 %
Si	0,04 %	SiO_2	0,08 %
S	0,03 %	SO_3	0,08 %
Al	0,02 %	Al_2O_3	0,04 %
Ca	0,02 %	CaO	0,03 %
Sb	0,02 %	Sb_2O_3	0,02 %
Zr	0,02 %	ZrO_2	0,02 %
As	0,01 %	As_2O_3	0,02 %
Fe	0,01 %	Fe_2O_3	0,02 %
		CHO	3,91 %
Elementos minoritarios			
ELEMENTO	CONCENTRACIÓN	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN
Zn	39 PPM	ZnO	48 PPM
Cu	37 PPM	CuO	46 PPM

Tabla 3

Resultados de la técnica fluorescencia de Rayos X de la muestra de catalizador. Se observa que la muestra es pura en un 89,56 %.

concentraciones.

5. Resultados

5.1. Resultados espectrales de los Nitritos

De las 4 muestras de nitrito iniciales se escogió arbitrariamente 2 para aplicarles el estudio fotocatalítico, mientras que las otras dos fueron tomadas de referencia para medir sus niveles de nitritos y compararlas con las muestras irradiadas (figura 17), esto para tener un valor estimado de los niveles de decantación. Debido a que todos los espectros contienen catalizador, solo se utilizará el espectro de referencia con catalizador de la figura 17. Es necesario recordar que las muestras, al ser divididas de una mezcla homogénea, contienen aproximadamente la misma cantidad de reactivo, es decir, $0,1 \pm 0,003$ [mg/L] de nitrito. Por otro lado, se utilizó, en todos los experimentos, un haz de $632,8$ [nm] de longitud de onda con potencia de $0,7$ [mW] y una frecuencia de 400 rpm

del agitador magnético.

Muestra	NO_2^- [mg/L]	TiO_2 [mg/L]
1: Referencia	$0,101 \pm 0,003$	$11,800 \pm 0,001$
2: $\ell=10$	$0,108 \pm 0,003$	$10,700 \pm 0,001$
3: $\ell=50$	$0,100 \pm 0,003$	$12,500 \pm 0,001$

Tabla 4

Cantidades de nitrito y catalizador presentes en las muestras.

La muestra de referencia no fue comparada con ninguna otra en términos de sus niveles de nitritos, pero sí lo fueron las dos muestras restantes, que fueron irradiadas con carga topológica de $\ell = 10$ y $\ell = 50$. Se escogió la carga topológica $\ell = 50$ debido a que es el valor máximo que produce la matriz de cristal líquido utilizada para los experimentos.

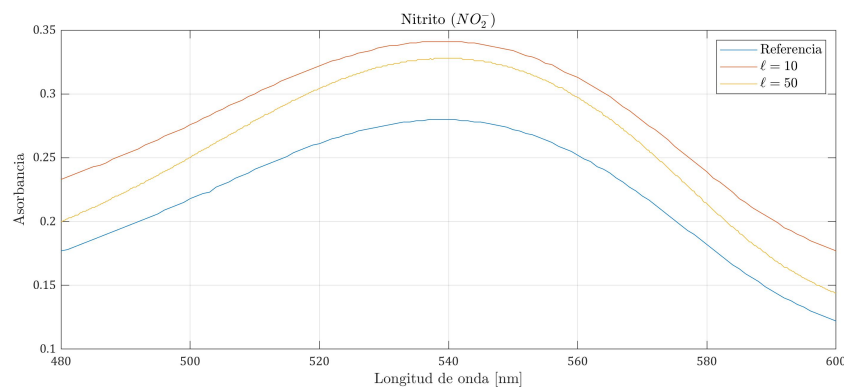


Figura 23. Espectros de absorción del nitrito de referencia, la muestra irradiada con $\ell = 10$ y con $\ell = 50$. Se evidencia un aumento en los valores de absorción y un cambio en la forma de la curva.

Ambas muestras fueron irradiadas durante el mismo tiempo, 15 minutos. Y sus cambios se podrían atribuir simplemente a la diferencia de catalizador en las muestras, sin embargo, esta diferencia de máximo $1,8 \pm 0,001$ [mg] de Dióxido de Titánio es poco considerable para afectar a la diferencia entre los espectros. Por otro lado, es importante recordar que la dependencia de

la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de reactivo en la muestra, por la ecuación (24).

Comparando la muestra irradiada con carga topológica de $\ell = 10$ con la referencia, se puede notar en la tabla que la muestra irradiada tiene valores similares de nitritos, y en la figura 23 su espectro tiene valores mayores de absorbancia. La diferencia entre los puntos máximos de los espectros de esta muestra con su referencia, es mayor al valor de discernimiento, por lo que los valores altos de absorbancia se considera que son debidos a procesos fotocatalíticos.

Para la prueba experimental de irradiación con carga topológica $\ell = 50$, se muestra un valor igual de nitritos, y a su vez, su espectro contiene valores de absorbancia mayores. Aquí, la diferencia entre el pico de ambos espectros es de $0,048 \pm 0,003$ lo cual es más de 3 veces mayor que la desviación estándar calculada para el error introducido por el espectrofotómetro, calculada en la figura 21, por lo que la diferencia entre los espectros es relevante.

La forma en la que cambia el espectro también es un aspecto importante a tener en cuenta. En el caso de la referencia y la curva con carga topológica $\ell = 10$ es similar, tanto en su máximo como en sus extremos, por lo que, no se descarta que para esta muestra no haya o haya poca cantidad de compuestos catalizados. Caso contrario para el espectro de la muestra irradiada con $\ell = 50$, en la que se puede apreciar, de izquierda a derecha, un crecimiento hasta su máximo diferente a la referencia, y también, un decrecimiento mayor desde su máximo en $540 [nm]$ hasta los 600

[nm]. Estos cambios se le atribuyen a las absorbancias de nuevos compuestos químicos que surgen a partir de la fotocatalisis. Para estos casos, es posible calcular el coeficiente de correlación cruzada de los espectros, el resultado determinará qué tan correlacionadas están. Tanto los coeficientes, como el análisis de la correlación, se deja expresado en los anexos.

Con el fin de parametrizar cuáles cargas topológicas producen un mejor proceso fotocatalítico, se decidió realizar más experimentos. Esta vez comparando la referencia con muestras irradiadas con cargas topológicas de $\ell = 0$, $\ell = 20$ y $\ell = 40$. La carga topológica cero es un haz gaussiano, y para su producción se representó en la matriz de cristal líquido una pantalla con niveles de gris de 255, es decir, pantalla de blancos, por lo que la matriz actúa como un espejo. Los valores de nitritos y catalizador arrojaron los siguientes resultados:

Muestra	NO_2^- [mg/L]	TiO_2 [mg/L]
1: $\ell=0$	$0,101 \pm 0,003$	$11,6 \pm 0,001$
2: $\ell=20$	$0,104 \pm 0,003$	$11,2 \pm 0,001$
3: $\ell=40$	$0,111 \pm 0,003$	$12,9 \pm 0,001$

Tabla 5

Cantidades de nitrito y catalizador presentes en las muestras.

El resultado experimental que se esperaría para la prueba con irradiación de $\ell = 0$ es que no produzca fotocatalisis, debido a que el catalizador absorbe en el rango de los 390 [nm] y al no tener carga topológica en el haz, solo habría una energía asociada a los 632,8 [nm]. Para los demás experimentos con cargas topológicas se esperarían resultados diferentes. Estos se muestran a continuación:

En la figura 24 se muestran los resultados esperados para el haz con carga topológica $\ell=0$ el

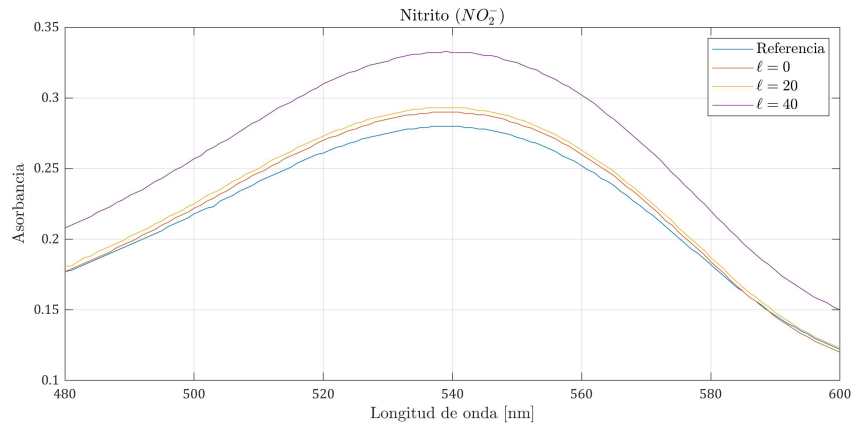


Figura 24. Resultados experimentales de los espectros de absorbancia del nitrato de referencia y las muestras irradiadas con $\ell = 0$, $\ell = 20$, $\ell = 40$. Los resultados muestran favorabilidad al irradiar con $\ell = 40$ y $\ell = 20$, así como una diferencia entre estos dos. La muestra irradiada con $\ell = 0$ es similar a la referencia, lo cual es congruente y esperado.

cual se considera que no cambia debido a que la diferencia entre este y el espectro de referencia es de 0,010 abs, menor que el parámetro de discernimiento que se está utilizando (0,045). Algo similar ocurre para el haz irradiado con carga topológica $\ell = 20$, que tiene una diferencia con respecto a la curva de referencia de 0,013. Estas diferencias se atribuyen al margen de error de medición del espectrofotómetro. En cuanto a su forma, se evidencia lo mismo que para la prueba con carga topológica $\ell = 50$, ya que se puede notar que, aunque el espectro de $\ell = 20$ en la figura 24 tiene su máximo 0,013 puntos de absorbancia más altos que la referencia, sus extremos se cruzan en 585 [nm]. Por lo cual, hay una diferencia entre estos dos espectros, es decir, hubo proceso fotocatalítico en la muestra.

Para la muestra irradiada con el haz portador de carga topológica $\ell = 40$ se nota un claro cambio con respecto a su referencia, siendo de 0,052 la diferencia de absorbancias en el punto

máximo. Para esta prueba también existen diferencias en la forma de la curva con respecto a la referencia, por lo que se puede decir que dicha carga topológica también propicia el proceso fotocatalítico.

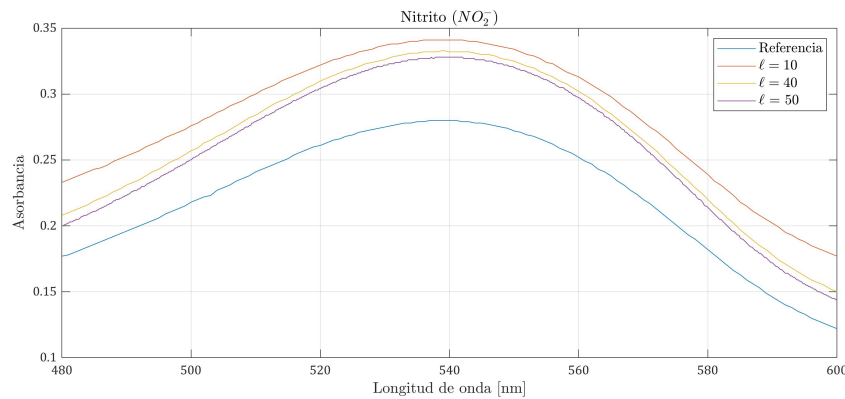


Figura 25. Las muestras irradiadas con cargas topológicas $\ell = 40$ y $\ell = 50$ muestran una similitud tanto en absorbanza como en forma, es decir, no se encuentra favorabilidad entre estas dos cargas topológicas para mejorar la fotocatalisis. Mientras que para la prueba de $\ell = 10$ se aprecian diferencias respecto a la referencia, siendo estas menores, comparadas con las dos cargas topológicas restantes.

Para apreciar las diferencias en los espectros, se graficó también el resultado de la muestra irradiada con $\ell = 10$ y $\ell = 50$, con el fin de comparar sus diferencias con el experimento de $\ell=40$. La interpretación que se le da a su similitud, es que no hay una mejoría al aumentar de 40 a 50 la carga topológica, ya que sus máximos distan en 0.004 [abs]. Sin embargo, se podría descubrir la favorabilidad de alguna de las dos cargas topológicas con un espectrofotómetro más preciso o con un método de medición diferente a la espectroscopía UV-VIS. También se podría medir la cantidad exacta que hay de nitrito, amonio, nitrógeno y catalizador en cada resultado con técnicas químicas. Por otro lado, comparando las muestras con la irradiada con $\ell = 10$ se evidencia su acercamiento

con la curva de $\ell=50$ en 540 [nm] , el punto máximo, una distancia que dista de $0,013 \text{ abs}$, mientras que en su extremo derecho, la diferencia es de $0,027 \text{ abs}$, por lo que es evidente su diferencia en la forma del espectro. Es por esto que se encuentran diferencias al irradiar con estas dos cargas topológicas, siendo $\ell=50$ y $\ell = 40$ las más efectivas.

5.1.0.1. Decantación de los Nitritos. Para hallar los niveles de decantación se parte del hecho de que se utilizó una cantidad inicial de $0,1 \text{ [mg/L]}$ de nitrito en una botella de vidrio de un litro de agua destilada, a este valor se le resta la concentración obtenida para cada una de las muestras y al valor agregado a causa del catalizador, $0,021 \text{ [mg/L]}$. Estos cálculos son una aproximación, debido a que la presencia de otros compuestos, como los derivados por la fotocátalisis, podrían absorber en la longitud de onda que se usa para medir su concentración.

Muestra	$\text{NO}_2^- \text{ [mg/L]}$ Después	Cantidad decantada [mg/L]
2: $\ell=10$	$0,087 \pm 0,003$	$0,013 \pm 0,003$
3: $\ell=20$	$0,083 \pm 0,003$	$0,017 \pm 0,003$
4: $\ell=40$	$0,090 \pm 0,003$	$0,010 \pm 0,003$
5: $\ell=50$	$0,079 \pm 0,003$	$0,021 \pm 0,003$

Tabla 6

Cantidades decantadas de nitrito, en la que se evidencia una mejora al irradiar las muestras con carga topológica $\ell = 50$.

Para estudiar la decantación de las muestras se resta la cantidad encontrada de nitrito y el valor causado por el catalizador al $0,1 \pm 0,003 \text{ [mg/L]}$ iniciales de nitrito que contenía la mezcla. Si bien los valores son similares, se encuentra que la mayor decantación la tiene la muestra irradiada con MAO $\ell = 50$ y menor concentración para $\ell = 40$. Sin embargo, al momento de analizar los espectros de estas dos cargas topológicas, se evidenció que sus diferencias eran relativamente

pocas, siendo esto congruente con el hecho de que el haz MAO transporta una cantidad de $N\hbar\ell$, siendo N el número de fotones. Por otro lado, la prueba $\ell = 20$ muestra una menor cantidad de nitritos decantados, lo que es coherente con el espectro visto en la figura 24. Como se ha dicho anteriormente, estos valores son una aproximación y el parámetro más fiel para medir la calidad de la reacción fotocatalítica es el espectro y sus diferencias.

5.2. Resultados espectrales de los Nitratos

De las muestras de nitrato, NO_3^- , también se escogió una con la presencia de catalizador para estudiar su espectro y tomarlo como referencia, representada como la gráfica inferior en la figura 17. El espectro de referencia fue comparado con otras dos muestras que contenían catalizador y que fueron irradiadas con haces con carga topológica de $\ell = 10$ y $\ell = 50$. Se repitió las mismas condiciones experimentales que las mencionadas anteriormente con los nitritos, es decir, un haz de longitud de onda de $632,8 [nm]$ con potencia de $0,7 [mW]$ y la frecuencia de agitación se eligió en 100 rpm . Los valores en concentración de las muestras arrojaron:

Muestra	NO_3^- [mg/L]	TiO_2 [mg/L]
1: Referencia	$2,030 \pm 0,005$	$12,50 \pm 0,001$
2: $\ell=10$	$0,950 \pm 0,005$	$11,80 \pm 0,001$
3: $\ell=50$	$0,430 \pm 0,005$	$11,20 \pm 0,001$

Tabla 7

Cantidades de nitrato y catalizador presentes en las primeras pruebas experimentales. Los valores de concentración ya fueron restados por $2,28 [mg/L]$ que aumenta debido al catalizador.

Para la preparación de las muestras se dividió un litro de agua destilada que contenía $2 \pm 0,003 NO_3^- [mg/L]$ en envases de plástico con capacidad de $250 [mL]$. El catalizador en la muestra

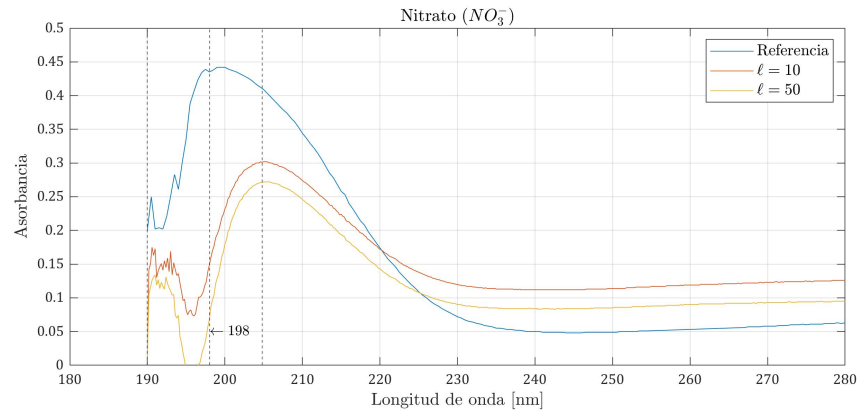


Figura 26. Espectros de absorbancia del nitrato de referencia, la muestra irradiada con $\ell = 10$ y con $\ell = 50$. Se aprecia una diferencia de forma en el espectro de las muestras irradiadas comparada con la muestra sin irradiar, la referencia.

fue pesado en una balanza poco antes de mezclarlo con el reactivo. Los resultados arrojados por el espectrofotómetro son, en principio, favorables.

En la figura 26 hay varios elementos importantes a tener en cuenta para interpretar los cambios en los espectros:

- 1. Valor de la absorbancia de cada una de las muestras:** Se debe tener en cuenta que el catalizador aumenta la absorbancia de la muestra en la región de los 190 a 280 [nm], como un ejemplo a esto se tiene la figura 17. Como se ha mencionado en las anteriores interpretaciones, la presencia de compuestos diferentes al nitrato pueden absorber en la longitud de onda en la que se está analizando la muestra, la absorción de cada compuesto originado por la fotocatalisis puede verse como un aumento de la absorbancia o una disminución de la misma, en la región de observación, esto debido a que el nitrato se reducirá en nitrito, amonio y nitrógeno, como se explicó en el capítulo 1. Por lo tanto, si hay una cantidad inicial de nitrato de $2 \pm 0,003$ [mg/L] pero este se fotocataliza en los demás compuestos, por ejemplo el nitri-

to, ya no habrá esa misma cantidad de nitrato absorbiendo, sino que su cantidad disminuirá a causa de la fotocatalisis, y los compuestos restantes, como el nitrito puesto como ejemplo, que absorberán en otra región del espectro electromagnético. En consecuencia, el espectro en la región de análisis, 190 a 280 [nm] tendrá una absorbancia menor a la muestra sin irradiar. A esto hay que agregarle la absorción del amonio y nitrógeno en el rango de análisis.

- 2. Corrimiento en la longitud de onda del máximo de absorbancia:** La presencia de compuestos que no se tienen en la muestra sin irradiar (referencia) pueden generar un corrimiento en longitud de onda del máximo de absorbancia de la muestra irradiada, como se observa para los casos de $\ell = 10$ y $\ell = 50$ en la figura 26. A mayor concentración de dichos compuestos adicionales, mayor es el corrimiento del máximo de longitud de onda. Todo esto, teniendo en cuenta que algunos compuestos pueden generar un corrimiento a derecha o a izquierda. Esto se explica por superposición de los espectros, es decir, si el punto máximo del nitrato es en 200 [nm] y el punto máximo del, por ejemplo, amonio está en 195 [nm], habrá una superposición de sus máximos, corriendo así hacia la izquierda en un punto intermedio entre estos.
- 3. Nueva información entre 190 y 198 [nm]:** En la muestra, antes de irradiar con el haz con Momento Angular Orbital, se tiene una serie de picos en el rango de 190 y 198 [nm] de longitud de onda. Sin embargo, la cantidad de picos es diferente en la muestra de referencia que en las muestras irradiadas; así como el valle mostrado para las muestras correspondien-

tes a $\ell = 10$ y $\ell = 50$. Esto ocurre debido a la absorción de los compuestos derivados de la fotocatalisis, como el amonio o el nitrógeno. Es decir, la nueva información es un aporte, al espectro, de los compuestos derivados después de la irradiación del haz. Utilizando el valor de la absorbancia, es posible determinar el valor de concentración de los compuestos, sin embargo, su valor dependerá también de la concentración del nitrato y catalizador.

En los espectros irradiados hay una diferencia de 0,030 [abs] en sus máximos, lo cual no cumple con la condición de que la diferencia debe ser 3 veces la desviación estándar, como se muestra en la figura 21. Sin embargo, la condición sí se cumple para el punto mínimo de las curvas, situado en 196 ± 1 [nm]. Por lo que se evidencia una diferencia entre irradiar las muestras con cargas topológicas de 10 y 50. Para determinar qué sucede entre estos dos valores de cargas topológicas, se irradiaron otras muestras.

Muestra	NO_3^- [mg/L]	TiO_2 [mg/L]
1: $\ell=0$	$1,280 \pm 0,005$	$12,20 \pm 0,001$
2: $\ell=20$	$0,480 \pm 0,005$	$12,30 \pm 0,001$
3: $\ell=40$	$1,730 \pm 0,005$	$11,90 \pm 0,001$

Tabla 8

Cantidades de nitrato y catalizador presentes en las muestras irradiadas con cargas topológicas $\ell = 0$, $\ell = 20$ y $\ell = 40$.

Tal y como se mencionó en el apartado de *preliminares*, al momento de hallar, con el espectrofotómetro, la concentración de nitratos, el resultado será una aproximación, no un valor exacto, debido a la presencia del catalizador, ahora bien, dicho valor dista aún más del valor real al estar en presencia otros compuestos derivados de la fotocatalisis, por lo que los valores de concentración de

nitratos presentes en las tablas 7 y 8 son tomados para dar una idea de la cantidad de nitrato que se pudo haber decantado, pero no es una medida exacta. Los experimentos para las cargas topológicas de la tabla 8 arrojaron los siguientes resultados:

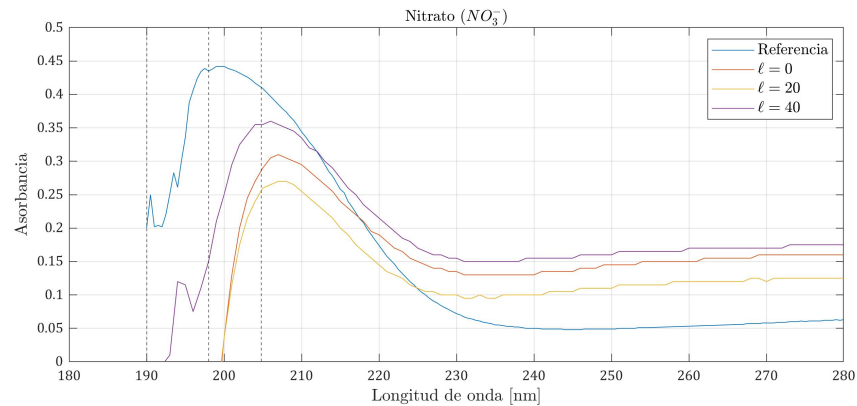


Figura 27. Espectros de absorción de las pruebas experimentales para cargas topológicas $\ell = 0$, $\ell = 20$, $\ell = 40$ y su comparación con la referencia. Las muestras fueron sometidas a un proceso de dilución debido a su alta concentración de ruido ocasionado por el catalizador.

Se observa un cambio en las pruebas experimentales de la figura 27, las cuales fueron diluidas con 5 [mL] de agua debido al ruido que contenían sus muestras. Aún así, para la prueba experimental con carga topológica $\ell = 40$ se nota un cambio en la forma del espectro entre los 190 y 200 [nm], similar al ocurrido para los vórtices ópticos de $\ell = 10$ y $\ell = 50$ detalladas en la figura 26. También se aprecia una disminución en su nivel máximo de absorción comparado con la referencia y un corrimiento en la longitud de onda de 3 [nm].

Para la muestra irradiada sin carga topológica, o $\ell = 0$, no se aprecia un cambio en la forma de su espectro, sin embargo, sí se aprecia una disminución en la absorción, cosa que, en principio, no debería suceder, debido a que, como se ha mencionado anteriormente, para $\ell = 0$

no existe fotocatalisis debido a la longitud de onda del haz que se está utilizando. Aún así, este decrecimiento en el nivel máximo de absorbancia ocurre debido al proceso de dilución por el que pasó la muestra. Al agregarle agua, hay menor concentración de nitrato y catalizador por mililitro, lo que, a escala, ocurre una disminución de los valores de absorbancia. Los valores de absorbancia de las muestras diluidas tuvieron que ser multiplicados por 5 debido a los 5 [mL] de agua que se les agregó.

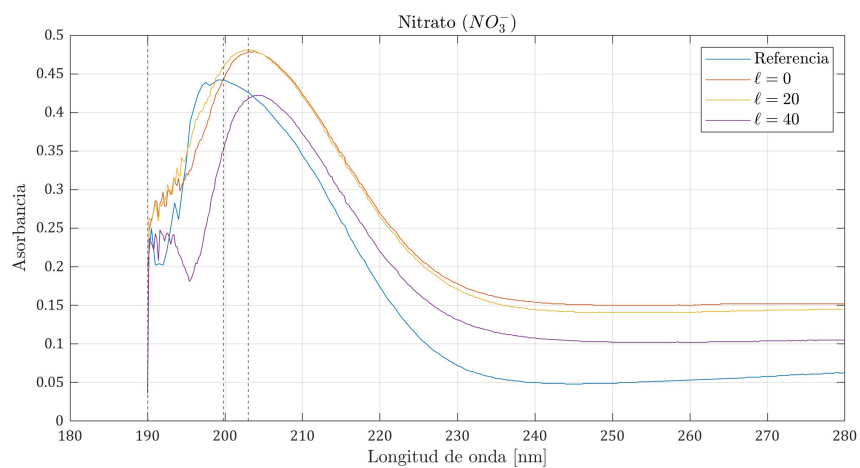


Figura 28. Espectros de absorbancia de las pruebas experimentales para cargas topológicas $\ell = 0$, $\ell = 20$, $\ell = 40$ y su comparación con la referencia. Las muestras ya no se encuentran con dilución.

Se quiso repetir estos experimentos sin diluir las muestras, por lo que, para esto, se les agregó en menor cantidad el catalizador. Los resultados arrojan que para la prueba con irradiación de $\ell = 20$ se observa un comportamiento similar al anterior caso. No hay un cambio importante en la forma del espectro entre 190 y 200 [nm] y esto puede deberse al hecho de que hay menor cantidad de catalizador, por lo que, es importante recordar, que entre mayor sea la concentración de catalizador, mayor será la cantidad de muestra fotocatalizada. Por otro lado, la diferencia entre máximos de absorbancia, comparado con $\ell = 0$, es de 0.040, 5 milésimas menos que el valor aceptado para

que el cambio entre ellos sea notable.

El hecho de que el experimento con carga topológica $\ell = 40$ no tenga el mismo comportamiento que los dos anteriores, se le atribuye a que, al ser de mayor carga topológica, la fotocatalisis fue en mayor cantidad. En cuanto al corrimiento en el máximo de longitud de onda, $\ell = 10$, $\ell = 40$ y $\ell = 50$, las muestras fotocatalizadas, tienen el mismo rango de máximos, en 205 ± 1 , $203,8 \pm 1$ y $205,6 \pm 1$ [nm] respectivamente.

Muestra	NO_3^- [mg/L] Después	TiO_2 [mg/L]
2: $\ell=0$	$2,670 \pm 0,005$	$10,60 \pm 0,005$
3: $\ell=20$	$2,60 \pm 0,005$	$9,30 \pm 0,005$
4: $\ell=40$	$1,80 \pm 0,005$	$7,20 \pm 0,001$

Tabla 9

Cantidades de concentración de nitrato y catalizador para las muestras irradiadas con cargas topológicas $\ell = 0$, $\ell = 20$ y $\ell = 40$. Aquí se intentó disminuir la cantidad de catalizador con el fin de tener menos interferencia en los espectros.

Otro motivo por el cual no se aprecia la información de los elementos presentes entre 190 y 200 [nm], es debido al paso seleccionado en la longitud de onda, mientras que para el experimento de la figura 27 se usó un paso de longitud de onda de 1 [nm], para los experimentos con carga topológica $\ell = 10$ y $\ell = 50$ se utilizó un paso de 0,2 [nm], lo que aumenta la resolución del espectro. Es por esto que en las pruebas representadas en la figura 29 se realizó este ajuste y se tomó un paso de igual calidad, 0,2 [nm]. Los resultados son mayoritariamente favorables y el espectro se aprecia mucho mejor al realizar este ajuste, ya que, se evidencia el pico mínimo para la prueba con MAO $\ell = 40$. El corrimiento en la longitud de onda se mantiene igual.

Por otro lado, para el experimento de $\ell = 20$ no se aprecia el mínimo esperado que sí contienen los experimentos anteriores, sin embargo, sí se aprecia un corrimiento en longitud de onda, esta vez, hacia la derecha. Para esta prueba experimental se considera que la mejora en la fotocatalisis podría ser menor a las demás. En el caso del experimento con MAO $\ell = 0$ no se encuentran diferencias al compararlo con la referencia, Sin embargo, los picos adicionales que se muestran en los espectros correspondientes a las pruebas de $\ell = 0$ y $\ell = 20$ se deben a que estos fueron puestos en el agitador magnético, por lo que la mezcla entre el agua y el catalizador es, en principio, más cercana a lo homogéneo posible, mientras que la muestra de referencia no fue agitada durante el mismo tiempo. Aún así, los cambios en altura, 0,442 abs para la referencia, 0,478 abs para la muestra $\ell = 0$ y 0,482 abs para la muestra de $\ell = 20$, indican que los cambios en la muestra en sí misma son muy poco apreciables.

Para apreciar la carga topológica que mejor fotocatalisis induce, es necesario graficar los experimentos con $\ell = 10$, $\ell = 40$ y $\ell = 50$, los cuales son mostrados en la figura 29.

Si bien, para las 3 pruebas experimentales se aprecia un proceso fotocatalítico efectivo, es notoria la mejoría de la reacción al irradiar con carga topológica $\ell = 50$ por sobre las demás. Así mismo, el corrimiento en la longitud de onda es mayor para dicho experimento, encontrándose su máximo en 205 ± 1 [nm] mientras que para las cargas topológicas $\ell = 10$ y $\ell = 40$ sus máximos se presentan en $204,8$ y 204 ± 1 [nm] respectivamente. Un mayor corrimiento podría indicar una mayor cantidad de muestra fotocatalizada. Los puntos mínimos para las muestras se encuentran

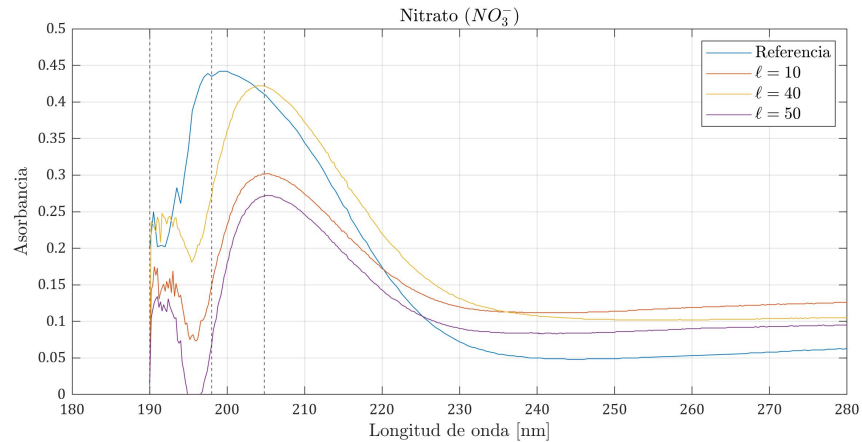


Figura 29. En la comparación entre las mezclas que se observa mejor fotocatalisis se observa una favorabilidad para irradiar con $\ell = 50$.

distanciados $0,2 \text{ [nm]}$ entre ellas. También es importante mencionar que la cantidad de catalizador afecta a la cantidad de muestra fotocatalizada, es decir, si hay menos TiO_2 en la muestra, habrá menos fotocatalisis, siempre y cuando los demás parámetros se mantengan iguales. Este es el caso de la muestra irradiada con $\ell = 40$, que refleja valores de absorbancia mayor. Esta muestra podría tener menor fotocatalisis y en consecuencia su corrimiento de longitud de onda se hace menor, su absorbancia disminuye menos y su punto mínimo (entre la región de 230 a 280 [nm]) es de valores mayores que los espectros de las muestras irradiadas con $\ell = 10$ y $\ell = 50$. Esto podría indicar que el amonio y el nitrógeno derivados de la fotocatalisis, tienen su absorción en longitudes de onda mayor a 200 [nm] .

5.2.0.1. Decantación de los Nitratos. Estudiando los datos de concentración de nitratos mostrados en las tablas anteriores, se puede realizar un cálculo similar al hecho en el apartado anterior para la decantación de los nitritos. Conociendo que la muestra inicial contenía una concentración de 2 [mg/L] se resta el valor obtenido para cada uno de los experimentos en los

que se varía la carga topológica.

Muestra	NO_3^- [mg/L] Después	Cantidad decantada [mg/L]
1: $\ell=10$	$0,950 \pm 0,005$	$1,050 \pm 0,005$
2: $\ell=20$	$2,60 \pm 0,005$	-
3: $\ell=40$	$1,80 \pm 0,005$	$0,20 \pm 0,005$
4: $\ell=50$	$0,430 \pm 0,005$	$1,570 \pm 0,005$

Tabla 10

Se evidencia una mayor decantación para el haz portador de $\ell = 50$, seguido de la carga topológica con $\ell = 10$. Para la prueba experimental con $\ell = 20$ no es posible determinar su decantación debido a la alta concentración de nitratos que surge al evaluar su espectro.

La mayor cantidad de nitratos decantada se genera con la carga topológica $\ell = 50$, esto debido a que es la cantidad que mayor MAO transporta ($N\hbar\ell$ en total para N fotones). Seguida de esta, se encuentra la muestra experimental que fue irradiada con MAO $\ell = 10$. Para las pruebas irradiadas con $\ell = 20$ y $\ell = 40$ se tienen resultados aparentemente incongruentes si solo se tiene en cuenta el parámetro de la concentración como parámetro de medición de la decantación, puesto que, como se mencionó anteriormente, cada material que se genera a partir de la fotocatalisis absorberá en cantidades diferentes en el rango de las longitudes de onda estudiadas, esto debido a que el coeficiente de atenuación molar tiene un valor diferente para cada compuesto químico.

6. Conclusiones

Se ha podido evidenciar que los haces de Momento Angular Total propician los procesos fotocatalíticos en contaminantes como los nitritos y nitratos, dependiendo, dicha fotocatalisis, de la carga topológica utilizada. Este estudio ha dado resultados interesantes, ya que se comprueba experimentalmente que el MAO puede transferirse a las moléculas a las que se irradia, contribuyendo con una energía adicional a la debida meramente a la frecuencia de la radiación utilizada

en el laboratorio. Si bien no se pudo confirmar una dependencia lineal de la carga topológica en la fotocátalisis, sí se verifica que es un parámetro importante y que debe ser considerado. Junto a este, es posible estudiar otros parámetros que puedan afectar la fotocátalisis con haces MAO, como lo es el tiempo de exposición, la cantidad de muestra de estudio y la potencia del haz utilizado. Así mismo, es posible producir haces con cargas topológicas de signo opuesto y también con modos superpuestos, para así generar diferentes configuraciones y combinaciones MAO en una sola prueba experimental. Es posible extrapolar estos experimentos a otras moléculas contaminantes que tienen alto interés para el ser humano en cuestiones de salud y bienestar del planeta.

De acuerdo con los resultados, al irradiar los nitritos con distintas cargas topológicas, se dejó en evidencia que el MAO propicia la fotocátalisis para estos reactivos; en ese orden de ideas, la carga topológica que más aporta a dicho proceso físico-químico es $\ell = 50$, seguido del haz MAO $\ell = 40$, resultados que distan muy poco al momento de comparar sus espectros. El haz que menos procesos fotocatalíticos tuvo, según se pudo comprobar, es el experimento realizado con carga topológica $\ell = 10$. Estos resultados concuerdan con el valor de Momento Angular Orbital que transporta cada haz, siendo este de $N\hbar\ell$, en el que N es el número de fotones.

Los resultados experimentales en los nitratos confirma también que la carga topológica que más conviene utilizar al momento de realizar fotocátalisis con MAO es de $\ell = 50$. Se evidenció que los experimentos con $\ell = 10$ y $\ell = 40$ también propician al nitrato de una manera similar.

Haciendo una comparación de los resultados en los nitritos, es posible considerar que este método es más favorable para los nitratos, con base en la información que contienen los espectros y a los niveles de decantación aquí expuestos. Esto permite concluir que hay moléculas más susceptibles que otras en términos de transferencia de Momento Angular Orbital.

Finalmente, estas pruebas experimentales dejaron en evidencia que los haces con Momento Angular Orbital dan la posibilidad de realizar fotocatalisis en el rango visible de la radiación electromagnética, utilizando TiO_2 como catalizador. Siendo este un resultado, hasta el momento, no reportado en la literatura.

Referencias Bibliográficas

- Acevedo, C., Díaz, C., and Torres, Y. (2015). Determinación de la carga topológica de un haz *bessel-gauss* mediante el patrón de difracción a través de una abertura triangular equilátera. *Dyna Rev. Fac. Nac. Minas*, 82 no.190.
- Acevedo, C. and Torres, Y. (2012). Análisis teórico-experimental de un haz con momento angular orbital entero y no entero. *Universidad Industrial de Santander. Escuela de Física*, pages 36–37, 56–79.
- Agrawal, G. and Pattanayak, D. (1993). Gaussian beam propagation beyond the paraxial approximation. *Journal of the Optical Society of America*, pages 575–578.
- Allen, L., Beijersbergen, M., Spreeuw, R., and Woerdman, J. (1992). Orbital angular momentum of light and the transformation of *laguerre-gaussian* laser modes. *Phys. Rev. A*, 45:8185–8189.
- Allen, L. and Padgett, M. (2002). Orbital angular momentum exchange in cylindrical-lens mode converters. *Journal of Optics B. Quantum Semiclassical Optics*, pages S17–S19.
- Andrews, L. (2008). Structured light and its applications: An introduction to phase-structured beams and nanoscale optical forces. *Academic Press Inc Elseiver. First Edition*,, page 373.
- Arboleda, D. (2012). Generación y caracterización de vórtices ópticos. *Universidad de Antioquia*, pages 13–19.

- Baird, R., Eaton, A., and Rice, E. (2017). Standar methods for the examination of water and wastewater. 23rd edition. nitrogen (nitrate) and nitrogen (nitrite). *American Public Health Association, Water Environment Federation*, pages 4–124, 4–126.
- Baly, E., Heilbron, I., and Barker, W. (1921). Photocatalysis. part i. the synthesis of formaldehyde and carbohydrates from carbon dioxide and water. *J Chem Soc 119*, pages 1025–1035.
- Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V., and Reddy, C. V. (2020). Recent progress in metal-doped Tio₂, non-metal doped/codoped Tio₂ and Tio₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International journal of hydrogen energy*, 45(13):7764–7778.
- Bazhenov, V., Soskin, S., and Vasnetsov, M. (1990). Laser-beams with screw dislocations in their wave-fronts. *JETP Letters*, 52:490.
- Bazhenov, V., Soskin, S., and Vasnetsov, M. (1992). Screw dislocations in light wavefronts. *Journal of Modern Optics*, 39(5):985–990.
- Beijersbergen, M., Allen, L., Van der Veen, H., and Woerdman, J. (1993). Astigmatics laser converters and transfer of the angular orbital momentum. *Optics Communications*, 93:123–138.
- Bilski, P., Chignell, C., Szychlinski, J., Borkowski, A., Oleksy, E., and Reszka, K. (1992). Photooxidation of organic and inorganic substrates during uv photolysis of nitrite anion in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, pages 114:549–556.

C. Acevedo, Y. T. (2017). Almacenamiento y medida de la carga topológica de un haz luminoso con momento angular orbital. aplicación a la generación de haces vectoriales cilíndricos. *Universidad Industrial de Santander. Tesis Doctoral*, pages 42–49.

CDMB (2019). Documento propuesta integrada para la fase de concertación en la delimitación participativa del páramo jurisdicciones. visitado: 2022, 10, 15. *Ministerio de Ambiente*.

Darova (2019). Generation of helicoidal front. (visitado 2022, 09, 19). *MathWorks*.

De la Monte, S., Neusner, A., Chu, J., and Lawton, M. (2009). Epidemiological trends strongly suggest exposures as etiologic agents in the pathogenesis of sporadic alzheimer's disease, diabetes mellitus, and non-alcoholic steatohepatitis. *Journal of Alzheimer's Disease*, 17:519–529.

Díaz, C. (2012). Modelado de un sistema optoelectrónico para la codificación de información a través del momento angular orbital de la luz. *Trabajo de Investigación (Maestría en Ingeniería Electrónica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicomecánicas, Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones*, pages 17–87.

Díaz, C., Motta, D., Torres, Y., and Martínez, F. (2018). Seguimiento de una reacción fotocatalítica modelo expuesta a la propagación de la superposición de dos vórtices ópticos con momento angular orbital entero definido y opuesto, por medio de espectroscopia uv-vis. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 42., pages 194–199.

Eibner, A. (1911). Action of light on pigments. *Chem-Ztg* 35, pages 753–755.

Fujishima, Honda, and Kikuchi (1969). Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO₂ electrode. *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 72, pages 108–113.

Fujiwara, H. (2007). Spectroscopic ellipsometry: principles and applications. Wiley, page 51.

Gerken, J. and Stahl, S. (2015). High-potential electrocatalytic O₂ reduction with nitroxyl/nonoxo mediators: Implications for fuel cells and aerobic oxidation catalysis. *ACS Central Science*, 1:234–243.

Goodeve, C. and Kitchener, J. (1938). The mechanism of photosensitisation by solids. *Trans. Faraday Soc.* 34, pages 902–908.

Gordon, J. P., Zeiger, H., and Townes, C. (1911). The maser new type of microwave amplifier, frequency standard, and spectrometer. *Phys. Rev.* 99, 1264.

Gutierrez, F. (2022). Desarrollo de catalizadores basados en TiO₂ para la eliminación de contaminantes de preocupación emergente de aguas mediante fotocátalisis solar. *Universidad de Castilla-La Mancha, Departamento de Ingeniería Química*, pages pp. 40–44.

Górska, P., Zaleska, A., Suska, A., and Hupka, J. (2009). Photocatalytic activity and surface properties of carbon-doped titanium dioxide. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii - Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 43:pp. 21–30.

Hach (2021). Dr 6000 user manual. pages 19–23.

Harrison, J. (2022). Laguerre-gauss visualization. *MATLAB Central File Exchange*, pages visitado 2022-08-24.

Heaviside, O. (1894). Electromagnetic theory. *London, "The Electrician"printing and publishing company, limited*, 2:14-230.

Holoeye (2014). Leto phase only spatial light modulators. device operating instructions slm application software instructions. manual: v2.0.1. *Holoeye Photonics AG*, pages 183-188.

Honda and Fujishima, A. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, pages 37-38.

INS (2022). Boletín vigilancia calidad de agua potable. *Instituto Nacional de Salud*.

Janicijevic, L. and Topuzoski, S. (2008). Fresnel and fraunhofer diffraction of a laser gaussian beam by fork-shaped gratings. *J. Opt. Soc. Am. A*, 25:2659-2669.

Klug, A., Nape, I., and Forbes (2021). The orbital angular momentum of a turbulent atmosphere and its impact on propagating structured light fields. *New Journal of Physics*, 23.

Koekoek, R. and Meijer, H. (1993). A generalization of laguerre polynomials. *Society for Industrial and Applied Mathematic*, 24:576-590.

Leach, Jonathan, and Miles, P. (2003). Observation of chromatic effects near a white-light vortex. *New Journal of Physics*, page 154.

- Martinez, A., Sanchez-Valverde, F., Gil, F., Clerigué, N., Aznal, E., Etayo, V., Vitoria, I., and Oscoz, M. (2013). Methemoglobinemia induced by vegetable intake in infants in northern Spain. *Journal of pediatric gastroenterology and nutrition*, 56:573–577.
- Medina, J. (2014). Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de TiO_2 . *Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Tesis de maestría.*
- Mendoza, J. and Torres, Y. (2019). Decodificador de datos para haces con momento angular orbital entero usando un cristal fotorrefractivo. *Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingenierías Eléctrica, E. y T.*, pages 57–59.
- Nevárez-Martínez, M., Espinoza-Montero, P., Quiroz-Chávez, F., and Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2 . *Avances en Química, Universidad de los Andes*, 12(2-3):pp. 45–49.
- Parvizishad, M., Dalvand, A., Mahvi, A., and Goodarzi, F. (2017). A review of adverse effects and benefits of nitrate and nitrite in drinking water and food on human health. *Health Scope*, 6(3).
- Perkampus, H.-H. (2013). *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media.
- Poynting, J. (1884). On the transfer of energy in the electromagnetic field. *Trans. R. Soc.*, 175:343–361.

- Rojas, I., Coronado, M., Rossetti, S., and Beltrán, F. (2019). Pollution by nitrates and phosphates from agricultural activity in the low basin of the mayo river in the state of sonora, mexico. *Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo*, pages 38(2), 247–256.
- Silva, C., Pereira, M., Órfão, J., Faria, J., and Soares (2018). Catalytic and photocatalytic nitrate reduction over pd-cu loaded over hybrid materials of multi-walled carbon nanotubes and Tio₂. *Front Chem*, pages 6:1–10.
- Stengl, V., Bakardjieva, S., and Murafa, N. (2009). Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped Tio₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 144(1):pp. 217–226.
- Treinin, A. and Hayon, E. (1970). Absorption spectra and reaction kinetics of no₂, n₂o₃, and n₂o₄ in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, pages 92:5821–5828.
- Tsuboi, Y., Shota, N., Yamanishi, D., Nagai, D., Yuyama, K., Shoji, T., Ohtani, B., Tamura, M., Iida, T., Kameyama, T., and Torimoto, T. (2021). Optical trapping of nanocrystals at oil/water interfaces: Implications for photocatalysis. *ACS Applied Nano materials.*, pages 11743–11752.
- Turnbull, G., Robertson, D., Smith, G., Allen, L., and Padgett, M. (2003). Observation of chromatic effects near a white-light vortex. *New Journal of Physics*, page 154.
- Villa, K., Murcia, S., Andreu, T., and Morantea, J. (2015). On the role of wo₃ surface hydroxyl groups for the photocatalytic partial oxidation of methane to methanol. *Catalysis Communications* 58., pages 200–203.

Wünsche, A. (1992). Transition from the paraxial approximation to exact solutions of the wave equation and application to gaussian beams. *Journal of the Optical Society of America*, pages 765–774.

Zeeshan, A., Naciri, Y., Hsini, A., Bresolin, B., Qadeer, A., Nauman, M., Arif, K., Khan, K., Djellabi, R., Bianchi, C., Laabd, M., Albourine, A., and Dong, R. (2021a). Prospects of photocatalysis in the management of nitrate contamination in potable water. *Environmental Contamination Remediation and Management. Progress and Prospects in the Management of Oxyanion Polluted Aqua Systems*, 227:pp 194.

Zeeshan, A., Yassine, N., Abdelghani, H., Bianca, M., Abdul, Q., Muhammad, N., Muhammad, A., Muhammad, K., Khursheid, A., Ridha, D., Bianchi, C., Mohamed, L., Abdallah, A., and Renjie, D. (2021b). Prospects of photocatalysis in the management of nitrate contamination in potable water. *Springer Nature Switzerland AG*, pages 203–217.

Zhang, H. and Kuo-Kang (2008). Optical tweezers for single cells. *J. R. Soc. Interface*, pages 671–690.

Anexos

Apéndice A. Correlación cruzada

Debido a que la correlación cruzada se realiza entre dos espectros, en este estudio se buscó utilizar el espectro de referencia en relación con los demás. Con las gráficas de correlación cruzada se puede obtener información muy variada, sin embargo, en este trabajo solo se tuvo en cuenta el punto máximo de correlación, que indica desplazamiento entre máximos; el valor en dicho punto máximo, el cual es medida de las absorbancias en los espectros. Y la anchura a la media altura, que es medida de qué tan anchos son los picos de los espectros.

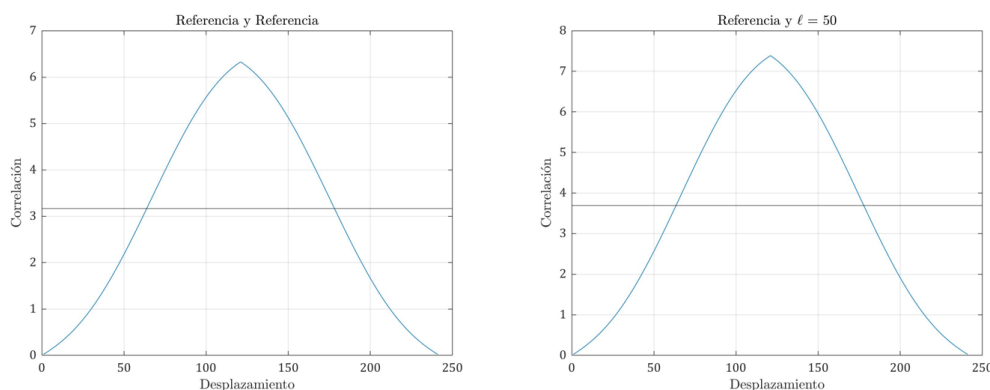


Figura 30. Gráficos de autocorrelación y correlación cruzada entre la referencia y la muestra irradiada con carga topológica $\ell = 50$.

En los gráficos de correlación cruzada de la figura 30 se puede obtener información acerca del ancho de los picos de absorbancia, en este caso, el ancho del único pico. Debido a que la correlación cruzada está en unidades de desplazamiento de longitud de onda, se realizó una conversión a unidades de longitud de onda correspondiente al rango de estudio en el espectro de absorción. Se

presenta en una tabla los anchos de cada una de las correlaciones:

Muestra	Anchura a media altura [nm]	Punto máximo [nm]	Valor punto máximo
Ref - Ref	$114 \pm 0,1$	$541 \pm 0,1$	$6,328 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 0$	$114 \pm 0,1$	$541 \pm 0,1$	$6,495 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 10$	$115 \pm 0,1$	$541 \pm 0,1$	$7,937 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 20$	$114 \pm 0,1$	$541 \pm 0,1$	$6,583 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 40$	$115 \pm 0,1$	$541 \pm 0,1$	$7,534 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 50$	$115 \pm 0,1$	$541 \pm 0,1$	$7,386 \pm 0,003$

Tabla 11

Valores extraídos de las gráficas de correlación cruzada, en los que se muestra que no hay desplazamiento en el máximo en cada uno de los espectros. Esto se traduce a que no hay desplazamiento a derecha o a izquierda del pico de absorción.

Observando los datos del valor para el punto máximo, se puede notar que todos cuentan con el mismo número, esto indica que el máximo de cada uno de los espectros está en la misma longitud de onda, es decir, no hubo desplazamientos. Por otro lado, el valor de la anchura a la media altura puede dar un indicio de qué tan anchos son los espectros, notando que en general, tienen la misma anchura, teniendo en cuenta que hay poca variación entre los valores 114 y 115 [nm]. En cuanto al valor en el punto máximo, el parámetro que se puede medir es el nivel de absorción del espectro. Es decir, dirá qué espectro de absorción tiene un valor de absorbancia más alto.

En concordancia con lo anterior, el mayor valor de punto máximo en la tabla 11 es el correspondiente a la muestra irradiada con $\ell = 10$, lo cual concuerda con los espectros de absorbancia. Con los datos arrojados por el análisis de correlación cruzada, no es posible establecer una relación lineal entre la capacidad de producir fotocatalisis a mayor carga topológica utilizada, debido a los valores del punto máximo de las curvas.

6.1. Correlación cruzada de Nitratos

Como los espectros de absorción de los nitratos son más variables entre sí, su correlación tendrá menos simetría. Se realizaron las gráficas de la autocorrelación, es decir, correlación entre la referencia y ella misma; y la correlación entre la referencia y la muestra irradiada con carga topológica $\ell = 50$:

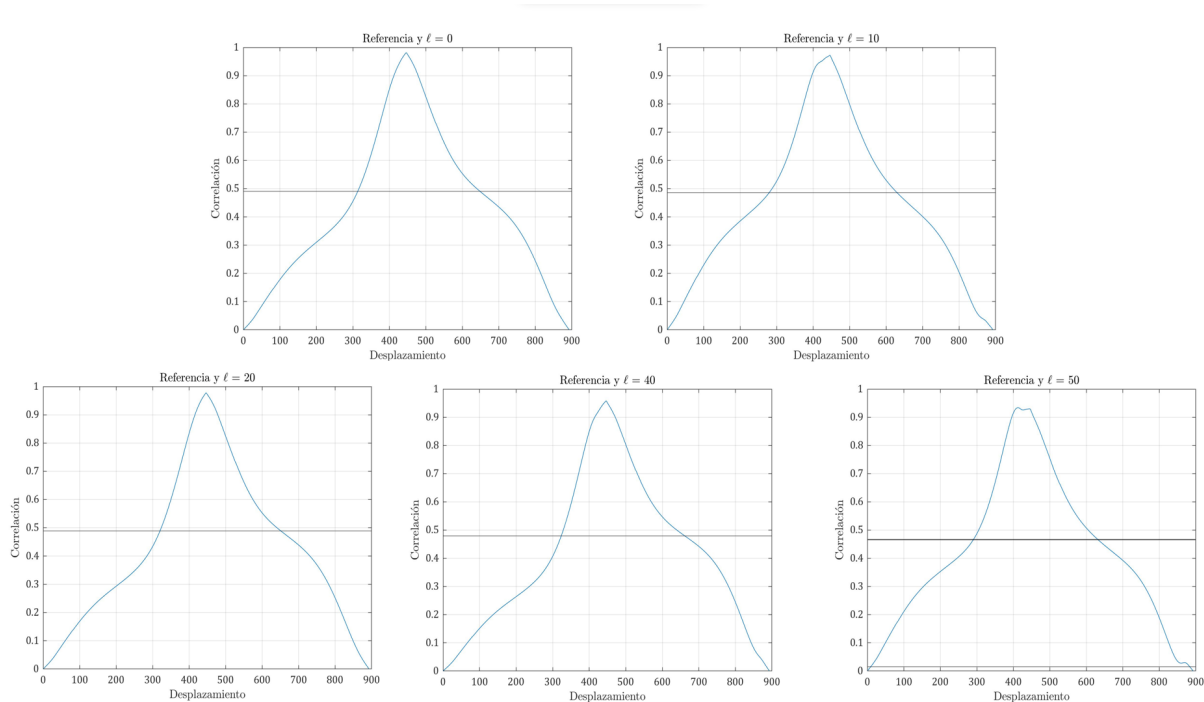


Figura 31. Gráficos de autocorrelación y correlación con la referencia y la muestra $\ell = 50$. Se puede notar las diferencias en la simetría de los gráficos y la variación en la cantidad de picos. Para la correlación de la derecha, los dos picos corresponden al pico del espectro de la muestra $\ell = 50$ y al punto mínimo que tiene la misma muestra (ver figura 26).

Tal y como se realizó para la correlación cruzada en los espectros de los nitritos, se calcula la anchura a media altura de los picos principales en las gráficas de la figura 31, esto con el fin de encontrar diferencias en la anchura del pico principal de los espectros. Así mismo, se encuentra el

valor del desplazamiento del punto máximo y se calcula el cociente entre estos dos valores.

Muestra	Anchura a media altura [nm]	Punto máximo [nm]	Valor punto máximo
Ref - Ref	$72,8 \pm 0,1$	$234,8 \pm 0,1$	$114.892 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 0$	$67 \pm 0,1$	$234,6 \pm 0,1$	$58.133 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 10$	$70 \pm 0,1$	$234,6 \pm 0,1$	$36.236 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 20$	$66,2 \pm 0,1$	$234,6 \pm 0,1$	$57.872 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 40$	$67,8 \pm 0,1$	$234,6 \pm 0,1$	$45.838 \pm 0,003$
Ref - $\ell = 50$	$68,6 \pm 0,1$	$231,2 \pm 0,1$	$28.624 \pm 0,003$

Tabla 12

Valores extraídos de las gráficas de correlación cruzada, en los que se muestra que hay un ligero desplazamiento en el máximo en cada uno de los espectros. Se puede encontrar diferencias sustanciales, como por ejemplo, el valor del punto máximo para la correlación de la referencia y la muestra $\ell = 50$, que corresponde a la menor absorbancia en los espectros.

En primer lugar, se puede notar una diferencia en las anchuras de las 3 muestras en las que se encontraron mayor fotocatalisis y cantidad de nitrato decantadas, $\ell = 10$, $\ell = 40$ y $\ell = 50$. En cuanto al valor en el punto máximo, los valores concuerdan con la absorbancia máxima en cada una de las muestras. También es posible observar como, la referencia contiene un ancho espectral en el pico máximo mayor que las muestras irradiadas con MAO.

La muestra irradiada con carga topológica $\ell = 50$ muestra 3 picos en su correlación cruzada, el principal en $231,2 [nm]$, uno secundario en $234,4 [nm]$ y uno más débil en $276,9 [nm]$ unidades de desplazamiento. El tener mayor cantidad de picos que las demás correlaciones, indica una mayor variedad en el espectro. Por otro lado, el hecho de que las primeras 4 gráficas pertenecientes a la correlación entre la referencia y $\ell = 0$, $\ell = 10$, $\ell = 20$ y $\ell = 40$ tengan el punto máximo en la misma posición, indica que los picos de los espectros están cercanos entre sí. Sin embargo, también

interfieren otros factores como la similitud entre los espectros en el rango de 230 a 280 [nm].