



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

---

## **DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

### **POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**FOTOELECTRODEGRADACIÓN DE AZUL DE  
METILENO DE FORMA CONTINUA UTILIZANDO  
UNA ALEACIÓN CU-TIO<sub>2</sub> COMO ELECTRODO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA:  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**I.Q. SARAHÍ GUTIÉRREZ FÉLIX**

**DIRECTOR: DR. PAUL ZAVALA RIVERA**

**Hermosillo, Sonora**

**Febrero, 2022**

# Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# UNIVERSIDAD DE SONORA

## APROBACIÓN DEL JURADO

de la tesis presentada por:

**Sarahí Gutiérrez Félix**

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

28 de Enero 2022

Fecha



Paul Zavala Rivera  
Presidente

28 de Enero 2022


Fecha



Guillermo del Carmen Tiburcio Munive  
Secretario

28 de Enero 2022

Fecha



Martin Antonio Encinas Romero  
Vocal

28 de Enero 2022

Fecha



Aaron de Jesús Rosas Durazo  
Sinodal Externo



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería

---

Posgrado en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química

## AUTORIZACIÓN DEL EXAMEN DE GRADO

3 de Febrero de 2022.

Por medio de la presente se hace constar que la estudiante **SARAHÍ GUTIÉRREZ FÉLIX**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.

DR. ABRAHAM ROGELIO MARTIN GARCIA

COORDINADOR POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA:  
INGENIERÍA QUÍMICA

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la degradación del azul de metileno utilizando técnicas fotoquímicas, electroquímicas y fotoelectroquímicas. Fue evaluado el efecto de cada una de ellas en la oxidación del colorante. Para llevar a cabo las pruebas experimentales fue diseñado e impreso un dispositivo que permitiera la fotoelectrodegradación de forma continua, así como la caracterización de la muestra en tiempo real.

Fueron utilizados como electrodos una aleación de Cu-TiO<sub>2</sub> como ánodo y una malla de platino como cátodo. Para evaluar el efecto de la concentración de TiO<sub>2</sub> fueron utilizadas dos distintas aleaciones de Cu-TiO<sub>2</sub> con concentraciones diferentes del compuesto fotoactivo, mismas que fueron caracterizadas mediante SEM y EDS. La aleación de Cu-TiO<sub>2</sub> fue irradiada utilizando una lámpara UV de 365 nm para las pruebas fotoquímicas. Para las pruebas de electrodegradación se utilizó un potencial de 1.3 V.

Las pruebas experimentales fueron realizadas durante 2 horas, fue tomada lectura de la muestra cada 10 min y analizada en un espectrofotómetro UV-Vis. Los resultados obtenidos fueron comparados y ajustados a un modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

## ABSTRACT

In the present work the methylene blue degradation was studied by photochemical, electrochemical and photoelectrochemical techniques. It was studied the effect of each one of the techniques in the colorant oxidation. For the degradation tests a dispositive that allows the photodegradation test in a continue way and the characterization of the sample in real time was designed and printed.

For the test as electrodes, a Cu-TiO<sub>2</sub> alloy as anode and a Pt mesh as cathode, were employed. In order to study the effect of TiO<sub>2</sub> concentration two different Cu-TiO<sub>2</sub> alloys whit different concentrations of the photoactive component were used, they were analyzed by SEM and EDS. In the photochemical experiments the Cu-TiO<sub>2</sub> alloy was irradiated by a UV lamp at 365 nm. The electrochemical degradation experiments were performed at 1.3 V.

The experimental tests were performed for 2 hours, the samples were analyzed every 10 minutes by spectrophotometer UV-Vis. The results were compared and adjusted to a kinetics model of pseudo first and pseudo second order.

---

---

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	V
ABSTRACT .....	V
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABLAS .....	XI
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Justificación .....	4
1.3 Objetivo General.....	4
1.4 Objetivos Específicos .....	4
CAPÍTULO 2.....	6
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	6
2.1 Azul de metileno .....	6
2.2 Procesos de Oxidación Avanzada.....	8
2.3 Fotocatálisis, electrocatálisis y fotoelectrocatalisis .....	9
2.3.1 Fotocatálisis heterogénea .....	9

---

<b>2.4</b>	<b>Técnicas de caracterización .....</b>	<b>12</b>
2.4.1	Microscopio electrónico de barrido SEM.....	12
2.4.2	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X EDS .....	13
2.4.3	Espectrofotometría UV-Vis.....	14
<b>CAPÍTULO 3.....</b>		<b>16</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>		<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiales y Equipos .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2</b>	<b>Metodología .....</b>	<b>17</b>
3.2.1	Diseño e impresión del reactor .....	17
3.2.2	Solución madre .....	20
3.2.3	Curva de calibración.....	20
3.2.4	Pruebas de degradación .....	20
<b>CAPÍTULO 4.....</b>		<b>23</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>23</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterización de aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>23</b>
4.1.1	Aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A .....	23
4.1.2	Aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B .....	26
<b>4.2</b>	<b>Pruebas de degradación .....</b>	<b>29</b>
4.2.1	Espectro Ultravioleta Visible.....	29
4.2.2	Curva de calibración.....	30
4.2.3	Aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A .....	31
4.2.4	Aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B .....	33



---

<b>4.3</b>	<b>Cinética .....</b>	<b>34</b>
<b>4.4</b>	<b>Cálculo de variables eléctricas.....</b>	<b>39</b>
	<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>41</b>
	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>41</b>
<b>5.1</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>41</b>
<b>5.2</b>	<b>Recomendaciones.....</b>	<b>42</b>
	<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>43</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>43</b>

---

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular del azul de metileno. Adaptado de [20].	6
Figura 2. Mecanismo de degradación del azul de metileno. Adaptado de [21].	7
Figura 3. Esquema de la generación de especies activas en el proceso fotocatalítico del TiO <sub>2</sub> . Adaptado de [26].	10
Figura 4. Esquema de la fotoelectrodegradación de azul de metileno. Adaptado de [17].	11
Figura 5. Esquema de los principales componentes del SEM. Adaptado de [33].	13
Figura 6. Esquema espectrofotómetro UV. Vis. Adaptado de [38].	15
Figura 7. Diseño del dispositivo antes de ser impreso, a) Tapa, b) Base para los electrodos.	18
Figura 8. Dispositivo impreso y armado, a) Tapa, b) Base para electrodos, c) Base con la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> , d) Mangueras para entrada y salida de muestra del dispositivo y alambres de cobre conectados a cada uno de los electrodos, e) Dispositivo final.	19
Figura 9. Diagrama experimental para las pruebas de degradación.	21
Figura 10. Imagen SEM para la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A.	23
Figura 11. Análisis elemental EDS de la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A.	24
Figura 12. Distribución elemental de forma individual en la superficie de la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A. a) Cobre, b) Titanio, c) Oxígeno, d) Carbono.	25
Figura 13. Distribución elemental superficial de la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A.	26
Figura 14. Imagen SEM para la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B.	26
Figura 15. Análisis elemental EDS de la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B.	27
Figura 16. Distribución elemental de forma individual en la superficie de la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B. a) Cobre, b) Titanio, c) Oxígeno, d) Carbono.	28
Figura 17. Distribución elemental superficial de la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B.	29
Figura 18. Espectro de absorbancia en función de la longitud de onda para el azul de metileno.	30
Figura 19. Curva de calibración para el azul de metileno.	31

---

Figura 20. Porcentajes de degradación respecto al tiempo utilizando la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A.....	32
Figura 21. Porcentajes de degradación respecto al tiempo utilizando la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B.....	34
Figura 22. Ln(C/Co) en función del tiempo para la degradación del azul de metileno utilizando la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A.....	35
Figura 23. Ln(C/Co) en función del tiempo para la degradación del azul de metileno utilizando la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B.....	36
Figura 24. 1/C <sub>t</sub> en función del tiempo para la degradación del azul de metileno utilizando la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A. ....	37
Figura 25. 1/C <sub>t</sub> en función del tiempo para la degradación del azul de metileno utilizando la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B. ....	37

---

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales tecnologías de los procesos de oxidación avanzada. ....	8
Tabla 2. Reactivos utilizados en las pruebas de degradación. ....	16
Tabla 3. Materiales utilizados en los procesos de degradación. ....	16
Tabla 4. Equipos utilizados en los procesos de degradación.....	17
Tabla 5. Condiciones de las pruebas de degradación realizadas. ....	22
Tabla 6. Composición superficial de la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A .....	24
Tabla 7. Composición superficial de la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B. ....	27
Tabla 8. Porcentajes de degradación obtenidos usando como ánodo la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A.....	32
Tabla 9. Porcentajes de degradación obtenidos usando como ánodo la aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B.....	33
Tabla 10. Parámetros cinéticos para la degradación de azul de metileno. ....	38

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1 Introducción

La creciente actividad industrial y el impacto del aumento en los desechos industriales es un problema al que nos enfrentamos actualmente, siendo principalmente por medio de efluentes industriales por los cuales estos contaminantes llegan al ambiente. Es necesaria la implementación de las adecuadas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales para minimizar el impacto ambiental y su daño a organismos vivos[1].

La presencia de contaminantes orgánicos en aguas residuales representa una problemática actual debido a la dificultad para ser degradados por los métodos usuales debido a su compleja composición. Los colorantes son compuestos orgánicos naturales o sintéticos ampliamente utilizados en la industria química, principalmente en la industria textil, alimentaria y cosmética, y su presencia en efluentes industriales aún en muy bajas concentraciones representan un importante problema ambiental[1]–[5].

Uno de los principales efectos de colorantes en cuerpos de agua a causa del cambio de color es el bloqueo de la luz solar, traducido en una disminución de los procesos de fotosíntesis dificultando la difusión de oxígeno en agua, de esta forma se altera el ecosistema acuático afectando a los organismos que se encuentran en él. De igual forma estos colorantes, además de ser compuestos tóxicos, se ha demostrado que causan problemas cancerígenos, mutagénicos y alergias en los seres humanos[1], [2].

La completa eliminación de colorantes como el azul de metileno resulta un problema complejo debido a la naturaleza de su molécula y la presencia de anillos aromáticos en su estructura[5]. Existen distintos métodos fisicoquímicos utilizados para el tratamiento

de aguas residuales tales como coagulación-floculación, filtración, adsorción y los procesos de oxidación avanzada (POA). Los POA presentan ventajas sobre las tecnologías tradicionales en cuanto a su eficiencia y costo[2], [4], [6]–[8].

Los POA son procesos que tienen como objetivo eliminar la materia orgánica presente en aguas residuales hasta su mineralización teniendo como agente oxidante el radical hidroxilo, el cual tiene una alta capacidad oxidante y tiempos muy cortos de reacción. Entre las principales ventajas de los POA es que pueden llevarse a cabo a presión y temperatura ambiente, reduciendo el costo de operación del proceso en comparación de los tratamientos de agua convencionales[7], [8].

Una de las tecnologías dentro de los POA utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas es la fotocatalisis heterogénea[9]. Para llevar a cabo las reacciones de oxidación-reducción son utilizados semiconductores como fotocatalizadores y son sometidos a radiación ultravioleta. Han sido estudiados distintos semiconductores para la fotocatalisis, especialmente el uso de  $\text{TiO}_2$  como catalizador ha demostrado ser una de las mejores alternativas debido a su estabilidad química, bajo costo, no toxicidad y alta reactividad[6], [7], [10]. Otra de las alternativas dentro de los POA estudiadas para la degradación de colorantes orgánicos en aguas residuales son los procesos electroquímicos[11], [12].

Los POA pueden ser aplicados al tratamiento de aguas solos o acoplados a otros procesos para aumentar la eficiencia de oxidación[7]. Los procesos fotocatalíticos asistidos por potencial han sido estudiados y considerados como una buena alternativa para la degradación de colorantes en aguas contaminadas, mostrando un mejor porcentaje de degradación que al utilizar las mismas técnicas de manera individual[13]–[18].

En el presente trabajo se estudió la degradación de azul de metileno mediante procesos de oxidación avanzada: degradación por fotocatalisis heterogénea, electrodegradación y fotoelectrodegradación.

Para realizar las pruebas de degradación fue diseñado e impreso un dispositivo que permitiera la oxidación de azul de metileno en forma continua, así como su

caracterización en tiempo real. Se utilizaron aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub> como ánodos con distintas concentraciones del material fotoactivo con el fin de conocer su efecto en las pruebas fotocatalíticas. Los resultados obtenidos fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

## 1.2 Justificación

A pesar de la existencia de los distintos procesos comunes para el tratamiento de aguas residuales ya sean físicos, químicos y biológicos, estos no logran eliminar todos los contaminantes contenidos en el agua, sobre todo aquellos que son difíciles de degradar como el caso de los colorantes[8].

En el tratamiento de aguas residuales es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la remoción de estos colorantes de forma eficiente y evitando la generación de subproductos que puedan contaminar de forma secundaria durante la degradación. Para la eliminación de colorantes en aguas se suelen requerir tratamientos adicionales debido a que son poco biodegradables y además son muy notorios aun cuando están presentes en muy bajas concentraciones[2], [3].

El desarrollo de los procesos de oxidación avanzada (POA) permite la eliminación de contaminantes por medio de la oxidación de estos compuestos a partir de la generación de radicales hidroxilo[7], [19]. Si bien, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser un proceso efectivo para la oxidación de colorantes en aguas residuales, se ha estudiado la posibilidad de mejorar la eficiencia de este proceso por medio de la aplicación de un potencial.

## 1.3 Objetivo General

Realizar de forma continua la fotoelectrodegradación de azul de metileno utilizando Cu-TiO<sub>2</sub> como electrodo.

## 1.4 Objetivos Específicos

- Caracterizar por microscopía electrónica de barrido la aleación Cu-TiO<sub>2</sub>.
- Caracterizar por espectroscopía de rayos X la aleación de Cu-TiO<sub>2</sub>.



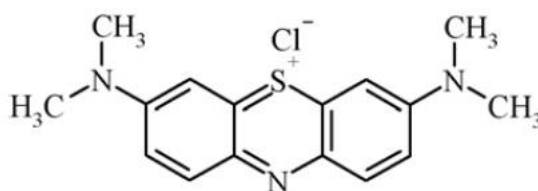
- Diseñar e imprimir un reactor a microescala para la fotoelectrodegradación del azul de metileno de forma continua.
- Realizar pruebas de fotodegradación, electrodegradación y fotoelectrodegradación de azul de metileno utilizando aleaciones de Cu-TiO<sub>2</sub> con distintas concentraciones.
- Ajustar los datos obtenidos a un modelo cinético.

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

#### 2.1 Azul de metileno

El azul de metileno, también llamado cloruro de metiltioninio, es un colorante del grupo de las tiazinas con fórmula molecular  $C_{16}H_{18}N_3ClS_1$ . A temperatura ambiente es un sólido inoloro de color verde oscuro que al ser disuelto en agua se torna azul y se descompone a temperaturas superiores a los  $85^{\circ}C$ . El azul de metileno tiene múltiples aplicaciones principalmente en la industria textil y en la medicina en donde se utiliza como inyectable para combatir la cianosis, como indicador y para teñir preparaciones biológicas[1], [5]. La Figura 1 se muestra la estructura molecular del azul de metileno[20].



**Figura 1.** Estructura molecular del azul de metileno. Adaptado de [20].

En la Figura 2 se muestra el mecanismo de degradación fotocatalítico del azul de metileno propuesto en [21], son mostrados los intermediarios generados durante el proceso de fotodegradación los cuales pueden ser degradados totalmente a  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_4$  y  $SO_4^{2-}$ .

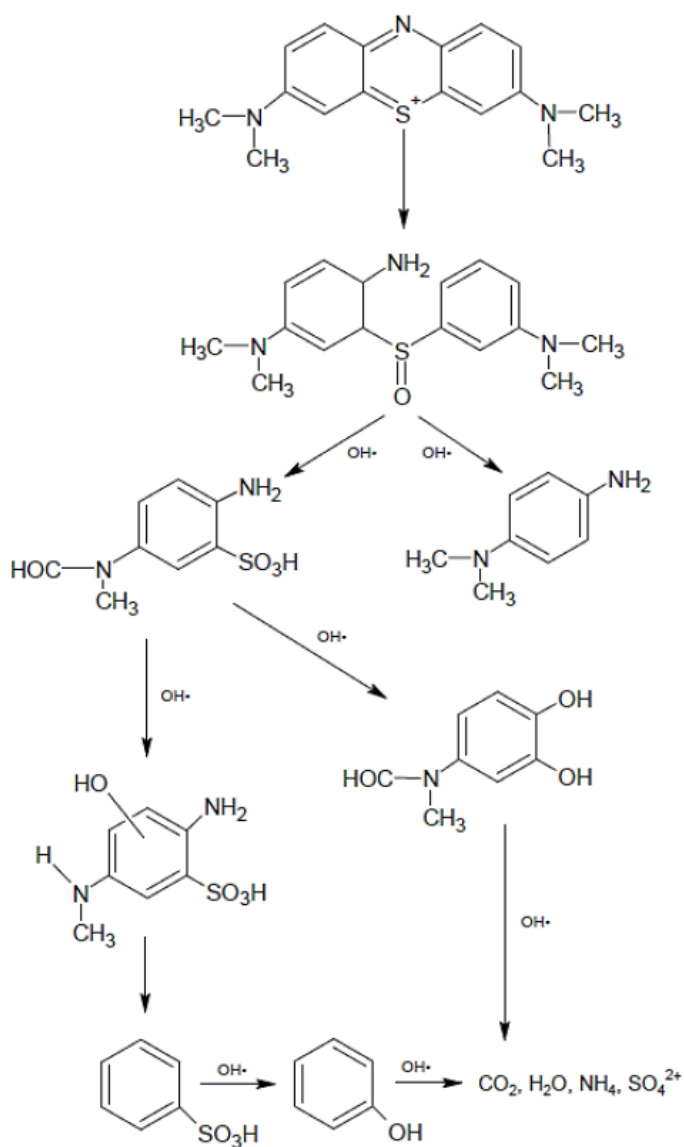


Figura 2. Mecanismo de degradación del azul de metileno. Adaptado de [21].

## 2.2 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son procesos utilizados en el tratamiento de aguas residuales para la oxidación de materia orgánica mediante la generación y uso de radicales hidroxilo ( $^{\circ}\text{OH}$ ), los cuales poseen un alto potencial de oxidación (2.80 E°/V), mineralizando los contaminantes orgánicos presentes a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ [7].

Los POA tienen como ventaja el no generar lodos ni residuos secundarios, transforman químicamente al contaminante hasta su mineralización, sirven para tratar contaminantes presentes a muy baja concentración, además de que son aplicados a condiciones de presión y temperatura ambiental[22].

Los POA pueden ser clasificados en dos grupos: procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos, de acuerdo a si es necesaria utilizar una fuente de luz para la generación de los radicales hidroxilo. En la Tabla 1 se muestran los POA más comunes de acuerdo a su clasificación[6], [7], [22].

**Tabla 1.** Principales tecnologías de los procesos de oxidación avanzada.

<b>Procesos fotoquímicos</b>	<b>Procesos no fotoquímicos</b>
Ultravioleta de vacío	Ozonización
Ultravioleta / peróxido de hidrógeno	Ozonización / peróxido de hidrógeno
Ultravioleta /ozono	Procesos fenton
Fotocatálisis heterogénea	Oxidación electroquímica

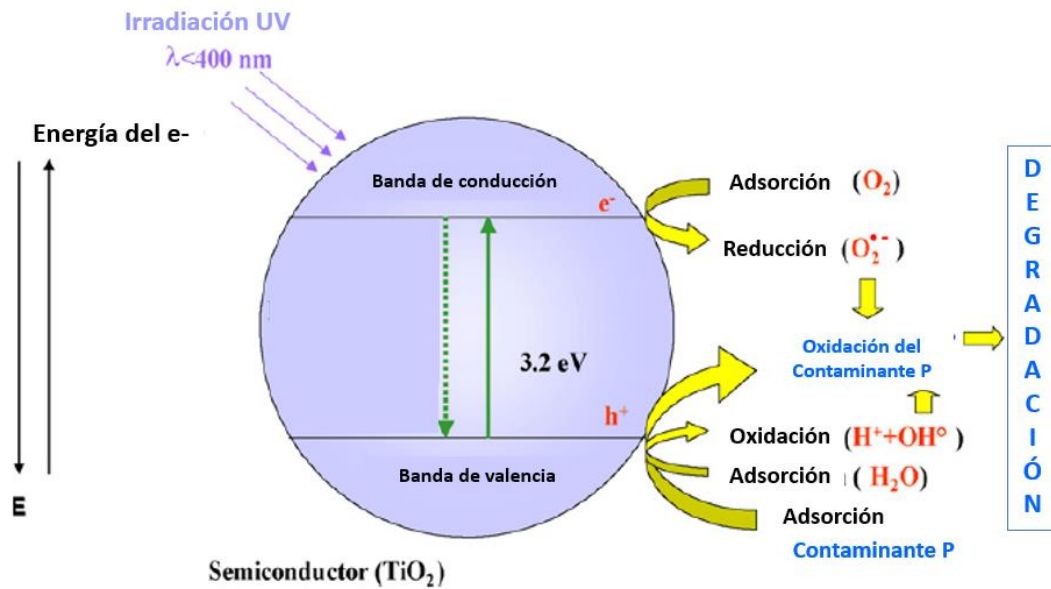
## 2.3 Fotocatálisis, electrocatálisis y fotoelectrocatalisis

### 2.3.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un mecanismo por el cual en la superficie de un semiconductor (fotocatalizador) se llevan a cabo reacciones químicas inducidas por la absorción de fotones dando lugar a reacciones redox. En la fotocatálisis se emplea como catalizador un semiconductor con banda prohibida ancha[18], [23], [24].

Al ser irradiado el fotocatalizador son generados pares electrón-huecos(h<sup>+</sup>), los cuales se unen con las moléculas de agua presentes en el medio produciendo radicales hidroxilo, los cuales presentan un alto poder oxidativo. La velocidad de reacción dependerá de la capacidad del fotocatalizador de generar pares electrón-hueco. Entre los principales materiales semiconductores utilizados para la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales están: TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS[25]. En algunas ocasiones se incorporan metales como Ag, Au, Cu y Fe a los semiconductores para reducir la energía de banda prohibida y poder aprovechar una mayor fracción de luz[7].

El TiO<sub>2</sub> es el semiconductor más empleado en procesos de descontaminación debido a su alta actividad, estabilidad, no toxicidad y bajo coste. El TiO<sub>2</sub> tiene un ancho de banda prohibida de 3.0-3.2 eV, dependiendo de su forma cristalina y presenta actividad fotocatalítica con la incidencia de fotones que tienen una longitud de onda menor a los 400 nm, las lámparas UV comerciales con máxima emisión a 365 nm son la fuente de radiación conveniente para los procesos fotocatalíticos con TiO<sub>2</sub>[7], [25]. Cuando un fotón con el nivel energético apropiado incide en TiO<sub>2</sub> su energía es absorbida por un electrón de la banda de valencia (BV) y es promovido a la banda de conducción (BC) dejando un hueco con carga positiva en la BV; proceso de creación de un par electrón-hueco. Los huecos interactúan con las moléculas de agua dando lugar a la formación de radicales hidroxilo, los cuales oxidan el compuesto contaminante. El proceso de fotocatálisis es mostrado en la Figura 3.



**Figura 3.** Esquema de la generación de especies activas en el proceso fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$ . Adaptado de [26].

### 2.3.2 Electrocatálisis

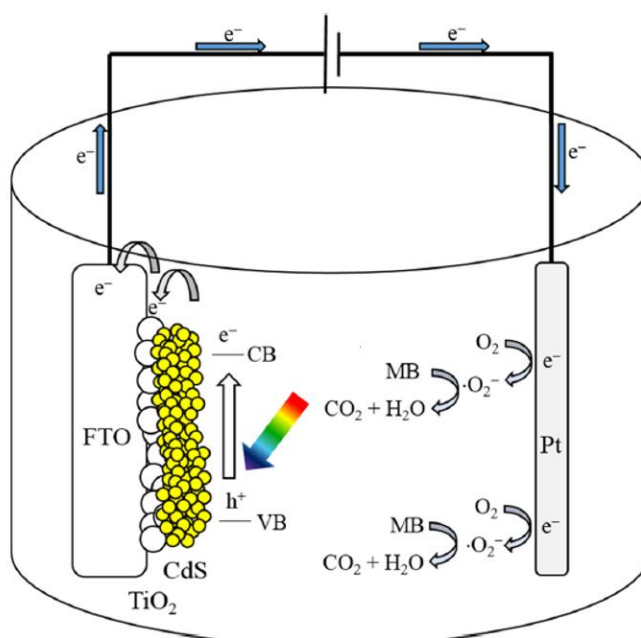
La electrocatálisis es la catálisis heterogénea de una reacción electroquímica, la cual ocurre en la interfaz electrodo-electrolito, donde el electrodo actúa como donador o aceptor de electrones y como catalizador[7].

Las principales tecnologías electroquímicas utilizadas para el tratamiento de aguas residuales son la electrocoagulación, la electroflotación, la electrodiálisis, la electroreducción, la oxidación electroquímica y la oxidación electroquímica avanzada[7].

### 2.3.3 Foelectrocatalisis

La fotoelectrocatalisis es un tipo de fotocatalisis en donde además de tener un haz de luz en la superficie del semiconductor, en este es aplicada también una corriente eléctrica, de esta forma mejorar la respuesta del proceso. Se ha estudiado el efecto conjunto de los procesos fotocatalíticos y electrocatalíticos para la degradación de colorantes orgánicos, principalmente azul de metileno, obteniendo porcentajes de degradación superiores a los obtenidos al utilizar cada una de las técnicas de forma individual [13]–[16], [27].

Al ser irradiado con luz ultravioleta en la superficie del semiconductor  $\text{TiO}_2$ , son excitados electrones de la banda de valencia (VB) hacia la banda de conducción (CB) dejando huecos altamente oxidativos en la banda de valencia y formando sitios negativos en la banda de conducción como se muestra en la Figura 4. Los sitios fotogenerados reaccionan con las moléculas de agua adsorbida ( $\text{OH}^-$ ) para producir radicales hidroxilo los cuales oxidan el colorante orgánico en la superficie del ánodo. Los electrones son transferidos al cátodo (Pt), ampliamente utilizado ya que es un buen catalizador para la reducción de  $\text{O}_2$ , a través del circuito eléctrico externo donde reaccionan con oxígeno molecular generando radicales  $\text{O}_2^-$  [5][7][28][18].



**Figura 4.** Esquema de la fotoelectrodegradación de azul de metileno. Adaptado de [17].

## 2.4 Técnicas de caracterización

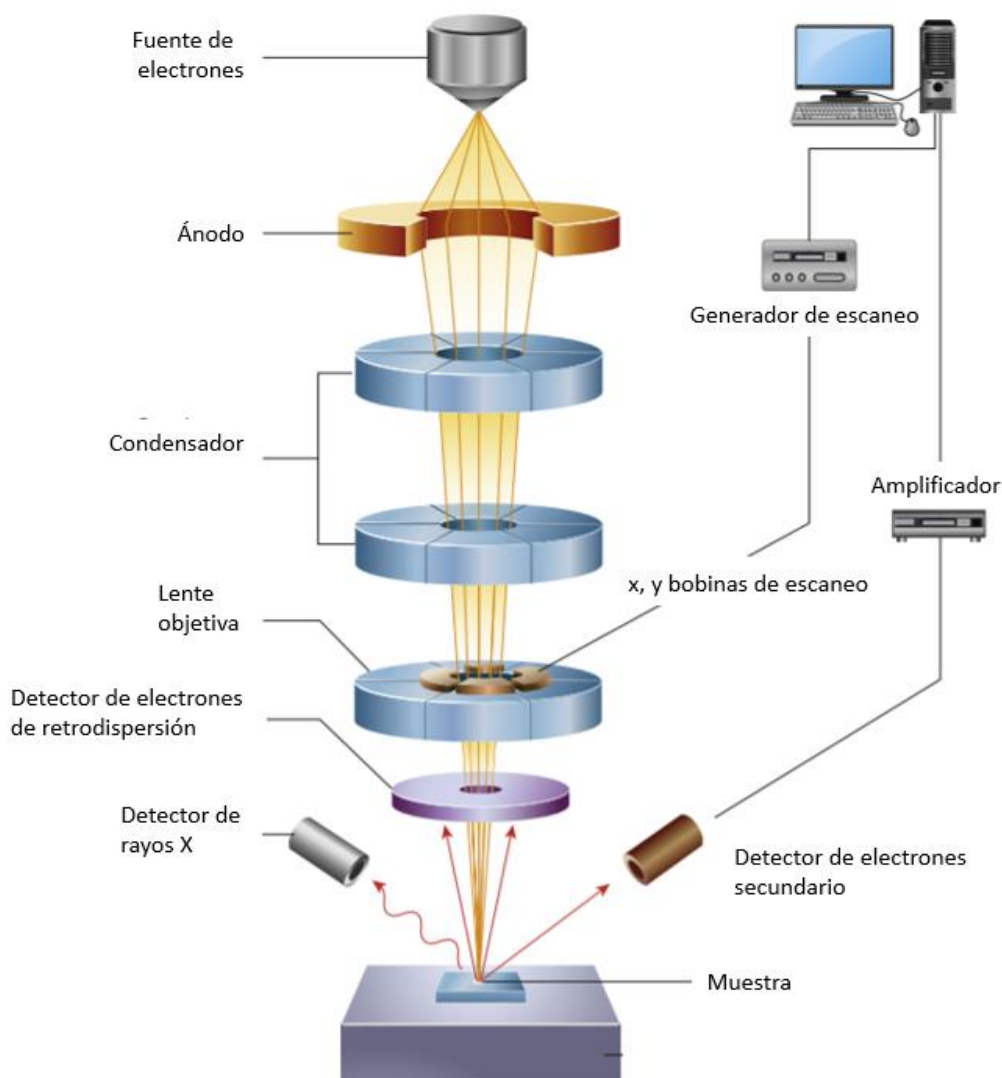
### 2.4.1 Microscopio electrónico de barrido SEM

La microscopia electrónica de barrido (SEM) por sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscope”, es una técnica de caracterización que proporciona imágenes de la morfología externa de superficies mediante la detección, procesamiento y visualización de señales resultantes de incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra. El SEM es un instrumento que crea imágenes magnificadas que muestran información de las propiedades físicas y químicas de una muestra como: tamaño, forma, topografía, composición, estructura y cristalografía[29], [30][31].

La instrumentación básica del SEM consta de un cañón electrónico en una columna de alto vacío en el cual se genera un haz de electrones de alta energía (5-30 kV), el cual realiza un barrido sobre una porción de la superficie de la muestra, detectores que registran las señales generadas las cuales son procesadas y visualizadas en la pantalla de la computadora[29].

Conforme se va realizando el barrido en la superficie de la muestra y debido a la interacción del haz de electrones y los átomos de la muestra son emitidos electrones (retrodifundidos y secundarios) que pueden ser detectados para formar una señal con las cuales se construye la imagen de la superficie analizada[32][29].





**Figura 5.** Esquema de los principales componentes del SEM. Adaptado de [33].

### 2.4.2 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X EDS

La Espectrometría de dispersión de rayos X (EDS) por sus siglas en inglés, “Energy Dispersive Spectrometry” es una técnica capaz de analizar la composición química de una muestra, suele ser utilizada como un complemento en el SEM añadiéndole un detector EDS. En el análisis por EDS una muestra excitada por un haz de electrones de un microscopio electrónico (SEM) proporciona la energía suficiente para expulsar

los electrones del núcleo y causar la emisión de rayos X. Los rayos X emitidos por la muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a cada fotón incidente donde la posición de los picos en el espectro identifica el elemento y la intensidad de la señal corresponde a su concentración[30][29][34].

### 2.4.3 Espectrofotometría UV-Vis

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica analítica relacionada con la absorción de rayos ultravioleta cercanos (180-390 nm) o radiación visible (390-780 nm) por especies químicas en solución[35]. La cantidad absorbida está directamente relacionada con la concentración del analito en solución, y esta relación se conoce como Ley de Beer (Ec. (1)).

$$A = \epsilon Cl \quad \text{Ec. (1)}$$

En donde A es la absorbancia de la solución,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción, C es la concentración y l es la longitud de la trayectoria de radiación en la muestra[14].

Un espectrofotómetro UV-Vis consta básicamente de una fuente de radiación, un dispositivo de selección de longitud de onda, compartimento para la muestra, un detector y un dispositivo de salida[35].

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica no destructiva, económica y puede ser utilizada en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies orgánicas, inorgánicas y biológicas con buena precisión y con corto tiempo de análisis[37].

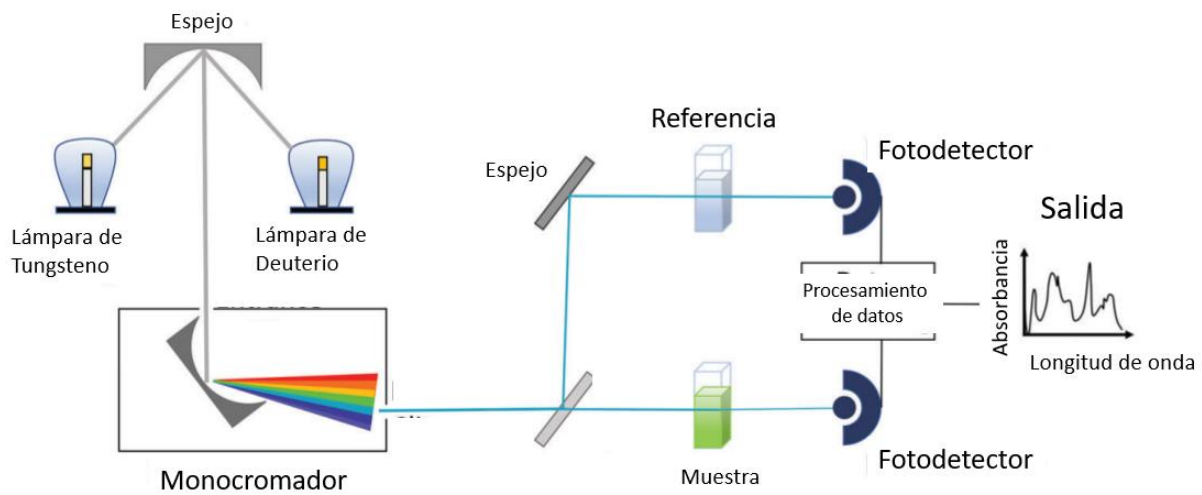


Figura 6. Esquema espectrofotómetro UV. Vis. Adaptado de [38].

## CAPÍTULO 3

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Materiales y Equipos

En las tablas 2, 3 y 4 se muestra una compilación de los reactivos, materiales y equipos utilizados para las pruebas de degradación.

**Tabla 2.** Reactivos utilizados en las pruebas de degradación.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Suministrador
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	98.5%	MEYER
Cloruro de Sodio	NaCl	99%	Sigma-Aldrich
Agua desionizada	$H_2O$	-	-

**Tabla 3.** Materiales utilizados en los procesos de degradación.

Materiales	Características	Pureza	Suministrador
Malla de platino	Malla 100		Aldrich
	525 mg, 25x25mm	99.9%	Chemical Company
Aleación Cu-TiO <sub>2</sub> A	Área: 0.6645 cm <sup>2</sup>	-	-
Aleación Cu-TiO <sub>2</sub> B	Área: 0.5283 cm <sup>2</sup>	-	-

**Tabla 4.** Equipos utilizados en los procesos de degradación.

<b>Equipo</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Lámpara UV 365 nm	UVP	UVL-28
Fuente de alimentación	Jeanoko	LW-K3010D
Placa de agitación magnética	Thermo Scientific	8P88857100

## 3.2 Metodología

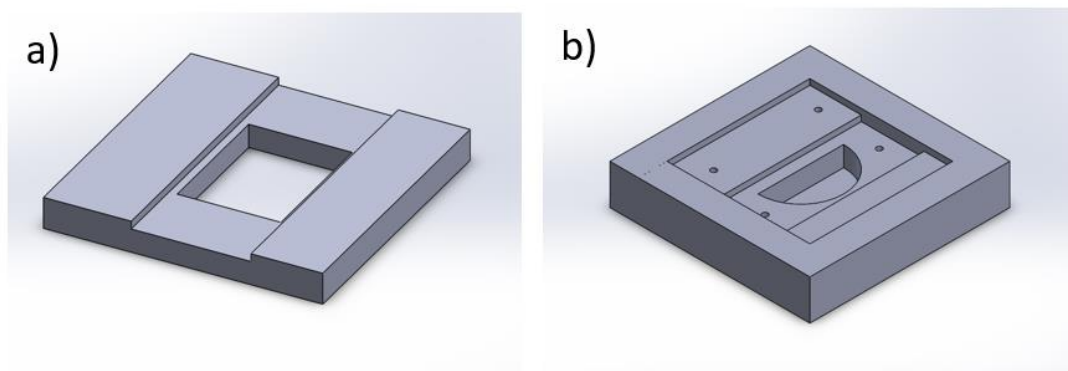
### 3.2.1 Diseño e impresión del reactor

Se diseñó un modelo que permitiera la degradación del azul de metileno de forma continua para su posterior impresión y armado. El modelo a imprimir fue diseñado para que el reactor una vez ensamblado pudiera cumplir con las siguientes características, las cuales son necesarias para las pruebas de degradación fotoquímicas, electroquímicas y fotoelectroquímicas:

- Distancia entre ambos electrodos de 1 mm.
- Los electrodos no deben tener contacto entre sí.
- Acceso a los electrodos mediante alambres de cobre que les permita ser conectados a la fuente de alimentación.
- Orificios que permitan la entrada y salida de la muestra hacia el dispositivo mediante mangueras.
- El reactor debe permitir la irradiación con luz UV al electrodo aleación de Cu-TiO<sub>2</sub> a través de una ventana de cuarzo.
- Debe ser posible la caracterización de la muestra en tiempo real en el espectrofotómetro UV-Vis.

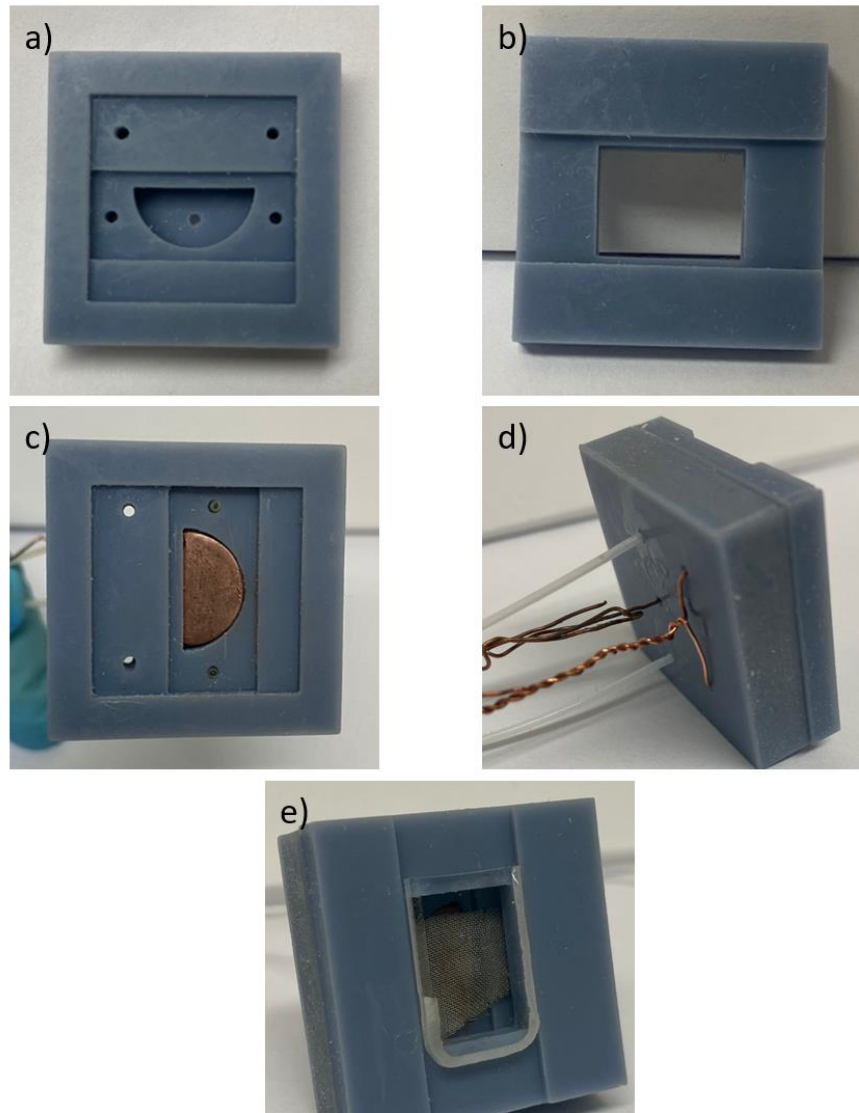
El modelo fue impreso en una impresora 3D Anycubic photon S, (Shenzhen, Guangdong, China), utilizando resina de la misma marca Anycubic POT016.

La Figura 7 muestra el diseño realizado del dispositivo en la cual se puede observar que consta de dos piezas. La tapa mostrada en a) cuenta con una ventana en la cual fue adaptado un cuarzo a través del cual será irradiada la luz ultravioleta hacia la superficie de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub>. En b) se muestra la base donde fueron ensamblados los electrodos al realizar compartimientos del tamaño de cada uno de ellos, de igual forma, fueron perforados orificios para la adaptación de mangueras que permitan la entrada y salida de la muestra, así como orificios que permitan en acceso de los electrodos mediante alambres de cobre.



**Figura 7.** Diseño del dispositivo antes de ser impreso, a) Tapa, b) Base para los electrodos.

Una vez impresas ambas partes del dispositivo fueron limpiadas con isopropanol al 99% para remover los restos de resina no curada. En la Figura 8 se muestra el dispositivo impreso durante el proceso de ser ensamblado. En e) se muestra el dispositivo al terminar su armado en el cual se puede apreciar a través de una ventana de cuarzo la malla de platino utilizada como cátodo, bajo la cual a una distancia paralela de 1mm se encuentra la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> (ánodo).



**Figura 8.** Dispositivo impreso y armado, a) Tapa, b) Base para electrodos, c) Base con la aleación Cu-TiO<sub>2</sub>, d) Mangueras para entrada y salida de muestra del dispositivo y alambres de cobre conectados a cada uno de los electrodos, e) Dispositivo final.

### 3.2.2 Solución madre

Para elaborar la solución madre se partió de una solución de NaCl 0.01 M a la cual se le disolvió azul de metileno para obtener una concentración de 0.007 mg/ml. A la solución obtenida se le realizó un barrido en el espectrofotómetro UV-Vis modelo Genesis 10S, Thermoscientific, Madison, para determinar la longitud de onda más sensitiva para el azul de metileno a la cual se llevaron a cabo las mediciones de todas las pruebas experimentales realizadas.

### 3.2.3 Curva de calibración

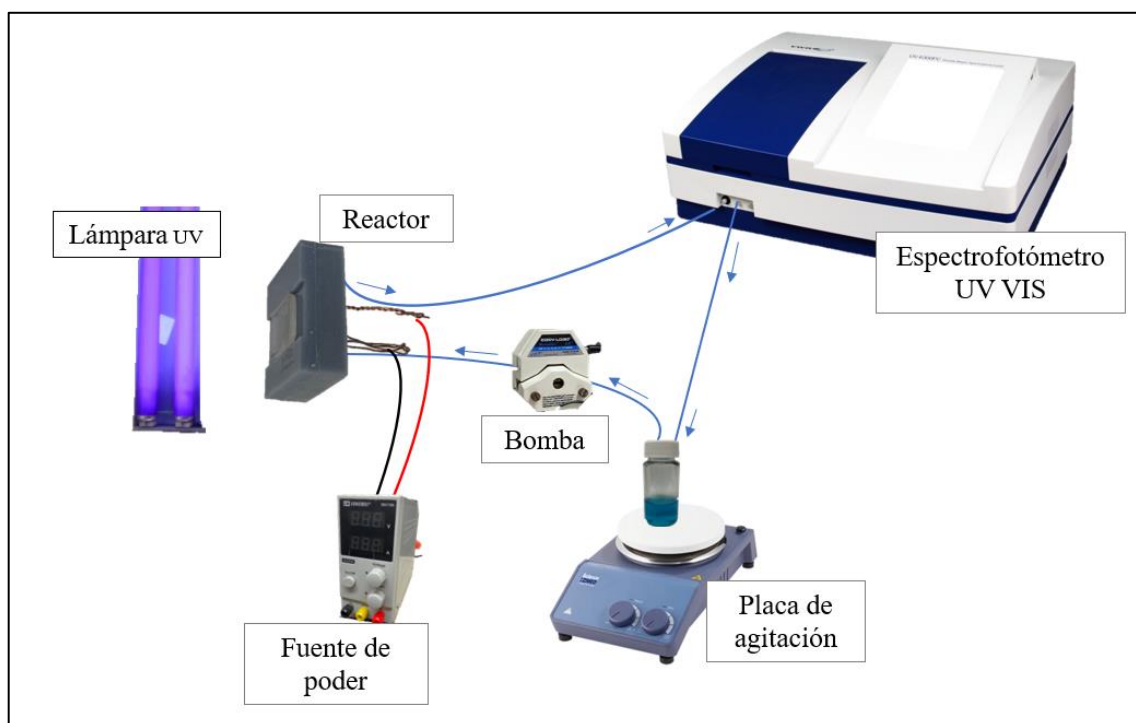
Para la curva de calibración se inició con la solución madre con una concentración de 0,007 mg/ml a partir de la cual se obtuvieron 9 diluciones con un factor dilución de 0.5. Las diluciones fueron realizadas en tubos eppendorf de 2 ml, en los cuales se tomaba 1 ml de la solución inicial y se le agregaba 1 ml de solución NaCl 0.01 M, repitiendo este procedimiento hasta obtener las 10 muestras.

Las 10 muestras obtenidas fueron analizadas en el espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 663 nm, los resultados fueron representados gráficamente para posteriormente obtener la ecuación de la recta a partir del método de mínimos cuadrados.

### 3.2.4 Pruebas de degradación

Las pruebas de degradación fueron realizadas iniciando con una concentración de 0.005 mg/ml de azul de metileno durante 2 horas registrando lectura de absorbancia cada 10 minutos. El reactor contaba con recirculación y la manguera de salida de éste alimentaba la celda dentro del espectrofotómetro UV-Vis lo cual permitía la caracterización de la muestra de forma continua y sin pérdidas de volumen. A su vez la celda contaba con una manguera que permitía la circulación de la muestra hacia un vial situado sobre una placa de agitación magnética el cual estaba conectado al dispositivo de degradación hacia el cual la muestra era alimentada mediante una bomba. En la Figura 9 se muestra el diagrama experimental utilizado en las pruebas de degradación.





**Figura 9.** Diagrama experimental para las pruebas de degradación.

Para las pruebas de fotodegradación el dispositivo era colocado directamente de forma perpendicular a la luz UV emitida por la lámpara a la menor distancia posible, es decir, la tapa del dispositivo tenía contacto con la pantalla de la lámpara UV. Para asegurar que la fotodegradación sólo ocurra dentro del dispositivo, el vial conectado al mismo era cubierto con papel aluminio para evitar que la muestra fuera degradada. Las pruebas de electrodegradación fueron llevadas a cabo utilizando un voltaje constante de 1.3 V.

En la Tabla 5 se muestran las 7 pruebas distintas llevadas a cabo en el presente trabajo: pruebas de fotodegradación, de electrodegradación y de fotoelectrodegradación para cada una de las dos aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub>, además se incluyó con el nombre “blanco” a las pruebas realizadas con un dispositivo ensamblado sin los electrodos, con la finalidad de conocer el verdadero efecto de la actividad fotocatalítica de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> en el sistema. Todas las pruebas experimentales fueron realizadas por triplicado dando lugar a 21 experimentos totales, todos ellos bajo

las siguientes condiciones: 10 ml de muestra con una concentración inicial de 0.005 mg/ml, temperatura de 25°C, flujo de la muestra 5.6 ml/min. Para asegurar el transporte iónico fue utilizado como electrolito NaCl con una concentración de 0.01 M[13][16].

**Tabla 5.** Condiciones de las pruebas de degradación realizadas.

<b>Electrodo</b>	<b>Condiciones</b>		
<b>Aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A</b>	Voltaje	Luz UV	Voltaje y Luz UV
<b>Aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B</b>	Voltaje	Luz UV	Voltaje y Luz UV
<b>Blanco</b>		Luz UV	

Los resultados obtenidos fueron graficados y ajustados a un modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, fueron obtenidas y comparadas las constantes de velocidad para cada caso, así como los porcentajes de degradación alcanzados.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Caracterización de aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub>

Las dos muestras de aleación Cu-TiO<sub>2</sub> a utilizar como ánodos en los procesos de oxidación fueron caracterizadas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) con el objetivo de conocer su composición elemental superficial.

##### 4.1.1 Aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A

En la Figura 10 se muestra la imagen obtenida en el SEM para la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A. Podemos apreciar que la superficie no es uniforme ya que se pueden ver zonas con algunos relieves.

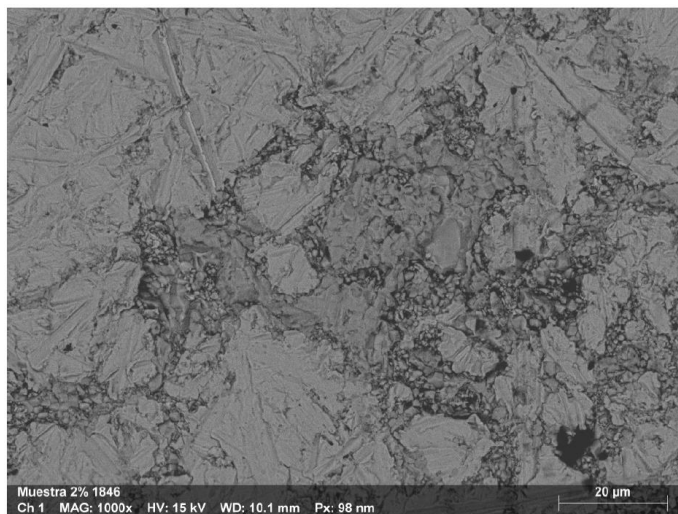
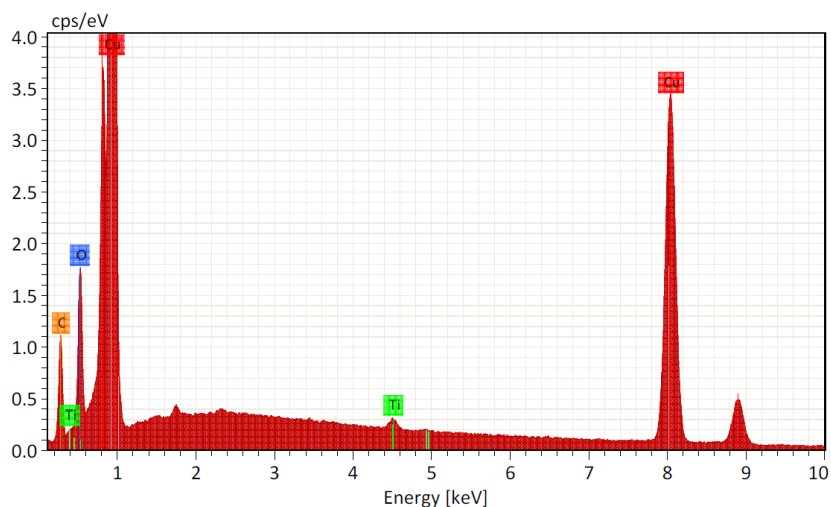


Figura 10. Imagen SEM para la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A

En la Figura 11 se muestra el análisis elemental obtenido mediante EDS y la Tabla 6 muestra la composición elemental superficial en porcentaje en peso de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A. Podemos apreciar una presencia predominante del cobre con un 89.15 % y un 0.43% para el titanio el cual es el elemento de importancia para las pruebas de fotodegradación. Además, la aleación presenta un 6.83% de carbono como contaminante a causa de pruebas realizadas previas a la caracterización de la aleación utilizando una sal con presencia de carbono en su composición química como electrolito, el cual se adhirió a la superficie del electrodo y debido a la presencia de relieves en la misma mostrada en la Figura 10, fue imposible removerlo en su totalidad.

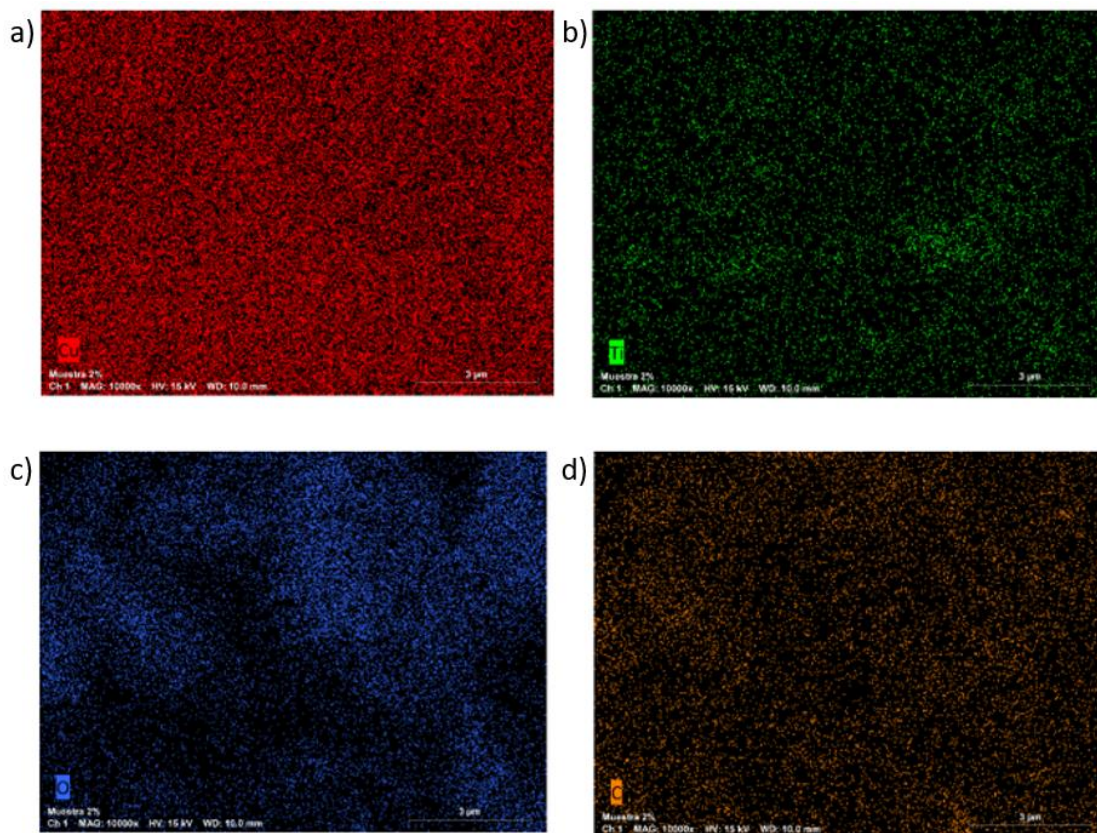
**Tabla 6.** Composición superficial de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A

Elemento	Porcentaje en peso (%)
C	6.83
O	3.59
Cu	89.15
Ti	0.43



**Figura 11.** Análisis elemental EDS de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A

En la Figura 12 se muestra la distribución de los elementos en la superficie de forma individual y en la Figura 13 podemos observar la distribución de todos los elementos presentes. Podemos apreciar que los elementos no se encuentran distribuidos uniformemente y enfocándonos especialmente en el titanio podemos observar su nula presencia en ciertas zonas de la imagen obtenida a excepción de ciertos puntos en donde el elemento se encuentra más concentrado.



**Figura 12.** Distribución elemental de forma individual en la superficie de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub>. a) Cobre, b) Titanio, c) Oxígeno, d) Carbono.

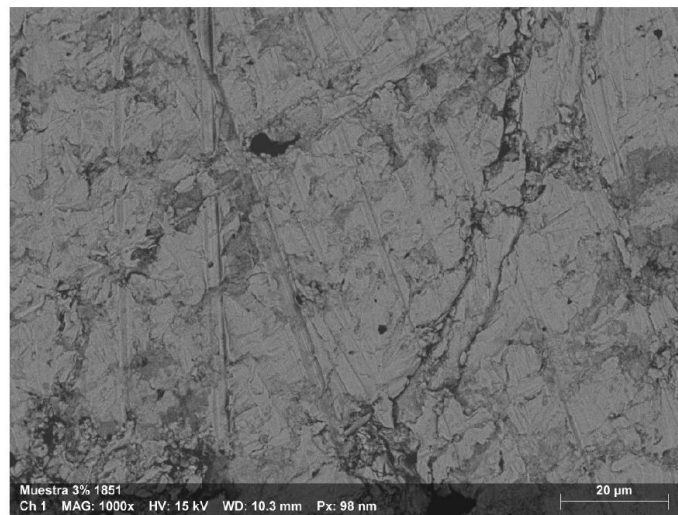




**Figura 13.** Distribución elemental superficial de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A.

#### 4.1.2 Aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B

En la Figura 14 se muestra la imagen obtenida en SEM para la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B. Al igual que en la aleación A podemos observar que la superficie no es uniforme.

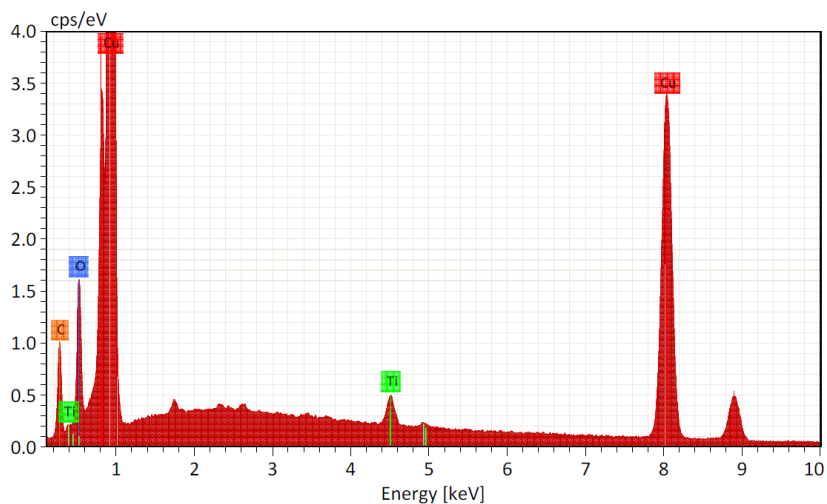


**Figura 14.** Imagen SEM para la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B.

En la Figura 15 se muestra el análisis elemental obtenido mediante EDS para la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B y en la Tabla 7 se presenta su porcentaje en peso para cada uno de los elementos presentes. Al igual que para la aleación A, podemos observar una presencia predominante de cobre del 89.26% y en este caso se tiene una presencia de titanio del 1.16% lo cual representa una concentración 2.7 veces mayor a la encontrada en la aleación A, por lo cual se pueden esperar mejores resultados al momento de realizar las pruebas fotocatalíticas. De igual forma se encontró con la presencia de carbono como especie contaminante.

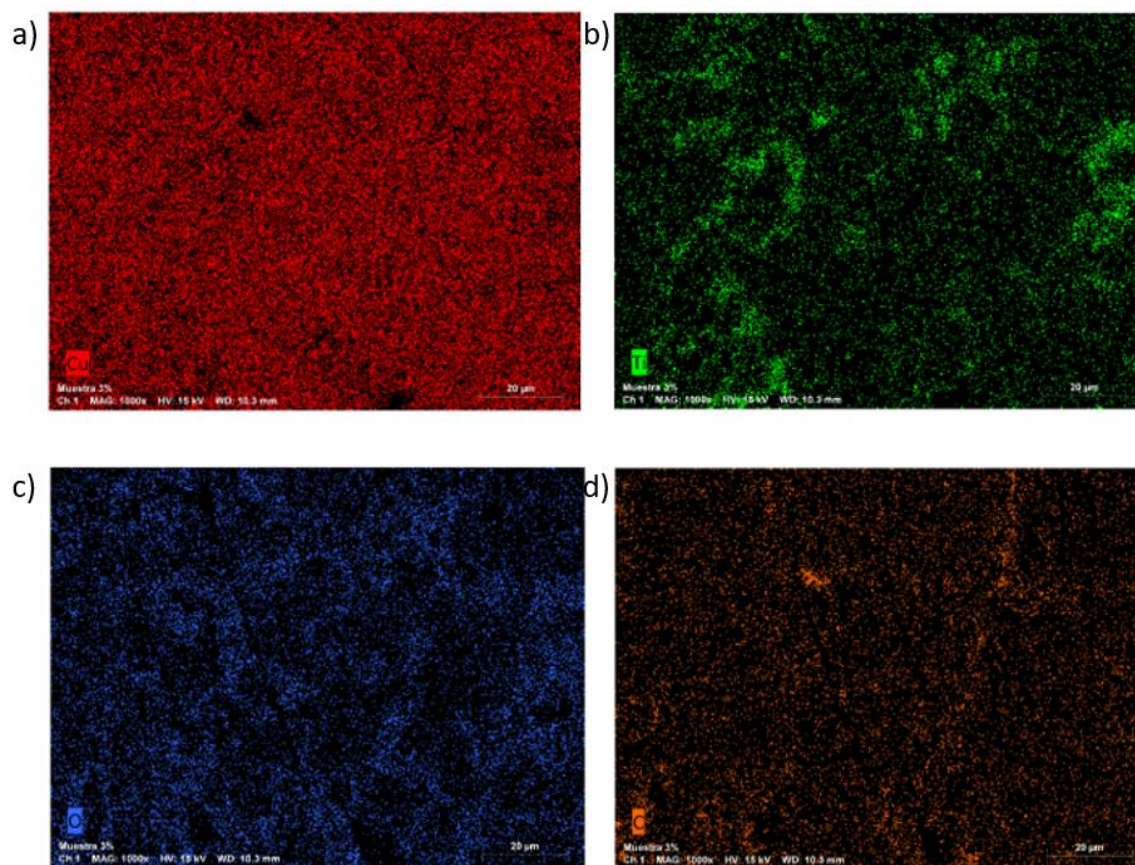
**Tabla 7.** Composición superficial de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B.

Elemento	Porcentaje en peso (%)
C	6.18
O	3.41
Cu	89.26
Ti	1.16



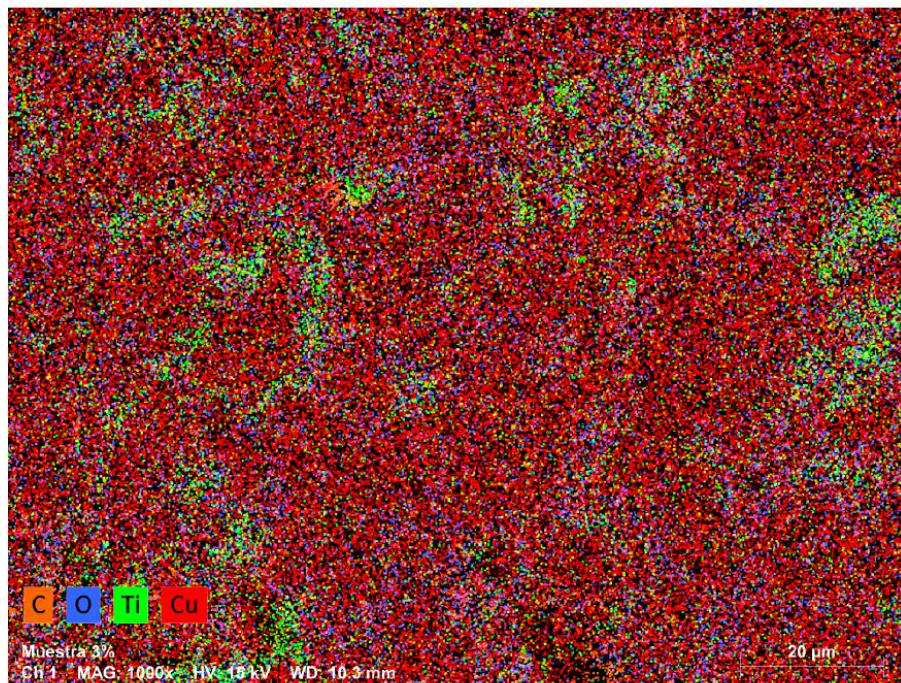
**Figura 15.** Análisis elemental EDS de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B.

En la Figura 16 se muestra la distribución de los elementos en la superficie para la aleación B de forma individual y en la Figura 17 podemos observar la distribución elemental total. Al igual que para la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A podemos apreciar que los elementos no están distribuidos homogéneamente en la superficie. Como resultado de una concentración de titanio mayor en la aleación B podemos observar en la Figura 17 un mayor número de zonas con presencia de titanio que la mostrada en la Figura 13 para la aleación A.



**Figura 16.** Distribución elemental de forma individual en la superficie de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B. a) Cobre, b) Titanio, c) Oxígeno, d) Carbono.



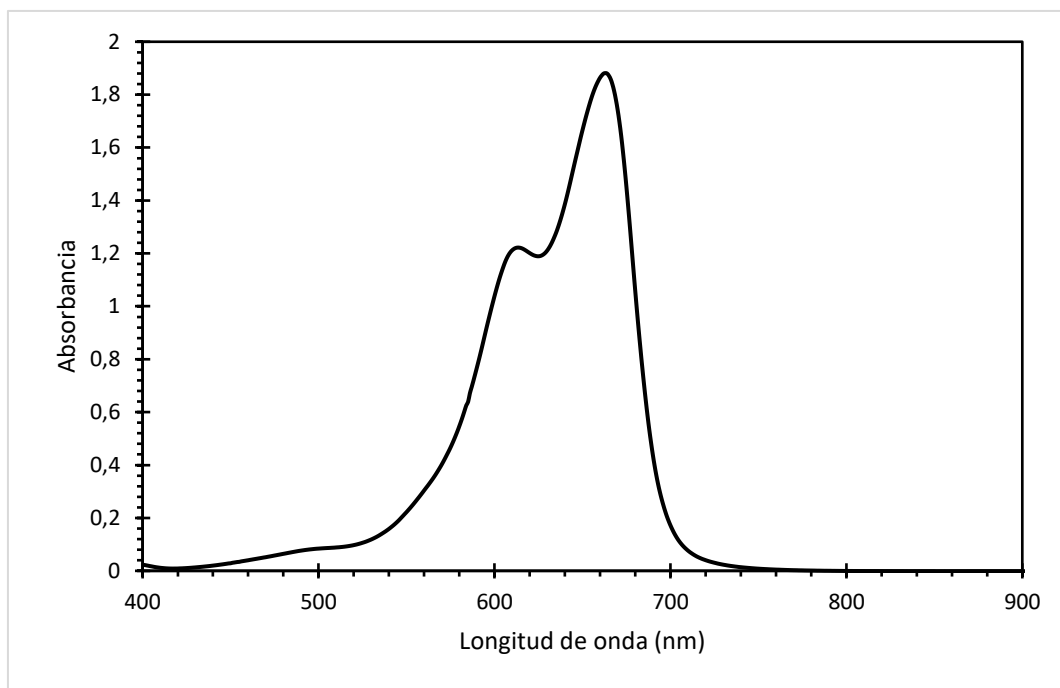


**Figura 17.** Distribución elemental superficial de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B.

## 4.2 Pruebas de degradación

### 4.2.1 Espectro Ultravioleta Visible

Para conocer la longitud de onda más sensitiva para la solución de azul de metileno se obtuvo su espectro en función de la longitud de onda mostrado en la Figura 18. La medición fue realizada utilizando una concentración de 0.007 mg/ml, obteniendo como punto más alto la longitud de onda de 663 nm con una absorbancia de 1.88. Con esto se estableció el análisis de todas las pruebas experimentales restantes a una longitud de onda de 663 nm para determinar las concentraciones de azul de metileno en las muestras, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura[39].



**Figura 18.** Espectro de absorción en función de la longitud de onda para el azul de metileno.

#### 4.2.2 Curva de calibración

En la Figura 19 se muestran graficadas las absorbancias obtenidas de los 10 patrones resultado de las diluciones realizadas a partir de la solución madre, a los cuales se le midió su absorbancia a una longitud de onda de 663 nm. Con los resultados obtenidos se obtuvo la curva de calibración graficando la absorbancia en función de la concentración, con ello se obtuvo una línea de tendencia utilizando el método de mínimos cuadrados presentada en el mismo gráfico con un coeficiente de determinación de 0.9968.

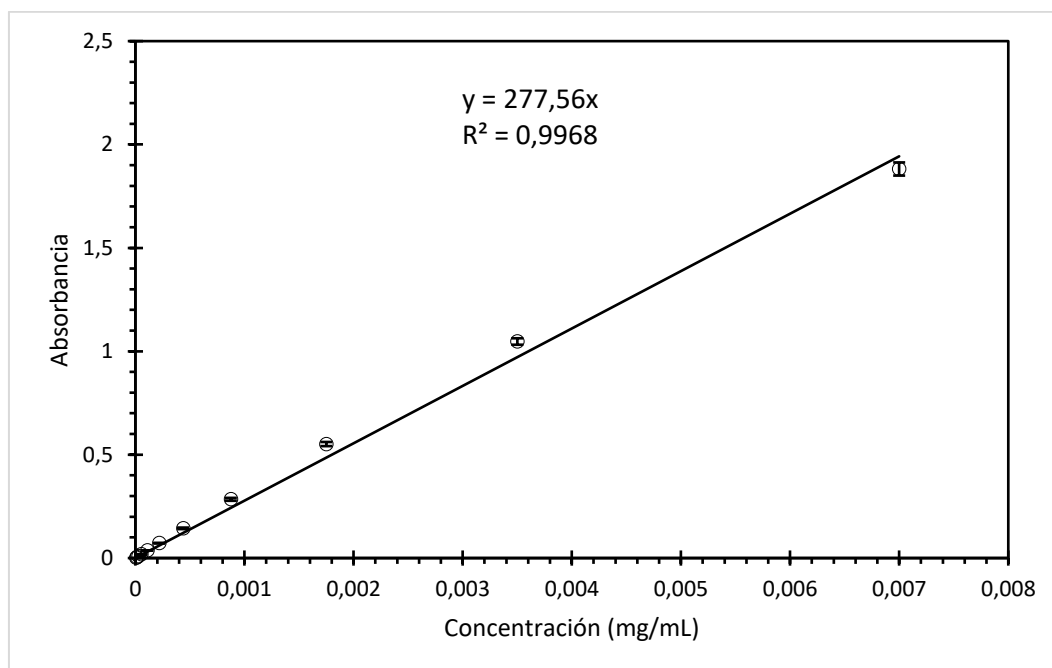


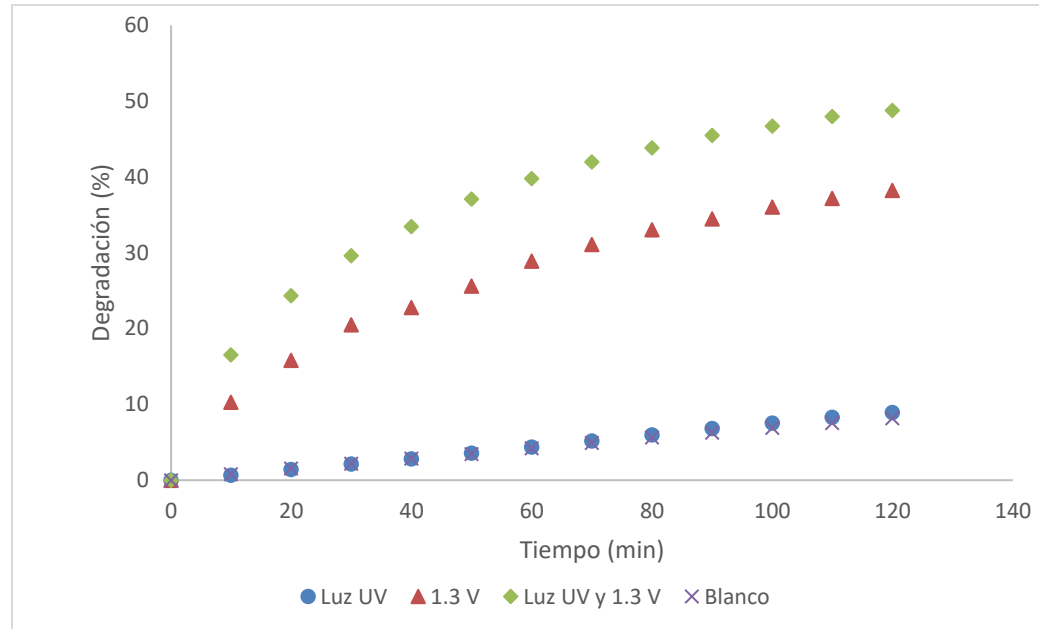
Figura 19. Curva de calibración para el azul de metileno.

#### 4.2.3 Aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A

En la Tabla 8 se muestran los porcentajes de degradación obtenidos utilizando como electrodo la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A mismos que se muestran graficados en función del tiempo en la Figura 20. El mayor porcentaje de degradación obtenido fue en el proceso de fotoelectrodegradación con un porcentaje del 48.75%, mientras que los menores fueron en la prueba del blanco y la de fotodegradación con valores de 8.19% y 8.94% respectivamente, dada la similitud entre ambos valores podemos decir que no existe un efecto fotocatalítico significativo en el proceso, lo cual se debe a la baja concentración de TiO<sub>2</sub> en el electrodo, es decir, la degradación se la podemos atribuir a la incidencia de luz UV directamente hacia la solución.

**Tabla 8.** Porcentajes de degradación obtenidos usando como ánodo la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A.

Condiciones	Porcentaje de degradación (%)	Desviación estándar (s)
Luz UV	8.94	4.50
1.3 V	38.22	4.01
Luz UV y 1.3 V	48.75	3.99
Blanco	8.19	0.98

**Figura 20.** Porcentajes de degradación respecto al tiempo utilizando la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A.

#### 4.2.4 Aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B

En la Tabla 9 se muestran los porcentajes de degradación obtenidos utilizando como ánodo la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B, mismos datos que se encuentran graficados en función del tiempo en la Figura 21. El mayor porcentaje de degradación obtenido fue, al igual que en el caso de la aleación A, en el proceso de fotoelectrooxidación con un 46.37%, degradación ligeramente menor (2.38%), con lo cual podemos decir que, al ser las concentraciones de ambos electrodos similares, no representan cambios significativos en este proceso.

Para el proceso de fotodegradación irradiando luz UV al ánodo se obtuvo un 9.02% de degradación que al compararla con la prueba de blanco con un 8.19%, podemos decir, al igual que lo ocurrido con la aleación A, no existe un efecto significativo del proceso de fotocátalisis heterogénea.

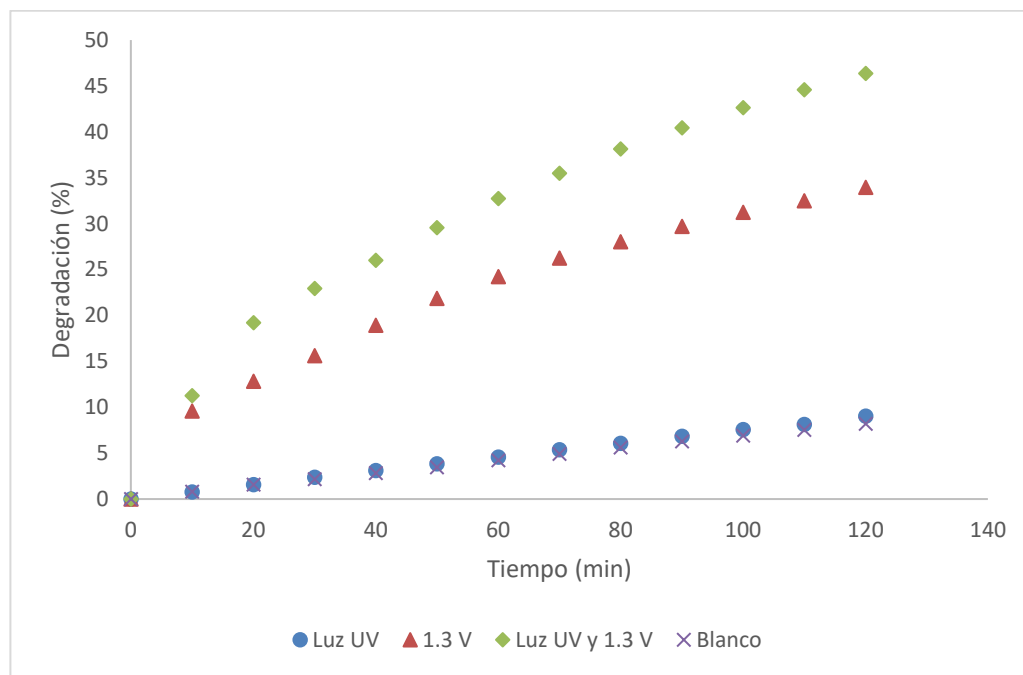
Finalmente, si comparamos los porcentajes de degradación únicamente al emplear una corriente eléctrica para la degradación para ambas aleaciones, podemos observar que la aleación A presenta un porcentaje mayor de degradación (38.22%) al obtenido con la aleación B (33.95%), este cambio en los porcentajes puede ser atribuido a la diferencia que existe respecto a las áreas de ambos electrodos.

La presencia de Cu en la aleación mejora los resultados en la electrodegradación si lo comparamos con estudios en donde el fotoánodo está solamente constituido por TiO<sub>2</sub>, pero a cambio, en nuestro estudio se ve comprometida la actividad fotocatalítica debido a la baja concentración de TiO<sub>2</sub>[15][14].

**Tabla 9.** Porcentajes de degradación obtenidos usando como ánodo la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B.

Condiciones	Porcentaje de degradación (%)	Desviación estándar (s)
Luz UV	9.02	1.25

<b>1.3 V</b>	33.95	2.14
<b>Luz UV y 1.3 V</b>	46.37	6.74
<b>Blanco</b>	8.19	0.98



**Figura 21.** Porcentajes de degradación respecto al tiempo utilizando la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B.

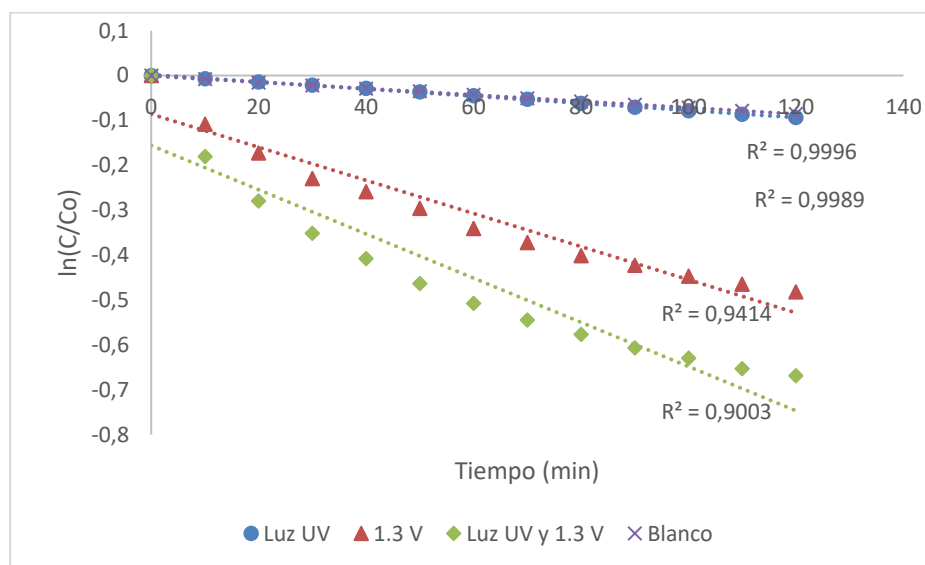
### 4.3 Cinética

Los estudios de fotoelectrodegradación de azul de metileno han sido ajustados a modelos cinéticos de pseudo primer orden utilizando la Ec. (2) [14][16][40][39].

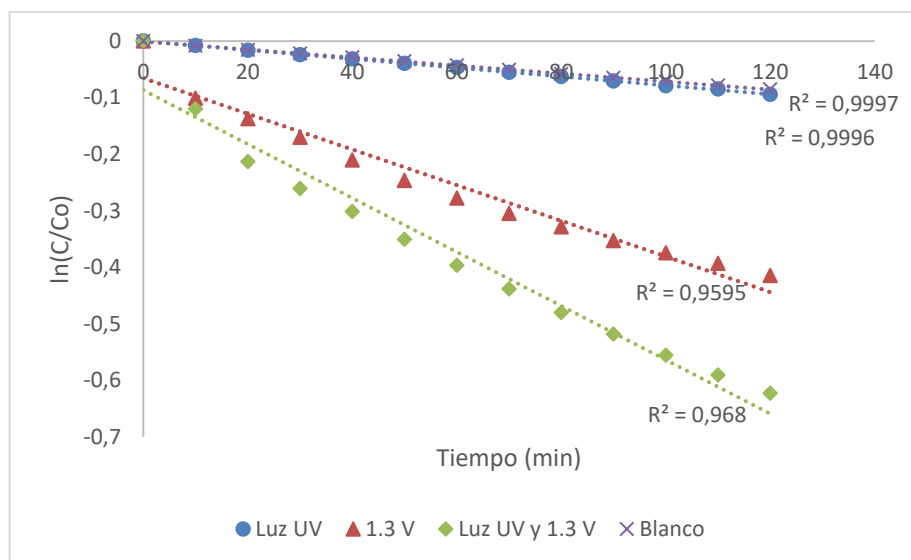
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_1 t \quad \text{Ec. (2)}$$

En donde  $C_t$  es la concentración a tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la concentración inicial de azul de metileno,  $k_1$  es la constante de velocidad y  $t$  es el tiempo de la reacción.

Los datos obtenidos de degradación respecto al tiempo fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo primer orden con el cual se obtuvieron las velocidades de reacción a partir de la pendiente para cada proceso de degradación. En la Figura 22 y Figura 23 se muestra el ajuste obtenido para las aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub> A y B respectivamente, en el cual la pendiente de cada línea representa el valor de la constante de velocidad.



**Figura 22.** Ln(C/Co) en función del tiempo para la degradación del azul de metileno utilizando la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A.



**Figura 23.** Ln(C/Co) en función del tiempo para la degradación del azul de metileno utilizando la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B.

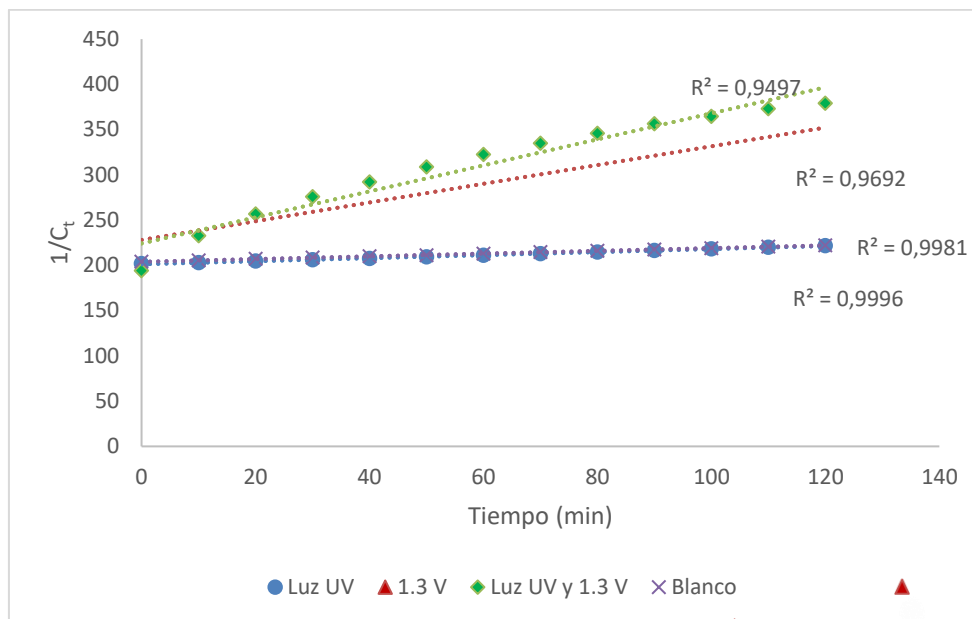
De igual forma se realizó un ajuste de los datos a un modelo de pseudo segundo orden como el realizado en [40] el cual mostró un mejor ajuste que el obtenido con el modelo de pseudo primer orden. Siguiendo la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad \text{Ec. (3)}$$

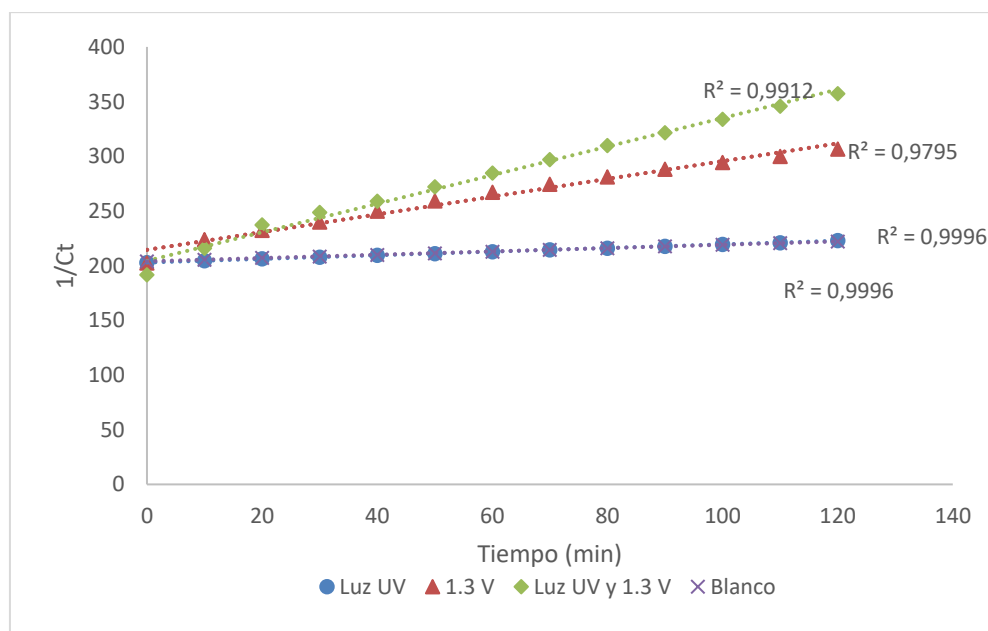
En donde  $C_t$  es la concentración a tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la concentración inicial de azul de metileno,  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden y  $t$  es el tiempo de la reacción.

Los datos obtenidos de degradación respecto al tiempo fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo segundo orden con el cual se obtuvieron las velocidades de reacción a partir de la pendiente para cada proceso de degradación. En la Figura 24 y Figura 25 se muestra el ajuste obtenido para las aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub> A y B respectivamente, en el cual la pendiente de cada línea representa el valor de la constante de velocidad.





**Figura 24.**  $1/C_t$  en función del tiempo para la degradación del azul de metileno utilizando la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A.



**Figura 25.**  $1/C_t$  en función del tiempo para la degradación del azul de metileno utilizando la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B.

En la Tabla 10 se muestran las constantes de velocidad de pseudo primer orden y pseudo segundo orden en la degradación de azul de metileno bajo las diferentes condiciones utilizando las aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub> como ánodo, así como su comparación con las pruebas del blanco, todas ellas con su respectivo coeficiente de determinación.

**Tabla 10.** Parámetros cinéticos para la degradación de azul de metileno.

Ánodo	Condiciones	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_2$ ( $\frac{ml}{mg \cdot min}$ )	R <sup>2</sup>
<b>Aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A</b>	Luz UV	0.0008	0.9989	0.1681	0.9981
	1.3 V	0.0037	0.9414	1.0348	0.9692
	Luz UV y 1.3 V	0.0049	0.9003	1.4378	0.9497
<b>Aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B</b>	Luz UV	0.0008	0.9997	0.1664	0.9996
	1.3 V	0.0032	0.9595	0.8106	0.9795
	Luz UV y 1.3 V	0.0048	0.9680	1.3059	0.9912
<b>Blanco</b>	Luz UV	0.0007	0.9996	0.1510	0.9996

Si comparamos los coeficientes de determinación obtenidos para ambos modelos cinéticos podemos observar que los datos experimentales muestran ligeramente un mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden.

Al comparar los valores de las constantes de velocidad obtenidas para ambas aleaciones bajo las mismas condiciones podemos observar que éstos son iguales o

muy cercanos entre sí, esto debido a la similitud de ambos electrodos en cuanto a composición y forma.

Se obtuvo una mayor constante de velocidad en el caso de fotoelectrodegradación con la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> A con un valor de 1.4378 ml mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> con un coeficiente de determinación de 0.9497. Para el mismo tipo de condiciones experimentales, pero para la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> B se obtuvo una constante de velocidad de 1.3059 ml mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> con un coeficiente de determinación de 0.9912. Este ligero cambio en las variables cinéticas lo podemos asumir a la pequeña diferencia superficial entre ambos electrodos.

De igual forma, al realizar una nueva comparación entre las pruebas con electrodos utilizando solamente luz UV y las pruebas catalogadas como “blanco”, las constantes de velocidad varían de forma mínima por lo cual el efecto fotocatalítico en la superficie de las aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub> puede considerarse mínimo o nulo.

#### 4.4 Cálculo de variables eléctricas

Para calcular la intensidad de corriente y conductancia máximas esperadas fueron utilizadas las siguientes ecuaciones:

$$C = \kappa \left( \frac{A}{L} \right) \quad \text{Ec. (4)}$$

$$I = VC \quad \text{Ec. (5)}$$

En donde:

*C*: conductancia

*I*: intensidad de corriente

$\kappa$ : conductividad NaCl 0.01 M =  $1.061 \times 10^{-4} S/m$

V: voltaje= 1.3 V

A: área = 1.9425 cm<sup>2</sup>

L: distancia = 1 mm

- Conductancia:

$$C = 2.06 \times 10^{-5} S$$

- Intensidad de corriente:

$$I = 0.03 mA$$

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

- Se analizaron las aleaciones Cu-TiO<sub>2</sub> mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para conocer su morfología y composición elemental.
- Fue diseñado e impreso un dispositivo que permitió llevar a cabo pruebas de fotodegradación, electrodegradación y fotoelectrodegradación del azul de metileno de forma continua.
- No fue posible comprobar la degradación mediante fotocatalisis heterogénea utilizando la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> debido a la baja concentración del compuesto fotoactivo en la aleación.
- Se obtuvieron porcentajes de degradación muy similares utilizando el dispositivo con la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> a los obtenidos utilizando el dispositivo sin electrodos en las pruebas de fotodegradación.
- La diferencia en concentraciones de la aleación Cu-TiO<sub>2</sub> no mostró cambios significativos en las pruebas de degradación.
- La aleación Cu-TiO<sub>2</sub> mostró una buena capacidad de oxidación en las pruebas de electrodegradación.
- Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados a modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden, obteniendo un mejor ajuste en el modelo de pseudo segundo orden.

## 5.2 Recomendaciones

- Elaborar electrodos con concentraciones de  $\text{TiO}_2$  mayores y realizar pruebas de fotoelectrodegradación para conocer el efecto de las concentraciones en la aleación.
- Realizar estudios de banda prohibida (band gap) para las aleaciones Cu- $\text{TiO}_2$ .
- Realizar pruebas de degradación utilizando radiación solar.

---

## CAPÍTULO 6

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Yusuf, *Handbook of textile effluent remediation*. .
- [2] Z. Carmen and S. Daniela, “Textile Organic Dyes – Characteristics , Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview,” 2010.
- [3] L. Fabio, L. Fernanda, L. F. Barrios-ziolo, L. F. Gaviria-restrepo, and E. Alexander, “Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater . A review Tecnologías para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales . Una revisión,” 2015.
- [4] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, “Remediation of dyes in textile e , uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,” vol. 77, pp. 247–255, 2001.
- [5] D. Marcano, *Introducción a la Química de los C olorantes Introducción a la Química de los. .*
- [6] J. Forero and O. Ortiz, “AplicaciÓn de procesos de oxidaciÓn avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería,” vol. 3, pp. 97–110, 2005.
- [7] M. Rodr and C. E. Barrera, *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua. .*
- [8] O. Pirene, C. Onorio, F. L. Reynoso, C. Alejandra, and S. Villalobos, “Oxidación avanzada como tratamiento alternativo para las aguas residuales . Una revisión,” pp. 76–87, 2021.

- [9] V. Loddo, M. Bellardita, G. Camera-roda, F. Parrino, and L. Palmisano, *Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process*. Elsevier Inc., 2018.
- [10] J. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," vol. 53, pp. 115–129, 1999.
- [11] X. Teng, J. Li, Z. Wang, Z. Wei, and C. Chen, "Performance and mechanism of methylene blue degradation by an electrochemical process," pp. 24712–24720, 2020.
- [12] E. Brillas and C. A. Marti, "Applied Catalysis B: Environmental Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review," vol. 87, pp. 105–145, 2009.
- [13] X. Wu, Y. Ling, J. Sun, X. Zhi, and Z. Huang, "Photoelectrocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye on Titania Nanotube Array Film," vol. 37, no. 4, pp. 416–417, 2008.
- [14] D. Liu, R. Tian, J. Wang, E. Nie, X. Piao, and X. Li, "Chemosphere Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F doped TiO<sub>2</sub> photoelectrode under visible light irradiation," *Chemosphere*, vol. 185, pp. 574–581, 2017.
- [15] T. An, G. Li, Y. Xiong, X. Zhu, H. Xing, and G. Liu, "PHOTOELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF METHYLENE BLUE WITH NANO TiO<sub>2</sub> UNDER HIGH POTENTIAL BIAS," vol. 4, pp. 101–106, 2001.
- [16] Y. M. Hunge, "Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using spray deposited ZnO thin films under UV illumination," vol. 1, no. 4, pp. 135–139, 2017.
- [17] Y. Wu, T. Wu, and Y. Lin, "Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on cadmium sulfide – sensitized titanium dioxide film," *Mater. Res. Bull.*, vol. 118, no. April, p. 110500, 2019.



- [18] S. A. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, and B. Loeb, "Fotocatálisis asistida por potencial," no. February 2015.
- [19] P. Taylor, J. L. Wang, and L. E. J. I. N. Xu, "Critical Reviews in Environmental Science and Technology Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical," no. August 2012, pp. 37–41, 2011.
- [20] M. Panizza, A. Barbucci, R. Ricotti, and G. Cerisola, "Electrochemical degradation of methylene blue," vol. 54, no. May 2006, pp. 382–387, 2007.
- [21] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, and E. Elaloui, "Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water," vol. 3373, no. May 2018, 2001.
- [22] *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales.* .
- [23] A. O. Ibadon and P. Fitzpatrick, "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications," pp. 189–218, 2013.
- [24] J. C. Colmenares, *Heterogeneous Photocatalysis.* .
- [25] S. Lakshmi and R. Renganathan, "Study on TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of methylene blue," vol. 88, pp. 163–167, 1995.
- [26] J. Herrmann, "Applied Catalysis B: Environmental Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 99, no. 3–4, pp. 461–468, 2010.
- [27] J. Li, L. Zheng, L. Li, Y. Xian, and L. Jin, "Fabrication of TiO<sub>2</sub> / Ti electrode by laser-assisted anodic oxidation and its application on photoelectrocatalytic degradation of methylene blue," vol. 139, pp. 72–78, 2007.
- [28] S. Payra, S. Challagulla, Y. Bobde, C. Chakraborty, B. Ghosh, and S. Roy,

- “Probing the photo- and electro-catalytic degradation mechanism of methylene blue dye over ZIF-derived ZnO,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 373, no. February, pp. 377–388, 2019.
- [29] M. Ipohorski and P. B. Bozzano, “Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales,” 2013.
- [30] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Microscopy and X-Ray Microanalysis*. .
- [31] J. Alexandra *et al.*, “microscopio electrónico de barrido para el desarrollo de aprendizaje significativo en nanotecnología Design of a Sweep Electronic Microscopy Simulator for the Development of Meaningful Learning in Nanotechnology.”
- [32] D. A. Skoog and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Sexta. 2008.
- [33] B. J. Inkson, *2 - Scanning electron microscopy & SEM; and transmission electron microscopy & TEM; for materials characterization*. Elsevier Ltd, 2016.
- [34] P. D. Ngo, “Energy Dispersive Spectroscopy,” 1999.
- [35] P. J. Worsfold and U. Kingdom, *Spectrophotometry: Overview* ☆, 3rd ed., no. May. Elsevier Inc., 2017.
- [36] D. C. Boffito *et al.*, *Chapter 11 - Spectroscopy*, 2nd ed. Elsevier B.V., 2018.
- [37] R. Morris, “Unit 2.1,” no. November, pp. 1–30, 2015.
- [38] S. Uv-vis, F. S. Rocha, A. J. Gomes, G. S. Patience, C. N. Lunardi, and S. Kaliaguine, “Experimental Methods in Chemical Engineering : Ultraviolet Visible,” vol. 96, no. December, pp. 2512–2517, 2018.
- [39] K. Sharma, R. K. Vyas, and A. K. Dalai, “Thermodynamic and Kinetic Studies of Methylene Blue Degradation Using Reactive Adsorption and Its Comparison with

Adsorption,” 2017.

- [40] J. Singh, Y. Chang, J. R. Koduru, and J. Yang, “Potential degradation of methylene blue ( MB ) by nano-metallic particles : A kinetic study and possible mechanism of MB degradation,” vol. 23, no. 1, pp. 1–9, 2018.