Efecto del pH inicial en la cinética de la degradación fotocatalítica del azul de metileno usando dióxido de titanio

Pregunta de investigación:

¿Cómo afecta el pH inicial del medio a la velocidad de reacción de la degradación fotocatalítca del azul de metileno usando TiO₂ como catalizador?

Hipótesis:

La mayor presencia de OH⁻ en el medio básico permitirá el incremento en producción de radicales OH[•], especies que contribuyen en mayor parte a la degradación del azul de metileno. Por ende, en medio básico la rapidez instantánea será mayor que en medio ácido o neutro.

Introducción:

La fotocatálisis es un proceso avanzado de oxidación que ha demostrado ser una alternativa prometedora como método mitigante de la contaminación del aire y del agua. En este sentido toma especial relevancia investigar a fondo qué factores permiten aumentar la eficiencia de las especies fotocatalíticas, de modo que puedan lograr descomponer distintos contaminantes en menor tiempo. El tema ha captado mi interés en tanto que logra relacionar la química hasta cierto punto con el urbanismo, área en la que me gustaría desarrollar mi futura vida profesional. Ya sea en el tratado de aguas residuales o su aplicación en materiales de construcción y pinturas, la fotocatálisis puede representar un paso más hacia la sustentabilidad, pues usando luz solar y una especie fotocatalítca, se podrían combatir los efectos de la rápida industrialización y urbanización del mundo moderno.

El siguiente trabajo se centra en el uso de la fotocatálisis para el tratamiento de aguas residuales, donde el contaminante modelo es el azul de metileno (AM), común desecho de la industria textil¹. Se eligió este colorante por su fácil seguimiento por medio de colorimetría para determinar su concentración según el avance de la reacción. Según la ley de Beer-Lambert, la absorbancia de una longitud de onda específica es proporcional a la concentración de cierta sustancia mientras que la longitud del camino óptico se mantenga constante². De esta manera es fácil registrar la reducción de la concentración del contaminante y establecer un paralelo entre la disminución de la absorbancia y la de la concentración.

Se ha demostrado que el pH es un factor influyente en los procesos fotocatalíticos.³ Dado que el pH de aguas residuales urbanas e industriales es diferente para distintas industrias, urbes y épocas del año, evaluar si la modificación del pH vale la pena según el beneficio añadido a la efectividad, o siquiera si el uso de un proceso fotocatalítico para descontaminar las aguas residuales es la mejor opción, abre paso a la investigación del efecto del pH en la cinética de la fotocatálisis.

Los fenómenos fotocatalíticos son posibles gracias a la presencia de una banda prohibida

¹ Heidi M. De la Cruz y Marlene Valdez, "Degradación del azul de metileno, del efluente de la industria Textil Grupo Grande Sac, mediante oxidación combinada ozono/H2O2", ALICIA, CONCYTEC, 2016,

https://alicia.concytec.gob.pe/vufind/Record/UNCP_d198b 4fee6cde02b67c8b2421eff56d5.

² Facultad de Química, "PRÁCTICA 4 COLORIMETRÍA. LEY DE LAMBERT-BEER", UAM, accesado el 20 de marzo del 2020, <u>http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/practica4.pdf</u>.

³Khan Mamun, Kurny ASW y Fahmida Gulshan, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2: a review", Appl Water Sci, no. 7 (2017):1569–1578, accesado marzo 20, 2020,

https://www.researchgate.net/publication/287406478 Par ameters_affecting_the_photocatalytic_degradation_of_dye s_using_TiO2_a_review

entra la banda de valencia y la banda de conducción en los compuestos semiconductores. Para que un electrón sea promovido de la banda de valencia a la de conducción, un fotón efectivo cuya energía sea igual o mayor a la longitud de la banda prohibida (en electronvoltios) debe incidir sobre la partícula negativa. Dependiendo de su fase (anatasa, rutilio o brookita), la energía de banda prohibida del TiO₂ ronda entre 3.0eV y 3.2eV⁴. La longitud de onda correspondiente a dichas energías ronda los 365nm, que corresponde al espectro de luz UVA (400-300nm)⁵. La promoción de un electrón a la banda de conducción produce dos especies: un electrón y un hueco positivo (la falta de un electrón). El mecanismo fotocatalítico en agua, en el caso del TiO_2 ocurre de la siguiente manera:

"Adsorción de especies en agua sobre TiO₂:

$$TiO_{2} + (H_{2}O \leftrightarrow H^{+} + OH^{-})$$

$$\leftarrow \rightarrow$$

$$TiO_{2} + (H_{2}O \leftarrow H^{+} + OH^{-})_{(ads)}$$

$$TiO_{2} + O_{2(ac)} \leftarrow \rightarrow TiO_{2} + O_{2(ads)}$$

Producción del par electrón hueco:

 $TiO_2 + hv \leftarrow TiO_2 + (e_{BC}^- + h_{BV}^+)_{(ads)}$

Formación de especies oxigenadas reactivas (EOR):

• lonosorción del oxígeno:

$$O_{2(ads)} + e_{BC}^{-} \rightarrow O_{2}^{\bullet-}$$

https://www.researchgate.net/publication/277580424 Est udio_DFT_de_propiedades_estructurales_y_electronicas_d el oxido de titanio en sus fases Rutilo anatasa y broo kita.

http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v13n2/v13n2a21.pdf.

• Reacción de los OH^- con el h_{BV}^+ : $(H_2 0 \leftrightarrow H^+ + OH^-)_{(ads)} + h_{BV}^+ \rightarrow H^+ + OH^{\bullet}$ • Producción de HO_2^{\bullet} : $O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet}$ • Formación transitoria de H_2O_2 : $2HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O_2$ • Reacción del H_2O_2 con el e_{BC} : $H_2O_2 + e_{BC}^- \rightarrow OH^- + OH^{\bullet}$ Degradación de R: • Oxidación de R por sucesivos ataques del OH^{\bullet} : $R - H + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \rightarrow PD$ • Oxidación directa de R por reacción con el h_{BV}^+ : $R - H + h_{BV}^+ \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \rightarrow PD$

PD = Productos de degradación."⁶

Dado que el compuesto orgánico se mineraliza por completo, Lachheb et. al⁷ propone la siguiente ecuación para el caso AM:

 $\begin{array}{l} C_{16}H_{18}N_3S^+ + 51/2\ O_2 \rightarrow \\ 16CO_2 + 3NO_2^- + SO_4^{2^-} + 6H^+ + 6H_2O \end{array}$

Sin embargo, existen distintos pasos intermediarios en el que el AM se descompone en moléculas orgánicas más simples, las cuales se pueden identificar por medio de distintos métodos espectroscópicos como el IR el GC/MS o la resonancia magnética, como bien detalla Houas et.

⁴ Diego Pacheco et al., "Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita", Revista Colombiana de materiales, no. 5 (2014): 179-185, accesado marzo 20, 2020,

⁵Juliana Leguizamón et al., "Fotosensibilización de TiO₂ con un colorante comercial para fotodegradación de

contaminantes orgánicos en agua", Rev. U.D.CA Actualidad & Divulgación Científica, no. 13 (2010): 185-190, accesado marzo 20, 2020,

⁶Julio A. Clavijo, "Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatálisis con TiO₂ /UV: caso azul de metileno", Elementos 3, no. 3 (2013): 149-156, accesado marzo 20, 2020,

https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5085349 ⁷ Hinda Lachheb et al., "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania", Applied Catalysis B: Environmental 39, no 1 (2002): 75-90, accesado marzo 20, 2020,

https://www.researchgate.net/publication/223749175 Ph otocatalytic_degradation_of_various_types_of_dyes_Alizar in S_Crocein_Orange_G_Methyl_Red_Congo_Red_Methyl ene_Blue_in_water_by_UV-irradiated_titania.

hqz566

al⁸. El trabajo presente tan sólo analizará los primeros pasos de degradación de la molécula en los que se pierde el distintivo color azul de esta especie.

El cálculo de la rapidez de reacción se lleva a cabo con la siguiente fórmula:

$$\left|\frac{\Delta c}{\Delta t}\right| = r$$

Con la cual se puede calcular la rapidez promedio en cierto intervalo de tiempo. El cálculo de la rapidez instantánea se da a través de⁹:

$$\left|\frac{dc}{dt}\right| = r$$

La rapidez de reacción se puede expresar no sólo en términos de la concentración sino también en términos de la absorbancia:

$$\left|\frac{dA}{dt}\right| = r$$

Esto equivale a trazar una tangente en t=0 en una gráfica de absorbancia en tiempo.

El orden de la reacción se puede analizar mediante métodos gráficos como es el ploteo del logaritmo natural de la concentración (para este trabajo la absorbancia) en el tiempo para reacciones de primer orden y el recíproco de la misma en el tiempo para reacciones de segundo orden. A partir de los métodos gráficos se puede determinar experimentalmente la constante de reacción k. El negativo de la pendiente de una gráfica de ln(C) en tiempo nos da "k" para procesos de primer orden. La pendiente de una gráfica de 1/C en tiempo es igual a "k" para un proceso de segundo orden¹⁰.

Variables controladas:

Temperatura: Como en cualquier proceso químico, una mayor temperatura implica mayor número de colisiones entre reactivos por el incremento en las vibraciones de las partículas. Para el fenómeno de adsorción física, una mayor temperatura inhibe dicho proceso puesto que las moléculas se encuentran más excitadas por lo que es más difícil que se mantengan en un sitio de adsorción ¹¹. De igual modo, la difusión del metileno crece cuando se incrementa la temperatura ¹². Aunque no se hizo nada para modificar la temperatura del reactor, ésta llegaba a un equilibrio térmico aproximadamente a los 306 K.

Concentración: Un incremento en la concentración del colorante implicaría un mayor número de colisiones puesto que las moléculas son más y se encuentran a mayor proximidad de las especies que las reducen. Incrementar la implica concentración del catalizador un incremento en la cantidad de sitios disponibles para que el par electrón-hueco reaccione con las especies adsorbidas y por ende de las especies que participan en la fotocatálisis.¹³ Para todos los ensayos se eligió una concentración de 10ppm para el AM y de 1000ppm para el TiO₂.

⁸ Ammar Houas et al., "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", Applied Catalysis B:

Environmental 31, no. 2 (2001): 145–15, accesado marzo 20, 2020,

https://www.researchgate.net/publication/236880306_Ph otocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in _____Water.

⁹ Sergey Bylikin et al., "Chemistry Course Companion", En *6 Chemical Kinetics* (Oxford: Oxford University Press, 2014), 163-164.

¹⁰ Sergey Bylikin et al., "Chemistry Course Companion", En *6 Chemical Kinetics* (Oxford: Oxford University Press, 2014), 380-383.

¹¹ Steven Dentel, julio 7, 2014, Comentario en ResearchGate, "Is it possible that adsorption capacity can

decrease with an increase in the temperature in case of batch mode adsorption processes?",

https://www.researchgate.net/post/ls_it_possible_that_ad sorption_capacity_can_decrease_with_an_increase_in_the _temperature_in_case_of_batch_mode_adsorption_proces_ ses.

¹² Facultad de Ingeniería, "Mecanismos de difusión", en *Capítulo 5: Movimiento de los átomos en los materiales* (Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires, 107 - 114).
Accesado marzo 20, 2020.

http://web.fi.uba.ar/~jmoya/Askeland%20-Difusion.pdf ¹³ Khan Mamun et al.

Intensidad lumínica: La cantidad de fotones incidentes regula el paso determinante de la reacción pues es gracias a estos que se puede generar el par electrón hueco. Aunque no se contaba con ningún aparato para medir la intensidad lumínica de la luz UVA, se colocaron las mezclas a la misma distancia de las fuentes de luz. Todos los ensayos estuvieron a 28 cm de las lámparas.

Tamaño de partícula del catalizador: Un decremento en el tamaño de partícula implica una mayor área de adsorción y por ende de especies adsorbidas. Ello implica un mayor número de transferencias efectivas del par electrón hueco a las especies del medio. Aunque se solicitó al proveedor, la media de tamaño de partícula o de m² g⁻¹ de TiO₂ no pudo ser obtenida. Ante ello se procuró agitar la bolsa de TiO₂ para obtener una distribución más uniforme de los distintos tamaños. **Materiales:**

Equipo

- Lámpara L BLUE UVA 15 W/78 G5 marca OSRAM
- Parrilla de agitación
- Matraz aforado de 500 cm³ (± 0.6 cm³) marca KIMAX
- Pipeta graduada de 1 cm³ marca PYREX (± 0.05 cm³)
- Pipeta graduada de 10cm³ marca PYREX (± 0.5 cm³)
- Tiras de pH MColorpHast marca MERCK.
- Probeta graduada de 100 cm³ marca KIMAX (± 1.2 cm³)
- Vaso de precipitados de cristal de 200cm³
- Balanza analítica METTLER AE 200 (± 0.0001 g)
- Temporizador Samsung (± 1 min)
- Centrifugadora

- Espectrofotómetro SpectroVis Plus marca Vernier (± 0.10 U.A.)¹⁴
- Termómetro de mercurio (± 0.5 K)
- Caja de cartón
- Papel aluminio

Sustancias

- Azul de metileno grado cromatográfico
- NaOH puro marca MEYER
- NaH₂PO₄ marca MEYER
- Na₂HPO₄ marca MEYER
- HCI (10M) marca REASOL
- TiO₂ en polvo
- Agua destilada

Método experimental:

Para llevar a cabo el experimento se construyó un reactor cerrado usando una caja de cartón recubierta con paredes de papel aluminio para mejor reflejar la luz UVA. En el reactor se colocaron cuatro tubos de luz negra como fuente de luz UVA. Dentro del reactor se colocaron cinco parrillas de agitación a igual distancia de las fuentes de luz UVA.

Se disoluciones prepararon siete diferentes en matraces aforados de 500 cm³ a los cuales se les agregaron 0.01g de azul de metileno (AM). A la disolución cuyo pH sería de 13, se le agregaron 4g de NaOH puro; a la de pH 11, 0.04g del mismo; a la de pH 9, 0.0004g. A la de pH 7, se le añadió un buffer de fosfatos preparado con 10g de NaH₂PO₄ y 10g de Na₂HPO₄. A la de pH 5 no se le agregó más que el AM. A la de pH 3 se le agregaron 0.1 cm³ de una disolución 10M de ácido clorhídrico, medidos con una pipeta graduada de 1 cm³. A la de pH 1 se le agregaron 10 cm³ del ácido medidos con una pipeta graduada de 10cm3. Agua destilada fue agregada a todos los matraces

mayo 2020

¹⁴Vernier, "Go Direct[®] SpectroVis[®] Plus Spectrophotometer", Accesado marzo 20, 2020, <u>https://www.vernier.com/product/go-direct-spectrovis-plus-spectrophotometer/</u>.

hasta llegar a la marca de aforo. El pH de cada disolución fue medido usando tiras de pH para comprobar que el pH era el deseado.

Cada disolución se partió en cinco partes de 100 cm³ usando una probeta graduada de 100 cm³, colocando cada parte en un vaso de precipitados de cristal de 200cm³ para permitir la incidencia de la radiación UVA en la disolución. A las cinco partes se les agregaron 0.1g de TiO₂ en polvo.

Todas las masas fueron pesadas en una balanza analítica.

Los cinco vasos de precipitados fueron colocados de manera equidistante de las lámparas dentro de la caja. Los cinco vasos se colocaron sobre las parrillas de agitación y se agitaron en la oscuridad por 90 minutos¹⁵ para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción.

Una vez pasados los 90 minutos se encendieron las lámparas y se tomaron muestras de 3cm³ a los 0, 5, 10, 15, 30, 45 y 60 minutos (en la prueba realizada a pH 5 hubo un error con el temporizador por lo que tanto a los 5 y 10 minutos no se tomaron muestras). Las muestras que contenían TiO₂ suspendido se centrifugaron por 10 minutos a la máxima velocidad de la centrifugadora. Las muestras tomadas a los 5, 10, 15, 30 y 45 minutos se almacenaron en la oscuridad mientras desocupaba se la centrifugadora.

La absorbancia de todas las muestras fue medida con un espectrofotómetro para poder registrar el avance de la degradación del AM.

La temperatura del reactor fue medida usando un termómetro de mercurio.

Consideraciones ambientales y de seguridad:

En todo momento su utilizaron bata, guantes y gafas, en especial consideración de los peligros que implica manejar ácidos y bases concentradas, pues pueden quemar la piel. El TiO₂ no es una sustancia riesgosa ¹⁶ y el AM, a las concentraciones usadas, tampoco representa algún riesgo mayor a teñir la ropa o alguna superficie.

Del espectro entero de luz UV, la UVA es la menos dañina. Sin embargo, está probado que durante largas exposiciones puede causar quemaduras y aportar al riesgo de desarrollar cáncer de piel¹⁷. Para evita ello, el reactor diseñado estuvo completamente cerrado, permitiendo también controlar las condiciones lumínicas dentro del mismo.

Se consideró tomar sólo las cantidades necesarias de reactivos para generar pocos desechos. Se colocaron los residuos en el contenedor correspondiente, en este caso el de soluciones ácidas y básicas, para ser recolectadas posteriormente por una empresa especializada en el tratamiento de residuos, avalada por las autoridades locales de protección al ambiente.

Análisis:

Observaciones cualitativas:

A lo largo del proceso experimental, se pudieron observar distintas cualidades. Por ejemplo, conforme el pH incrementaba, la adsorción del azul de metileno sobre la superficie del catalizador también incrementaba. Mientras que a pH 1 el TiO₂ precipitado tras la centrifugación se notaba tan blanco como antes de suspenderlo en la mezcla, el precipitado en pH 13 tenía un color púrpura claro. Así, poco a poco el color del precipitado se intensificaba ligeramente con cada incremento en el pH. Esto está en acuerdo con los

Skin Cancer Foundation, junio 2019,

https://www.skincancer.org/risk-factors/uv-radiation/#uva.

¹⁵ Houas et al.

¹⁶GTM," Dióxido de titanio: ficha de datos de seguridad", enero 2017,

http://www.gtm.net/images/industrial/d/DIOXIDO%20DE% 20TITANIO.pdf.

¹⁷ Anne Chien y Heidi Jacobe, "UV Radiation & Your Skin",

resultados de Houas et al.¹⁸ que muestran que la adsorción para el caso del AM incrementa con el pH.

Fue también notorio que conforme el pH subía, la tonalidad de la mezcla se reducía, dando un color ligeramente más transparente. Esto lo reflejan los datos cuantitativos en tanto que se ve que del pH 1 al 13, la absorbancia inicial se reduce por 0.7 unidades de absorbancia aproximadamente, aunque no de una manera proporcional. Sin embargo, como la molécula no reacciona químicamente con moléculas de H⁺ u OH⁻, el pH no cambiaba drásticamente durante el proceso, por lo que no fue una preocupación mayor. Se asumió entonces que la ley de Beer-Lambert aún aplicaba de similar manera.

Registro de datos

Datos brutos:

Los siguientes datos para la absorbancia se recolectaron. La línea de tendencia incluida fue calculada posteriormente usando las transformaciones lineales de los promedios de absorbancia por cada punto de tiempo y pH. En la sección de procesamiento de datos se detalla más cómo se obtuvo la ecuación para plotear la línea de tendencia, estando esta ecuación presente en la Tabla 3 (no se incluyeron las barras de error, pues no permitían leer los valores).



Procesamiento de datos:

Los resultados de absorbancia de cada tiempo para cada punto de pH fueron promediados, de modo que se obtuvo una media para la absorbancia (\bar{X}_A) en cada punto de tiempo y la desviación estándar de muestra (*s*) de dicho promedio. Los valores se muestran en la siguiente tabla:

¹⁸Houas et al.

mayo 2020

Tiempo	\bar{X}_A	S												
(±1min)	pH 1	pH 1	pH 3	pH 3	pH 5	pH 5	pH 7	pH 7	pH 9	pH 9	pH 11	pH 11	pH 13	pH 13
0	1.787	0.079	1.759	0.009	1.349	0.131	1.595	0.055	0.878	0.104	1.074	0.038	0.964	0.044
5	1.543	0.078	0.800	0.229			1.296	0.090	0.622	0.061	0.611	0.086	0.417	0.058
10	1.498	0.042	0.466	0.143			1.077	0.126	0.517	0.044	0.402	0.042	0.226	0.061
15	1.440	0.081	0.316	0.072	0.664	0.261	0.810	0.115	0.460	0.080	0.295	0.035	0.136	0.054
30	1.309	0.081	0.172	0.030	0.460	0.183	0.406	0.094	0.286	0.067	0.146	0.012	0.074	0.036
45	1.187	0.094	0.137	0.016	0.327	0.158	0.193	0.044	0.113	0.032	0.129	0.034	0.061	0.036
60	1.122	0.077	0.098	0.021	0.211	0.109	0.110	0.035	0.109	0.017	0.075	0.035	0.052	0.023

TABLA 1: Media de absorbancia (\overline{X}_A) para cada punto de tiempo según pH de la prueba y su desviación estándar correspondiente (*S*).

Para la transformación lineal de los promedios se notó un fenómeno: conforme la reacción tendía a los extremos de la escala de pH, la reacción era de segundo orden. La transformación lineal de los promedios en pH 1, 3, 11 y 13 mediante el ploteo del logaritmo natural de los promedios en el tiempo resultaba en una curva. Sin embargo, al intentar la transformación lineal de los promedios mediante el ploteo del recíproco de los promedios en el tiempo, sí se obtuvo una línea. Los promedios a pH 5, 7 y 9, sí concordaron con una transformación lineal para primer orden. Las transformaciones se muestran en la siguiente tabla:

TABLA 2: Transformación lineal ($\frac{1}{\bar{X}_A}$ ó $\ln \bar{X}_A$) de los promedios según orden e incertidumbre correspondiente ($\Delta \frac{1}{\bar{X}_A}$ ó $\Delta \ln \bar{X}_A$).

Tiempo (±1min)	$\frac{1}{\bar{X}_A}$ pH 1	$\Delta rac{1}{ar{X}_A}$ pH 1	$rac{1}{ar{X}_A}$ pH 3	$\Delta rac{1}{ar{X}_A}$ pH 3	ln \bar{X}_A pH 5	$\Delta \ln \overline{X}_A$ pH 5	ln $ar{X}_{A}$ рн 7	$\Delta \ln \overline{X}_A$	ln \bar{X}_A pH 9	$\Delta \ln \bar{X}_A$	$rac{1}{ar{X}_A}$ pH 11	$\Delta rac{1}{ar{X}_A}$ pH 11	$\frac{1}{\bar{X}_A}$ pH 13	$\Delta rac{1}{ar{X}_A}$ pH 13
0	0.56	0.02	0.57	0.00	0.30	0.10	0.47	0.03	-0.13	0.13	0.93	0.03	1.04	0.05
5	0.65	0.03	1.25	0.08			0.26	0.07	-0.47	0.10	1.64	0.23	2.40	0.33
10	0.67	0.02	2.15	0.16			0.07	0.12	-0.66	0.09	2.49	0.26	4.43	1.19
15	0.69	0.04	3.16	0.13	-0.41	0.50	-0.21	0.15	-0.78	0.19	3.39	0.40	7.34	2.91
30	0.76	0.05	5.81	0.15	-0.78	0.51	-0.90	0.26	-1.25	0.27	6.83	0.55	13.55	6.57
45	0.84	0.07	7.30	0.09	-1.12	0.66	-1.65	0.26	-2.18	0.34	7.78	2.05	13.55	5.31
60	0.89	0.06	10.20	0.38	-1.56	0.73	-2.21	0.38	-2.22	0.17	13.30	6.25	25.38	10.55

La incertidumbre para las transformaciones de primer orden se calculó mediante la siguiente fórmula donde "*s*" representa la desviación estándar correspondiente de la Tabla 1: $\Delta \ln \bar{X}_A = \ln(\bar{X}_A) - \ln(\bar{X}_A \pm s)^{19}$. El peor valor de la

diferencia se eligió. La incertidumbre para las transformaciones de segundo orden se calculó mediante la incertidumbre relativa, pues se trataba de una división: $\Delta \frac{1}{\overline{X}_A} = \frac{s}{\overline{X}_A} * \frac{1}{\overline{X}_A}$. Las

¹⁹ Tim Kirk, "Physics Study Guide", En *1 Measurement and uncertainties* (Oxford: Oxford University Press, 2014), 5.

transformaciones resultaron en las siguientes gráficas:



Mediante las transformaciones lineales es posible obtener la rapidez instantánea. Haciendo uso de la línea de tendencia, se puede calcular una fórmula que modele la absorbancia en el tiempo. Para las transformaciones de segundo orden cuya ecuación de línea de tendencia sea:

$$\frac{1}{A} = kt + b$$

La absorbancia se puede plotear mediante:

$$A = \frac{1}{kt+b}$$
 (Ecuación 1)

De similar manera, para las transformaciones de primer orden, de tipo:

$$\ln(A) = kt + b$$

La absorbancia se puede plotear mediante:

$$A = e^{(kt+b)}$$
 (Ecuación 2)

Una vez teniendo las ecuaciones para modelar la absorbancia en el tiempo, se puede calcular la

rapidez instantánea de la reacción al trazar una línea tangente a la función de absorbancia en tiempo cuando t = 0. La pendiente de la línea corresponde al valor de la rapidez.

La siguiente tabla muestra la ecuación empleada para poder obtener la velocidad instantánea en el tiempo 0 para cada prueba realizada:

TABLA 3: Ecuación usada según pH, rapidez instantánea y constante "k".

pH de la prueba	Ecuación: A =	Rapidez instantánea (U.A.min ⁻¹)	Constante "k" de la reacción
1	1/ (0.0051t + 0.6039)	0.014 ± 0.012	0.005 ± 0.002 U.A. ⁻¹ min ⁻¹
3	1/ (0.1583t +	0.414 ±	0.158 ± 0.014
	0.6185)	0.687	U.A. ⁻¹ min ⁻¹
5	e [^] (-0.0295t	0.035 ±	0.030 ± 0.014
	+ 0.1724)	0.027	min ⁻¹
7	e [^] (-0.0457t + 0.4825)	0.074 ± 0.012	0.046 ± 0.007 min ⁻¹
9	e [^] (-0.0362t-	0.028 ±	0.036 ± 0.005
	0.2451)	0.004	min ⁻¹
11	1/ (0.1942t +	0.514 ±	0.194 ± 0.127
	0.6146)	0.454	U.A ⁻¹ min ⁻¹
13	1/ (0.3718t +	0.453 ±	0.372 ± 0.231
	0.9056)	3.557	U.A. ⁻¹ min ⁻¹

El cálculo de la línea tangente y su pendiente se llevó acabo con la calculadora de tangentes de Symbolab²⁰.

Para el cálculo de las incertidumbres se hizo uso de las barras de error, a fin de calcular la pendiente máxima y la mínima tomando la incertidumbre del primer y el último punto de cada línea²¹. Así, para la pendiente máxima se tomaron en cuenta dos puntos: la suma del valor mínimo de la recta, su incertidumbre horizontal positiva y la vertical negativa; también, la suma del valor máximo de la recta, su incertidumbre horizontal negativa y la vertical positiva. Con estos dos puntos, se calculó la ecuación de la recta que los unía. Para la pendiente mínima, se usaron dos puntos igualmente: la suma del valor mínimo de la recta, su incertidumbre horizontal negativa y la vertical positiva; también, la suma del valor máximo de la recta, su incertidumbre horizontal positiva y la vertical negativa. De igual modo, se calculó la ecuación de la recta que las unía con ayuda de Excel.

Una vez contando con la ecuación de mayor pendiente y la de menor pendiente para cada línea, se comparó la diferencia entre el valor de la pendiente y el máximo valor de la pendiente y la diferencia entre el valor de la pendiente y el mínimo valor de la pendiente. El resultado más pesimista, que siempre fue el de la diferencia con la máxima pendiente, se usó como incertidumbre de la constante de reacción. La ecuación de máxima pendiente fue usada para obtener, mediante la transformación inversa detalladas con las ecuaciones 1 y 2, la rapidez instantánea más pesimista. La diferencia entre dicha rapidez y la calculada primero, se convirtió en la incertidumbre de la rapidez. Como se puede ver, la rapidez tuvo mucha más incertidumbre que la constante "k", al punto que incluso la incertidumbre triplica el doble del valor (sólo para la prueba de pH 13).

Con los datos pasados se pueden formar las siguientes gráficas:



²¹ Tim Kirk, "Physics Study Guide", En *1 Measurement and uncertainties* (Oxford: Oxford University Press, 2014), 6.

²⁰Symbolab, "Calculadora de tangentes", accesado marzo 20, 2020, <u>https://es.symbolab.com/solver/tangent-linecalculator/tangente</u>.

hqz566



De las tres gráficas pasadas se puede observar una burda tendencia: el incremento en el pH provoca un incremento en la rapidez de la reacción. La gráfica cuatro muestra una tendencia vaga en la que por cada punto de pH, aproximadamente sube la rapidez por 0.027 U.A. min⁻¹. Sin embargo, el uso de una tendencia lineal para representar la rapidez en el pH es tan sólo una herramienta para dar una noción del comportamiento general del cambio según la acidez o basicidad. En ningún momento se recurre en la literatura, bajo el contexto de un proceso fotocatalítico, al ploteo de la rapidez en pH a espera de que el comportamiento sea lineal. En todo caso, por los decrementos en potencias de 10 de concentración de H⁺, o en su defecto, incremento de OH⁻, el comportamiento esperado sería más exponencial. Sin embargo, el caso no puede concluirse así, mucho menos de estos resultados.

La gráfica 5 muestra la relación entre las constantes de reacción de los procesos de segundo orden y el pH. Se puede notar que conforme el pH crece, la constante también lo hace. Teniendo en cuenta que el proceso pudiera ocurrir de la forma $r=k[AM]^2$, un incremento en el valor de "k" implicaría un incremento a la rapidez a una misma concentración de "k".

Del mismo modo la gráfica 6 muestra la tendencia de "k" para los procesos de primer orden, de subir junto con el pH. Aunque la tendencia sea positiva, la incertidumbre da mucho paso a la varianza, por lo que queda como posibilidad que incluso, se redujera o mantuviese constante si se toman en cuenta los rangos que dan las incertidumbres. Sin embargo, también refleja una mayor rapidez (pues la constante es mayor) a un mayor pH.

Un aspecto importante que considerar para explicar las grandes incertidumbres de los resultados es la naturaleza de la propagación de éstas. En primer instante es importante mencionar que el espectrofotómetro tenía una incertidumbre grande (± 0.10 U.A.) la cual tuvo mayor impacto en las mediciones de menor absorbancia, donde ésta llegaba a ser 5 veces el valor medido. Esto se puede observar en la Tabla 1, donde es notorio que, para los últimos promedios, la desviación llega a ser grande en relación con su media correspondiente. Cuando estos promedios fueron transformados, su incertidumbre se propagó, lo que dio barras de error grandes. En las gráficas se puede ver que conforme se avanza en el eje de las abscisas, las barras se vuelven más grandes. Esto, anudado a que la pendiente máxima siempre dio la incertidumbre más pesimista, resultó en que se inflaran las incertidumbres considerablemente. Por ejemplo, en contrastando el uso de la mínima pendiente para calcular la incertidumbre de la rapidez para la prueba a pH 13, con la máxima pendiente, la incertidumbre habría sido de ± 0.329 U.A.min⁻¹, o bien, de 72%. Ello contrasta con el 785% que representa el uso de la incertidumbre más pesimista de ± 3.557. Esto se repite para todos los valores: el uso de la ecuación de pendiente mínima resultaba en una incertidumbre considerablemente menor. Quizá pertinente habría sido investigar otros métodos de propagación, diferente a los que recomienda la guía de física.

Evaluación

Aunque la dispersión de los datos es notoria, la tendencia que se reporta en la literatura para el comportamiento de la cinética coincide en dirección con la presentada en este trabajo. Aunque no la cuantifica, Houas et. al ²²demuestra que la variación positiva en el pH genera un incremento en la rapidez de la reacción para el caso azul de metileno. Lachheb et. al²³ de igual manera reporta un incremento ligero en la constante de reacción conforme el pH crece para el caso azul de metileno, usando tres puntos moderados de la escala de pH, sin embargo, las constantes que reporta son todas para procesos de primer orden. Bubacz et. al 24. reporta un incremento en la remoción porcentual de AM tras 6 y 10 horas de irradiación, tanto mediante colorimetría y carbón orgánico total, conforme el pH crece en los puntos 3, 5.8 y 9 de la escala de pH, sin embargo, no establece cómo se lleva a cabo la relación.

Sin embargo, es notorio que hay un pico en el pH 3 para los resultados presentados en este trabajo, lo cual contradice lo propuesto por los autores mencionados en el párrafo pasado. Ante un primer análisis, se puede observar que el valor de R² para la transformación lineal (Gráfica 2) de los datos en pH 3 es muy cercana a uno. Más aún las desviaciones estándar son moderadas lo cual indica que hubo reproducibilidad en los datos. Darse a la tarea de buscar entonces algún error sistemático conduce la mirada en un primer instante a la oxigenación del agua. Aunque dicho

²⁴Kamila Bubacz et al., "Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase TiO₂", Polish Journal of Environmental Studies 19, no. 4 (2010): 685-691, accesado marzo 20, 2020, <u>https://pdfs.semanticscholar.org/ef09/d179d0c8ebace583</u>
9cfbe9408f4c00ddf981.pdf. factor nunca pudo haber sido medido por la falta de equipo, a lo largo del experimento no se tuvo en consideración dicho aspecto. Tseng et. al.²⁵ reporta que un incremento considerable en la presencia de oxígeno disuelto en el medio podía casi triplicar la rapidez de la reacción de fotocatálisis de cloro-benceno con TiO₂. Así, por ejemplo, una medida clave que poco se tuvo en cuenta fue la velocidad de agitación de las suspensiones. Este factor podría haber contribuido a la oxigenación de las suspensiones lo cual pudo haber disparado la producción de peróxido de hidrógeno. No obstante, el alcance de este trabajo, siendo nivel preparatorio, no puede ser tan extenso como para monitorear cada variable.

Sin embargo, es incluso poco probable que ante las condiciones más favorables para que la reacción ocurriera tan rápido como pudiese, el pico fuese tan grande. Sólo un incremento en la intensidad de la irradiación podría haber causado ese salto en la rapidez; pero difícilmente pudo eso haber sido la causa. Es así, que podría ser pertinente proponer una razón por la que la naturaleza de la cinética a este pH sí fuera tan grande. Como bien indica Ramírez et. al.²⁶, el TiO₂ se encuentra fuertemente cargado de manera positiva en su superficie exactamente a pH 3. Esto, anudado a que la adsorción del agua en la superficie del TiO₂ se da mediante un puente entre el titanio positivo²⁷ y el dipolo negativo del agua, el oxígeno, nos permite pensar que la adsorción de agua es mayor en un pH bajo y, por ende, la creación de radicales hidroxilos que oxidan al AM

https://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/328526/. ²⁶ Lina Ramirez et al., "Behavior of TiO2 and CeO2 Nanoparticles and Polystyrene Nanoplastics in Bottled Mineral, Drinking and Lake Geneva Waters[.]", MDPI, abril 6, 2019, https://www.mdpi.com/2073-4441/11/4/721/pdf. ²⁷ Qing Guo et al., "Elementary Chemical Reactions in Surface Photocatalysis", Annual Review Physics and Chemistry 69 (2018): 18.1-18.2, accesado marzo 20, 2020, https://www.researchgate.net/publication/323460777 Ele mentary_Chemical_Reactions in_Surface_Photocatalysis.

²² Houas et al.

²³ Lachheb et al.

 ²⁵ Tseng, Dyi-Hwa, Lain-Chuen Juang y Hsin-Hsu Huang,
 "Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in Aqueous Suspension", International Journal of Photoenergy

^{(2012),} accesado marzo 20, 2020,

es mayor. También, los hidróxidos negativos creados por la ruptura de la molécula de peróxido de hidrógeno, por carga, son más propensos a adsorberse sobre el catalizador y ganar un hueco positivo que los convierta en radicales hidroxilos.

Siguiendo ese pensamiento, el TiO₂ alcanza su punto de carga 0 en el pH 5.8^{28} . Esto podría sugerir que la baja adsorción de cualquier molécula en general inhibe gran parte de la transferencia de cargas (huecos y electrones) del TiO₂ a otras especies, lo cual genera que se produzcan menos hidroxilos para oxidar al AM. Esto se refleja en la baja rapidez de las pruebas a pH 5.

Sin embargo, al elevar el pH más allá de 5.8, el TiO₂ se carga negativamente en su superficie. Esto, como ya se expuso, provoca un incremento en la adsorción del AM por su naturaleza catiónica (esto se refleja en las observaciones cualitativas). No obstante, una mayor adsorción de AM no implica oxidación directa por medio de un hueco. La naturaleza catiónica de la especie implica que difícilmente sea un donador de electrones. Bien expone Petit et. al.²⁹ esto mediante el uso de un diagrama de potenciales redox mediante el cual es claro que no es posible la trasferencia de cargas sobre la superficie del rutilio o la anatasa. En todo caso, se podría argumentar que la adsorción permite que una mayor concentración de AM esté cerca de las especies producidas que lo puedan oxidar, antes de que estas se combinen con otras.

Cabe mencionar que trabajar bajo la asunción de que el pH modificaba la absorbancia del AM de forma negligible, resultó práctico, pero distorsionó los resultados. Dado que la ley de Beer Lambert propone que:

 $A = \varepsilon lc$

Anudado a que en todos los experimentos se empleó una concentración inicial conocida igual y que las celdas siempre midieron 1cm, la absortividad molar cambió, lo cual cambia la proporcionalidad con la que la absorbancia cambia. Mientras que un cambio de 0.1 U.A a pH 1 significa un cambio "x" de concentración, en pH 13 significa un cambio mayor a "x" pues la absorbancia inicial en pH 13 (a una misma concentración) era menor. De ese modo pertinente habría sido construir una curva de calibración para tantas soluciones se hubieren querido medir en distintos puntos de pH.

Más aún, el uso de un solo contaminante le confiere al trabajo poca **generalizabilidad**, puesto que un caso de la vida real no incluye sólo especies orgánicas de naturaleza catiónica entre los muchos contaminantes de la industria o de las ciudades.

No obstante, una de las fortalezas del trabajo es la exploración de los rangos más extremos de la escala de pH. Gran parte de las investigaciones hechas para el entendimiento del rol del pH en la fotocatálisis se llevan a cabo en niveles de pH moderados, oscilando entre 3 y 10 a lo mucho.

Una posible extensión al trabajo sería estudiar la aplicabilidad del modelo de Langmuir Hinshelwood a los fenómenos de la fotocatálisis pues este asume procesos de primer orden y es de los más usados para explicar la fotocatálisis. Sobre todo, sería interesante en los extremos de la escala de pH, donde, como fue expuesto, la reacción es de segundo orden. Lograr explicar el porqué del cambio de orden queda fuera de la pregunta de investigación, pero resultaría igualmente útil pues de las fuentes que se investigaron, ninguna menciona el fenómeno.

²⁸ Ramírez et al.

²⁹ Matthieu Petit et al., "An introduction to photocatalysis through methylene blue photodegradation", European Journal of Physics 37, no. 6 (2016): 1-11, accesado marzo 20, 2020,

https://www.researchgate.net/publication/309195493 An __introduction_to_photocatalysis_through_methylene_blue __photodegradation.

Bibliografía

- Bubacz, Kamila, Julia Choina, Diana Dolat y Antoni W. Morawski. "Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase TiO₂". Polish Journal of Environmental Studies 19, no. 4 (2010): 685-691. Accesado marzo 20, 2020. <u>https://pdfs.semanticscholar.org/ef09/d179d0c8ebace5839cfbe9408f4c00ddf981.pdf</u>.
- Bylikin, Sergey, Gary Horner, Brian Murphy y David Tarcy. "Chemistry Course Companion". En 6 Chemical Kinetics. Oxford: Oxford University Press, 2014.
- Clavijo, Julio A.. "Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatálisis con TiO₂ /UV: caso azul de metileno". Elementos 3, no. 3 (2013): 149-156. Accesado marzo 20, 2020. https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5085349.
- Chien, Anne y Heidi Jacobe. "UV Radiation & Your Skin". Skin Cancer Foundation. Junio 2019. https://www.skincancer.org/risk-factors/uv-radiation/#uva.
- De la Cruz, Heidi M. y Marlene Valdez. "Degradación del azul de metileno, del efluente de la industria Textil Grupo Grande Sac, mediante oxidación combinada ozono/H2O2". ALICIA. CONCYTEC. 2016. <u>https://alicia.concytec.gob.pe/vufind/Record/UNCP_d198b4fee6cde02b67c8b2421eff56d5</u>.
- Dentel, Steven. Julio 7, 2014. Comentario en ResearchGate, "Is it possible that adsorption capacity can decrease with an increase in the temperature in case of batch mode adsorption processes?". <u>https://www.researchgate.net/post/Is it possible that adsorption capacity can decrease with an increase in the temperature in case of batch mode adsorption processes</u>.
- Dyi-Hwa, Tseng, Lain-Chuen Juang y Hsin-Hsu Huang ."Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in Aqueous Suspension". International Journal of Photoenergy (2012). Accesado marzo 20, 2020. <u>https://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/328526/</u>.
- Facultad de Ingeniería. "Mecanismos de difusión". En *Capítulo 5: Movimiento de los átomos en los materiales*. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires. Accesado marzo 20, 2020. <u>http://web.fi.uba.ar/~jmoya/Askeland%20-Difusion.pdf</u>
- Facultad de Química. "PRÁCTICA 4 COLORIMETRÍA. LEY DE LAMBERT-BEER". UAM. Accesado marzo 20, 2020. http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/practica4.pdf.
- GTM." Dióxido de titanio: ficha de datos de seguridad". Enero 2017. http://www.gtm.net/images/industrial/d/DIOXIDO%20DE%20TITANIO.pdf.
- Guo, Qing, Chuanyao Zhou, Zhibo Ma, Zenfeng Ren, Hongjun Fan y Xueming Yang. "Elementary Chemical Reactions in Surface Photocatalysis". Annual Review Physics and Chemistry 69 (2018): 18.1-18.2. Accessado marzo 20, 2020. <u>https://www.researchgate.net/publication/323460777 Elementary Chemical Reactions in Surface Photocatalys</u> <u>is</u>.
- Houas, Ammar, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard y Jean-Marie Herrmann. "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water". Applied Catalysis B: Environmental 31, no. 2 (2001): 145–157.
 Accesado marzo 20, 2020.
 https://www.researchgate.net/publication/236880306 Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water.
- Kirk, Tim ."IB Physics Study Guide". En 1 Measurement and uncertainties. Oxford: Oxford University Press, 2014.
- Lachheba, Hinda, Eric Puzenat, Ammar Houas, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard y Jean-Marie Herrmann. "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red,

Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania". Applied Catalysis B: Environmental 39, no. 1 (2002): 75-90. Accesado marzo 20, 2020.

https://www.researchgate.net/publication/223749175 Photocatalytic degradation of various types of dyes Ali zarin S Crocein Orange G Methyl Red Congo Red Methylene Blue in water by UV-irradiated titania.

- Leguizamón, Juliana, César Quiñones, Hilda Espinosa y Víctor Sarria. "Fotosensibilización de TiO₂ con un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua". Rev. U.D.CA Actualidad & Divulgación Científica, no. 13 (2010): 185-190. Accesado marzo 20, 2020. <u>http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v13n2/v13n2a21.pdf.</u>
- Mamun, Khan, Kurny ASW y Fahmida Gulshan. "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2: a review". Appl Water Sci, no. 7 (2017):1569–1578. Accessado marzo 20, 2020. <u>https://www.researchgate.net/publication/287406478 Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2 a review.</u>
- Pacheco, Diego, Julián Rico, John H. Díaz y Miguel J. Espitia. "Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita". Revista Colombiana de materiales, no. 5 (2014): 179-185. Accesado marzo 20, 2020.
 <a href="https://www.researchgate.net/publication/277580424_Estudio_DFT_de_propiedades_estructurales_y_electronica_s_del_oxido_de_titanio_en_sus_fases_Rutilo_anatasa_y_brookita.
- Petit, Matthieu, Lisa Michez, Jean-Manuel Raimundo, Tuhiti Malinowski y Philippe Dumas. "An introduction to photocatalysis through methylene blue photodegradation". European Journal of Physics 37, no. 6 (2016): 1-11 .
 Accesado marzo 20, 2020.
 https://www.researchgate.net/publication/309195493 An introduction to photocatalysis through methylene b
 https://www.researchgate.net/publication/309195493 An introduction to photocatalysis through methylene b
- Ramirez, Lina, Stephan R. Gentile, Stéphane Zimmermann y Serge Stoll. "Behavior of TiO2 and CeO2 Nanoparticles and Polystyrene Nanoplastics in Bottled Mineral, Drinking and Lake Geneva Waters[.]". MDPI. Abril 6, 2019. <u>https://www.mdpi.com/2073-4441/11/4/721/pdf</u>.
- Symbolab. "Calculadora de tangentes". Accesado marzo 20, 2020. <u>https://es.symbolab.com/solver/tangent-line-</u> <u>calculator/tangente</u>.
- Vernier. "Go Direct[®] SpectroVis[®] Plus Spectrophotometer". Accesado marzo 20, 2020. <u>https://www.vernier.com/product/go-direct-spectrovis-plus-spectrophotometer/</u>.