



Evaluación de la factibilidad técnica de la fotocatalisis heterogénea en el tratamiento de aguas residuales de la industria alimentaria

Paula Muñoz Flores

Tesis presentada para aspirar al

Grado de Doctor de la

Universidad de Concepción

Programa en Energías

Dirigida por:

Director de Tesis

Dr. Juan Matos Lale

Marzo, 2022

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas e instituciones que fueron parte del desarrollo de esta tesis doctoral:

Al director de esta tesis, el Dr. Juan Matos, por creer en mis capacidades desde que comenzamos a trabajar juntos. Por su dedicación y motivación constante, que me permitieron crecer profesionalmente y aprovechar esta experiencia de la mejor manera. Por sus consejos y por darme la oportunidad de desarrollarme en este mundo de la investigación.

A la Dra. Conchi Ania, por guiarme y acompañarme durante mi estancia en Francia. Por presentarme desafíos que me permitieron confiar en mis capacidades. Por cada momento que dedico para enseñarme, por cada libro y por cada consejo que me entrego.

A la Dra. Po Shan por toda su ayuda, guía y apoyo durante en desarrollo de mi tesis doctoral y en laboratorio.

Al Dr. Jesús Iniesta por todos los momentos de dedicación que me entrego durante mi estancia en Francia, siempre con una sonrisa y energía positiva.

A la Universidad de Concepción, a la Unidad de Desarrollo Tecnológico y al Centre National De La Recherche Scientifique, por permitirme desarrollar este trabajo.

A todos mis amigos que alguna vez compartieron conmigo en el laboratorio o en algún congreso, por las risas, los buenos momentos y su cariño.

También, agradecer por el apoyo económico de ANID-FONDECYT 1190591, ANID-REDES 170004 y ANID-FONDEF ID15I20321.

Finalmente, a toda mi familia, que siempre ha sido incondicional. Gracias por acompañarme y apoyarme en todos mis proyectos. Gracias en especial a mis padres, ya que sin ellos esta etapa de mi vida no hubiera sido posible.

Índice

Lista de Figuras.....	VI
Lista de Tablas.....	IX
Nomenclatura	XI
Resumen.....	XV
Capítulo 1: Introducción.....	1
1. Antecedentes teóricos	2
2. Planteamiento del problema	21
3. Propuesta de investigación.....	24
4. Hipótesis.....	27
5. Objetivos	28
5.1. Objetivo principal.....	28
5.2. Objetivos específicos	28
6. Referencias	29
Capítulo 2: Metodología	41
1. Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores.....	42
1.1. Síntesis de fotocatalizadores madres	43
1.2. Síntesis de fotocatalizadores calcinados	45
1.3. Síntesis de fotocatalizadores pirolizados.....	46
1.4. Análisis próximo	47

1.4.1.	Contenido de humedad.....	47
1.4.2.	Contenido de Cenizas	47
1.4.3.	Contenido de volátiles	48
1.5.	Caracterización de la porosidad.....	48
1.5.1.	Isotermas de adsorción y desorción	50
1.5.2.	Método Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	52
1.5.3.	Método de Dubinin-Radushkevich equation (DR).....	53
1.6.	Difracción de rayos X (XRD)	53
1.7.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	54
1.8.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	55
1.9.	Reflectancia difusa UV-vis (DRS).....	55
1.10.	Pruebas de lixiviación	56
2.	Estudio de la fotodegradación de Tartrazina empleando un simulador solar	57
2.1.	Espectroscopía UV-vis.....	57
2.2.	Ensayos preliminares de adsorción en la oscuridad y fotodegradación de Tartrazina	59
2.3.	Pruebas de especies reactivas	60
2.4.	Isotermas de adsorción.....	61
2.5.	Estudio con variaciones en la carga del fotocatalizador	62
2.6.	Estudio con variaciones en la concentración inicial del colorante	63
3.	Validación de la tecnología solar a escala piloto en un fotoreactor CPC.....	65

4.	Referencias	68
Capítulo 3: Resultados y discusión.....		71
1.	Caracterización de los catalizadores	72
1.1.	Rendimientos y análisis próximo	72
1.2.	Microscopías electrónicas y análisis EDS	74
1.3.	Caracterización textural	80
1.4.	Difracción de XRD	82
1.5.	Reflectancia difusa UV-vis	86
2.	Ensayos preliminares de adsorción en la oscuridad y fotodegradación de Tartrazina	89
2.1.	Adsorción en la oscuridad de Tartrazina	89
2.2.	Fotodegradación de Tartrazina.....	93
3.	Estudios de lixiviación de los fotocatalizadores.....	98
4.	Pruebas de especies reactivas y propuesta de mecanismo de reacción.....	104
5.	Estudios de adsorción de tartrazina bajo irradiación UV-vis simulada para Cu4-800-N2	109
6.	Influencia de la carga de catalizador en la fotodegradación del colorante Y5	110
7.	Efecto de la variación en la concentración inicial de Y5	113
8.	Fotodegradación de Y5 en condiciones solares reales utilizando un fotoreactor CPC.....	116
9.	Referencias	121
Capítulo 4: Conclusiones y recomendaciones		127
1.	Conclusiones	128

2. Recomendaciones	131
2.1. Referencias	136
Anexo	138



Lista de Figuras

Figura 1. Demanda global de agua por sector para el año 2040

Figura 2. Principales contaminantes emitidos a las aguas subterráneas a nivel nacional

Figura 3. Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor

Figura 4. Esquema de la síntesis de dos pasos para los fotocatalizadores

Figura 5. Reactores del tipo autoclaves, etapa de filtración y etapa de lavado

Figura 6. Mufla

Figura 7. Horno tubular



Figura 8. Clasificación de isothermas de fisisorción

Figura 9. Curva de calibración para la Tartrazina

Figura 10. Simulador solar y espectrofotómetro durante la fotodegradación

Figura 11. Curva de calibración para la Tartrazina industrial

Figura 12. Fotoreactor CPC durante la fotodegradación de Y5

Figura 13. Piranómetro Solar

Figura 14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido. a) Cu₄; b) Cu₄-350-O₂; c) Cu₄-550-O₂; d) Cu₄-800-N₂; e) Mo₄; f) Mo₄-350-O₂; g) Mo₄-550-O₂; h) Mo₄-800-N₂; i) Cu₄Mo₄; j)

Cu₄Mo₄-350-O₂; k) Cu₄Mo₄-550-O₂; l) Cu₄Mo₄-800-N₂; m) Histograma para los catalizadores a base de Cu

Figura 15. Composición del análisis SEM-EDS de catalizadores basados en Cu. a) Cu₄; b) Cu₄-350-O₂; c) Cu₄-550-O₂; d) Cu₄-800-N₂

Figura 16. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de los catalizadores de las series a) Cu, b) Mo y, c) CuMo

Figura 17. Patrones XRD de los catalizadores preparados de las series: a) Cu; b) Mo; c) CuMo

Figura 18. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores de las series a) Cu, b) Mo y c) CuMo

Figura 19. Cinética de adsorción de Y₅ en la oscuridad sobre los fotocatalizadores de las series: a) Cu; b) Mo; c) CuMo

Figura 20. a) Cinética de la fotodegradación del colorante Y₅ bajo degradación solar artificial en la serie de catalizadores a base de Cu; b) Regresión lineal de los datos cinéticos

Figura 21. (a, c) Curvas de disminución de la concentración de la fotodegradación de Y₅ sobre fotocatalizadores de Mo y CuMo; (b, d) Regresiones lineales de los datos cinéticos de la Figura 21a y la Figura 21c

Figura 22. Lixiviación de los catalizadores precursores detectados a partir de los espectros UV-vis en función del tiempo bajo irradiación (a) Cu₄; (b) Mo₄; (c) Cu₄Mo₄

Figura 23. Cinética de lixiviación de Cu y Mo de catalizadores bajo irradiación solar artificial para las series de (a) Cu; (b) Mo; (c) Cu en serie CuMo; (d) Mo en serie CuMo

Figura 24. Curvas de degradación de la concentración de Y5 sobre Cu4-800-N2 en ausencia y presencia de IPA y BQ

Figura 25. Mecanismo propuesto para la degradación Y5. (a): especies de tartrazina en solución a pH = 5. (b) ruptura del enlace C-N. (c) ruptura del enlace azoico N=N. (d) Mecanismo propuesto.

Figura 26. a) Cinética de adsorción de Y5 en condiciones de oscuridad; b) Isoterma de adsorción de equilibrio experimental (símbolos) y ajuste al modelo Langmuir (líneas)

Figura 27. Influencia de la carga de Cu4-800-N2 sobre la actividad fotocatalítica a una concentración inicial constante de Y5 (5 ppm). a) Cinética de la fotodegradación Y5 bajo degradación solar artificial. b) Representación de pseudo primer orden y ajuste de regresión lineal de la Figura 27a

Figura 28. Influencia de la concentración inicial de Y5 sobre la actividad fotocatalítica a una carga constante de catalizador ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). a) Cinética de fotodegradación bajo degradación solar artificial. b) Representación de pseudo primer orden y ajuste de regresión lineal de la Figura 28a

Figura 29. Fotoactividad del catalizador Cu4-800-N2 bajo irradiación solar natural utilizando un fotoreactor CPC a escala piloto con una carga de $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y una concentración inicial de colorante de 2 ppm. a) Cinética de la fotodegradación Y5. (b) Ajuste de regresión lineal de la Figura 29a

Figura 30. (a) Cinética de degradación de Y5 empleando el fotocatalizador Cu4-800-N2 en función de la exposición solar ($\text{min W}\cdot\text{m}^{-2}$) bajo irradiación solar natural en un fotoreactor CPC y luz solar artificial; (b) representación de la regresión lineal de la Figura 30a

Lista de Tablas

Tabla 1. Colorantes artificiales permitidos en alimentos en Chile

Tabla 2. Métodos y límites de colorantes permitidos en distintos países

Tabla 3. Ventajas y limitaciones de los tratamientos terciarios de aguas

Tabla 4. Rendimiento de síntesis para cada relación molar entre el furfural y el acetilacetato de cobre (II)

Tabla 5. Rendimiento de síntesis para cada relación molar entre el furfural y heptamolibdato de amonio trehidratado

Tabla 6. Dimensiones del fotoreactor CPC

Tabla 7. Resumen de la composición (% en peso) de los catalizadores del análisis EDS

Tabla 8. Principales propiedades texturales de los catalizadores preparados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C

Tabla 9. Resumen de los principales parámetros obtenidos por XRD

Tabla 10. Resumen de parámetros cinéticos de adsorción en la oscuridad de Y5

Tabla 11. Resumen de los resultados cinéticos de la fotodegradación Y5 en fotocatalizadores a base de Cu bajo irradiación solar

Tabla 12. Resumen del análisis de lixiviación semicuantitativo de catalizadores a base de Cu y Mo

Tabla 13. Resumen de los resultados de la cinética de Cu y Mo detectados en condiciones de oscuridad e irradiación en relación con los contenidos nominales de los elementos enumerados en la Tabla 11

Tabla 14. Parámetros cinéticos de adsorción y degradación de Y5 (5 ppm) en función de la carga de fotocatalizador

Tabla 15. Parámetros cinéticos de adsorción y degradación de Y5 en función de la concentración inicial de Y5 a carga constante

Tabla 16. Parámetros cinéticos de adsorción y degradación de Y5 utilizando irradiación artificial UV-vis y solar natural



Nomenclatura

A	Absorbancia
a	absortividad
ACV	Análisis de ciclo de vida
ADMI	Índice de color (Instituto Americano Fabricantes de Tintes)
B	Ancho a la altura media del pico de difracción
β	Factor de afinidad
b	Trayectoria de la radiación
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BQ	Benzoquinona
C	Constante de espesor de la capa límite para el modelo IPD
C_o	Concentración inicial
C_{eq}	Concentración en el equilibrio
C_t	Concentración en el tiempo t
c	Concentración de un compuesto según Lambert-Beer
C_{BET}	Constante BET
CPC	Fotoreactor parabólico compuesto
CPP	Fotoreactor cilindro parabólico
D_t	Difusividad efectiva intraparticular
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DFZ	Índice de transparencia
DGA	Dirección General de Aguas
DP	Fotólisis directa
DR	Dubinín-Radushkevich
DRS	Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa
D.S. MINSEGPRES	Decreto Supremo Ministerio de Secretaria General
d_{XRD}	Diámetro de cristal
ϵ	Coefficiente de extinción molar
E₀	Potencial de reducción estándar
E_{ads}	Energía de adsorción
E_{bg}	Energía de banda prohibida
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

ETAD	Asociación Ecológica y Toxicológica de Tintes y Pigmentos Orgánicos
EU	Unión Europea
FDA	Agencia Norteamericana de Administración de Drogas y Alimentos
FWHM	Ancho a la altura media del pico de difracción
GEA	Instituto de Geología Aplicada
hν	Energía de un fotón
IPD	Modelo de difusión intraparticular
IPA	Alcohol isopropílico
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo
K	Factor de forma del cristal en la ecuación de Scherrer
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de adsorción de Langmuir
k₁	Constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden
k₂	Constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden
k_{ab}	Constante de absorción (ecuación Kubelka-Munk)
k_{app}	Constante de velocidad aparente de primer orden
k_p	Constante de velocidad de adsorción del IPD
k_s	Constante de dispersión (ecuación Kubelka-Munk)
λ	Longitud de onda
λ_{\max}	Longitud de onda de mayor absorbancia
N_A	Numero de Avogadro
n	Transición electrónica en la (ecuación de Kubelka-Munk modificada)
n_{ads}	Cantidad de adsorbato en el tiempo t
n_{eq}	Cantidad de adsorbato en equilibrio
n_m	Cantidad de adsorbato en la monocapa
n_T	Número total de sitios de adsorción
n(P)	cantidad de gas adsorbido a la presión P
θ	Angulo de difracción
$\Phi_{\text{rel-DP}}$	Actividad fotocatalítica relativa a la fotólisis directa definida como $k_{\text{app-i}}/k_{\text{app-DP}}$
$\Phi_{\text{rel-Cu4}}$	Actividad fotocatalítica relativa al catalizador precursor, definido como $k_{\text{app-i}}/k_{\text{app-Cu4}}$

Cu4

ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
ONU	Organización de Naciones Unidas
P	Presión
P25	TiO ₂ de Evonik
P₀	Presión de saturación
P_{f-cenizas}	Peso final de las cenizas
P_{f-H2O}	Peso final de la muestra seca
P_{f-vol}	Peso final de volátiles
P_i	Peso inicial de la muestra
POAs	Procesos de oxidación avanzada
PTAS	Plantas de tratamiento de aguas residual
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
q_{eq}	Cantidad de adsorbato en equilibrio
r	Radio de partícula
RETC	Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes
R_{k1}	Factor de regresión para la cinética de adsorción de pseudo-primer orden
R_{k2}	Factor de regresión para la cinética de adsorción de pseudo-segundo orden
R_{kapp}	Factor para la regresión lineal de k _{app}
R_{kp}	Factor lineal cuadrático para la constante de adsorción del modelo IPD
RPS	Resonancia de plasmones de superficie localizada
σ	Área molecular del nitrógeno
S_{BET}	Área superficial BET
SEM	Microscopia electrónica de barrido
T	Temperatura
t	tiempo
t_R	Tiempo de residencia
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TDS	Total de sólidos disueltos
UDT	Unidad de Desarrollo Tecnológico
UN Water	Comité de aguas de las Naciones Unidas
US	Estados Unidos
UV	Ultravioleta
V	Volumen

V_{Irr}	Volumen irradiado
V_T	Volumen total
V_{total}	Volumen total de poros
V_{micro}	Volumen de microporos
vis	visible
W	Volumen ocupado por la fase adsorbida (ecuación DR)
W_o	volumen total de microporos (ecuación DR)
XRD	Difracción de rayos X
Y5	Tartrazina o Amarillo Número 5
Y5_{conv-6h}	Conversión después de 6 horas de irradiación



Resumen

Gran parte de las actividades humanas que hoy se desarrollan utilizan agua, que posteriormente generan aguas residuales. Estas han ido en aumento a causa del crecimiento de la población, la economía y el consumo energético, siendo las actividades industriales una de las mayores responsables de la generación de las aguas residuales. Estas aguas residuales, han generado no solo problemas en la salud humana, sino además en los ecosistemas afectando directamente a la economía

Las industrias en general, pero principalmente las industrias asociadas a los alimentos, tienen un consumo de grandes cantidades de volúmenes de agua, las que posteriormente son eliminadas con una elevada carga de contaminantes, los cuales son básicamente contaminantes orgánicos. Entre estos contaminantes se destacan los colorantes o tintes (Tartrazina, Rojo Allura, Azul Brillante, Negro Brillante, etc), que son aditivos alimentarios ampliamente utilizados para uniformar y restaurar el color en los alimentos, bebidas y jugos, entre otros productos.

Los colorantes han generado un interés debido a sus repercusiones en el medio ambiente, ya que son altamente visibles, lo cual afecta la estética, transparencia y solubilidad de los cuerpos de agua. Por si fuera poco, si estos elementos llegan al mar, ríos o lagos, entre otros, pueden absorber la luz que ingresa al agua interfiriendo en el crecimiento de las especies acuáticas y dificultando la fotosíntesis, lo que reduce el oxígeno disuelto en el agua. También, tienen efectos agudos o crónicos en los organismos dependiendo de la concentración y el tiempo de exposición.

La regulación de estos contaminantes es escasa, debido a que no existe un método unificado de cómo cuantificar sus concentraciones, lo que conlleva a limitaciones analíticas que impiden especificar un criterio de calidad ambiental. Por este motivo, los países que fiscalizan la presencia de colorantes en las aguas residuales tienen distintos parámetros en sus normativas.

Algunos países como Colombia, Brasil y los países de la Unión Europea tienen actualmente normativas ambientales que regulan la presencia de colorantes en las aguas residuales, sin embargo, en Chile aún no existe una regulación de este tipo. En base a los impactos ambientales y al daño a la salud de los seres vivos, que los tintes pueden producir, es necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan eliminar contaminantes presentes en las aguas residuales e implementar nuevas normas institucionales que regularicen la gestión.

Actualmente, el tratamiento de las aguas residuales, en la mayoría de los países, siguen las etapas de pretratamiento, tratamiento primario y secundario, para la descontaminación de sus aguas. No obstante, los contaminantes orgánicos, como los colorantes, no pueden ser eliminados mediante estos tratamientos. Por esta razón, es esencial implementar un tratamiento terciario mediante tecnologías no convencionales, que permitan la degradación de estos compuestos.

La fotocátalisis heterogénea es una alternativa de tratamiento terciario que posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Este proceso, se lleva a cabo empleando un catalizador sólido, el cual es activado mediante la excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético. Además, este proceso opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, ahorrando costos operacionales. A su vez, su alta eficiencia permite degradar una gran cantidad de compuestos, incluso aquellos que no son biodegradables. También, mediante la fotocátalisis es posible degradar incluso mezclas de contaminantes.

Sin embargo, el uso de lámparas como fuente de irradiación ha sido una de sus limitantes para promover su implementación a mayor escala, ya que incrementan los costos del proceso. No fue sino hasta los años 80, que se comenzaron a desarrollar fotoreactores que utilizan radiación solar como una solución para este problema, minimizando notoriamente el consumo energético y dando paso a la implementación de esta tecnología a grandes escalas.

Por otro lado, el TiO_2 ha sido el fotocatalizador más utilizado para la fotocatalisis heterogénea, ya que tiene ventajas como baja energía de banda electrónica (3,2 eV), alta estabilidad, eficacia bajo luz ultravioleta y costo relativamente bajo. A pesar de esto, se han identificado algunas limitaciones asociadas con su baja superficie, baja fotoactividad bajo luz visible, problemas de recuperación y reutilización. Estos inconvenientes limitan su implementación a gran escala en procesos solares. Por lo que, estudios respecto a nuevos materiales que puedan ser competitivos con el TiO_2 , han sido intensamente desarrollado por la comunidad científica.

El presente proyecto busca promover el uso de la radiación solar para el tratamiento terciario de aguas residuales, mejorando así la calidad de estas y evitando que sean dispuestas con presencia de contaminantes que pueden generar daños en la salud y ecosistemas. El contaminante seleccionado para la investigación fue la Tartrazina (Y5), ya que es un colorante ampliamente utilizado por las industrias de alimentos tanto en la Región del Biobío como en todo Chile.

En primer lugar, se sintetizaron materiales nanoestructurados a base de cobre, molibdeno e híbridos de estos metales. Estos fotocatalizadores fueron caracterizados por medio de análisis próximo, isotermas de adsorción y desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, difracción de rayos X (XRD), microscopías electrónicas y de barrido (SEM, TEM) y reflectancia difusa UV-vis. Además, realizaron pruebas de lixiviación para corroborar la estabilidad de los fotocatalizadores en solución y se propuso un mecanismo de reacción.

Posteriormente, a nivel de laboratorio se empleó un simulador solar equipado con una lámpara de xenón y se llevaron a cabo experimentos sucesivos para estudiar la cinética de adsorción en la oscuridad y la fotodegradación de Y5. Se hizo un estudio preliminar con una serie de 12 catalizadores y se seleccionó el fotocatalizador más eficiente, a continuación, se realizaron variaciones de dos parámetros del sistema que fueron: la carga del catalizador y la concentración inicial del colorante.

Una vez terminados los estudios en el laboratorio, se continuo el estudio a escala piloto con un fotoreactor solar del tipo colector parabólico compuesto (CPC). Para esto, se determinó la concentración de tartrazina en las aguas residuales generadas por una industria de alimentos de la región del Biobío, que luego se definió como la concentración de estudio del colorante en condiciones reales de exposición solar.

Los estudios preliminares de adsorción y fotodegradación de Y5 mostraron que para una carga de catalizador de $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y una concentración inicial de colorante, el fotocatalizador sintetizado a base de cobre pirolizado, denominado Cu4-800-N2 fue el que presento la mayor absorción de Y5. Además, presento hasta un 40% de conversión del colorante Y5, esto se atribuye a la combinación de una superficie adecuada (aproximadamente de $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y una mezcla de especies de Cu fotoactivas observadas en los XRD. A su vez, la lixiviación del catalizador fue insignificante, lo que indica una alta estabilidad, la cual se atribuyó al contenido de carbono.

Ahora bien, los catalizadores basados en molibdeno y los bimetálicos mostraron una baja actividad (aproximadamente 10-20%). Además, estos catalizadores sufrieron una importante lixiviación, la cual fue más notoria en los catalizadores a base sólo de Mo. Por este motivo, los siguientes estudios se continuaron por el fotocatalizador a base de cobre pirolizado.

Los estudios de variación en la carga del catalizador indicaron que para la carga de catalizador más baja ($0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), el 30% de las moléculas de Y5 se adsorben, mientras que para la carga más alta ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) se adsorbe hasta el 54%. Es evidente que para la carga de catalizador más alta la cantidad de moléculas de Y5 adsorbidas es mayor, debido a la presencia de un mayor número de sitios de adsorción disponibles en el sistema. En tanto que, utilizando una carga de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ el fotocatalizador consigue degradar el 93% del colorante durante 7 horas de irradiación. Los patrones de XRD mostraron que en la muestra de Cu4-800-N2 se han identificado nanopartículas de Cu elemental,

Cu₂O y CuO. Así, se puede concluir que estas nanopartículas serían las responsables de la mayor adsorción del tinte, que en base al estudio cinético realizado la quimisorción es el principal mecanismo de adsorción de Y5 en catalizadores basados en Cu.

Por otro lado, el porcentaje de degradación disminuyó a medida que aumentaba la concentración de tinte, desde una degradación del 93% al 40%, cuando la concentración aumentó de 5 a 15 ppm, respectivamente.

Finalmente, de los experimentos llevados a cabo en el fotoreactor CPC, lo primero a destacar es que el fotocatalizador Cu4-800-N2 alcanzó una degradación total de Y5 luego de 600 minutos bajo irradiación solar, con una constante de velocidad aparente $k_{app}=5,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Mientras que, al replicar el experimento con el simulador solar bajo las mismas condiciones, la constante de velocidad aparente obtenida fue de solo $k_{app}=2,48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y una conversión de colorante del 60% luego de 10 horas de irradiación.

Esto demuestra que la eficiencia en el proceso de degradación de Y5 al utilizar un fotoreactor es claramente mayor, además de cómo se mencionó anteriormente, ser notoriamente más económico y sustentable pues la luz empleada es la solar. Es así como es posible concluir, que es factible emplear la fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales con presencia de colorantes y que los materiales de cobre sintetizados son una alternativa viable este proceso.

Capítulo 1:



Introducción

1. Antecedentes teóricos

Hoy en día el crecimiento de la población, la actividad económica y los cambios en los patrones de consumo son las principales causas del aumento en la demanda global del agua, el cual ha ido incrementando a un ritmo de 1% anual aproximadamente. [1]. Además, se espera que esta demanda siga creciendo a un ritmo parecido hasta 2050, lo que representa un alza del 20 al 30% por encima del nivel actual [2]. Aunque las proyecciones pueden variar un poco, gran parte de este crecimiento se atribuye a los aumentos en la demanda de los sectores industrial y doméstico [3-5]

La agricultura es el sector con mayor consumo de agua, dado que representa el 69% de las extracciones anuales de agua a nivel global. La industria, incluyendo la generación de energía, representa el 19%, y los hogares el 12%, como se observa en la **Figura 1** [2].

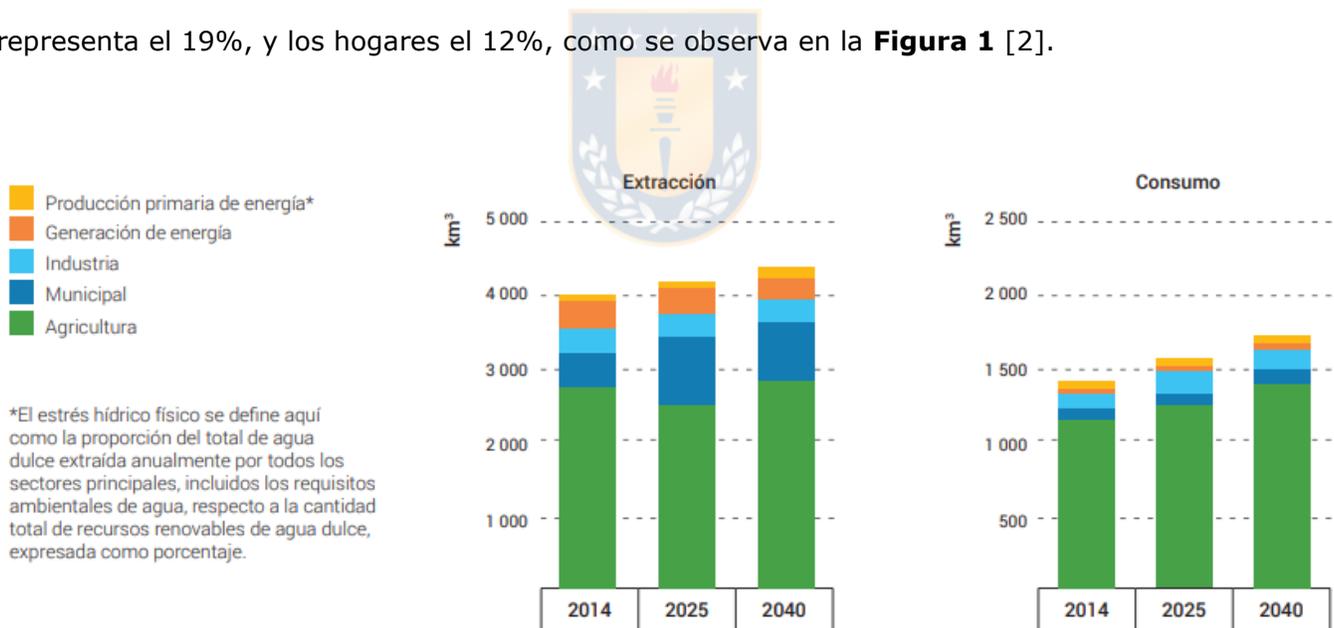


Figura 1. Demanda global de agua por sector para el año 2040 [2].

A nivel global Chile es considerado un país privilegiado en recursos hídricos, ya que posee 101 cuencas hidrográficas que incluyen 1.251 ríos y 12.784 cuerpos de agua correspondientes a lagos y lagunas, a lo cual se le suman 24.114 glaciares [6].

No obstante, al igual que en el resto del mundo, el consumo de agua ha aumentado en los últimos años y las extracciones ascienden a 166 mil millones de m³ al año [7]. De las cuales el 7% corresponde a extracciones consuntivas de agua, es decir, que no se devuelven a los cauces o se contaminan [7]. El sector agrícola es el mayor consumidor de agua consuntiva en Chile con un 72%, seguido por el de agua potable (12%), industrial (7%) y el minero (4%), mientras que el 5% restante está relacionado al sector pecuario y a la generación eléctrica [8]. La Dirección General de Aguas (DGA), proyecta que la demanda de agua consuntiva siga creciendo con un aumento de 4,5% en el 2030, y de 9,7% al 2040 [7].

A medida que crece la demanda total de agua, la cantidad de aguas residuales producidas y la carga total de contaminantes de las estas aumentan continuamente en el mundo entero [9]. En Chile, el Ministerio del Medio Ambiente generó una base de datos accesible al público denominado Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RETC), que tiene como principal objetivo capturar, recopilar, sistematizar, conservar, analizar y difundir la información acerca de emisiones, residuos y transferencias de contaminantes; que son potencialmente dañinos para la salud y el medio ambiente.

Según el último informe del RETC, el rubro de generación de energía mediante termoeléctricas presentó la mayor emisión de contaminantes a aguas marinas y continentales superficiales, con un total de 3.022.475 toneladas, registrados principalmente en las regiones de Antofagasta, Valparaíso y del Biobío. [10].

En el caso de las emisiones dirigidas hacia cuerpos de agua marina y continental superficial en el año 2018, la emisión de aceites y grasas es generada principalmente por el rubro de la pesca, el que emite en total alrededor de 26.553 toneladas de estos contaminantes a nivel nacional, siendo las regiones de Biobío, La Araucanía, Los Ríos y Los Lagos los mayores responsables. A su vez, la emisión de fósforo se asocia principalmente a los rubros de suministro de energía por termoeléctricas debido a la quema de carbón, al tratamiento de aguas servidas y al de la pesca, ya que está presente en las heces y restos de alimentos. En conjunto estos rubros emiten 4.499 toneladas; generados principalmente en la Región del Metropolitana, Biobío, la Araucanía, Los Ríos y Los Lagos.

Asimismo, al evaluar la emisión de hidrocarburos, predomina la participación del rubro generación de energía por termoeléctricas en las regiones de Biobío, Antofagasta y Atacama, las que emiten un total de 7.833 toneladas [10].

Además, las principales emisiones de sulfatos y sulfuros han sido registrados en la Región del Biobío asociadas casi en su totalidad al rubro generación de energía mediante termoeléctricas con 780.586 toneladas, los cuales se generan principalmente cuando se produce la quema de carbón con un alto contenido de azufre y humedad. De igual manera, en la Región de Antofagasta destaca este mismo rubro con 109.449 toneladas. Mientras que, en el caso de la Región Metropolitana predomina el rubro de extracción de minerales con 65.965 toneladas, que provienen de la minería no metálica.

Finalmente, los metales pesados emitidos equivalen 466 toneladas producidas por la Región de Tarapacá, Antofagasta y Valparaíso, principalmente emitidos por las termoeléctricas [10].

Por otro lado, los principales contaminantes emitidos a aguas subterráneas a nivel nacional, corresponde a sulfatos lo cuales representan el 59% con 313 toneladas, seguido por la emisión de

cloruros que representan el 20% con 110 toneladas, como se muestra en la **Figura 2** [10]. Estos contaminantes son emitidos por los sectores de producción agropecuaria debido al uso de fertilizantes, y la industria manufacturera como, por ejemplo, la de construcción.

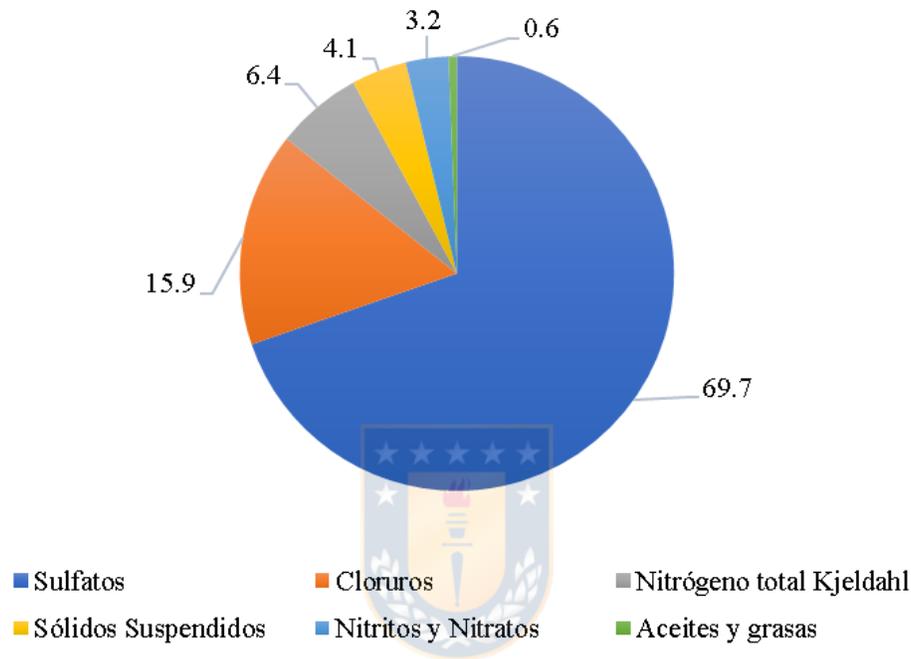


Figura 2. Principales contaminantes emitidos a las aguas subterráneas a nivel nacional [10]

Para el 2018, la Región Metropolitana presentó la mayor emisión de contaminantes a aguas subterráneas y los rubros con mayor participación fueron la industria agropecuaria y la de silvicultura, registrando una emisión de 156 toneladas, destacando además el rubro de la producción de alimentos que emitió 83 toneladas en esta misma región [10].

En todos los países, con excepción de los más desarrollados, la gran mayoría de las aguas residuales se vierte directamente en el medio ambiente sin tratamiento adecuado, lo cual genera consecuencias

que son perjudiciales, no solo para la salud humana, sino que también para la productividad económica, así como un daño importante a los recursos ambientales de agua dulce y los ecosistemas [9].

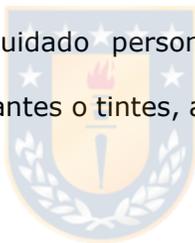
Desde otro punto de vista, los países con rentas per cápita altas tratan alrededor de un 70% de las aguas residuales urbanas e industriales que generan. Esta proporción se reduce al 38% en los países de rentas medio-altas y al 28% en los de rentas medio-bajas. Sin embargo, en los más países pobres solo el 8% recibe algún tipo de tratamiento. Estas estimaciones indican que más del 80% del total de las aguas residuales se vierten sin tratar [9].

Según el último informe de la Superintendencia de Servicio Sanitarios, Chile tiene una cobertura urbana del 97,5% de alcantarillado. Asimismo, la cobertura urbana de tratamiento de aguas residuales, a diciembre de 2019, fue de 99,98%, respecto de la población que cuenta con alcantarillado [11]. Además, los sistemas de tratamiento, descargan un 13% al mar, un 83% a cuerpos de agua superficial continental, y el resto a cuerpos lacustres; por lo que deben cumplir con la normativa del D.S. MINSEGPRES N°90/00 [11].

La calidad del agua ha empeorado en países en vías de desarrollo, los que tienen una tendencia hacia el aumento de la contaminación a medida que la población urbana crece y los volúmenes de aguas residuales no tratadas se expanden. La contaminación del agua en la mayoría de los ríos de América Latina, África y Asia ha empeorado desde la década de 1990. Se estima que entre los años 1990 y 2010 las principales causas de contaminación presentes en los ríos [12] fueron la contaminación patógena (bacterias, coliformes fecales, etc), la contaminación orgánica (alta demanda bioquímica de oxígeno; DBO), y la contaminación salina (alta cantidad de sólidos disueltos totales; TDS).

En la mayoría de los países, la mayor fuente de contaminación del agua es generada por el rubro de la agricultura, donde el contaminante químico más común encontrado en los acuíferos subterráneos es el nitrato [2]. Sin embargo, se cree que la agricultura puede ser fuente de otros tipos de contaminantes, incluyendo materia orgánica, patógenos, metales y contaminantes emergentes [9].

En la actualidad los contaminantes emergentes han originado un gran interés, debido a los diversos problemas ambientales y riesgos para la salud que representan [13]. Estos contaminantes orgánicos, que hasta ahora habían pasado inadvertidos, son compuestos de distinto origen y naturaleza química los cuales no necesitan estar presentes constantemente en el ambiente para causar efectos negativos [13,14]. Entre los contaminantes emergentes detectados en las aguas residuales se encuentran los pesticidas, productos farmacéuticos y medicamentos (analgésicos, antibióticos, antihipertensivos, etc), cafeína, nicotina, productos de cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales y subproductos, aditivos alimentarios (colorantes o tintes, aromatizantes, conservantes, saborizantes, etc) [13,15]



El comité de aguas de las Naciones Unidas (UN Water) ha indicado que es cada vez mayor la preocupación acerca del impacto en los ecosistemas acuáticos que producen los contaminantes orgánicos o emergentes. Esto debido a que existe poca información respecto a sus efectos a largo plazo sobre los humanos y los ecosistemas. El agua contaminada por contaminantes emergentes, no puede utilizarse nuevamente para consumo o uso humano, tampoco la industria o la agricultura, lo cual reduce de forma efectiva la cantidad de agua disponible en una determinada zona [16].

En Chile debido a su geografía, el tipo de contaminación del agua varía según la macrozona. En la zona norte, la minería genera contaminación por metales con los que se han contaminado ecosistemas costeros y aguas superficiales [17,19]. En la zona centro, la agricultura y la urbanización

han generado contaminación, sobre todo por nutrientes como fertilizantes y contaminación difusa de nitrógeno, en especial en el agua subterránea [20]. Mientras que, en la macrozona sur ha aumentado la contaminación por nitratos y fósforo de los lagos que contribuyen a los procesos de eutrofización [21].

Es importante destacar que tanto la investigación como el monitoreo de contaminantes emergentes es prácticamente inexistente a nivel país. A pesar de que hay evidencia de la presencia de estos contaminantes en Chile derivados de compuestos industriales, pesticidas, compuestos farmacéuticos y productos de cuidado personal [22,23]. Sin embargo, su alcance es desconocido, por lo que hoy en día su monitoreo continuo es clave.

Los colorantes son un tipo de contaminante emergente, los cuales son empleados por industrias; como las que producen textiles, papel, caucho, plástico, cuero, cosméticos, productos farmacéuticos, ropa, pinturas, fotografías, alimentos y bebidas [24,25]. Sin embargo, la producción de colorantes es considerada una industria química relativamente pequeña; con una producción mundial de 800.000 toneladas al año [26].

La Asociación Ecológica y Toxicológica de Tintes y Pigmentos Orgánicos (ETAD) define a los colorantes como sustancias orgánicas de colores intensos o fluorescentes, que entregan color a un sustrato mediante la absorción selectiva de la luz; estos pueden ser naturales o sintéticos y se destacan porque en una solución acuosa producen un color muy intenso que se relaciona con una alta concentración [24,27]. Los tintes sintéticos, son compuestos aromáticos producidos por una síntesis química y por lo general poseen en su estructura química, anillos aromáticos con electrones deslocalizados y distintos grupos funcionales. Sus propiedades químicas y físicas son muy diferentes,

siendo muy sensibles a variaciones en su estructura, y su uso en la industria es amplio ya que son más baratos, estables y brillantes en comparación a los naturales [27,14].

Los llamados azo-colorantes, se caracterizan por tener uno o varios grupos $-N=N-$ en su estructura molecular y son la clase más grande y versátil de colorantes sintéticos, por ende, son los más empleados por las industrias. Representan casi el 50% de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado y son usados en las industrias de alimentos, bebidas, textiles, productos farmacéuticos y medicamentos, producción de papel, cosméticos y tintes para el cabello [28, 29]. Además, los azo-colorantes son muy persistentes en ambientes naturales y pueden conducir a la toxicidad aguda del ecosistema [29].

La Agencia Norteamericana de Administración de Drogas y Alimentos (FDA) realiza un proceso de certificación de colorantes, el cual permite tener información de las cantidades que se envían al comercio cada año para su uso en alimentos, medicamentos y cosméticos. Según datos de la FDA el Rojo Allura, la Tartrazina y el Amarillo Crepúsculo representan alrededor del 90% de todos los colorantes utilizados y pertenecen al grupo de los azo-colorantes [30]. Por sus efectos toxicológicos en los seres humanos [31], el uso generalizado de colorantes en las industrias de alimentos y bebidas requiere de una política especial de regulaciones que controlen la manipulación de estos aditivos. En Chile, los aditivos son incorporados en los alimentos solo si están autorizados en el Reglamento Sanitario de los alimentos, Decreto 977/96. A continuación, la **Tabla 1**, muestra algunos de los azo-colorantes alimenticios permitidos en Chile, con su respectiva codificación establecida por el Sistema Internacional de Numeración de Aditivos Alimentarios en la Unión Europea, publicados en el Reglamento Sanitario chileno [32]:

Tabla 1. Colorantes artificiales permitidos en alimentos en Chile (Elaboración propia).

Número E	Color
102	Tartrazina
110	Amarillo crepúsculo
124	Ponceau 4R
129	Rojo Allura
151	Negro brillante BN
155	Marrón HT

A nivel mundial existen muchas normas que regulan el consumo de los colorantes, sin embargo, a pesar de que los colorantes generan un gran impacto en el medio ambiente [27], la legislación respecto a su presencia en los efluentes de aguas residuales es escasa. Por la tanto, debido a la alta demanda y consumo de este tipo de productos, la preocupación respecto a su destino ambiental en los cuerpos de agua naturales es cada vez mayor.

Algunos de los países que regulan la presencia de colorantes en las aguas residuales son Alemania, Estados Unidos y Brasil, entre otros. Sin embargo, existe una gran dificultad para determinar el color en los efluentes industriales, ya que una mezcla de colorantes puede presentar diferentes tonalidades dependiendo de las concentraciones; en consecuencia, no existe un método unificado para su medición [33].

A continuación, en la **Tabla 2** se presentan los métodos analíticos utilizados en algunos países para la regulación de colorantes en aguas residuales, indicando además el límite permitido en cada caso:

Tabla 2. Métodos y límites de colorantes permitidos en distintos países [33].

País	Método analítico	Límite
Italia	Tasa de dilución ^a	20 diluciones
China	Tasa de dilución	50-100 diluciones
Alemania	Índice DFZ ^b	7 m ⁻¹ (436 nm) 5 m ⁻¹ (525 nm) 3 m ⁻¹ (620 nm)
EEUU	ADMI ^c	Depende del estado
Brasil	Determinación de color platino cobalto ^d	75 unidades de Pt-Co

a: Número de diluciones necesarias para lograr la desaparición del color

b: $DFZ = 100 (E\lambda/d)$ Donde $E\lambda$; es extinción (a una longitud de onda conocida) y d ; el espesor de la celda.

c: ADMI es una métrica única basada en la diferencia de color de Adams Nickerson, entre el agua y los estándares de color líquido Pt-Co visual.

d: Se basa en la medición del color verdadero y/o aparente en una muestra, mediante su comparación visual con una solución estandarizada preparada con hexacloroplatinato de potasio y cloruro de cobalto (II) hexahidratado.

A pesar de su amplio uso en Chile aún no existe una norma que fiscalice el contenido de colorantes en las aguas residuales; por ello, las industrias eliminan sus aguas con la presencia de colorantes sin el tratamiento adecuado y sin controlar las concentraciones presentes; a pesar de que generan graves repercusiones en el medio ambiente.



Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAS) son críticas para la descontaminación de estas. Una PTA es el conjunto de etapas y procesos enfocados en la depuración de aguas residuales que se realiza antes de su vertido a un cuerpo receptor. La mayoría de las PTAS tienen las siguientes etapas principales: pretratamiento, tratamiento primario y secundario, mientras que solo algunas tienen incorporado en sus procesos un tratamiento terciario.

El pretratamiento tiene como objetivo principal remover sólidos gruesos, como arenas y materiales gruesos; con el fin de para evitar atascos, abrasión y daños a tuberías, bombas, equipos y a otros elementos. Si bien en esta etapa no se eliminan contaminantes presentes en las aguas, es fundamental para no dañar los equipos. Los procesos que se pueden llevar a cabo en esta etapa son:

separación de grandes sólidos, desbaste, tamizado, desarenado y desaceitado o desengrasado [34-36].

El tratamiento primario se enfoca en eliminar los sólidos suspendidos de las aguas residuales, lo cual se realiza por gravedad o con químicos que aglomeran las partículas permitiendo que los sólidos ganen peso y decanten con una mayor velocidad. Los sólidos suspendidos eliminados son generalmente materia orgánica, por lo cual se logra una reducción importante de DBO del efluente. Los procesos en este tipo de tratamiento pueden ser: sedimentación, flotación, coagulación-floculación y filtración [34-36].

Posteriormente la materia orgánica que aún se mantiene en el efluente se somete a un tratamiento secundario, el que se encarga de la eliminación de contaminantes mediante la actividad biológica de los microorganismos presentes en reactores. A diferencia del tratamiento primario, esta etapa tiene como objetivo principal eliminar la DBO soluble, no obstante, de igual manera son removidos los remanentes de materia en suspensión que no se lograron eliminar anteriormente. Normalmente, se utilizan reactores biológicos aerobios, como lodos activados, lagunas aireadas y filtros percoladores, en los que la contaminación orgánica se convierte en dióxido de carbono y agua, en presencia de oxígeno. Mientras que, en los reactores anaerobios el proceso se caracteriza por la conversión de la materia orgánica a metano y dióxido de carbono, en ausencia de oxígeno [34-36].

Finalmente, el tratamiento terciario se encarga de eliminar contaminantes orgánicos no biodegradables, organismos patógenos y nutrientes como el nitrógeno y el fósforo de los efluentes aún persistentes luego del tratamiento secundario [34-36].

Por otro lado, para el caso especial de los colorantes, las técnicas que han demostrado ser eficientes en el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes son la coagulación-floculación, la adsorción, la filtración con membranas y los procesos de oxidación avanzados, la **Tabla 3** resume las principales ventajas y desventajas de los tratamientos terciarios mencionados.

Tabla 3. Ventajas y limitaciones de los tratamientos terciarios de aguas (Elaboración propia).

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
Adsorción	Es útil para la mayoría de los colorantes. Trabaja eficazmente a concentraciones bajas de contaminante. Proceso de fácil de automatización.	Costes moderados del carbón activado
Filtración por membranas	No hay adición de productos químicos. Las membranas pueden trabajar en continuo. Son fácilmente escalables y combinables con otros procesos.	Corta vida de las membranas. Colmatación. Alto costo.
Coagulación	Agente coagulante disponible y económico. Costo de capital y operación bajo. Operación simple. Efectivo en un rango amplio de pH. Agente coagulante disponible y económico	Bajas eficiencias de remoción. Producción de lodos tóxicos. Sedimentación y filtración necesaria.
Procesos de oxidación avanzada	Mineralización completa con tiempos de detención más cortos. No hay generación de lodos. Puede eliminar incluso metales pesados.	Eficaz para bajos volúmenes y/o bajas concentraciones de compuestos de color. Alto costo de operación y mantenimiento

La coagulación o floculación, es la desestabilización de las partículas coloidales causada por la adición de un reactivo químico llamado coagulante, el cual genera que las partículas tiendan a unirse entre sí, formando coágulos o flóculos. Algunos de los agentes coagulantes más comunes utilizados para la descontaminación de aguas residuales son: sulfato de aluminio, sulfato férrico, sulfato ferroso y cloruro férrico. La coagulación es una alternativa viable en el tratamiento de las aguas residuales con colorantes, ya que los agentes coagulantes son reactivos relativamente económicos. Sin embargo, su principal desventaja es que la generación de lodos y su posterior disposición [37-39].

El proceso de adsorción es de los que más ha ganado terreno dentro de las técnicas de tratamiento terciario, esto es debido a su eficiencia y a que es económicamente factible. La remoción de los colorantes depende de factores, tanto físicos como químicos, tales como: el tipo de contaminante, su interacción con el adsorbente, el tamaño de partícula, la superficie específica del adsorbente, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto. El adsorbente que ha demostrado una alta eficiencia en la eliminación de los colorantes es el carbón activado, sin embargo, su mayor inconveniente es su costo operacional asociado a la regeneración del carbón [37-39].

La filtración de membranas separa dos fases mediante barreras físicas semipermeables, restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Existen varios procesos de membrana como: electrodiálisis, osmosis inversa, microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración. Entre sus características se encuentra que tienen resistencia a temperaturas altas, al ambiente químico adverso y al ataque microbiano. No obstante, su costo es alto y luego del tratamiento se genera un residuo concentrado, por lo que después de su uso deben ser reemplazadas. Este método de filtración es apropiado para aguas residuales que contienen una baja concentración de colorantes [37-39].

Finalmente, los procesos de oxidación avanzada (POAs) son métodos ampliamente utilizados para la degradación de colorantes. Los POAs, se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con elevado poder oxidante. Dentro de los POAs podemos encontrar procesos como: ozonización, procesos Fenton, oxidación electroquímica, fotólisis directa, y fotocatalisis heterogénea.

De estos tratamientos terciarios hoy en día, la fotocatalisis heterogénea se ha presentado como una tecnología capaz de mitigar la contaminación del agua mediante la eliminación de contaminantes orgánicos como los colorantes [40].

Este proceso se define como la aceleración de una reacción química por la presencia de un catalizador sólido, el cual es activado mediante la excitación electrónica por irradiación luminosa con un determinado contenido energético [41,42]. El fotocatalizador, en la mayoría de los casos, es un semiconductor, definido por una estructura electrónica de bandas adecuada que le permite generar pares electrón/hueco al ser irradiado con luz de una longitud de onda apropiada como se muestra en la **Figura 3** [42,43]. Estos pares electrones generados son responsables de la formación de radicales hidroxilo o superóxidos que son altamente reactivos y que pueden desencadenar reacciones químicas de degradación de contaminantes [42,44].

Generalmente, la radiación empleada por los fotocatalizadores se encuentra ubicada en la región visible o ultravioleta del espectro electromagnético y actúa como activador de la reacción, ya que se transforma en energía química al formar radicales oxidantes en el proceso [42]. La fotocatalisis heterogénea ocurre bajo condiciones ambientales de temperatura y presión, por lo que los costos son menores; la mineralización de los contaminantes es completa, el oxígeno necesario para la

reacción se obtiene de la atmósfera y los fotocatalizadores son de bajo costo, inocuos y pueden ser reutilizados, son sistemas simples por lo que tienen bajos requerimientos de mantención [41,45, 46].

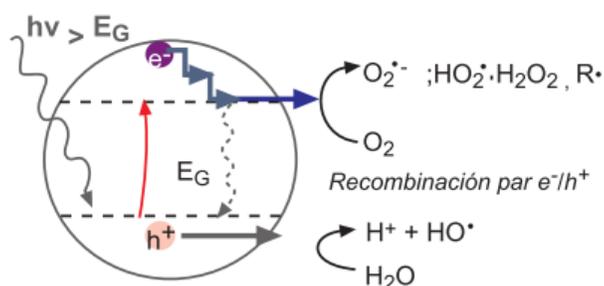


Figura 3. Etapas del proceso de fotocatalisis heterogénea en un semiconductor [42].

Actualmente el TiO_2 es considerado uno de los mejores semiconductores para la fotocatalisis heterogénea debido a sus ventajas como una baja energía de banda electrónica (3.2 eV), alta estabilidad, efectividad bajo luz ultravioleta y costo relativamente bajo [42,47]. A pesar de esto tiene una serie de limitaciones como, por ejemplo: dificultad en su recuperación, baja área superficial y es sólo fotoactivo bajo irradiación UV, por lo que su uso es limitado porque el espectro solar contiene aproximadamente un 5-8% de luz UV [40,42, 48]. Por consiguiente, la búsqueda de fotocatalizadores con actividad fotónica en el rango de luz visible se convierte en un tema ampliamente investigado, entre los cuales se pueden encontrar ZnO , WO_3/TiO_2 , CdS , Bi_2S_3 , CuS , CuO y MoO_3 [49- 63].

De los metales presentes en los fotocatalizadores mencionado anteriormente, como es ampliamente conocido, Chile es el mayor productor y exportador de cobre en el mundo, lo que le proporciona a este metal una gran importancia en el desarrollo de la economía nacional. Según la Comisión Chilena del Cobre, se esperaba que para fines del 2021 la producción mundial de cobre mina tuviera una

expansión del 2%, con una producción de 21 millones de TM y se proyectaba un crecimiento de 1,8% con una producción en torno a 5,8 millones de TM en el país. También, se informó que el precio promedio del cobre en el 2021 alcanzó un valor de US\$4,2263/lb, el mayor promedio anual desde que se llevan registros desde el año 1935 [64].

Por otra parte, la producción de mina del molibdeno en el año 2020 fue de 269,9 miles de toneladas a nivel mundial, donde China, Chile y Estados Unidos son los países más relevantes en términos de producción. La producción chilena alcanzó las 59,4 mil toneladas, que corresponde a un 22% a nivel mundial. Mientras que, para el año 2022 se estima una producción en torno a las 53 mil toneladas. Además, en el año 2021 el precio del molibdeno registro una fuerte alza respecto a los años anteriores, alcanzando un promedio mensual en el mes de octubre de US\$ 19,1/lb, con un incremento de 122% respecto al 2020. Aun así, se estima que para el año 2022 el valor anual promedio disminuya aproximadamente a US\$ 14/lb [65].

Los óxidos de cobre, ya sea Cu_2O (óxido cuproso) o CuO (óxido cúprico), dependiendo del estado iónico, pueden ser monovalentes (Cu^+) o divalentes (Cu^{2+}), respectivamente [66]. Estos semiconductores están clasificados como tipo p (mayormente formación de huecos o vacancias electrónicas), son materiales abundantes y no tóxicos que pueden sintetizarse mediante procesos sostenibles de bajo costo, además poseen un bajo valor de banda electrónica (alrededor de 1,2 eV para CuO y 2,2 eV para el Cu_2O) [66,67]. Se ha investigado su aplicación en fotocatalisis, baterías, sensores de gas y supercondensadores [68-71].

Un estudio de interés para el presente proyecto es el reportado por Kozlov y colaboradores, quienes llevaron a cabo el análisis de las propiedades fotocatalíticas del CuO y las compararon contra los valores reportados para el óxido de titanio. Ellos concluyeron que el fotocatalizador de CuO es óptimo

para la degradación del azul de metileno, colorante en estudio. También, pudieron notar que este óxido puede degradar sustancias como la rodamina, la acridina, hidrocarburos poliaromáticos tales como antraceno, fenol y etilenglicol. Posteriormente, al comparar las propiedades fotocatalíticas con el óxido de titanio se demostró que el fotocatalizador de CuO tiene un alto potencial fotocatalítico para la degradación de colorantes, alcanzando una conversión del 75% en 4 horas bajo irradiación UV, frente a un 100% del TiO₂ [72].

Por otro lado, el trióxido de molibdeno, MoO₃, es un semiconductor tipo n (mayormente electrones) que ha demostrado ser un catalizador eficiente y se considera que tiene una prometedora actividad fotocatalítica tanto en UV como en luz visible, ya que su energía de banda electrónica está en el rango de 2,8–3,2 eV [73]. Se han realizado estudios para analizar estos materiales en aplicaciones como: baterías recargables, condensadores, fotocátalisis, electrocátalisis y sensores de gas [74-77].

Así también, el dióxido de molibdeno, MoO₂, ha recibido una atención considerable debido a su conductividad eléctrica y su alta capacidad específica teórica (838 mA·h·g⁻¹) [78]. Por lo tanto, los óxidos de molibdeno, como materiales catódicos o anódicos, parecen ser candidatos prometedores para baterías y supercondensadores. Además, se han llevado a cabo investigaciones en los últimos años empleando este semiconductor en diversas aplicaciones como: catálisis, fotoelectroquímica, electrocátalisis y fotocátalisis [79-82]. Sin embargo, aun a pesar de que ambos óxidos tienen muchas ventajas en aplicaciones ópticas y eléctricas, el MoO₂ no tiene un rendimiento fotocatalítico significativo, lo cual se ha relacionado a la fuerte recombinación de pares de electrones-huecos fotogenerados [83].

Con respecto a la fotocátalisis heterogénea, si bien presenta muchas ventajas, una de sus mayores desventajas que limitaba su implementación a gran escala, eran los altos costos del uso de lámparas

como fuente de excitación del fotocatalizador. Por esta razón, los fotoreactores que funcionan utilizando radiación solar se presentan como una solución viable a esta problemática, lo cual se ve reflejado directamente en los costos operacionales del proceso.

El desarrollo de este tipo de tecnología comenzó a finales de los años 80, cuando se realizaron modificaciones a los diseños ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura. Básicamente las modificaciones iniciales de estos equipos existentes consistieron en la modificación del reflector solar y en el tubo receptor, dado que éste debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido que se quiere tratar [84]. Otra diferencia relevante es la ausencia de aislamiento térmico, ya que la temperatura no juega un papel significativo en el proceso fotocatalítico solar al ser un proceso fotónico y no térmico [85]. Actualmente, los reactores solares más comunes son los del tipo cilindro-parabólicos (CPPs); y los cilindro-parabólico compuestos (CPC).

Uno de los primeros fotoreactores diseñados fueron los cilindro-parabólicos (CCPs) [86]. Este dispositivo consiste en una estructura que soporta una superficie la cual es altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola. Los CCPs se caracterizan por tener un seguimiento solar, que puede ser de uno o dos ejes, que se encarga de que el plano de apertura del reactor solar sea siempre perpendicular a los rayos solares [86].

Es por esto, que toda la radiación solar disponible sobre dicho plano de apertura es reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor, utilizando eficazmente la luz solar directa. Otra de sus ventajas, es que la energía térmica captada de la radiación concentrada en el CCPs puede ser usada en paralelo para aplicaciones térmicas. Asimismo, el tamaño y la longitud del reactor solar es pequeña, por lo que es capaz de soportar mayores presiones y una elevada cantidad de energía por unidad de volumen [87]. Pese a esto, solamente utiliza radiación directa, la limitación es relevante,

ya que la componente difusa que llega a la superficie terrestre representa alrededor del 50% de la radiación UV total. Además, tienen un alto costo asociado a la instalación del seguimiento solar, un bajo rendimiento óptico y menor eficiencia cuántica [85].

Por otro lado, los reactores solares del tipo parabólico compuesto (CPC) son considerados uno de los dispositivos más efectivos para la purificación y la desinfección fotocatalítica solar del agua, en comparación a los reactores estáticos y cilindro-parabólicos [88,89]. Estos dispositivos son reactores estáticos con una superficie reflectante y concentradora de luz UV, que al no presentar partes móviles o mecanismos de seguimiento de radiación son más económicos [89].

Por causa de su diseño, gran parte de la radiación UV que llega al CPC se puede recolectar y está disponible para el proceso en el reactor y la luz reflejada se distribuye alrededor de la parte posterior del fotoreactor que ilumina la mayor parte de la circunferencia del tubo absorbedor. Asimismo, el agua se canaliza y distribuye fácilmente en comparación a otros diseños, ya que el fotoreactor es tubular [90]. Cuando los CPCs se utilizan para aplicaciones fotoquímicas generalmente son fabricados con reflectores de aluminio y la estructura se puede constituir por un simple marco que sirve para interconectar los tubos, normalmente de vidrio [89].

Esta es una tecnología prometedora para el tratamiento del agua; debido a una serie de ventajas: son fáciles de usar, son altamente eficientes para la recolección de fotones solares, pueden ser fabricado de diferentes tamaños dependiendo la capacidad, requieren una baja inversión de capital, tienen condiciones de flujo turbulento por lo que hay una mejor transferencia de masa, no vaporizan los compuestos volátiles, pueden usar la radiación solar directa y difusa y se pueden mantener en la intemperie [89].

2. Planteamiento del problema

El agua es un recurso natural esencial tanto para los seres vivos como para los ecosistemas, por lo que el acceso al agua potable es fundamental para todas las actividades humanas, además de ser indispensable en prácticamente todos los sectores económicos (agricultura, minería, refinerías, energía, servicios, etc.). Sin embargo, Chile al igual que la mayoría de los países no tiene su disponibilidad asegurada para los próximos años.

Las proyecciones a futuro indican que Chile es uno de los países que sufrirá una mayor disminución en la disponibilidad de recursos hídricos. Incluso, se proyecta que la temperatura aumentará, con incrementos de hasta 2°C en la zona norte, y variaciones moderadas en zonas costeras y sur del país. Por otro lado, las precipitaciones proyectadas entre los años 2030 y 2060 son inciertas en la zona norte del país, mientras que, en la zona central, es decir, desde Coquimbo a Maule, se espera una disminución entre un 6 y 10%. A su vez, podrían aumentar en hasta un 5% en la zona austral. Los modelos de cambio climático muestran, también, que la escorrentía disminuirá en toda la zona central del país [7].

El problema de la disponibilidad de agua para el futuro ha generado una preocupación a nivel mundial, la cual se ha intensificado con el deterioro de la calidad del agua, con el crecimiento de la población humana, la expansión de la actividad industrial y la amenaza del cambio climático como causa de importantes alteraciones en el ciclo hidrológico [1].

El vertimiento de aguas residuales sin tratar y de desechos industriales en los sistemas hídricos han generado que el agua limpia escasee de manera creciente, debido a que los contaminantes constituyen la principal causa de la degradación de la calidad de agua en el mundo [90]. Según el

comité de aguas de las Naciones Unidas, el deterioro en la calidad del agua se relaciona con muchos costos económicos producidos por la degradación de los ecosistemas, costos relacionados con la salud, impactos en las actividades económicas, aumento de los costos en el tratamiento de agua y con la reducción de los valores de propiedad [16].

Uno de los factores que influye en la calidad del agua es el nivel de contaminación orgánica, la cual empeoró en más del 50% en el total de ríos de Asia, África y América Latina, siendo considerado en algunos casos como severa. La contaminación orgánica normalmente conlleva una grave reducción de oxígeno disuelto de los ríos, que afecta directamente a la fauna acuática [11].

Además, en muchos países se recolecta agua de fuentes superficiales no tratadas (p.ej., ríos, arroyos) y es utilizada para lavar la ropa y/o cocinar, lo cual produce que una parte de la población se encuentre expuesta a enfermedades transmitidas por esta vía, como: tifus, cólera y disentería. Un estudio ha demostrado que, en tales condiciones, las mujeres embarazadas tienen un mayor riesgo de infección por hepatitis E por este motivo [92].

Por otro lado, a nivel país la disminución de los caudales y el aumento de la temperatura ha significado una reducción notoria en la capacidad de carga o dilución de contaminantes típicos y emergentes, además del incremento de los riesgos para el abastecimiento de agua potable proveniente de las aguas superficiales [93].

Puesto que los colorantes son considerados contaminantes emergentes es de vital relevancia eliminarlos de las aguas residuales. Se debe tener en cuenta que la remoción de los tintes no es sólo la eliminación del color, sino también la degradación y mineralización de las moléculas. El problema

es que las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales no son eficientes para el manejo de las aguas con colorantes.

A pesar de que a nivel mundial existen muchas normas que regulan el consumo de los colorantes, las legislaciones respecto a su presencia en las aguas residuales es escasa, pese a que generan un gran impacto en el medio ambiente, la salud humana y el desarrollo de la economía.

Por un lado, los colorantes se pueden reconocer en las aguas residuales ya que con una pequeña cantidad (< 1 ppm) son fácilmente visibles, afectando la estética en los cuerpos de agua [27]. Por otro lado, reflejan la luz que ingresa al agua e interfieren en el crecimiento de las especies acuáticas y dificulta la fotosíntesis, lo que reduce el oxígeno disponible para la biodegradación de microorganismos en el agua [14,27]. También, tienen efectos agudos o crónicos en los organismos dependiendo de la concentración y la exposición [27]. En Chile, aunque los colorantes son ampliamente utilizados, aún no existe una norma que fiscalice su contenido en las aguas residuales.

A nivel nacional un 97% de los sistemas de tratamiento de aguas residuales descargan a cuerpos de agua superficiales, continentales o marinos, por lo que deben cumplir con la norma de emisión D.S. MINSEGPRES N°90/00, el cual establece los límites máximos que deben tener las descargas de aguas residuales dependiendo del tipo de cuerpo receptor de que se trate. En el año 2019, se generó un volumen de las aguas residuales tratadas de 1.258.314 miles de metros cúbicos y solo en los últimos seis años se ha generado un aumento de un 15,5%. Hasta el año 2019 existían un total de 300 plantas de tratamientos de aguas servidas, las cuales utilizan tecnologías de lodos activados (63%), lagunas aireadas (18%) y sistemas en base a emisarios submarinos (11%) [94].

En cuanto a los tratamientos terciarios, aún no han sido implementados a nivel nacional [96], por lo que las industrias eliminan sus aguas con la presencia de colorantes sin el tratamiento adecuado. Por este motivo, es fundamental el desarrollo de investigaciones y legislaciones políticas que fomenten la implementación de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, con el fin de preservar un recurso tan esencial que cada vez es más escaso.

3. Propuesta de investigación

En el año 2015, como parte de 193 países miembros de la Organización de Naciones Unidas (ONU), Chile adoptó la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, que tiene como objetivo principal tomar acción a favor de las personas y el planeta, con el fin de lograr un desarrollo integral y sostenible. Por consiguiente, en los últimos años el país se ha encontrado enfocado en cumplir los 17 objetivos y 169 metas propuestas para el año 2030 [96].

El objetivo número 6 (ODS 6) busca garantizar la disponibilidad de agua, su gestión sostenible y el saneamiento para todos. En base a esto, es que han surgido acciones públicas que buscan cumplir con estos objetivos, siendo una de estas acciones: mejorar la calidad del agua, aumentar la utilización eficiente del recurso, fomentar la reutilización de aguas residuales, entre otras. En un contexto de restricción hídrica y cambio climático, la gestión sostenible de las aguas puede constituir una solución significativa para aumentar la oferta y el valor del recurso [96].

Mejorar las modalidades del tratamiento del agua, proporciona una variedad de oportunidades para garantizar la disponibilidad de esta, luchar contra el cambio climático y cuidar el este valioso recurso, además ofrece grandes ventajas económicas [2].

A nivel mundial, se estima que el volumen total de aguas residuales domésticas generadas está entre 680 y 960 millones de m³ al día y la capacidad global de los tratamientos terciarios para estas aguas es de aproximadamente 32 millones de m³ al día, es decir, solo un 4% del volumen total generado [96]. En este sentido, Chile planea implementar la visión de cero descargas y el 100% de reciclaje de aguas residuales en entornos industriales, a través de procesos como la separación de caudales, la recuperación de materiales y energía, así como el uso de varias herramientas de gestión de aguas residuales [97].

La presente tesis doctoral, tiene como objetivo evaluar la factibilidad técnica de la tecnología solar en el tratamiento de aguas residuales mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea, con el fin de promover nuevos estudios, tanto económicos como ambientales, que permitan su futura implementación.



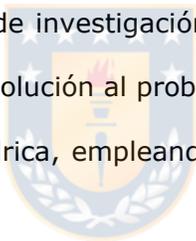
Esta investigación se llevó a cabo empleando fotocatalizadores bimetálicos a base de cobre y molibdeno, metales con mayor producción entre los años 1996 a 2016 en Chile, según el anuario de estadísticas del Ministerio de Minería [98]. El contaminante seleccionado para el estudio fue la Tartrazina, comúnmente llamado Amarillo número 5 (Y5), el cual es un colorante artificial de uso permitido en varios países y en Chile; que además es ampliamente utilizado en la industria de alimentos y bebidas.

Por otro lado, es relevante destacar que en la actualidad Chile es considerado uno de los lugares del mundo de mayor potencial como fuente energética solar, principalmente en el desierto de Atacama chileno, con una radiación promedio global cercana a 3,000 kWh·m⁻² por año [99]. Mientras que en la Región del Biobío la radiación promedio global fue de 2,000 kWh·m⁻² por en el año 2016, según el reporte del Ministerio de energía [99].

Debido a que la energía solar es un recurso natural de alta disponibilidad, resultaría provechoso para el desarrollo del país implementar nuevas tecnologías que utilicen este recurso, ya que permitiría disminuir costos e impactos ambientales.

En una primera parte del proyecto de tesis se realizaron diversos estudios en el laboratorio de degradación fotocatalítica heterogénea de la Tartrazina de forma de estudiar y analizar parámetros operativos, como, por ejemplo: carga del catalizador y concentración inicial del colorante. Posteriormente se realizó un escalamiento empleando un fotoreactor solar CPC, aprovechando de esta forma un recurso renovable e inagotable.

En resumen, cumpliendo con el perfil de egreso del programa de Doctorado en Energías de la Universidad de Concepción, este trabajo de investigación busca promover el tratamiento del agua residual en Chile, contribuyendo con una solución al problema de escasez de agua, así como para el actual y futuro problema de seguridad hídrica, empleando un recurso energético sustentable como es la radiación solar.



4. Hipótesis

Sobre la base del estado del arte discutido anteriormente y teniendo en cuenta que Chile es un país atractivo para el uso de las tecnologías solares, además, considerando la necesidad de promover nuevos fotocatalizadores que sean capaces de suplir las limitaciones del TiO_2 , se proponen las siguientes dos hipótesis de trabajo:

- Si podemos controlar las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores a base de cobre y molibdeno y estudiar los parámetros operativos para la fotodegradación de Tartrazina, entonces demostraremos que estos fotocatalizadores tienen un alto potencial fotocatalítico para la remoción de dicho colorante por medio de la fotocatalisis heterogénea.
- Si podemos demostrar que la degradación fotocatalítica heterogénea de la Tartrazina, empleando fotocatalizadores a base de cobre y molibdeno, es factible desde el punto de vista técnico, entonces podremos incentivar estudios más amplios, a nivel económico y ambiental, que promuevan una futura implementación de un fotoreactor del tipo CPC para el tratamiento terciario de aguas residuales de las industrias.

5. Objetivos

5.1. Objetivo principal

Evaluar la factibilidad técnica de la tecnología solar empleando fotocatalizadores a base de Cu-Mo en el tratamiento de aguas residuales mediante el proceso de fotocatálisis heterogénea.

5.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores.
2. Estudiar la fotodegradación de Tartrazina en el laboratorio, empleando un simulador solar equipado con una lámpara de Xenón.
3. Validar la tecnología solar a escala piloto en un fotoreactor CPC.



6. Referencias

1. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020: Agua y Cambio Climático. París, UNESCO, 2020.
2. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019: No dejar a nadie atrás. WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO), París, UNESCO, 2019.
3. OECD, OECD Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction. OECD Publishing, Paris, 2012.
4. P. Burek, Y. Satoh, G. Fische, M.T. Kahil, A. Scherzer, S. Tramberend, L.F. Nava, Y. Wada, S. Eisner, M. Flörke, N. Hanasaki, P. Magnuszewski, B. Cosgrove, D. Wiberg, Water Futures and Solution: Fast Track Initiative (Final Report). IIASA Documento de trabajo. Laxenburg, Austria, International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), 2016.
5. AIE (Agencia Internacional de Energía), Water Energy Nexus: Excerpt from the World Energy Outlook 2016. París, IEA Publications. 2016.
6. Atlas del Agua. Dirección General de Aguas (DGA), 2016.
7. Mesa Nacional del agua: Primer Informe. Ministerio de Obras Públicas, Santiago, Chile, 2020.
8. Estimación de la demanda actual, proyecciones futuras y caracterización de la calidad de los recursos hídricos en Chile. Dirección General de Aguas (DGA), Santiago, Chile, 2017.
9. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017: Agua y Cambio Climático. París, UNESCO, 2017.

10. RETC (Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes), Informe consolidado de emisiones y transferencia de contaminantes, 2005-2018. Ministerio del Medio Ambiente, Chile, 2020.
11. SISS (Superintendencia de servicio sanitario), Informe Gestión Sector Sanitario, Chile, 2020.
12. UNEP, A Snapshot of the World's Water Quality: Towards a global assessment. United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, 2016.
13. M. Janet, G. Adriana, M.Soto, J. Iván, U.Omar, D.Gutiérrez, Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción Más Limpia*, 7(2) (2012) 52–73.
14. C.Tejada, E.Quiñonez, M.Peña, Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de farmacos. Una revisión. *Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1) (2014) 80–101.
15. C. Zaharia, D. Suteu, A. Muresan, Options and solutions of textile effluent decolorization using some specific physico-chemical treatment steps. *Environmental Engineering and Management*, 11(2) (2012) 493–509.
16. WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). The United Nations World Water Development Report 2016: Water and Jobs. Paris, UNESCO, 2016.
17. J.C. Castilla, E. Nealler, Marine environmental impact due to mining activities of El Salvador Copper Mine, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 9(3) (1978) 67-70.
18. J.C. Castilla, Environmental Impact in Sandy Beaches of Copper Mine Tailings at Chañaral, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 14. (12) (1983) 459-464.
19. E.B. Schalscha, T.I. Ahumada, Heavy Metal in rivers and soils of Central Chile. *Water Science and Technology*, 37(8) (1998) 251-255.

20. G. Donoso, J. Cancino, A. Magri, Effects of agricultural activities on water pollution with nitrates and pesticides in the Central Valley of Chile. *Water Science and Technology*, 39(3) (1999) 49-60.
21. W. Steffen, Aspectos de la hidrodinámica del lago Villarica. En III Congreso Internacional de gestión en recursos naturales. Sociedad de vida silvestre, Pucón, Chile, 1993.
22. M. Montecinos, P. Pasten, Marina Coquery, E.G. Pizarro, M. I. Abarca, G.J. Arce, Geochemical and hydrologic controls of copper-rich surface waters in the Yerba Loca-Mapocho system. American Geophysical Union (AGU) 2015, San Francisco, United States, 2015.
23. P. Pastén, A. Vega, P. Guerra, J. Pizarro, K. Lizama, Calidad del agua en Chile: Avances, desafíos y perspectivas. En IANAS Interamerican Network of Academies of Science, Calidad del agua en las Americas: Riesgos y oportunidades, IANAS, 2019.
24. K.G. Pavithra, P.S. Kumar, V. Jaikumar, P.S. Rajan, Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75 (2019) 1-19.
25. S. Shakuntala, K. Lalge, S. Labade, N. Khengre, A. Burungale, Effective Removal and Recovery of Fast Green FCF Dye from Wastewater using Green Adsorbent. *International Journal of Applied Chemistry*, 13(2) (2017) 341-351.
26. F.C.O. Martins, M.A. Sentanin, D. Souza, Analytical methods in food additives determination : Compounds with functional applications. *Food Chemistry*, 272 (2019) 732-750.
27. L. Pereira, M. Alves, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development: Dyes- Environmental Impact and Remediation. *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability*, Capitulo 4, (2012) 111-162.

28. M. Karataş, B. Dursun, M.E. Argun, The Decolorization of Azo Dye Reactive Black 5 in a Sequential Anaerobic-Aerobic System. *Ekoloji*, 19(74) (2010) 15–23.
29. M. Matouq, Z. Al-anber, N. Susumu, T. Tagawa, H. Karapanagioti, The kinetic of dyes degradation resulted from food industry in wastewater using high frequency of ultrasound. *Separation and Purification Technology*, 135 (2014) 42–47.
30. Food and Drugs Administration, Report on the Certification of Color Additives : 1st Quarter , Fiscal Year 2019.
31. F. Ibañez, P. Torre, A. Irigoyen, Aditivos alimentarios. Área de Nutrición y Bromatología. Universidad Pública de Navarra, (2003) 1–10.
32. Ministerio de Salud, Reglamento sanitario de los alimentos, Decreto N° 977/96 (1997), Chile.
33. L. Cordeiro, Caracterización de efluentes textiles y propuesta de tratamiento, Magister en Ingeniería química, Universidad Federal del Río Grande del Norte, 2006.
34. Lozano-Rivas W., Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales. Universidad Piloto de Colombia, 2012.
35. J. Romero, Tratamiento de aguas residuales: teoría y principios de diseño. Escuela Colombiana de Ingeniería, 1999.
36. R. Ramalho, Tratamiento de aguas residuales. Reverte, 2021.
37. S. Castellanos, M. Tusarma, Evaluación fisicoquímica por el método de adsorción-coagulación-floculación para la remoción de colorantes del efluente del área de procesos industriales de la empresa textil CO&TEX S.A. S. Grado en Química industrial, Universidad Tecnológica de Pereira, 2014.

38. S. Julian, Tratamientos de aguas residuales industriales con materia organica no biodegradable. Grado en Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza, 2011.
39. E. Aymat, Diseño de un sistema de tratamiento terciario de efluentes de la industria textil basado en la adsorción de colorantes. Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2017.
40. J. Matos, A. García, P.S. Poon, Environmental green chemistry applications of nanoporous carbons. *Journal of Materials Science*, 45(18) (2010) 4934–4944.
41. J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1999) 115–129.
42. L.F. Velasco, C.O. Ania, Materiales de carbono en fotocatalisis. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (21) (2011) 2-6.
43. J. Matos, V. Fierro, R. Montaña, E. Rivero, A.M. Yuso, W. Zhao, A. Celzard, High surface area microporous carbons as photoreactors for the catalytic photodegradation of methylene blue under UV-vis irradiation. *Applied Catalysis A: General*, 517 (2016) 1–11.
44. A. Yoosefi, M.I. Polo-López, M. Castro-Alfárez, P. He, Assessment of solar photocatalysis using Ag/BiVO₄ at pilot solar Compound Parabolic Collector for inactivation of pathogens in well water and secondary effluents. *Catalysis Today*, 281 (2017) 124–134.
45. P. Fernandez-Ibáñez, J. Blanco-Galvez, S. Malato, Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129(1) (2007) 4–15.

46. H. Gulyas, Solar Heterogeneous Photocatalytic Oxidation for Water and Wastewater Treatment : Problems and Challenges. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 4(2) (2014) 1-11.
47. J. Matos, J. Laine, J. Herrmann, Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and AC Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied catalysis. B, Environmental*, 18 (1998a) 281-291.
48. J. Matos, P. Atienzar, H. García, J.C. Hernández-Garrido, Nanocrystalline carbon-TiO₂ hybrid hollow spheres as possible electrodes for solar cells. *Carbon*, 53 (2013) 169–181.
49. C. Boon, L. Yon, A. Wahab, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts : Synthesis , mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 536–551.
50. V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, Promoting the oxidative removal rate of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on gold-doped WO₃ / TiO₂ / reduced graphene oxide photocatalysts under UV light irradiation. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 351 (2018) 69–77.
51. B. Ahmed, A.K. Ojha, S. Kumar, One-pot synthesis of Ni doped CdS nanosheets for near infrared emission and excellent photocatalytic materials for degradation of MB dye under UV and sunlight irradiation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 179 (2017) 144–154.

52. P. Zhou, Y. Xie, J. Fang, Y. Ling, C. Yu, X. Liu, Chemosphere CdS quantum dots confined in mesoporous TiO₂ with exceptional photocatalytic performance for degradation of organic pollutants. *Chemosphere*, 178 (2017) 1–10.
53. J. Rong, T. Zhang, F. Qiu, X. Rong, X. Zhu, Preparation of hierarchical micro/nanostructured Bi₂S₃-WO₃ composites for enhanced photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 685 (2016) 812–819.
54. Y. Pei, X. Li, H. Chu, Y. Ge, P. Dong, R. Baines, L. Pei, Anion-exchange engineering of cookie-like Bi₂S₃/Bi₂MoO₆ heterostructure for enhanced photocatalytic activities and gas-sensing properties. *Talanta*, 165 (2017) 44–51.
55. S. Boumaza, B. Bellal, A. Boudjemaa, M. Trari, Photodegradation of orange G by the heterojunction x % Bi₂S₃/TiO₂ under solar light. *Solar Energy*, 139 (2016) 444–451.
56. S. Li, Z. Zhang, L. Yan, S. Jiang, N. Zhu, J. Li, W. Li, Fast synthesis of CuS and Cu₉S₅ microcrystal using subcritical and supercritical methanol and their application in photocatalytic degradation of dye in water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 123(3) (2017) 11–17.
57. M. Maleki, M. Haghghi, Sono-dispersion of CuS-CdS over TiO₂ in one-pot hydrothermal reactor as visible-light-driven nanostructured photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, 424 (2016) 283–296.
58. K. Subramanyam, N. Sreelekha, D.A. Reddy, G. Murali, K.R. Varma, R.P. Vijayalakshmi, Chemical synthesis, structural, optical, magnetic characteristics and enhanced visible light active photocatalysis of Ni doped CuS nanoparticles. *Solid State Sciences*, 65 (2017) 68–78.

59. W. Silva, M. Silva, K. Takashima, Preparation and characterization of ZnO/CuO semiconductor and photocatalytic activity on the decolorization of direct red 80 azodye. *Journal of the Chilean Chemical Society* 4 (2015). 2749–2751.
60. J. Min, S. Hwa, G. Ali, S. Oh, Photocatalytic hydrogen production over CuO and TiO₂ nanoparticles mixture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(31) (2013) 13541–13546.
61. S. Xu, A.J. Du, J. Liu, J. Ng, D.D. Sun, Highly efficient CuO incorporated TiO₂ nanotube photocatalyst for hydrogen production from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11) (2011) 6560–6568.
62. U. Alam, S. Kumar, D. Bahnemann, J. Koch, C. Tegenkamp, M. Muneer, Harvesting visible light with MoO₃ nanorods photocatalytic degradation of organic pollutants. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 4538–4545.
63. Y. Liu, P. Feng, Z. Wang, X. Jiao, F. Akhtar, Novel Fabrication and Enhanced Photocatalytic MB Degradation of Hierarchical Porous Monoliths of MoO₃ Nanoplates. *Scientific Reports*, 7 (2017) 1–12.
64. Comisión Chilena del Cobre. Informe Semanal del Mercado Internacional del Cobre: Semana del 27 al 31 de diciembre del 2021 Ministerio de Minería, Chile, 2021.
65. Comisión Chilena del Cobre. Nota del Mercado del Molibdeno. Ministerio de Minería, Chile, 2021.
66. U. Hasanuddin, Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(17) (2012) 175002.

67. S. Steinhauer, Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review. *Chemosensors*, 9 (2021) 51.
68. A.S. Zoolfaka, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-zadeh, Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 5247–5270.
69. Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 208–337
70. N.D. Khiavi, R. Katal, S. K. Eshkalak, S. Masudy-Panah, S. Ramakrishna, H. Jiangyong. Visible Light Driven Heterojunction Photocatalyst of CuO–Cu₂O Thin Films for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Nanomaterials* 9(7) (2019) 1011.
71. A. Li, H. Song, W. Wan, Copper oxide nanowire arrays synthesized by in-situ thermal oxidation as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 132 (2014) 42–48.
72. Y.A. Kozlov, M.V. Dorogov, N.V. Chirkunova, I.M. Sosnin, A.A. Vikarchuk, A.E. Romanov, CuO Nanowhiskers-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment CuO Nanowhiskers-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment. *Nano Hybrids and Composites*, 17 (2017) 183-189.
73. U. Alam, S. Kumar, D. Bahnemann, J. Koch, C. Tegenkamp, M. Muneer, Harvesting visible light with MoO₃ nanorods photocatalytic degradation of organic pollutants, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018) 4538-4545.

74. D. Van Pham, R.A. Patil, C. Yang, W. Yeh, Y. Liou, Impact of the crystal phase and 3d-valence conversion on the capacitive performance of one-dimensional MoO₂, MoO₃, and Magnéli-phase Mo₄O₁₁ nanorod-based pseudocapacitors. *Nano Energy*, 47 (2018) 105–114.
75. X. Tan, L. Wang, C. Cheng, X. Yan, B. Shen, J. Zhang, Plasmonic MoO_{3-x}@MoO₃ nanosheets for highly sensitive SERS detection through nanoshell-isolated electromagnetic enhancement. *Chem. Commun*, 52 (2016) 2893–2896.
76. H. Sinaim, D.J. Ham, J.S. Lee, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, Free-polymer controlling morphology of α -MoO₃ nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties. *J. Alloy. Compd.*, 512 (2012) 172–178.
77. C. Imawan, H. Steffes, F. Solzbacher, E. Obermeier, A new preparation method for sputtered MoO₃ multilayers for the application in gas sensors. *Sens. Actuators B*, 78 (2001) 119–125.
78. L. Zhou, H.B. Wu, Z. Wang, X.W.D. Lou, Interconnected MoO₂ Nanocrystals with Carbon Nanocoating as High-Capacity Anode Materials for Lithium-ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Inter.* 3 (2011) 4853–4857.
79. X. Li, J. Shao, J. Li, L. Zhang, Q. Qu, and H. Zheng, Ordered mesoporous MoO₂ as a high-performance anode material for aqueous supercapacitors. *J. Power Sources* 237 (2013) 80–83.
80. B.H. Zhang, Y.G. Xue, A.N. Jiang, Z.M. Xue, Z.H. Li, and J.C. Hao, Ionic liquid as reaction medium for synthesis of hierarchically structured one-dimensional MoO₂ for efficient hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 7217–7223.
81. S.Y. Gu, M.L. Qin, H.A. Zhang, J.D. Ma, H.Y. Wu, and X.H. Qu: Facile solution combustion synthesis of MoO₂ nanoparticles as efficient photocatalysts. *CrystEngComm*, 19 (2017) 6516–6526.

82. I.V. Silaev, S.A. Khubezhov, A.G. Ramonova, G.S. Grigorkina, A.G. Kaloeva, Z.S. Demeev, A.P. Bliiev, D. Sekiba, S. Ogura, K. Fukutani, and T.T. Magkoev: Photoinduced conversion of carbon dioxide and water molecules to methanol on the surface of molybdenum oxide MoO_x (x > 2). *Tech. Phys. Lett.*, 42 (2016) 271-273.
83. M. Wang, Z. Peng, H. Li, Z. Zhao, X. Fu, C fibers@MoO₂ nanoparticles core-shell composite: Highly efficient solar-driven photocatalyst. *J. Mater. Res.*, 33(6) (2018) 685- 698.
84. Bechtel Corporation, Sandia National Laboratory Report. SAND91-7005 (1991).
85. J. Blanco, S. Malato, C. Estrada, J. Peral, B. Sanches, I. Cardona, Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del Arte. CYTED, La Plata-Argentina, (2001) 51 - 76.
86. J.E. Pacheco, C.E. Tyner, Enhancement of processes for solar photocatalytic detoxification of water, *Solar Engineering 1990, Proc. of the ASME Solar Energy Conference*, (1990) 163-169.
87. M. Mehos, C. Turchi, The Solar Detoxification Field Experiment: A Pilot-Scale Investigation of the Solar Detoxification Technology, 6th Intern. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech. Mojacar (Almería), Spain. CIEMAT (ed.), 2 (1992) 1107-1122.
88. D.C. Alarco, M.I. Maldonado, S. Malato, W. Gernjak, P. Fernández-Ibáñez, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122 (2007) 137-149.
89. J. Blanco, El reactor solar fotocatalítico : estado del arte. *Solar Safe Water*, (2005) 277-302.
90. D. Robert, S. Malato, Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, 291 (2002) 85-97.
91. Biblioteca del congreso Nacional de Chile (BCN), Calidad del Agua, Departamento de estudios, Extensión y Publicaciones, Chile, 2016.

92. U. Navaneethan, M.A. Mohajer, M.T Shata, Hepatitis E and pregnancy: understanding the pathogenesis. *Liver International* ,28(9):1190-9
93. M.J. Climent, E. Herrero-Hernández, M.J. Sánchez-Martín, M. S. Rodríguez-Cruz, P. Pedreros, R. Urrutia, Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin, central Chile. *Environmental Pollution*, 251 (2019) 90-101
94. SISS (Superintendencia de servicio sanitario), Informe Gestión Sector Sanitario, Chile, 2019.
95. D. Barañao, A. Tapia, Domestic wasteWater treatment: the chilean situation. *Cienc. Trab ;* 6(13) (2004)111-117.
96. Consejo Nacional para la implementación de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible (ODS), Informe de diagnóstico e implementación de la Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible en Chile. Ministerio de Desarrollo Social, Gobierno de Chile, 2017.
97. Fundación Chile, Aguas residuales como nueva fuente de agua: Diagnóstico del potencial de reúso de aguas residuales en la Región de Valparaíso. Fundación Chile, Gobierno Regional de Valparaíso, Santiago, 2016.
98. Servicio Nacional de Geología y Minería, Anuario de la minería de Chile. Ministerio de Minería, Gobierno de Chile, Santiago, 2017.
99. C.Santana, M. Falvey, M. Ibarra, M. García, Energías renovables en Chile. El potencial eólico, solar e hidroeléctrico de Arica a Chiloé. Ministerio de Energía del Gobierno de Chile and GIZ, 2014.

Capítulo 2:



Metodología

1. Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores

La síntesis de los fotocatalizadores se realizó empleando el método solvotermal en un procedimiento de dos pasos. En el primer paso se sintetizaron las muestras madres, mientras que en el segundo paso se llevaron a cabo tratamientos térmicos a las muestras madres como se encuentra esquematizado en la **Figura 4**.

Se selecciono el furfural como precursor de carbono, ya que ha sido demostrado con anterioridad que su uso para la síntesis de materiales semiconductores, mediante el método solvotermal es efectiva para aplicaciones como celdas solares y fotodegradación de colorantes [1,2].

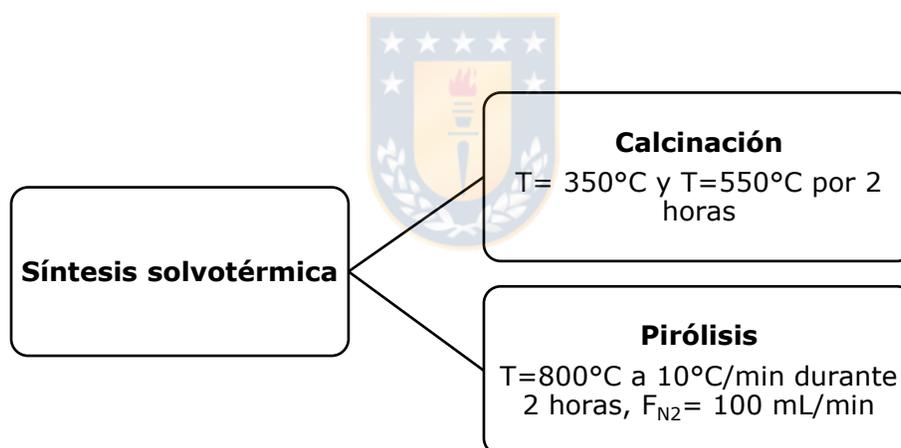


Figura 4. Esquema de la síntesis de dos pasos para los fotocatalizadores.

1.1. Síntesis de fotocatalizadores madres

En una primera instancia, se realizaron varias síntesis preliminares empleando un peso constante de furfural ($C_5H_4O_2$, Sigma-Aldrich, 98,5%) y se realizaron variaciones en las proporciones en peso de las sales metálicas empleadas, las cuales fueron: acetilacetato de cobre (II) [$Cu(O_2C_5H_7)_2$, Merck, 99,0%] y heptamolibdato de amonio trece-hidratado [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$], Merck, 99.3%], como se indica en las **Tablas 4 y 5**.

Tabla 4. Rendimiento de síntesis para cada relación molar entre el furfural y el acetilacetato de cobre (II) (nFu:nCu).

$C_5H_4O_2$ (g)	$Cu(O_2C_5H_7)_2$ (g)	nFu:nCu	Rendimiento (%)
0.5	0.5	3	30
0.5	0.25	5	12
0.5	0.125	11	6
0.5	0.0625	22	3

Tabla 5. Rendimiento de síntesis para cada relación molar entre el furfural y heptamolibdato de amonio trece-hidratado (nFu:nMo).

$C_5H_4O_2$ (g)	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ (g)	nFu:nMo	Rendimiento (%)
0.5	0.5	13	73
0.5	0.25	26	61
0.5	0.125	51	37
0.5	0.0625	103	30

En una síntesis típica para el fotocatalizador madre a base de cobre se disolvieron 0,5 g de furfural y de acetilacetato de cobre (II) en 9 mL de etanol absoluto. La solución resultante se transvasó a un tubo de teflón el cual fue introducido dentro de un reactor de acero inoxidable del tipo autoclave y se sometió a calentamiento durante 16 horas a 180°C (**Figura 5**). El mismo procedimiento se utilizó para preparar el material a base de molibdeno, empleando 0,5 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado.

Para el catalizador bimetálico a base de cobre y molibdeno, se añadió primero acetilacetato de cobre (II) a la solución de furfural y etanol, después de cinco minutos de estabilización, se añadió el heptamolibdato de amonio. Luego, se agitó la mezcla durante otros cinco minutos y se introdujo en el reactor seguido del tratamiento térmico a 180°C durante 16 horas.



Figura 5. Reactores del tipo autoclaves, etapa de filtración y etapa de lavado

Los sólidos resultantes fueron filtrados y posteriormente se realizaron sucesivos lavados con etanol absoluto (**Figura 5**). Finalmente, las muestras se secaron con aire estático a 100°C durante 2 horas y se denominaron Cu₄, Mo₄ y Cu₄Mo₄.

1.2. Síntesis de fotocatalizadores calcinados

La calcinación es un proceso que se realiza a temperaturas elevadas, que permite eliminar agua, compuestos volátiles y oxidar un catalizador; sin embargo, entre mayor es la temperatura menor es el área superficial [1]. Por lo que a temperaturas muy bajas el catalizador no se oxida totalmente y a temperaturas muy alta se destruye la porosidad del catalizador.



Figura 6. Mufla

Por esta razón los fotocatalizadores madres se sometieron a calcinaciones a 350 y 550°C. Por lo demás, estas temperaturas han sido utilizadas anteriormente en semiconductores estudiados en aplicaciones de celdas solares y fotodegradación de Rodamina [1,3].

Las calcinaciones se llevaron a cabo durante 2 horas utilizando una mufla Vulcan modelo 3-130, que se muestra en la **Figura 6**. Se obtuvieron las siguientes muestras: Cu4-350-O2, Mo4-350-O2, Cu4Mo4-350-O2, Cu4-550-O2, Mo4-550-O2 y Cu4Mo4-550-O2.

1.3. Síntesis de fotocatalizadores pirolizados

El tratamiento pirolítico se realizó en un horno tubular marca Nabertherm modelo furnace R 170/1000/13 que se muestra en la **Figura 7**, a una temperatura de 800°C calentando a 10°C·min⁻¹ durante 2 horas bajo un flujo de N₂ a 100 mL·min⁻¹. Las condiciones experimentales seleccionadas han sido reportadas previamente, obteniendo mejoras sustanciales en las áreas superficiales en los materiales sintetizados [4,5].



Figura 7. Horno tubular

Las muestras fueron denominadas como: Cu4-800-N2, Mo4-800-N2, Cu4Mo4-800-N2.

Una vez terminada la síntesis de los 12 fotocatalizadores, se utilizaron diferentes técnicas analíticas para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de estos sólidos, la cual fue necesaria para la comprensión de su comportamiento fotocatalítico, las cuales se detallan a continuación.

1.4. Análisis próximo

El análisis aproximado (humedad, materia volátil, carbono fijo, contenido inorgánico) se realizó mediante un enfoque termogravimétrico. Todos los experimentos, que se detallan a continuación, se realizaron en triplicado, con el fin de corroborar los resultados obtenidos.

1.4.1. Contenido de humedad

Para realizar este análisis se utilizaron crisoles, un desecador, una balanza analítica y una estufa marca Memmert modelo UN110. Los crisoles fueron lavados con etanol y se curaron, llevándolos a peso constante. En seguida, se agregaron aproximadamente 0,3 gramos de cada muestra en los crisoles y se conservaron por dos horas en la estufa a 100°C, sin tapas.

Posteriormente, se dejaron enfriar los crisoles durante 2 a 3 minutos en el desecador. La **Ecuación 1** fue empleada a fin de calcular el porcentaje de humedad.

$$\% \text{ humedad} = \left(1 - \frac{P_{f-H_2O}}{P_i}\right) 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde: P_i = Peso inicial de la muestra, P_{f-H_2O} = Peso de la muestra seca.

1.4.2. Contenido de Cenizas

El contenido de cenizas se realizó en base seca con las muestras obtenidas luego del ensayo de humedad, empleando crisoles sin tapar. Se mantuvieron las muestras en una mufla Vulcan modelo 3-130 a una temperatura de 550°C durante 16 horas.

Terminado el proceso, las muestras fueron sacadas y mantenidas en el desecador para enfriar de 3 a 5 minutos y consecutivamente se pesaron. El porcentaje de cenizas se calculó mediante la

Ecuación 2:

$$\% \text{ cenizas} = \left(\frac{P_{f\text{-cenizas}}}{P_{f\text{-H}_2\text{O}}} \right) 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde: $P_{f\text{-cenizas}}$ = Peso de las cenizas, $P_{f\text{-H}_2\text{O}}$ = Peso de la muestra seca.

1.4.3. Contenido de volátiles

Se emplearon las muestras de otro lote de estudio de humedad. Cada muestra dentro de un crisol con tapa se dejó durante 7 minutos en la mufla a 850°C. Luego se dejaron enfriar aproximadamente por 3 minutos. Finalizado lo anterior se pesaron nuevamente los crisoles. El porcentaje de volátiles fue calculado con la **Ecuación 3**.

$$2. \quad \% \text{ volátiles} = \left(1 - \frac{P_{f\text{-vol}}}{P_{f\text{-H}_2\text{O}}} \right) 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde: $P_{f\text{-vol}}$ = Peso de volátiles, $P_{f\text{-H}_2\text{O}}$ = Peso de la muestra seca.

1.5. Caracterización de la porosidad

La porosidad de los fotocatalizadores se caracterizó midiendo las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 196°C, empleando un analizador volumétrico (Micromeritics, Tristar). Las muestras fueron desgasificadas a 120 °C durante 17 horas antes del análisis. Las isothermas de adsorción de nitrógeno se utilizaron para calcular el área de superficie específica (S_{BET}) utilizando la ecuación de Brunauer-

Emmet-Teller, el volumen de poro total (V_{total}) a una presión relativa de 0,99 y el volumen de microporos (V_{micro}) mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define la textura de un material como la geometría detallada del espacio vacío y poroso [6,7]. La porosidad se puede definir como la relación entre el volumen de poros y huecos y el volumen ocupado por el sólido.

La IUPAC clasifica los poros según su tamaño como:

- Macroporos: anchos de poros superiores a 50 nm.
- Mesoporos: anchos de poro entre 2 nm y 50 nm.
- Microporos: anchos de poros menores a los 2 nm.

En función de la porosidad del material (tamaño, forma y distribución del tamaño de los poros) se utilizan diferentes técnicas para la caracterización de la textura, una de ellas es la adsorción de gases y vapores.

La adsorción es un proceso espontáneo que ocurre cuando la superficie de un sólido es expuesta a un gas o un líquido. Dependiendo de la naturaleza de las interacciones, la adsorción puede ser física (o fisisorción) o química (o quimisorción). La cantidad de gas adsorbido [$n(P)$], por masa del sólido depende de la presión (P), la temperatura (T) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Para un gas dado adsorbido en un sólido a una temperatura constante, y si el gas está por debajo de su temperatura crítica, el número de moles de gas adsorbido se expresa como [8]:

$$n(P) = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_{T_{gas,solido}} \quad \text{Ecuación 4}$$

La **Ecuación 4** es una expresión general para una isoterma de adsorción [8], la que representa la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura conocida.

1.5.1. Isothermas de adsorción y desorción

Las isothermas de adsorción muestran en forma gráfica las características de los materiales, ya que sus formas proporcionan información útil respecto a la estructura de poros del adsorbente. Las isothermas se clasifican en tipo I, II, III, IV, V y VI, según la clasificación ampliada de la IUPAC propuesta en 2015 [7], como se muestran en la **Figura 8**.

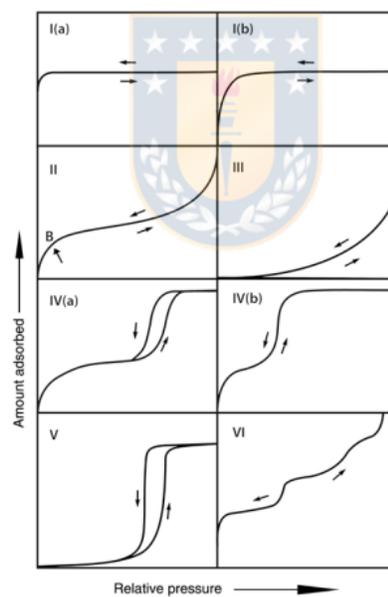


Figura 8. Clasificación de isothermas de fisisorción [7].

Las isothermas reversibles de tipo I están dadas por sólidos microporosos que presentan áreas superficiales relativamente pequeñas. Son cóncavas al eje P/P_0 y se caracterizan por tener un valor

límite de la cantidad adsorbida. Las isothermas de tipo I (a) están dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos, mientras que las isothermas de tipo I (b) son características de materiales con una distribución de tamaño de poro más amplia [7].

Las isothermas tipo II son características de materiales no porosos o macroporosos. Estas isothermas son cóncavas con respecto al eje P/P_0 hasta cierto punto, denominado punto B, generalmente corresponde a la finalización de la cobertura monocapa [7].

Por otro lado, las isothermas tipo III son convexas con relación al eje X y no presentan un punto B, por lo que no hay formación de la monocapa. Esto indica que las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso [7].

Las isothermas de tipo IV son características de materiales con mesoporos. Las interacciones adsorbente-adsorbente y las interacciones entre las moléculas en el estado condensado se observa en el comportamiento de adsorción en los mesoporos. En las isothermas tipo IV (a), la condensación capilar está reflejada con una histéresis que ocurre cuando el ancho de los poros excede un cierto ancho crítico. Mientras que en las isothermas tipo IV (b) son completamente reversible para adsorbentes que tienen mesoporos de menor anchura [7].

Finalmente, las isothermas de tipo V, a un cierto valor de presión, son similares a las isothermas de tipo III, lo que es una indicación de interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. Asimismo, las isothermas de tipo VI escalonadas reversibles están asociadas con la adsorción capa por capa en superficies no porosas altamente homogéneas [7].

1.5.2. Método Brunauer, Emmett y Teller (BET)

El método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, que generalmente es N_2 , a baja temperatura. Este modelo se basa en los siguientes supuestos [9]:

- En cada capa, la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción.
- El calor de adsorción de la segunda capa es constante e igual al calor de condensación del vapor.
- Cuando P es igual a P_0 , el vapor se condensa como líquido y el número ordinario de capas adsorbidas es infinito.

Es así como la ecuación BET se expresa como [9]:

$$n(P) = \frac{n_m C_{BET} P}{(P - P_0) \left[1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]}$$

Ecuación 5

donde $n(P)$ es la cantidad de gas adsorbido a la presión P , n_m es la cantidad adsorbida necesaria para llenar la monocapa, P_0 es la presión de saturación de vapor y C_{BET} se designa como la constante BET que está relacionada con las interacciones adsorbato-adsorbente [9]. Mediante la linealización de la **Ecuación 5** es posible determinar el número de moles adsorbidos en la monocapa (n_m) y C_{BET} [10].

Y así luego calcular el área superficial BET que se obtiene mediante la **Ecuación 6** [10]:

$$S_{BET} = n_m \cdot \sigma \cdot N_A$$

Ecuación 6

Donde σ es el área molecular del nitrógeno que equivale a $0,162 \text{ nm}^2$ y N_A es el número de Avogadro.

1.5.3. Método de Dubinin-Radushkevich equation (DR)

Dubinin introdujo el concepto de relleno de microporos, la teoría se basa en que el proceso de adsorción implica el llenado del volumen de microporos y no la formación de varias capas en las paredes de los poros, como proponen los modelos BET, Langmuir o Polanyi [11].

La ecuación, basada en el supuesto de que la distribución del tamaño de los microporos es gaussiana y la densidad aparente del líquido a la temperatura operativa, se define como [11]:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_{ads}} \right) \ln^2 \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde W ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) es el volumen ocupado por la fase adsorbida a la temperatura T , W_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) corresponde al volumen total de microporos, β es el factor de afinidad del adsorbato-adsorbente, 0,34 para nitrógeno y 0,36 para el dióxido de carbono, y E_{ads} (kJ/mol) es la energía de adsorción [11].

1.6. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica es una de las más empleadas para identificar estructuras cristalinas mediante un difractograma, además permite un análisis rápido y no destructivo. La principal aplicación de los XRD es la identificación cualitativa de fases cristalográficas en una muestra cristalina.

Este análisis fue realizado en el Instituto de Geología Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción en el equipo D4 ENDEAVOR. El patrón de XRD de las muestras se midió con radiación a partir de ánodo de cobre, $\text{CuK}\alpha$, que opera a 40 kV y 20 mA. La velocidad de barrido utilizada fue de 1 min^{-1} , para un rango entre $2\theta = 3^\circ - 70^\circ$, con un paso de exploración de $0,02^\circ$ y un tiempo de recuento fijo

de 10 s. Para determinar el diámetro de cristal de las muestras, se utilizó la ecuación de Scherrer,

Ecuación 8 [12]:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde: K es una constante de forma del cristal en la ecuación de Scherrer ≈ 0.89 , λ es la longitud de onda de la radiación (para la fuente de radiación CuK α , el valor promedio para λ es 0.154178 nm), θ es el ángulo de difracción, y B es el ancho a la altura media del pico de difracción (FWHM) [12]. Los patrones de las muestras fueron identificados por sus tarjetas de números JCPDS, según el Centro Internacional de Datos de Difracción [13,14].

1.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido es utilizada para obtener información sobre la morfología de las zonas microscópicas de los materiales. En esta técnica, los electrones incidentes interactúan con los átomos en la superficie de la muestra, produciendo varias señales que pueden detectarse y proporcionan una imagen que muestra información sobre la topografía y la composición de la superficie del material [15].

Las microscopías se llevaron a cabo en un microscopio JEOL JSM 638LV con detector EDS Oxford Instrument, que opera una distancia de trabajo de 10 mm con un voltaje de 20 kV.

1.8. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Este tipo de caracterización utiliza la transmisión y dispersión de un haz de electrones para obtener imágenes de muestras. Los electrones interactúan fuertemente con la materia a través de dispersiones elásticas e inelásticas. No obstante, los metales pesados al poseer una alta densidad electrónica interactúan fuertemente con el haz de electrones, desviándolo [15]. Las microscopias se realizaron en un microscopio marca JEOL JEM modelo 1200EX II que opera 100 kV.

1.9. Reflectancia difusa UV-vis (DRS)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica que se utiliza para obtener información sobre la estructura electrónica de los materiales y sus propiedades ópticas. Se basa en la absorción de la radiación electromagnética cuando interactúa con la materia, en el rango de longitudes de onda ultravioleta y visible (190-800 nm). Para los materiales sólidos, la variación de la técnica más utilizada es la reflectancia difusa.

El cálculo de la reflectancia difusa puede ser realizado mediante la teoría de Kubelka-Munk [16] que relaciona la radiación reflejada en función de la constante de absorción (k_{ab}) y dispersión (k_s), según:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k_{ab}}{k_s} \quad \text{Ecuación 9}$$

donde R es la reflectancia relativa usando un patrón de referencia.

Para el desarrollo de esta tesis, el cálculo de la banda prohibida se realizó considerando una modificación de la **Ecuación 9**:

$$[F(R) \cdot hv] \sim B(hv - E_{bg})^n \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde n es un coeficiente asociado a una transición electrónica que varía según el tipo de transición ($n=2$ para una transición indirecta permitida; $n=3$ para una indirecta prohibida transición; $n = 1/2$ para una transición directa permitida y $n = 3/2$ para una transición directa prohibida), B es la constante de absorción. Al utilizar la representación de Tauc, graficando la $[F(R) \cdot hv]^{1/n}$ en función de hv , el valor de E_{bg} se obtiene extrapolando la pendiente a $[F(R) \cdot hv]^{1/n} = 0$ [17].

La reflectancia difusa de UV-Vis se registró en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2700 equipado con una esfera integradora, utilizando $BaSO_4$ como referencia. Las mediciones se registraron entre 200-700 nm en los modos de reflectancia difusa y los espectros se obtuvieron a intervalos de 1 nm con un ancho de banda espectral de 2 nm. Los fotocatalizadores fueron añadidos en soportes de aproximadamente 3 cm de diámetro y 5 mm de profundidad para el análisis.



1.10. Pruebas de lixiviación

Se analizó la estabilidad de los fotocatalizadores mediante pruebas de lixiviación. Para esto, alrededor de 6,3 mg de los catalizadores fueron añadidos en 0,125 L de agua y se mantuvieron en agitación durante 1 hora en condiciones de oscuridad. Luego, la solución fue sometida a irradiación por 5 horas, usando la luz solar simulada bajo una irradiancia de aproximadamente $1950 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

La concentración de iones de cobre y molibdeno en soluciones se midió mediante un análisis semicuantitativo, utilizando estándares de tiras de pruebas colorimétricas para cobre (Mquant Merck 1.10003.001) y molibdeno (Mquant Merck 1.10049.001). Los análisis cuantitativos se realizaron

mediante espectrofotometría UV de Cu (II) y Mo (III) en solución para las longitudes de onda de 290 nm y 208 nm, respectivamente, utilizando Cu(acac)₂ y MoO₃ de alta pureza como estándares.

2. Estudio de la fotodegradación de Tartrazina empleando un simulador solar

2.1. Espectroscopía UV-vis

La espectrofotometría UV-vis es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Está basada en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, el que luego proporciona un espectro de absorción; que es una representación gráfica que indica cantidad absorbida para distintas longitudes de onda (λ) [18].

Desde el espectro de absorción se obtiene el valor de la longitud de onda al que el compuesto presenta la mayor absorbancia (λ_{\max}). Dicha λ_{\max} se utiliza para hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas del compuesto [18].

Para calcular la relación entre la absorbancia y la concentración, se emplea la Ley de Lambert-Beer, la cual indica que la absorbancia de la radiación electromagnética de un compuesto absorbente es directamente proporcional a la trayectoria de la radiación a través de la disolución y a la concentración del compuesto [18], como lo muestra la **Ecuación 11**:

$$A = abc \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde a es la absorptividad ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{cm}^{-1}$), b es la trayectoria de la radiación a través de la muestra (cm) y c es concentración del compuesto ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Cuando la concentración se expresa en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y b en cm, a absorptividad se denomina absorptividad molar o coeficiente de extinción molar (ϵ) ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), entonces la Ley de Lambert-Beer se modifica de la siguiente manera [18]:

$$A = \epsilon bc \quad \text{Ecuación 12}$$

Para poder obtener la concentración de la Tartrazina, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$ (Amarillo 5, Y5, peso fórmula $534,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de origen comercial (Sigma Aldrich, 85% de pureza), se realizó una curva de calibración. Se prepararon diferentes soluciones de Y5 de concentración conocida y fueron medidas empleando un espectrofotómetro UV-vis marca Perkin Elmer modelo UV-vis Lambda 365). Los valores de absorbancia se midieron en la longitud de máxima absorción de la Tartrazina a 426 nm. A continuación, la **Figura 9** muestra la curva de calibración obtenida:

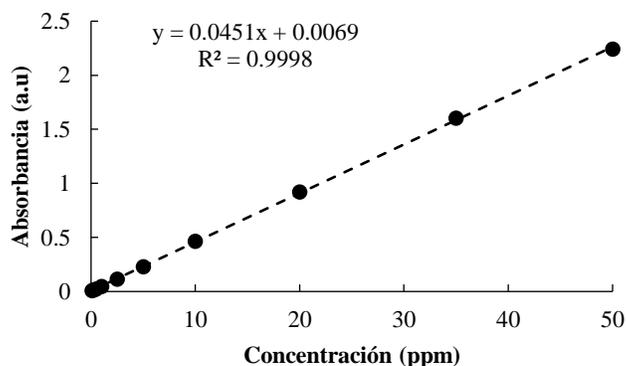


Figura 9. Curva de calibración para la Tartrazina

Finalmente, desde la curva se obtuvo la **Ecuación 13** que relación la absorbancia con la concentración del colorante:

$$\text{Absorbancia (a.u)} = 0.0451(\text{ppm}^{-1}) \times \text{Concentración Y5}(\text{ppm}) + 0.0069 \quad \text{Ecuación 13}$$

2.2. Ensayos preliminares de adsorción en la oscuridad y fotodegradación de Tartrazina

En una primera parte del trabajo se realizaron sucesivas pruebas preliminares para estudiar la cinética de adsorción en la oscuridad y fotodegradación de Y5 sobre los fotocatalizadores sintetizados.

Las pruebas se realizaron a 25 °C en un reactor fotoquímico cilíndrico tipo slurry de Pyrex y abierto al aire, con un volumen total aproximado de 250 mL. Se selecciono una carga de catalizador constante de 0,25 g·L⁻¹, lo cual equivale a una masa de fotocatalizador de alrededor de 31,5 mg añadidos en 125 mL de solución de Y5. Se comenzó el trabajo con esta carga baja de catalizador y una concentración moderada de colorante, ya que en esta etapa del trabajo el enfoque principal era analizar el comportamiento del sistema, por esta razón, la concentración inicial de Y5 fue de 5 ppm, es decir, aproximadamente 9,36 μmol·L⁻¹.

Los fotocatalizadores se equilibraron inicialmente en la oscuridad durante 60 minutos, luego la solución fue irradiada durante 6 horas utilizando un simulador solar equipado con una lámpara Xenón (irradiancia aprox. 1950 W·m⁻²; 5,4 x 10²² fotones m⁻² s⁻¹).



Figura 10. Simulador solar y espectrofotómetro durante la fotodegradación.

Se sacaron varias alícuotas de 2,5 mL y se filtraron (filtro de PVDF de 0,45 μm) a varios intervalos de tiempo. La concentración de Y5 en función del tiempo se analizó mediante espectroscopía UV-vis a 426 nm utilizando la **Ecuación 13**. Se analizó la actividad fotocatalítica de los materiales asumiendo un mecanismo de velocidad de reacción de primer orden y se utilizaron las constantes de velocidad aparente de primer orden (k_{app}) para evaluar y comparar el comportamiento de los diferentes materiales.

Finalmente, en esta etapa de la investigación se pudo definir cuál fue el fotocatalizador que mostró una mayor eficiencia para la fotodegradación de Y5.

2.3. Pruebas de especies reactivas

Se estudiaron especies reactivas de oxígeno para la fotodegradación de Y5 empleando el fotocatalizador más eficiente. Para esto se utilizó benzoquinona (BQ) y alcohol isopropílico (IPA) para la captura de radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) y radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), respectivamente.

Para las pruebas se utilizaron 90 mL de una solución de 5 ppm de Y5 y se mezclaron con 35 mL de alcohol isopropílico (IPA) para obtener un volumen de 125 mL. El experimento se llevó a cabo usando $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de carga de catalizador.

Para el caso de la benzoquinona (BQ), se mezclaron 500 mL de solución de Y5 con 3 mg de benzoquinona. Para la prueba del captador se utilizaron 125 mL de esta solución mezclada y se empleó una carga de catalizador de $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Se tomaron alícuotas después de 60 minutos de adsorción en la oscuridad y durante la fotodegradación de Y5 en intervalos periódicos. Luego, las muestras tomadas se filtraron (filtro de PVDF de $0,45 \mu\text{m}$). Los cambios de la concentración de Y5 fueron seguidos por espectroscopía UV-vis y se compararon con los resultados observados en ausencia de captadores según la **Ecuación 13**.



2.4. Isotermas de adsorción

Se realizaron estudios de isotermas de adsorción de Tartrazina a 25°C , empleando el fotocatalizador más eficiente, según la metodología descrita en el **ítem 2.2**. Se trabajó con una carga de catalizador de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, es decir, 125 mg de fotocatalizador añadidos en 125 mL de solución de Y5. La cinética de adsorción en la oscuridad fue seguida por 120 minutos bajo agitación para diferentes concentraciones iniciales de 5; 7,5; 10, 15 y 20 ppm del colorante. Los moles adsorbidos de Y5 se calcularon mediante la **Ecuación 14**.

$$n_{\text{ads}} = (C_0 - C_{\text{eq}}) \cdot V \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde n_{ads} (μmol) son los moles adsorbidos en el tiempo t , C_0 es la concentración inicial de Y5 en la solución ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t es la concentración final de Y5 en la solución en el tiempo t ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), V es el volumen (L) de la solución.

La isoterma experimental se ajustó al modelo de Langmuir, con fines comparativos. La teoría de Langmuir se basa en el supuesto de que se forma una cobertura o monocapa en la superficie, sin interacciones entre las moléculas adsorbidas, además de que la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea y está definida por la siguiente ecuación [19]:

$$\frac{n_{\text{ads}}}{n_T} = \frac{K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}} \quad \text{Ecuación 15}$$

donde n_{ads} son los moles adsorbidos de Y5, n_T es el número total de sitios de adsorción y K_L la constante de adsorción de Langmuir.

2.5. Estudio con variaciones en la carga del fotocatalizador

Una vez seleccionado el fotocatalizador que presento una mayor eficiencia para la fotodegradación de Y5, se verifico la influencia de la carga del catalizador sobre el sistema para degradar Y5.

Para esto se trabajó bajo las mismas condiciones experimentales mencionadas anteriormente de concentración inicial de Y5, es decir, 5 ppm de colorante. Las pruebas se realizaron a 25 °C en un reactor discontinuo abierto al aire. Las cargas de catalizador analizadas fueron: 0,25; 0,5, 0,75 y 1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ya que se buscó estudiar cómo varia la constante aparente de velocidad cuando la carga del catalizador es duplicada, triplicada y cuadruplicada; metodología realizada por otros autores [20-22].

El fotocatalizador fue equilibrado en la oscuridad durante 60 minutos, luego la solución fue irradiada durante 7 horas utilizando el simulador solar. Se tomaron alícuotas de 2,5 mL y se filtraron (filtro de PVDF de 0,45 μm) a varios intervalos de tiempo. La **Ecuación 13** fue empleada para el cálculo de la concentración de Y5 en función del tiempo.

Además, se analizó el comportamiento de la actividad fotocatalítica para cada carga de catalizador, asumiendo un mecanismo de velocidad de reacción de primer orden, empleando la constante de velocidad aparente de primer orden como parámetro comparativo.

2.6. Estudio con variaciones en la concentración inicial del colorante

Debido a que las industrias generan aguas residuales con diferentes concentraciones de colorante, se realizó un estudio con concentraciones iniciales distintas de Y5. Para definir el rango de concentraciones a analizar, se llevó a cabo un estudio de las aguas generadas en una industria de bebidas de la Región del Biobío que utiliza Tartrazina.

La industria opera de forma discontinua y la fabricación de sus productos depende de la demanda. Para añadir el colorante a las bebidas y/o jugos se utiliza un estanque de jarabe, el que posteriormente, es lavado sucesivamente para eliminar los restos de colorante que quedan en las paredes y quede disponible para la preparación del siguiente producto.

Se tomaron varias muestras del agua generada en el primer lavado del estanque, ya que es cuando se espera una mayor concentración del colorante. Con el fin de analizar estas concentraciones, se llevó a cabo una curva de calibración para la Tartrazina industrial, de la misma forma que se describió en el **ítem 2.1**. La **Figura 11** muestra la curva de calibración obtenida.

Por consiguiente, la relación entre la absorbancia y la concentración de Y5 industrial se define por la

Ecuación 16:

$$\text{Absorbancia (a.u.)} = 0.0412(\text{ppm}^{-1}) \times \text{Concentración Y5(ppm)} + 0.003 \quad \text{Ecuación 16}$$

Los resultados obtenidos indicación que la concentración presente en el primer lavado del estanque era aproximadamente de 15 ppm de Y5, por este motivo, las concentraciones iniciales para esta etapa de la investigación fueron: 5; 7,5; 10 y 15 ppm.

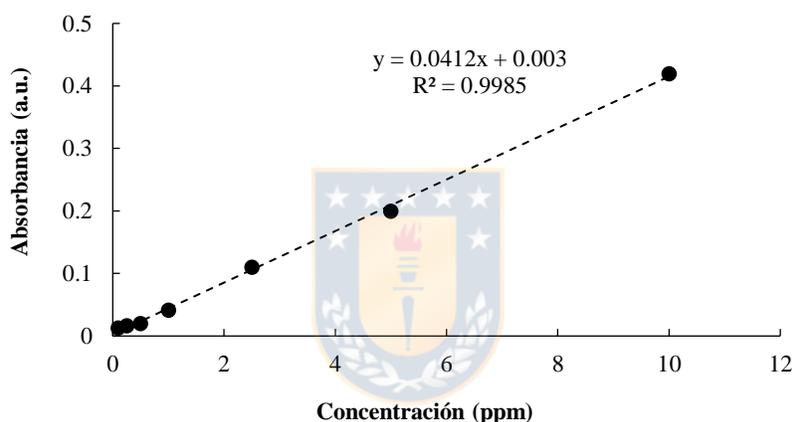


Figura 11. Curva de calibración para la Tartrazina industrial.

Se utilizó la carga de catalizador que mostró una mayor eficacia para la fotodegradación de Y5, obtenida del **ítem 2.5**. El fotocatalizador se mantuvo en oscuridad durante 60 minutos hasta alcanzar el equilibrio, a continuación, la solución se irradió durante 7 horas empleando el simulador solar. Se tomaron alícuotas de 2,5 mL y se filtraron (filtro de PVDF de 0,45 μm) a varios intervalos de tiempo. Se utilizó la **Ecuación 13** para el cálculo de la concentración de Y5 en función del tiempo.

Se estudio el comportamiento de la actividad fotocatalítica y se supuso un mecanismo de velocidad de reacción de primer orden, empleando la constante de velocidad aparente de primer orden como parámetro comparativo.

3. Validación de la tecnología solar a escala piloto en un fotoreactor CPC

Finalmente, luego de realizar los estudios empelando un simulador solar en el laboratorio, se utilizó el fotocatalizador más eficiente para analizar la fotodegradación de Y5 utilizando un fotoreactor solar del tipo CPC construido en la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) de La Universidad de Concepción siguiendo el diseño de construcción del Prof. Juan Matos, director de la presente tesis [23].

El fotoreactor, que se muestra en la **Figura 12**, está compuesto por tubos de vidrio de borosilicato y el material del colector es aluminio anodizado, sus dimensiones son las siguientes:

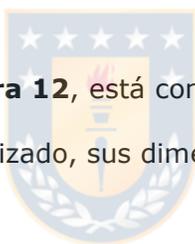


Tabla 6. Dimensiones del fotoreactor CPC.

Número total de tubos	4
Largo total (m)	1,5
Largo total expuesto(m)	1,40
Diámetro externo(m)	0,05
Diámetro interno(m)	0,0464
Espeso (m)	0,0018
Volumen irradiado por tubo (L)	2,38
Volumen total irradiado (L)	9,52
Área irradiada por tubo (m ²)	0,21
Área total irradiada (m ²)	0,83



Figura 12. Fotoreactor CPC durante la fotodegradación de Y5

Para definir la concentración inicial de Y5, al igual que en el **ítem 2.6** se analizaron las aguas de la industria de bebidas. Sin embargo, esta vez se estudió la concentración de Y5 presente en las aguas residuales eliminadas por la industria. En base a los resultados, se definió una concentración inicial de 2 ppm de Y5, es decir, aproximadamente $3.74 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de contaminante (Y5) disuelto en agua destilada, con el objetivo de trabajar a condiciones similares a una muestra de agua residual real. Durante la preparación, se tapó el fotoreactor exponer la solución a la radiación solar y se esperó durante 30 minutos para lograr una correcta homogeneización.

Luego, en base a lo estudiado en los **ítems 2.5 y 2.6** se definió trabajar con una carga de catalizador de $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. El sistema se mantuvo en condiciones de oscuridad por 60 minutos hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Consecutivamente, el fotoreactor CPC fue expuesto en condiciones solares reales.

Las muestras se recolectaron a intervalos regulares y se siguió la cinética de la degradación de Y5 en función del tiempo de residencia y el experimental. Además, se siguió la cinética de degradación

fotocatalítica de Y5 en función del tiempo de residencia (t_R) en el reactor. Según un trabajo previo [24], el tiempo de residencia es proporcional al tiempo experimental (t) independientemente del caudal, según la siguiente expresión: $t_R = t(V_{Irr}/V_T)$, donde V_{Irr} es el volumen irradiado (9,52 L) y V_T el volumen total de la solución (20 L).

Se tomaron alícuotas de 20 mL, las que primero fueron centrifugadas a 5 RCF durante 3 minutos. La **Ecuación 13** fue empleada para el cálculo de la concentración de Y5 en función del tiempo. También, se midió la radiación solar con un piranómetro Solar Light modelo PM 2100, inclinado 27° al igual que el CPC, cada vez que se tomó una alícuota.



Figura 13. Piranómetro Solar

Asimismo, se analizó el comportamiento de la actividad fotocatalítica para cada carga de catalizador, asumiendo un mecanismo de velocidad de reacción de primer orden, empleando la constante de velocidad aparente de primer orden como parámetro comparativo. Igualmente, para fines comparativos, se trabajó con las mismas condiciones experimentales de concentración y carga de catalizador utilizando el simulador solar.

4. Referencias

1. J. Matos, P. Atienzar, H. García, J.C. Hernández-Garrido, Nanocrystalline carbon-TiO₂ hybrid hollow spheres as possible electrodes for solar cells. *Carbon*, 53 (2013) 169–181.
2. J. Matos, J. Ocares-Riquelme, P.S. Poon, R. Montaña, X. García, K. Campos, J. C Hernández-Garrido, M. M Titirici, C-doped anatase TiO₂: Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 547(2019) 14-29.
3. M.C.F. Cordoba, J. Matos, R. Montaña, P.S. Poon, S. Lanfredi, F.R. Praxedes, C.O Ania, Sunlight photoactivity of rice husks-derived biogenic silica. *Catalysis Today*, 328 (2019) 125–135.
4. J. Matos, C. Nahas, L. Rojas, M. Rosales, Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood: Physical activation and pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 196 (2011) 360-369.
5. J. Matos, K. Quintana, A. García, Influence of H-Type and L-Type Activated Carbon in the Photodegradation of Methylene Blue and Phenol under UV and Visible Light Irradiated TiO₂. *Modern Research in Catalysis*, 1 (1) (2012) 1-9.
6. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603-619.
7. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069.
8. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface and porosity, 2nd edition, Academia Press Inc., London, 1982.

9. S. Brunauer In: Surface Area Determination (Everett D.H. and Ottewill R.H., Ed.), Butterworth & co, London, 1970.
10. J.B. Parra, J.C. de Sousa, R.C. Bansal, J.J. Pis, J.A. Pajares, Characterization of activated carbons by the BET equation-An alternative approach. *Adsorpt. Sci. Technol.* 12 (1995) 51-66.
11. A. Guillot, F. Stoeckli, Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K. *Carbon* 39 (2001) 2059-2064.
12. Warren B.E., Bodenstein P. The diffraction pattern of fine particle carbon blacks. *Acta Cryst.* (1965) 18, 282-286.
13. H. E. Swanson, R. K. Fuyat, Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standards Circular 539 Volume II, 1954.
14. H.E. Swanson, R.K. Fuyat, G.M. Ugrinic. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standards Circular 539 Volume III, 1954.
15. A. Gomis, Photochemical response of nanoporous carbons. Roles as catalyst, photoelectrodes and additives to semiconductor. Universidad de Alicante, Grado de Doctorado Electroquímica. *Ciencia y Tecnología*, 2016.
16. P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593-601.
17. J. Tauc, R. Grigorovicr, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys Stat. Sol.* 15 (1966) 627-637.
18. T. Owen, Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna. Agilent Technologies, Alemania, 2000.
19. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.

20. J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18(3-4) (1998b) 281-291.
21. A. Pirkarami, S. Rasouli, N.K. Motamed, Mechanism of Degradation of Acidic Dyes in Industrial Effluents by a Nano-photo Catalytic Process with a Study of Intermediate Compounds, 3(2) (2016) 149-156.
22. L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G.L. Puma, S. Malato, Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212 (2012) 131-137.
23. J. Matos. (2019). Un Proceso para elaborar un Fotocatalizador Híbrido de TiO₂ dopado con Carbono, el cual puede ser incorporado en Fotoreactores para el Tratamiento de Contaminantes. (Patente de Invención, Solicitud Número: 2017-01305, Número Título de Registro: CL-58013), Concepción, Chile.
24. J. Matos, S. Miralles-Cuevas, A. Ruíz-Delgado, I. Oller, S. Malato, Development of TiO₂-C photocatalysts for solar treatment of polluted water. *Carbon* 122 (2017) 361-373.

Capítulo 3: Resultados y discusión



1. Caracterización de los catalizadores

1.1. Rendimientos y análisis próximo

Se sintetizó una serie de fotocatalizadores de cobre, molibdeno y bimetálico mediante un tratamiento solvotermal, seguido de una calcinación o pirólisis a diferentes temperaturas. La **Tabla S1** del **Anexo** enumera los rendimientos promedios obtenidos para los diferentes catalizadores, que variaron entre el 30% para la muestra Cu4 y el 80% para la muestra Cu4Mo4-350-O2. Los rendimientos promedios se estimaron considerando los valores nominales para la matriz de carbono a partir de la degradación térmica del furfural y de los óxidos metálicos, detallado en el **Anexo**.

La **Tabla S1** también muestra los rendimientos globales calculados a partir de los rendimientos promedios obtenidos en el primer paso, es decir, tratamiento solvotérmico, y el segundo paso (calcinación/pirólisis). Como se observa, los rendimientos promedios fueron superiores a los globales. Los bajos rendimientos globales (20-30%) en los catalizadores basados en Cu se deben al bajo rendimiento obtenido en el precursor Cu4. Por el contrario, los catalizadores de la serie Mo mostraron mayores rendimientos globales con valores entre 47-73%, mientras que para el caso de los bimetálicos a base de CuMo fue de 52-69%.

El bajo rendimiento obtenido para el catalizador Cu4 no puede atribuirse a la temperatura de síntesis ya que, el contenido de carbono nominal esperado para el catalizador de Cu4 basado en la descomposición del furfural es de aproximadamente 67% en peso. Tampoco a la baja solubilidad del precursor $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ en etanol (aprox. $0,70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), debido a que se obtuvieron rendimientos de 12,6 y 3 % para pesos iniciales de $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ de 0,25 g, 0,125 g y 0,0652 g.

De hecho, dado que la reacción se lleva a cabo en un autoclave a alta presión, se puede sugerir que algunos depósitos de carbono formados por la descomposición del furfural reaccionarían con el CO_2 formado por la descomposición de $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ [$n\text{C} + n\text{CO}_2 \rightarrow n\text{CO}$]. Esta reacción sería catalizada de manera eficiente por CuO , lo que conduciría a la formación de fases de cobre reducidas como se observa en los patrones de XRD, que se discutirá más adelante.

La **Tabla S2** compila un resumen del análisis próximo. Para todos los catalizadores, los contenidos de carbono experimentales fueron inferiores a los contenidos de carbono nominales esperados, independientemente del precursor metálico. Este comportamiento podría atribuirse al consumo de una fracción de átomos de carbono al reaccionar con especies gaseosas (por ejemplo, CO_2) formadas a partir de la descomposición de los precursores en el autoclave, como se menciona en el párrafo anterior. Además, se obtuvieron mayores contenidos de carbono para los catalizadores a base de cobre en comparación con los que contienen Mo.

Como era de esperar, los contenidos de carbono fijo fueron claramente más altos en el precursor y en los catalizadores pirolizados que en las muestras calcinadas, con valores más altos para las muestras calcinadas a menor temperatura. Esto es importante, ya que indica que la cantidad de carbono en los fotocatalizadores obtenidos se puede modular con la elección de la temperatura del tratamiento térmico; además, los bajos contenidos de carbono pueden dar lugar a la intercalación de átomos de carbono en la estructura cristalina de los semiconductores metálicos [1], lo que se espera que tenga un impacto importante en la actividad fotocatalítica de estos nanomateriales.

Los catalizadores preparados mostraron diferentes colores (**Figura S1**), lo que concuerda con sus características ópticas, como se discutirá a continuación. Por ejemplo, después de la calcinación a

350 y 550 °C, el Cu₄ y el Mo₄ cambiaron de color marrón rojizo a gris oscuro para la serie Cu y verde pálido para la serie Mo.

Esto sugiere la formación de fases cristalinas de CuO y MoO₃ en los catalizadores bimetalicos. Después del tratamiento pirolítico, los catalizadores Cu₄-800-N₂ y Mo₄-800-N₂ mostraron colores de gris oscuro y azul oscuro, respectivamente, mientras que la muestra Cu₄Mo₄-800-N₂ mostró un color marrón oscuro. Esto sugiere que además de los depósitos de carbono, también podría ocurrir la formación de CuO, MoO₂ y fases mixtas intermetálicas como CuMoO₄ [2,3] y Cu₃Mo₂O₉ [4,5], como se discutirá más adelante en la caracterización XRD.

1.2. Microscopías electrónicas y análisis EDS

La **Figura 14** muestra algunas imágenes seleccionadas de SEM para catalizadores basados en Cu, Mo y CuMo. A excepción de la muestra calcinada a 550 °C, los fotocatalizadores a base de Cu (**Figura 14a-d**) se caracterizaron por presentar partículas de formas esféricas y pequeños cristales. El análisis SEM-EDS (**Figura 15**) confirmó que las partículas esféricas están compuestas principalmente por carbono, mientras que los cristales están formados principalmente por óxidos de cobre. En la **Tabla 7** se muestra un resumen de la composición de los elementos detectados por EDS tanto en las formas esféricas como en las formas cristalinas.

La muestra calcinada a 550°C presento una importante aglomeración de cristales (**Figura 14c**). La calcinación a baja temperatura, es decir a 350°C (**Figura 14b**) generó un material con una mezcla de esferas y partes amorfas, lo que puede atribuirse al agrietamiento de las esferas durante la calcinación. La mezcla de partículas esféricas y cristalinas en los materiales a base de Cu sugiere un alto grado de interacción entre las matrices de cobre y de carbono, lo que concuerda con los altos contenidos de carbono en la mayoría de los catalizadores a base de Cu como se mencionó

anteriormente (**Tabla S2**). Se informó un resultado similar para fotocatalizadores de C-TiO₂ preparados a partir de la carbonización solvotérmica de furfural en presencia de sales orgánicas de titanio [1,6].

Con respecto a la serie de Mo, también se observó una mezcla de formas esféricas y cristalinas en los materiales preparados. Sin embargo, la mayoría de los fotocatalizadores muestran un alto grado de fragmentación y aglomeración del material, lo que sugiere una baja integración entre las matrices de carbono y molibdeno.

Se realizó un histograma para un análisis más profundo de la distribución del tamaño de partículas para los catalizadores a base de Cu, ya que fue la única serie que mostró partículas de forma regular (**Figura 14m**). Se puede notar que el precursor y las muestras pirolizadas, Cu₄ y Cu₄-800-N₂, respectivamente, se caracterizan por tener partículas más pequeñas que los catalizadores calcinados. En consecuencia, los tamaños de partículas promedio de Cu₄ y Cu₄-800-N₂ fueron de aproximadamente 1,1 μm y 1,8 μm, respectivamente. Estos son claramente más pequeños que los de Cu₄-350-O₂ y Cu₄-550-O₂, que fueron 4,7 μm y 6,3 μm, respectivamente. Estos resultados indican con una mayor cohesión entre las especies de cobre y el carbono, tanto en la muestra de Cu₄ como de Cu₄-800-N₂, en comparación con los materiales calcinados, donde el aumento del tamaño medio de las partículas puede explicarse por efectos de sinterización.

Además, las muestras basadas en Mo mostraron un bajo contenido de carbono como se obtuvo en el análisis próximo (**Tabla S2**), lo que sugiere una notoria evolución del carbono durante la calcinación (incluso a baja temperatura) y/o pirólisis. La muestra calcinada a 550 °C (**Figura 14g**) muestra una alta cristalinidad y no se detectaron esferas, lo que sugiere que la calcinación eliminó la mayor parte del componente de carbono, lo cual está de acuerdo con los datos del análisis próximo

(**Tabla S2**). El análisis SEM-EDS para catalizadores basados en Mo y CuMo se muestra en las **Figuras S2 y S3**, respectivamente. La morfología de los catalizadores binarios muestra una tendencia similar a la de la serie Mo. Se observó un alto grado de fragmentación de los materiales y formas cristalinas en las muestras calcinadas (**Figura 14j y 14k**), además de pocas formas esféricas observadas en el precursor (**Figura 14i**) y muestra pirolizada (**Figura 14l**), lo cual está en concordancia con el bajo contenido de carbono de todas las series (**Tabla S2**).

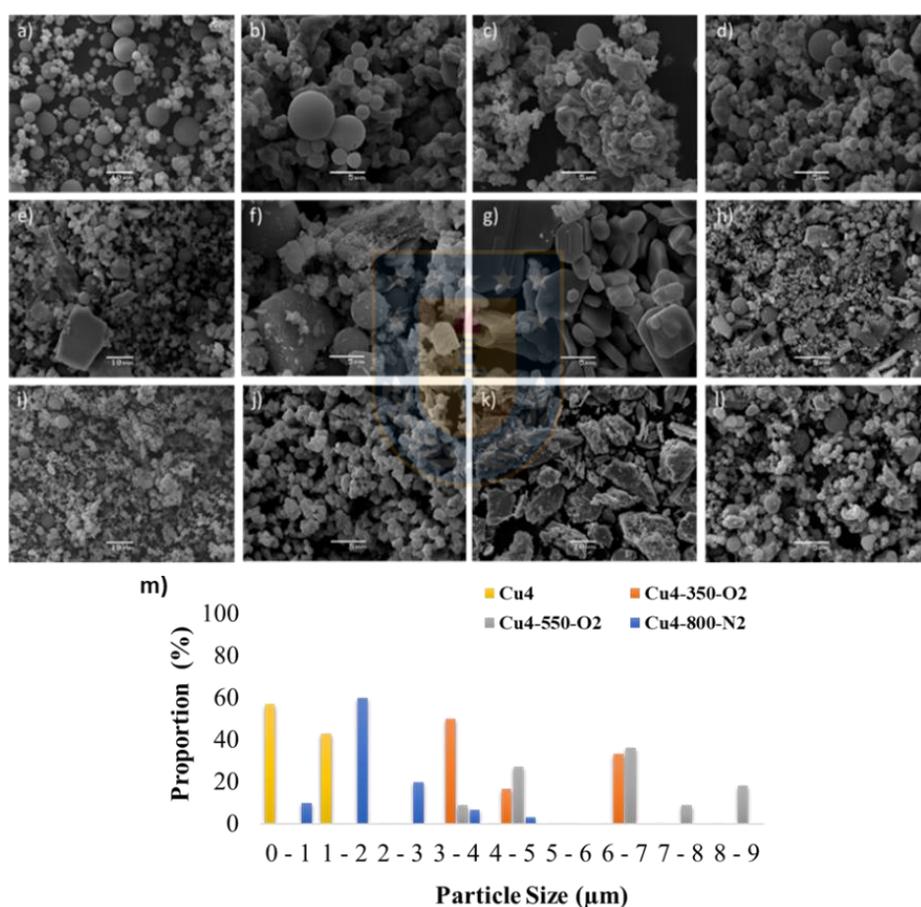


Figura 14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido. a) Cu₄; b) Cu₄-350-O₂; c) Cu₄-550-O₂; d) Cu₄-800-N₂; e) Mo₄; f) Mo₄-350-O₂; g) Mo₄-550-O₂; h) Mo₄-800-N₂; i) Cu₄Mo₄; j) Cu₄Mo₄-350-O₂; k) Cu₄Mo₄-550-O₂; l) Cu₄Mo₄-800-N₂; m) Histograma para los catalizadores a base de Cu.

Como se observa en la **Tabla 7**, las partículas esféricas están compuestas principalmente por carbono, aunque también se detectaron algunos componentes metálicos. Es interesante señalar que la serie Cu mostró el mayor contenido de carbono en todos los catalizadores. Este resultado sugiere que para la serie Cu, la interacción carbono-cobre inhibiría la descomposición de la matriz de carbono durante la calcinación. El resto de las muestras siguieron la misma tendencia en cuanto a la composición de las partículas esféricas, con la excepción de la muestra Mo4-800-N2 que mostró un bajo contenido de carbono después de la pirólisis en comparación con el precursor (aproximadamente 41,8 contra 76,7% en peso, respectivamente).

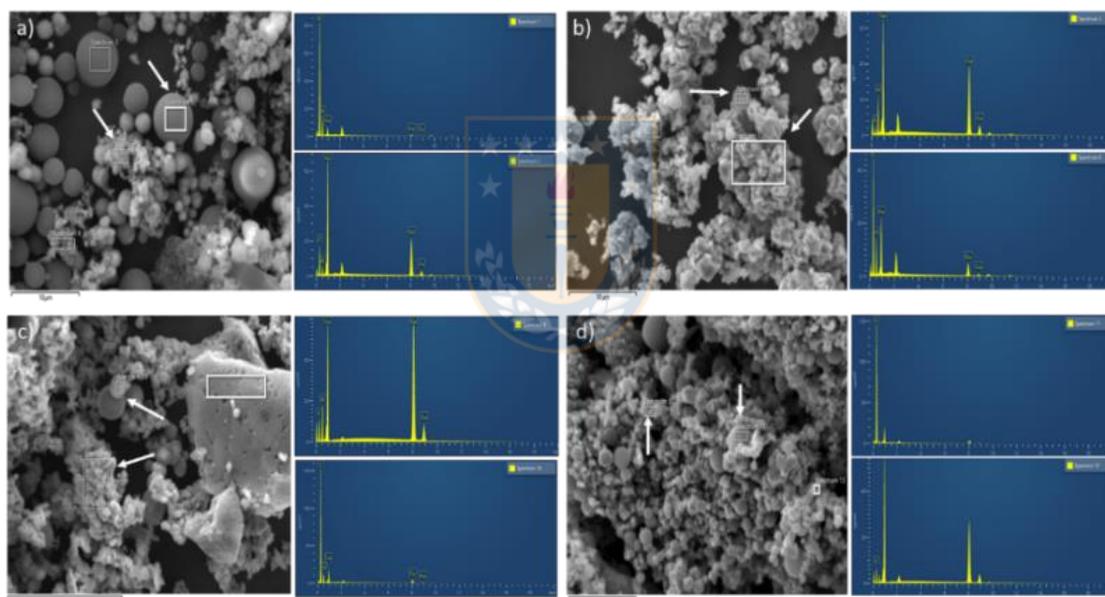


Figura 15. Composición del análisis SEM-EDS de catalizadores basados en Cu. a) Cu4; b) Cu4-350-O2; c) Cu4-550-O2; d) Cu4-800-N2.

Para los catalizadores bimetálicos, la muestra de Cu4Mo4-800-N2 presentó el contenido de carbono más bajo después de la calcinación a 550 °C, lo que sugiere una pérdida de cohesión entre el carbono y las especies de Cu y Mo.

Por otro lado, las partículas compuestas por cristales fragmentados se componen principalmente de fases inorgánicas, con valores de alrededor de 76,6 y 69,3% en peso, para las series de Cu y Mo, respectivamente, a diferencia de los valores aproximados de 50,4 y 20,05% en peso de Cu y Mo, respectivamente, en los catalizadores bimetálicos. Por tanto, se puede concluir que el Cu promueve la fijación del componente carbono en los catalizadores.

La **Figura S4** muestra una compilación de imágenes TEM de los catalizadores. Las muestras precursoras de las series de catalizadores Cu, Mo y CuMo mostraron formas esféricas, con algunas diferencias interesantes entre ellas. Por ejemplo, la muestra de Cu₄ (**Figura S4a**) presenta una superficie lisa con pocos fragmentos pequeños, a diferencia de la muestra de Mo₄ con una superficie rugosa y una gran cantidad de fragmentos en la superficie de las esferas (ver flechas blancas en el recuadro de la **Figura S4e**). Finalmente, el catalizador Cu₄Mo₄ muestra una capa bien definida (flechas blancas insertadas en la **Figura S4i**) que sugiere la presencia de un compuesto complejo probablemente formado independientemente de las especies de Cu y Mo. Esto se discutirá en profundidad más adelante.

Las imágenes TEM mostraron predominantemente formas cristalinas en los materiales calcinados a base de Cu y Mo, incluso a bajas temperaturas de calcinación. En contraste, la pirólisis no pareció afectar la densidad de las partículas de forma esférica. Los catalizadores bimetálicos basados en CuMo siguieron una tendencia similar, destacando que las muestras calcinadas parecen ser más amorfas que los catalizadores análogos basados en Mo. Esto concuerda con el alto contenido de carbono detectado por EDS discutido anteriormente.

Tabla 7. Resumen de la composición (% en peso) de los catalizadores del análisis EDS utilizando los espectros indicados en la Figura 15.

Muestra	C (% p/p) _a	O (% p/p) _a	Cu (% p/p) _a	Mo (% p/p) _a	C (% p/p) _b	O (% p/p) _b	Cu (% p/p) _b	Mo (% p/p) _b	Otros (% p/p) _b
Cu4	83.36	13.79	2.85	--	41.01	5.29	53.70	--	--
Cu4-350-O2	72.52	20.35	7.13	--	17.43	7.51	75.05	--	--
Cu4-550-O2	61.31	23.66	15.04	--	10.28	13.08	76.64	--	--
Cu4-800-N2	87.87	4.69	7.44	--	25.17	3.19	71.64	--	--
Mo4	76.66	22.20	--	1.14	27.99	24.63	--	42.58	4.80 ^c
Mo4-350-O2	28.09	31.26	--	40.65	17.24	28.24	--	54.52	--
Mo4-550-O2	14.17 ^d	17.74 ^d	--	68.10 ^d	11.41	27.92	--	60.67	--
Mo4-800-N2	41.79	16.45	--	41.77	10.56	20.13	--	69.31	--
Cu4Mo4	61.14	22.04	9.32	7.50	61.00	15.30	16.50	7.21	--
Cu4Mo4-350-O2	48.24	22.56	9.40	19.80	37.85	24.71	11.34	20.05	--
Cu4Mo4-550-O2	36.56 ^d	27.10 ^d	12.12 ^d	27.22 ^d	32.07	30.49	17.12	20.32	--
Cu4Mo4-800-N2	66.58	10.96	20.63	1.83	33.85	6.05	50.44	9.65	--

^a Análisis EDS de las esferas.

^b Análisis EDS de materiales fragmentados o cristales.

^c Este valor corresponde a Nitrógeno.

^d Análisis EDS de esferas rugosas en presencia de pequeños fragmentos de material.

Finalmente, la **Figura S5** muestra algunos patrones de ED seleccionados de los catalizadores preparados. Se puede observar que los precursores de Cu4, Mo4 y Cu4Mo4 presentaron patrones ED característicos de materiales amorfos (de acuerdo con la alta dispersión de estructura metálica dentro de las esferas); después de la calcinación a 550 °C, las muestras se convirtieron en formas cristalinas de alta simetría constituidas por CuO, MoO₃ y CuO-MoO₃ para Cu4-550-O2, Mo4-550-O2 y Cu4Mo4-550-O2, respectivamente, según lo que se discutirá más adelante de los patrones XRD. Por otro lado, el patrón de ED de la muestra bimetalica es claramente más complejo que el de las muestras monometálicas, lo que sugiere la formación de óxidos complejos intermetálicos. Después de la pirólisis, los catalizadores que contienen Mo mostraron una mezcla de patrones ED amorfos y cristalinos, mientras que Cu4-800-N2 presento un patrón característico de los materiales amorfos. Estos resultados indican que los catalizadores basados en Cu que contienen carbono se caracterizan por fuertes fuerzas cohesivas que conducen a una alta estabilidad térmica de los materiales, a diferencia de los basados en Mo.

1.3. Caracterización textural

La **Figura 16** muestra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C de los catalizadores preparados y la **Tabla 8** contiene un resumen de las principales propiedades texturales obtenidas.

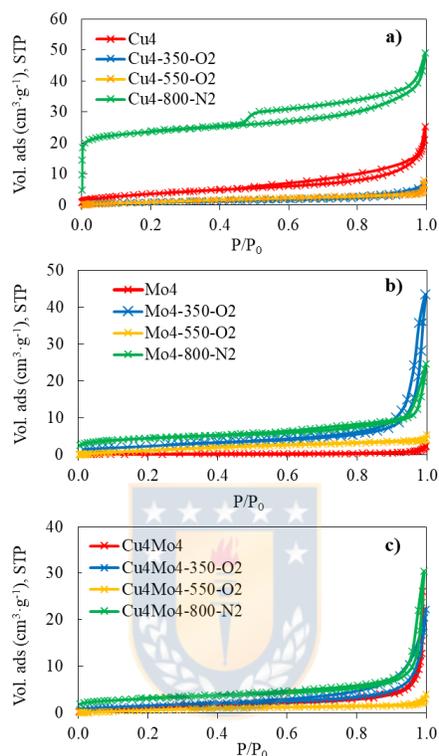


Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C de los catalizadores de las series a) Cu, b) Mo y, c) CuMo.

Con excepción de la muestra pirolizada (Cu4-800-N2), todos los materiales presentaron isothermas de adsorción tipo II según la clasificación IUPAC [7], características de materiales con baja porosidad. La muestra a base de Cu preparada después de la pirólisis mostró características de una isoterma tipo I, como se ve por la rodilla bien definida a bajas presiones relativas lo cual indica la aparición de microporos. Los catalizadores basados en Mo mostraron un ciclo de histéresis marcado a presiones

relativas altas (superiores a 0,9), lo que sugiere una contribución de grandes mesoporos y/o condensación entre partículas.

Como se mencionó anteriormente, todas las muestras, con la excepción de Cu4-800-N₂, mostraron un carácter no poroso con áreas superficiales y volúmenes de poros bajos (**Tabla 8**). Para el caso de la muestra Cu4-800-N₂ se obtuvo una superficie de 90 m²·g⁻¹ y una fracción aproximadamente de 48 % de microporos. Por lo tanto, parece evidente que el tratamiento pirolítico impulsó el desarrollo de una estructura de microporos, esto se puede atribuir a que el precursor Cu4 presentó el mayor contenido de carbono de todas las series (**Tabla S2**). Además, este efecto del tratamiento pirolítico sobre las muestras madres se observó en las tres series.

Tabla 8. Principales propiedades texturales de los catalizadores preparados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C.

Muestra	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹) ^a	V _{total} (cm ³ ·g ⁻¹) ^b	V _{micro} (cm ³ ·g ⁻¹) ^c	Fracción de microporos (%) ^d
Cu4	15	0.029	0.003	10
Cu4-350-O ₂	4	0.010	0.001	10
Cu4-550-O ₂	6	0.007	0.001	14
Cu4-800-N ₂	90	0.073	0.035	48
Mo4	1	0.003	< 0.001	0
Mo4-350-O ₂	10	0.065	0.003	5
Mo4-550-O ₂	7	0.006	0.001	17
Mo4-800-N ₂	18	0.039	0.010	26
Cu4Mo4	6	0.044	0.001	2
Cu4Mo4-350-O ₂	6	0.027	0.002	7
Cu4Mo4-550-O ₂	4	0.004	< 0.001	0
Cu4Mo4-800-N ₂	14	0.050	0.004	8

a superficie específica BET.
b Volumen total de poros evaluado en P/Po ≈ 0,99.
c Volumen de microporos evaluado a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich.
d Relación entre el volumen de microporos y el volumen total de poros.

1.4. Difracción de XRD

La **Figura 17** muestra los patrones XRD de los catalizadores preparados; los índices cristalinos calculados correspondientes (tamaño promedio de los cristales (D), índice de Miller, ángulos de difracción (2θ), el ancho a la altura media del pico de difracción (FWHM), el número de tarjetas JCPDS utilizadas para la especificación de las fases cristalinas) se compilan en la **Tabla 9**.

La forma ancha de los difractogramas XRD indica que todas las muestras tienen un carácter nanoestructurado; de hecho, el tamaño promedio de los cristales de las principales fases detectadas osciló entre 19 y 38 nm (catalizadores a base de Cu), 43 a 74 nm (catalizadores a base de Mo) y 33 a 63 nm (catalizadores a base de CuMo). Además, se observaron fases cristalinas reducidas como Cu, Cu₂O y MoO₂ (**Figura 17**) para las muestras preparadas mediante el tratamiento pirolítico. Lo cual se puede atribuir a la interacción de CuO y MoO₃ con los depósitos de carbono formados durante la degradación térmica del furfural, como se mencionó anteriormente.

La **Figura 17a** indica que la muestra de Cu4 está compuesta principalmente por Cu según (tarjeta JCPDS 01-085-1326), con nanopartículas de cobre reducidas de aproximadamente 30 nm. Dado que esta muestra mostró el mayor contenido de carbono (**Tabla S2**), es posible indicar que la matriz de carbono sería responsable de la encapsulación y protección contra la oxidación de las nanopartículas de cobre reducidas. Además, es posible sugerir que estas nanopartículas de Cu se formarían durante la gasificación de depósitos de carbono por CO₂ como se discutió anteriormente.

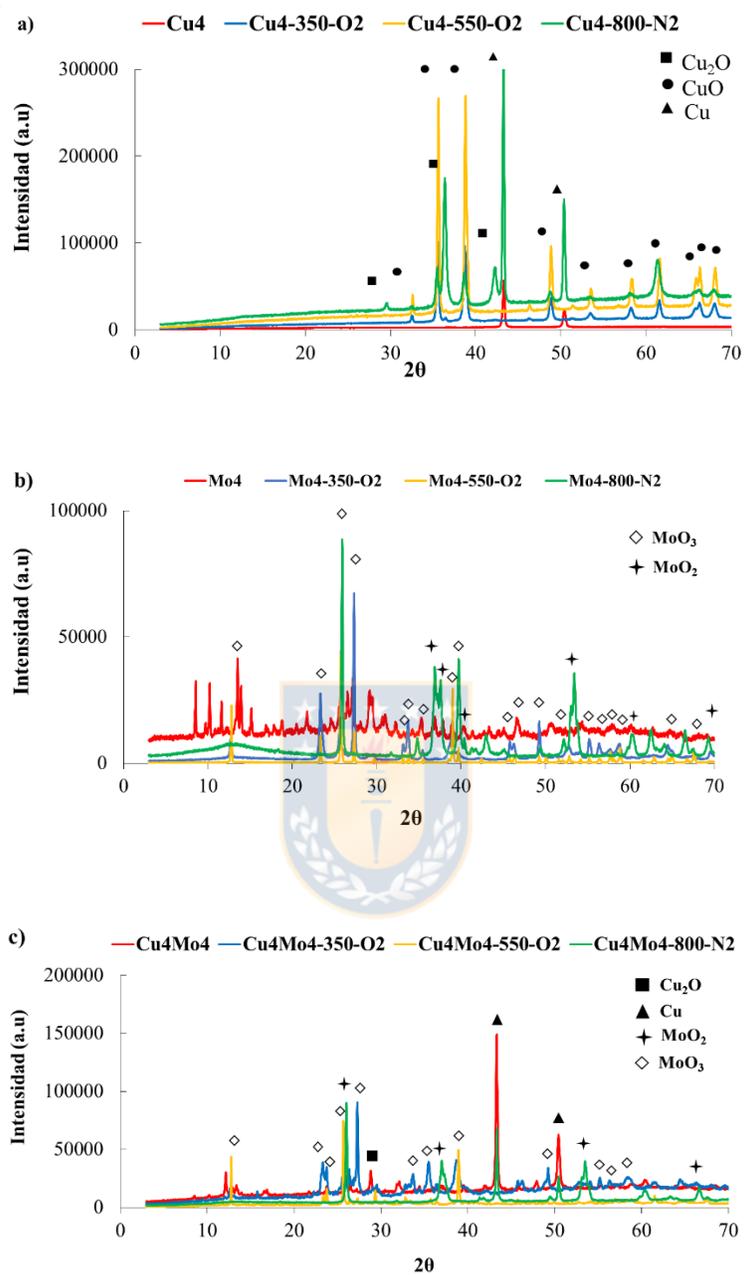


Figura 17. Patrones XRD de los catalizadores preparados de las series: a) Cu; b) Mo; c) CuMo.

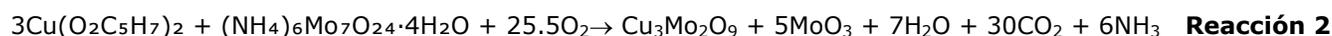
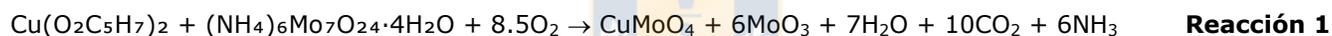
Después de la calcinación, predominaron las formas oxidadas de cobre (p. ej., fase CuO monoclinica, tarjeta JCPDS 01-072-0629) como se esperaba. Es interesante señalar que la calcinación a 350 °C permitió una mejor dispersión de las nanopartículas de cobre oxidadas, con un tamaño medio de partícula de la fase CuO claramente inferior (aprox. 20 nm) que en la muestra calcinada a 550 °C (aprox. 32 nm). Después del tratamiento pirolítico, el tamaño medio de las nanopartículas de Cu elemental aumentó a 38 nm, muy probablemente debido a un efecto de sinterización. Asimismo, se observaron fases Cu₂O y CuO en la muestra pirolizada (tarjeta JCPDS 05-0667), con tamaños promedio de 19 nm y 23 nm, respectivamente. Se han informado observaciones similares para la preparación de materiales a base de Cu [8,9].

Para los catalizadores a base de Mo (**Figura 17b**), MoO₃ fue la principal fase cristalina observada (JCPDS 05-0508). El tamaño medio de estas nanopartículas fue claramente superior al observado para los catalizadores a base de Cu. Es importante resaltar que el patrón XRD del catalizador de Mo₄ fue bastante amorfo, con varios picos no identificados en el rango de 3 a 20° que podrían atribuirse a alguna fase de carburo de molibdeno (pico ancho a aproximadamente 12,5° asignado a α-Mo₂C carburo, tarjeta JCPDS 31-412) [10]. Esta hipótesis es validada por el hecho de que dichos picos desaparecieron después de los tratamientos de calcinación (aún visibles en la muestra pirolizada). Además, también se detectaron algunas fases reducidas de MoO₂ en la muestra pirolizada (tarjeta JCPDS 32-0671), que podrían formarse debido a la interacción entre los depósitos de carbono y los cristales de MoO₃, como informaron Liu y colaboradores [11].

Los patrones XRD de la serie bimetálica CuMo (**Figura 17c**) mostraron que la fase Cu reducida fue la principal fase cristalina observada en los catalizadores Cu₄Mo₄ con un tamaño medio de nanopartículas similar al observado en la muestra Cu₄ (33 nm vs. 30 nm, **Tabla 9**). La fase cristalina oxidada de cobre reducido tal como Cu₂O también se observó en la muestra calcinada a 550°C; por

el contrario, la fase Cu permanece sin oxidación en la muestra pirolizada, lo que sugiere que los depósitos de carbono juegan un papel protector al inhibir la oxidación del Cu elemental. Por otro lado, la fase cristalina de MoO₃ fue la principal fase basada en Mo en las muestras bimetálicas y, de acuerdo con Tamboli y colaboradores [12], algunos picos también pueden atribuirse a la fase reducida de MoO₂. Además, se observó la formación de fases mixtas intermetálicas como CuMoO₄ [2,3] y Cu₃Mo₂O₉ [4].

Reacción 1 y la **Reacción 2** muestran que se pueden producir grandes cantidades de CO₂ tras la descomposición de los precursores; el gas liberado podría reaccionar con los depósitos de carbono creados por la degradación del furfural, de acuerdo con el bajo contenido de carbono (aprox. 15,7 % en peso) de los catalizadores bimetálicos (**Tabla S2**).



En consecuencia, los picos de baja intensidad observados en ca. 12,5° y 16° se pueden atribuir a CuMoO₄ (tarjeta JCPDS 01-185-1530) [3], mientras que el pequeño pico cercano a 17° se puede atribuir a la fase intermetálica Cu₃Mo₂O₉ [13]. Sin embargo, la cantidad de fases CuMoO₄ y Cu₃Mo₂O₉ es bastante baja, por lo que no se espera una influencia importante sobre la adsorción y/o la fotodegradación del amarillo 5.

Tabla 9. Resumen de los principales parámetros obtenidos por XRD.

Muestra	Fase cristalina ^a	Índice Miller ^b	2 θ ^c	FWHM (rad) ^d	D (nm) ^e	JCPDS ^f
Cu4	Cu	(111)	43.26	0.0045	30	01-085-1326
Cu4-350-O ₂	CuO	(111)	38.96	0.0068	20	01-072-0629
Cu4-550-O ₂	CuO	(-111)	35.56	0.0043	32	01-072-0629
Cu4-800-N ₂	Cu	(111)	43.29	0.0036	38	01-085-1326
	CuO	(111)	38.69	0.0070	19	01-072-0629
	Cu ₂ O	(111)	36.42	0.0059	23	05-0667
Mo4	MoO ₃	(021)	25.82	0.0033	43	05-0508
Mo4-350-O ₂	MoO ₃	(021)	27.31	0.0032	45	05-0508
Mo4-550-O ₂	MoO ₃	(040)	25.75	0.0019	74	05-0508
Mo4-800-N ₂	MoO ₃	(040)	25.92	0.0029	48	05-0508
Cu4Mo4	Cu	(111)	43.33	0.0041	33	01-085-1326
Cu4Mo4-350-O ₂	MoO ₃	(021)	27.29	0.0030	47	05-0508
Cu4Mo4-550-O ₂	MoO ₃	(040)	25.69	0.0023	63	05-0508
	Cu ₂ O	(111)	29.34	0.0026	53	05-0667
Cu4Mo4-800-N ₂	Cu	(120)	43.35	0.0034	39	01-085-1326
	MoO ₃	(111)	26.04	0.0032	44	032-0671

a Fase cristalina principal detectada en los patrones XRD.

b Índices de Miller.

c Ángulo de difracción.

d FWHM es el ancho total a la mitad del máximo (radianes).

e D es el tamaño medio de los cristalitas obtenido por la expresión de Scherrer

f Tarjetas de números JCPDS según el Centro Internacional de Datos de Difracción.

1.5. Reflectancia difusa UV-vis

La **Figura 18** muestra los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores preparados. En general, los catalizadores preparados por el procedimiento de un solo paso (Cu4, Mo4 y Cu4Mo4) mostraron una alta capacidad de absorción de fotones (menor reflectancia) en todo el rango UV-vis, seguidos por los pirolizados (Cu4-800-N₂, Mo4-800-N₂, Cu4Mo4-800-N₂) y las muestras calcinadas (en particular las calcinadas a 550°C). Esto se puede relacionar a la naturaleza de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores calcinados, que también presentaron menores contenidos de carbono.

Para la serie basada en Cu, no se observó el borde de absorción asociado a la transición d-d para los iones Cu^{2+} en las muestras de CuO que normalmente se informa entre 320 y 380 nm [13,14]. Las muestras calcinadas Cu4-350-O2 y Cu4-550-O2 mostraron una absorción continua sin brecha clara (**Figura 18a**). Sohrabnezhada y colaboradores informaron un borde de absorción similar para los materiales de Cu/CuO [14], los autores sugirieron que, en presencia de ligandos o iones de oxígeno, las transiciones d-d aparecerían en el rango visible o cercano al IR. Las muestras Cu4-800-N2 y Cu4 presentaron un aumento en la reflectancia difusa por encima de 600 nm, atribuido al borde de absorción del Cu_2O [15]. Además, la resonancia de plasmones de superficie localizada (RPS) de las especies de Cu elemental puede asociarse con la inflexión de la curva observada cercana a 550 nm en la muestra de Cu4 y en la muestra pirolizada. Sin embargo, el RPS mostró una baja intensidad, lo que sugiere un marcado efecto de confinamiento de las nanopartículas basadas en Cu en la matriz del catalizador. Un comportamiento similar también se observó en los catalizadores bimetálicos.

Para los catalizadores basados en Mo (**Figura 18b**), no se observó un borde de absorción claro ni para el precursor ni para la muestra pirolizada (Mo4 y Mo4-800-N2). Por el contrario, las muestras calcinadas mostraron un borde de absorción definido cercano a 470 nm, característico de los semiconductores indirectos de MoO_3 (es decir, transferencia de carga de $\text{O}_2^- \rightarrow \text{Mo}^{6+}$). El borde de absorción es más intenso para la muestra calcinada a 550°C, indicando un mayor aporte de MoO_3 . Esto concuerda con las fases cristalinas detectadas por XRD para estas muestras [16].

Se realizó una estimación del borde de absorción para estos materiales utilizando la representación Tauc de la función Kubelka-Munk (**Figura S6**), la cual dio un valor de 2,6 eV para Mo4-550-O2, el cual concuerda con los valores informados en la literatura para MoO_3 calcinado en 550 °C [16] y 600 °C [17], respectivamente. Además, estas diferencias en las características de absorción óptica son consistentes con los diferentes colores observados en las muestras (**Figura S1**).

Para los catalizadores bimetálicos Cu_4Mo_4 , las muestras presentaron características ópticas similares a las de los catalizadores a base de cobre y molibdeno, lo que confirma la mezcla de fases. El borde de absorción de Cu_2O por encima de 550 nm se observa para Cu_4Mo_4 y $\text{Cu}_4\text{Mo}_4\text{-800-N}_2$, mientras que alrededor de 470 nm se puede notar la presencia de una fase similar a MoO_3 en las muestras calcinadas (**Figura 18c**).

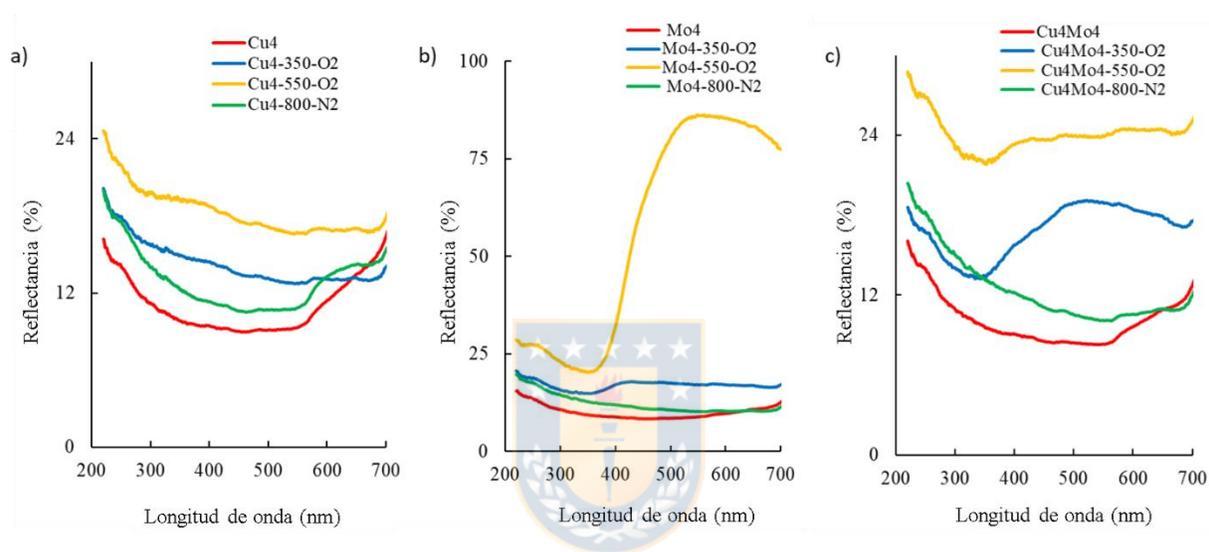


Figura 18. Espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores de las series a) Cu, b) Mo, c) CuMo.

En resumen, los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores sugieren que los óxidos metálicos se obtienen tras la calcinación; en presencia de un bajo contenido de carbono, se espera que actúen como semiconductores fotoactivos (es decir, generando pares electrón/hueco tras la irradiación). Sin embargo, los catalizadores Cu_4 , Mo_4 y Cu_4Mo_4 , así como los obtenidos desde el tratamiento pirolítico mostraron un carácter complejo con propiedades optoelectrónicas mixtas.

Además, las nanopartículas elementales de Cu detectadas por XRD pueden desempeñar el papel de la resonancia de plasmones de superficie localizada (RPS) inyectando electrones calientes a la banda

de conducción de los semiconductores de Cu_2O y CuO . Todos estos sitios ópticamente activos podrían dar lugar a la formación de especies reactivas de oxígeno, tema que se abordará más adelante.

2. Ensayos preliminares de adsorción en la oscuridad y fotodegradación de Tartrazina

2.1. Adsorción en la oscuridad de Tartrazina

Antes de los ensayos fotocatalíticos, se investigó la capacidad de adsorción de los catalizadores para el colorante Y5. La **Figura 19** muestra la cinética de adsorción del colorante Y5 en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente para las series de fotocatalizadores a base de Cu, Mo y CuMo, con una concentración inicial del colorante de 5 ppm (aprox. $9,36 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La **Tabla 10** contiene un resumen de los parámetros cinéticos seleccionados obtenidos al ajustar los datos experimentales a diferentes modelos (es decir, pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular, según las expresiones de la **Tabla S3**).

Los gráficos de ajuste se muestran en el **Anexo (Figuras S7, S8 y S9)**. Con la excepción de Mo4-550-O2, la adsorción del colorante mejora claramente después de la calcinación o pirólisis de los catalizadores. En el caso de la muestra Cu4-800-N2, esta observación se atribuye a su porosidad (**Tabla 8**), mientras que en el caso de la muestra Cu4Mo4-800-N2 esto también se puede atribuir tanto a la presencia de especies intermetálicas detectadas en los patrones XRD (**Figura 17**) que promoverían la quimisorción del tinte en sitios específicos de adsorción basados en Cu y/o Mo. En general, la adsorción del colorante Y5 fue baja, oscilando entre aprox. 2,6 % hasta 28,4 % para Mo-550-O2 y Cu4Mo4-800-N2, respectivamente.

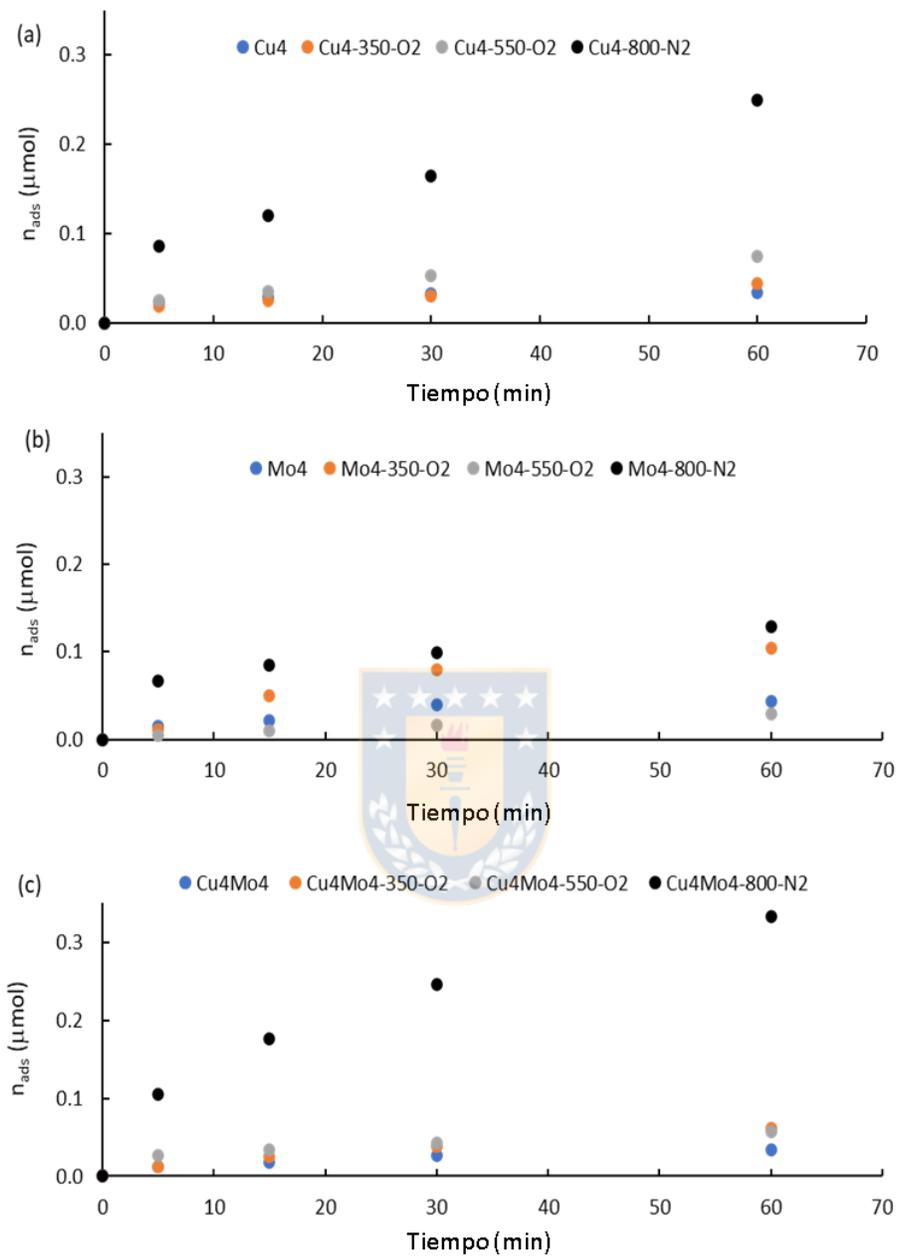


Figura 19. Cinética de adsorción de Y5 en la oscuridad sobre los fotocatalizadores de las series: a) Cu; b) Mo; c) CuMo.

Debido al bajo número de puntos experimentales tomados para los ensayos cinéticos, no fue posible realizar un análisis riguroso de la tasa de adsorción. No obstante, se pueden mencionar algunas características interesantes a efectos comparativos sobre la serie de catalizadores estudiados. Del análisis de los factores lineales cuadráticos se puede inferir que la adsorción de Y5 tiene lugar siguiendo mecanismos mixtos de fisorción y quimisorción.

Por ejemplo, el promedio de los factores de regresión para la cinética de adsorción de pseudo primer orden (R_{k1}) y pseudo segundo orden (R_{k2}) en catalizadores basados en Cu fue de $0,935 \pm 0,035$ y $0,976 \pm 0,005$, respectivamente. Está claro que R_{k2} muestra una desviación muy baja de casi 0,5 % contra 3,7 % para R_{k1} , lo que es indicativo de que la quimisorción es el principal mecanismo de adsorción de Y5 en catalizadores basados en Cu [13,14]. Esta tendencia fue similar en los catalizadores basados en CuMo, para los cuales el promedio de los factores de regresión para R_{k1} y R_{k2} fueron de $0,964 \pm 0,045$ y $0,982 \pm 0,012$, respectivamente. Estos valores corresponden a desviaciones de 4,7 % y 1,2 % para R_{k1} y R_{k2} , lo que sugiere que la adsorción de Y5 es principalmente mediante quimisorción.

Por otro lado, los catalizadores basados en Mo mostraron factores de regresión promedio para R_{k1} y R_{k2} de $0,941 \pm 0,067$ y $0,962 \pm 0,030$, respectivamente. Estos valores representan desviaciones de 7,1 % y 3,1 %, lo que sugiere que tanto la fisorción como la quimisorción tienen lugar en catalizadores basados en Mo. Según un mecanismo de adsorción mixto, el colorante quedaría retenido tanto en los poros como en los sitios activos específicos de los diferentes óxidos metálicos presentes en los catalizadores, como además se evidencia por XRD.

En resumen, los valores de R_{k2} son más altos para las series basadas en Cu y CuMo, lo que indica que en estos materiales se favorece un mecanismo de quimisorción, mientras que los catalizadores

que contienen Mo parecen estar modulados tanto por fisiorción como por quimisorción. Los valores de k_1 son similares a los reportados en la literatura para la remoción del colorante Y5 con adsorbentes de alta área superficial [18-20]

Tabla 10. Resumen de parámetros cinéticos de adsorción en la oscuridad de Y5.

Muestra	n_{ads}^a (μmol)	k_1 (min^{-1}) ^b	R^2_{k1} ^c	k_2 ($\mu\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$) ^d	R^2_{k2} ^e	k_p ($\mu\text{mol} \text{min}^{-1/2}$) ^f	R^2_{kp} ^g	C (μmol) ^h
Cu4	0.034	0.097	0.945	9.80	0.973	0.002	0.918	0.021
Cu4-350-O ₂	0.044	0.035	0.886	1.62	0.973	0.005	0.984	0.007
Cu4-550-O ₂	0.075	0.037	0.969	0.99	0.975	0.009	0.991	0.002
Cu4-800-N ₂	0.250	0.033	0.941	0.25	0.984	0.030	0.982	0.011
Mo4	0.044	0.080	0.929	1.34	0.930	0.006	0.896	0.003
Mo4-350-O ₂	0.104	0.050	0.992	1.06	0.949	0.017	0.966	-0.020
Mo4-550-O ₂	0.030	0.025	0.993	1.28	0.999	0.005	0.973	-0.007
Mo4-800-N ₂	0.129	0.043	0.850	0.80	0.969	0.011	0.993	0.042
Cu4Mo4	0.035	0.047	0.980	3.21	0.969	0.004	0.995	0.003
Cu4Mo4-350-O ₂	0.062	0.031	0.994	0.84	0.997	0.009	0.994	-0.010
Cu4Mo4-550-O ₂	0.057	0.041	0.898	1.63	0.975	0.006	0.991	0.013
Cu4Mo4-800-N ₂	0.332	0.043	0.985	0.28	0.986	0.041	0.999	0.016

^a Cantidad de colorante Y5 adsorbida después de 1 hora en condiciones de oscuridad a partir de una concentración inicial de $C_0 = 9,36 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$.

^b k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden

^c R^2_{k1} es el factor lineal cuadrático para k_1 .

^d k_2 es la constante de velocidad de pseudosegundo orden.

^e R^2_{k2} es el factor lineal cuadrático para k_2 .

^f k_p es la constante de tasa de IPD.

^g R^2_{kp} es el factor lineal cuadrático para el k_p .

^h C es la constante de espesor de la capa límite para el modelo IPD.

Por otro lado, los valores de k_p correspondientes a la constante cinética de difusión intraparticular son notablemente más altos para las muestras pirolizadas en comparación con los otros catalizadores de la serie. Los valores bajos (negativos en algunos casos) de la constante C indican una alta resistencia a la transferencia de masa desde la solución a la superficie de los catalizadores [1]. Este hecho sugiere que la difusión intraparticular sería el paso limitante en el proceso de adsorción (**Tabla 10**).

2.2. Fotodegradación de Tartrazina

Antes de los ensayos fotocatalíticos, se evaluó la degradación por fotólisis directa del colorante bajo las mismas condiciones de irradiación solar artificial (**Figura S10a**); los datos mostraron una baja conversión cercana al 9% después de 5 horas de irradiación bajo luz solar en las mismas condiciones experimentales. La **Figura 20a** muestra la cinética de la fotodegradación del colorante Y5 sobre la serie de catalizadores a base de Cu. Los datos cinéticos de los catalizadores parecen seguir un mecanismo de velocidad de reacción de primer orden; los parámetros de ajuste correspondientes se muestran en la **Tabla 11**. Es importante mencionar que se seleccionó 120 minutos para la estimación de la constante de velocidad aparente de primer orden (k_{app}), ya que se puede ver que este tiempo corresponde a la mitad de la degradación de Y5 observada después de 360 minutos de las pruebas fotocatalíticas.

Para la fotólisis directa, la constante de la velocidad aparente de degradación obtenida fue de $0,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; (**Figura S10b**) el valor concuerda con lo informado por otros autores [21]. Los catalizadores basados en Mo y CuMo mostraron una actividad fotocatalítica mucho menor que la serie basada en Cu. Además, los catalizadores sufrieron de una alta falta de reproducibilidad en los resultados, principalmente bajo irradiación, probablemente atribuida a la aparición de picos adicionales en los espectros UV-vis de las soluciones, que interfieren con la detección del colorante Y5 por métodos espectroscópicos. Estos picos se han asignado a estados de oxidación metaestables como Mo^{+3} y Mo^{+5} en solución [22,23], lo que concuerda con las diferentes especies de Mo identificadas por XRD (**Figura 17, Tabla 9**). Esto también sugiere una fuerte lixiviación de los catalizadores basados en Mo y CuMo que se discutirá más adelante.

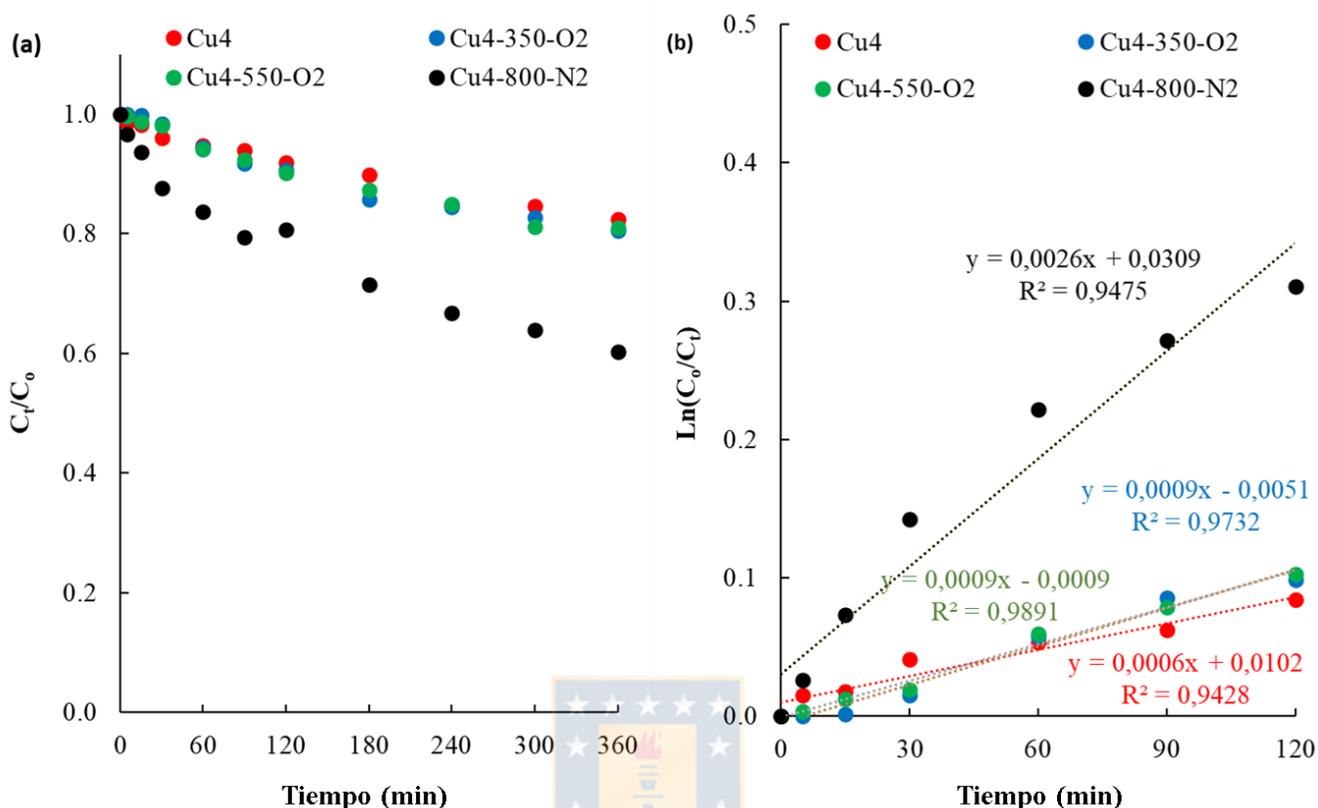


Figura 20. a) Cinética de fotodegradación del colorante Y5 bajo degradación solar artificial sobre la serie de catalizadores a base de Cu; b) Regresión lineal de los datos cinéticos.

La fotodegradación del colorante Y5 en la muestra Cu4 y después de la calcinación fue bastante baja, con conversiones entre 16-19%, ligeramente superior a la fotólisis directa. Por otro lado, el fotocatalizador Cu4-800-N2 alcanzó un rendimiento de degradación mayor, con una conversión cercana al 40 % después de 6 horas de irradiación. En base a la modesta conversión, no se realizaron medidas adicionales sobre el contenido orgánico total para evaluar la mineralización del colorante. La constante de velocidad aparente de primer orden de la muestra pirolizada fue de $2,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, similar a los valores informados por otros grupos para este colorante [21,24].

Sin embargo, cabe señalar que la carga del catalizador es menor que la informada por otros estudios [21,24], por lo que se puede inferir que la actividad catalítica para la muestra Cu4-800-N2 se encuentra entre los valores más altos reportados para la degradación fotocatalítica de Y5 o colorantes azoicos [20,25].

Aun así, la actividad fotocatalítica de los catalizadores basados en Cu presentes es claramente más baja en comparación a la observada para TiO₂-P25 (**Figura S10c**). En términos de la constante de velocidad aparente de primer orden (**Figura S10d**), TiO₂-P25 es casi 40 veces más eficiente que Cu4-800-N2. Sin embargo, debe mencionarse que dicha comparación no es completamente proporcional, debido a las características absorción de TiO₂ notablemente superiores en comparación con los catalizadores basados en Cu preparados, ya que este último solo está compuesto por aprox. 80% de fase activa de Cu y la capacidad de adsorción en la oscuridad de TiO₂ es notoriamente mayor (aprox. 4 veces mayor, **Tabla 11**).

Otros estudios de la literatura han informado diferentes valores de conversión de tartrazina en el catalizador P25. Por ejemplo, Souza y colaboradores [21] reportaron sobre la degradación del tinte bajo luz ultravioleta empleando TiO₂-P25 en condiciones variadas de temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo, obteniendo constantes de velocidad aparente de primer orden (k_{app}) que varían desde $10,03 - 22,77 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ con una carga de catalizador de $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Para un k_{app} medio de aproximadamente $16,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, la fotoactividad de P25 fue cercana a $0,08 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; este valor es ligeramente inferior al obtenido en la muestra Cu4-800-N2 (aprox. $0,09 \text{ min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) obtenida en este estudio usando luz solar artificial.

Los datos de la **Tabla 11** indican que los valores de fotoconversión más altos se obtienen para los catalizadores que muestran una mayor capacidad de adsorción en la oscuridad, lo que indica que la

afinidad del colorante hacia la superficie de los catalizadores es un parámetro importante. Esto es más evidente en el caso de la muestra Cu4-800-N2 que tiene un área superficial mayor (**Tabla 8**). En la serie calcinada, dada su baja porosidad, la conversión se puede atribuir a la naturaleza de las especies químicas en los catalizadores.

Tabla 11. Resumen de los resultados cinéticos de la fotodegradación Y5 en fotocatalizadores a base de Cu bajo irradiación solar.

Muestra	$n_{\text{ads}}^{\text{a}}$ (μmol)	$k_{\text{app}} \times 10^{-3}$ (min^{-1}) ^b	Rk_{app} ^c	$\Phi_{\text{rel-DP}}$ ^d (a.u)	$\Phi_{\text{rel-Cu4}}$ ^e (a.u)	$Y5_{\text{conv-6h}}$ ^f (%)
Fotólisis Directa (DP)	--	0.5	0.968	1.0	0.8	9
TiO ₂ -P25	0.960	111	0.950	222	185	100 (1h)
Cu4	0.034	0.6	0.943	1.2	1.0	16
Cu4-350-O ₂	0.044	0.9	0.973	1.8	1.5	19
Cu4-550-O ₂	0.075	0.9	0.989	1.8	1.5	19
Cu4-800-N ₂	0.250	2.6	0.948	5.2	4.3	40

^a Cantidad de Y5 adsorbida después de 60 min de adsorción en la oscuridad.
^b Constante de velocidad aparente de primer orden.
^c Factor de regresión lineal.
^d Actividad fotocatalítica relativa a la fotólisis directa definida como $k_{\text{app-i}}/k_{\text{app-DP}}$
^e Actividad fotocatalítica relativa al catalizador Cu4, definida como $k_{\text{app-i}}/k_{\text{app-Cu4}}$
^f Conversión después de 6 h de irradiación.

Al respecto, los patrones de XRD (**Figura 17**) mostraron que el CuO oxidado es la fase predominante en las muestras calcinadas, a diferencia de la pirolítica donde también se han identificado nanopartículas de Cu elemental, Cu₂O y CuO. Por lo tanto, los sitios basados en CuO serían los responsables de la mayor absorción del colorante en las muestras calcinadas y, por ende, de la ligera mejora en la eficiencia de fotodegradación, en comparación con Cu4. Esto es de alguna manera esperado ya que Y5 es un colorante azoico con sitios básicos de Lewis, que pueden unirse químicamente a sitios de Cu (II) en CuO.

Por otro lado, el rendimiento de degradación fotocatalítica de los catalizadores basados en Mo se recopila en la **Figura 21**. Los catalizadores basados en Mo y CuMo mostraron una actividad

fotocatalítica mucho menor que los catalizadores basados en Cu. Además, la reproducibilidad en el de los resultados fue bastante baja, principalmente para los ensayos bajo irradiación. Los datos cinéticos de la degradación de Y5 para catalizadores basados en Mo muestran una gran dispersión de puntos como se puede notar según los coeficientes de regresión, lo cuales están lejos de la unidad.

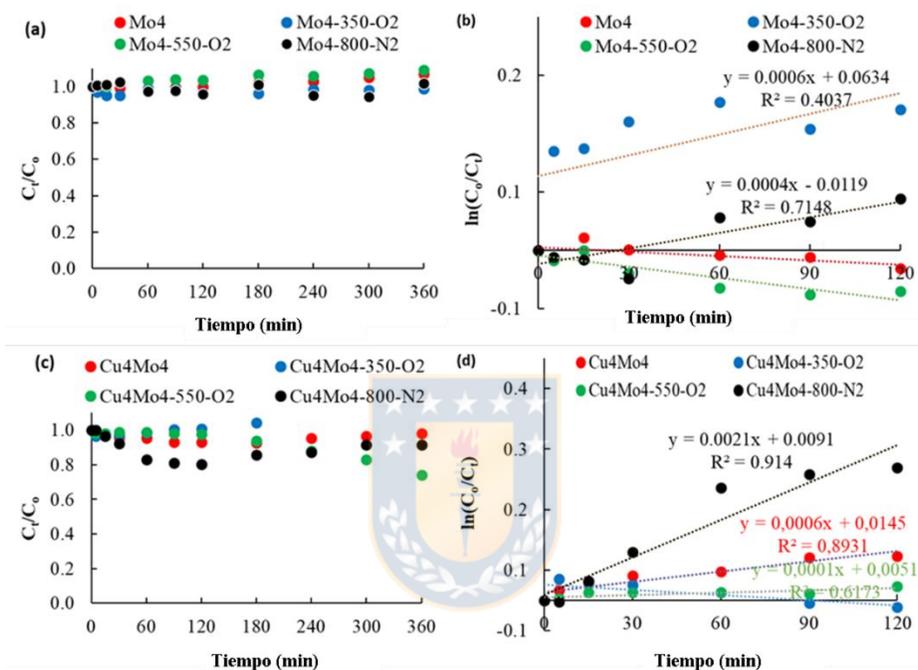


Figura 21. (a,c) Curvas de disminución de la concentración de la fotodegradación de Y5 sobre fotocatalizadores de Mo y CuMo; (b, d) Regresiones lineales de los datos cinéticos de la Figura 21a y la Figura 21c.

Como resultado, los valores negativos de k_{app} muestran un ajuste deficiente de los datos experimentales, lo cual no es consistente. Este comportamiento se explica por la interferencia en el análisis de los espectros UV derivado por la aparición de algunos picos asociados a la liberación de especies de Mo en la solución debido a la lixiviación de los catalizadores. En resumen, se puede inferir

que la lixiviación de molibdeno tiene un efecto perjudicial notable sobre la fotodegradación del amarillo 5.

3. Estudios de lixiviación de los fotocatalizadores

Para una comprensión más profunda del efecto de lixiviación de los fotocatalizadores, se realizó un análisis semicuantitativo de los iones de cobre y molibdeno en solución para los fotocatalizadores. En la **Tabla 12** se muestra un resumen con los valores nominales de Cu y Mo, correspondientes a la composición inicial de los catalizadores, y los resultados del análisis semicuantitativo tras los ensayos de lixiviación. Como se ve, el grado de lixiviación del cobre en todos los catalizadores fue bastante bajo, con iones de cobre detectados en el rango de 0-5 mg·L⁻¹.

Por otro lado, para la mayoría de los catalizadores basados en Mo, se detectaron altas cantidades de iones Mo en solución después de 5 horas de irradiación, lo que demuestra la alta inestabilidad de estos catalizadores y que los materiales basados en Mo preparados por síntesis solvotérmica no son eficientes para reacciones fotocatalíticas en fase acuosa. La misma tendencia se observó para los catalizadores bimetálicos con bajas concentraciones de Cu y altas cantidades de iones Mo detectados en solución.

Es importante mencionar que la evaluación de los efectos de lixiviación de los fotocatalizadores a base de Mo se ha omitido en gran medida en la literatura que informa sobre su aplicación fotocatalítica [27-31]. Por lo tanto, estos resultados indican que es necesario encontrar nuevos métodos para la estabilización de catalizadores basados en Mo para su uso en fase acuosa bajo irradiación, para evitar la lixiviación de la fase metálica.

Tabla 12. Resumen del análisis de lixiviación semicuantitativo de catalizadores a base de Cu y Mo.

Catalizador	Carga de catalizador (mg L ⁻¹)	Cu Nominal (mg L ⁻¹)	Cu lixiviado (mg L ⁻¹)	Mo Nominal (mg L ⁻¹)	Mo lixiviado (mg L ⁻¹)
Cu4	48.2	21.8 a	< 5	0	0
Cu4-350-O2	50.3	45.8	< 5	0	0
Cu4-550-O2	50.2	49.1	0	0	0
Cu4-800-N2	53.1	41.5	< 5	0	0
Mo4	53.4	0	0	39.6 a	> 30
Mo4-350-O2	52.4	0	0	49.8	> 50
Mo4-550-O2	54.6	0	0	53.9	> 20
Mo4-800-N2	51.5	0	0	47.0	> 5
Cu4Mo4	51.7	16.3 ^a	< 10	26.8	> 20
Cu4Mo4-350-O2	53.8	25.4	< 10	26.5	> 20
Cu4Mo4-550-O2	51.8	25.6	< 5	25.8	> 20
Cu4Mo4-800-N2	49.6	21.8	< 10	25.4	> 20

^a La baja concentración de Cu y Mo en estas muestras se debe al alto contenido de carbono en las muestras precursoras, como se mencionó anteriormente (**Tabla S2**).

La **Figura 22** muestra la evolución de los espectros UV-vis de los fotocatalizadores a base de Mo expuestos a la radiación solar en función del tiempo (en ausencia del colorante). Se observa un aumento en la absorbancia a 208 nm en los espectros UV-vis con el tiempo de irradiación, lo que demuestra la lixiviación de las especies de Mo, tanto para las series de molibdeno como en la bimetálica.

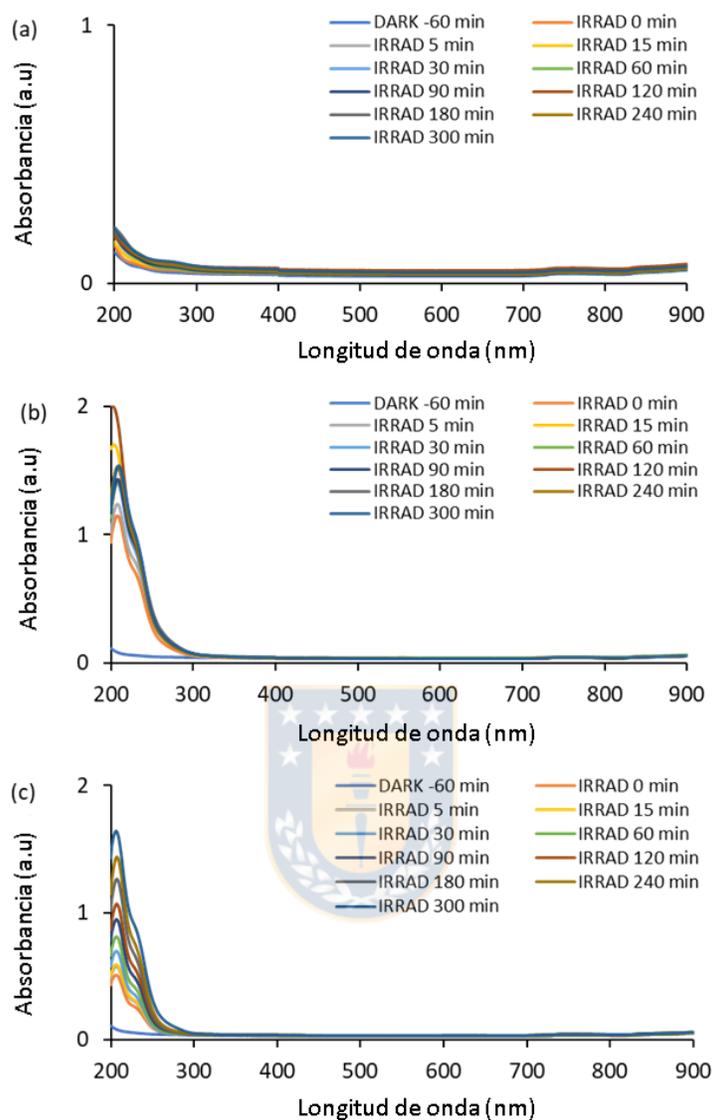


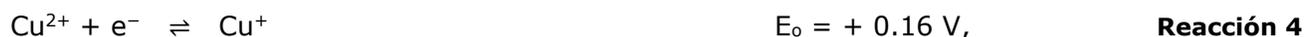
Figura 22. Lixiviación de los catalizadores precursores detectados a partir de los espectros UV-vis en función del tiempo bajo irradiación (a) Cu₄; (b) Mo₄; (c) Cu₄Mo₄.

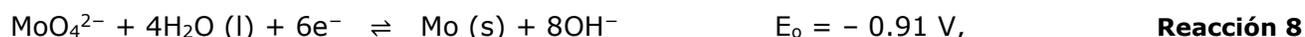
Dados los resultados de estas pruebas iniciales, se llevaron a cabo más ensayos de lixiviación tanto en condiciones de oscuridad como de irradiación. La cuantificación de Cu y Mo lixiviados se realizó utilizando las curvas de calibración incluidas en la **Figura S11**. La **Figura 13** muestra la cinética de lixiviación de Cu y Mo bajo irradiación, mientras que la **Tabla 13** compila la cuantificación de la

cantidad de cada ion lixiviado después de 1 hora en la oscuridad y de 5 horas de irradiación. Está claro que la lixiviación de iones de cobre en las condiciones experimentales es insignificante para todos los catalizadores a base de Cu, tanto en la oscuridad como después de la irradiación.

En general, la mayoría de los catalizadores a base de Cu mostraron una lixiviación inferior al 1% en peso con valores máximos de alrededor de 0,4 y 1,0% en peso para Cu₄ y Cu₄Mo₄-350-O₂, respectivamente, después de 5 horas de irradiación. Es posible atribuir la alta estabilidad de las fases cristalinas basadas en Cu predominantes en las muestras calcinadas (por ejemplo, CuO) y reducidas (por ejemplo, Cu, Cu₂O) al efecto protector de la matriz de carbono [32]; esto también está respaldado por la lixiviación ligeramente mayor (aunque insignificante) de las muestras después de la calcinación (con un contenido de carbono más bajo). Por lo tanto, la estabilidad química mostrada por los catalizadores que contienen Cu concuerda con la estabilidad térmica debido a las fuertes fuerzas de cohesión entre las especies de carbono y Cu discutidas anteriormente.

Una mejor cohesión entre las especies de Cu y la capa protectora de carbono puede deberse a un papel oxidativo más fuerte de las especies de cobre iónico [33] en comparación con las especies de molibdeno iónico [34] según las **Reacciones 3 - 8**.





Es evidente a partir de los valores del potencial de reducción estándar que las especies de Cu pueden reducirse con átomos de carbono debido al alto potencial reductor de los materiales de carbono, como se informó anteriormente para la reducción de óxidos metálicos con carbonos nanoporosos mediante tratamiento térmico bajo un flujo de gas inerte [35,36]. Por lo tanto, una interacción entre el cobre con los depósitos de carbono conduce preferentemente a la formación de especies reducidas de Cu, como se observa en los patrones XRD discutidos previamente (**Figura 17**). También se puede atribuir a la diferente electronegatividad de ambos metales (1,9 para Cu; 2,16 para Mo y 2,55 para C), lo que favorecería el intercambio de electrones entre Cu/C, sobre Mo/C.

Como ejemplo, la muestra Cu4Mo4-350-O2 presentó una mayor lixiviación de cobre que la muestra Cu4Mo4, que tiene un contenido de carbono 5 veces mayor (**Tabla S2**). Por el contrario, todas las muestras que contenían Mo monometálico mostraron un efecto de lixiviación muy pronunciado después de 1 hora en la oscuridad y de 5 horas de irradiación; el efecto fue mucho más notable tras la irradiación. Se puede notar que la lixiviación de los iones Mo ya fue bastante alta (10-69% en peso) después de la adsorción en la oscuridad. La calcinación a 550°C y el tratamiento de pirólisis introdujeron cierta estabilidad en la serie Mo, ya que estos catalizadores presentaron un comportamiento de lixiviación ligeramente inferior.

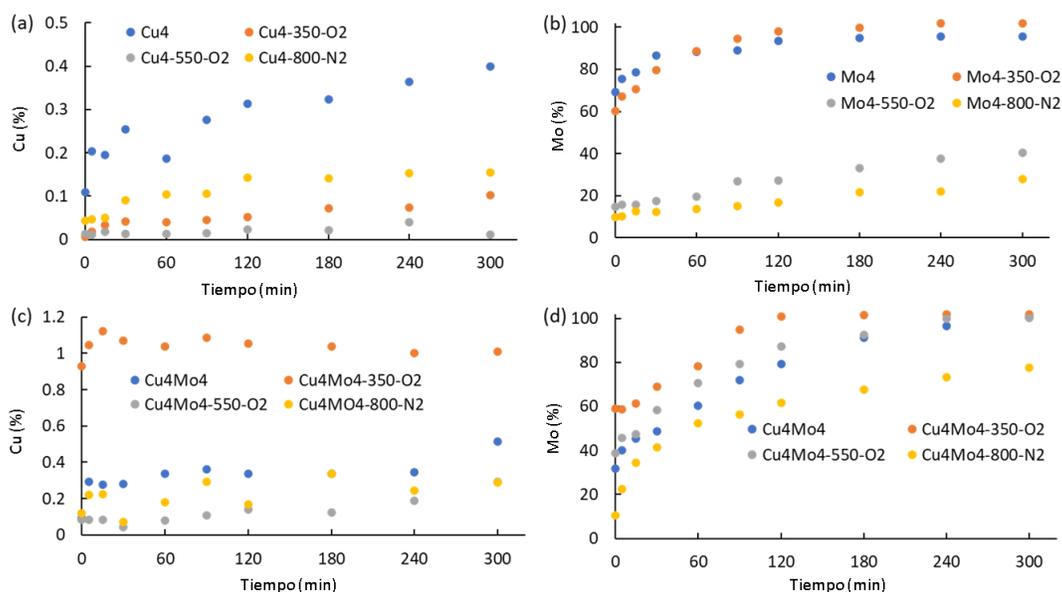


Figura 23. Cinética de lixiviación de Cu y Mo de catalizadores bajo irradiación solar artificial para las series de (a) Cu; (b) Mo; (c) Cu en serie CuMo; (d) Mo en serie CuMo.

Tabla 13. Resumen de los resultados de la cinética de Cu y Mo detectados en condiciones de oscuridad e irradiación en relación con los contenidos nominales de los elementos enumerados en la Tabla 11.

Catalizador	Lixiviación de Cu en 1h de oscuridad (%peso) ^a	Lixiviación de Cu en 5h de irradiación (%peso) ^a	Lixiviación de Mo en 1h de oscuridad (% peso) ^a	Lixiviación de Mo en 5h de irradiación (% peso) ^a
Cu4	0.1	0.4	0	0
Cu4-350-O ₂	< 0.1	0.1	0	0
Cu4-550-O ₂	< 0.1	< 0.1	0	0
Cu4-800-N ₂	< 0.1	0.2	0	0
Mo4	0	0	69	95
Mo4-350-O ₂	0	0	60	100
Mo4-550-O ₂	0	0	15	40
Mo4-800-N ₂	0	0	10	28
Cu4Mo4	0.1	0.5	32	100
Cu4Mo4-350-O ₂	0.9	1.0	59	100
Cu4Mo4-550-O ₂	0.1	0.3	39	100
Cu4Mo4-800-N ₂	0.1	0.3	10	78

^a Los valores porcentuales se estiman en términos de los valores nominales de Cu y Mo en la **Tabla 11**.

Así también, el precursor de Mo4 mostró aproximadamente un contenido de carbono 3 veces mayor que Mo4-800-N2; este último mostró una mejor estabilidad en la prueba de lixiviación, lo que sugiere que no todas las fases cristalinas que contienen Mo estarían incrustadas dentro de los depósitos de carbono. La mayor estabilidad de Mo4 podría estar relacionada con la formación de fases reducidas como MoO₂ como se discutió anteriormente (**Figura 17**). Finalmente, está claro a partir de los datos de la **Tabla 13** que la lixiviación de Mo es más pronunciada en la serie bimetálica CuMo, ya que el grado de lixiviación después de 5 horas de irradiación alcanzó el 100 %, con excepción de la muestra pirolizada (aprox. 78 % en peso), donde predominan las fases reducidas de Mo y las formas intermetálicas de Cu-Mo, lo que mejora la estabilidad bajo la irradiación.

4. Pruebas de especies reactivas y propuesta de mecanismo de reacción

Con respecto a la estabilidad, los catalizadores a base de Cu han demostrado ser estables con una lixiviación insignificante de la especie de cobre (a diferencia de los materiales a base de Mo), que se atribuye a las capas protectoras de carbono amorfo como se discutió anteriormente. Sin embargo, el catalizador de mejor desempeño, es decir, la muestra Cu4-800-N2, mostró una fotoactividad modesta (**Figura 20a y Tabla 11**), lo que implica que una degradación completa del colorante requeriría al menos 15 horas continuas de irradiación. En base a esta actividad, las pruebas de reutilización de los fotocatalizadores no son de interés en esta etapa, ya que deberían concentrarse más experimentos para mejorar su actividad catalítica.

Por otro lado, con el objetivo de comprender mejor el mecanismo de degradación fotocatalítica del colorante estudiado, se realizaron pruebas catalíticas adicionales en presencia de captadores de radicales para la muestra Cu4-800-N2, con el fin de evaluar el papel de las diferentes especies reactivas de oxígeno. Los experimentos se realizaron mediante la adición de benzoquinona (BQ) y

alcohol isopropílico (IPA), como captadores del radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) y del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), respectivamente. La **Figura 24** muestra que la adición de IPA tiene una influencia notable sobre la degradación fotocatalítica del amarillo 5. De hecho, la cinética de desaparición de Y5 en presencia de IPA fue prácticamente insignificante, con solo aprox. 4% de conversión del colorante, en comparación con el 40% en ausencia del captador.

Por el contrario, la presencia de BQ tuvo una pequeña influencia en la cinética de degradación de Y5, con una ligera disminución en la conversión del 32%. Por lo tanto, se puede concluir que la cinética de la fotodegradación de Y5 se inhibe notablemente en presencia de IPA, que es un captador de $\bullet\text{OH}$. En consecuencia, se puede proponer que, en las presentes condiciones experimentales, la fotodegradación de Y5 ocurre principalmente por el ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$, como se discute más profundamente a continuación.

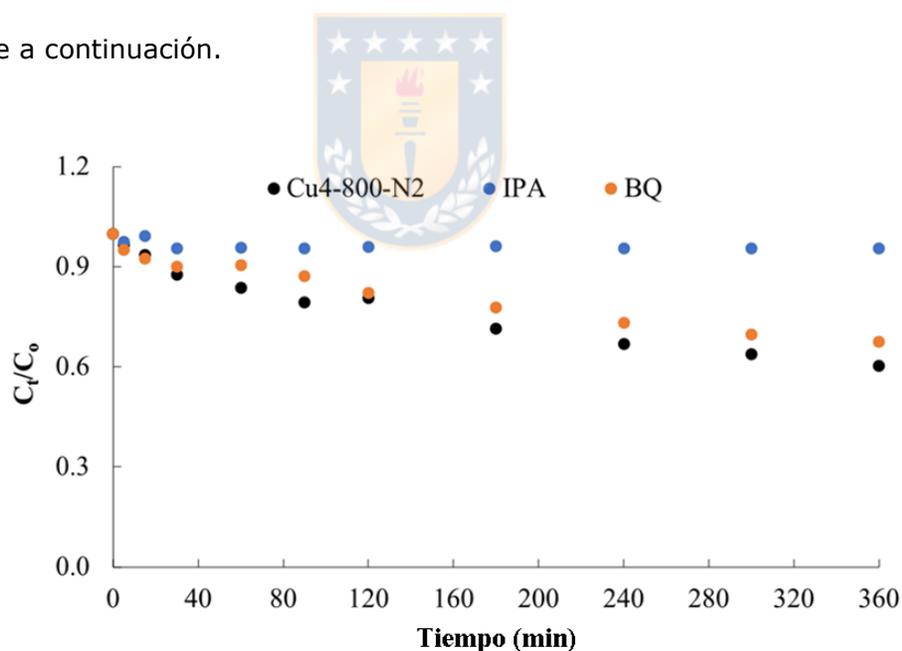


Figura 24. Curvas de degradación de la concentración de Y5 sobre Cu4-800-N2 en ausencia y presencia de IPA y BQ.

La **Figura 25** muestra dos vías diferentes propuestas para la degradación de Y5 según lo informado por la literatura [37-39]. La primera vía procede a través de la ruptura del enlace C-N (**Figura 25b**) debido al ataque tanto del radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) como del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), para formar las estructuras (3) y (4) que pueden sufrir una sucesiva ataque de $\bullet\text{OH}$ para formar las estructuras (5) y (6) y N_2 molecular.

La segunda posibilidad es la ruptura del enlace azo $\text{N}=\text{N}$ por el ataque de $\bullet\text{OH}$ (**Figura 25c**) para formar las estructuras (7) y (8) de acuerdo con Ali y colaboradores [38]. Además, según Popadić y colaboradores [37], la degradación fotocatalítica de la tartrazina sigue diferentes vías en función del pH de la solución; a $\text{pH} = 6$, el mecanismo dominante sigue una ruta que incluye el ataque del radical $\bullet\text{OH}$, lo que sugiere que la existencia de un átomo de hidrógeno unido a un grupo diazo es un requisito previo esencial para la ruptura del radical diazo.

En el presente estudio, la tartrazina está en equilibrio con la forma protonada (pH de la solución aprox. 5) como muestran las estructuras (1) y (2) de la **Figura 25a**. Además, las pruebas en presencia del captador de radicales confirmaron el importante impacto de la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ en la muestra Cu4-800-N2 (**Figura 24**), por lo que se espera que la degradación de la forma protonada de tartrazina siga la ruta de la ruptura del enlace azo $\text{N}=\text{N}$.

En consecuencia, la **Figura 25d** muestra un mecanismo propuesto detallado que incluye el ataque sucesivo del radical $\bullet\text{OH}$. Este mecanismo concuerda con los estudios teóricos de la teoría funcional de la densidad reportados por Mendoza-Huizar [39] quien reportó que, si un ataque nucleofílico es considerado como ataque inicial, es necesario un segundo ataque electrofílico o por radicales libres basados en S, tal como $\bullet\text{O}_2^-$, para romper el enlace $\text{N}=\text{N}$. Sin embargo, la formación de radicales libres basados en S se promueve a pH básico de la solución [37], además las pruebas evidenciadas

en la **Figura 24** mostraron que la formación de $\bullet\text{O}_2^-$ es insignificante en este caso. Por lo tanto, se confirma que el mecanismo dominante para la degradación de la tartrazina en el catalizador Cu4-800-N2 implica ataques sucesivos del radical $\bullet\text{OH}$.

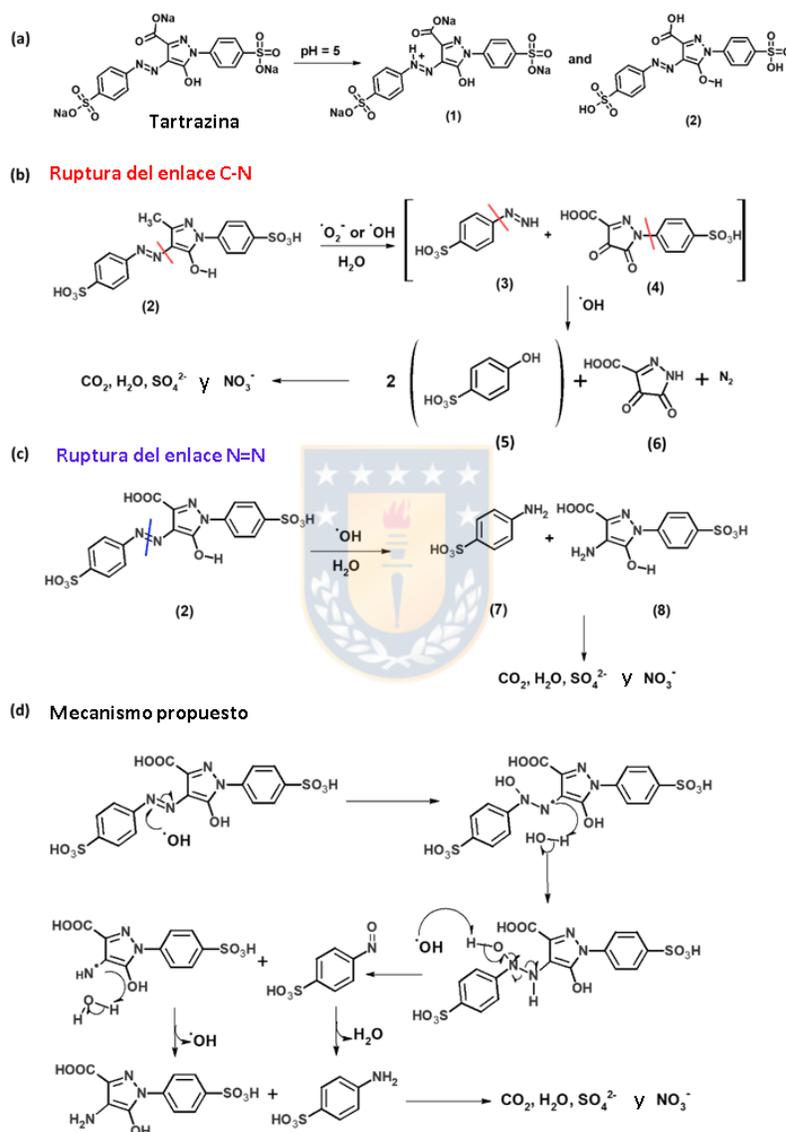


Figura 25. Mecanismo propuesto para la degradación Y5. (a): especies de tartrazina en solución a pH = 5. (b) ruptura del enlace C-N. (c) ruptura del enlace azoico N=N. (d) Mecanismo propuesto.

En resumen, hasta ahora se ha presentado un estudio detallado sobre la lixiviación de Mo en la oscuridad y bajo irradiación UV-vis que muestra que, los presentes fotocatalizadores a base de Mo están totalmente lixiviados en fases acuosas después de 6 horas de irradiación UV-vis. Los resultados se correlacionaron con la notable pérdida de sitios de adsorción y fotoactividad de los catalizadores en presencia de Mo. Por el contrario, los fotocatalizadores a base de Cu se protegieron eficientemente de la lixiviación mediante la presencia de carbono amorfo en forma de esferas, lo que condujo a una alta estabilidad de las fases reducidas de cobre. Además, a pesar de que la actividad de los presentes fotocatalizadores basados en Cu es bastante modesta, la metodología de dos pasos ha permitido obtener materiales con sitios activos bien diferenciados confirmados por análisis EDS y XRD. Esto es de gran importancia para la selección del catalizador para reacciones redox específicas.

El fotocatalizador Cu4-800-N2 fue seleccionado en base a su actividad fotocatalítica para continuar los estudios de degradación de la tartrazina, así como por su alta estabilidad química y casi nula la lixiviación de las especies fotoactivas de cobre. Los detalles sobre la síntesis y la caracterización han sido descritos [40]. A continuación, se resumen algunas partes de la caracterización descrita anteriormente para la interpretación de la actividad fotocatalítica de Cu4-800-N2 que prosigue en los siguientes ítems.

En general, el catalizador Cu4-800-N2 preparado (ver la caracterización completa en las **Tabla 7-9** y la **Tabla S1** y **S2** del **Anexo**, además de las **Figuras 14-18** y las **Figuras S1, S4, S5 y S12** del **Anexo**) está compuesto por aproximadamente un 20% en peso de carbono y 80% en peso de materia inorgánica, con partículas de morfología esférica. Los patrones XRD mostraron que el catalizador está compuesto por fases cristalinas de Cu, CuO y Cu₂O y un tamaño promedio de los cristales de 38, 19 y 23 nm, respectivamente, así como de carbono amorfo. La espectroscopia de reflectancia difusa reveló una marcada disminución de la reflectancia por encima de 600 nm atribuida

al borde de absorción de la banda de Cu_2O [41-43] y una inflexión a 575 nm asociada con la resonancia de plasmón superficial localizada del cobre elemental (**Figura 18**). Ambas fases cristalinas de óxido de cobre se consideran los sitios fotoactivos del catalizador Cu4-800-N2 sintetizado.

5. Estudios de adsorción de tartrazina bajo irradiación UV-vis simulada para Cu4-800-N2

Antes de realizar los ensayos fotocatalíticos, se investigó la afinidad de la tartrazina hacia la superficie del fotocatalizador Cu4-800-N2 mediante estudios de cinética de adsorción y de equilibrio a 20°C en condiciones de oscuridad, utilizando una carga de catalizador de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La cinética de adsorción (**Figura 26a**) seguida para diferentes concentraciones iniciales del colorante (aprox. entre 5 y 20 ppm) indicó que la adsorción es bastante rápida, alcanzando el equilibrio de adsorción en 60 minutos para las concentraciones más bajas del colorante. De igual manera, después de 120 minutos, también se lograron condiciones de equilibrio para las altas concentraciones con esta carga de catalizador.

Las isothermas de adsorción en equilibrio registradas después de 120 minutos (**Figura 26b**) mostraron una forma cóncava hacia la abscisa con una meseta incipiente a altas concentraciones de equilibrio, correspondiente a una isoterma tipo L según la clasificación de Giles [43]. Tales características de equilibrio indican que las condiciones de adsorción en estado estacionario no se logran completamente en el rango de las concentraciones de Y5 estudiadas, sino que se produce un llenado y saturación progresiva de los sitios de adsorción. La capacidad de adsorción máxima calculada obtenida del ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir fue de aproximadamente $2,3 \mu\text{mol}$. En base a esto, se puede inferir que se espera una baja densidad

superficial de Y5 tras la adsorción en el catalizador Cu4-800-N2, por lo que el fotocatalizador sería más eficiente a bajas concentraciones del tinte.

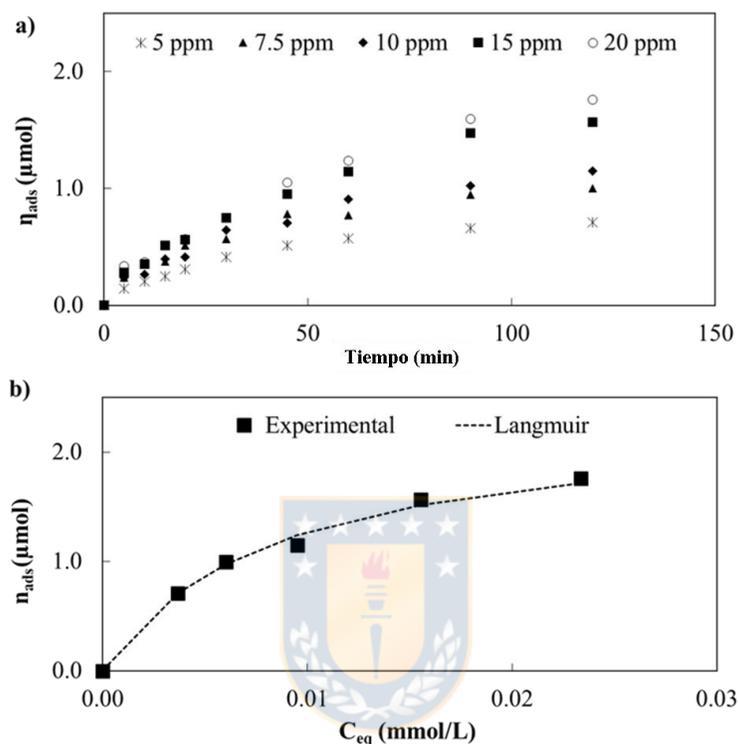


Figura 26. a) Cinética de adsorción de Y5 en condiciones de oscuridad; b) Isotherma de adsorción de equilibrio experimental (símbolos) y ajuste al modelo Langmuir (líneas).

6. Influencia de la carga de catalizador en la fotodegradación del colorante Y5

Para la optimización de la carga del catalizador, se ha seleccionado la concentración inicial de colorante más baja de 5 ppm para minimizar la posibilidad de saturar los sitios de adsorción en el catalizador Cu4-800-N2. Es importante señalar que, en estas condiciones, la degradación fotocatalítica del tinte Y5 en ausencia del catalizador fue insignificante (**Figura S13**) después de 5

horas de irradiación con el simulador solar. Por lo tanto, cualquier desaparición posterior del colorante en presencia del fotocatalizador puede atribuirse a una reacción fotocatalítica en fase heterogénea.

Como se indicó anteriormente en la metodología, antes de la irradiación de la solución se llevó a cabo un primer paso que permitió la adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador en la oscuridad durante aproximadamente 60 minutos. La **Figura 27a** muestra la cinética de la fotodegradación de Y5 en función del tiempo para las diferentes cargas de catalizador.

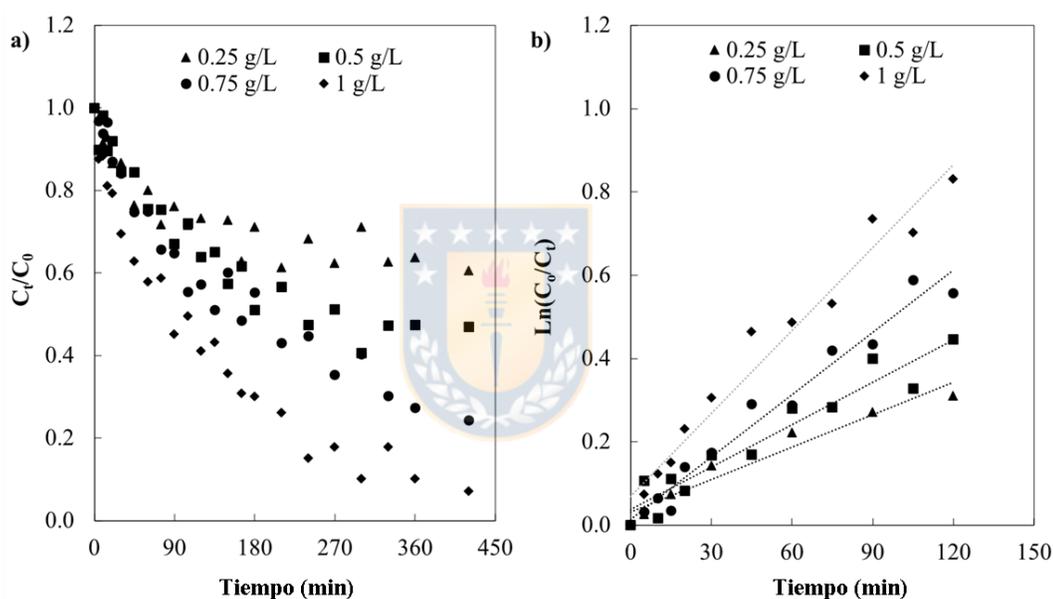


Figura 27. Influencia de la carga de Cu4-800-N2 sobre la actividad fotocatalítica a una concentración inicial constante de Y5 (5 ppm). a) Cinética de la fotodegradación Y5 bajo degradación solar artificial. b) Representación de pseudo primer orden y ajuste de regresión lineal de la Figura 27a.

En la **Tabla 14** se compila un resumen de los datos cinéticos correspondientes a la adsorción en la oscuridad y el rendimiento de fotodegradación del tinte en función de la carga del catalizador. Está claro a partir de la evolución de la cantidad de tartrazina degradada que cuanto mayor es la carga

del catalizador, mayor es la actividad fotocatalítica. Por ejemplo, se obtuvieron conversiones de 39% y 93% de Y5 después de 7 horas de irradiación para cargas de $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Este aumento de la fotoactividad debe estar asociado al aumento del número de sitios de adsorción con la carga.

Como se ve en la **Tabla 14**, la cantidad de colorante adsorbido disminuyó con la carga del catalizador, desde $10,9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ para la carga más baja ($0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) hasta $5,04 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ para la carga más alta del catalizador ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Sin embargo, la disminución no sigue una tendencia lineal, ya que la cantidad adsorbida a la carga más alta es aproximadamente 1,9 veces mayor que la de la carga más baja, a pesar de un aumento de 4 veces en la cantidad de catalizador. Esto está en concordancia con la saturación durante la adsorción mencionada anteriormente con cargas altas, que muy probablemente se puede atribuir a la baja área superficial del fotocatalizador (aprox. $90 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, **Tabla 8**).

Tabla 14. Parámetros cinéticos de adsorción y degradación de Y5 (5 ppm) en función de la carga de fotocatalizador.

Carga catalizador (g L^{-1})	η_{ads} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^a	$k_{\text{app}} \times 10^{-3}$ (min^{-1}) ^b	n_{deg} ^c (%)	R^2
0.25	10.9	2.59	39	0.948
0.50	6.08	3.40	53	0.922
0.75	5.76	4.98	76	0.970
1.0	5.04	6.63	93	0.966

^a Adsorción Y5 a los 60 min.

^b Constante de velocidad aparente de primer orden.

^c Conversión Y5 después de 420 min.

Sin embargo, la conversión del colorante luego de 7 horas de irradiación siguió una clara tendencia decreciente y monótona, esto puede ser indicativo de una saturación de los sitios de adsorción, muy probablemente por la fragmentación múltiple de las moléculas Y5 durante la reacción fotocatalítica, como se ha informado recientemente respecto al mecanismo propuesto [40].

A partir de los datos cinéticos de la reacción fotocatalítica (**Figura 27a**), se puede inferir que se sigue un mecanismo de velocidad de reacción de primer orden. Por lo tanto, las constantes de velocidad aparente de primer orden (k_{app}) se estimaron como el mejor parámetro cinético para comparar la fotoactividad (**Figura 27b**). La **Tabla 14** muestra que k_{app} aumentó con la carga del catalizador (por ejemplo, de $2,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ a $6,63 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para 0,25 y 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente). En otras palabras, una disminución de casi 2,2 veces en la capacidad de adsorción del sistema (impulsado por una mayor carga de catalizador) tuvo una influencia positiva en la fotoactividad, evidenciándose en un factor de k_{app} aproximadamente 2,6 veces mayor al incrementar la carga de catalizador. Con base en los datos obtenidos, se puede concluir que la carga óptima de catalizador fue de 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Sin embargo, una carga de catalizador tan alta no es adecuada para su aplicación en un fotoreactor CPC debido a problemas operativos relacionados con la deposición del catalizador y una alta dispersión de la luz [44]. Por lo tanto, se seleccionó una carga de fotocatalizador de 0,25 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ para los estudios posteriores de CPC.

7. Efecto de la variación en la concentración inicial de Y5

Utilizando una carga de catalizador nominal (1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), se investigó el impacto de la concentración inicial del colorante en el rango de 5-15 ppm. Es importante señalar que la fotólisis directa fue despreciable para todas las concentraciones iniciales estudiadas del tinte (**Figura S13**). La **Figura 28a** muestra la cinética de conversión de Y5 en función de la concentración inicial del colorante. En la **Tabla 15** se compila un resumen de los principales parámetros cinéticos correspondientes a la adsorción y fotodegradación de Y5 después de 7 horas de irradiación. Como se discutió anteriormente, se utilizó un mecanismo de velocidad de reacción de primer orden para ajustar los datos cinéticos experimentales.

Como se ve, la cantidad de tartrazina adsorbida aumentó de aprox. 5,04 a 11,1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ cuando la concentración inicial aumentó de 5 a 15 ppm, es decir, la cantidad adsorbida aumentó 2,3 veces para un aumento de 3 veces en la concentración inicial, lo que indica una saturación de los sitios de adsorción para las concentraciones más altas, como se mencionó anteriormente. De hecho, para una concentración inicial de 5 ppm, el catalizador adsorbe aprox. 54 % del colorante, mientras que la fracción adsorbida es de solo un 40 % para una concentración inicial de 15 ppm.

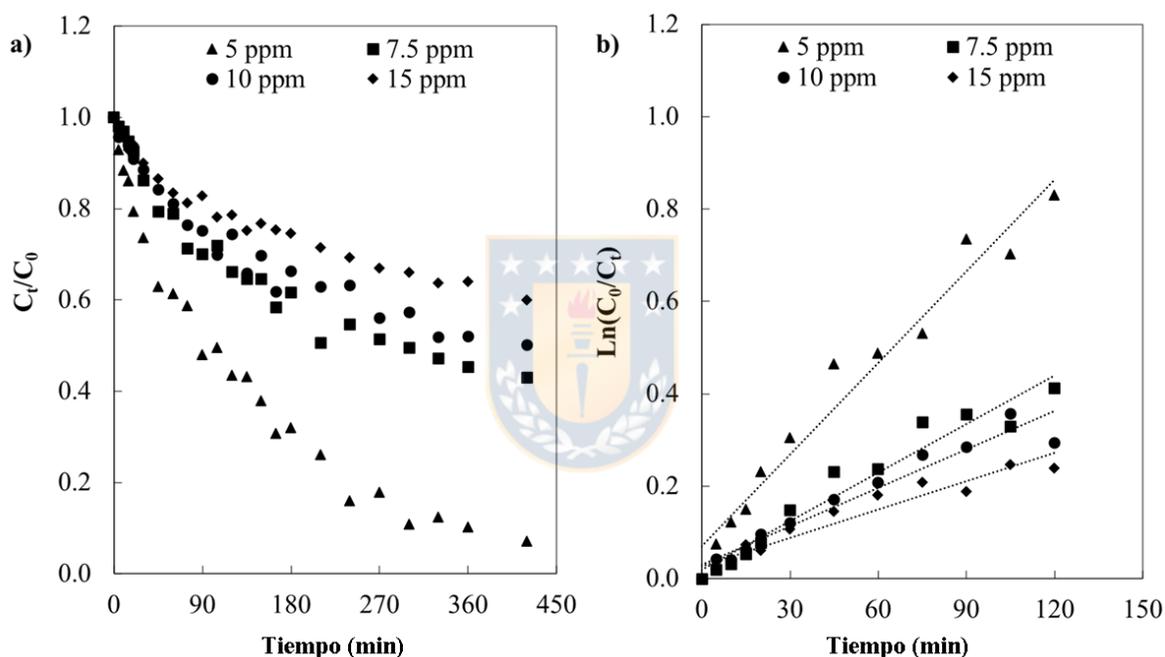


Figura 28. Influencia de la concentración inicial C_i de Y5 sobre la actividad fotocatalítica a una carga constante de catalizador ($1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). a) Cinética de fotodegradación bajo degradación solar artificial. b) Representación de pseudo primer orden y ajuste de regresión lineal de la Figura 28a.

Tabla 15. Parámetros cinéticos de adsorción y degradación de Y5 en función de la concentración inicial de Y5 a carga constante (1 g·L⁻¹).

Concentración inicial Y5 (ppm)	η_{ads} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^a	$k_{\text{app}} \times 10^{-3}$ (min^{-1}) ^b	n_{deg} ^c (%)	R ²
5	5.04	6.63	93	0.966
7.5	6.80	3.51	57	0.947
10	8.16	2.78	50	0.944
15	11.1	2.05	40	0.930

^a Adsorción Y5 a los 60 min.

^b Constante de velocidad aparente de primer orden.

^c Conversión Y5 después de 420 min.

En cuanto a la influencia de la concentración inicial de Y5 sobre la actividad fotocatalítica del catalizador Cu4-800-N2, se puede observar en la **Figura 28a** que la conversión del colorante después de 7 horas de irradiación es mayor para la menor concentración inicial. Es decir, la eficiencia de degradación disminuyó del 93% al 40% (**Tabla 15**), a medida que la concentración de Y5 aumentó de 5 a 15 ppm. Esto es algo esperado ya que la cantidad de colorante aumenta, pero el número de fotones es similar. Sin embargo, es interesante señalar que la constante de velocidad aparente de primer orden (k_{app}) también disminuyó 3 veces (**Tabla 15**) a medida que la concentración de Y5 incrementó de 5 a 15 ppm. Esto indica que la velocidad de degradación del colorante es más rápida a bajas concentraciones, a pesar de que el número de moléculas en la vecindad de los sitios catalíticos activos es menor. Tal comportamiento puede atribuirse a una degradación competitiva simultánea de los intermedios creados por la ruptura de molécula de tartrazina, como informó nuestro grupo en un trabajo preliminar [40]. Otros investigadores obtuvieron resultados similares [45] y sugirieron que a altas concentraciones iniciales de Y5, una disminución en el número de sitios activos puede afectar notablemente la producción de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y anión superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) reduciendo así la eficiencia de reacción. En resumen, estos estudios permitieron concluir que la actividad fotocatalítica del catalizador Cu4-800-N2 es mayor a una concentración inicial baja del colorante azoico.

8. Fotodegradación de Y5 en condiciones solares reales utilizando un fotoreactor CPC

Con base en lo mencionado en el **ítem 3** del **Capítulo 2** y considerando los requerimientos del fotoreactor CPC en conjunto a los resultados obtenidos en el laboratorio, se trabajó con una concentración inicial de 2 ppm de colorante Y5 y una carga de catalizador de $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; este último fue elegido para evitar problemas de deposición de partículas y una irradiación deficiente del catalizador bajo la luz solar natural debido a una gran contribución de la dispersión de la luz de las partículas del catalizador [44].

La **Figura 29a** muestra la cinética de degradación fotocatalítica de Y5 en el fotoreactor CPC a escala piloto en función del tiempo experimental [46]. La **Figura 29b** muestra la regresión lineal de los datos cinéticos de la **Figura 29a**. Los resultados se comparan con los obtenidos en las mismas condiciones experimentales (concentraciones de Y5 de 2 ppm y carga de catalizador de $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) empleando luz solar artificial (lámpara Xe) como fuente de irradiación.

Cabe mencionar que la fotólisis directa de 2 ppm de tartrazina fue insignificante en ambas configuraciones de fotoreactores bajo luz solar natural (**Figura S14**) y el bajo luz solar artificial utilizando un simulador solar (**Figura S15**). Además, la cantidad de colorante adsorbido en la oscuridad fue independiente del tipo de fotoreactor, con valores de 15% y 17% a los 60 minutos en ambos casos (**Tabla 16**). Esto es importante ya que permite atribuir directamente cualquier posible diferencia en el rendimiento a la propia reacción fotocatalítica, en lugar de a la etapa de adsorción.

Puede verse en la **Figura 29a** que Y5 desapareció por completo después de 600 minutos de exposición a la luz solar natural, en comparación con el 60% de conversión usando luz solar artificial. Además, es evidente que la velocidad de reacción es más lenta utilizando el simulador solar. La

regresión lineal de los datos cinéticos (**Figura 29b**) indica valores de velocidad constante aparente de primer orden de $5,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $2,48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (**Tabla 16**) usando luz solar natural en un fotoreactor CPC y luz solar artificial empleando un simulador solar, respectivamente.

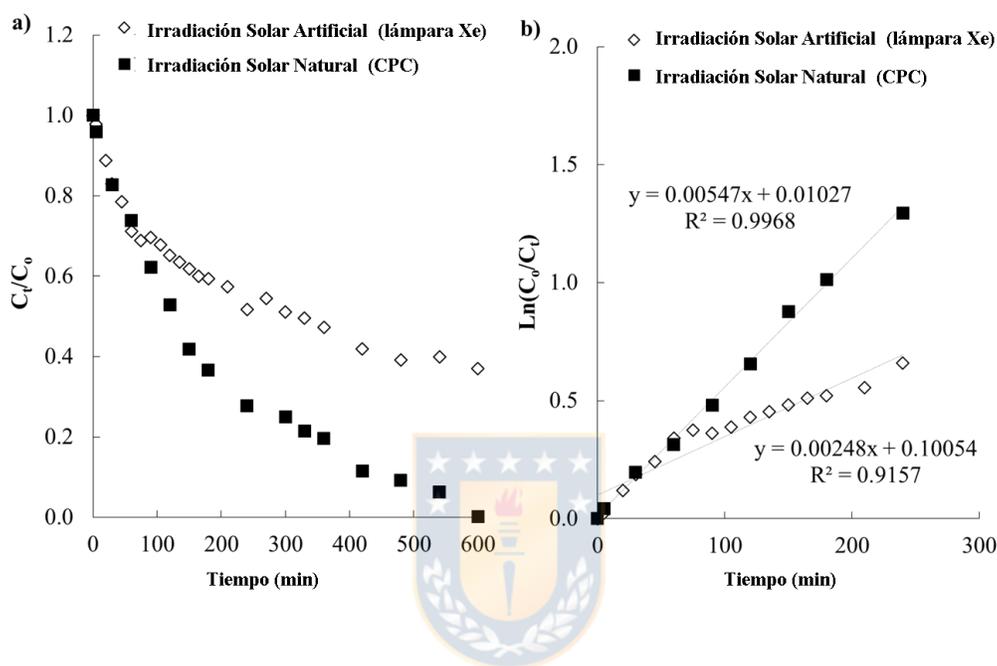


Figura 29. Fotoactividad del catalizador Cu4-800-N2 bajo irradiación solar natural utilizando un fotoreactor CPC a escala piloto con una carga de $0,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ y una concentración inicial de colorante de 2 ppm. a) Cinética de la fotodegradación Y5. (b) Ajuste de regresión lineal de la Figura 29a.

Esto confirma que el catalizador Cu4-800-N2 investigado es 2,2 veces más eficiente (en términos de cinética) bajo la luz solar natural. Esto puede explicarse por las diferencias en el flujo de fotones en ambas configuraciones, siendo significativamente mayor para la luz solar artificial ($1950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; aprox. $5,4 \times 10^{22} \text{ fotones m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) que en el CPC usando luz solar natural (aprox. promedio de $886 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, oscilando entre $664\text{-}1018 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$). En este sentido, se ha demostrado experimentalmente [44, 47,48] que, por encima de un determinado flujo de fotones, la velocidad de reacción puede cambiar

debido al exceso de especies fotogeneradas. En consecuencia, el rendimiento cuántico de la reacción fotocatalítica disminuye debido a la alta tasa de recombinación de los pares e-/h+ formados.

También se sabe que la transferencia masiva de contaminantes desde la solución a los sitios de adsorción puede limitar la tasa fotocatalítica incluso a altas intensidades de radiación [49]. Basado en la adsorción similar observada para ambas configuraciones, es claro que la transferencia de masa del colorante hacia la superficie del fotocatalizador afectaría igualmente la eficiencia del catalizador. Por lo tanto, la alta eficiencia del catalizador bajo luz solar natural en el fotoreactor CPC señala el mejor rendimiento bajo flujos de fotones moderados. Además, la ocurrencia de recombinación de electrones fotogenerados en la superficie del fotocatalizador puede considerarse insignificante en el fotoreactor CPC a flujos moderados o bajos [47].

Tabla 16. Parámetros cinéticos de adsorción y degradación de Y5 utilizando irradiación artificial UV-vis y solar natural.

Tipo de irradiación	η_{ads} (%)	Degradación (%)	$k_{\text{app}} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)	R ²
Irradiación artificial UV-vis	15	100	5.47	0.997
Irradiación solar natural (CPC)	17	63	2.48	0.916

Para comprobarlo, en la **Figura 30a** se muestra la cinética de desaparición de Y5 en función de la exposición solar instantánea ($tR \cdot \Phi$), calculada como el producto del tiempo de residencia (tR) y el flujo de fotones (Φ) expresado en $W \cdot m^{-2}$. Las diferencias observadas en ambas configuraciones indican que la exposición solar ($min \cdot W \cdot m^{-2}$) es un parámetro relevante en la velocidad de reacción de la fotodegradación de la tartrazina.

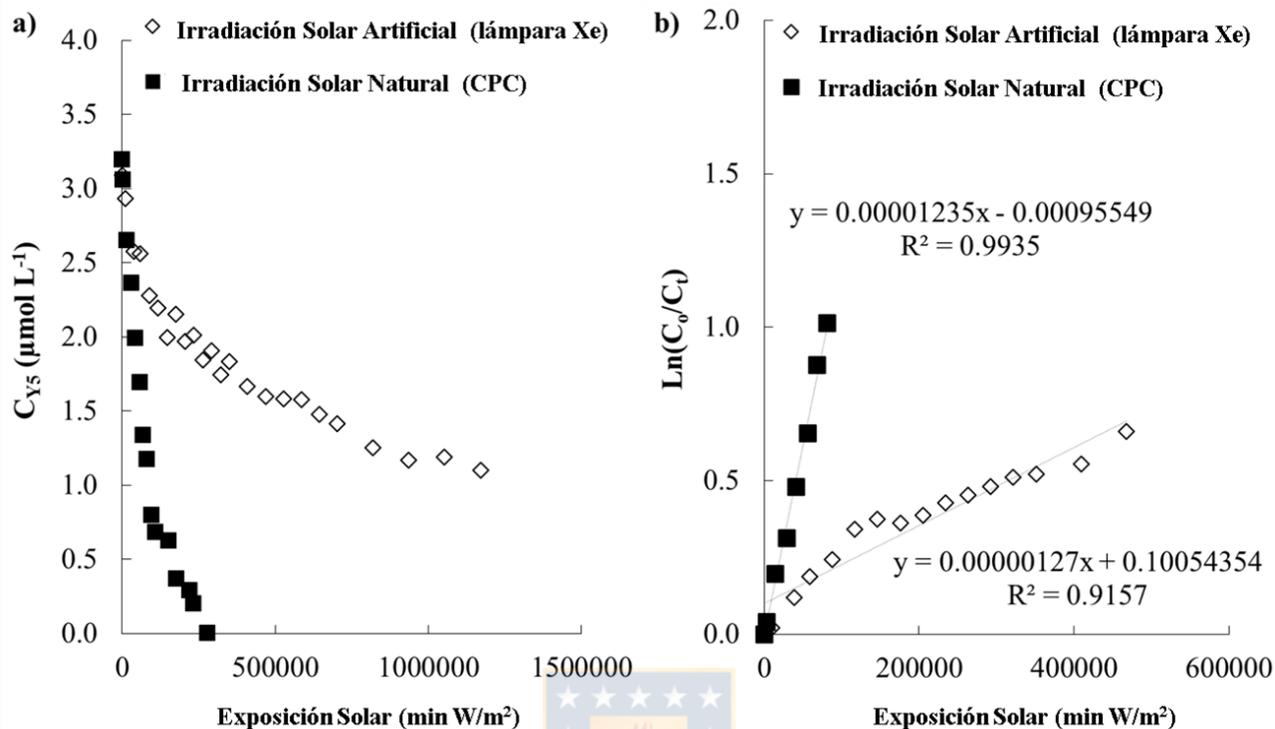


Figura 30. (a) Cinética de degradación de Y5 empleando el fotocatalizador Cu4-800-N2 en función de la exposición solar ($\text{min W}\cdot\text{m}^{-2}$) bajo irradiación solar natural en un fotoreactor CPC y luz solar artificial; (b) representación de la regresión lineal de la Figura 30a.

Como se ve en la **Figura 30**, para una exposición solar similar de alrededor de $2,7 \times 10^5 \text{ min}\cdot\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, se obtuvieron conversiones de 100 % y 40 % para el CPC bajo luz solar natural y el reactor bajo luz solar simulada, respectivamente. Esto se puede atribuir al exceso de irradiación bajo esta última configuración, que sería responsable de una mayor tasa de recombinación (por lo tanto, menor rendimiento fotocatalítico). Chekir y colaboradores [50] informaron hallazgos similares que señalan un mejor rendimiento del TiO_2 para la degradación de la tartrazina. En este caso, los autores informaron un 99% de conversión de una solución de 10 ppm del tinte después de 300 minutos usando luz solar natural, en comparación con un 30% de conversión de Y5 usando radiación UV artificial.

En general, los datos obtenidos confirmaron que el fotocatalizador Cu4-800-N2 preparado es un candidato económicamente sostenible, disponible localmente y eficiente para aplicar en la eliminación del colorante Y5 de las aguas residuales, mediante adsorción y fotocátalisis heterogénea bajo irradiación solar natural. Es notablemente más eficiente bajo la luz solar natural, con una constante de velocidad aparente más rápida en comparación al sistema del simulador solar. Esto es muy importante ya que la mayoría de las pruebas fotocatalíticas diseñadas para evaluar la actividad de nuevos materiales se realizan normalmente bajo luz solar simulada y no tienen en cuenta el efecto del flujo de fotones en el rendimiento del material en condiciones de iluminación exterior real (luz solar natural).



9. Referencias

1. J. Matos, J. Ocares-Riquelme, P.S. Poon, R. Montaña, X. García, K. Campos, J.C. Hernández-Garrido, M.M. Titirici, C-doped anatase TiO₂: Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. *J. Coll. Inter. Sci*, 547 (2019) 14-29.
2. T. Ito, H. Takagi, T. Asano, Drastic and sharp change in color, shape, and magnetism in transition of CuMoO₄ single crystals. *Chem. Mater*, 21 (2009) 3376-3379.
3. D. Du, R. Lan, W. Xu, R. Beanland, H. Wang, S. Tao, Preparation of a hybrid Cu₂O/CuMoO₄ nanosheet electrode for high-performance asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 17749-17756.
4. K. Nassau, J.W. Shiever, Cupric oxide-molybdenum oxide phase diagram in air and in oxygen. *J. Am. Ceram. Soc*, 52 (1969) 36.
5. T. Hamasaki, T. Ide, H. Kuroe, T. Sekin, M. Hase, I. Tsukada, T. Sakakibara, Successive phase transitions to antiferromagnetic and weak-ferromagnetic long-range order in the quasi-one-dimensional antiferromagnet Cu₃Mo₂O₉, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 134419.
6. J. Matos, C. Miranda, P.S.Poon, H.D. Mansilla, Nanostructured hybrid TiO₂-C for the photocatalytic conversion of phenol. *Solar Energy*, 134 (2016) 64-71.
7. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl. Chem*, 87 (2015) 1051-1069.
8. M. Arfan, D. N. Siddiqui, T. Shahid, Z. Iqbal, Y. Majeed, I. Akram, Noreen, R. Bagheri, Z. Song, A. Zeb, Tailoring of nanostructures: Al doped CuO synthesized by composite-hydroxide-mediated approach. *Res. Physics*, 13 (2019) 1021872.

9. L. Feng, C. Zhang, G. Gao, D. Cui, Facile synthesis of hollow Cu₂O octahedral and spherical nanocrystals and their morphology-dependent photocatalytic properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 7 (2012) 276.
10. J. Theerthagiri, R.A. Senthil, M.H. Buraidah, J. Madhavan, A.K. Arof, Synthesis of α -Mo₂C by carburization of α -MoO₃ nanowires and its electrocatalytic activity towards tri-iodide reduction for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Sci. Technol.*, 32 (2016) 1339-1344.
11. B. Liu, X. Zhao, Y. Tian, D. Zhao, C. Hu, M. Cao, A simple reduction process to synthesize MoO₂/C composites with cage-like structure for high performance lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 8831-8837.
12. P.S. Tamboli, M.B.R. Prasad, V.S. Kadam, R.S. Vhatkar, Inamuddin, H.M. Pathan, S.S. Mahajan, α -MoO₃-C composite as counter electrode for quantum dot sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 161 (2017) 96–101.
13. Q. Jin, M. Fujishima, A. Iwaszuk, M. Nolan, H. Tada, Loading effect in copper (II) oxide cluster-surface-modified titanium (IV) oxide on visible- and UV-light activities. *J. Phys. Chem. C.*, 117 (2013) 23848-23857.
14. Sh. Sohrabnezhada, A. Valipour, Synthesis of Cu/CuO nanoparticles in mesoporous material by solid state reaction. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spect.*, 114 (2013) 298-302.
15. Z. Kang, X. Yan, Y. Wang, Z. Bai, Y. Liu, Z. Zhang, P. Lin, X. Zhang, H. Yuan, X. Zhang, Y. Zhanga, Electronic Structure Engineering of Cu₂O Film/ZnO Nanorods Array All-Oxide p-n Heterostructure for Enhanced Photoelectrochemical Property and Self-powered Biosensing Application. *Scientific Reports*, 5 (2015) 78.
16. S. Alizadeh, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, MoO₃ fibers and belts: Molten salt synthesis, characterization and optical properties. *Ceram. Inter.*, 4 (2015) 10839-10843.

17. M. Szkoda, K. Trzcinski, A.P. Nowak, M. Gazda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, The effect of morphology and crystalline structure of Mo/MoO₃ layers on photocatalytic degradation of water organic pollutants. *Materials Chem. Physics*, 248 (2020)122908.
18. S. Banerjee; M.C. Chattopadhyaya, Adsorption Characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a lowcost agricultural by-product. *Arab. J. Chem*, 10(2017) S1629-S1638.
19. A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSA advances*, 4 (2014) 37003–37026.
20. G. Chen, L.C. Nengzi, Y. Gao, G. Zhu, J. Gou, X. Cheng, Degradation of tartrazine by peroxymonosulfate through magnetic Fe₂O₃/Mn₂O₃ composites activation. *Chinese Chem. Letters*, 31(2020) 2730-2736.
21. I.P.A.F. Souza, O. Pezoti, K.C. Bedin, A.L. Cazetta, S.A.R. Melo, L.S. Souza, M.C. Silva, V.C. Almeida, Chemometric study of thermal treatment effect on the P25 photoactivity for degradation of tartrazine yellow dye. *Ceramics International*, 44 (2018) 12292–12300.
22. R.S. Mann, K.C. Khulbe, ESR study of MoO₃ obtained from thermal decomposition of ammonium molybdate. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48 (1975) 1021-1023.
23. P.C.H. Mitchell, Speciation of molybdenum compounds in water. Ultraviolet spectra and REACH read across report for the International Molybdenum Association. REACH Molybdenum Consortium, (2009) 1-28.
24. V.K. Gupta, R. Jain, A. Nayak, S. Agarwal, M. Shrivastava, Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials science and engineering*, 31 (2011) 1062-1067.

25. V. Ramasamy Raja, D. Rani Rosaline, A. Suganthia, M. Rajarajan, Facile sonochemical synthesis of $Zn_2SnO_4-V_2O_5$ nanocomposite as an effective photocatalyst for degradation of Eosin Yellow. *Ultrasonics Sonochemistry*, 44 (2018) 310-318.
26. B. Miljević, J.M. Van der Bergh, S. Vučetić, D. Lazar, J. Ranogajec, Molybdenum doped TiO_2 nanocomposite coatings: Visible light driven photocatalytic self-cleaning of mineral substrates. *Ceramics International*, 43 (2017) 8214–8221.
27. Y.A. Kozlov, M.V. Dorogov, N.V. Chirkunova, I.M. Sosnin, A.A. Vikarchuk, A.E. Romanov, CuO Nanowhiskers-based photocatalysts for wastewater treatment. *Nano Hybrids and Composites*, 13 (2017) 183-189.
28. U. Alam, S. Kumar, D. Bahnemann, J. Koch, C. Tegenkamp, M. Muneer, Harvesting visible light with MoO_3 nanorods photocatalytic degradation of organic pollutants. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 4538–4545.
29. L. Huang, W. Fang, Y. Yang, J. Wu, H. Yu, X. Dong, T. Wang, Z. Liu, B. Zhao, Three-dimensional MoO_3 nanoflowers assembled with nanosheets for rhodamine B degradation under visible light. *Materials Research Bulletin*, 108 (2018) 38–45.
30. V.V. Kumar, K. Gayathri, S.P. Anthony, Synthesis of $\alpha-MoO_3$ nanoplates using organic aliphatic acids and investigation of sunlight enhanced photodegradation of organic dyes. *Materials Research Bulletin*, 76 (2016) 147–154.
31. A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, A. Chandra Bose, S. Velmathi, Flower-like hierarchical $h-MoO_3$: New findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013)1405-1414.
32. M.A. Andrade, R.J. Carmona, A.S. Mestre, J. Matos, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Visible light driven photooxidation of phenol on TiO_2/Cu -loaded carbon catalysts. *Carbon*, 76 (2014) 183-192.

33. D. Cheng, Z.J. Zhao, G. Zhang, P. Yang, L. Li, H. Gao, S. Liu, X. Chang, S. Chen, T. Wang, G.A. Ozin, Z. Liu, J. Gong, The nature of active sites for carbon dioxide electroreduction over oxide-derived copper catalysts. *Nat. Commun.*, 12(2021) 395.
34. V.S. Saji, C.W. Lee, Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry. *ChemSusChem*, 5 (2021) 1146-1161.
35. J. Matos, J. Laine, Ethylene conversion on activated carbon supported NiMo catalysts: Effect of the support. *Appl. Catal. A: Gen.*, 241 (2003) 25-38.
36. J. Goscianska, R. Pietrzak, J. Matos, Catalytic performance of ordered mesoporous carbons modified with lanthanides in dry methane reforming. *Catal. Today*, 301 (2018) 204-216.
37. M.G. Popadić, S.R. Marinović, T.M. Mudrinić, A.D. Milutinović-Nikolić, P.T. Banković, I.S. Đorđević, G.V. Janjić, A novel approach in revealing mechanisms and particular step predictors of pH dependent tartrazine catalytic degradation in presence of Oxone. *Chemosphere*, 281 (2021) 130806.
38. L. Ali, R. Algaithi, H.M. Habib, U. Souka, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Soybean peroxidase-mediated degradation of an azo dye– a detailed mechanistic study. *BMC Biochem.*, 14 (2013) 35–47.
39. L.H. A Mendoza-Huizar, theoretical study of chemical reactivity of tartrazine through DFT reactivity descriptors. *J. Mex. Chem. Soc.*, (2014) 58 416-423.
40. P. Muñoz-Flores, P. S. Poon, C. Sepulveda, C. O. Ania, J. Matos, Photocatalytic performance of carbon-containing CuMo-based catalysts under sunlight illumination. *Catalysts* 12 (2022) 46.
41. D. Tahir, S. Tougaard, Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy. *Phys. Condens. Matter*. 24 (2012) 175002.

42. V. Niveditha, M. J. J. Fatima, S. Sindhu, Comprehensive interfacial study of potentiodynamically synthesized copper oxide thin films for photoelectrochemical applications. *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) 426-433.
43. C.H. Giles, D. Smith, A.J. Huitson, General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Coll. Inter. Sci.* 47 (1974) 755-765
44. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147 (2009) 1-59.
45. M. Purnachander- Rao, J. J. Wu, A. M. Asiri, S. Anandan, Photocatalytic degradation of tartrazine dye using CuO straw-sheaf-like nanostructures. *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 1421 - 1430.
46. J. Matos, S. Miralles-Cuevas, A. Ruíz-Delgado, I. Oller, S. Malato, Development of TiO₂-C photocatalysts for solar treatment of polluted water. *Carbon* 122 (2017) 361-373.
47. S. Malato, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, I. Polo, R. Sánchez-Moreno, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Mater. Sci. Semiconductor Proc.* 42 (2016) 15-23.
48. D. Robert, S. Malato, Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Sci. Total Environ.* 291 (2002) 85-97
49. J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53 (1999) 115-129
50. N. Chekir, D. Tassalit, O. Benhabiles, N. K. Merzouk, M. Ghenna, A. Abdessemed, R. Issaadi, A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. *Inter. J. Hyd. Energy* 42 (2017) 8948- 8954.

Capítulo 4: Conclusiones y recomendaciones

1. Conclusiones

Se sinterizaron 3 series de fotocatalizadores a base de cobre, molibdeno y bimetálicos, empleando furfural como precursores. La síntesis se realizó mediante un proceso solvotermal de dos pasos con tratamientos térmicos de calcinación y pirólisis y se obtuvieron 12 fotocatalizadores.

En una primera parte del trabajo, los catalizadores fueron empleados para estudiar la adsorción en la oscuridad y degradación fotocatalítica del colorante Y5 utilizando un simulador solar equipado por una lámpara de xenón como fuente de irradiación. Además, los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas, que permitieron explicar sus comportamientos de los resultados cinéticos obtenidos.

Las series de fotocatalizadores a base de molibdeno y los bimetálicos mostraron una baja conversión del colorante para la degradación de Y5, que estuvieron en el rango de alrededor de un 10 a 20%. Esta baja eficiencia se correlacionó con la inestabilidad química de los sólidos, ya que estas 2 series de fotocatalizadores presentaron una importante lixiviación de molibdeno, siendo aún más notorio en los materiales de la serie monometálica de molibdeno. Por esta razón, se puede concluir que los catalizadores de molibdeno y los bimetálicos preparados por el método solvotermal no son adecuados para aplicaciones fotocatalíticas, visto que no son estables en solución.

Por otro lado, los resultados mostraron que la serie de fotocatalizadores a base de cobre no presentaron lixiviación. Además, la muestra de cobre pirolizada fue la que alcanzó una mayor conversión de Y5 del 40%, incluso a una baja carga de catalizador de $0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Para las mismas condiciones experimentales, las otras muestras a base de cobre presentaron una conversión menor entre 16-19%.

Por este motivo, el fotocatalizador denominado Cu4-800-N2 fue seleccionado como el más eficiente para la fotodegradación de Y5. Asimismo, por medio de los patrones de XRD se identificaron nanopartículas de Cu elemental, Cu₂O y CuO en el catalizador Cu4-800-N2, además, las pruebas de especies reactivas demostraron que la fotodegradación de Y5 se produce principalmente por el ataque del radical •OH. Por lo que se puede concluir que estas nanopartículas podrían ser las responsables de la mayor captación del tinte, promoviendo la producción de los radicales hidroxilos y permitiendo la degradación de Y5. En acuerdo con estos estudios, se propuso un mecanismo de degradación de Y5 sobre catalizadores a base de Cu y dopados con carbono.

A continuación, se llevaron a cabo experimentos para analizar la influencia de la variación de carga de catalizador en la adsorción y degradación de Y5. Se seleccionaron las siguientes cargas para el estudio: 0,25; 0,5; 0,75 y 1 g·L⁻¹ y se mantuvo constante la concentración del colorante en 5 ppm. Los resultados mostraron que al aumentar la carga hay un mayor porcentaje de adsorción de Y5, incrementando desde 30 a 54% para 0,25 y 1 g·L⁻¹ de carga, respectivamente. Este resultado era de esperar debido a la presencia de un mayor número de sitios de adsorción disponibles en el sistema. Esto también se atribuye a su área superficial moderada de aproximadamente 90 m²·g⁻¹ que tiene un 48% de volumen de microporos.

Los resultados de la fotodegradación mostraron que la constante de velocidad aparente se incrementa desde 2,59×10⁻³ a 6,63 ×10⁻³ min⁻¹, para las cargas de 0,25 a 1 g·L⁻¹, respectivamente. Asimismo, utilizando la mayor carga de catalizador, el fotocatalizador consigue degradar el 93% del colorante Y5 durante 7 horas de irradiación.

Al realizar variaciones en la concentración inicial de Y5 y manteniendo constante la carga de catalizador en 1 g·L⁻¹ se observó que el proceso de adsorción se ve afectado por la concentración

inicial del tinte. Los resultados mostraron que los moles adsorbidos de tartrazina aumentaron de 0,63 a 1,39 μmol cuando la concentración inicial aumentó de 5 a 15 ppm. Este comportamiento parece indicar que a medida que aumenta la concentración de Y5 hay una mayor interacción entre las moléculas de tartrazina y el fotocatalizador. Los resultados sugieren que cuando la cantidad de moléculas de Y5 adsorbida es alta, se produce una reducción de los sitios activos, lo que afecta la producción de especies reactivas, y, en consecuencia, la fotodegradación del tinte.

Posteriormente, terminados las pruebas de adsorción y fotodegradación de Y5 empleando el simulador solar, se procedió a escalar el proceso empleando un fotoreactor solar CPC. Lo primero a destacar es que el fotocatalizador Cu4-800-N2 consigue una degradación total de la tartrazina tras 600 minutos bajo irradiación solar y sin desactivarse durante este tiempo. La degradación de Y5 en el fotocatalizador sigue una cinética de primer orden, con una constante de velocidad aparente de $5,47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Mientras que, bajo las mismas condiciones experimentales, pero usando el simulador solar, solo se obtuvo un 60% de conversión de Y5 y una constante de velocidad aparente de $2,48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Una de las principales diferencias en los procesos es el flujo incidente de fotones, que fue significativamente mayor para la luz solar artificial (aprox. $1950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; $5,4 \times 10^{22} \text{ fotones m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) que en el CPC usando luz solar natural (promedio de $886 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, oscilando entre 664 - $1018 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), respectivamente. Esto demuestra que cuando el flujo de fotones incrementa, también se aumenta la generación del par electrón- hueco y, en consecuencia, se genera un aumento en la recombinación de las cargas, lo cual restringe la fotodegradación del colorante.

Es así, como podemos concluir que la fotodegradación de Y5 empleando un fotocatalizador a base de cobre en el fotoreactor CPC, no solo es técnicamente viable, sino que además es notoriamente más eficiente que al utilizar un simulador solar. Por lo demás, esto influye directamente con los

costos operacionales del proceso, ya que se utiliza la radiación solar como fuente de irradiación, una energía renovable e inagotable.

Finalmente, podemos concluir que es posible sintetizar materiales estables a base de cobre estabilizados por carbono mediante el método solvotermal. Además, quedó demostrado que el fotocatalizador a base de cobre pirolizado es eficiente para la adsorción y fotodegradación de Y5, manteniéndose estable y sin desactivarse incluso luego de estar 600 minutos en reacción; aun a pesar de presentar un área superficial moderada. También, se concluye que el tratamiento de aguas residuales mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea es técnicamente factible, para la degradación total del contaminante analizado.

2. Recomendaciones

Actualmente, para que una nueva tecnología sea implementada es necesario que se corrobore la factibilidad técnica, económica y ambiental, y así se demuestre su competitividad frente a las convencionales. Por esta razón, este trabajo de investigación se presenta como un primer paso para que se desarrollen nuevos estudios relacionados al tratamiento de aguas residuales mediante fotocátalisis heterogénea.

Por medio de este trabajo se ha corroborado que el tratamiento de aguas residuales con presencia de colorantes es factible mediante fotocátalisis heterogénea empleando un fotoreactor solar tipo CPC, sin embargo, hay otros factores que aún son relevantes para continuar desarrollando.

Dentro de estos factores se encuentra, por ejemplo, la vida útil del fotocatalizador ya que influye directamente con los costos operacionales. Respecto a la reutilización del catalizador, a pesar de ser un punto importante del proceso, hay información limitada del tema, e incluso la mayoría de los

estudios están enfocados en catalizadores de TiO_2 , para el cual se ha demostrado, por ejemplo, que el rendimiento fotocatalítico disminuye paulatinamente con el número de ciclos en la fotodegradación y que incluso su fotoeficiencia en ciclos consecutivos es inferior al de materiales de carbón activado [1,2].

Sin embargo, Aazam ha reportado que por medio de un fotocatalizador de Ag-TiO_2 soportado en nanotubos de carbono, es posible conseguir un 100% de conversión fotocatalítica del tiofeno durante 6 ciclos [3]. Otros autores, han reportado que empleando un catalizador dopado Au/TiO_2 para la fotodegradación de naranja de metilo es posible conseguir hasta 10 ciclos consecutivos. La recuperación del fotocatalizador se realizó por medio de la centrifugación, luego de lavado con agua y un tratamiento térmico adicional a 200°C durante 1 hora [4].

La fotodegradación de una muestra de agua residual real, puesto que las industrias no eliminan solamente un tipo de contaminante, sino que una mezcla de ellos; es otro parte importante al momento de analizar la factibilidad técnica del proceso. Sridewi y colaboradores, utilizaron un catalizador a base TiO_2 para analizar su comportamiento en la conversión de diferentes tipos de aguas residuales generadas por industrias, en todos los casos se consiguió un 100% de conversión luego de 3 horas de reacción, además se demostró que es posible degradar un 80% de los contaminantes durante 6 ciclos consecutivos [5].

Las investigaciones relacionadas con estudios de fotodegradación de aguas residuales en distintas condiciones de radiación solar es muy escasa en la literatura [6,7]. No obstante, el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones de radiación solar, es un parámetro que podría limitar el desarrollo de este tipo de tecnología. Por lo que es un área que aún debe ser abordada más ampliamente.

Por otro lado, identificar cual será el uso que se le dará al agua tratada es otro punto de esencial, visto que existen distintas normativas que se deben cumplir, por ejemplo: si el agua tratada es descargada a las aguas marinas y continentales superficiales implica que debe cumplir con el D.S. N° 90/2000 MINSEGPRES, mientras que, si la descarga se quiere realizar a los cuerpos de agua subterráneas, entonces deberá cumplir con el D.S. N° 46/2002 del MINSEGPRES.

La Norma Chilena N°1333/1978, fija un criterio de calidad del agua de acuerdo a requerimientos científicos referidos a aspectos físicos, químicos y biológicos, según el uso determinado. Por ejemplo, si el destino de las aguas es para el riego no hay detalles específicos respecto a la presencia de colorantes, mientras que, si el uso es para fines recreativos de contacto directo o para la vía acuática, no puedo existir presencial de colorantes artificiales. Aun así, no existe una legislación específica para la reutilización de aguas residuales.

En todos los casos, esto implica que es fundamental realizar análisis a las aguas obtenidas luego del tratamiento, con el objetivo de corroborar que cumpla con los parámetros exigidos según cada legislación.

Finalmente, estudios económicos y ambientales son elementales para la implementación de una nueva tecnología. Por lo que, además de considerar todos los puntos descritos anteriormente, es necesario que se desarrollen análisis de los costos de fabricación, implementación, operación y mantenimiento del tratamiento de aguas residuales mediante un fotoreactor solar y esto sea complementado con un análisis ambiental que demuestre los beneficios que puede proporcionar el proceso.

Para evaluación de los impactos ambientales se propone utilizar un análisis del ciclo de vida (ACV), que es una herramienta que estudia los aspectos ambientales y los potenciales impactos a lo largo del ciclo de vida de un producto o de un proceso. Este análisis considera todo el ciclo de vida de un producto o proceso, desde la extracción de materias primas hasta la disposición final, incluyendo las fases intermedias como transporte, manufactura, transporte a mercados, distribución, uso, etc [8,9]. El ACV se puede dividir en 4 etapas: objetivos y alcance del estudio, análisis del inventario, análisis del impacto e interpretación. Además, es un arreamiento que se han reportado en diferentes investigaciones para la fotocatalisis heterogénea [10,11]

Gutiérrez y colaboradores, han propuesto una metodología para el análisis económico de este tipo de proceso [1]. Para este estudio, se considera que el costo total depende de los costos de instalación y de operación del sistema, que se describen a continuación:



Costo total de instalación (CTI):

- Costo de instalación del CPC (CI): Esto incluye fotoreactor, bombas, tuberías, válvulas, transporte del CPC y la electricidad.
- Contingencia del proyecto (CC): los costos de contingencia son son costos reservados a eventos probables, pero no seguros dentro del Proyecto, ya que generalmente pueden existir variaciones entre el costo final y el estimado. Este se considera como un 20% de CI+CF.
- Costos de reemplazo (CR): los costos de reemplazo son aquellos que se reservan por si se necesita la sustitución de algún material en el sistema. En un proyecto se estiman como el 0,5% de los costos de las instalaciones más las contingencias del proyecto. En este caso se considerará como un 0,5% de CI+CC.

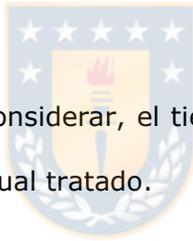
Luego con la suma de CI+CC+CR se obtiene el costo total de instalación. Posteriormente se debe evaluar del costo total instalado anualmente. Esto requiere considerar la vida útil de la instalación, el período de depreciación, los intereses, los impuestos, los seguros, etc. Es decir:

$$CTI= CI+CC+CR$$

Costos operacionales (CP)

- Personal
- Mantención
- Electricidad
- Fotocatalizador

Para los cálculos económicos se deberá considerar, el tiempo de operación del sistema, la vida útil del catalizador y el volumen de agua residual tratado.



2.1. Referencias

1. L.F. Velasco, R.J. Carmona, J. Matos, C.O. Ania, Performance of activated carbons in consecutive phenol photooxidation cycles. *Carbon*, 73 (2014) 206–215.
2. J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, D. Uzcategui, J.L. Brito, Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Appl Catal B: Environ.*, 70 (2007) 4619.
3. E.S. Aazam, Visible light photocatalytic degradation of thiophene using Ag-TiO₂/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite, / *Ceramics International* 40 (2014) 6705–671.
4. S. Padikkaparambil, B. Narayanan, Z. Yaakob, S. Viswanathan, S. M. Tasirin, Au/TiO₂ Reusable Photocatalysts for Dye Degradation. *International Journal of Photoenergy*, 1 (2013) 1–10.
5. N. Sridewi, L. Tan, K. Sudesh, Solar Photocatalytic Decolorization and Detoxification of Industrial Batik Dye Wastewater Using P(3HB)-TiO₂ Nanocomposite Films. *Clean – Soil, Air, Water*, 39 (3) (2011) 265–273.
6. M. M. Higarashi, W. F. Jardim, Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light. *Catalysis Today* 76 (2002) 201–207.
7. R. Nalwanga, B. Quilty, C. Muyanja, P. Fernandez-Ibañez, K.G. McGuigan, Evaluation of solar disinfection of *E. coli* under Sub-Saharan field conditions using a 25L borosilicate glass batch reactor fitted with a compound parabolic collector. *Solar Energy* 100 (2014) 195–202.
8. UNE-EN ISO 14040:2006 Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Principios y marco de referencia (ISO 14040:2006).
9. UNE-EN ISO 14044:2006 Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Requisitos y directrices (ISO 14044:2006).

10. I. Muñoz, J. Peral, J.A. Ayllón, S. Malato, P. Passarinho, X. Domenech, Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic–biological process for wastewater treatment. *Water research*, 40 (2006) 3533-3540.
11. J. Gutiérrez, B. Bayarri, O. González, S. Malato, J. Peral, S. Esplugas. Advanced Oxidation Processes at Laboratory Scale: Environmental and Economic Impacts, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3 (2015) 3188–3196.



Anexo

Tabla S1. Rendimientos de síntesis y ecuaciones estequiométricas que describen la degradación térmica de furfural, sales de Cu y Mo.

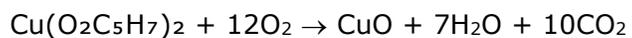
Paso	Muestra ^a	Rendimiento promedio (%)	Rendimiento global (%) ^b
1 ^{ro}	Cu4	30 ± 1	30 ± 1
2 ^{do}	Cu4-350-O ₂	76 ± 3	23 ± 4
2 ^{do}	Cu4-550-O ₂	67 ± 8	20 ± 9
2 ^{do}	Cu4-800-N ₂	77 ± 4	23 ± 5
1 ^{ro}	Mo4	73 ± 3	73 ± 3
2 ^{do}	Mo4-350-O ₂	73 ± 6	53 ± 9
2 ^{do}	Mo4-550-O ₂	71 ± 5	52 ± 8
2 ^{do}	Mo4-800-N ₂	64 ± 2	47 ± 5
1 ^{ro}	Cu4Mo4	69 ± 3	69 ± 3
2 ^{do}	Cu4Mo4-350-O ₂	80 ± 5	55 ± 8
2 ^{do}	Cu4Mo4-550-O ₂	76 ± 3	52 ± 6
2 ^{do}	Cu4Mo4-800-N ₂	75 ± 2	52 ± 5

^a El peso nominal esperado de carbono sólido C formado a partir de la degradación térmica del furfural es aprox. 0,312 g



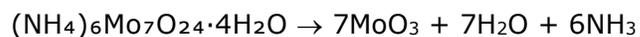
Reacción 9 [1].

El peso nominal esperado de CuO a partir de Cu(O₂C₅H₇)₂ es aprox. 0,152 gramos



Reacción 10 [2].

El peso nominal esperado para MoO₃ de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O es aprox. 0,408g



Reacción 11 [3].

Así, un peso nominal total esperado es de aprox. 0,464 g para la síntesis del catalizador Cu₄. De manera similar, el peso nominal total esperado para los catalizadores de Mo₄ y Cu₄Mo₄ es de aprox. 0,720 g y 0,872 g, respectivamente.

^b: Rendimiento global estimado a partir del producto entre el rendimiento promedio en el primer paso y el segundo paso y luego dividido por 100.

[1] J. Matos, P. Atienzar, H. García, J.C.J. Hernández-Garrido. Nanocrystalline carbon-TiO₂ hybrid hollow spheres as possible electrodes for solar cells. Carbon. 53 (2013) 169-181.

[2] R.S. Mann, K.C. Khulbe. ESR study of MoO₃ obtained from thermal decomposition of ammonium molybdate. Bull. Chem. Soc. Japan. 48 (1975) 1021-1023.

[3] Q. Jin, M. Fujishima, A. Iwazuk, M. Nolan, H. Tada. Loading effect in copper (II) oxide cluster-surface-modified titanium (IV) oxide on visible- and UV-light activities. J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 23848-23857.

Tabla S2. Resumen del análisis próximo de los catalizadores preparados.

Catalizador	Humedad (% peso)	Contenido inorgánico (% peso)	Contenido de carbono (% peso)
Cu4	1.1 ± 0.1	45.2 ± 0.9	53.7 ± 0.7
Cu4-350-O ₂	0.26 ± 0.05	91.0 ± 0.7	9.1 ± 0.2
Cu4-550-O ₂	0.40 ± 0.08	97.7 ± 0.3	1.9 ± 0.4
Cu4-800-N ₂	1.6 ± 0.1	78.1 ± 0.5	20.3 ± 0.6
Mo4	0.70 ± 0.03	74.3 ± 0.1	25.0 ± 0.6
Mo4-350-O ₂	0.90 ± 0.03	95.1 ± 0.1	4.0 ± 0.1
Mo4-550-O ₂	0.64 ± 0.02	98.7 ± 0.5	0.66 ± 0.08
Mo4-800-N ₂	0.40 ± 0.02	91.3 ± 0.7	8.3 ± 0.5
Cu4Mo4	0.90 ± 0.07	83.4 ± 0.2	15.7 ± 0.2
Cu4Mo4-350-O ₂	0.60 ± 0.01	96.4 ± 0.9	3.0 ± 0.2
Cu4Mo4-550-O ₂	0.34 ± 0.05	99.3 ± 0.8	0.36 ± 0.05
Cu4Mo4-800-N ₂	0.80 ± 0.02	95.3 ± 0.7	3.9 ± 0.3

**Tabla S3. Resumen de modelos cinéticos para el análisis de los datos cinéticos de la adsorción Y5.**

Modelo cinético	Ecuación
Pseudo-primer orden	$\log(n_{eq} - n_{ads}) = \log(n_{eq}) - (k_1/2.303) t$
Pseudo-segundo orden	$(1/n_{eq} - n_{ads}) = (1/n_{eq}) + k_2 t$
Difusion intraparticular	$n_{ads-t} = C + k_p t^{1/2}$

El modelo de pseudo-primer orden se muestra en la **Ecuación 17**, donde k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden (min^{-1}) para la adsorción, n_{ads} es la cantidad de absorbida de Y5 (en μmol), en el tiempo t (min) y n_{eq} es la cantidad adsorbida en el equilibrio (en μmol).

$$dn_{ads}/dt = k_1(n_{eq} - n_{ads})$$

Ecuación 17

De la integración de la **Ecuación 17** en las condiciones iniciales ($n_{ads} = 0$ en $t = 0$) se obtiene la **Ecuación 18**:

$$\log(n_{eq} - n_{ads}) = \log(n_{eq}) - (k_1/2,303) t \quad \text{Ecuación 18}$$

Además, la ecuación de pseudo segundo orden puede expresarse mediante la **Ecuación 19**:

$$dn_{ads}/dt = k_2(n_{eq} - n_{ads})^2 \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\mu\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$) para la adsorción. Aplicando las condiciones iniciales, la Ec. (3) se puede integrar para obtener la **Ecuación 20**:

$$(1/n_{eq} - n_{ads}) = (1/n_{eq}) + k_2 t \quad \text{Ecuación 20}$$

Se verificó la influencia de los fenómenos de difusión intrapartícula sobre la capacidad de adsorción de Y5 teniendo en cuenta que la aproximación fraccionada para el cambio de equilibrio se realiza en función de $(D_t/r^2)^{1/2}$, donde r es el radio de la partícula adsorbente y D_t es la difusividad efectiva del soluto dentro de la partícula. La velocidad inicial según el modelo de difusión intrapartícula se obtiene de la regresión lineal de la curva $n_{ads-t} = f(t^{1/2})$, representada en la **Tabla S3**, donde k_p es la constante de velocidad del modelo ($\mu\text{mol min}^{-0.5}$), y C es una constante (μmol) atribuida a la extensión del espesor de la capa límite.



Figura S1. Imágenes de los fotocatalizadores a base de Cu, Mo y CuMo preparados.

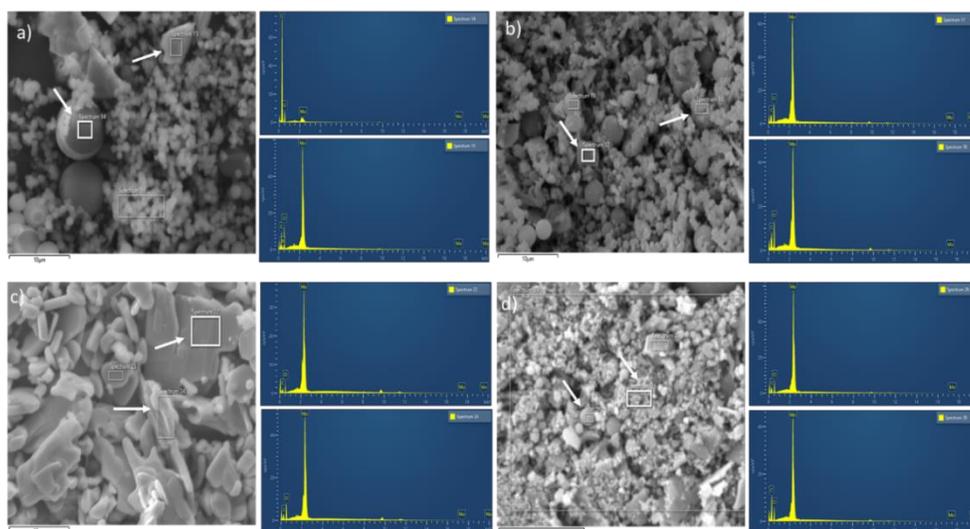


Figura S2. Composición del análisis SEM-EDS de catalizadores basados en Mo: a) Mo4; b) Mo4-350-O2; c) Mo4-550-O2; d) Mo4-800-N2.

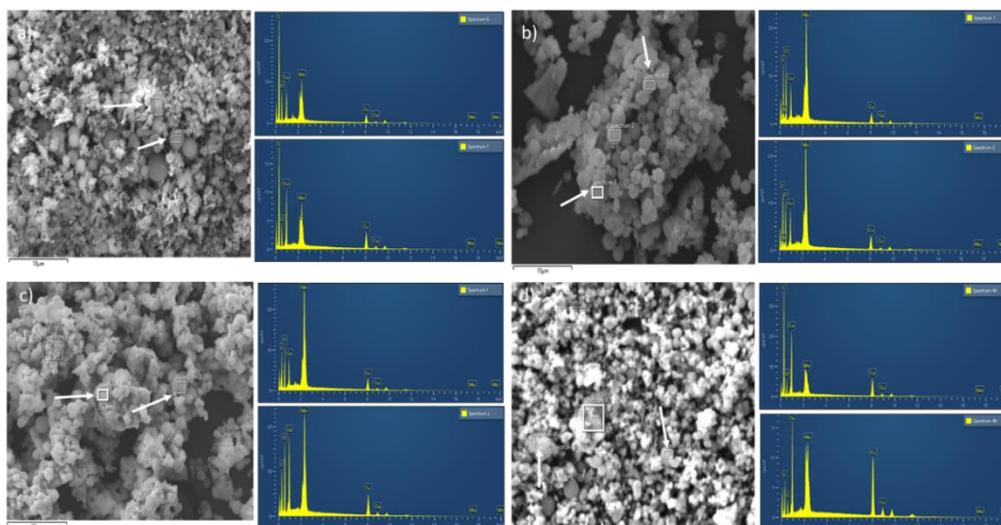


Figura S3. Composición del análisis SEM-EDS de catalizadores basados en CuMo: a) Cu₄Mo₄; b) Cu₄Mo₄-350-O₂; c) Cu₄Mo₄-550-O₂; d) Cu₄Mo₄-800-O₂.

N2.

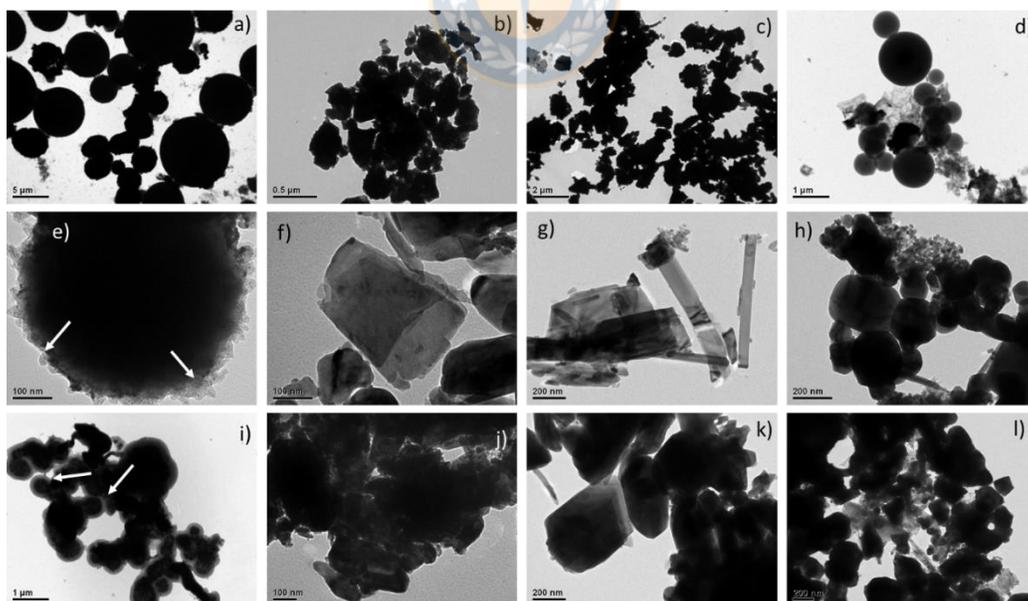


Figura S4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión. a) Cu₄; b) Cu₄-350-O₂; c) Cu₄-550-O₂; d) Cu₄-800-N₂; e) Mo₄; f) Mo₄-350-O₂; g) Mo₄-550-O₂; h) Mo₄-800-N₂; i) Cu₄Mo₄; j) Cu₄Mo₄-350-O₂; k) Cu₄Mo₄-550-O₂; l) Cu₄Mo₄-800-N₂.

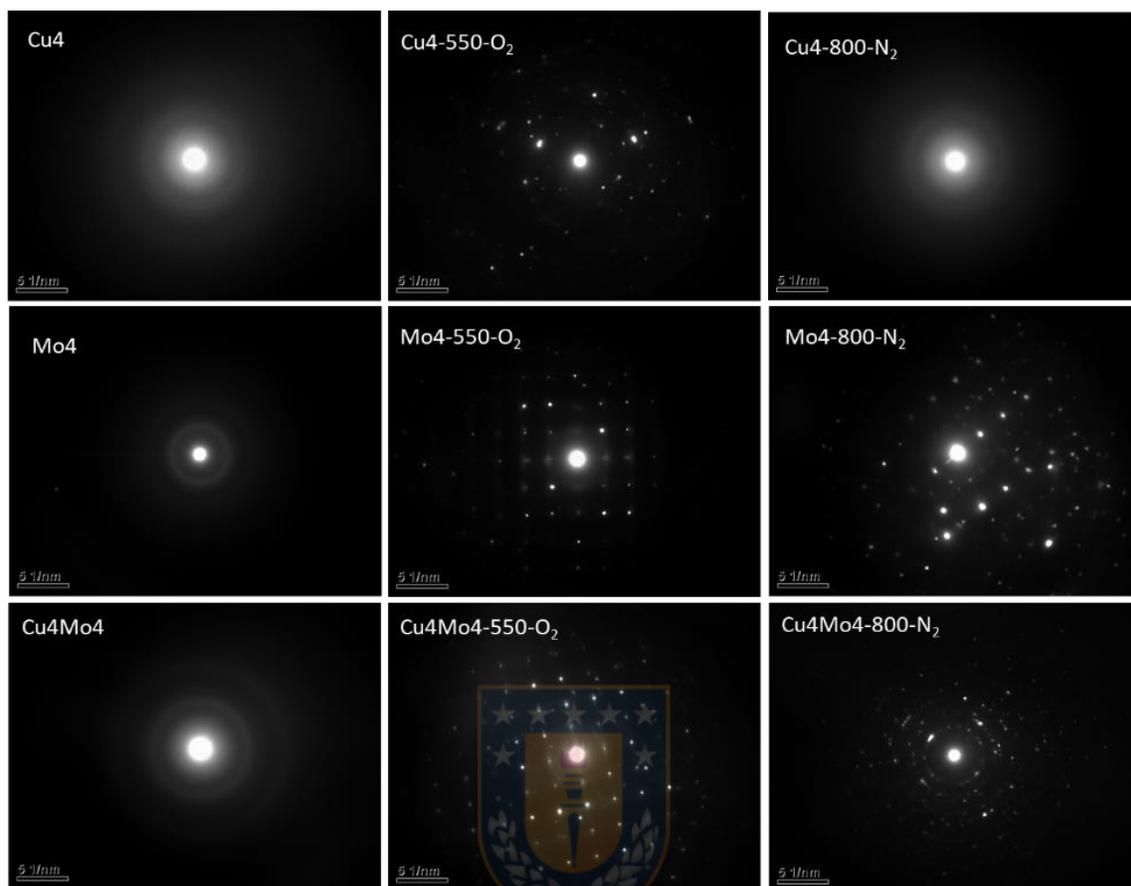


Figura S5. Patrones de ED seleccionados de catalizadores.

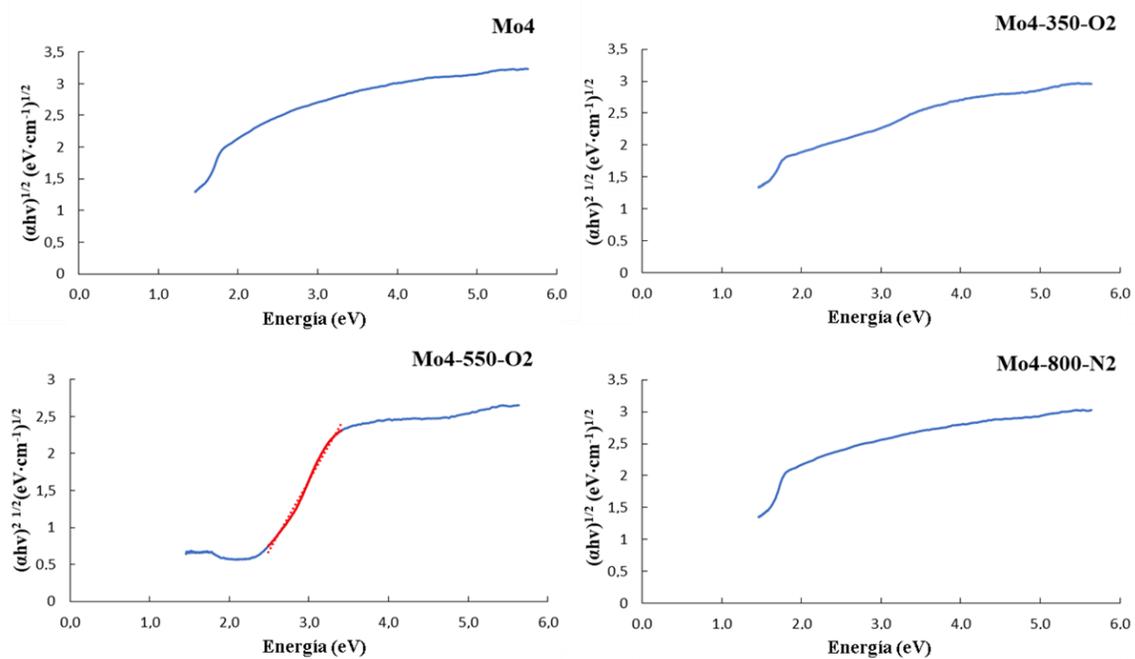


Figura S6. Representación de Tauc de la función Kubelka-Munk de materiales basados en Mo.



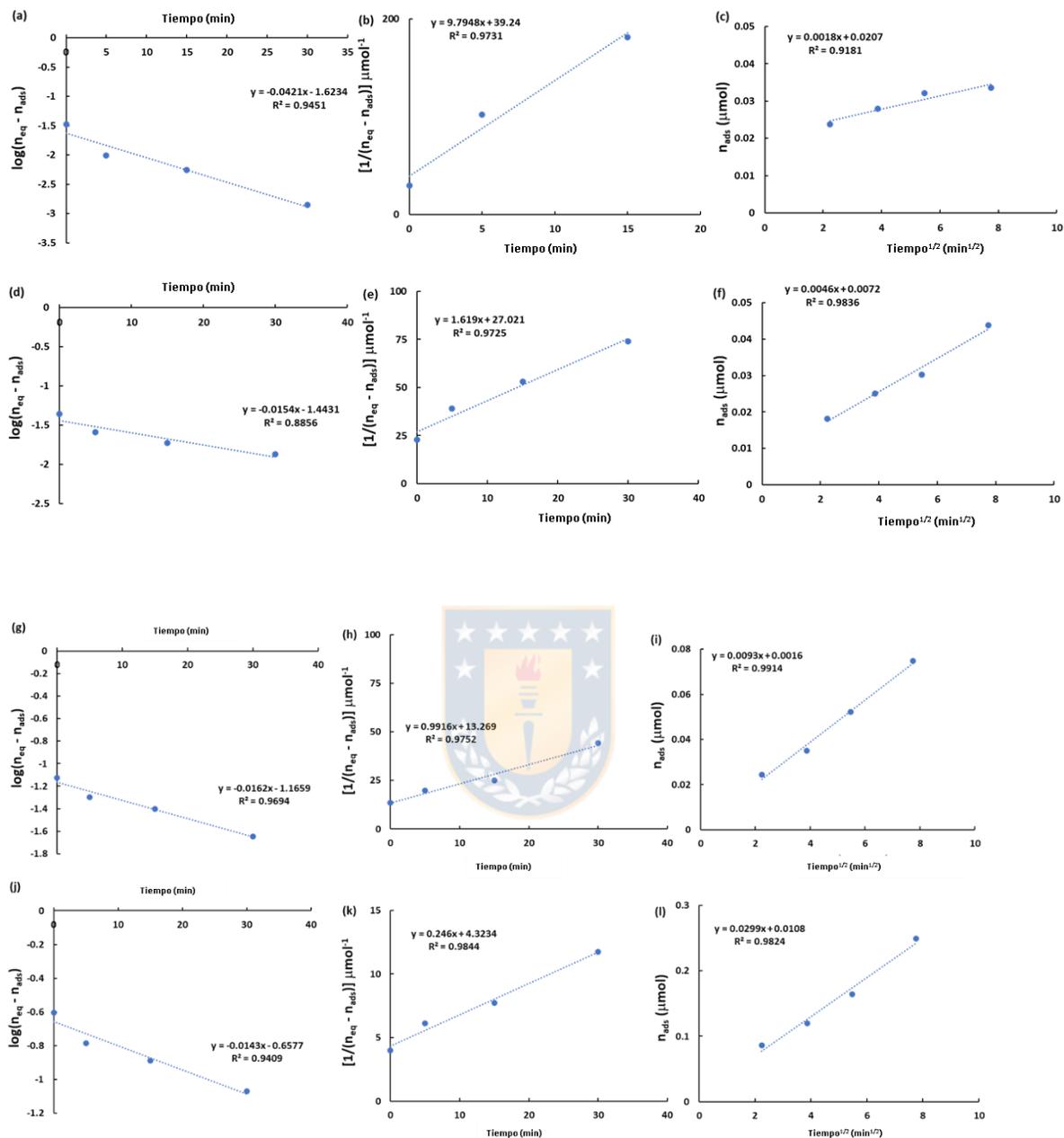


Figura S7. Ajuste de los datos cinéticos experimentales para la adsorción de Y5 en los fotocatalizadores basados en Cu, usando diferentes modelos: Izquierda: Pseudo primer orden; Medio: Pseudo segundo orden; Derecha: modelo de difusión intrapartícula. (a,b,c): Cu4; (d,e,f): Cu4-350-O2; (g,h,i): Cu4-550-O2; (j, k, l): Cu4-800-N2.

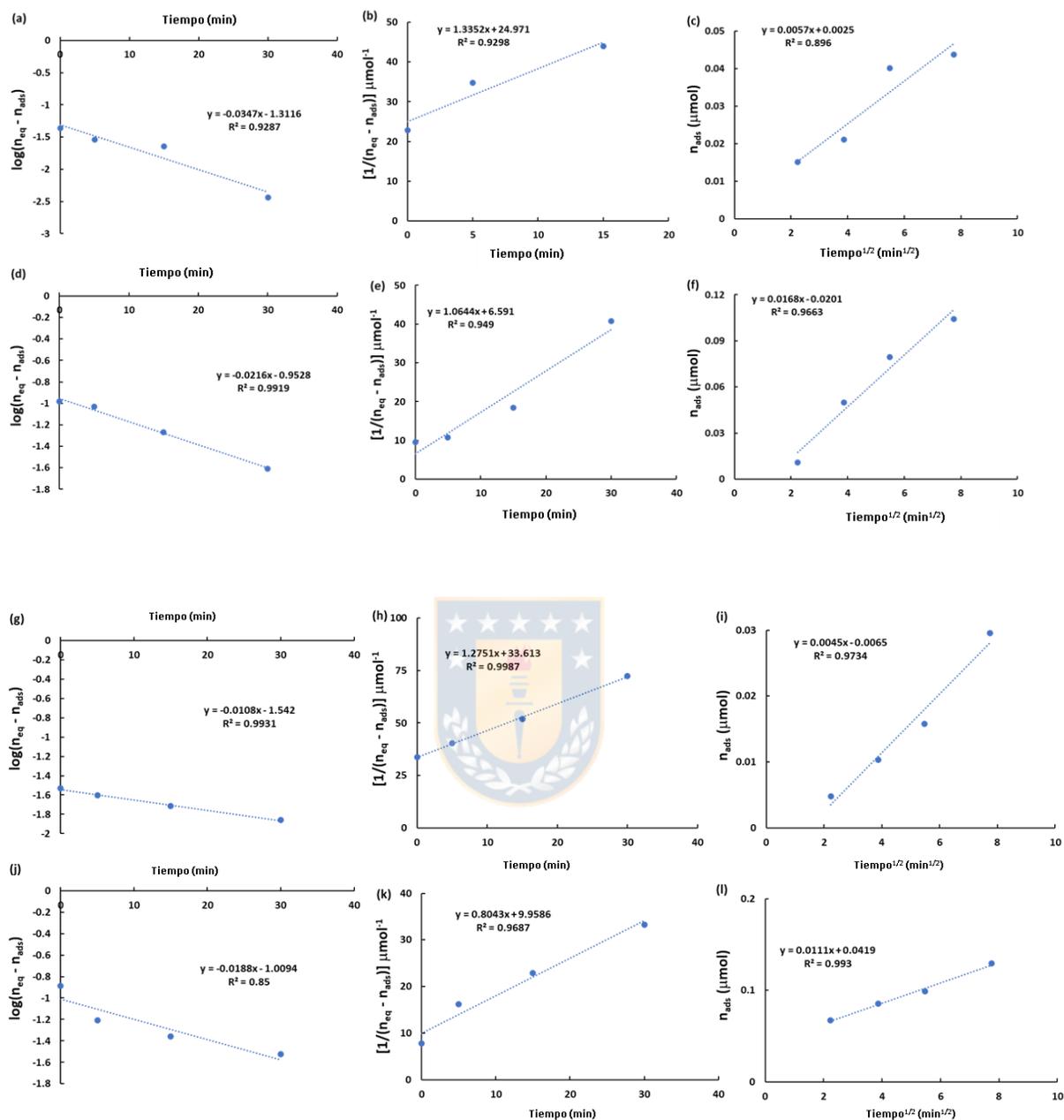


Figura S8. Ajuste de los datos cinéticos experimentales para la adsorción de Y5 en los fotocatalizadores basados en Mo, usando diferentes modelos: Pseudo primer orden; Medio: Pseudo segundo orden; Derecha: modelo de difusión intrapartícula. (a,b,c): Mo4; (d, e, f): Mo4-350-O2; (g,h,i): Mo4-550-O2; (j, k, l): Mo4-800-N2.

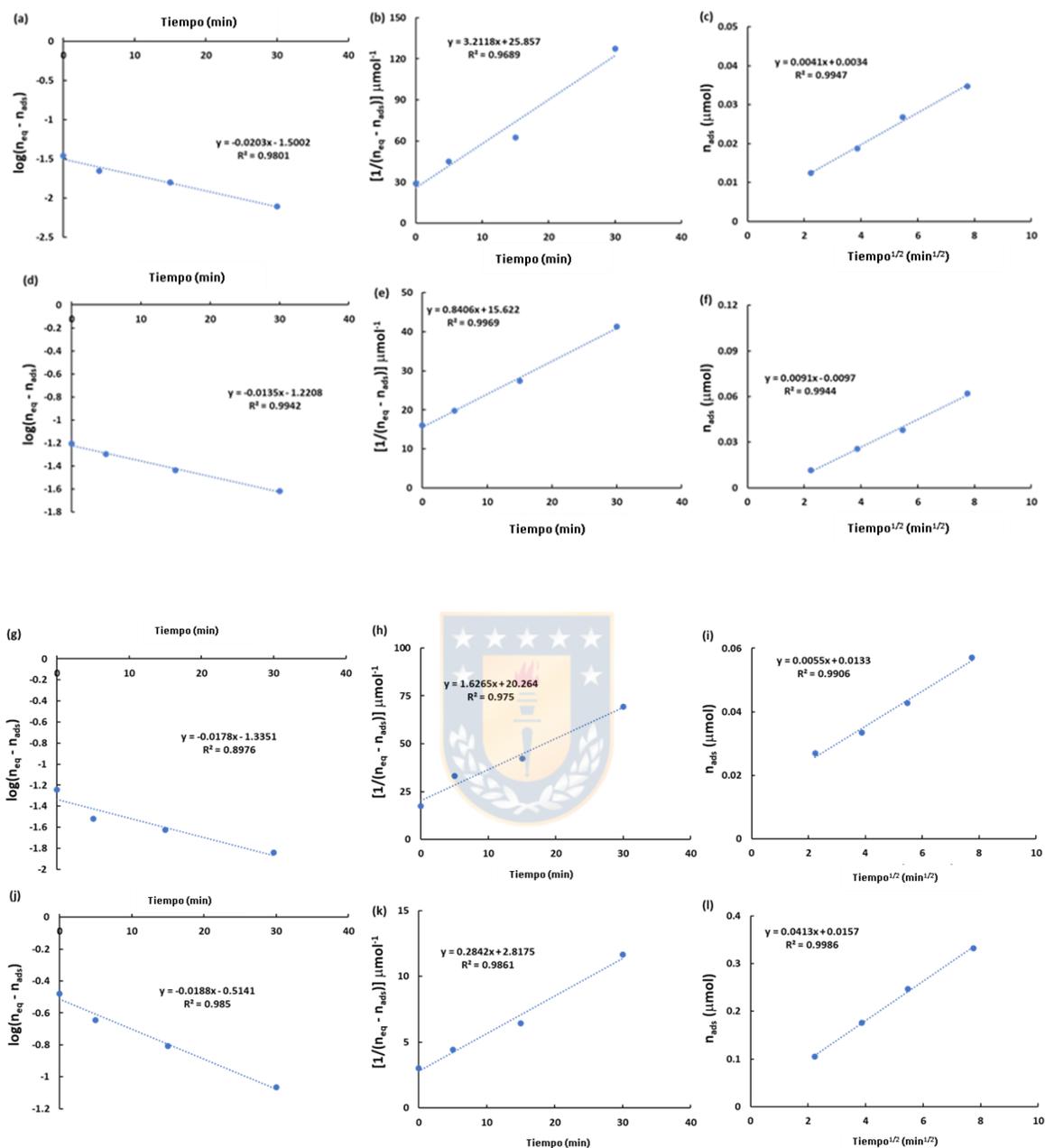


Figura S9. Ajuste de los datos cinéticos experimentales para la adsorción de Y5 en los fotocatalizadores basados en CuMo, usando diferentes modelos: Izquierda: Pseudo primer orden; Medio: Pseudo segundo orden; Derecha: modelo de difusión intrapartícula. (a,b,c): Cu₄Mo₄; (d,e,f): Cu₄Mo₄-350-O₂; (g,h,i): Cu₄Mo₄-550-O₂; (j, k, l): Cu₄Mo₄-800-N₂.

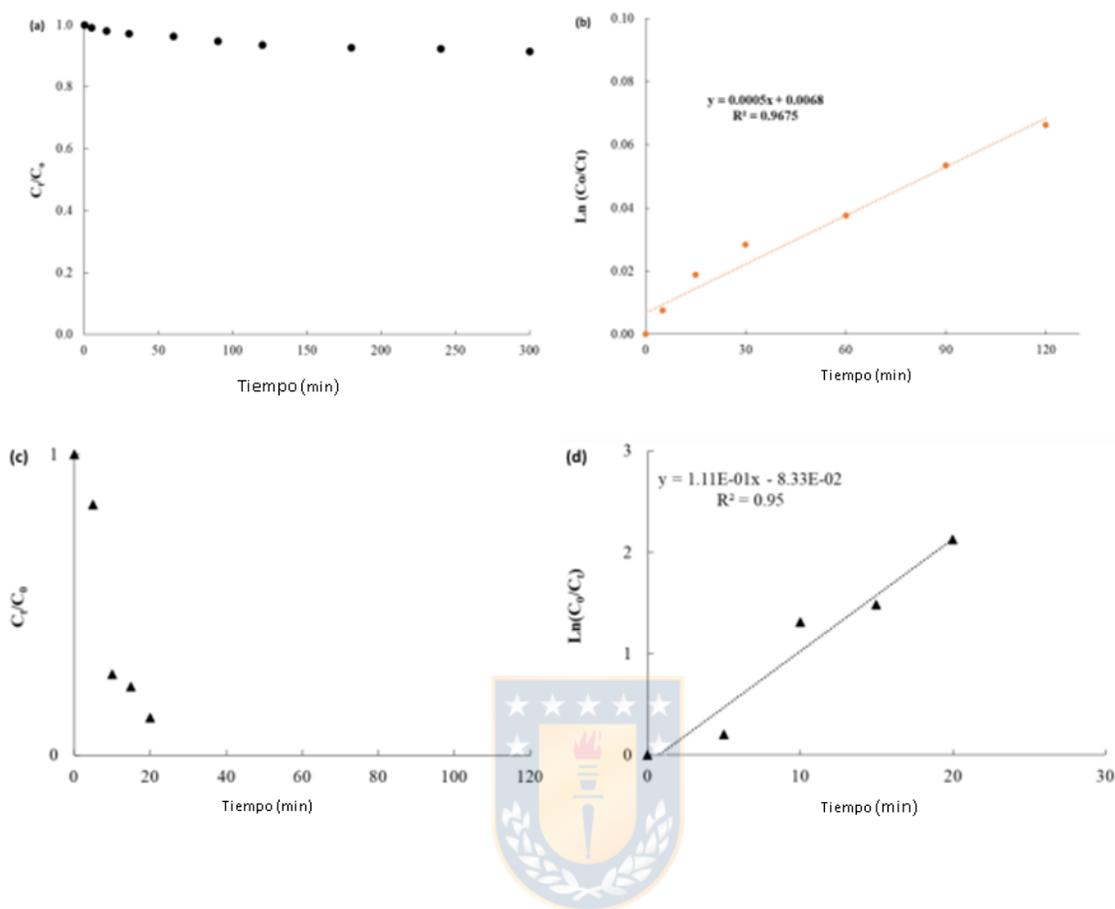


Figura S10. (a) Cinética de la degradación de Y5 tras la fotólisis directa. (b) Regresión lineal de los datos cinéticos de la Figura S10a. (c) Cinética de la degradación de Y5 en TiO₂-P25 (d) Regresión lineal de los datos cinéticos de la Figura S10c. Concentración inicial de Y5: 5ppm

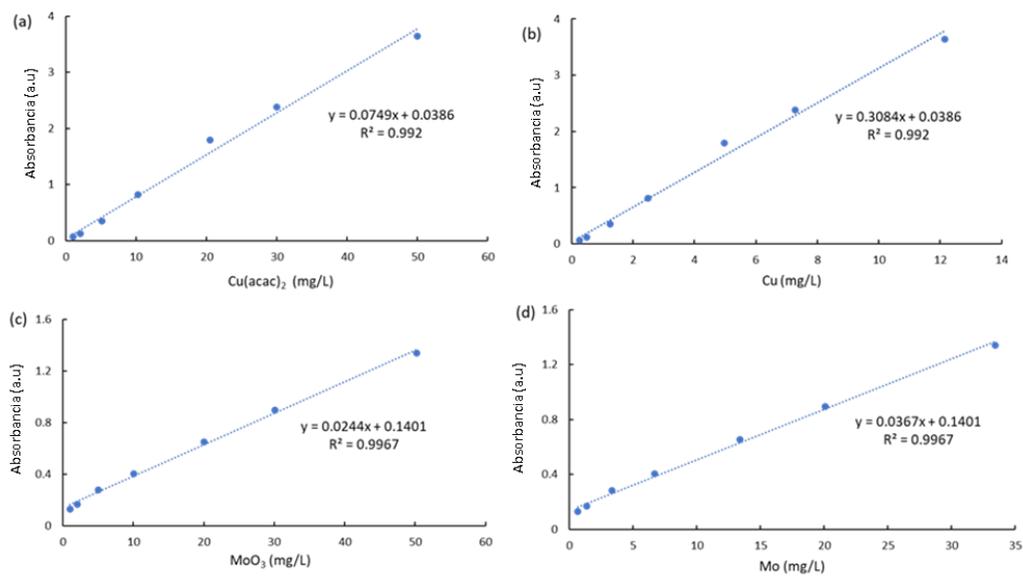


Figura S11. Curvas de calibración para la determinación de iones de cobre (290 nm) y molibdeno (208 nm) en las pruebas de lixiviación: (a) Cu(acac)₂; (b) expresado como Cu(II) equivalente en Cu(acac)₂; (c): MoO₃; (d) expresado como equivalente de Mo(III) en MoO₃.

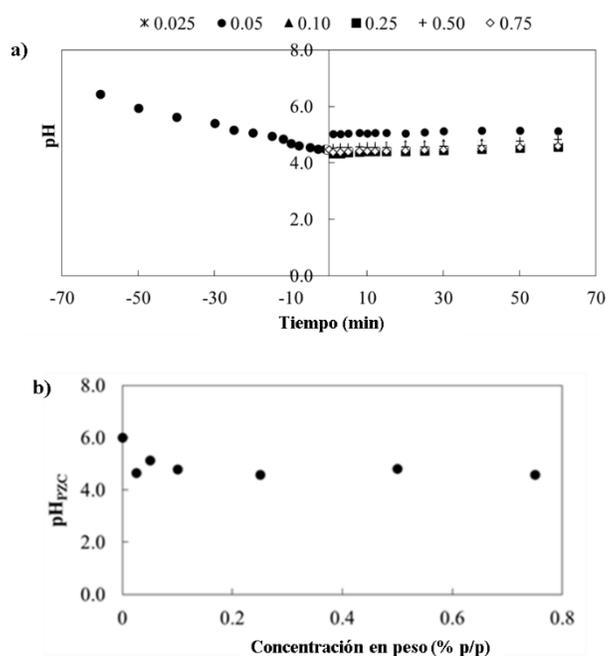


Figura S12. a) Variación del pH en función del tiempo para diversas concentraciones en peso de Cu4-800-N2, b) pH superficial del Cu4-800-N2 en función de las concentraciones en peso.

En este procedimiento se comenzó midiendo el pH de 20 mL de agua destilada durante una hora con el fin de verificar que el pH del agua estuviese en condición de equilibrio, empleando un pHmetro RS232 interface.

Posteriormente, se añadió el fotocatalizador y de igual forma, se midió el pH durante una hora con los mismos intervalos de tiempo. Este procedimiento se repitió empleando diferentes concentraciones en peso de cada muestra tal como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla S4. Masa y concentración en peso de los fotocatalizadores para las mediciones de pH.

Masa del fotocatalizador (g)	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,15
Concentraciones en peso (%p/p)	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75

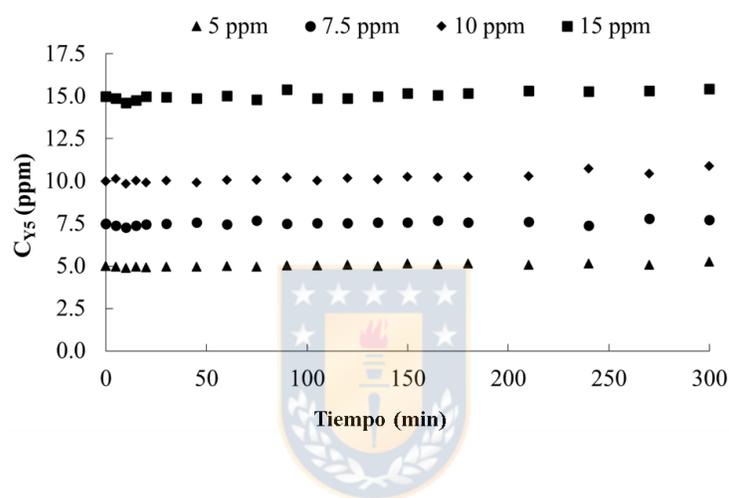


Figura S13. Fotólisis directa del colorante Y5 bajo luz solar artificial (es decir, utilizando un simulador solar) en función de la concentración inicial del colorante

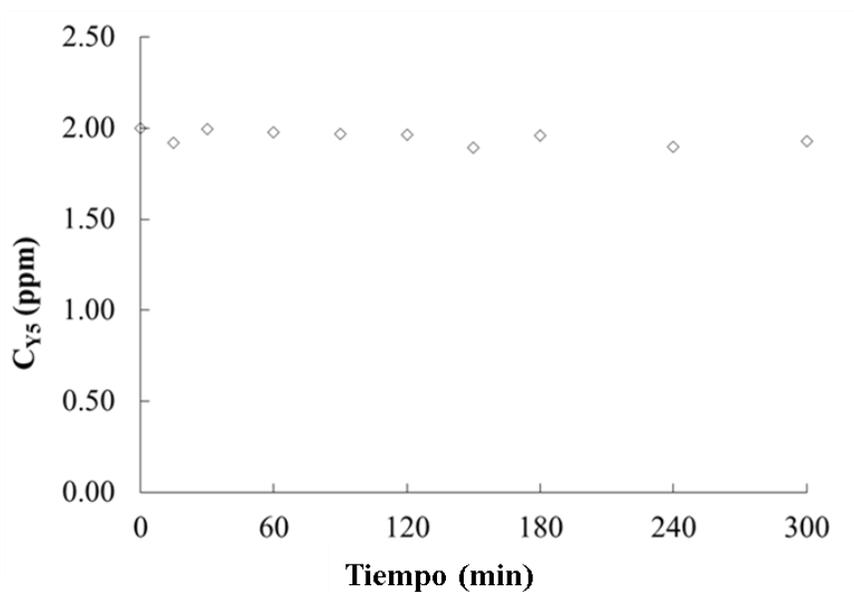


Figura S14. Fotólisis directa del tinte Y5 bajo luz solar usando un reactor CPC. La concentración inicial del colorante fue de 2 ppm.

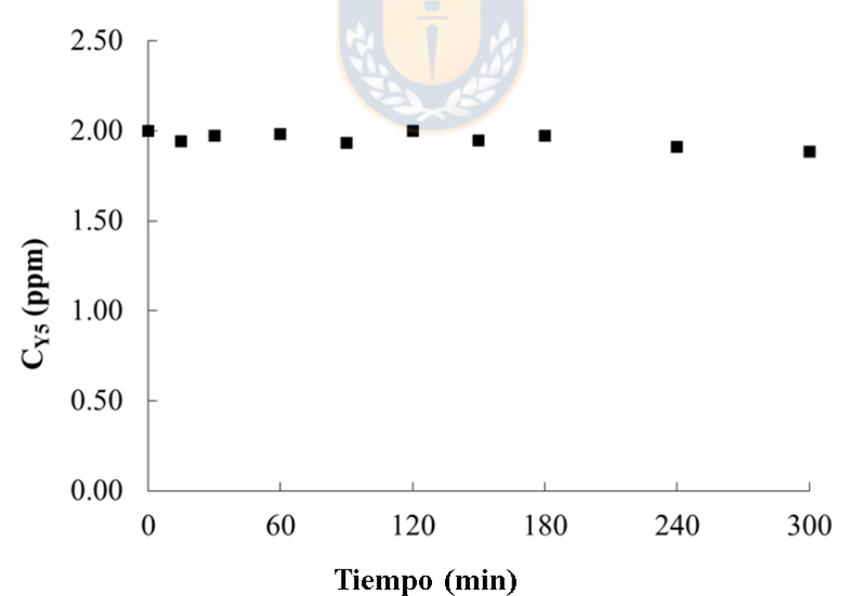


Figura S15. Fotólisis directa del tinte Y5 bajo luz UV-vis simulada. La concentración inicial del colorante fue de 2 ppm.