

Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio

Julio César Morales Mejía – JmoralesM@ingen.unam.mx

Rafael Almanza Salgado – ras@pumas.ingen.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería. Apartado postal 20-364, México D.F. 04510.

11 Impactos Social, Económico y Ambiental de las Energías Renovables

Resumen. Este trabajo contiene los primeros resultados a cerca del uso de radiación ultravioleta UV-A para la remoción de Azul de Metileno (MB) acuoso mediante Fotocatálisis con dióxido de titanio (TiO_2). Se trabajó a nivel laboratorio con un reactor de vidrio plano con el catalizador depositado mediante la técnica CVD con radiación UVA (365 nm) de una lámpara. Se incluye una caracterización óptica del vidrio con TiO_2 y de otros materiales sobre los cuales pudiera depositarse este semiconductor, pruebas de Fotocatálisis de azul de metileno sin y con la adición de persulfato de sodio (SP) a baja concentración y pruebas de fotólisis. Se determinaron las constantes cinéticas de pseudo primer orden con respecto a la concentración inicial de Azul de metileno y con respecto a la relación $C_{o(SP)}/C_{o(MB)}$. Se obtuvieron remociones del colorante cercanas a 40 % sin la adición de Persulfato y a 95 % con su adición, así como la reducción a menos de una tercera parte en el tiempo de reacción cuando se usa persulfato. La constante cinética es directamente proporcional a la concentración inicial de MB y se modela como un decaimiento exponencial con respecto a $C_{o(SP)}/C_{o(MB)}$. La oxidación por fotólisis no fue un proceso de importancia.

Palabras-clave: Azul de Metileno, Colector Solar Plano, Fotocatálisis, Dióxido de Titanio, Persulfato de Sodio.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el uso de la energía solar ha ido en aumento debido a factores como el incremento en los costos de los combustibles fósiles y a los impactos ambientales asociados al uso de los mismos. Entre las aplicaciones de la energía solar, como fuente renovable, se tienen el calentamiento de agua, la generación directa e indirecta de vapor, la desinfección de agua para consumo y el tratamiento de efluentes contaminados. Por otra parte, de acuerdo con Houas *et al.* (2001), cerca del 15 por ciento de los colorantes producidos a nivel mundial se pierden en el proceso de teñido y pasan al agua residual liberada por las plantas textiles. Cuando su concentración es suficientemente elevada en los efluentes, pueden contribuir de manera importante en la eutrofización antropogénica de lagos y ríos, razón por la cual deben ser eliminados antes de su vertido a aguas y suelos. Una forma de efectuar dicho proceso es la oxidación avanzada, en la cual las moléculas orgánicas son oxidadas mediante radicales oxhidrilo ($OH\cdot$), segundo mejor agente oxidante conocido y que sólo es superado por el flúor (Metcalf & Eddy, 2004; Herrmann, 2005). Los radicales oxhidrilo usados en los procesos de oxidación avanzada, etapa posterior al tratamiento primario y secundario de aguas residuales, pueden provenir de dos grupos de procesos: basados en el ozono y no basados en el ozono (Metcalf & Eddy, 2004).

Entre estos últimos puede incluirse a la fotocatálisis, proceso en el que un semiconductor recibe radiación cuyo contenido energético es suficientemente elevado como para provocar el salto de un electrón desde su capa de valencia hasta la capa de conducción, con lo cual se generan un electrón externo y un hueco en la capa de valencia. Este hueco y su electrón pueden recombinarse o reaccionar con otras especies adsorbidas sobre el semiconductor. Cuando reacciona con una molécula de agua en presencia de un oxidante, como el oxígeno disuelto, se forma un radical oxhidrilo ($OH\cdot$) que será capaz de oxidar moléculas orgánicas presentes. Para evitar la recombinación, es necesaria la presencia de un compuesto oxidante que pueda ser reducido (con lo cual gana el electrón del par hueco-electrón generado sobre el catalizador). Este oxidante puede ser oxígeno, peróxido de hidrógeno, persulfato de sodio o de potasio, etc.

Hay varias opciones de semiconductores para efectuar la fotocatálisis, como ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , $Bi(VO_4)_2$ y TiO_2 . De entre todos, hasta ahora el que más se ha estudiado y utilizado en aplicaciones a niveles laboratorio, piloto e industrial es el dióxido de titanio, TiO_2 . Este semiconductor es estable ante la radiación UV y visible, insoluble en agua y aceptablemente inocuo para la salud humana, salvo en tamaño nanoscópico (Schneider, 2010).

Cuando se realiza fotocatálisis con el catalizador en suspensión, es necesario incorporar una etapa de separación del catalizador y el agua tratada, lo cual puede ser evitado si el semiconductor se inmoviliza sobre un soporte, como vidrio, plástico, carbón activado, etc. En particular, el vidrio con dióxido de titanio empleado contiene además una película de SiO_2 colocada en una cara del vidrio, debajo de la de TiO_2 . Debido a la técnica empleada para efectuar el depósito, la resistencia de la película a la abrasión es elevada y el reparto del TiO_2 sobre su superficie es homogéneo y reproducible. Sin embargo, al colocar el catalizador en forma de película, se pierde área superficial disponible. En el presente trabajo

se estudió la aplicación de la energía ultravioleta A (UVA) y de vidrios con película delgada de TiO₂ para oxidar fotocatalíticamente soluciones acuosas de azul de metileno bajo diferentes concentraciones iniciales de contaminante y oxidante.

El azul de metileno es un compuesto que colorea intensamente el agua aún a concentraciones de unos pocos miligramos por litro, cuya degradación por fotocatálisis ha sido ya tratada por varios investigadores (Orendorz *et al.*, 2008; Mozia *et al.*, 2007a; Mozia *et al.*, 2007b; Houas *et al.*, 2001) y se sabe que sigue una cinética de degradación fotocatalítica del tipo Langmuir-Hinshelwood, establecida en la ecuación (1):

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (1)$$

Donde k es la constante cinética, K es la constante de adsorción del azul de metileno y C es la concentración del contaminante, todas expresadas en unidades congruentes. Si la concentración de sustrato, C, es lo suficientemente baja, es posible y sin incurrir en un error grave, simplificar la Ec. (1) a la forma siguiente (Herrmann, 2005; Houas *et al.*, 2001):

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \approx k \cdot K \cdot C \approx k_{app} \cdot C \quad (2)$$

Entonces, considerando la Ec. (2), la cinética de la degradación del azul de metileno puede considerarse también de pseudo-orden 1. Con fundamento en este hecho, se realizaron pruebas preliminares de degradación fotocatalítica de azul de metileno (MB) en fase acuosa y se analizó la información para verificar si ésta se ajusta o no a la cinética propuesta.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos

El Azul de Metileno fue comprado a Sigma-Aldrich y utilizado sin mayor purificación. La fórmula molecular del azul de metileno usado es C₁₆H₁₈N₃SCl (P.M. = 320,87g/g-mol) y su estructura molecular se muestra en la Fig. 1.

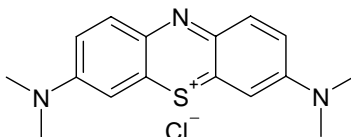


Figura 1. Estructura molecular del Azul de Metileno

Las soluciones de Azul de Metileno fueron preparadas con agua destilada producida en un destilador Barnstead Thermolyne modelo A-1013-B. Las soluciones fueron usadas a pH natural. Se utilizaron vidrios flotados adicionados con una película de dióxido de titanio elaborada mediante Deposición de vapor químico a presión atmosférica (APCVD), descrita en varias fuentes (Nolan *et al.*, 2006; Ha *et al.*, 1996; Mills *et al.*, 2003; etc.), lavados con detergente Extran MA03 libre de fosfatos y secados al aire.

El persulfato de sodio, agente oxidante (aceptor de electrones) usado en algunas pruebas, con una pureza de 95 %, fue comprado a Reasol S.A. de C.V. y se utilizó sin mayor purificación.

2.2 Equipos

El reactor a nivel laboratorio se construyó de acero inoxidable tipo 304; tiene forma cilíndrica y un par de bridas con sellos de neopreno de ¼ de pulgada para colocar un vidrio circular con dióxido de titanio en su fondo. A este reactor se le colocaron tres tubos de acero inoxidable para instalar instrumentos y tomar muestras, comunicados con el interior del reactor en su fondo (Fig.). El reactor tiene un diámetro interno de 0,146 m, el cual equivale a un área irradiada de 0,01674 m². El volumen de agua a tratar fue mantenido en 0,3 L.

La radiación ultravioleta fue aportada por la lámpara UVP modelo B-100SP, cuya potencia nominal es 160 W y tiene su máxima emisión a 365 nm con un rango de longitudes de onda muy pequeño (Quiñones, 2009). Esta lámpara se colocó en la parte superior del reactor a 14,5 cm del fondo.

El reactor fue mantenido a la temperatura deseada mediante un baño de agua, la cual fue recirculada desde un depósito hasta un enchaquetamiento alrededor del reactor, mediante una bomba sumergible Little Giant modelo P-AAA con un by-pass para regular el caudal en 0,923 L/min. La temperatura del agua fue incrementada mediante la propia lámpara de luz UVA y controlada mediante su enfriamiento por convección forzada con aire mediante un ventilador de 40 W marca Birtman Ultravent.

Las soluciones de azul de metileno dentro del reactor fueron agitadas con una barra de agitación magnética de 1 cm de longitud en una Parrilla Thermolyne modelo Cimarec 3 a 120 rpm aproximadamente.

2.3 Análisis

Las muestras fueron analizadas tal cual se tomaron del reactor en un espectrofotómetro Shimadzu UV 1601 con celdas rectangulares de vidrio de 1 cm de paso óptico. Se cuantificó al azul de metileno presente en cada muestra y se leyeron los espectros de absorción desde 290 nm hasta 700 nm. La concentración del analito se determinó a 662 nm, longitud de onda muy próxima a la de máxima absorbancia del azul de metileno. El pH y la temperatura fueron monitoreados con un medidor de pH de membrana, marca Hanna Instruments, modelo HI 8314.

Los vidrios fueron analizados en el mismo espectrofotómetro, al que se le acoplaron un módulo de sujeción de placas y uno de reflectancia especular relativa a 5 grados, y en un microscopio de fuerza atómica Nanosurf Easyscan E-AFM.

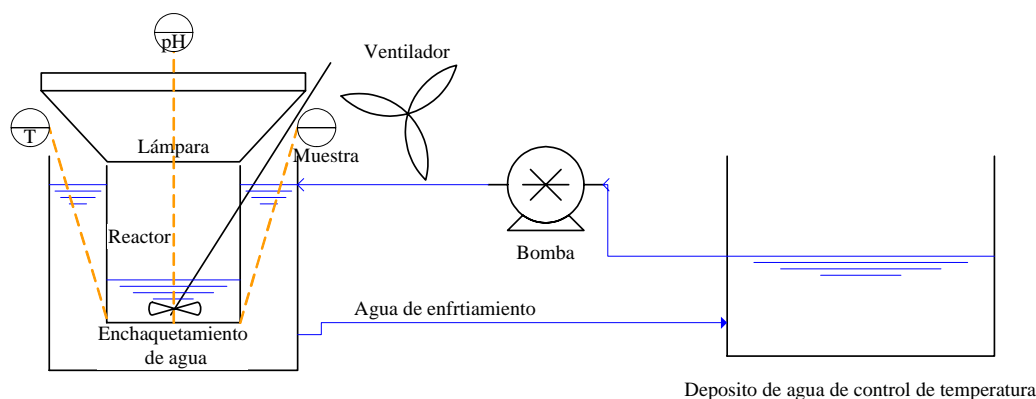


Figura 2. Sistema experimental a nivel laboratorio

2.4 Procedimiento

Primero, se determinaron propiedades ópticas del vidrio con la película de TiO_2 con el espectrofotómetro. Posteriormente, los equipos se colocaron de acuerdo con lo mostrado en la Fig. 2 y se irradió el reactor durante 30 minutos con la lámpara de luz UVA, para oxidar cualquier impureza presente sobre el vidrio. Posteriormente, se apagó la lámpara, se agregaron 0,3 L de la solución de azul de metileno y se permitió que se estableciera el equilibrio de adsorción del colorante sobre el TiO_2 del vidrio durante 30 minutos. Se monitoreó la concentración del colorante antes y después del periodo de adsorción. Culminada esta etapa, se encendió nuevamente la lámpara y se irradió la solución del azul de metileno dentro del reactor por 10 horas en los experimentos sin adición de oxidante y por 3 horas en aquellos experimentos en los que se adicionó persulfato de sodio. Se tomaron muestras a varios tiempos de reacción y se determinó la concentración del azul de metileno, el pH y la temperatura. Las muestras, una vez analizadas, fueron retornadas al reactor.

Se modificó la concentración inicial del azul de metileno y del persulfato de sodio. Se mantuvieron constantes el volumen inicial de la solución, la irradiancia UVA de la lámpara y el tiempo de reacción; el pH fue el natural. Además, se efectuaron pruebas sin el vidrio a temperatura y pH naturales para determinar si la fotólisis del azul de metileno es un proceso de degradación importante.

3. RESULTADOS

3.1 Propiedades ópticas del vidrio con película de TiO_2

La transmitancia espectral del vidrio con película de dióxido de titanio, vidrio común y acrílico se determinó espectrofotométricamente a partir de muestras fueron espesor de 3 mm. Esta información se presenta en la Fig. 3, donde, al comparar las curvas 3 y 4, se ve que la película de TiO_2 ejerce una notable influencia sobre las propiedades ópticas del vidrio, pues absorbe radiación en los rangos UV- visible de manera importante. De acuerdo con Mills *et al.* (2001), una película delgada de TiO_2 depositada sobre vidrio flotado tiene una influencia notable en la transmitancia por

unidad de espesor de película (reducción de 86,74 % hasta 59,66 % en la transmitancia a 365nm). También es posible establecer que el acrílico, a pesar de su elevada estabilidad mecánica, no es una buena opción como material para fijar TiO₂ debido a su baja transmitancia en la región UV.

La reflectancia especular relativa a 5 grados es presentada en la Fig. 4. Se aprecia una elevada reflectividad en el vidrio con película de dióxido de titanio en la cara que contiene la película, lo que reduce la cantidad de energía disponible para efectuar la fotocatalisis. Si se irradiara el vidrio por la cara sin catalizador, donde la reflectancia es menor, se tendría una mayor disponibilidad energética dentro del reactor.

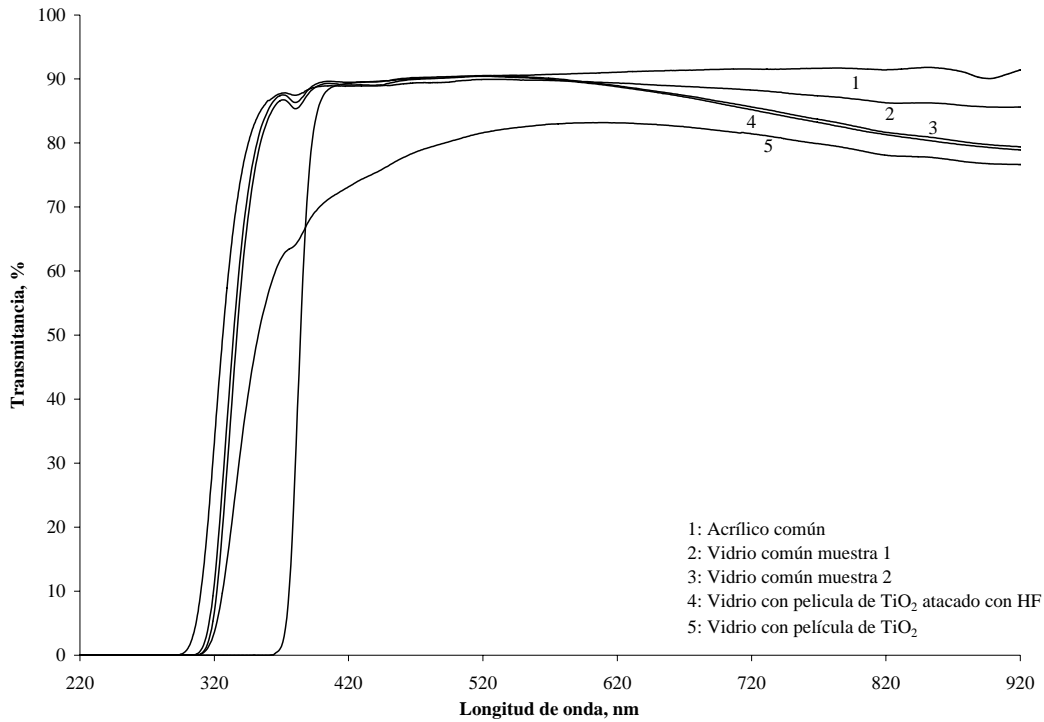


Figura 3. Transmitancia espectral de diversos materiales de interés.

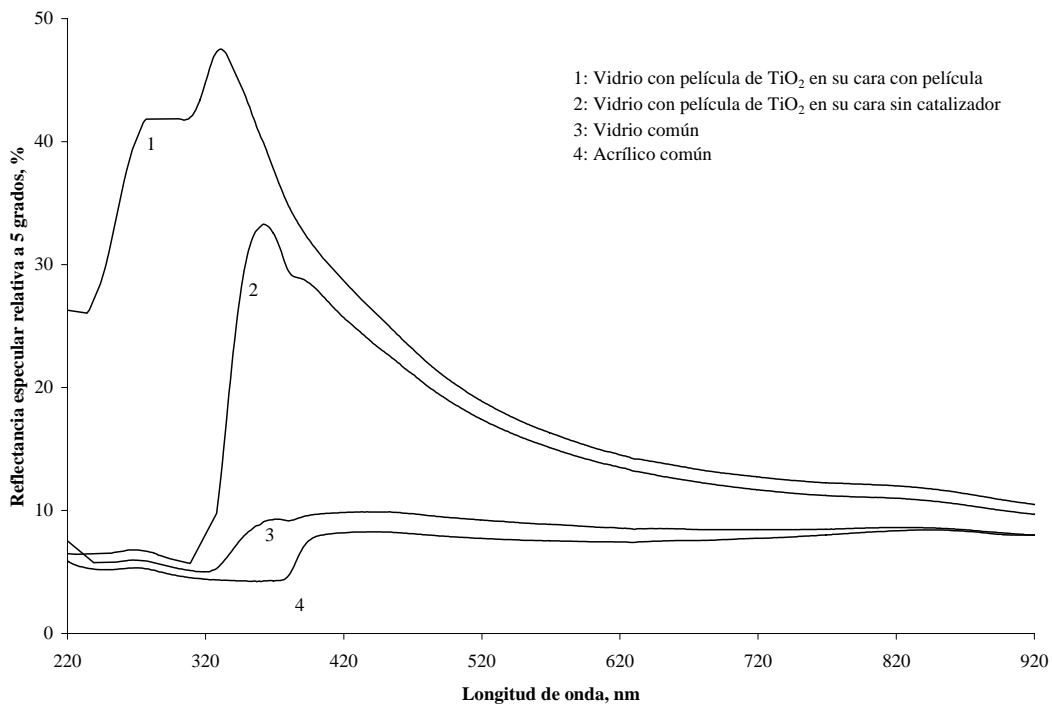


Figura 4. Reflectancia especular relativa a 5 grados

La determinación de la estructura tridimensional de la superficie del vidrio con película delgada de TiO_2 , determinada con el Microscopio de Fuerza Atómica, se observa en la Fig. 5.

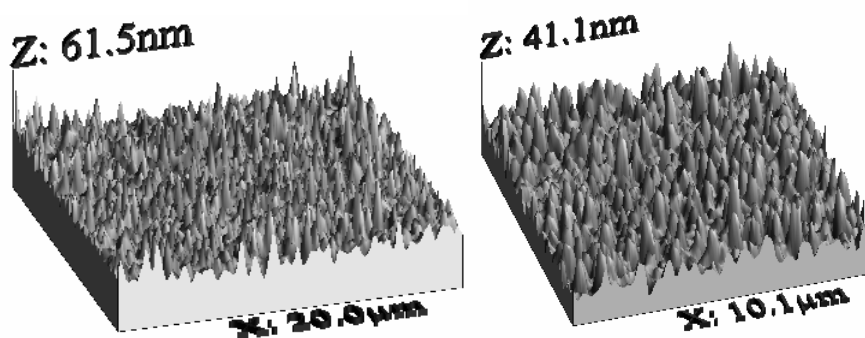


Figura 5. Microscopía de Fuerza Atómica del vidrio con película de TiO_2 .

En estas imágenes se aprecia que la distancia máxima fondo-pico de los agregados de la película oscila en los 61,5 nm, aunque en un área menor se tiene una cantidad mayoritaria de agregados con alturas cercanas e inferiores que 41,1 nm. También se determinó que la absorbancia y la reflectancia especular relativa a 5° no se afectan considerablemente por la adsorción de azul de metileno sobre el catalizador, hecho que es importante debido al delgado espesor de la película de dióxido de titanio. En la Fig. 6 se muestran estas variaciones, expresadas como la diferencia entre el valor (transmitancia o reflectancia) con y sin azul de metileno adsorbido en la película de TiO_2 del vidrio. Las variaciones fueron pequeñas (reducción máxima de 0,64 unidades de transmitancia y de 0,5 unidades de reflectancia) y se considera que se deben a una ligera absorción de energía en el intervalo de máxima absorbancia del azul de metileno. Dicha absorción de energía indica que se adsorbió una pequeña cantidad de colorante sobre el catalizador.

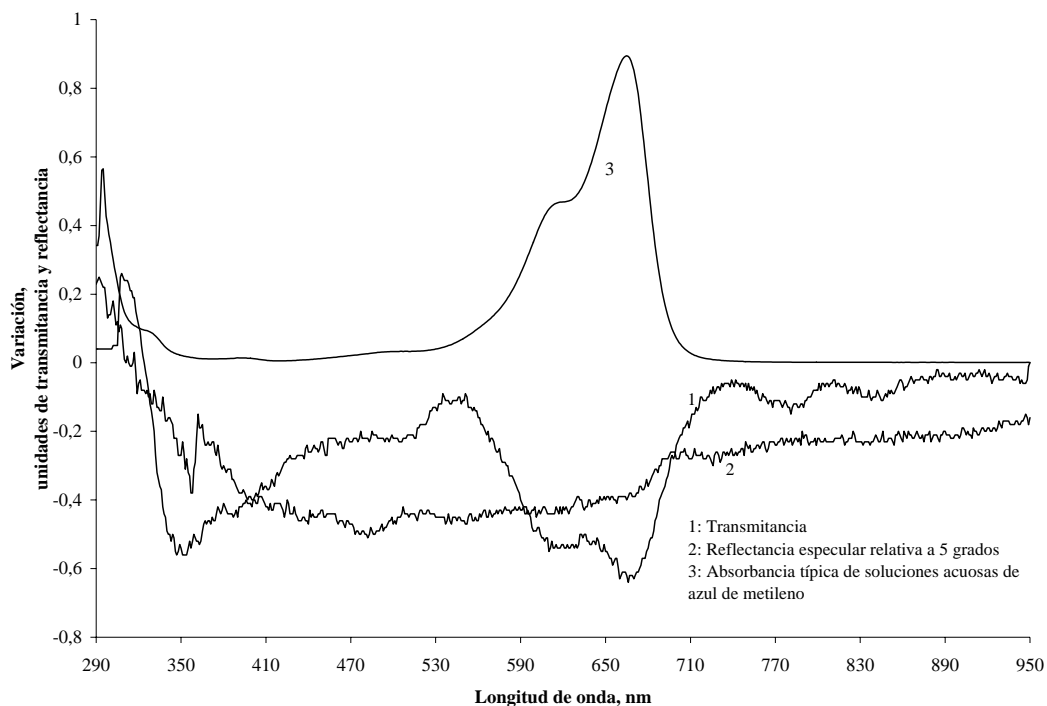


Figura 6. Variación en las propiedades ópticas del vidrio con catalizador antes y después de 3600 minutos de contacto vidrio-solución de azul de metileno.

3.2 Degradación fotocatalítica de azul de metileno.

Se analizó, primero, si la fotólisis es un proceso de importancia con respecto a la fotocatalisis. Se sometieron 0,3 L de una solución del colorante a la acción de la lámpara UVA y se midió la concentración del colorante con respecto al tiempo. Esta información se presenta en la Fig. 7, donde se grafica la concentración C con respecto al tiempo t para una concentración inicial C_0 igual que $114,14 \mu\text{g/L}$ y se observa que no se degrada al Azul de Metileno de manera importante a través de la fotólisis y que la oxidación por fotólisis se apega a una cinética de reacción que no es de orden

0 ni 1 (insertos inferiores), lo cual permite identificar, a nivel operativo, cuándo se trata de fotólisis y cuándo de fotocatalisis y, con ello, detectar posibles fallas en los reactores mediante la comparación de las cinéticas de oxidación.

Los estudios de degradación de azul de metileno indican que se tiene una degradación (y decoloración) de las soluciones acuosas en el sistema fotocatalítico. En la Fig. 8 se presenta un resumen de la información obtenida en diversas pruebas sin adición de persulfato de sodio y se aprecia que la oxidación del colorante se efectúa en un mayor grado al incrementar la concentración inicial, lo cual es congruente con lo informado por Herrmann (2005). Es importante establecer que la constante cinética de pseudo primer orden no mostró una tendencia definida con respecto a la concentración inicial, posiblemente debido a que se trabajó con concentraciones similares. Sólo al incrementar la concentración en un orden de magnitud se apreció un incremento ligero en dicha constante (Tab. 1).

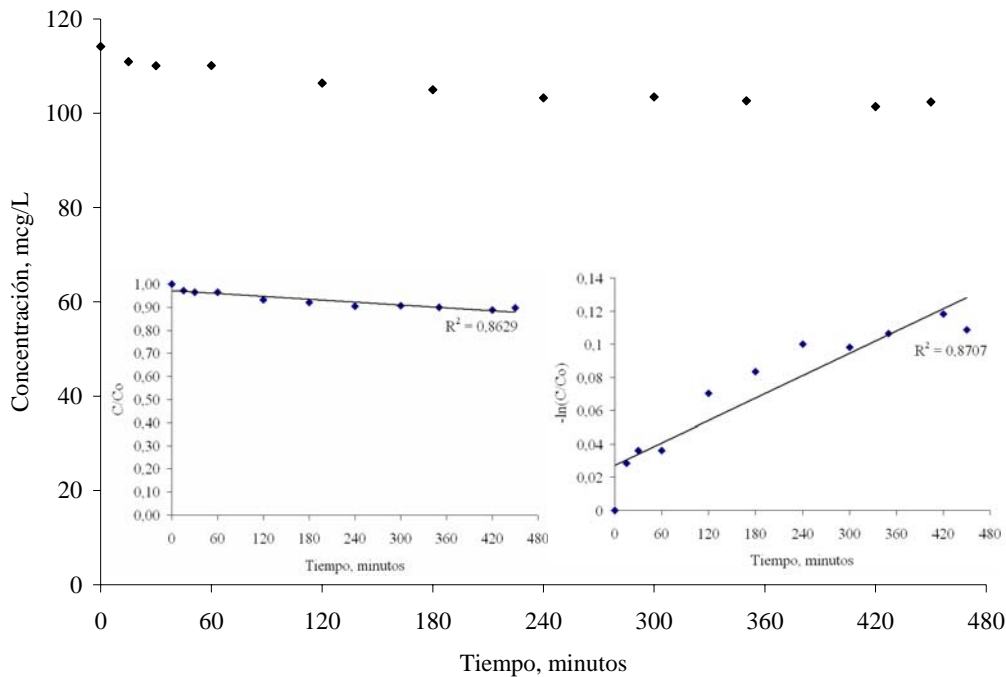


Figura 7. Fotólisis de azul de metileno; $C_0 = 114,14 \mu\text{g/L}$

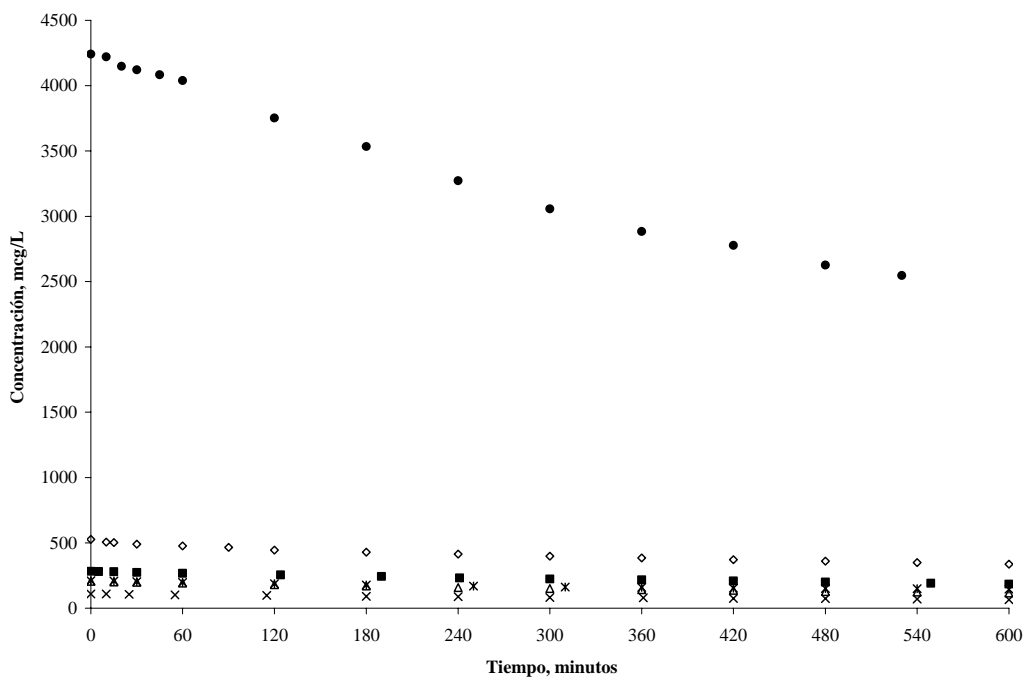


Figura 8. Oxidación fotocatalítica de soluciones acuosas de azul de metileno sin adición de persulfato de sodio.

Tabla 1. Degradación fotocatalítica de azul de metileno con vidrio flotado con película de TiO₂

Prueba	Concentración inicial MB, mcg/L	Co Persulfato, mM	Co Persulfato/Co MB, miles	k _{app} (minuto ⁻¹)
A (vidrio sobre la solución; fotocátalisis)	3020,0000	0,0000	0,0000	0,0009000
B (vidrio bajo la solución; fotocátalisis)	4240,8245	0,0000	0,0000	0,0010100
C (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + Persulfato de sodio, PS)	206,1503	0,0000	0,0000	0,0009530
D (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + PS)	150,9800	0,6070	1,2892	0,0037900
E (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + PS)	155,9400	1,2887	2,6517	0,0045100
F (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + PS)	155,1900	1,9876	4,1419	0,0079900
G (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + PS)	159,2100	2,5714	5,1824	0,0091220
H (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + PS)	167,5400	3,1210	5,9776	0,0123200
I (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + PS)	164,6300	5,1592	10,7056	0,0198000
J (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + PS)	152,8500	17,0925	35,8804	0,0410600
K (vidrio bajo la solución; fotocátalisis + PS)	395,4900	9,1489	7,4227	0,0146820
L (vidrio bajo la solución; fotocátalisis)	527,0400	0,00000	0,00000	0,0006970
M (vidrio bajo la solución; fotocátalisis)	283,0088	0,00000	0,00000	0,0007040
N (vidrio bajo la solución; fotocátalisis)	109,4696	0,00000	0,00000	0,0008240
O (vidrio bajo la solución; fotocátalisis)	210,7319	0,00000	0,00000	0,0006320
P (vidrio bajo la solución; oxidación química; PS sin UVA ni TiO ₂)	143,8800	6,3200	14,0870	-
Q (vidrio bajo la solución; oxidación química; PS con UVA y sin TiO ₂)	139,5700	6,3700	13,6350	-
R (vidrio bajo la solución; fotólisis)	114,1400	0,0000	0,0000	-

Este comportamiento puede deberse a la baja masa de catalizador y, como lo establece Herrmann (2005), la rapidez de reacción es directamente proporcional a la masa del catalizador para bajas concentraciones de la misma. En el presente trabajo, la masa total de dióxido de titanio es, aproximadamente, 1,06 mg, la cual equivale a 3,541 mg/L y 0,00634 mg/cm². Esta concentración de TiO₂ en el reactor es demasiado baja con respecto a los valores propuestos por Herrmann (2005) para reactores con el catalizador en suspensión (0,2 -2,5 g/L) y a los propuestos por Dunlop *et al.* (2010) o a los comentados por Byrne *et al.* (1998) para catalizadores en película sobre vidrio borosilicato y en aleaciones de titanio, (0,8 a 1,2 mg/cm² y 1,6 mg/cm², respectivamente).

De acuerdo con los datos de la Tabla 1, los valores de las constantes cinéticas son similares cuando el vidrio se colocó debajo del agua y son ligeramente menores cuando el vidrio estuvo encima de la solución. Esto, desde el punto de vista óptico, no es lo esperado ya que la reflexión es mayor en la cara con catalizador que en la otra y la transmitancia es la misma en cualquiera de los sentidos en que se irradie el vidrio; sin embargo, la explicación a este comportamiento posiblemente radique en que al colocar el vidrio encima del agua y cubrir con éste prácticamente la totalidad de la interfase líquido – gas, se limita de manera importante la transferencia de oxígeno del aire a la solución, lo cual hace que la oxidación sea menor y que la recombinación de pares hueco-electrón sea mayor (Herrmann, 2005; Gerischer y Heller, 1991).

La constante cinética no varió con la concentración inicial de Azul de metileno de manera importante. Sin embargo, la masa degradada por unidad de área si fue proporcional a la concentración inicial del colorante, lo cual es congruente con lo establecido por Herrmann (2005) y confirman que la oxidación fotocatalítica del azul de metileno sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto al colorante (Fig. 9), ya que al incrementar la concentración inicial del sustrato (Azul de Metileno), aumenta la tasa de reacción.

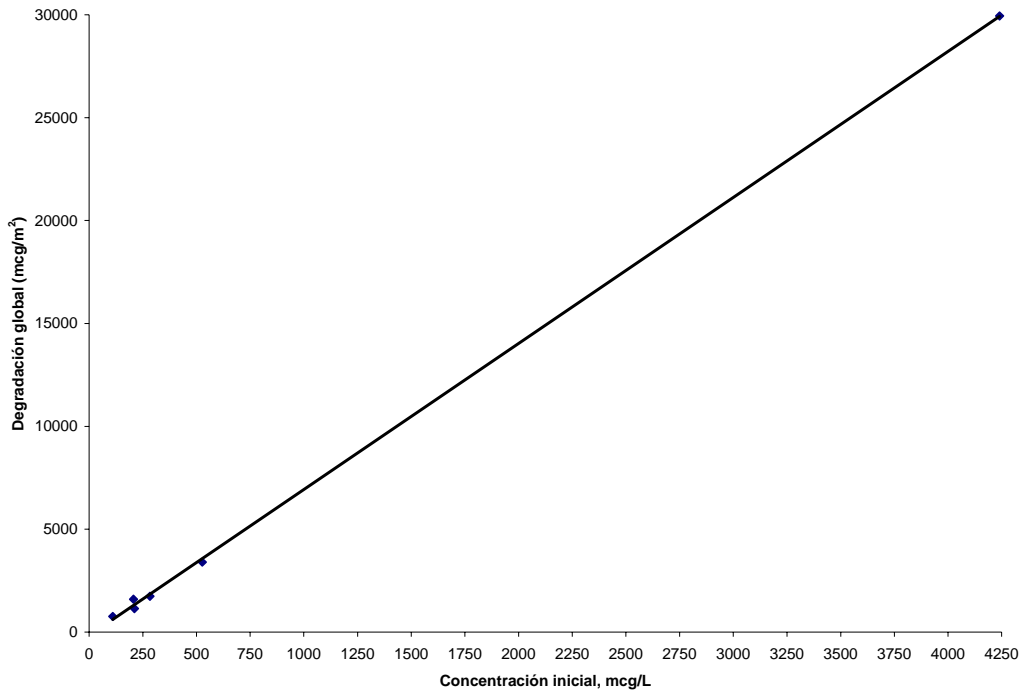


Figura 9. Variación de la masa oxidada por unidad de área con respecto a la concentración inicial para un mismo tiempo de reacción (sin adición de persulfato de sodio)

Por otra parte, las pruebas en las que se adicionó persulfato de sodio mostraron una mayor rapidez de oxidación de contaminantes que aquellas en las que no se adicionó. Se nota que, a mayor concentración inicial del persulfato, más alta tasa de oxidación del contaminante modelo (Fig. 10).

Al representar el valor de la constante cinética K_{app} (y) con respecto al cociente de las moles iniciales de azul de metileno divididas por las moles iniciales del persulfato (x) se nota un comportamiento exponencial que puede ajustarse a una expresión de decaimiento exponencial del tipo

$$y = y_o + A \cdot e^{R_o \cdot x} \quad (5)$$

Para los datos obtenidos en estas pruebas, $y_o = 0,05355$; $A = -0,05325$ y $R_o = 0,04065$, con un valor $r^2 = 0,99368$.

Lo anterior se muestra en la Fig. 11.

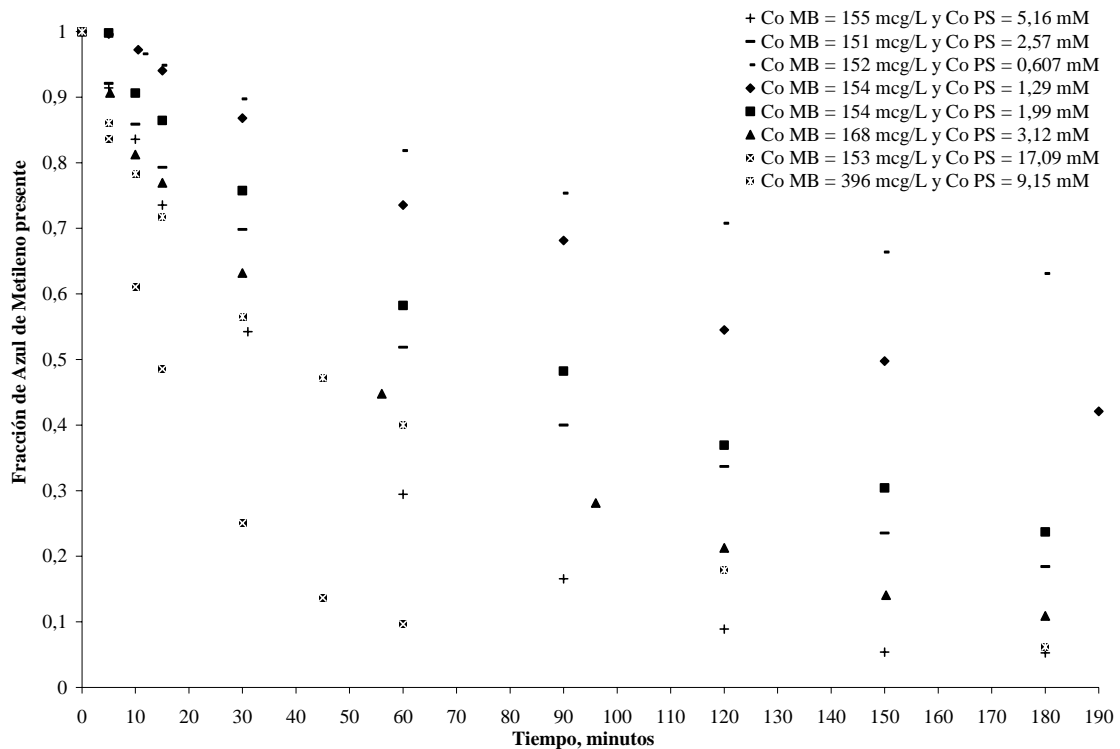


Figura 10. Oxidación fotocatalítica de azul de metileno asistida con persulfato de sodio.

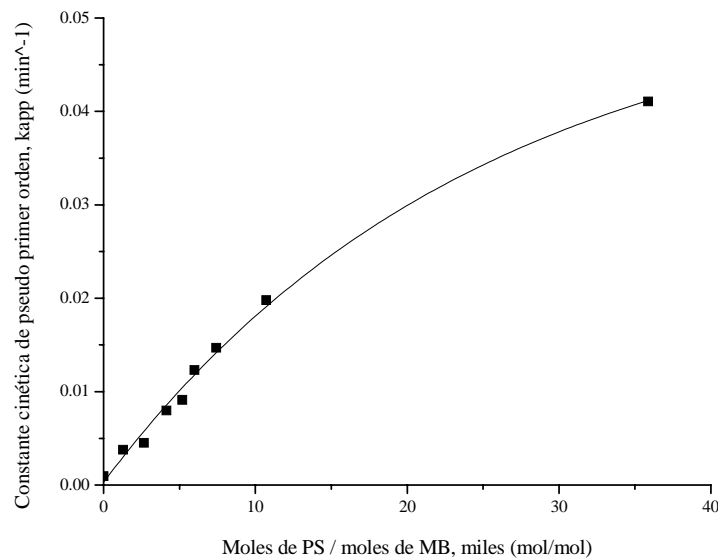


Figura 11. Dependencia de la constante cinética con la relación moles iniciales de PS/moles iniciales de MB

El hecho de que la constante cinética tenga una dependencia exponencial con respecto al cociente molar es importante desde el punto de vista operacional, pues, una vez que se construya una serie de curvas similares a la Fig. 11, con diferentes concentraciones iniciales de azul de metileno y, para cada una de ellas, se encuentre el punto de inflexión que corresponderá a un valor óptimo en el cociente molar, se podrá tener una guía heurística del rango de cocientes molares en que conviene operar un reactor de fotocatalisis empleado en la remoción de efluentes con azul de metileno.

4. CONCLUSIONES

- La eliminación de azul de metileno por fotólisis es un proceso de baja importancia, así como la fotocatalisis con el catalizador en película nanoscópica sobre vidrio y sin la adición de persulfato
- Las cinéticas de degradación del azul de metileno pueden considerarse de pseudo primer orden y es válido el aproximar la ecuación de cinética tipo Langmuir-Hinshelwood a una de primer orden con respecto al sustrato (contaminante).

- Existen diferencias en las propiedades ópticas entre las caras del vidrio con película de catalizador, de manera que deben conocerse y considerarse cuando se establece su uso en un colector plano como reactor fotocatalítico.
- La adsorción de azul de metileno sobre el vidrio con catalizador no afecta notoriamente la transmitancia ni la reflectancia especular relativa de dicho material. Las diferencias máximas en la transmitancia fueron una reducción en 0,64 unidades a 666nm y un incremento de 0,25 unidades a 307 nm. Para la reflectancia, las variaciones máximas son un decremento de 0,5 unidades a 480 nm y un aumento de 0,24 unidades a 291 nm.
- La cinética de degradación de azul de metileno es más lenta cuando se coloca el vidrio con catalizador sobre el agua a tratar que cuando éste se coloca por debajo. Esto se atribuye a la deficiente transferencia de oxígeno del aire hacia el agua.
- La constante cinética y el grado de remoción de azul de metileno se incrementan de manera importante al adicionar un agente oxidante como el persulfato de sodio.
- La constante cinética de pseudo primer orden depende de manera exponencial de la razón moles de persulfato a moles de azul de metileno iniciales.

Agradecimientos

Se agradece a la UNAM y a su Instituto de Ingeniería por las instalaciones y soporte para realizar esta investigación; a CONACYT; a Lauro Santiago por el desarrollo del software para la adquisición y manejo de datos desde el espectrofotómetro; a Julio Alberto González M. y Ceferino Figueroa por el apoyo en el acondicionamiento del reactor en el Laboratorio de Energías Renovables y Diseño Bioclimático del Instituto de Ingeniería de la UNAM y a Filiberto Gutiérrez M. por sus grandes ideas para este proyecto.

REFERENCIAS

- Byrne, J. A.; Eggins, B.R.; Brown, N.M.D.; McKinney, B. y Rouse, M. (1998). *Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water*. Applied Catalysis B: Environmental 17, 1 - 2. Elsevier.
- Dunlop, P. S. M.; Galdi, A.; McMurray1, T. A.; Hamilton, J. J.; Rizzo L. y Byrne1, J. A. (2010). *Comparison of Photocatalytic Activities of Commercial Titanium Dioxide Powders Immobilised on Glass Substrates*. Journal of Advanced Oxidation Technology. 13, 1. Science and Technology Network, Inc.
- Gerischer†, H. y Heller, A. (1991). *The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles*, The Journal of Physical Chemistry, 95, American Chemical Society.
- Ha, H. Y.; Nam, S. W.; Lim, T. H.; Oh, I. H. y Hong, S. A. (1996). *Properties of the TiO₂ membranes prepared by CVD of titanium tetraisopropoxide*. Journal of Membrane Science 111, 1.
- Herrmann, J. M. (2005). *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*, Topics in Catalysis, 34, 1-4, Springer Science.
- Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, Ch. y Herrmann, J. (2001). *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*. Applied catalysis B: environmental. 81, Elsevier.
- Metcalf & Eddy (2004). *Wastewater Engineering: Treatment and reuse*. Mc Graw Hill, USA, 4a edición.
- Mills, A.; Sanderson, K.D.; Parkin, I.; Hurst, S.; Lepre, A.; McKittrick, I.; Rimmer, D. y O'Neill, S. (2003). *The Use of Titanium Dioxide Coatings Deposited by APCVD on Glass Substrates to Provide Dual Action and Self Cleaning*. Proceedings, Annual Technical Conference - Society of Vacuum Coaters. Soc of Vacuum Coaters.
- Mozia, S.; Toyoda, M.; Tsumara, T.; Inagaki, M. y Morawski, A. W. (2007). *Comparison of effectiveness of methylene blue decomposition using pristine and carbon-coated TiO₂ in a photocatalytic membrane reactor*. Desalination, 212, 1-3. Elsevier BV.
- Mozia, S.; Toyoda, M.; Tryba, B.; Inagaki, M. y Morawski, A. W. (2007a). *Application of carbon-coated TiO₂ for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor*. Journal of Hazardous Materials. Elsevier.
- Nolan, M. G.; Yates, H. M.; Sheel, D. W. y Pemble, M. E. (2006). *The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO₂ films grown on glass by chemical vapour deposition*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 179, 1-2. Elsevier BV.
- Orendorz, A.; Ziegler, C. y Gnaser, H. (2008). *Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination: A ToF-SIMS study*. Applied Surface Science, 255, 4. Elsevier.
- Quiñones, L. (2009). *Transmitancia de la radiación ultravioleta en diferentes medios para su aplicación en proyectos de energía solar*. Tesis de nivel licenciatura, UNAM, México.
- Schneider, A. (2010). *Amid Nanotech's Dazzling Promise, Health Risks Grow*. AOL news, <http://www.aolnews.com/nanotech/article/amid-nanotechs-dazzling-promise-health-risks-grow/19401235>

Abstract. This work presents first results on the study about using UVA radiation for aqueous Methylene Blue removal by Titanium Dioxide Photocatalysis. The work is at Laboratory scale. The photo-reactor is a flat plate glass reactor in which TiO_2 photocatalysis was deposited as a film by CVD technique. The UVA source was a lamp emitting mainly at 365 nm. This work includes too the optical characterization of glasses with and without TiO_2 nanopowder film, Methylene Blue photocatalytic removal tests either with and without an oxidizing agent (Sodium per sulfate) low concentration addition and photolysis tests. Kinetic rate constant were obtained and the kinetic model, a pseudo first order, were experimentally determined too. Methylene blue removals higher than 95 % and 40 % were achieved with and without sodium persulfate additions, respectively. The reduction to a third part on the reaction time was successfully achieved by adding the oxidizing agent at very low concentrations. Kinetic rate constants are directly related to initial Methylene Blue concentration and they can be modeled as an exponential decay when they are related to initial persulfate to initial Methylene Blue moles ratio. Photolysis was not an important process on Methylene Blue oxidation.

Keywords: Methylene Blue, Flat Plate Solar Collector, Photocatalysis, Titanium Dioxide, Sodium Persulfate.