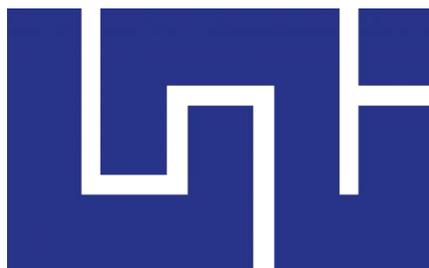


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**Trabajo de Diploma**

Degradación fotocatalítica de cafeína presente en agua mediante el uso de perovskita  $LaFeO_3$

Presentado por:

**Br. Sofía Nathalia Gutiérrez García**

**Br. Dora Beatriz Gutiérrez García**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

Tutor:

**José Esteban Durán Herrera, PhD.**

Asesor:

**Ing. Juan Alonso Santos**

San José, Costa Rica. Febrero de 2020.

Degradación fotocatalítica de cafeína presente en agua mediante el uso de perovskita  $LaFeO_3$

---

***Dedicado a nuestros padres Ing. Salvador Gutiérrez Estrada E Ing. Celeste Janet  
García Gaitán***

## **Agradecimientos**

Primeramente, a Dios quien ha sido nuestro guía, nos brindó salud y vida para alcanzar esta meta.

A nuestros padres por el ser los principales promotores durante este proceso de cumplir nuestros sueños, creer en nosotras y por haber brindado su apoyo incondicional, a nuestra familia por estar presente no solo en esta etapa tan importante, sino en todo momento, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que nos guiaron hasta este momento de nuestra vida.

Nuestro especial agradecimiento a nuestro tutor PhD. José Esteban Durán Herrera por cada detalle y momento dedicado para aclarar cualquier tipo de duda que nos surgiera, a nuestro asesor el Ingeniero Juan Alonso por el acompañamiento durante nuestro proyecto.

A la Universidad de Costa Rica por permitirnos realizar esta etapa en tan prestigiosa institución.

## OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA

La investigación realizada por la Br. Sofía Nathalia Gutiérrez García y la Br. Dora Beatriz Gutiérrez García denominada “*Degradación fotocatalítica de cafeína presente en agua mediante el uso de la perovskita  $LaFeO_3$* ” es sin duda una importante contribución, desde el campo de la ingeniería química, en la búsqueda de procesos eficientes y eficaces para la remoción de contaminantes emergentes del recurso hídrico.

Los contaminantes emergentes son sustancias químicas que están siendo introducidas continuamente al medio ambiente debido a la actividad humana (por ejemplo: antibióticos, hormonas, pesticidas, repelentes, productos de cuidado personal) y son bastante resistentes a los procesos de tratamiento de aguas hasta ahora utilizados. Entre los contaminantes emergentes frecuentemente detectados se encuentra la cafeína, sustancia que estimula el sistema nervioso central y ha sido detectada en concentraciones de hasta 1 ppm en aguas superficiales, poniendo en riesgo los ecosistemas e inclusive la salud pública. Ante esta problemática, Sofía y Dora investigaron la aplicación de la fotocatálisis heterogénea, un proceso de oxidación avanzada que utiliza un material semiconductor y radiación de cierta longitud de onda, para la remoción de la cafeína del agua.

La principal contribución de la investigación de las hermanas Gutiérrez García radica en utilizar la perovskita  $LaFeO_3$  como fotocatalizador en este proceso, ya que esta perovskita es sensible a la luz visible y esto abre la posibilidad de utilizar luz solar como único insumo para el proceso de descontaminación del agua. La mayoría de los fotocatalizadores estudiados y utilizados en estos procesos requieren de radiación UV para excitar el fotocatalizador, por lo que es necesario el uso de fuentes de radiación artificial (lámparas UV) que aumentan los costos de capital y operación de estos sistemas. Con el uso de la perovskita  $LaFeO_3$  se podría desarrollar un sistema basado en energía solar, económico y amigable con el ambiente.

En el desarrollo de la investigación, las estudiantes tuvieron que utilizar múltiples conceptos y destrezas aprendidos durante su formación como ingenieras químicas. Con ellos lograron sintetizar exitosamente el catalizador y luego evaluar su desempeño en la degradación fotocatalítica de la cafeína bajo diferentes condiciones de operación, utilizando técnicas analíticas de cuantificación espectrofotométricas. Adicionalmente, se enfrentaron al aprendizaje de técnicas sofisticadas de caracterización de materiales catalíticos, tales como microscopía de barrido electrónico (SEM), espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) y difracción de rayos X (XRD), que junto con otras caracterizaciones como la isoterma de adsorción y la determinación del punto de carga cero del catalizador, lograron analizar e interpretar adecuadamente los resultados experimentales obtenidos. Otro elemento importante a destacar en el trabajo de las estudiantes Gutiérrez es que la metodología experimental asociada a la evaluación de la degradación de la cafeína fue basada en un diseño experimental, con el que realizaron

un análisis estadístico riguroso de los resultados. Todo esto evidencia un trabajo científico integral y exhaustivo.

Con su investigación, Dora y Sofía lograron demostrar que la perovskita  $LaFeO_3$  es un fotocatalizador prometedor para degradar la cafeína, lográndose remociones cercanas al 70 % en tan solo 60 minutos de irradiación con luz visible. Además, pudieron cuantificar la contribución de las variables de operación más importantes para el proceso, siendo la concentración de  $H_2O_2$  la de mayor relevancia.

Basado en lo anteriormente expuesto, solicito respetuosamente a los miembros del honorable tribunal examinador del presente trabajo de diploma, le otorguen el título de Ingeniero Químico a la Br. Sofía Nathalia Gutiérrez García y a la Br. Dora Beatriz Gutiérrez García.

Esteban Durán Herrera, Ph.D.

Tutor

Universidad de Costa Rica

## Resumen

En el presente trabajo de investigación se evaluó la degradación fotocatalítica de cafeína como micro contaminante modelo mediante el uso de perovskita de tipo  $LaFeO_3$ .

El proceso de síntesis de la perovskita  $LaFeO_3$  se realizó mediante el método sol-gel (Pechini). El fotocatalizador en estudio se caracterizó mediante: el análisis de isothermas de adsorción comparando entre los modelos de Langmuir y Freundlich para describir la interacción adsorbato-adsorbente; difracción de rayos-X (XRD), para determinar su estructura cristalina; microscopía electrónica de barrido (SEM), para determinar su morfología; y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX), para comprobar su composición elemental. Además, se determinó su punto de carga cero (PCC) mediante el método de la deriva.

Posteriormente, se evaluó la capacidad de degradación fotocatalítica del contaminante modelo utilizando  $LaFeO_3$  bajo diferentes condiciones de operación, para esto se empleó la metodología Taguchi para realizar el diseño estadístico de experimentos empleado en el estudio. Se utilizó un arreglo ortogonal  $L_9$  en el cual las variables de las condiciones experimentales fueron:  $pH$ , concentración inicial de fotocatalizador, concentración inicial de cafeína y concentración inicial de  $H_2O_2$  disuelto. Dichas variables se trabajaron en el reactor propuesto durante 60 minutos.

Mediante el análisis de cinética de reacción se obtuvo como resultado la velocidad inicial de reacción y la capacidad máxima de degradación de cafeína por parte del fotocatalizador. Así mismo se logró obtener un porcentaje máximo de degradación de cafeína presente en agua de 68.10%, con las condiciones de operación de  $pH$  7, concentración inicial del fotocatalizador 0.5 (g/l), concentración inicial de cafeína de 15 (ppm) y concentración inicial de  $H_2O_2$  de 50 (ppm).

Por lo tanto, el método de oxidación fotocatalítica mediante el uso de la perovskita  $LaFeO_3$  obtenida mediante el método sol-gel (Pechini) sugiere ser una alternativa viable para la degradación de cafeína presente en agua.

## ÍNDICE

### Tabla de contenido

1	I Introducción.....	1
2	II Objetivos .....	3
2.1	Objetivo General .....	3
2.2	Objetivos Específicos.....	3
3	III Marco Teórico .....	4
3.1	Contaminantes emergentes .....	4
3.2	Cafeína como contaminante emergente .....	5
3.2.1	Efectos de la cafeína .....	6
3.3	Procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes.....	8
3.3.1	Método de oxidación avanzada mediante Fenton .....	8
3.3.2	Método de oxidación avanzada mediante ozono.....	9
3.3.3	Método de oxidación fotocatalítica heterogénea .....	10
3.4	Perovskitas como catalizadores del proceso de fotocátalisis heterogénea.....	12
3.4.1	Estructura de las perovskitas.....	12
3.4.2	Propuesta de <b><i>LaFeO3</i></b> como catalizador de la reacción.....	13
3.4.3	Cinética de la reacción fotocatalítica .....	18
4	IV Metodología.....	20
4.1	Proceso experimental .....	20
4.1.1	Síntesis de <b><i>LaFeO3</i></b> .....	20

4.1.2	Determinación de la concentración del contaminante modelo.....	20
4.1.3	Caracterización del <b><i>LaFeO3</i></b> .....	21
4.1.4	Evaluación fotocatalítica de la perovskita.....	23
4.1.5	Evaluación de la influencia de la luz sobre la degradación de cafeína.....	25
5	V Resultados y Discusion de Resultados.....	26
5.1	Síntesis de <b><i>LaFeO3</i></b> .....	26
5.2	Determinación de la concentración del contaminante modelo.....	28
5.3	Caracterización de la perovskita <b><i>LaFeO3</i></b> .....	30
5.3.1	Isotermas de adsorción.....	30
5.3.2	Difracción de rayos X (XRD).....	34
5.3.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	36
5.3.4	Determinación del punto de carga cero del catalizador.....	39
5.3.5	Evaluación fotocatalítica de la perovskita.....	40
6	VI Conclusiones.....	58
7	VII Recomendaciones.....	60
8	VIII Nomenclatura.....	61
9	IX Bibliografía.....	62
10	X Anexos.....	69
10.1	Anexo A.....	70
10.1.1	Datos experimentales.....	70
10.2	Anexo B.....	78

10.2.1	Programa utilizado para obtener las curvas de adsorción del modelo de Langmuir	78
10.2.2	Programa utilizado para obtener las curvas de adsorción del modelo de Freundlich .....	79

## Índice de tablas

Tabla 3.1 Concentraciones de cafeína encontradas en varios estudios y su uso principal.....	6
Tabla 4.1 Descripción de variables para método Taguchi.....	24
Tabla 4.2 Diseño experimental Taguchi utilizando arreglo ortogonal $L_9$ .....	24
Tabla 4.3 Condiciones experimentales .....	25
Tabla 5.1 Concentración inicial de cafeína y valores de absorbancia .....	28
Tabla 5.2 Los parámetros obtenidos de la curva de calibración .....	30
Tabla 5.3 Constantes de los modelos de Langmuir y Freundlich.....	33
Tabla 5.4 Resultados del factor de separación $RL$ .....	34
Tabla 5.5 Fases cristalinas presentes en la muestra de $LaFeO_3$ .....	34
Tabla 5.6 Resultados obtenidos de la prueba EDX en el catalizador $LaFeO_3$ .....	38
Tabla 5.7 Condiciones experimentales del método Taguchi .....	41
Tabla 5.8 Velocidad inicial promedio de reacción .....	46
Tabla 5.9 Análisis de varianza para la velocidad inicial de reacción .....	52
Tabla 5.10 Promedio de capacidad máxima de oxidación .....	53
Tabla 5.11 Análisis de varianza para la capacidad máxima de oxidación.....	53
Tabla 5.12 Respuestas para las relaciones de señal ruido .....	55
Tabla 5.13 Pronóstico de condiciones óptimas de operación .....	57
Tabla 10.1 Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración .....	70
Tabla 10.2 Datos obtenidos de absorbancia para distintas concentraciones de cafeína al agregar 0.005 g de catalizador .....	71

Tabla 10.3 Datos obtenidos de absorbancia para distintas concentraciones de cafeína al agregar 0.01 g de catalizador .....	71
Tabla 10.4 Datos obtenidos de absorbancia para distintas concentraciones de cafeína al agregar 0.05 g de catalizador .....	72
Tabla 10.5 Datos obtenidos para el cálculo del Punto de Carga Cero del catalizador ..	72
Tabla 10.6 Datos de absorbancia obtenidos como parte diseño estadístico Taguchi para la primera réplica.....	73
Tabla 10.7 Datos de absorbancia obtenidos como parte diseño estadístico Taguchi para la segunda replica .....	73
Tabla 10.8 Datos de concentración obtenidos como parte diseño estadístico Taguchi para la primera replica.....	74
Tabla 10.9 Datos de concentración obtenidos como parte diseño estadístico Taguchi para la segunda replica .....	74
Tabla 10.10 Concentración del sustrato remanente de cafeína a lo largo del tiempo como parte del diseño estadístico Taguchi para la primera replica.....	75
Tabla 10.11 Concentración del sustrato remanente de cafeína a lo largo del tiempo como parte del diseño estadístico Taguchi para la segunda replica .....	75
Tabla 10.12 Velocidad inicial de reacción $1/\rho$ , ( $min - 1$ ) para cada corrida .....	76
Tabla 10.13 Capacidad máxima de oxidación para cada corrida (adimensional) .....	76
Tabla 10.14 Tabla de respuesta para medias .....	77
Tabla 10.15 Tabla de respuesta para relaciones de señal a ruido .....	77

## Índice de figuras

Figura 3.1. Estructura química de la cafeína (Pardo, Alvarez, Barral, & Farré, 2007).....	5
Figura 3.2 Mecanismo de formación del par electrón hueco en una partícula de $TiO_2$ (Chong et al., 2010).....	11
Figura 3.3 Estructura cristalina de perovskita simple $BaTiO_3$ (Kanhere & Chen, 2014). .....	13
Figura 3.4 Modelo utilizado para describir la cinética de reacción(Chan & Chu, 2003).	19
Figura 4.1 Espectro de la cafeína (Bhawani, Sim, & Ibrahim, 2015) .....	21
Figura 4.2 Diagrama del equipo experimental.....	25
Figura 5.1 Preparación de la perovskita $LaFeO_3$ mediante el método Pechini .....	26
Figura 5.2 Resultado de la calcinación, perovskita $LaFeO_3$ .....	27
Figura 5.3 Resultado final, perovskita $LaFeO_3$ .....	27
Figura 5.4 Espectrofotómetro utilizado para la medición de absorbancia de las distintas disoluciones .....	28
Figura 5.5 Curva de calibración de cafeína a 272 nm.....	29
Figura 5.6 Diagrama para determinar las constantes de Langmuir.....	31
Figura 5.7 Diagrama para determinar las constantes de Langmuir.....	31
Figura 5.8 Modelo de Langmuir .....	32
Figura 5.9 Modelo de Freundlich.....	33
Figura 5.10 Diagrama de difracción .....	35
Figura 5.11 Micrografías SEM de $LaFeO_3$ .....	36
Figura 5.12 Imágenes SEM de $LaFeO_3$ con morfología de nanoesferas .....	37
Figura 5.13 Toma de análisis para la prueba EDX.....	38

Figura 5.14 Método de la deriva de $pH$ .....	39
Figura 5.15 Montaje del reactor .....	40
Figura 5.16 El efecto del $pH$ en la degradación de cafeína.....	42
Figura 5.17 Porcentaje promedio de degradación en relación de la concentración de fotocatalizador utilizado en el sistema.....	43
Figura 5.18 Porcentaje de degradación en relación de la concentración de fotocatalizador utilizado en el sistema.....	44
Figura 5.19 Porcentaje de degradación en relación a la concentración de fotocatalizador utilizado en el sistema.....	45
Figura 5.20 Tasas de eliminación de sustrato (adimensional) con respecto al tiempo (min). (a) Corrida 1, (b) Corrida 2 y (c) Corrida 3 .....	47
Figura 5.21 Tasas de eliminación de sustrato (adimensional) con respecto al tiempo (min). (a) Corrida 4, (b) Corrida 5 y (c) Corrida 6 .....	49
Figura 5.22 Tasas de eliminación de sustrato (adimensional) con respecto al tiempo (min). (a) Corrida 7, (b) Corrida 8 y (c) Corrida 9 .....	51
Figura 5.23 Contribución de cada variable en la capacidad máxima de oxidación .....	54
Figura 5.24 Efecto de los factores sobre la señal S/N para la capacidad máxima de oxidación .....	56
Figura 5.25 Porcentaje de degradación de cafeína con luz visible y sin luz visible.....	57

# I INTRODUCCIÓN

El incremento en el desarrollo industrial ha provocado un mayor deterioro de los recursos hídricos, por lo que ha aumentado la preocupación debido a la presencia de contaminantes emergentes en aguas superficiales, aguas subterráneas y agua de consumo humano (Teran, 2016).

Los contaminantes emergentes incluyen no solo compuestos recientemente desarrollados, sino también compuestos raramente detectados en el medio ambiente. Estos son una gran variedad de compuestos diferentes, utilizados para la producción y conservación de alimentos, procesos de fabricación industrial y procesos de la industria farmacéutica (Lapworth, Baran, Stuart, & Ward, 2012).

La principal causa que afecta la calidad del agua es la descarga de grandes volúmenes de agua residual tratada y no tratada, lo cual tiene como resultado el aumento de contaminantes emergentes y la variación en la concentración de los mismos, provocando la alteración en el agua, debido a la incapacidad de autodepuración de la corriente hídrica (Barceló & López, 2007).

La presencia de micro contaminantes o contaminantes emergentes en las aguas residuales y la incapacidad de degradación de este tipo de contaminantes mediante los métodos tradicionales crea la necesidad de un tratamiento posterior que adecue la calidad de la misma para su uso o incorporación al ambiente; por lo tanto, se han realizado estudios evaluando tratamientos físico-químicos, tratamientos biológicos y procesos híbridos con el objetivo de eliminar los contaminantes emergentes (Teran, 2016).

La investigación de purificación de aguas residuales mediante oxidación avanzada resulta de gran interés como método a aplicar para los procesos actuales de tratamientos de agua. Por esta razón, el proceso de tratamiento de purificación de aguas mediante fotocátalisis ha tomado mayor relevancia, debido a la utilización de radiación con luz visible como fuente primaria de energía, radiación ultravioleta y catalizadores con el objetivo de formar radicales hidroxilos, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004)

En los últimos años micro contaminantes como la cafeína han sido detectados en el agua subterránea contaminada por aguas residuales. La fuente común de cafeína incluye tanques sépticos, así como la descarga de aguas residuales en las aguas superficiales (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012).

Actualmente se han desarrollado investigaciones sobre la degradación de cafeína en agua, la lista de investigaciones centradas en la evaluación de la capacidad de degradación de contaminantes es extensa ya que evalúan a distintas condiciones teniendo como factor común la eliminación de cafeína mediante fotocátalisis haciendo uso de diferentes fotocatalizadores. Parte de estos estudios son: Análisis de la degradación de cafeína y la degradación de otros componentes orgánicos persistentes, utilizando como catalizador una nano-suspensión de  $TiO_2$  (Escuadra et al., 2013); Degradación de cafeína y la inactivación de *Escherichia Coli* y *Enterococcus* sp (Gómez, Lasheras, & Ormad, 2015). Adicionalmente, en el año 2016 en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica se elaboró un trabajo de investigación donde se realizó la evaluación de un catalizador heterogéneo compuesto por  $TiO_2$ -diatomita que integró los procesos de oxidación avanzada de Fenton, fotocátalisis y  $uv/H_2O_2$  en la degradación de cafeína en agua (Escuadra et al., 2016).

En el presente trabajo se realizó un estudio de la degradación fotocatalítica de cafeína presente en aguas, debido a que la cafeína es un contaminante emergente presente habitualmente en las aguas superficiales, haciendo uso de la perovskita  $LaFeO_3$  como catalizador, utilizando luz visible como condición de operación de oxidación fotocatalítica. El  $LaFeO_3$  es una de las perovskitas importantes ampliamente reportadas para diversas aplicaciones incluyendo celdas de combustible de óxido sólido, sensores, membranas de permeación de oxígeno. Sin embargo, no se reporta un estudio de adsorción de cafeína mediante este fotocatalizador.

## II OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo General

- Evaluar la capacidad de adsorción fotocatalítica de la perovskita  $LaFeO_3$  mediante la degradación de cafeína.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar la perovskita  $LaFeO_3$
- Caracterizar la perovskita  $LaFeO_3$  para confirmar su fase cristalina mediante la morfología, distribución y tamaño promedio de partícula, porosidad y composición elemental
- Determinar la capacidad de adsorción de la perovskita  $LaFeO_3$  sometiendo soluciones de cafeína a degradación fotocatalítica bajo diferentes condiciones de operación de concentración inicial de cafeína, peróxido de hidrogeno, catalizador y  $pH$ .
- Comparar la capacidad de adsorción fotocatalítica de la perovskita  $LaFeO_3$ , mediante el uso de luz visible y luz ultravioleta.

### III MARCO TEÓRICO

#### 3.1 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son diferentes compuestos cuya presencia en el medio ambiente es mínima o insignificante en términos de concentración, por lo que pasan desapercibidos, sin embargo, por sus características físico-químicas los contaminantes emergentes no necesitan estar presentes en altas dosis para ser tóxicos, requieren dosis constantes en el ambiente para causar efectos negativos (Gil et al., 2012).

En los últimos años ha aumentado la presencia de los contaminantes emergentes y el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos perjudiciales para la salud humana, que pueden causar diversos efectos, tales como toxicidad crónica y disrupción endocrina (Patiño, Díaz, & Ordoñez, 2014).

Los contaminantes emergentes comprenden una amplia gama de compuestos químicos, nanomateriales, pesticidas, productos farmacéuticos, compuestos industriales, productos para el cuidado personal, fragancias, subproductos de tratamiento de agua, retardantes de llama y surfactantes, así como también cafeína y nicotina, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas (Stuart & Lapworth, 2012).

Estudios demuestran el efecto perjudicial que han provocado éstos contaminantes en la fauna y en la salud humana, así como el aumento de la proliferación de microorganismos resistentes a los antibióticos (Teran, 2016), esto se debe a la presencia de contaminantes emergentes en los sistemas acuáticos naturales, provocados por la gran cantidad de fármacos excretados, junto con los vertidos incontrolados de medicamentos, eliminación de los excedentes de estos tipos de contaminantes de los hogares, aplicaciones veterinarias, aguas residuales urbanas, industriales, y las de origen agrícola o ganadero (Barceló & López, 2007).

### 3.2 Cafeína como contaminante emergente

La cafeína es la droga psicoactiva calificada como la más popular del mundo, con una producción masiva de cientos de toneladas al año; generalmente es empleada como estimulante y es utilizada ya sea en forma de bebidas o en combinación de componentes de medicamentos como analgésicos para mejorar su efecto (Rosal et al., 2009).

La cafeína es considerada un contaminante emergente debido a su persistencia en el medio ambiente, a causa de su alta solubilidad en agua ( $21,7 \text{ g/L}$  a  $25 \text{ °C}$ ) y despreciable volatilidad, además de su introducción continua en el sistema de alcantarillado (Sriamornsak & Kennedy, 2007).

La fórmula química de la cafeína es  $C_8H_{10}N_4O_2$  y su estructura química se muestra en la Figura 3.1.

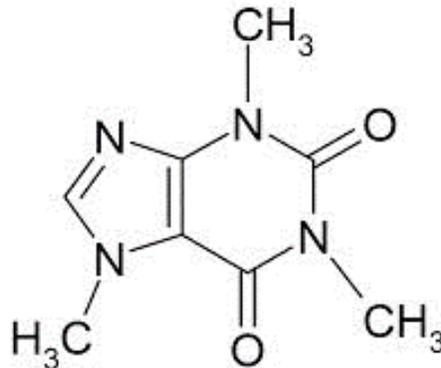


Figura 3.1. Estructura química de la cafeína (Pardo, Alvarez, Barral, & Farré, 2007).

Las fuentes de contaminación industrial de cafeína son casi insignificantes en comparación con otras maneras de liberación al ambiente, se considera que la fuente predominante de introducción de cafeína en el sistema de tratamiento de aguas residuales está relacionada directamente con los seres humanos, debido a la eliminación incontrolada al ambiente de productos no consumidos de café, té, refrescos de cola, productos que contienen cacao y medicamentos de venta libre que contienen cafeína, además del proceso de degradación de la cafeína en el ser humano mediante el metabolismo registra alrededor del 30% de la dosis ingerida recuperable en la orina (Tang-Liu, William, & Riegelman, 1983). Las contribuciones reales de estas diversas fuentes variarán de acuerdo al país y los hábitos de consumo (Sauvé et al., 2011).

Ejemplo de la persistencia de la cafeína en agua se ven reflejados en el estudio realizado en el lago Greifensee ubicado en Greifensee, Suiza, donde según los resultados obtenidos nos muestran que la persistencia media de la cafeína varía de 120 y 240 días (Buerge, Poiger, Müller, & Buser, 2003).

La tabla 3.1 resume las concentraciones máximas, promedio y mínimas encontradas en las aguas subterráneas para cafeína que se informaron en catorce estudios por separado.

Tabla 3.1 Concentraciones de cafeína encontradas en varios estudios y su uso principal

Contaminante	N	Mínimo	Promedio	Máximo	Uso
Cafeína	14	13	9774	110000	Diurético

N=números de estudios; Concentraciones en  $ng / L$ . Fuente: (Stuart & Lapworth, 2013)

También se ha documentado la variación de cafeína en las aguas residuales, donde la variación de concentración de cafeína es de  $20 \mu gL^{-1}$  a  $300 \mu gL^{-1}$  en aguas residuales sin procesar y  $0.1 \mu gL^{-1}$  a  $20 \mu gL^{-1}$  en efluentes de aguas residuales tratadas, la concentración de cafeína en ríos, lagos y aguas de mar oscilan entre 3 y  $1500 ngL^{-1}$  (Buerge et al., 2003).

En el año 2009 se recolectaron muestras de aguas superficiales en ubicaciones costeras en Costa Rica para el análisis de productos farmacéuticos y compuestos de cuidado personal (PPCPs). Los sitios de muestreo incluyeron áreas que recibieron aguas residuales tratadas y no tratadas, y escorrentía urbana y rural. Dentro de los cinco compuestos detectados con mayor frecuencia está la cafeína, el cual tenía un máximo de concentración de  $1.1 mgL^{-1}$  (Spongberg et al., 2011).

### 3.2.1 Efectos de la cafeína

La presencia de productos químicos como la cafeína en el medio ambiente ha sido reconocida como una preocupación por sus propiedades físico-químicas, la cafeína puede llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenida en el suelo y acumularse afectando al ecosistema y a los seres humanos a través de la cadena trófica (Gil et al., 2012).

### **Efectos de la cafeína en el medio ambiente**

Los efectos provocados por la exposición prolongada de cafeína en los organismos que viven en el medio acuático pueden ser nocivos, como ejemplo tenemos el blanqueo de los corales provocado por la afectación de las proteínas asociadas con la glucólisis y fotosíntesis debido a la exposición constante de trazos de cafeína en el mar (Pollack, Balazs, & Ogunseitan, 2009),

El efecto provocado en animales terrestres que han sido expuestos a grandes cantidades de cafeína se analizan en las pruebas realizadas a la *Drosophila melanogaster*, la cual presentó una afectación de su memoria y aprendizaje observado en la formación de la tela de araña (el proceso de construcción de la tela de araña es elaborado y sigue un conjunto de pasos el cual la araña ya no realizaba en orden) (Hesselberg & Vollrath, 2004).

La cafeína también puede ser absorbida por los cultivos a través de aguas de riego y suelos contaminados, afectando directamente al ser humano a través del consumo de alimentos cuya concentración de cafeína es elevado ya que la cafeína puede acumularse en el tejido de frutas y vegetales.

En un estudio realizado en el noreste de España se obtuvo la concentración promedio de cafeína absorbida en el cultivo de frutas y verduras contaminadas por una red de riego agrícola, dando como resultado  $208 \text{ ng/Kg}$  en peso seco que correspondería a una ingesta de cafeína de  $83.2 \text{ ng}$  por persona si se consumiesen 400 g de frutas y verduras en el día (Calderón, Matamoros, & Bayona, 2011).

En un estudio realizado en las plántulas de *Oryza sativa*, en el cual se mantuvieron a exposición constante de cafeína durante un período de 6 días, se obtuvieron como resultados que los brotes inhibieron su crecimiento en dependencia de la dosis un ejemplo es, la inhibición del crecimiento un 50% con 485 mg de cafeína, mientras que la elongación de la raíz se inhibió en un 80% con un tratamiento a la misma concentración (Smyth, 1992)

Con todos estos ejemplos, se aprecia que a pesar de que la cafeína es un compuesto traza común de las aguas residuales urbanas y potables, sus efectos ecológicos son devastadores.

### **Efectos de la cafeína en la salud humana**

Debido a confirmación de la exposición humana a la cafeína a través del consumo de frutas, verduras y aguas contaminadas es necesario indicar los efectos provocados en la salud.

El exceso de cafeína en el ser humano provoca un aumento de la presión arterial. Además, provoca factores de riesgo para la subfertilidad en hombres y mujeres, también las altas dosis antes y durante el embarazo aumenta el riesgo de aborto espontáneo, durante el embarazo disminuye el crecimiento fetal, así también es conocido por generar algunos problemas como disruptores endocrinos y problemas hormonales. (Pardo et al., 2007).

### **3.3 Procesos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes**

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores en el año 2000, quienes definieron los POAs como los procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo ( $HO\cdot$ ) (Teran, 2016).

Las principales ventajas de los POAs respecto a los métodos tradicionales son:

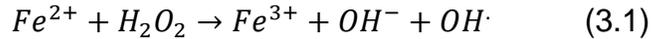
- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- Normalmente, no generan subproductos que requieran posterior procesamiento.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Operan en rangos de concentración donde los sistemas convencionales no son factibles.

Gran parte de los procesos de oxidación avanzada hacen uso de combinaciones de oxidantes ( $O_3/H_2O_2$ ), de un oxidante y un catalizador ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ), un oxidante y radiación ( $uv/H_2O_2$ ) o bien de radiación y catalizador ( $uv/TiO_2$ ); también hay POAs que combinan todo lo anterior con otros procesos (Gogate & Pandit, 2004).

#### **3.3.1 Método de oxidación avanzada mediante Fenton**

La reacción de Fenton (llamada así por su descubridor en 1894, H.J.H. Fenton) es un proceso de oxidación avanzada en el que la carga contaminante se trata con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton) a presión

atmosférica y a una temperatura de entre 20°C y 40°C. Siguiendo un apropiado procedimiento para el agregado del reactivo Fenton en condiciones ácidas y de temperatura adecuadas, el proceso puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos (Teran, 2016).



Una de las ventajas del reactivo de Fenton es que no necesita energía externa para descomponer al peróxido de hidrógeno en sus radicales hidroxilo, haciéndolo un método sencillo y efectivo de catálisis homogénea.

Una de las desventajas del método se da cuando en disolución se encuentran aniones disueltos tales como fosfatos, cloruros, nitratos, etc., estos pueden provocar una reacción de complejación con el hierro, disminuyendo la capacidad del  $Fe^{2+}$  de disociar el  $H_2O_2$  deteniéndose el ciclo (G. Salas, 2010), además es eficiente solo dentro de un rango de  $pH$  (2-3) y tiende a generar lodos de hidróxido (Durán, Araya, & Arguedas, 2013).

### 3.3.2 Método de oxidación avanzada mediante ozono

El ozono en solución acuosa puede reaccionar con la mayoría de contaminantes que están en las aguas residuales industriales de dos diferentes maneras. Por reacción directa del ozono molecular y por reacción de las especies formadas por la descomposición del ozono en el agua (radicales libres) (Masten & Davies, 1994).

En una reacción que siga la vía de radicales, el mecanismo se basa principalmente en la formación de radicales hidroxilo. Existen tres clases de sustancias que pueden afectar el proceso de reacción por radicales libres: iniciadores, promotores e inhibidores.

Los iniciadores son compuestos capaces de inducir la formación de un ión súper óxido. Los promotores de reacciones por radicales libres son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el anión súper óxido. Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales  $OH$ , sin regenerar el anión súper óxido  $O_2^-$  (Forero, Ortiz, & Rios, 2005).

La acción del ozono es conveniente para el tratamiento de especies químicas que contienen sitios nucleofílicos caracterizados por la presencia del Oxígeno, Nitrógeno, Azufre o Fósforo. Debido a la acción del ozono, sustancias como aminas, pesticidas y especies aromáticas pueden ser transformadas y llevadas a un estado en el cual su biodegradabilidad puede realizarse fácilmente.

### 3.3.3 Método de oxidación fotocatalítica heterogénea

Entre los tratamientos de oxidación avanzada, destaca la fotocatálisis heterogénea que necesita de un fotocatalizador para que se lleve a cabo la reacción fotocatalítica. Se trata de un material semiconductor capaz de aumentar la velocidad de la reacción de oxidación mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda (Carbajo, 2013) ya sea luz ultravioleta o luz solar, siendo capaz de excitarse, de esta forma los electrones de valencia migran dejando su correspondiente hueco, generándose los denominados pares hueco-electrón (Gómez et al., 2015), capaces de degradar la materia orgánica (Izquierdo, 2016).

La diferencia con el método de catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es sustituida por una activación fotónica.

El proceso completo de la reacción se describe de la siguiente manera:

- Oxidante: Para que el fotocatalizador se oxide, reciba electrones y no se produzca la recombinación de los pares  $h^+ - e^-$  suele emplearse el oxígeno, que en fase gaseosa es muy sencillo de aportar debido a su abundante presencia en el aire, en esta etapa se produce el ion superóxido  $O_2^-$ .
- Suministrador de electrones: El grupo  $OH$  suele ser el que aporta los electrones en la reacción y más tarde favorece la oxidación de los contaminantes adsorbidos, donde las moléculas de agua son adsorbidas en los huecos produciéndose radicales hidroxilo.
- Radiación: El fotocatalizador será excitado al absorber la radiación solar, con una alta longitud de onda o una análoga con la artificial, de manera que se acelera la reacción química de la fotocatálisis (Bermejo, 2018).

El semiconductor  $TiO_2$  ha sido ampliamente utilizado como fotocatalizador para inducir una serie de reacciones reductoras y oxidativas en su superficie. Esto es contribuido únicamente por la característica distintiva del electrón solitario en su orbital externo. Cuando un haz de luz incide sobre su superficie y es mayor o igual que la banda prohibida de energía (band gap) de  $TiO_2$ , el electrón solitario de la banda de valencia será foto excitado hasta la banda de conducción vacía en femtosegundos. La figura 3.2 representa el mecanismo de la formación del par electrón-hueco cuando la partícula de  $TiO_2$  se irradia con la longitud de onda adecuada. Donde la longitud de onda corresponde a  $\lambda < 400 \text{ nm}$ , debido a que la energía necesaria para excitar el dióxido de titanio es de 3,2 V. La excitación fotónica deja un vacío en la banda de valencia, y creando así el par electrón-hueco  $e^- - h^+$  (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010).

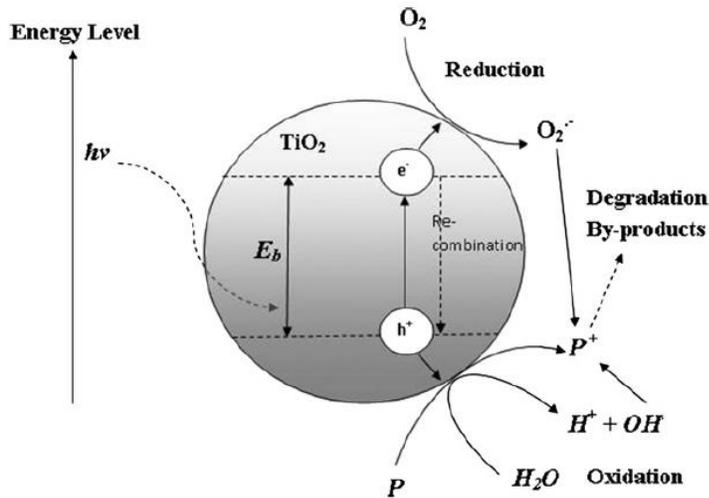


Figura 3.2 Mecanismo de formación del par electrón hueco en una partícula de  $TiO_2$  (Chong et al., 2010)

La oxidación fotocatalítica es considerado un método eficiente de degradación debido a que la concentración de los contaminantes orgánicos es pequeña y funciona mejor si no superan el valor de  $1\text{ gr/l}$ , otra de las ventajas de la fotocatalisis es su nula selectividad que permite que puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables (Gálvez et al., 2014)

Para la fotocatalisis heterogénea se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos foto sensibilizadores tales como:  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$ . Sin embargo, el más usado es el dióxido de titanio como catalizador y se destaca por ser una tecnología capaz de oxidar gran cantidad de compuestos refractarios, además de ser un semiconductor con baja toxicidad, resistencia a la foto corrosión, disponibilidad y efectividad (Escuadra et al., 2013), este proceso tiene ventajas tales como el bajo precio y la estabilidad química, sin embargo, su aplicación al tratamiento de grandes volúmenes de agua no es recomendable, debido al costo de la radiación artificial a través de lámparas UV eléctricas (Gil et al., 2012), pero actualmente se están realizando estudios del uso de irradiación de luz visible para disminución de costos energéticos (Restrepo, Rios, Marin, Montoya, & Velasquez, 2008).

### 3.4 Perovskitas como catalizadores del proceso de fotocátalisis heterogénea

De la investigación de nuevos foto catalizadores con mejores características, estructuras, mejores eficiencias y sensibilidad a la luz visible, se pueden mencionar los óxidos semiconductores con estructuras tipo perovskita.

La perovskita es un mineral del grupo IV (de tipo óxido) según la clasificación de Strunz, es un trióxido generalmente de titanio y de calcio, sin embargo, es también el nombre de un grupo más general de cristales que toman la misma estructura. La fórmula básica o perovskitas simple tipo  $ABO_3$ , son compuestos de tres elementos químicos diferentes A, B y O presentes en una proporción 1:1:3. Los átomos A en general son elementos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, B elementos estables de la tabla periódica, correspondientes a los metales de transición y los átomos O son aniones no metálicos, que pueden ser ocupadas por miembros de la familia de los halógenos, aunque generalmente es ocupada por el oxígeno (D. Salas, 2018).

#### 3.4.1 Estructura de las perovskitas

El origen de las propiedades de las perovskitas se encuentra en la estructura cristalina la cual tiene octaedros  $BO_6$  conectados por las esquinas y 12 cationes A coordinados con oxígeno, ubicados entre los ocho octaedros  $BO_6$ , creando así una celosía cúbica, estructura perfecta de la conexión octaédrica. Las estructuras de las perovskita son capaces de adaptarse a un enorme número de combinaciones que en dependencia de los radios iónicos y la electronegatividad de los cationes de los sitios A y B, tiene lugar distorsiones en la orientación de la red de octaedros, lo que da lugar a estructuras de simetría más bajas (Kanhere & Chen, 2014). La figura 3.3 muestra un ejemplo de la estructura cristalina de perovskita simple  $BaTiO_3$ .

Se ha observado que en la estructura cristalina los diferentes grados de inclinación del octaedro dan lugar a diferentes interacciones que podrían alterarse para producir las diferentes geometrías de cristal de perovskita, esto va en dependencia del tipo de cationes que ocupan los sitios de la red. Esto tiene como resultado diferentes propiedades electrónicas y ópticas. Los grados de inclinación pueden afectar la estructura de la banda, propiedades de transporte de electrones y agujeros, fotoluminiscencia y comportamiento dieléctrico. (Torres, Garcia, Juarez, & Cruz, 2010)

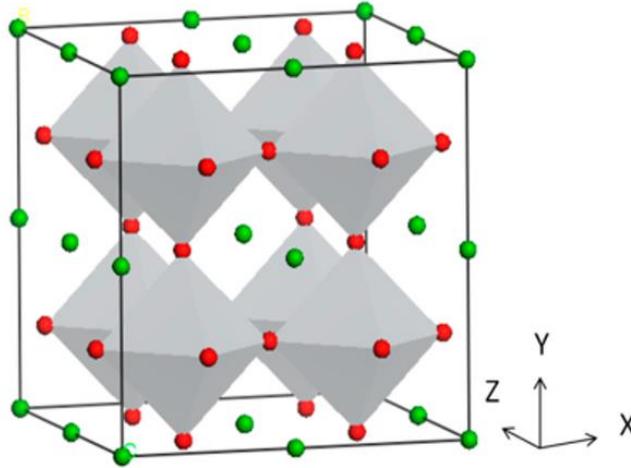


Figura 3.3 Estructura cristalina de perovskita simple  $BaTiO_3$  (Kanhare & Chen, 2014).

### 3.4.2 Propuesta de $LaFeO_3$ como catalizador de la reacción

En los últimos años se han realizado estudios de distintas estructuras de perovskitas como catalizadores. Dentro de las perovskitas, los catalizadores basados en hierro ( $AFeO_3$ ), tales como:  $BiFeO_3$ ,  $LaFeO_3$ , y  $YFeO_3$  denominados como ferratos, han atraído la atención debido a sus bandas de energía capaces de absorber energía visible, debido a que presentan buenas propiedades específicas, ferroelectricidad y ferromagnetismo, además de sus características estructurales, magnéticas y su baja conductividad eléctrica. Siendo  $LaFeO_3$  una de las perovskitas más importantes ampliamente reportado para varias aplicaciones incluyendo celdas de combustible de óxido, sensores, membranas de permeación de oxígeno, así como catalizador ambiental. Estas propiedades son dependientes del método de preparación (Hernández, Montenegro, & Barrera, 2013).

Es importante destacar que la adición de peróxido de hidrógeno al proceso al hacer uso de este tipo de catalizador permite la degradación de contaminantes orgánicos disueltos para el tratamiento de aguas residuales. Además, en presencia de una fuente de luz UV, estas especies de hierro tienden a reducirse a  $Fe^{2+}$  mientras oxidan los compuestos orgánicos presentes en la superficie del catalizador (Wang, Liu, & Sun, 2012).

### **Síntesis de la perovskita $LaFeO_3$**

Existen diferentes métodos para la síntesis de la perovskita  $LaFeO_3$  con sus respectivas ventajas y desventajas, por lo tanto, dependiendo de la aplicación de la perovskita

$LaFeO_3$ , se puede decidir por el más adecuado. Entre los estudios más mencionados están los métodos de co-precipitación, combustión y sol-gel o también conocido como método Pechini.

El método sol-gel o método Pechini se seleccionó para producir las fases cristalina de  $LaFeO_3$  debido a que la perovskita obtenida mediante este método tiene mayor superficie y porosidad, con tamaño promedio de cristales de 55 nm. Utilizando el método de co-precipitación se obtienen otras fases además de la fase objetivo, formando aglomerados uniformes con tamaño promedio de cristales de 50 nm. El método de combustión produce estructuras de tipo escamas con tamaño promedio de cristales de 55 nm (Gosavi & Biniwale, 2010).

Con base en lo anterior, parte del trabajo de esta investigación es sintetizar  $LaFeO_3$  por el método sol-gel, en el cual los parámetros pueden ser controlados para producir polvos de óxidos a escala nanométrica y fases puras a baja temperatura; realizar la caracterización de sus diversas propiedades fisicoquímicas y principalmente, evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación de cafeína en agua.

### **Método Pechini**

La patente del proceso de Pechini describe la formación de un polímero inorgánico mediante reacciones de hidrólisis para la obtención de geles híbridos, los cuales tienen propiedades de una matriz inorgánica y la funcionalidad del componente orgánico. El método original fue desarrollado específicamente para la preparación de películas delgadas, más tarde fue adoptado para la síntesis de polvos más delgados a partir de una mezcla de reactivos homogénea, aumentando la reactividad del polvo; gran potencial para producir muchos tipos de muestras, con estructuras de películas delgadas, a partir de una resina polimérica; y con la posibilidad de introducir otros iones en la estructura o incluso producir materiales compuestos para más investigaciones (Botega, Rafael, Quereza, & Carvalho, 2018).

El proceso Pechini se basa en la formación de complejos metálicos entre ácidos hidroxicarboxílicos y cationes metálicos, al mezclarlos con un alcohol polifuncional se produce una reacción de poliesterificación formando así de una resina polimérica (Silva, Reyes, Esparza, Camacho, & Fuentes, 2010).

Es un proceso que consta de las siguientes reacciones: etapa de formación del quelato, que inicia la distribución uniforme de los iones. Los quelatos experimentan poliesterificación con el etilenglicol convirtiéndose en una red polimérica. El agua en la reacción de condensación posteriormente es removida por calentamiento y se polimerizan dando origen a una resina viscosa. La resina es luego calcinada a una temperatura apropiada para producir partículas finas de óxidos. La estructura polimérica

es rota bajo el proceso de calcinado (Vargas, Franco, Ochoa, Ortegón, & Rodríguez, 2011). La ventaja del método es la adecuada formación de complejos metálicos requeridos para que los agentes quelantes los estabilicen considerando su  $pH$  y así poder realizar la síntesis de óxidos de alta complejidad de forma más sencilla.

### **Caracterización de catalizadores solidos**

Para determinar que el compuesto obtenido eran realmente el catalizador que se buscaba y con el cual se pretendía trabajar, se utilizaron varias técnicas de caracterización; por medio de las cuales se logró comprobar la obtención de las fases deseadas, su morfología, estructura cristalina, entre otras características. A continuación, se habla un poco sobre éstas.

### **Isotermas de adsorción**

La capacidad de adsorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato.

El estudio de las isotermas de adsorción nos permite determinar para un sistema soluto-adsorbente dado, el grado de separación que puede ser logrado y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del soluto (Gregg & Sing, 1982).

La ecuación isotérmica más utilizada para modelar los datos de adsorción es la ecuación de Langmuir. La isoterma de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa (la capa adsorbida es una molécula de espesor) sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos, definidos y específicos de adsorción, con una interacción lateral e impedimento estérico despreciable entre las moléculas adsorbidas (Foo & Hameed, 2010). Representado por la ecuación 3.2.

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.2)$$

Donde el parámetro  $q_0$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante  $K_L$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente.

La forma linealizada de la ecuación de Langmuir se puede escribir como la ecuación 3.3.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{q_0 K_L} * \frac{1}{C_e} \quad (3.3)$$

La constante adimensional, comúnmente conocido como factor de separación  $R_L$  definido por Webber y Chakkravorti se puede representar como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.4)$$

Esta nos denota la naturaleza de la adsorción, donde  $K_L$  ( $L / mg$ ) se refiere a la constante de Langmuir y  $C_0$  se denota a la concentración inicial de adsorbato ( $mg / L$ ). La constante nos indica, la naturaleza de adsorción es desfavorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ) (Foo & Hameed, 2010).

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que describe la adsorción no ideal y reversible, no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y sin límite en la carga máxima de adsorción, por lo tanto, es un caso no restringido a la formación de monocapa y muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea (Foo & Hameed, 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

Los parámetros  $K_F$  y  $n$  caracterizan la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente; hipotéticamente  $K_F$  alcanza el valor de  $q_e$  cuando la  $C_e$  se aproxima a la unidad y así puede ser considerado como un indicador de la intensidad de adsorción.

La forma linealizada de la isoterma de Freundlich se puede escribir como la ecuación 3.6.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.6)$$

## **Difracción de rayos X (XRD)**

Difracción de rayos X es una técnica ampliamente aplicada para la caracterización de materiales cristalinos. El método ha sido tradicionalmente usado para análisis cualitativo y cuantitativo de fases. La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material de estructura cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia, sin modificación de la longitud de onda de la radiación y cuando los centros de dispersión están ubicados a distancias no aleatorias entre sí, las ondas dispersas interfieren para dar lugar a ondas difractadas con intensidades superiores, fenómeno conocido como difracción. Es una técnica no destructiva, indispensable para el estudio de materiales y, especialmente, para la caracterización estructural de sólidos cristalinos (Guinebretiére, 2006).

En años recientes sus aplicaciones han sido extendidas a la determinación de imperfecciones en la estructura y medidas de stress residual, por lo tanto, de un difractograma de rayos X de un material en polvo se puede extraer toda la información estructural del material. Así, un sencillo análisis del difractograma nos proporciona las fases presentes en una muestra, estructura cristalina, distribución cristalográfica, tamaño de cristales y funciones de distribución electrónica radial.

## **Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica utilizada para observar detalles superficiales de un objeto de dimensiones reducidas, la técnica se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones sobre la muestra. La observación de las imágenes de SEM permite analizar diferentes aspectos de los materiales como son el tamaño de grano, el grado de aglomeración o la homogeneidad de los mismos, factores que son fundamentales en el posterior procesamiento y que deben ser optimizados para poder obtener unas muestras adecuadas.

El funcionamiento de la técnica es bastante sencillo y consiste en un haz de electrones muy fino de 2-50  $nm$  de diámetro focalizado sobre la muestra y un detector que recoge la señal proveniente de la superficie de la muestra, dando lugar a una imagen (Ipohorski & Bozzano, 2013).

## **Determinación del punto de carga cero del catalizador**

El punto de carga cero, se define como el valor del  $pH$  en el cual la carga neta total de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual. El punto de carga cero se utiliza para determinar

la afinidad de un determinado adsorbente por un adsorbato específico (Nurain, Hamdan, Wan, Othman, & Mohd, 2018). Por lo tanto, la determinación del punto de carga cero del adsorbente  $LaFeO_3$  permite establecer dicha distribución de cargas global sobre su superficie y con ello su capacidad particular para retener contaminantes, ya que este análisis permite determinar el valor de  $pH$  propicio para alcanzar la remoción de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica, garantizando de esta forma que los resultados obtenidos en la remoción del contaminante, serán los más confiables gracias a un proceso eficiente (Amaringo & Hormaza, 2013).

Al ser el punto de carga cero de un material sólido un punto de equilibrio de cargas, se debe tener en cuenta que su carga superficial variará en función del  $pH$ , por lo que si los valores de este son mayores que los de su punto de carga cero, entonces su superficie tenderá a cargarse de forma negativa, caso contrario si el valor del  $pH$  se encuentra por debajo de su punto de carga cero, su superficie quedará cargada positivamente (Franks & Meagher, 2003).

### 3.4.3 Cinética de la reacción fotocatalítica

Los modelos cinéticos para los procesos de degradación de contaminantes se utilizan para examinar y simular la velocidad del proceso de reacción (Chan & Chu, 2003), dicho modelo matemático está representado por la ecuación 3.7.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (3.7)$$

donde  $C$  es la concentración de cafeína restante en el sistema después de un tiempo de reacción de  $t$  (min), y  $C_0$  es la concentración inicial de cafeína. El valor de  $\rho$  (min) y  $\sigma$  (adimensional) son dos constantes características en relación con la cinética de reacción y las capacidades de oxidación.

Los datos experimentales corresponden al modelo debido a los altos coeficientes de determinación obtenidos, por lo tanto, indica que la cinética de reacción se describe por el modelo de la ecuación 3.7. El modelo forma dos fases de reacción donde la tasa inicial de eliminación en el proceso es mayor, la cual es considerada como la fase rápida y luego la tasa de eliminación disminuye, por lo tanto, se le atribuye el nombre como fase lenta (Chan & Chu, 2003).

El valor de las constantes  $\rho$  y  $\sigma$  se puede obtener linealizando la ecuación 3.7, obteniendo así la ecuación 3.8.

$$\frac{t}{1-c/c_0} = \rho + \sigma t \quad \frac{t}{1-c/c_0} = \rho + \sigma t \quad (3.8)$$

Al trazar  $t/(1-c/c_0)$  con respecto al tiempo  $t$ , como resultado se obtienen el valor de las constantes  $\rho$  y  $\sigma$ . En la figura 3.4 se trazó la expresión general del modelo.

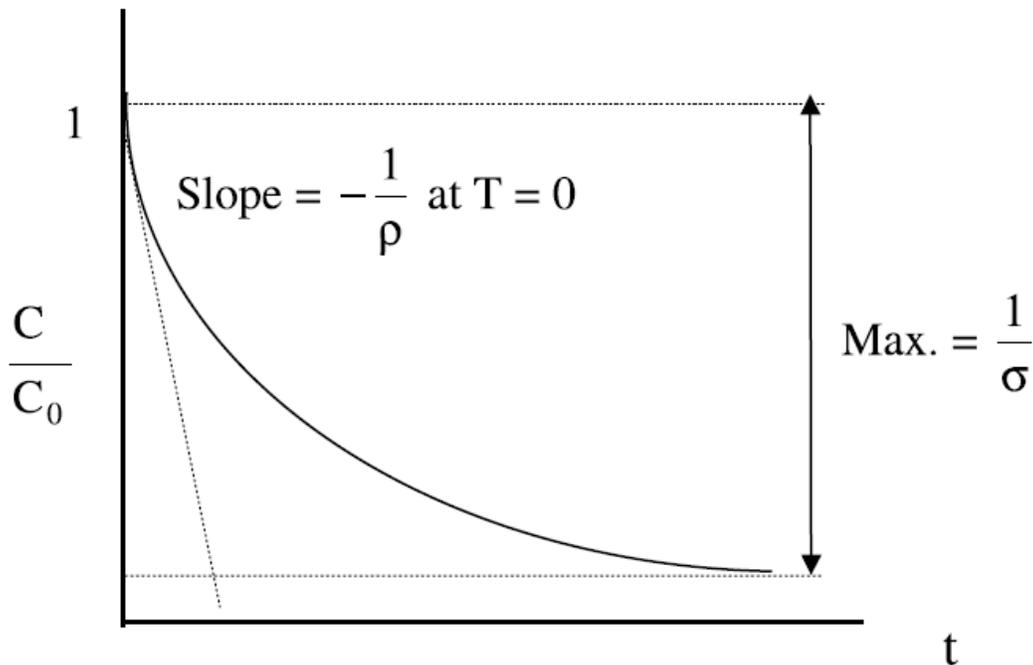


Figura 3.4 Modelo utilizado para describir la cinética de reacción(Chan & Chu, 2003).

La información que nos brindan el valor de las constantes es: el recíproco de  $\rho$  nos indica la velocidad inicial de reacción, por lo tanto, cuanto mayor sea  $1/\rho$ , más rápida será la velocidad de reacción inicial del proceso de degradación de cafeína, el recíproco de la constante  $\sigma$  es la degradación máxima de cafeína, o capacidad de oxidación máxima del fotocatalizador  $LaFeO_3$  al finalizar el tiempo de reacción (Durán et al., 2013).

## IV METODOLOGÍA

Con el objetivo de evaluar el desempeño de la perovskita  $LaFeO_3$  mediante el proceso de fotocatalisis al degradar cafeína en agua, se presentan los equipos y reactivos utilizados en el proceso experimental del proyecto.

### 4.1 Proceso experimental

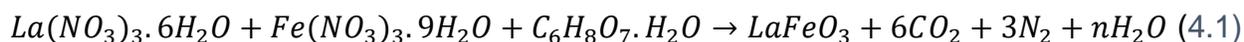
El proceso experimental se dividió en etapas, iniciando por la síntesis de la perovskita a utilizar, seguido de la caracterización de la misma y por último la evaluación de la capacidad de degradación de cafeína mediante el uso de la perovskita  $LaFeO_3$

#### 4.1.1 Síntesis de $LaFeO_3$

La perovskita  $LaFeO_3$  de fase pura se preparó empleando el método de Pechini. El hexahidrato de nitrato de lantano y el nitrato de hierro nanohidratado se disolvió en agua destilada. Los iones metálicos presentes en la solución acuosa resultante se complejaron al agregar 1 mol de ácido cítrico por mol de iones metálicos.

La solución resultante se calentó a 70–80 °C manteniendo una agitación constante para inducir la formación de gel. El gel que se obtuvo se sometió a calcinación. Las calcinaciones de los precursores de citrato se llevaron a cabo utilizando un ciclo que consiste en elevar la temperatura a 600°C en un periodo de 2 h. Luego, la temperatura se elevó a 800°C y se mantuvo en un periodo de 4 h (Gosavi & Biniwale, 2010).

La reacción para el método sol-gel se describe en la *siguiente ecuación*.



#### 4.1.2 Determinación de la concentración del contaminante modelo

La determinación de la concentración de cafeína en el sistema de análisis se realizó utilizando métodos espectrofotométricos mediante una curva de calibración, la cual fue analizada dentro del rango establecido de longitud de onda para los análisis de cafeína en agua.

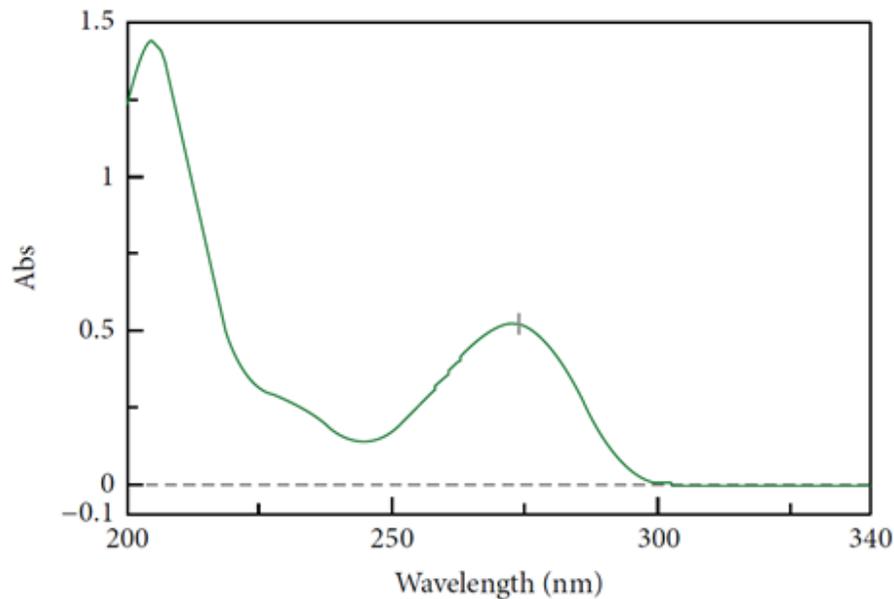


Figura 4.1 Espectro de la cafeína (Bhawani, Sim, & Ibrahim, 2015)

En la Figura 4.1 se presenta el espectro simple de cafeína en agua destilada, en la cual se puede observar la absorbancia detectada en el espectrofotómetro de la solución de cafeína a diferentes longitudes de onda (Bhawani et al., 2015). Haciendo el análisis de la longitud de onda se puede observar un punto máximo cercano a los  $200\text{ nm}$ , el cual no se tomó en consideración debido a que no es recomendable trabajar cerca de los límites de la zona de luz ultravioleta (UV) del espectro de luz dado que se pueden presentar desplazamientos o interferencia en las mediciones; por lo tanto, se trabajó en  $272\text{ nm}$  ya que corresponde al punto medio máximo de absorción para la cafeína en agua correspondiente a la zona de luz ultravioleta (UV) del espectro de luz (Chang, 2010). El análisis se realizó haciendo uso de una celda de cuarzo en el espectrofotómetro, ya que ésta celda presenta poca absorción de luz en el rango de longitud de onda establecido.

#### 4.1.3 Caracterización del $LaFeO_3$

Posterior al proceso de síntesis antes mencionado, se procedió a la caracterización del sólido preparado, mediante diversos análisis que determinan las características más importantes del catalizador utilizado como parte del proyecto.

### ***Isotermas de adsorción***

Para analizar la interacción adsorbato-adsorbente se elaboraron las isotermas de adsorción a partir de datos experimentales y se compararon entre los modelos de Langmuir y Freundlich. Las isotermas de adsorción se realizaron para el catalizador propuesto, con el  $pH$  natural del sistema, es decir,  $pH$  inalterado de la suspensión. Dicho análisis se realizó con diez disoluciones diferentes de cafeína con un rango de entre 5  $mg/L$  y 50  $mg/L$ . Las suspensiones se prepararon en un volumen de 10  $mL$  y se realizó el análisis con la adición de 0.005 g, 0,01 g y 0.05 g respectivamente del catalizador en cuestión.

El análisis se realizó para cada muestra en un periodo de 24 horas en la incubadora, manteniendo condiciones de temperatura y presión constantes. Posteriormente, se procedió a centrifugar y filtrar las disoluciones al vacío para remover los rastros de catalizador y se midió la absorbancia de la cafeína a 272  $nm$  en el espectrofotómetro. Dicha absorbancia fue luego utilizada para calcular la concentración de contaminante en el equilibrio.

### ***Difracción de rayos X (XRD)***

La difracción de rayos X (XRD) se realizó como parte de la caracterización del catalizador en cuestión con el objetivo de identificar su estructura cristalina.

Dicho análisis se llevó a cabo en el Centro de Investigación y Extensión en Materiales (CIEMTEC), en la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

### ***Microscopia electrónica de barrido (SEM).***

El catalizador fue sometido a un análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), con el fin de observar y caracterizar los aspectos morfológicos y composición química. El análisis se llevó a cabo en el Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas (CIEMic).

### ***Determinación del punto de carga cero del catalizador***

Para la determinación del punto de carga cero del catalizador, se utilizó el método de la deriva de  $pH$  (Amaringo & Hormaza, 2013), donde se tomaron 20  $mL$  de agua destilada en erlenmeyers de 125  $mL$ , ajustando el  $pH$  de cada solución entre 2.0 y 11 unidades, para un total de 9 puntos de análisis para el punto de carga cero del catalizador, adicionando las cantidades adecuadas de NaOH 0.1 M y HCl 0.1 M. A estas soluciones se añadió 0.2 g de  $LaFeO_3$  y se dejó incubar por 24 horas bajo condiciones de

temperatura de 25°C, presión atmosférica y agitación constante, una vez transcurridas 24 horas se procedió a medir el valor del  $pH$  final de las soluciones. Posteriormente se procedió a graficar el  $pH$  final contra el  $pH$  inicial.

#### **4.1.4 Evaluación fotocatalítica de la perovskita**

La evaluación fotocatalítica de la perovskita se realizó en el reactor propuesto, variando las condiciones de  $pH$ , concentraciones iniciales de cafeína y presencia de peróxido de hidrógeno, según lo establecido por el diseño experimental Taguchi. Dicha disolución se mantuvo a exposición de luz visible durante el tiempo de reacción de 60 minutos, con agitación constante, aireación y temperatura ambiente. Se estableció un volumen de disolución de 350 mL de modo que la agitación y la aireación no derramasen la mezcla.

##### ***Diseño de Taguchi***

La evaluación de la capacidad de degradación fotocatalítica de la cafeína se realizó mediante la metodología Taguchi. Un diseño de Taguchi es un método estadístico experimental que permite elegir un proceso que funciona con mayor consistencia en el entorno operativo.

La variabilidad de los procesos son provocados por parámetros que no pueden ser controlados. A estos parámetros se los conoce como ruidos de proceso. Los diseños de Taguchi reconocen que no todos los factores que causan variabilidad pueden ser controlados. El diseño de experimentos es una disciplina que permite analizar qué efectos provocan los ruidos sobre los procesos de manera cuantitativa. Esta relación causa-efecto es modelada mediante una relación funcional, la cual se logra con ayuda experimental. La información obtenida empíricamente permite entender el 'peso' de cada fuente de ruido sobre la variabilidad del proceso. Muchos parámetros de ruido podrán tener efectos considerables, otros leves, y otros despreciables. Los diseños de Taguchi intentan identificar factores controlables (factores de control) que minimicen el efecto de los factores de ruido y optimicen los parámetros del proceso de degradación de contaminante modelo (Athreya & Venkatesh, 2012).

Tabla 4.1 Descripción de variables para método Taguchi

Variable	Nivel		
	1	2	3
<i>pH</i>	5	7	9
Concentración inicial del foto catalizador ( <i>g/l</i> )	0,5	1	2
Concentración inicial de cafeína ( <i>ppm</i> )	5	15	30
Concentración inicial de $H_2O_2$ ( <i>ppm</i> )	0	30	50

El método Taguchi se basa en el uso de los arreglos ortogonales; cada factor se puede evaluar sin considerar todos los demás factores, de manera que el efecto de un factor no afecta la estimación de otro factor, gracias a esto se puede reducir el tiempo y el costo asociados al experimento.

En la tabla 4.1 se observa la descripción de las variables analizadas en el método experimental Taguchi con el arreglo ortogonal  $L_9$  que se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Diseño experimental Taguchi utilizando arreglo ortogonal  $L_9$

Corrida	<i>pH</i>	Concentración inicial del foto catalizador ( <i>g/l</i> )	Concentración inicial de cafeína ( <i>ppm</i> )	Concentración inicial de $H_2O_2$ ( <i>ppm</i> )
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

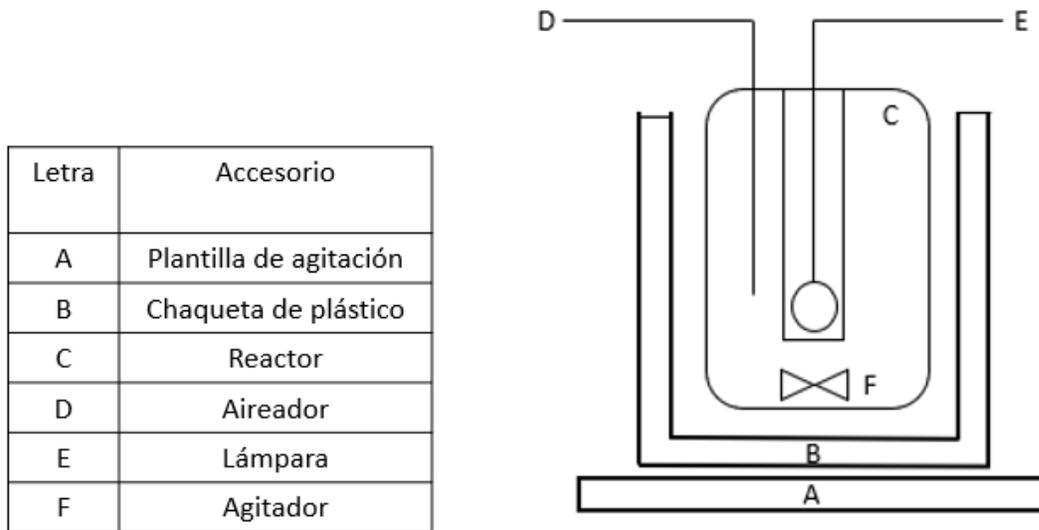


Figura 4.2 Diagrama del equipo experimental

En la figura 4.2 se muestra el diagrama del equipo donde se realizó el proceso experimental Taguchi.

#### 4.1.5 Evaluación de la influencia de la luz sobre la degradación de cafeína

Para analizar los efectos que generan la luz visible en el proceso de fotocatalisis heterogénea, se realizaron dos experimentos con su respectivo duplicado para verificar los resultados obtenidos.

Tabla 4.3 Condiciones experimentales

Concentración inicial del foto catalizador ( $g/l$ )	Concentración inicial de cafeína (ppm)	Concentración inicial de $H_2O_2$ (ppm)
0	15	0

La tabla 4.3 nos muestra las condiciones experimentales, donde se trabajó a  $pH$  inalterado de la suspensión, en el cual no se adicionó foto catalizador y peróxido de hidrogeno para analizar el porcentaje de degradación de cafeína y el efecto del uso de luz visible.

## V RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En el presente trabajo se ha evaluado la capacidad de degradación de cafeína como contaminante en agua mediante el método de oxidación avanzada, utilizando los procesos de fotocatalisis heterogénea, haciendo uso de la perovskita  $LaFeO_3$  como fotocatalizador. La perovskita  $LaFeO_3$  fue obtenida empleando el método Pechini para su posterior caracterización y evaluación.

### 5.1 Síntesis de $LaFeO_3$

La perovskita  $LaFeO_3$  de fase pura se preparó empleando el método Pechini, descrito en la sección 4.1.1. Dicho proceso se dio al disolver hexahidrato de nitrato de lantano y nitrato de hierro nanohidratado en agua destilada, el cual se disolvió en un tiempo total de 20 minutos manteniendo agitación constante.



Figura 5.1 Preparación de la perovskita  $LaFeO_3$  mediante el método Pechini

En la figura 5.1 se muestra la solución resultante, la cual se calentó manteniendo una agitación constante durante un tiempo de 3 horas dando como resultado la formación de gel.

Posteriormente la gel resultante se sometió a calcinación por un periodo total de 6 horas, distribuido en ciclos donde se mantuvo la temperatura a  $600^{\circ}\text{C}$  en un periodo de tiempo de 2 h, luego, la temperatura se elevó a  $800^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo en un periodo de tiempo de 4 h.



Figura 5.2 Resultado de la calcinación, perovskita  $LaFeO_3$

Una vez obtenida la perovskita  $LaFeO_3$ , mostrada en la figura 5.2, se procedió a triturar en un mortero para obtener un tamaño de partícula adecuado para su posterior uso, como se puede observar en la figura 5.3.



Figura 5.3 Resultado final, perovskita  $LaFeO_3$

## 5.2 Determinación de la concentración del contaminante modelo



Figura 5.4 Espectrofotómetro utilizado para la medición de absorbancia de las distintas disoluciones

Para realizar la curva de calibración, se realizó midiendo la absorbancia en el espectrofotómetro mostrado en la figura 5.4, esto se realizó a distintas disoluciones con una concentración entre  $5\text{ mg/l}$  a  $50\text{ mg/l}$ , realizando la lectura de absorbancia por duplicado a la longitud de onda establecido para verificar los datos obtenidos, los resultados se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Concentración inicial de cafeína y valores de absorbancia

Co (ppm)	Absorbancia
5	0.359
10	0.586
15	0.850
20	1.104
25	1.300
30	1.572
35	1.725
40	2.043
45	2.295
50	2.500

En la figura 5.5 se observa el grafico trazado para los valores de concentración inicial y absorbancia realizando así una recta de mejor ajuste.

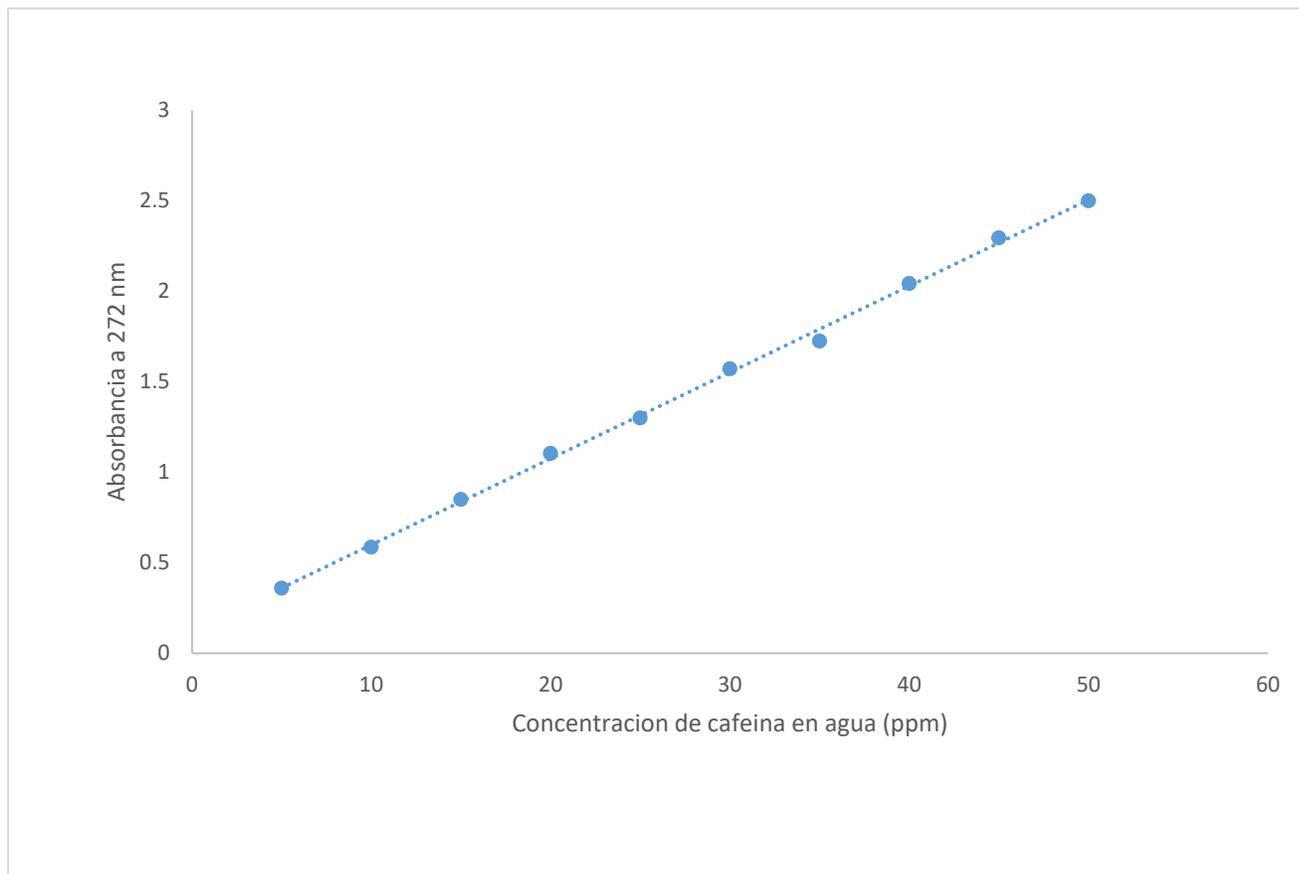


Figura 5.5 Curva de calibración de cafeína a 272 *nm*

Los parámetros obtenidos de la curva de calibración se muestran en la tabla 5.2 los cuales permitieron determinar la concentración de cafeína para cada valor de absorbancia medido en el espectrofotómetro para los siguientes análisis a la salida del reactor. Los valores obtenidos en la curva de calibración representan la relación concentración-absorbancia, permitiendo confiabilidad a los valores de concentración, al tener un coeficiente de determinación muy cercano a 1.

Tabla 5.2 Los parámetros obtenidos de la curva de calibración

Pendiente de la curva	Intercepto de la curva	Coefficiente de determinación $R^2$
0,0477	0,1223	0,9985

### 5.3 Caracterización de la perovskita $LaFeO_3$

Con el fin de determinar las características del catalizador preparado se procedió a realizar la caracterización por medio de los siguientes estudios:

#### 5.3.1 Isotermas de adsorción

Para realizar el análisis de las isotermas de adsorción se tomó en cuenta los modelos de Langmuir y Freundlich, para describir la interacción entre adsorbato-adsorbente. Este estudio se realizó con los valores de las constantes de los modelos de adsorción estudiados, mediante las ecuaciones linealizadas de cada modelo. Se utilizó Excel con el fin de obtener las gráficas para cada uno de ellos y determinar los valores de cada constante, esto se puede observar en las figuras 5.6 y 5.7, utilizando las diferentes variables en los sistemas, se trabajó a  $pH$  natural de la suspensión, es decir a  $pH$  inalterado.

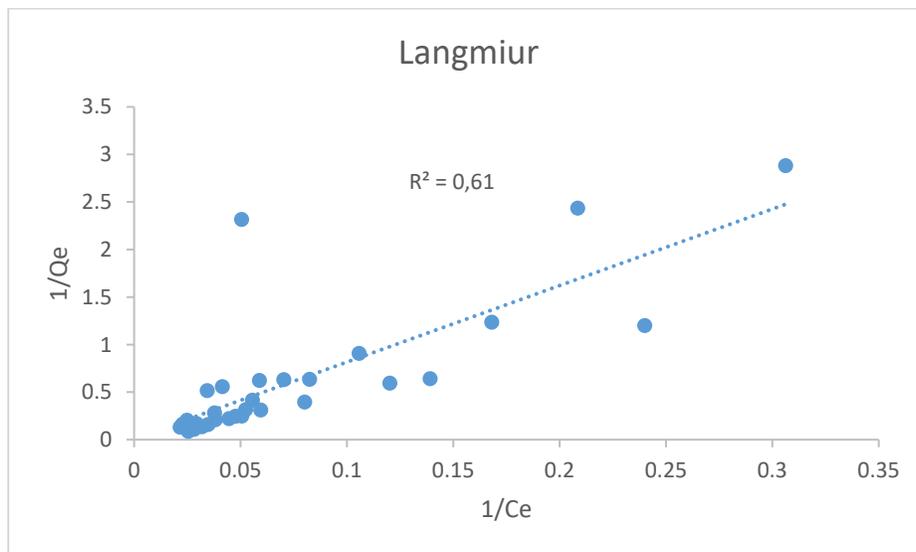


Figura 5.6 Diagrama para determinar las constantes de Langmuir

Recordando que el modelo empírico de Langmuir supone adsorción en la monocapa, con adsorción que solo puede ocurrir en un número finito de sitios localizados definidos, que son idénticos y equivalentes. En su derivación, la isoterma de Langmuir se refiere a la adsorción homogénea.

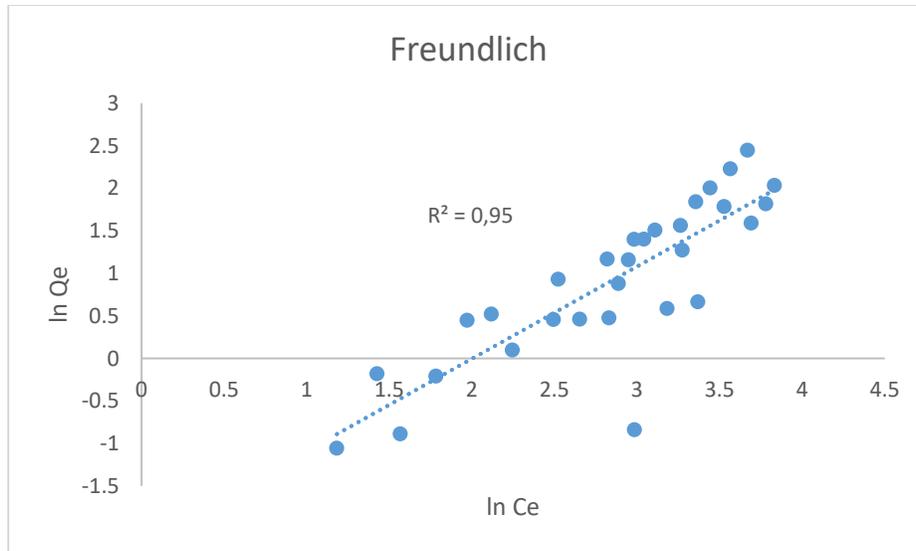


Figura 5.7 Diagrama para determinar las constantes de Langmuir

Por otra parte, la isoterma de Freundlich es la relación más antigua conocida que describe la adsorción no ideal y reversible, no restringida a la formación de monocapa. Este modelo empírico se puede aplicar a adsorción multicapa, con distribución no uniforme de adsorción y afinidades sobre la superficie heterogénea.

Una vez obtenidas las constantes de cinética de reacción, se procedió a realizar la representación gráfica de los modelos de adsorción sustituyendo los valores de las constantes en las ecuaciones 3.2 y 3.5, dando como resultado las figuras 5.8 y 5.9 en condiciones de temperatura de 25 °C y presión atmosférica, donde se muestra el comportamiento de los datos experimentales y el ajuste de los modelos de adsorción utilizados.

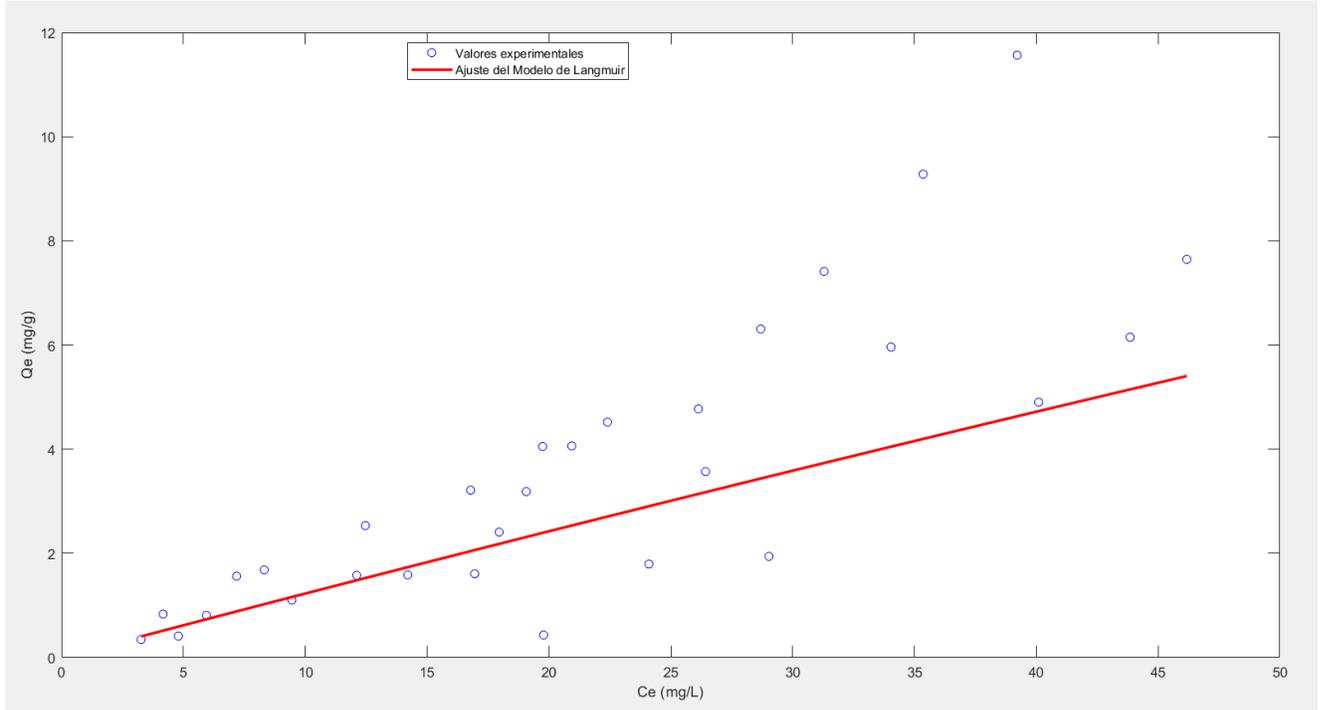


Figura 5.8 Modelo de Langmuir

Como resultado del intervalo de concentración de cafeína evaluado, ambos modelos presentan un resultado donde se aprecia un comportamiento creciente de la carga adsorbida. Al comparar los resultados de los coeficiente de determinación obtenidos para ambos modelos se analizó el grado de ajuste de la isoterma con los datos experimentales, donde se obtuvo un mayor coeficiente de determinación para el modelo de Freundlich, por lo tanto, presenta un mejor ajuste entre los datos experimentales de equilibrio y el modelo, por consiguiente, podemos decir que el sólido adsorbente presenta una superficie micro porosa (Foo & Hameed, 2010).

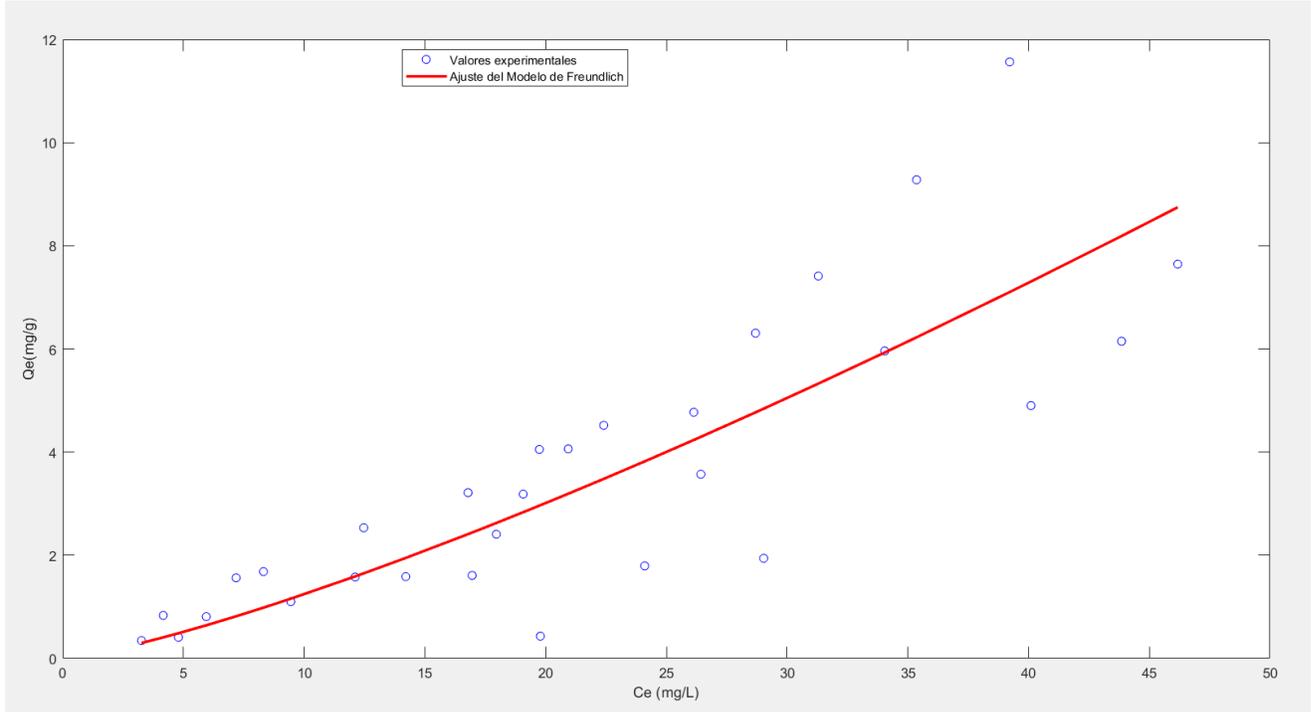


Figura 5.9 Modelo de Freundlich

En la tabla 5.3 se reflejan los valores obtenidos de los parámetros de Langmuir y Freundlich mediante las ecuaciones linealizadas mostradas en la sección 3.4, ambos casos se trabajaron a  $pH$  natural del sistema ( $pH$  inalterado de la suspensión), únicamente evaluando las disoluciones de cafeína y la adición del catalizador en un periodo de 24 horas en la incubadora, manteniendo condiciones de temperatura y presión constante.

Tabla 5.3 Constantes de los modelos de Langmuir y Freundlich

Parámetros de las isothermas de Freundlich			Parámetros de las isothermas de Langmuir		
$K_F$	$1/n$	$r^2$	$K_L$	$q_0$	$r^2$
0.0662	1.274	0.95	0.001395	89.047	0.61

Los datos obtenidos por la constante de separación  $R_L$  para cada dato de análisis que forma la curva de la isoterma son mostrados en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 Resultados del factor de separación  $R_L$

Co (mg/l)	$R_L$
5	0,9930
10	0,9862
15	0,9795
20	0,9728
25	0,9663
30	0,9598
35	0,9534
40	0,9471
45	0,9409
50	0,9347

Según los resultados obtenidos de la constante de separación  $R_L$ , nos indica que la naturaleza de adsorción para cada dato se encuentra dentro del parámetro ( $0 < R_L < 1$ ) por lo tanto es una adsorción favorable (Foo & Hameed, 2010).

### 5.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

Para determinar la estructura cristalina de la perovskita  $LaFeO_3$  se realizó el patrón de difracción de rayos X, del cual se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 5.5 y se presentó el diagrama de difracción mostrado en la figura 5.10, donde se confirma la formación de la fase de perovskita  $LaFeO_3$ . Según los patrones de difracción de rayos X, la muestra tiene una estructura ortorrómbica con una red reticular primitiva.

Tabla 5.5 Fases cristalinas presentes en la muestra de  $LaFeO_3$

Ficha cristalográfica	Color	Nombre del compuesto	Fórmula química	Parámetros de red (Å)
98-002-3124	Verde	Iron Lanthanum Oxide Estructura Ortorrómbica (Pn*a)	$LaFeO_3$	a= 5.5669 b=7.8547 c=5.5530

La constante de red, o parámetro reticular, se refiere a la dimensión física de las celdas unitarias en una red cristalina. Las celosías en tres dimensiones generalmente consisten

en las tres constantes de celosía, denominadas  $a$ ,  $b$  y  $c$  y los tres ángulos entre ellos  $\alpha$ ,  $\beta$  y por último  $\gamma$ . En el sistema ortorrómbico las constantes son desiguales  $a \neq b \neq c$ , y los ángulos entre ellos son iguales, por lo tanto, la perovskita  $LaFeO_3$  sintetizada usando el método sol-gel tiene un parámetro de red  $a = 5.5669 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.8547 \text{ \AA}$  y  $c = 5.5530 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

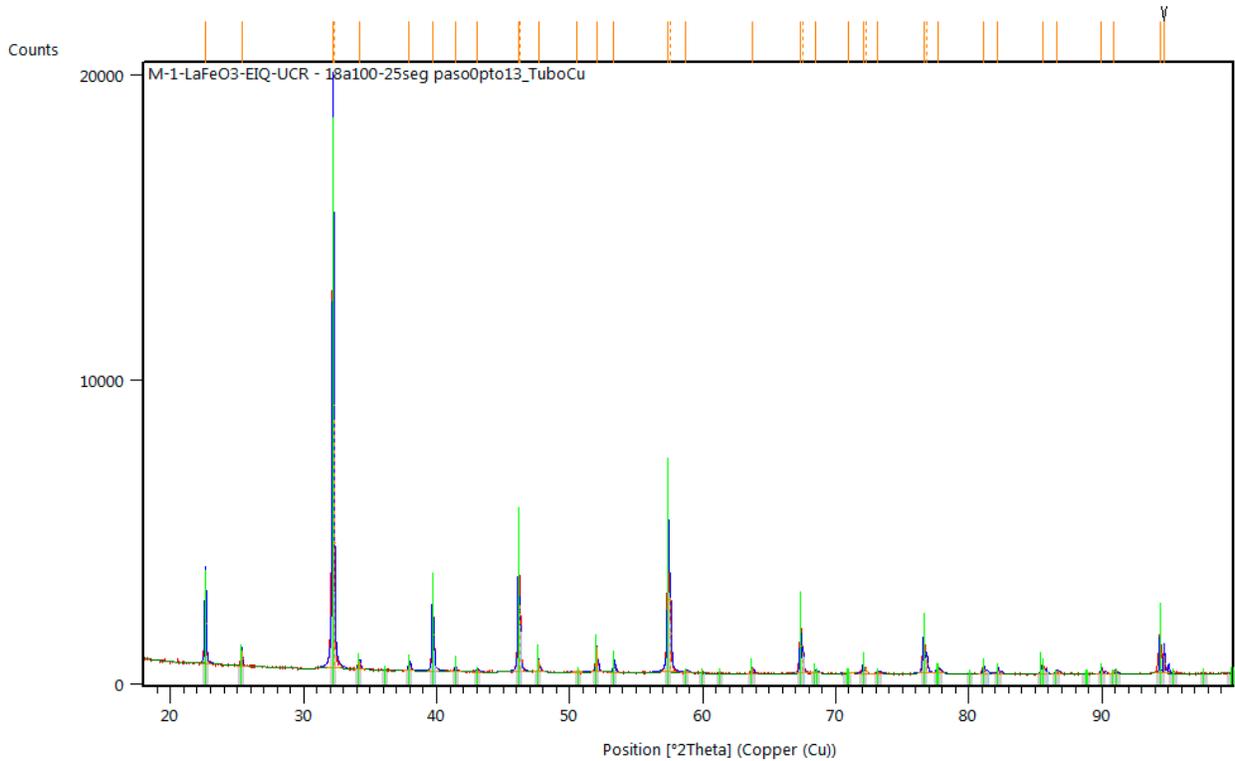


Figura 5.10 Diagrama de difracción

Se observa en la figura 5.10 el diagrama de difracción obtenido por la perovskita  $LaFeO_3$ , donde las líneas verdes son los picos de difracción de la ficha cristalográfica de  $LaFeO_3$  y las líneas azules son los picos de difracción de la muestra analizada. El diagrama de difracción de rayos X generó un patrón típico para  $LaFeO_3$ , consiste en un pico más intenso en el valor  $2\theta$  de 32 para 18000 de intensidad, el cual corresponde al plano de difracción principal donde los índices del plano cristalográfico  $hkl$  corresponden a (121) para la estructura ortorrómbica de  $LaFeO_3$ , seguido de 57.5 a 8000 de intensidad, los índices del plano cristalográfico  $hkl$  tienen un valor de (240), posteriormente muestra picos con una disminución correspondiente a 46.1 a 6000 de intensidad, donde los índices del plano cristalográfico  $hkl$  son de (202). Los valores  $hkl$  son los índices de los planos cristalográficos característicos donde se da la difracción (Thirumalairajan et al., 2013).

### 5.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

El análisis se realizó en el Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas (CIEMic) donde se obtuvo detalles de la superficie del catalizador. El análisis se realizó en diferentes puntos de la muestra seleccionados aleatoriamente, obteniendo así una colección de micrografías que representan de manera apropiada la morfología y distribución de partícula del material estudiado.

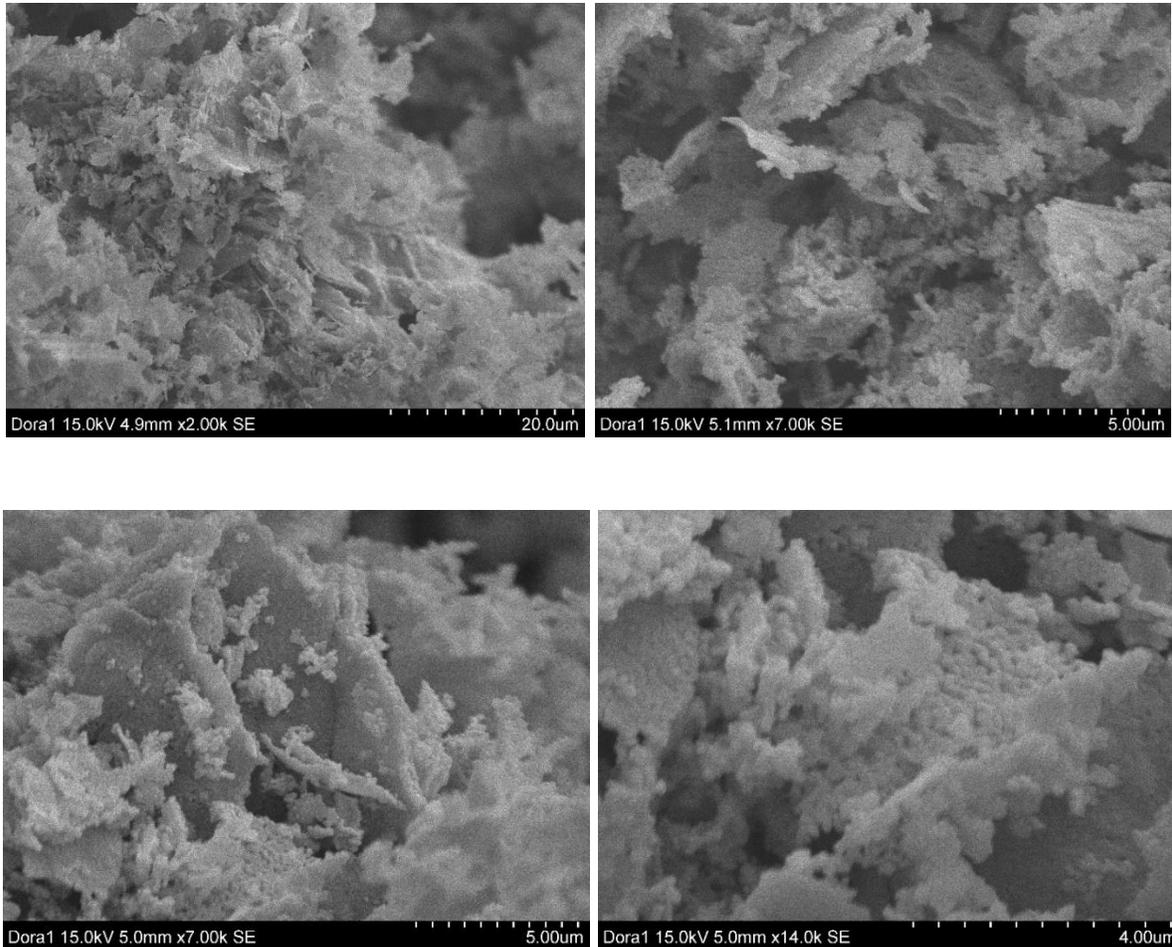


Figura 5.11 Micrografías SEM de  $LaFeO_3$

La Figura 5.11 muestra las imágenes obtenidas a través de microscopia electrónica de barrido de la superficie de la muestra de  $LaFeO_3$  a diferentes magnificaciones, donde se observa, la morfología, distribución de partícula no homogénea y alta porosidad, donde se determinó el tamaño promedio de partícula entre 250 nm y 270 nm.

La morfología de  $LaFeO_3$  obtenido mediante la reacción del ácido cítrico, da como resultado nanoestructuras en forma de esfera, donde la actividad fotocatalítica es mayor en comparación a otras nanoestructuras obtenidas para  $LaFeO_3$ , las cuales fueron comparadas en otros estudios (Thirumalairajan et al., 2013).

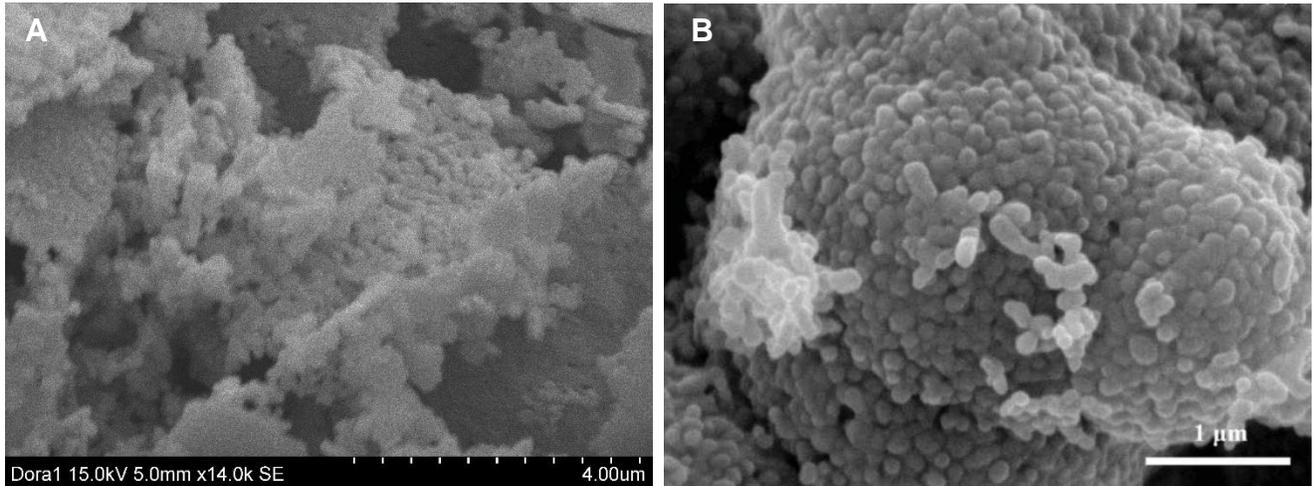


Figura 5.12 Imágenes SEM de  $LaFeO_3$  con morfología de nanoesferas

La figura 5.12 muestra una comparación de la morfología de  $LaFeO_3$ , donde A es la muestra obtenida en este estudio y B es  $LaFeO_3$  obtenido en el estudio de Thirumalairajan et al., 2013. En ambas imágenes podemos observar y comprobar la morfología obtenida de nano esfera con estructura ortorrómbica, confirmando así los resultados del análisis difracción de rayos X (XRD).

Dentro del mismo análisis se realizó un estudio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX), para generar un perfil de la composición química elemental de la superficie de la muestra, esto gracias a que el microscopio electrónico de barrido también cuenta con esta capacidad.

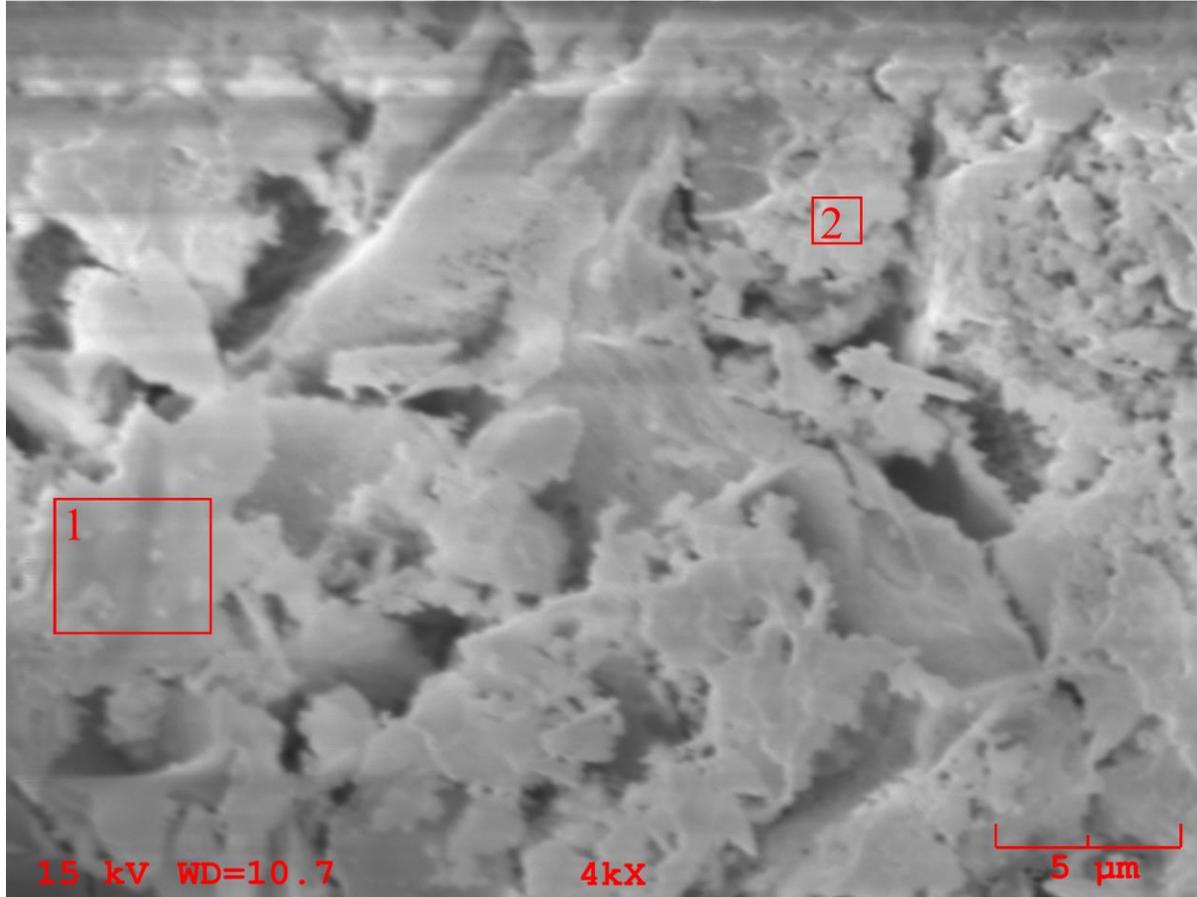


Figura 5.13 Toma de análisis para la prueba EDX

Para la muestra estudiada se realizaron dos análisis en diferentes puntos seleccionados aleatoriamente, como se muestra en la figura 5.13, esto para obtener una colección representativa de valores que describan toda la superficie. Tales valores de composición fueron promediados dando como resultado emisiones de los elementos lantano, hierro, carbono y oxígeno, como se ve en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Resultados obtenidos de la prueba EDX en el catalizador  $LaFeO_3$

Catalizador	Porcentaje en masa de Fe	Porcentaje en masa de La	Porcentaje en masa de C	Porcentaje en masa de O
$LaFeO_3$	16.3525	60.9445	2.796	19.907

Los resultados obtenidos de los porcentajes en masa presentes en la tabla 5.6 son cercanos a los esperados de acuerdo con el procedimiento experimental, dando como resultado la fórmula empírica para el ferrato de lantano de  $La_{1.4}FeO_{4.2}$ . La principal causa

de la variación en los valores obtenidos de la composición másica se debe a que la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X es un método de análisis puntual en la superficie de la muestra (Alomarya, Belhadjb, Obeidata, Al-Momania, & Attiyata, 2012).

### 5.3.4 Determinación del punto de carga cero del catalizador

Para el análisis de la determinación del punto de carga cero del catalizador, se utilizó el método de la deriva de  $pH$ , este consistió en crear un intervalo de análisis de  $pH$  entre 2.0 y 11 manteniendo las demás variables constantes, siendo estas la cantidad de catalizador utilizado, la temperatura y el volumen de la solución. Como parte del análisis se tomó en cuenta 9 valores diferentes de  $pH$  para trazar el gráfico que determinó el intervalo adecuado del valor de  $pH$  para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica utilizando  $LaFeO_3$  como adsorbente (Amaringo & Hormaza, 2013).

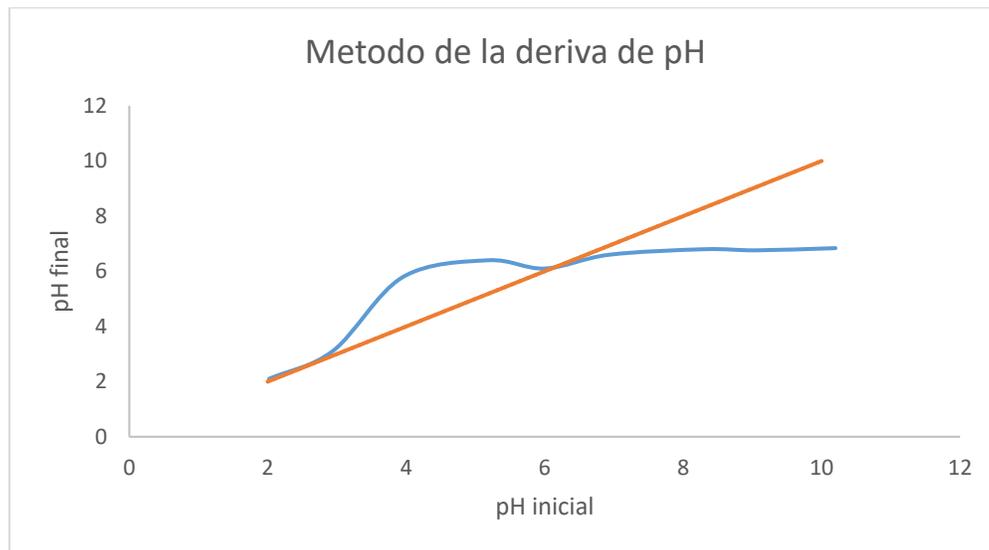


Figura 5.14 Método de la deriva de  $pH$

El punto de carga cero corresponde al punto donde la curva de  $pH$  final en función del  $pH$  inicial corta con la diagonal, obteniendo así el valor de  $pH$  del punto de carga cero de 6 según la figura 5.14. Esto determina las condiciones convenientes en cuanto al valor de  $pH$  que permite alcanzar una remoción eficiente de un determinado contaminante. En el caso del fotocatalizador  $LaFeO_3$  los contaminantes de naturaleza aniónica serán retenidos a un  $pH$  inferior a 6 y la remoción de contaminantes catiónicos serán favorecidos a  $pH$  superiores a este valor de punto de carga cero.

### 5.3.5 Evaluación fotocatalítica de la perovskita

Una vez que se caracterizó el catalizador  $LaFeO_3$ , se evaluó la capacidad de degradación del contaminante modelo mediante el diseño estadístico experimental Taguchi propuesto anteriormente.

#### *Diseño de Taguchi*

Mediante el diseño estadístico Taguchi se analizó la capacidad de degradación de cafeína mediante el uso del fotocatalizador  $LaFeO_3$ , como resultado se observó la variación de la concentración de cafeína puesta en suspensión en el reactor propuesto en conjunto con las demás variables de análisis, dicho estudio se realizó en el tiempo establecido de 60 minutos, donde se obtuvo la velocidad inicial de reacción y la capacidad máxima de degradación de cafeína por parte del fotocatalizador, además de la influencia de las variables en la disminución de la concentración de cafeína. Las variaciones de las condiciones de operación del sistema son: El nivel de acidez, la concentración inicial del fotocatalizador, la concentración inicial de cafeína y la concentración inicial de  $H_2O_2$  disuelto, descritos en la tabla 5.7.

En la figura 5.15 podemos observar el montaje del reactor en el cual se aplicó el diseño experimental Taguchi.



Figura 5.15 Montaje del reactor

El diseño de experimentos implicó la realización de cada corrida y su réplica, para verificar los resultados obtenidos, la lectura de datos de absorbancia fue medido cada 10 minutos una vez iniciada la corrida, por lo tanto, implicó 6 lecturas por cada experimento, calculando así la concentración y el porcentaje de degradación mediante la siguiente ecuación

$$\% \text{ degradación} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Siendo  $C_0$  la concentración inicial en el sistema de análisis y  $C$  la variación de la concentración con respecto al tiempo de análisis.

En la tabla 5.7 se muestra el arreglo ortogonal y los valores seleccionados para cada nivel de las variables experimentales de cada corrida según lo establecido por el método Taguchi.

Tabla 5.7 Condiciones experimentales del método Taguchi

Corrida	$pH$	Concentración inicial del fotocatalizador (g/l)	Concentración inicial de cafeína (ppm)	Concentración inicial de $H_2O_2$ (ppm)
1	5	0.5	5	0
2	5	1	15	30
3	5	2	30	50
4	7	0.5	15	50
5	7	1	30	0
6	7	2	5	30
7	9	0.5	30	30
8	9	1	5	50
9	9	2	15	0

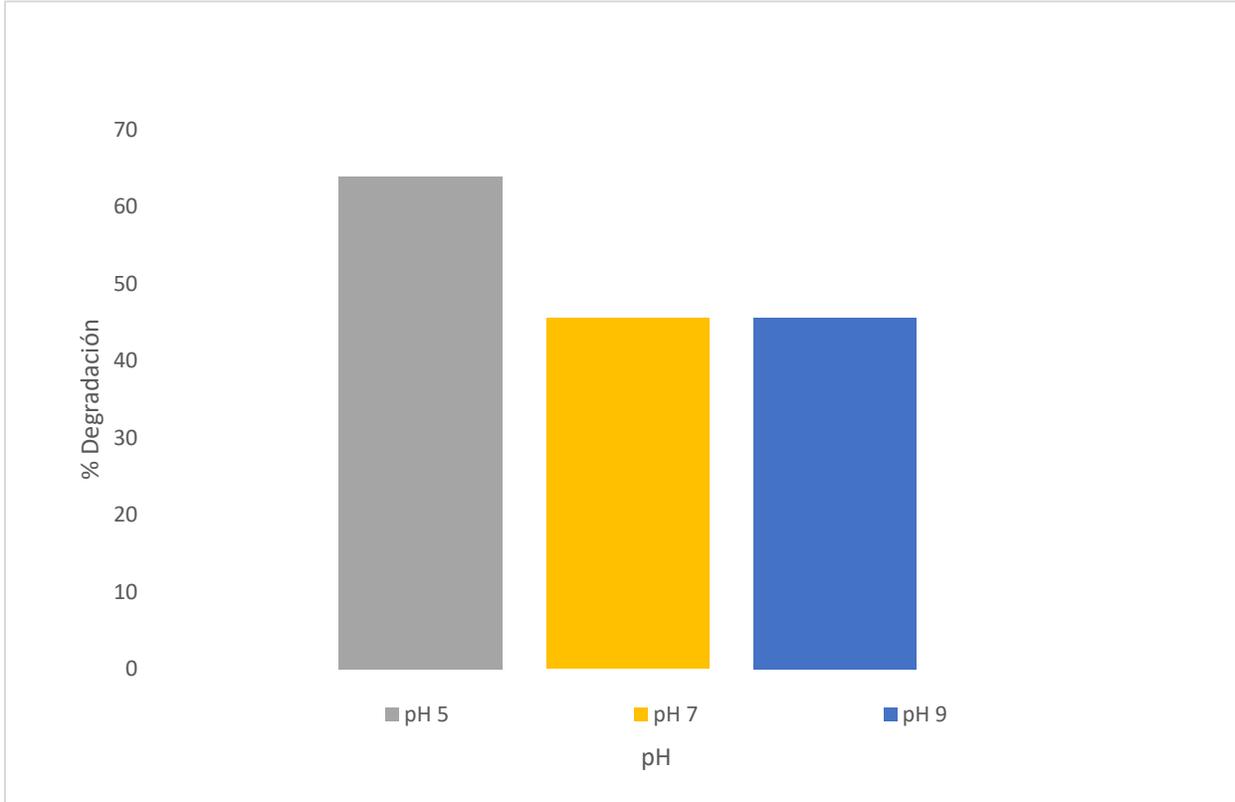


Figura 5.16 El efecto del  $pH$  en la degradación de cafeína

En la figura 5.16 podemos observar el porcentaje de degradación de cafeína obtenida a diferentes niveles de  $pH$ . Los resultados reflejados en la gráfica corresponden al promedio de los resultados obtenidos en las corridas a  $pH$  5, 7 y 9. Como resultado del análisis podemos observar que la degradación de cafeína en función del  $pH$  es mayor en un medio ácido.

El  $pH$  tiene una relación directa con la formación de radicales  $OH\cdot$  que son una parte esencial de las reacciones fotocatalítica, donde el aumento en el  $pH$  dará como resultado un aumento en los radicales  $OH\cdot$  ya que la condición alcalina tiende a favorecer la reacción (Rajasha, Shwetha, Mahesh , & Geetha, 2017). Sin embargo, la cafeína es una base débil y es más soluble en medio de  $pH$  ácido. En soluciones de  $pH$  ácido, la cafeína existe completamente como una sal protonada, lo que la hace más hidrófila (Ndabankulu, 2017); así mismo, según el resultado obtenido en el método de la deriva de  $pH$  podemos indicar que la cafeína actúa como un contaminante de naturaleza aniónica debido a que en un medio ácido se obtuvo mayor porcentaje de degradación de cafeína.

En la figura 5.17 podemos observar la influencia de la concentración inicial de fotocatalizador sobre el porcentaje promedio de degradación de cafeína obtenido en las corridas 1, 2 y 3.

Las lecturas de las corridas con el menor porcentaje de degradación inicial, son las corridas con menor concentración de fotocatalizador en el sistema de análisis, correspondiente a la corrida 1 y corrida 2, cuyas concentraciones iniciales de fotocatalizador según el diseño experimental son de  $0.5\text{ g/l}$  y  $1\text{ g/l}$  respectivamente, sin embargo, la corrida 1 presenta un aumento del porcentaje promedio de degradación al finalizar el tiempo de reacción siendo el sistema con mayor porcentaje promedio de degradación, seguido por la corrida 2. En los resultados de la corrida 3, la cual posee la mayor concentración inicial de fotocatalizador de  $2\text{ g/l}$  podemos observar el aumento drástico del 53.75% en los primeros diez minutos de reacción, sin embargo, al finalizar el tiempo de reacción incrementa levemente un 5.11%.

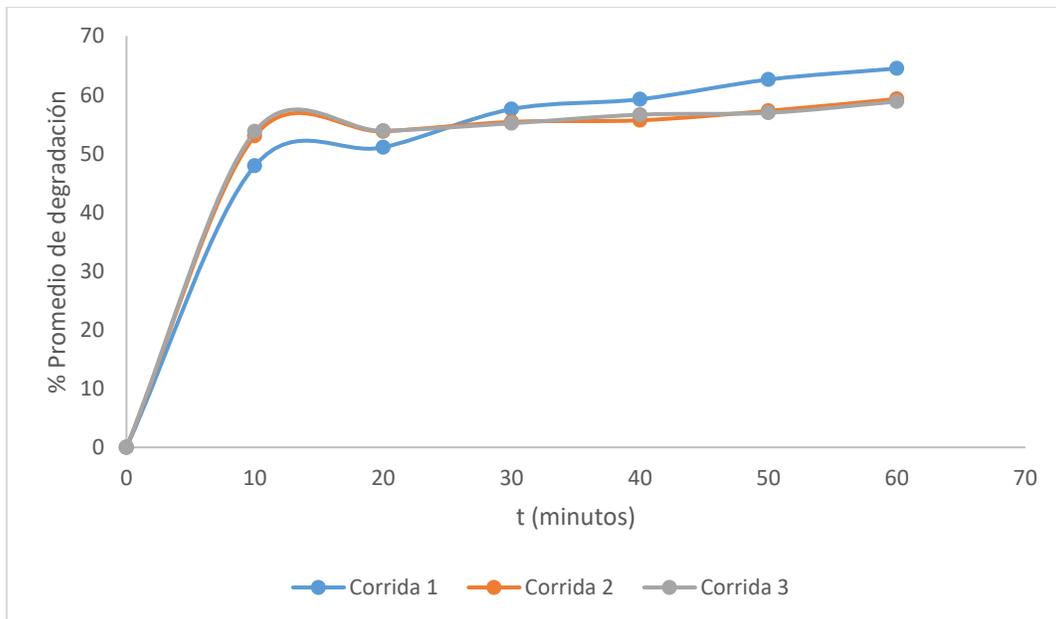


Figura 5.17 Porcentaje promedio de degradación en relación de la concentración de fotocatalizador utilizado en el sistema

Los resultados obtenidos del porcentaje de degradación con respecto al tiempo de reacción de las corridas 4, 5 y 6 con relación a la concentración inicial de fotocatalizador se muestran en la figura 5.18.

Como resultado podemos observar que la corrida con mayor porcentaje promedio de degradación fue la corrida 4, donde la concentración inicial de fotocatalizador fue de 0.5  $g/l$ , esto se debe a que posee la mayor concentración inicial de peróxido de hidrogeno. La corrida con menor porcentaje de degradación es la correspondiente a la corrida 5 con la concentración inicial de fotocatalizador de 1  $g/l$ , la cual obtuvo un porcentaje promedio de degradación del 5.57% en los primero diez minutos de reacción incrementando a 32.48% al finalizar el tiempo de reacción, esto se debe a que la corrida 5 tiene la mayor concentración de cafeína por eliminar y la menor de concentración de peróxido de hidrogeno correspondiente a 0  $ppm$ . La corrida 6, con una concentración inicial de fotocatalizador de 2  $g/l$  presenta un incremento del 34.92% sobre el resultado del porcentaje promedio de degradación de cafeína obtenidos en los primeros 10 minutos de reacción y fue incrementando levemente hasta obtener el porcentaje de 47.50% al finalizar el tiempo de reacción.

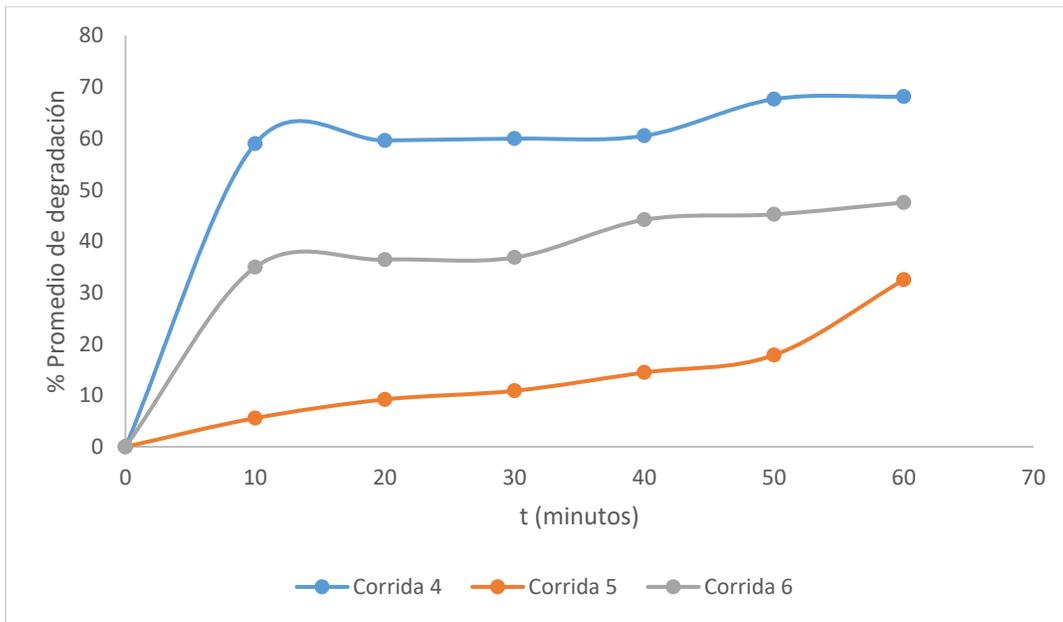


Figura 5.18 Porcentaje de degradación en relación de la concentración de fotocatalizador utilizado en el sistema

Los porcentajes promedios de degradación obtenidos en las corridas 7, 8 y 9 se muestran en la figura 5.19. Donde se puede observar que la corrida 8 fue la corrida con mayor porcentaje de degradación de cafeína con respecto al tiempo, donde la concentración inicial de fotocatalizador fue 1  $g/l$ , esto se debe a las condiciones en el sistema donde se trabajó con la menor concentración de cafeína correspondiente a 5  $ppm$  y mayor concentración de peróxido de hidrogeno de 30  $ppm$ . Mientras que la corrida 7 cuya concentración inicial de fotocatalizador fue 0.5  $g/l$ , mostró su mayor incremento del porcentaje promedio de degradación de cafeína en los primeros 10 minutos de reacción del 33.10% y posteriormente alcanzó los valores del 39.15% al finalizar el tiempo de reacción. La corrida 9 nos muestra los menores porcentajes de degradación en la figura 5.19, donde la concentración inicial de fotocatalizador fue de 2  $g/l$ , esto se debe a que las variables del sistema son el nivel intermedio de la concentración inicial de cafeína correspondiente a 15  $ppm$  y el menor nivel de concentración de peróxido de hidrogeno de 0  $ppm$ .

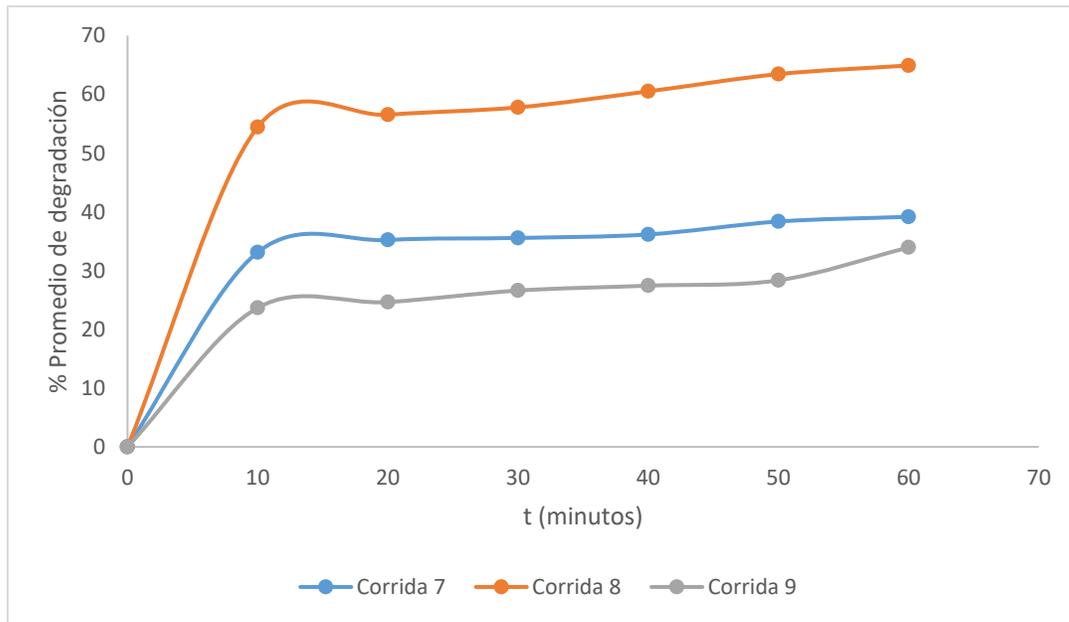


Figura 5.19 Porcentaje de degradación en relación a la concentración de fotocatalizador utilizado en el sistema

Por lo tanto, podemos decir que la influencia de la variable analizada (concentración inicial de fotocatalizador en el sistema) no tiene mayor influencia que la variable del  $pH$  dato que será comprobado en los siguientes estudios.

### **Cinética de la reacción fotocatalítica**

Para evaluar la capacidad de degradación de cafeína mediante el uso de la perovskita  $LaFeO_3$ , bajo diferentes condiciones de operación se aplicaron las ecuaciones de cinética de la reacción fotocatalítica, descritas en la sección 3.4.3.

En la tabla 5.8 se pueden observar los resultados de los valores promedio obtenidos para cada corrida del parámetro  $1/\rho$ , obtenidos a partir de dos replicas realizadas en cada ensayo, el cual indica la velocidad inicial promedio de reacción en cada corrida.

Tabla 5.8 Velocidad inicial promedio de reacción

Corrida	Promedio de la velocidad inicial de reacción $1/\rho$ , ( $min^{-1}$ )
1	0,2674
2	0,5005
3	0,5990
4	0,6170
5	0,0163
6	0,2009
7	0,3283
8	0,3286
9	0,1193

En las figuras 5.20, 5.21 y 5.22 podemos observar la concentración del sustrato remanente de cafeína a lo largo del tiempo. En la figura 5.20 se muestran los resultados de las primeras 3 corridas del método experimental Taguchi en el cual se puede observar las dos etapas de la reacción satisfactoriamente a través de los parámetros: la pendiente inicial que indica la velocidad inicial del proceso de oxidación y la capacidad máxima de oxidación. Los parámetros anteriormente mencionados son sensibles a la concentración de  $H_2O_2$  presente en la mezcla, por lo tanto, en la figura 5.20.a la concentración de sustrato eliminado es mayor en los primeros 10 minutos de reacción como resultado se obtiene la menor velocidad inicial de reacción del proceso de 0,2674 ( $min^{-1}$ ), mientras que la figura 5.20.b y 5.20.c la concentración de cafeína remanente es menor, lo que aumenta la velocidad inicial de reacción a 0,5005 ( $min^{-1}$ ) y 0,5990 ( $min^{-1}$ ) respectivamente, esto se debe a la concentración inicial de  $H_2O_2$ .

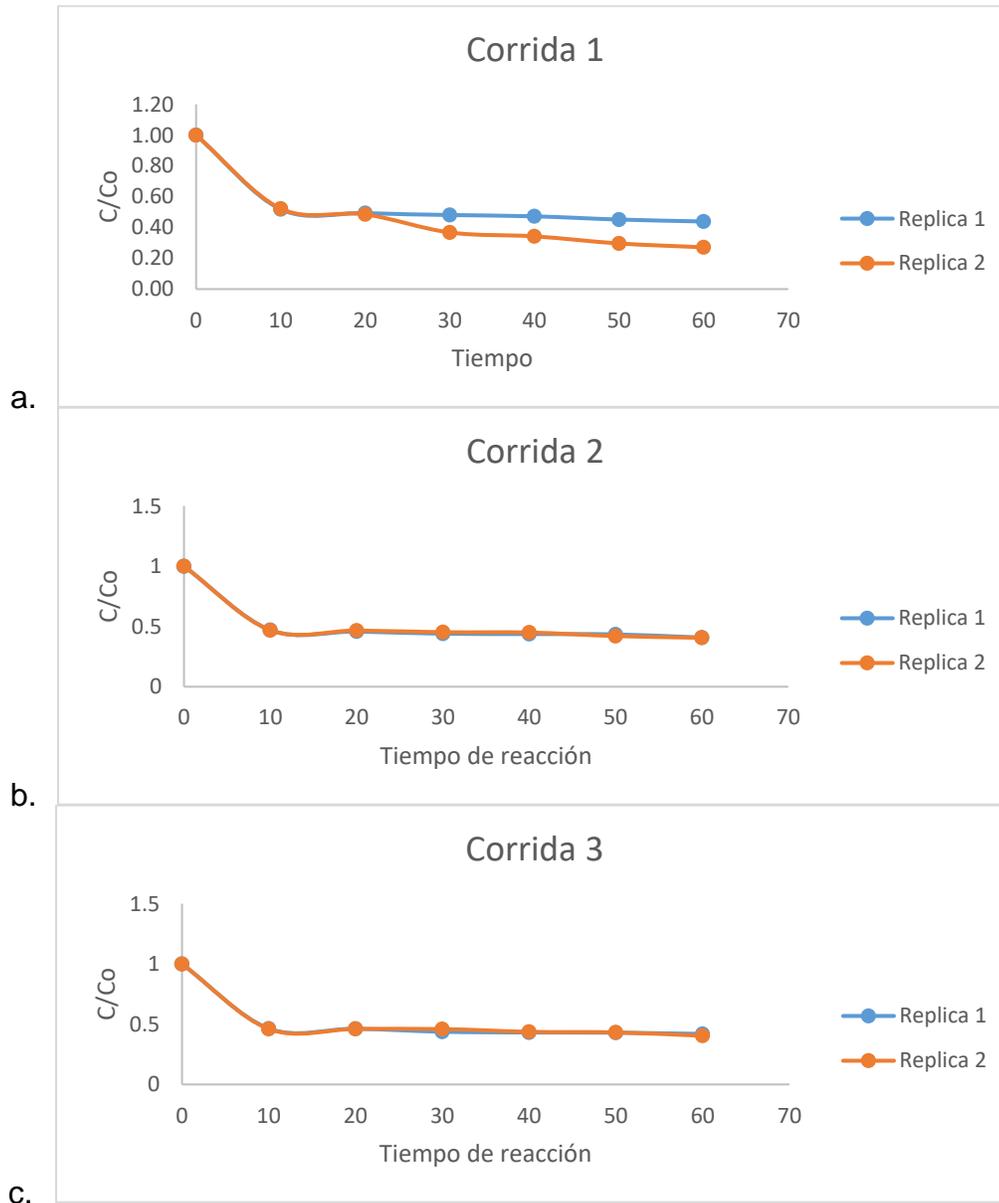


Figura 5.20 Tasas de eliminación de sustrato (adimensional) con respecto al tiempo (min). (a) Corrida 1, (b) Corrida 2 y (c) Corrida 3

Los resultados de las corridas 4, 5 y 6 se encuentran reflejados en la figura 5.21, donde la mayor degradación de cafeína se observa al inicio de las reacciones con la excepción de la corrida 5, mostrada en el figura 5.21.b.

En los resultados de la figura 5.21 podemos ver el efecto de la concentración de peróxido de hidrogeno y la concentración inicial de cafeína en el sistema, en la cual se observa que ambas variables afectan el resultado de sustrato obtenido con respecto al tiempo, por lo tanto, así también la velocidad inicial de reacción.

Los resultados obtenidos en la corrida 4 se observan en la figura 5.21.a, la cual posee la mayor concentración inicial de peróxido de hidrogeno de 50 *ppm*, por lo tanto, muestra la menor cantidad de sustrato en el sistema y la mayor velocidad inicial de reacción de 0,61702 ( $min^{-1}$ ). En la figura 5.21.b se muestran los resultados de la corrida 5, la que corresponde a la corrida con mayor cantidad de sustrato al inicio de la reacción, por lo tanto, muestras la menor velocidad inicial de reacción 0.01631 ( $min^{-1}$ ), esto se debe a las condiciones de operación la cual fue realizada con el nivel 1 de concentración inicial de peróxido de hidrogeno, correspondiente a 0 *ppm*. Por último, los resultados de la corrida 6 se muestran en la figura 5.21.c, la que se realizó con los niveles intermedio de peróxido de hidrogeno, correspondientes a 30 *ppm*, donde el comportamiento de la variable respuesta mostró una disminución considerable en los primeros diez minutos de reacción la cual obtuvo como resultado la velocidad inicial de reacción de 0.2009 ( $min^{-1}$ ).

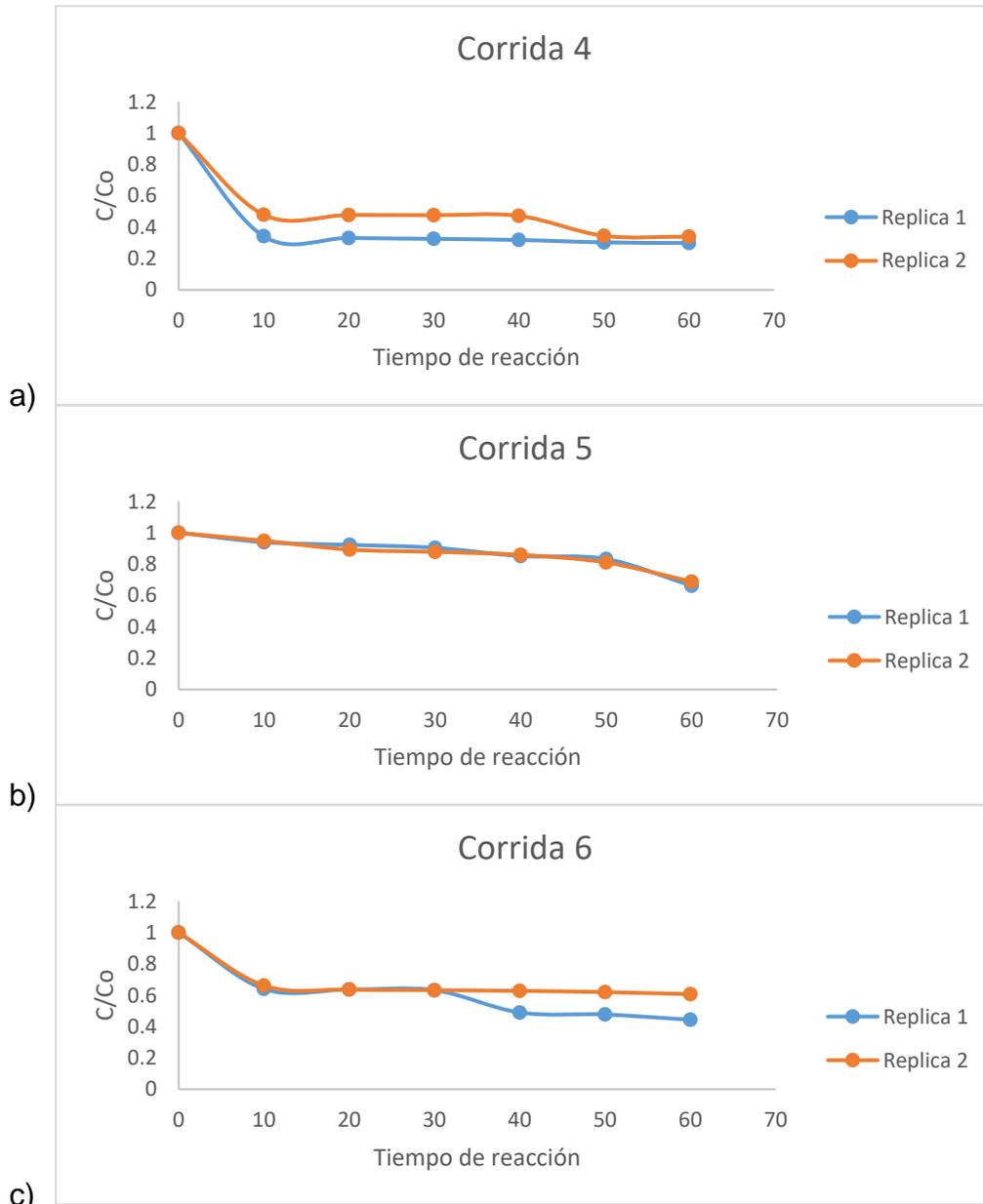


Figura 5.21 Tasas de eliminación de sustrato (adimensional) con respecto al tiempo (min). (a) Corrida 4, (b) Corrida 5 y (c) Corrida 6

El análisis de los resultados obtenidos de las corridas 7, 8 y 9 con respecto a la concentración de peróxido de hidrogeno se muestran en la figura 5.22, donde según el diseño experimental Taguchi la corrida 7 presenta el nivel 2 de concentración inicial de peróxido de hidrogeno correspondiente a 30 *ppm*, donde en la figura 5.22.a podemos ver una mayor disminución de la concentración de cafeína en los primeros 10 minutos correspondiente al modelo cinético de reacción con una velocidad inicial de reacción de 0.3283 ( $min^{-1}$ ), sin embargo, ésta no representa la corrida con menor sustrato dentro de análisis de la figura 5.22. Por otro lado, la corrida 8 presenta un mayor decaimiento inicial en la curva de la concentración de contaminante de acuerdo a la figura 5.22.b, lo que nos indica que obtuvo una velocidad inicial de reacción más alta observada en la figura 5.22, con una velocidad inicial de reacción de 0.3286 ( $min^{-1}$ ), esto se debe a que posee la mayor cantidad de peróxido de hidrogeno agregado para esta corrida correspondiente a la concentración inicial de peróxido de hidrogeno de 50 *ppm*. Por otra parte, la corrida 9 no contiene peróxido de hidrogeno en el sistema, por lo tanto, la figura 5.22.c refleja la mayor cantidad de sustrato, dando como resultado 0.1193 ( $min^{-1}$ ), la menor velocidad inicial de reacción de las corridas analizadas en la figura 5.22.

Como resultado del análisis, se obtiene que la tasa de degradación de cafeína depende de las dosis iniciales de oxidante peróxido de hidrogeno. Dado que las corridas con mayor porcentaje de degradación de cafeína son aquellas corridas cuyas concentraciones de los iones peróxido presentes en la solución son más altas. Por lo tanto, cuanto mayor es el peróxido de hidrogeno, más alta será la fracción de cafeína que está degradado (Navalon, Alvaro, & Garcia, 2010).

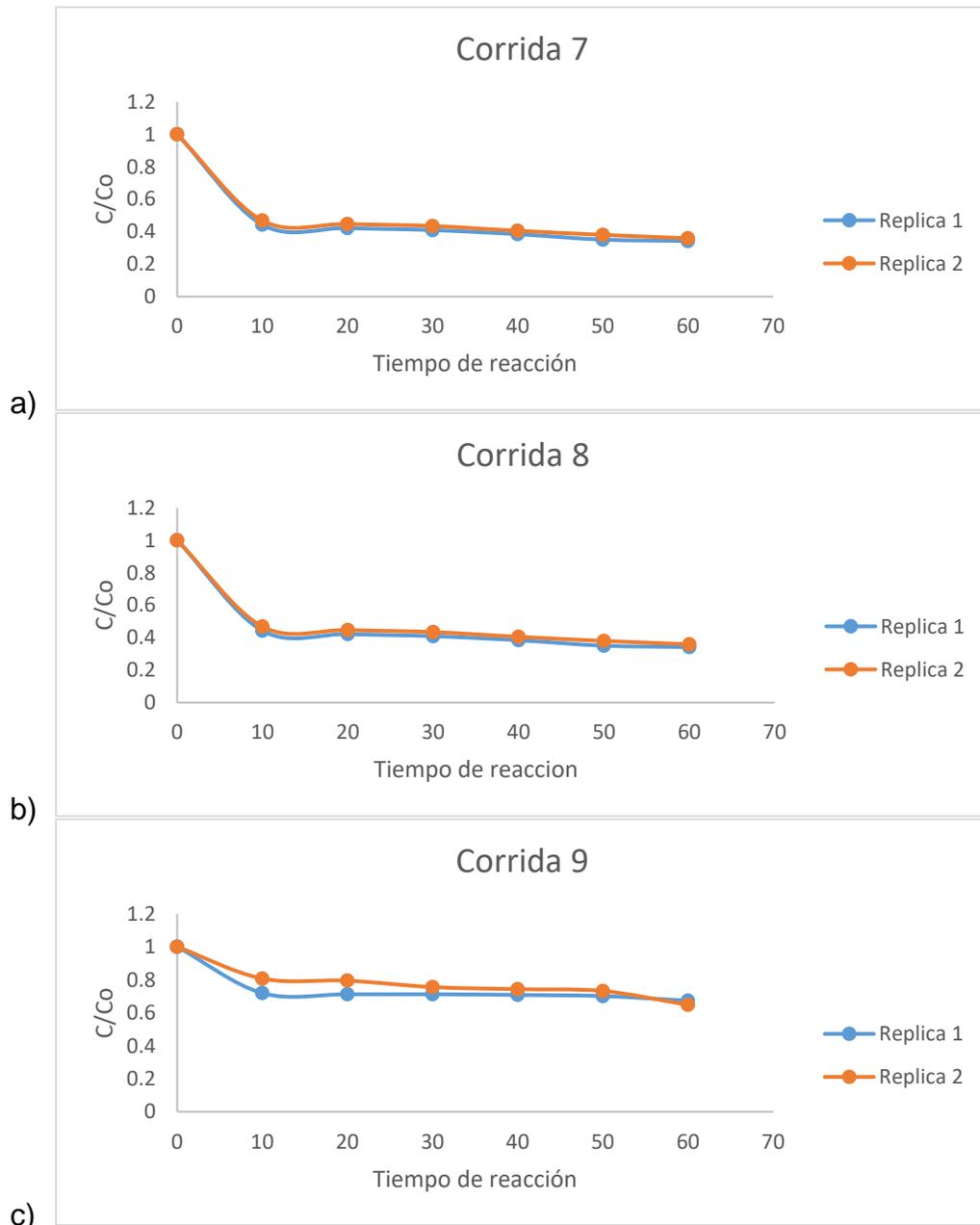


Figura 5.22 Tasas de eliminación de sustrato (adimensional) con respecto al tiempo (min). (a) Corrida 7, (b) Corrida 8 y (c) Corrida 9

Al parámetro de velocidad inicial de reacción se le realizó el análisis de varianza ANOVA, para determinar la influencia de las variables de análisis en los resultados obtenidos, los resultados se muestran en la tabla 5.9 donde se seleccionó un nivel de significancia ( $\alpha$ ) de 0,05 para ser comparado con el valor-p calculado para cada variable y así identificar si las diferencias de las medias son estadísticamente significativas.

Tabla 5.9 Análisis de varianza para la velocidad inicial de reacción

Variable	D	Suma de cuadrados	Varianza	Valor F	Valor-p
<b>pH</b>	2	0,1414	0,07070	1,118	0,3683
Concentración inicial del fotocatalizador	2	0,05032	0,02516	0,3979	0,6829
Concentración inicial de cafeína	2	0,06683	0,03341	0,5284	0,6067
Concentración inicial de $H_2O_2$	2	0,4358	0,2179	3,4464	0,07738
Error	9	0,5690	0,06323		

Como resultado del análisis de varianza realizado para la velocidad inicial de reacción podemos observar, que todos los valor-p para cada variable son mayores que 0,05, sin embargo, la variable concentración inicial de peróxido de hidrogeno obtuvo el valor-p de 0.07738, siendo muy cercano al nivel de significancia seleccionado, por lo tanto, al considerar la influencia de la variable concentración inicial de peróxido de hidrogeno al 10% de error podemos deducir que esta variable influye sobre la variable respuesta.

En la tabla 5.10 se muestran los resultados de los valores promedio obtenidos para cada corrida a partir de dos réplicas realizadas en cada ensayo para la obtención del promedio de capacidad máxima de oxidación del catalizador  $LaFeO_3$ .

Tabla 5.10 Promedio de capacidad máxima de oxidación

Corrida	Promedio de capacidad máxima de oxidación (adimensional)
1	0,6602
2	0,5893
3	0,5860
4	0,6814
5	0,1535
6	0,4865
7	0,3920
8	0,6527
9	0,3256

Al igual que el parámetro anterior de velocidad inicial promedio de reacción, el promedio de la capacidad máxima de oxidación fue sometido al análisis estadístico ANOVA, para determinar la influencia de cada parámetro propuesto en el diseño estadístico ortogonal sobre la cantidad máxima de oxidación obtenida en los resultados anteriores.

Tabla 5.11 Análisis de varianza para la capacidad máxima de oxidación

Variable	D	Suma de cuadrados	Varianza	Valor F	Valor-p
<b>pH</b>	2	0,1073	0,05369	12,3213	0,002648
Concentración inicial del fotocatalizador	2	0,05041	0,02520	5,7841	0,02424
Concentración inicial de cafeína	2	0,1563	0,07815	17,9338	0,0007250
Concentración inicial de $H_2O_2$	2	0,2048	0,1024	23,5057	0,0002672
Error	9	0,03922	0,004358		
Total	17	0,5582			

Se realizó el análisis de varianza (ANOVA) para los resultados de capacidad máxima de oxidación al finalizar los 60 minutos de reacción en cada corrida, los resultados del análisis se muestran en la tabla 5.11, donde podemos ver que el valor-p obtenido para cada variable es menor a 0,05 por lo que todas las variables presentan una importante influencia sobre la capacidad máxima de oxidación.

Los resultados del análisis de varianza ANOVA indica que, para la variable respuesta la concentración inicial de peróxido de hidrogeno es el factor de mayor influencia ya que presenta el valor-p más pequeño y el valor F crítico mayor, seguido por la concentración inicial de cafeína y el pH en el sistema de análisis.

Por lo tanto, según los resultados obtenidos por la tabla 5.10, podemos observar que la corrida 4 fue la que obtuvo mayor promedio de capacidad máxima de oxidación, esto se debe a que posee la mayor concentración de peróxido de hidrogeno correspondiente a 30 ppm y concentración inicial de cafeína de 15 ppm, seguido por la corrida 1, la cual las condiciones de operación fueron concentración inicial de peróxido de hidrogeno de 0 ppm sin embargo la concentración inicial de cafeína es de 5 ppm y el valor de pH de 5.

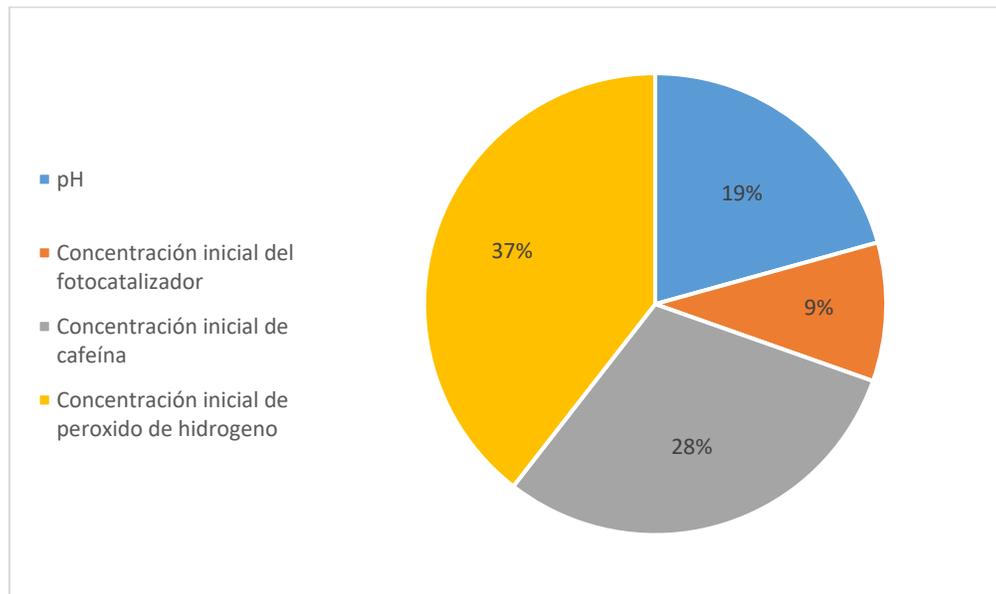


Figura 5.23 Contribución de cada variable en la capacidad máxima de oxidación

Los resultados obtenidos en el análisis de varianza ANOVA se reflejan en la figura 5.23 donde la concentración inicial de peróxido de hidrogeno muestra mayor influencia sobre la capacidad máxima de oxidación, seguido de la concentración inicial de cafeína;

mientras que el  $pH$  y la concentración inicial de catalizador son las variables que menos contribuyen sobre la capacidad máxima de oxidación.

Con ayuda del programa Minitab se realizó el cálculo de las relaciones de señal ruido para cada nivel de las variables mediante la ecuación 5.2

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y^2} \right] \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Donde  $Y$  es el valor de la variable respuesta y  $n$  representa el número de cada dato. Para el estadístico señal/ruido se escogió el criterio de “más grande es mejor”, lo que indica que los valores mayores de señal de ruido son los deseados.

El criterio seleccionado nos indica que los valores más altos de señal ruido S/N obtenidos fueron los que proporcionaron valores mayores para la capacidad máxima de oxidación.

Tabla 5.12 Respuestas para las relaciones de señal ruido

Nivel	$pH$ de la solución	Concentración inicial del fotocatalizador (g/L)	Concentración inicial de cafeína ppm	Concentración inicial de $H_2O_2$ ppm
1	-4,280	-5,024	-4,523	-9,875
2	-8,622	-8,191	-5,890	-6,328
3	-7,195	-6,881	-9,683	-3,893
Delta	4,342	3,167	5,161	5,982
Clasificar	3	4	2	1

En la tabla 5.12 podemos observar los resultados obtenidos con el programa estadístico Minitab, donde se realizó un estudio de las relaciones señal ruido de cada nivel para cada variable analizada, la cual nos confirma los datos obtenidos en el análisis de varianza al clasificar las variables más influyentes, la concentración inicial de peróxido de hidrogeno y concentración inicial de cafeína, mientras que el  $pH$  de la solución y la concentración inicial de fotocatalizador son las menos influyentes.

En la figura 5.24 se observa el efecto que posee el nivel de cada factor sobre la señal de ruido para la capacidad máxima de oxidación, el cual nos indica las condiciones ideales de operación para obtener los mejores resultados.

El factor de  $pH$  muestra mejores resultados a nivel 1 correspondiente a  $pH$  5, el factor de concentración inicial de fotocatalizador muestra los mejores resultados a nivel 1 con un

valor de 0.5 g/L, la concentración inicial de cafeína también obtuvo los mejores resultados a nivel 1 del diseño experimental correspondiente a 5 ppm y la concentración inicial de peróxido de hidrogeno el cual obtuvo los mejores resultados a nivel 3 del diseño experimental con un valor de 50 ppm, por lo tanto, todo concuerda con lo esperado según la literatura.

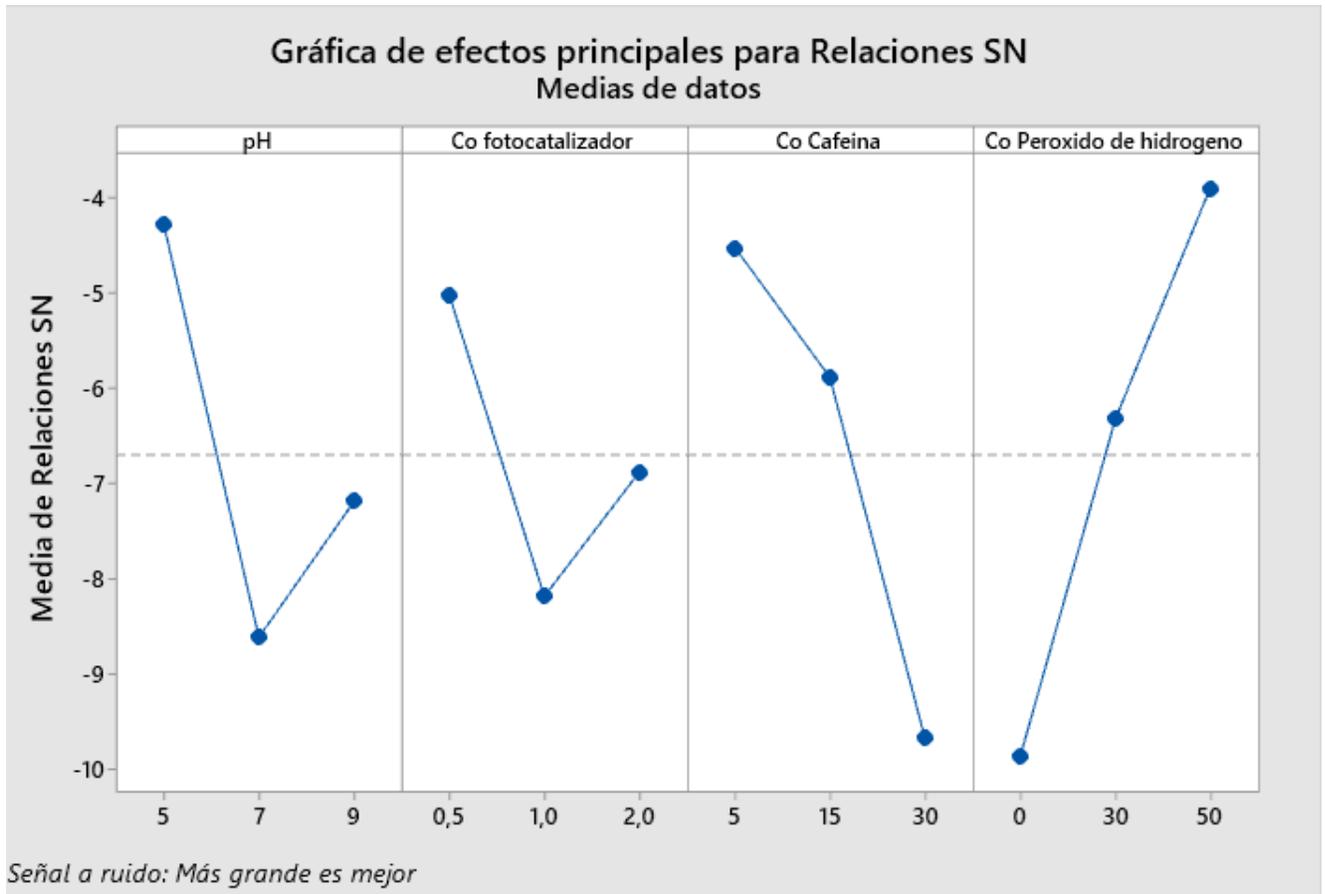


Figura 5.24 Efecto de los factores sobre la señal S/N para la capacidad máxima de oxidación

Según los resultados obtenidos de la figura 5.24 se puede establecer un pronóstico de las mejores condiciones de operación para la capacidad máxima de oxidación, estos se presentan en la tabla 5.13.

Tabla 5.13 Pronóstico de condiciones óptimas de operación

<i>pH</i> de la solución	Concentración inicial del fotocatalizador (g/L)	Concentración inicial de cafeína ppm	Concentración inicial de $H_2O_2$ ppm
5	0,5	5	50

### ***Influencia de la luz sobre la degradación de cafeína***

Para el estudio de la influencia de luz visible al proceso de fotocátalisis, se realizaron dos experimentos con su duplicado para verificar los resultados obtenidos, donde se comparó el porcentaje de degradación de cafeína haciendo uso de luz visible y porcentaje de degradación de cafeína sin la fuente de luz visible, los experimentos fueron realizados a *pH* natural del sistema y no se adicionó peróxido de hidrógeno al medio de reacción por lo que no se analizó la contribución de estas variables al porcentaje promedio de degradación de cafeína.

Mediante la figura 5.25 podemos analizar la degradación de cafeína con respecto al tiempo al realizar 2 corridas con su respectivo duplicado con la variación del uso de luz en el sistema de análisis, por lo que se puede observar con facilidad que es necesario el uso de luz para activar  $LaFeO_3$ , la cual modifica la velocidad de la reacción y el porcentaje final de degradación.

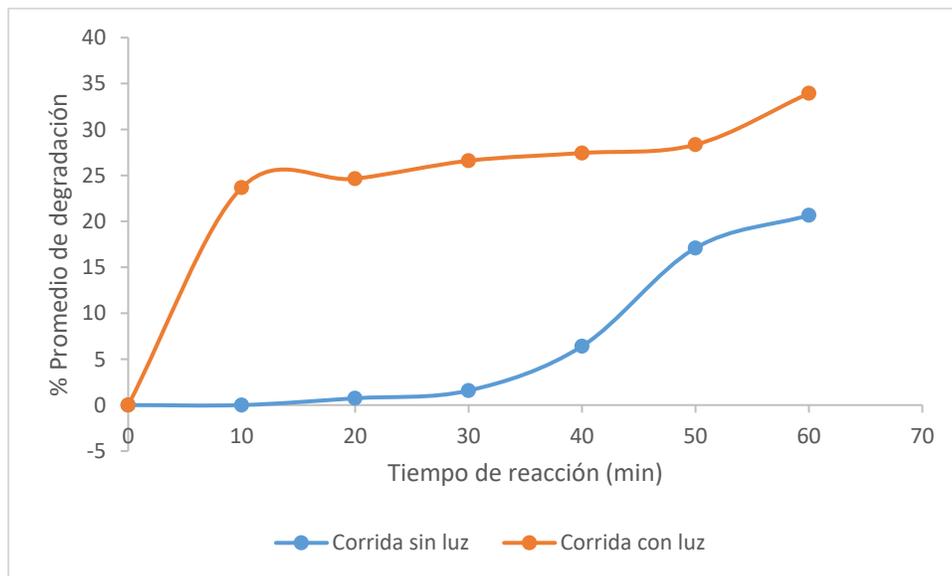


Figura 5.25 Porcentaje de degradación de cafeína con luz visible y sin luz visible

## VI CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un estudio experimental de la capacidad de degradación fotocatalítica de cafeína mediante el uso de la perovskita  $LaFeO_3$ , el cual se obtuvo mediante el método sol-gel (pechini). La perovskita  $LaFeO_3$  se sometió al proceso de caracterización en el cual presentó una estructura cristalina ortorrómbica con una red reticular primitiva, una distribución de partícula no homogénea y alta porosidad, con el tamaño promedio de partícula entre 250 nm y 270 nm.

Para determinar la capacidad de adsorción del fotocatalizador en estudio, se sometió a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich donde los datos experimentales de equilibrio presentaron un mejor ajuste al modelo de Freundlich debido sus características estructurales ya que esta posee una superficie microporosa.

Al evaluar la capacidad máxima de degradación fotocatalítica de cafeína mediante el uso de la perovskita  $LaFeO_3$  se llegó a la conclusión que la influencia del valor de  $pH$  en la solución del sistema representa un 19%, siendo la cafeína una base débil y es más soluble en un medio ácido, por lo tanto, se muestra una mayor disminución de la concentración de cafeína cuando el valor de  $pH$  es bajo. En las reacciones con  $pH$  de 5 se alcanzaron porcentajes máximos de degradación promedio de 60.88%, en reacciones a  $pH$  de 7 se alcanzaron porcentajes máximos de degradación promedio de 49.36 % y las reacciones con  $pH$  de 9 alcanzaron porcentajes máximos de degradación promedio de 45.99%. La concentración inicial de fotocatalizador en el sistema no tiene mayor influencia que la variable del  $pH$ , correspondiente al 9% de influencia sobre la capacidad máxima de oxidación.

La tasa de degradación de cafeína depende directamente de las dosis iniciales de peróxido de hidrogeno, correspondiente al 37% de influencia sobre el porcentaje de degradación de cafeína, por lo tanto, las corridas con mayor porcentaje de degradación de cafeína son aquellas corridas cuyas concentraciones de los iones peróxido presentes en la solución son mayores, siendo las corridas: 3 con 58.86% de degradación de cafeína, la corrida 4 con una degradación de cafeína de 68.10% y la corrida 8 con 64.90% de degradación de cafeína, esto con la excepción de la corrida 1 con el porcentaje promedio de degradación de 64.48%, esto se debe a que dicho experimento posee las mejores condiciones de valor de  $pH$  y la cantidad favorable de concentración inicial de cafeína.

El estudio de la variable de la concentración inicial de cafeína en el sistema dio como resultado el 28% de influencia sobre el porcentaje de degradación máximo, por lo tanto, es la segunda variable con mayor influencia sobre la capacidad máxima de degradación

de cafeína, esto nos indica que a menor concentración inicial de cafeína, mayor será su porcentaje de degradación.

Como resultado del análisis de la velocidad inicial de reacción se llegó a la conclusión, que al realizar el estudio al 5% de error cada variable analizada no contribuye a los resultados de velocidad inicial de reacción, sin embargo, al considerar el error al 10% se deduce que la variable concentración inicial de peróxido de hidrogeno puede presentar influencia sobre la velocidad inicial de reacción.

Como producto del análisis del efecto de los factores sobre la señal ruido S/N para la capacidad máxima de oxidación se determinó un pronóstico de las mejores condiciones de operación, siendo los datos de las variables  $pH$  5, Concentración inicial del fotocatalizador de 0.5 (g/L), Concentración inicial de cafeína 5 ppm y Concentración inicial de  $H_2O_2$  de 50 ppm.

Por lo tanto, el método de oxidación fotocatalítica mediante el uso de la perovskita  $LaFeO_3$ , obtenida mediante el método sol-gel (Pechini) sugiere ser una alternativa viable para la degradación de cafeína presente en agua bajo luz visible.

## VII RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos en el presente estudio, se generan las siguientes recomendaciones válidas para el estudio de degradación de cafeína a partir de la perovskita del tipo  $LaFeO_3$ .

Se recomienda realizar la síntesis de la perovskita  $LaFeO_3$  por el método sol-gel Pechini ya que presenta estructuras con mayor actividad fotocatalítica.

Se recomienda hacer uso de las condiciones de operación con los valores de las variables  $pH$  5,  $C_0$  de cafeína de 5 ppm,  $C_0$  de fotocatalizador de 0.5 g/l y  $C_0$  de peróxido de hidrogeno de 50 ppm para la degradación de cafeína presente en agua mediante el uso de la perovskita  $LaFeO_3$ .

Se recomienda hacer uso del método de fotocatálisis heterogénea tomando como fotocatalizador la perovskita  $LaFeO_3$  para la degradación de cafeína presente en agua usando luz visible como condición de activación fotocatalítica.

## VIII NOMENCLATURA

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Unidades</b>
$A$	Absorbancia	<i>adim</i>
$C$	Concentración	<i>mg/L</i>
$D$	Grados de libertad	<i>adim</i>
$F$	Factor estadístico	<i>adim</i>
$K_F$	Capacidad de adsorción del modelo de Freundlich	<i>g/mg(L/mg)<sup>1/n</sup></i>
$K_L$	Constante del modelo de Langmiur	<i>L/mg</i>
$N$	Número de experimentos	<i>adim</i>
$R_L$	Factor de separación	<i>adim</i>
$SS$	Suma de cuadrados	<i>adim</i>
$V$	Varianza	<i>adim</i>
$Y$	Valor de los datos	<i>adim</i>
$n$	Número de datos	<i>adim</i>
$q$	Capacidad máxima de adsorción	<i>mg/g</i>
$t$	Tiempo	<i>min</i>
$\rho$	Constante relacionada con la cinética de reacción	<i>min</i>
$\sigma$	Constante relacionada con la capacidad de oxidación	<i>adim</i>

### Subíndices

0	inicial
e	Equilibrio
f	Final
i	Cada dato
t	Tiempo
E	Error
P	Factor
T	Total

### Superíndices

1/ $n$	Intensidad de la adsorción
--------	----------------------------

## IX BIBLIOGRAFÍA

- Alomarya, A., Belhadjb, S., Obeidata, S., Al-Momania, I., & Attiyata, A. (2012). A comparison of SEM-EDS with ICP-OES for the Quantitative Elemental Determination of Algerian Mediterranean Sea Sediments. *Jordan Journal of Chemistry, Vol. 7 No.4*, 383-391.
- Amaringo, F., & Hormaza, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes *Revista de Investigación Agraria y Ambiental, Volumen 4 Número 2*, 10.
- Athreya, S., & Venkatesh, D. (2012). Application Of Taguchi Method For Optimization Of Process Parameters In Improving The Surface Roughness Of Lathe Facing Operation. *International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES), Volume 1, Issue 3 (November 2012)*.
- Barceló, D., & López, M. J. (2007). Contaminación y Calidad Química del Agua: El Problema de los Contaminantes Emergentes. *PANEL CIENTÍFICO-TÉCNICO DE SEGUIMIENTO DE LA POLÍTICA DE AGUAS*, 27.
- Bermejo, M. (2018). *Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía*. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid. (12043)
- Bhawani, S., Sim, S., & Ibrahim, M. (2015). Spectrophotometric Analysis of Caffeine. *International Journal of Analytical Chemistry 2015*. doi:<http://dx.doi.org/10.1155/2015/170239>
- Botega, G., Rafael, C., Quereza, G., & Carvalho, C. (2018). Synthesis of (Bi,Pb)-2223 Superconductor Powder by Pechini Method. *Revista Brasileira de Fisica Tecnológica Aplicada, Vol. 5 n.1*, 42-53. doi:10.3895/rbfta.v5n1.7550
- Buerge, I., Poiger, T., Müller, M., & Buser, H. R. (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science and Technology, 37 (4)*, 9. doi:10.1021/es020125z
- Calderón, D., Matamoros, V., & Bayona, J. (2011). Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. *Science of the Total Environment, 412-413 (2011) 14-19*, 6. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.09.057

- Carbajo, J. (2013). *Aplicación de la Fotocatálisis Solar a la Degradación de Contaminantes Orgánicos en Fase Acuosa con Catalizadores Nanoestructurados de  $TiO_2$* . (Tesis Doctoral). UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID Madrid.
- Chan, K. H., & Chu, W. (2003). Modeling The Reaction Kinetics Of Fenton's Process On The Removal Of Atrazine. *Chemosphere*, 51, 305-311. doi:10.1016/S0045-6535(02)00812-3
- Chang, R. (2010). *Química* (10ma ed.). New York: McGraw-Hill.
- Chong, N., Jin, B., Chow, C., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44, 2997-3027. doi:doi:10.1016/j.watres.2010.02.039
- Durán, J. E., Araya, A., & Arguedas, S. (2013). *Iron-modified Diatomite as Heterogeneous Fenton Catalyst for Water Treatment*. Paper presented at the International Ozone Association, International Ultraviolet Association, Las Vegas, Nevada. <https://www.researchgate.net/publication/330938401>
- Escuadra, S., Gomez, J., Altabás, L., Miguel, N., Lasheras, A. M., & Ormad, M. P. (2013). *Degradación de contaminantes persistentes presentes en aguas residuales mediante nano-fotocatálisis con  $TiO_2$* . Científico. Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Grupo Calidad y Tratamiento de Aguas. Instituto Ciencias Ambientales de Aragón (IUCA). Universidad de Zaragoza. Zaragoza, España.
- Escuadra, S., Gomez, J., Altabás, L., Miguel, N., Lasheras, A. M., & Ormad, M. P. (2016). Degradación de Contaminantes Persistentes Presentes en Aguas Residuales Mediante Nano-fotocatálisis con  $TiO_2$ ., 4.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156. doi:doi:10.1016/j.cej.2009.09.013
- Forero, J., Ortiz, O., & Rios, F. (2005). Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada como Tratamiento de Fenol en Aguas Residuales de Refinería. *Ciencia Tecnología y Futuro*, Vol 3.
- Franks, G. V., & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3). doi:[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00366-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00366-7)

- Gálvez, J., Malato, S., Estrada, C. A., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2014). Purificación De Aguas Por Fotocatálisis Heterogénea: Estado Del Arte. 26.
- Garcés, L., Mejía, E., & Santamaría, J. (2004). La Fotocatálisis Como Alternativa Para El Tratamiento De Aguas Residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, 9. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>
- Gil, M., Soto, A., Usma, J., & Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, Vol. 7 (2), 22.
- Gogate, P., & Pandit, A. (2004). A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 50. doi:[https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)
- Gómez, E., Lasheras, A., & Ormad, B. (2015). *Aplicación de Nano-fotocatálisis con  $TiO_2$  Como Tratamiento Final de Agua de Salida de Depuradora*. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. Zaragoza.
- Gosavi, P., & Biniwale, R. (2010). Pure Phase  $LaFeO_3$  Perovskite with Improved Surface Area Synthesized Using Different Routes and its Characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010), 324–329. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.09.005
- Gregg, S., & Sing, K. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Second Edition ed.).
- Guinebretière, R. (2006). *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. United States Library of Congress Cataloging-in-Publication.
- Hernández, K., Montenegro, R., & Barrera, M. (2013). Estudio Preliminar de  $LaFeO_3$  Tipo Perovskita para ser Utilizada como Soporte de Partículas Metálicas de oro. *Revista de Investigaciones - Universidad del Quindío*, 24(1), 7. Retrieved from [http://blade1.uniquindio.edu.co/uniquindio/revistainvestigaciones/adjuntos/pdf/09df\\_Art%203.%20Galera.pdf](http://blade1.uniquindio.edu.co/uniquindio/revistainvestigaciones/adjuntos/pdf/09df_Art%203.%20Galera.pdf)
- Hesselberg, T., & Vollrath, F. (2004). The Effects of Neurotoxins on Web-geometry and Web-building Behaviour in *Araneus Diadematus* Cl. *Physiology & Behavior*, 82, 11. doi:10.1016/j

- Ipohorski, M., & Bozzano, P. B. (2013). Microscopia Electronica de Barrido en la Caracterizacion de Materiales *CIENCIA E INVESTIGACIÓN*, 3, 11.
- Izquierdo, F. (2016). Fotocatálisis: Nanomateriales Para Combatir la Contaminación y Obtener Energía. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, Vol. 41, 3.
- Kanhere, P., & Chen, Z. (2014). A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. *molecules*, 2014, 19, 28. doi:10.3390/molecules19121995
- Lapworth, D., Baran, N., Stuart, M., & Ward, R. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163, 287-303. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Masten, S., & Davies, S. (1994). The Use Of Ozonation To Degrade Organic Contaminants In Wastewaters. *Environmental Science & Technology*, Vol. 28 (4), 6. doi:10.1021/es00053a718
- Navalon, S., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts base don clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 1-26. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.006>
- Ndabankulu, V. (2017). *Photo-degradation of caffeine in aqueous system using heterogeneous mixed oxide catalysts* (Master of Science in the Chemistry). University of KwaZulu-Natal, Durban, South Africa.
- Nurain, S., Hamdan, R., Wan, W., Othman, N., & Mohd, N. (2018). Chemical Composition, pH Value, and Points of Zero Charge of High Calcium and High Iron Electric Arc Furnace Slag. *International Journal of Engineering & Technology* 7, 1-4.
- Pardo, R., Alvarez, Y., Barral, D., & Farré, M. (2007). Cafeína: Un Nutriente, Un Fármaco, o una Droga de Abuso. *Adicciones*, 19 15. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=289122084002>
- Patiño, Y., Diaz, E., & Ordoñez, S. (2014). Microcontaminantes Emergentes en Aguas: Tipos y Sistemas de Tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 5, núm. 2, 21.
- Pollack, K., Balazs, K., & Ogunseitan, O. (2009). Proteomic Assessment of Caffeine Effects on Coral Symbionts. *Environmental Science & Technology*, 43 (6), 6. doi:10.1021/es802617f

- Rajasha, B., Shwetha, R., Mahesh, P., & Geetha, R. (2017). An efficient method for the synthesis of photo catalytically active ZnO nanoparticles by a gel-combustion method for the photo-degradation of Caffeine. *Nanochem Res*, 2(1), 86-95. doi:10.22036/ncr.2017.01.008
- Restrepo, G., Rios, L., Marin, J., Montoya, J., & Velasquez, J. (2008). Evaluación del Tratamiento Fotocatalítico de Aguas Residuales Industriales Empleando Energía Solar. *Dyna*, 155, 9.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdígón, J., Petre, A., García, E., Gómez, M. J., . . . Fernández, A. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere*, Volume 74(Issue 6), 13. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508012800>
- Salas, D. (2018). *Evaluación del Efecto de un Catalizador Tipo Perovskita Dopado con Europio en la Generación Fotocatalítica de Hidrógeno a Partir de Soluciones Acuosas de EDTA Bajo Irradiación UV – Vis Artificial*. (Científico). Universidad Libre, Bogota, Colombia.
- Salas, G. (2010). Tratamiento Por Oxidación Avanzada (Reacción Fenton) De Aguas Residuales de la Industria Textil. *Per. Química Ing. Química*, Vol. 13 N. 1, 9.
- Sauvé, S., Aboufadi, K., Dorner, S., Payment, P., Deschamps, G., & Prévost, M. (2011). Fecal Coliforms, Caffeine and Carbamazepine in Stormwater Collection Systems in a Large Urban Area. *Chemosphere*, 86, 6. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.09.033
- Silva, J., Reyes, A., Esparza, H., Camacho, H., & Fuentes, L. (2010). BiFeO<sub>3</sub>: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure. *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, vol. 126 n.1. doi:10.1080/10584587.2011.574986
- Smyth, D. (1992). Effect of Methylxanthine Treatment on Rice Seedling Growth *Plant Growth Regulation*, (1992) 11, 4.
- Spongberg, A., Witter, J., Acuña, J., Vargas, J., Murillo, M., Umaña, G., . . . Perez, G. (2011). Reconnaissance of Selected PPCP Compounds in Costa Rican Surface Waters. *Water Research*, 45 (2011), 6709-6717. doi:10.1016/j.watres.2011.10.004

- Sriamornsak, P., & Kennedy, R. (2007). Effect of drug solubility on release behavior of calcium polysaccharide gel-coated pellets. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 32(3), 9. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2007.08.001>
- Stuart, M., & Lapworth, D. (2012). Review of Risk from Potential Emerging Contaminants in UK Groundwater. *Science of the Total Environment*, Vol. 416, 26.
- Stuart, M., & Lapworth, D. (2013). Emerging Organic Contaminants in Groundwater. In W. British Geological Survey (Ed.), *Smart Sensors for Real-Time Water Quality Monitoring* (pp. 26).
- Tang-Liu, D. D., William, R. L., & Riegelman, S. (1983). Disposition of Caffeine and its Metabolites in Man. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 224 (1), 5.
- Teran, M. (2016). *Estudio de la Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada en Aguas Contaminadas*. Universidad Politécnica de Cataluña, Cataluña, España.
- Thirumalairajan, S., Girija, K., Hebalkar, N. Y., Mangalaraj, D., Viswanathan, C., & Ponpandian, N. (2013). Shape evolution of perovskite  $LaFeO_3$  nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities. *RSC Advances*, 3, 7549–7561. doi:10.1039/C3RA00006K
- Torres, L., Garcia, X., Juarez, I., & Cruz, A. (2010). Desarrollo de Semiconductores con Estructuras Tipo Perovskitas para Purificar el Agua Mediante Oxidaciones Avanzadas. *Revista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Universidad Autónoma de Nuevo León*, XIII, No. 4, 13. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/237034220>
- Vargas, M., Franco, Y., Ochoa, Y., Ortegón, Y., & Rodríguez, J. (2011).  $TiO_2$  Sintetizado por el Método de Precursor Polimérico (Pechini): Estructura de la Resina Intermedia. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 50, 5, 267-272, Septiembre-Octubre, 267-272. doi:10.3989/cyv.352011
- Wang, C., Liu, H., & Sun, Z. (2012). Heterogeneous Photo-Fenton Reaction Catalyzed by Nanosized Iron Oxides for Water Treatment. *International Journal of Photoenergy*, Volume 2012, Article ID 801694, 10 pages. doi:<http://dx.doi.org/10.1155/2012/801694>
-



## **X ANEXOS**

## 10.1 Anexo A

### 10.1.1 Datos experimentales

A continuación, se muestran los datos obtenidos de absorbancia de cafeína en agua para realizar la curva de calibración.

Tabla 10.1 Datos obtenidos de absorbancia para la curva de calibración

Concentración de cafeína ( $mg/l$ )	Absorbancia promedio a 272 $nm$
5	0,359
10	0,586
15	0,85
20	1,104
25	1,3
30	1,572
35	1,725
40	2,043
45	2,295
50	2,5

Para realizar curvas de isothermas de adsorción se realizaron disoluciones a distintas concentraciones de cafeína, las cuales se prepararon en un volumen de 10  $mL$  y se realizó el análisis con la adición de 0.005 g, 0,01 g y 0.05 g respectivamente del catalizador en cuestión

Tabla 10.2 Datos obtenidos de absorbancia para distintas concentraciones de cafeína al agregar 0.005 g de catalizador

Concentración de cafeína ( $mg/l$ )	Absorbancia promedio a 272 $nm$	Concentración de cafeína ( $mg/l$ )
5	0,351	4,7945
10	0,573	9,4486
15	0,8	14,2075
20	1,066	19,7840
25	1,272	24,1027
30	1,507	29,0293
35	1,615	31,2935
40	1,809	35,3605
45	1,993	39,2180
50	2,325	46,1781

Tabla 10.3 Datos obtenidos de absorbancia para distintas concentraciones de cafeína al agregar 0.01 g de catalizador

Concentración de cafeína ( $mg/l$ )	Absorbancia promedio a 272 $nm$	Concentración de cafeína ( $mg/l$ )
5	0,321	4,1656
10	0,519	8,3165
15	0,717	12,4675
20	0,923	16,7861
25	1,121	20,9371
30	1,383	26,4297
35	1,491	28,6939
40	1,746	34,0398
45	2,035	40,0985
50	2,214	43,8511

Tabla 10.4 Datos obtenidos de absorbancia para distintas concentraciones de cafeína al agregar 0.05 g de catalizador

Concentración de cafeína ( $mg/l$ )	Absorbancia promedio a 272 $nm$	Concentración de cafeína ( $mg/l$ )
5	0,278	3,2641
10	0,406	5,9475
15	0,465	7,1844
20	0,7	12,1111
25	0,931	16,9538
30	0,979	17,9601
35	1,032	19,0712
40	1,064	19,7421
45	1,191	22,4046
50	1,369	26,1362

Para la determinación del punto de carga cero del catalizador, se utilizó el método de la deriva de  $pH$  (Amaringo & Hormaza, 2013)(Amaringo & Hormaza, 2013)(Amaringo & Hormaza, 2013)(Amaringo & Hormaza, 2013)(Amaringo & Hormaza, 2013) donde se tomaron 20  $mL$  de agua destilada en erlenmeyers de 125  $mL$ , ajustando el  $pH$  de cada solución entre 2.0 y 11 unidades, a estas soluciones se añadió 0.2  $g$  de  $LaFeO_3$  y se dejó incubar por 24 horas bajo condiciones de temperatura de 25°C, a presión atmosférica y agitación constante.

Tabla 10.5 Datos obtenidos para el cálculo del Punto de Carga Cero del catalizador

$pH$ inicial	$pH$ final
2,02	2,1
2,94	3,11
3,95	5,79
5,18	6,4
6	6,1
6,93	6,6
8,3	6,8
9,06	6,76
10,2	6,84

Los datos obtenidos de absorbancia para la degradación de cafeína con respecto al tiempo de reacción utilizando el catalizador  $LaFeO_3$  como parte diseño estadístico Taguchi se muestran a continuación

Tabla 10.6 Datos de absorbancia obtenidos como parte diseño estadístico Taguchi para la primera réplica

Tiempo de lectura	Absorbancia a 272 nm								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,359	0,85	1,572	0,85	1,572	0,359	1,572	0,359	0,85
10	0,246	0,459	0,786	0,367	1,467	0,275	1,047	0,228	0,637
20	0,24	0,45	0,784	0,359	1,443	0,274	0,988	0,223	0,632
30	0,237	0,437	0,748	0,355	1,416	0,273	0,98	0,22	0,632
40	0,235	0,435	0,739	0,35	1,341	0,239	0,972	0,214	0,629
50	0,23	0,433	0,737	0,339	1,314	0,236	0,971	0,206	0,624
60	0,227	0,414	0,722	0,336	1,07	0,228	0,97	0,204	0,604

Tabla 10.7 Datos de absorbancia obtenidos como parte diseño estadístico Taguchi para la segunda replica

Tiempo de lectura	Absorbancia a 272 nm								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,359	0,85	1,572	0,85	1,572	0,359	1,572	0,359	0,85
10	0,247	0,458	0,782	0,465	1,48	0,28	1,112	0,234	0,7
20	0,238	0,456	0,781	0,464	1,4	0,274	1,111	0,229	0,691
30	0,21	0,446	0,78	0,463	1,379	0,273	1,109	0,226	0,663
40	0,204	0,444	0,747	0,46	1,352	0,272	1,1	0,219	0,654
50	0,193	0,423	0,74	0,369	1,282	0,27	1,038	0,213	0,646
60	0,187	0,413	0,7	0,365	1,107	0,267	1,016	0,208	0,586

Los datos calculados de concentración de cafeína con respecto al tiempo mediante las lecturas de absorbancia para la degradación de cafeína se muestran a continuación

Tabla 10.8 Datos de concentración obtenidos como parte diseño estadístico Taguchi para la primera replica

Tiempo de lectura	Concentración de cafeína (mg/l)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	5	15	30	15	30	5	30	5	15
10	2,5932	7,0587	13,914	5,1299	28,1907	3,2012	19,3857	2,2159	10,7903
20	2,4675	6,87	13,8721	4,9622	27,6876	3,1802	18,1488	2,1111	10,6855
30	2,4046	6,5974	13,1174	4,8784	27,1215	3,1593	17,9811	2,0482	10,6855
40	2,3626	6,5555	12,9287	4,7735	25,5492	2,4465	17,8134	1,9224	10,6226
50	2,2578	6,5136	12,8867	4,5429	24,9832	2,3836	17,7924	1,7547	10,5178
60	2,1949	6,1153	12,5723	4,48	19,8679	2,2159	17,7714	1,7127	10,0985

Tabla 10.9 Datos de concentración obtenidos como parte diseño estadístico Taguchi para la segunda replica

Tiempo de lectura	Concentración de cafeína (mg/l)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	5	15	30	15	30	5	30	5	15
10	2,6142	7,0377	13,8301	7,1844	28,4633	3,306	20,7484	2,3417	12,1111
20	2,4255	6,9958	13,8092	7,1635	26,7861	3,1802	20,7274	2,2368	11,9224
30	1,8385	6,7861	13,7882	7,1425	26,3459	3,1593	20,6855	2,174	11,3354
40	1,7127	6,7442	13,0964	7,0796	25,7798	3,1383	20,4968	2,027	11,1467
50	1,4821	6,3039	12,9496	5,1719	24,3123	3,0964	19,197	1,9016	10,979
60	1,3563	6,0943	12,1111	5,088	20,6436	3,0335	18,7358	1,7966	9,7211

En las tablas 10.10 y 10.11 podemos observar los resultados de la concentración del sustrato remanente de cafeína  $C/C_0$  a lo largo del tiempo

Tabla 10.10 Concentración del sustrato remanente de cafeína a lo largo del tiempo como parte del diseño estadístico Taguchi para la primera replica

Tiempo de lectura	Sustrato de Cafeína $C/C_0$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	0,5187	0,4706	0,4638	0,3420	0,9397	0,6403	0,6462	0,4432	0,7194
20	0,4935	0,4580	0,4624	0,3308	0,9229	0,6361	0,6050	0,4222	0,7124
30	0,4809	0,4398	0,4372	0,3252	0,9041	0,6319	0,5994	0,4096	0,7124
40	0,4725	0,4370	0,4310	0,3182	0,8516	0,4893	0,5938	0,3845	0,7082
50	0,4516	0,4342	0,4296	0,3029	0,8328	0,4767	0,5931	0,3509	0,7012
60	0,4390	0,4077	0,4191	0,2987	0,6623	0,4432	0,5924	0,3426	0,6732

Tabla 10.11 Concentración del sustrato remanente de cafeína a lo largo del tiempo como parte del diseño estadístico Taguchi para la segunda replica

Tiempo de lectura	Sustrato de Cafeína $C/C_0$								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	0,5229	0,4692	0,4610	0,4790	0,9488	0,6612	0,6916	0,4683	0,8074
20	0,4851	0,4664	0,4603	0,4776	0,8929	0,6361	0,6909	0,4474	0,7948
30	0,3677	0,4524	0,4596	0,4762	0,8782	0,6319	0,6895	0,4348	0,7557
40	0,3426	0,4496	0,4365	0,4720	0,8593	0,6277	0,6832	0,4055	0,7431
50	0,2964	0,4203	0,4317	0,3448	0,8104	0,6193	0,6399	0,3803	0,7319
60	0,2713	0,4063	0,4037	0,3392	0,6881	0,6067	0,6245	0,3593	0,6481

La velocidad inicial de reacción obtenida mediante el modelo cinético aplicado para cada corrida, haciendo uso del fotocatalizador  $LaFeO_3$  como parte del diseño estadístico Taguchi se muestra a continuación

Tabla 10.12 Velocidad inicial de reacción  $1/\rho$ , ( $min^{-1}$ ) para cada corrida

Corrida	Replica 1	Replica 2
1	0,3780	0,1570
2	0,5689	0,4322
3	0,7231	0,4751
4	1,0570	0,1771
5	0,0156	0,0171
6	0,0831	0,3189
7	0,5253	0,1313
8	0,3510	0,3064
9	0,1937	0,0449

Los resultados de capacidad máxima de oxidación del catalizador  $LaFeO_3$  utilizando el modelo cinético para cada corrida son

Tabla 10.13 Capacidad máxima de oxidación para cada corrida (adimensional)

Corrida	Replica 1	Replica 2
1	0,5622	0,7583
2	0,5869	0,5917
3	0,5821	0,5899
4	0,7026	0,6601
5	0,1457	0,1613
6	0,5807	0,3922
7	0,4125	0,3714
8	0,6629	0,6425
9	0,3175	0,3337

En la tabla 10.14 podemos observar los resultados obtenidos por el programa estadístico Minitab para las medias de cada nivel para cada variable analizada.

Tabla 10.14 Tabla de respuesta para medias

Nivel	pH	Co fotocatalizador	Co Cafeína	Co Peróxido de hidrogeno
1	0,6119	0,5779	0,5999	0,3798
2	0,4405	0,4652	0,5321	0,4893
3	0,4568	0,4661	0,3772	0,6401
Delta	0,1714	0,1127	0,2226	0,2602
Clasificar	3	4	2	1

En la tabla 10.15 podemos observar los resultados obtenidos por el programa estadístico Minitab para las relaciones señal ruido de cada nivel para cada variable analizada

Tabla 10.15 Tabla de respuesta para relaciones de señal a ruido

Más grande es mejor

Nivel	pH	Co fotocatalizador	Co Cafeína	Co Peróxido de hidrogeno
1	-4,280	-5,024	-4,523	-9,875
2	-8,622	-8,191	-5,890	-6,328
3	-7,195	-6,881	-9,683	-3,893
Delta	4,342	3,167	5,161	5,982
Clasificar	3	4	2	1

## 10.2 Anexo B

### 10.2.1 Programa utilizado para obtener las curvas de adsorción del modelo de Langmuir

```
% Programa para calcular los parámetros de Freundlich para la
adsorción
% catalítica de cafeína disuelta en agua mediante Ferrato de
Lantano

Co = (5:5:50);
Co = [Co,Co,Co];
A1 =
[0.351,0.573,0.8,1.066,1.272,1.507,1.615,1.809,1.993,2.325];
A2 =
[0.321,0.519,0.717,0.923,1.121,1.383,1.491,1.746,2.035,2.214]
;
A3 =
[0.278,0.406,0.465,0.7,0.931,0.979,1.032,1.064,1.191,1.369];
A = [A1, A2, A3];
Ce = (A-0.1223)/0.0477;
m = [0.005*ones(1,10),0.01*ones(1,10),0.05*ones(1,10)];
qe = ((Co-Ce)*0.01./m);

% Ejecutando el toolbox de ajuste de curvas: cftool
% Para relacionar qe con Ce según el modelo de Freundlich:
% qe = Cf*Ce^(1/n)

% Según esto los parámetros serían:
Cf = 0.06627119;
n = 0.78492936;

% Creando el gráfico:
qe_ = Cf*Ce.^(1/n); % qe Estimado con el modelo de
Freundlich;
Ce_ = sort(Ce);
qe_ = sort(qe_);

plot(Ce,qe,'bo')
hold on
plot(Ce_,qe_,'r-','LineWidth',2)
```

```
legend('Valores experimentales','Ajuste del Modelo de  
Freundlich','Location','Best')
```

### 10.2.2 Programa utilizado para obtener las curvas de adsorción del modelo de Freundlich

```
% Programa para calcular los parámetros de Langmuir para la  
adsorción  
% catalítica de cafeína disuelta en agua mediante Ferrato de  
Lantano  
  
Co = (5:5:50);  
Co = [Co,Co,Co];  
A1 =  
[0.351,0.573,0.8,1.066,1.272,1.507,1.615,1.809,1.993,2.325];  
A2 =  
[0.321,0.519,0.717,0.923,1.121,1.383,1.491,1.746,2.035,2.214]  
;  
A3 =  
[0.278,0.406,0.465,0.7,0.931,0.979,1.032,1.064,1.191,1.369];  
A = [A1, A2, A3];  
Ce = (A-0.1223)/0.0477;  
m = [0.005*ones(1,10),0.01*ones(1,10),0.05*ones(1,10)];  
qe = ((Co-Ce)*0.01./m);  
  
% Ejecutando el toolbox de ajuste de curvas: cftool  
% Para relacionar qe con Ce según el modelo de Langmuir:  
%  $q_e = (q_0 \cdot k_l \cdot C_e) / (1 + k_l \cdot C_e)$   
  
% Según esto los parámetros serían:  
qo=89.2857;  
kl=0.001395;  
  
% Creando el grafico:  
qe_=(qo*kl.*Ce)./(1+kl.*Ce); % qe Estimado con el modelo de  
Langmuir;  
Ce_ = sort(Ce);  
qe_ = sort(qe_);  
  
plot(Ce,qe,'bo')  
hold on  
plot(Ce_,qe_,'r-','LineWidth',2)
```

```
legend('Valores experimentales','Ajuste del Modelo de  
Langmuir','Location','Best')  
hold off
```