



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE
INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO
INTEGRAL REGIONAL, UNIDAD DURANGO.**

**OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES EMERGENTES EN SOLUCIÓN ACUOSA
POR PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA:
LEVONORGESTREL Y CLORURO DE METILTIONINA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA**

PRESENTA:

M. C. PABLO ESTEBAN ZARUMA ARIAS

DIRECTORES:

DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA

DR. IGNACIO VILLANUEVA FIERRO



Victoria de Durango, Dgo., Agosto de 2022



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo., siendo las 13 horas del día 28 del mes de Abril del 2022 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: IPN CIIDIR Unidad Durango para examinar la tesis titulada:

OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN SOLUCIÓN ACUOSA POR PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA: LEVONORGESTREL Y CLORURO DE METILTIONINA

del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	ZARUMA	Apellido Materno:	ARIAS	Nombre (s):	PABLO ESTEBAN
-------------------	--------	-------------------	-------	-------------	---------------

Número de registro: B180614

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software anti plagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 7 % de similitud. Se adjunta reporte de software utilizado.

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI NO SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:
EL % DE SIMILITUD SE LOCALIZA EN METODOLOGÍAS ADECUADAMENTE REFERIDAS A FUENTE ORIGINAL

****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación anti plagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron APROBAR SUSPENDER NO APROBAR la tesis por UNANIMIDAD o MAYORÍA en virtud de los motivos siguientes:

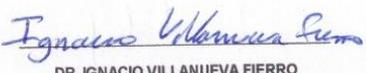
LA METODOLOGÍA DE LA TESIS FUE LLEVADA A CABO CON ALTOS ESTÁNDARES DE INVESTIGACIÓN EN EL TEMA Y LOS RESULTADOS Y SU ANÁLISIS Y DISCUSIÓN REFLEJAN ALTOS PARÁMETROS DE DESARROLLO Y DE FORMACIÓN ACADÉMICA DEL ESTUDIANTE.

COMISIÓN REVISORA DE TESIS


DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA
Director de Tesis
Nombre completo y firma

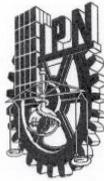

DR. ISMAEL ANTONIO LARES ASEF
Nombre completo y firma


DR. ISAÍAS CHAJREZ HERNÁNDEZ
Nombre completo y firma


DR. IGNACIO VILLANUEVA FIERRO
2º Director de Tesis (en su caso)
Nombre completo y firma


DR. J. NATIVIDAD GURROLA REYES
Nombre completo y firma


Dr. Eduardo Sánchez Ortiz
Nombre completo y firma
PRESIDENTE DEL COMITÉ INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL POSGRADO DEL CIIDIR DURANGO



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-13
REP 2017

*ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS*

Ciudad de México, a 19 de enero del 2021

El Colegio de Profesores de Posgrado de IPN-CIIDIR Unidad Durango en su Sesión
(Unidad Académica)

Ordinaria No. 1 celebrada el día 18 del mes enero de 2021, conoció la solicitud presentada por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	ZARUMA	Apellido Materno:	ARIAS	Nombre (s):	PABLO ESTEBAN
-------------------	--------	-------------------	-------	-------------	---------------

Número de registro: B 1 8 0 6 1 4

del Programa Académico de Posgrado: Doctorado en Ciencias en Biotecnología

Referente al registro de su tema de tesis; acordando lo siguiente:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Optimización de la degradación de contaminantes emergentes en solución acuosa por procesos de oxidación avanzada: levonorgestrel y cloruro de metilitionina.

Objetivo general del trabajo de tesis:

2.- Se designa como Directores de Tesis a los profesores:

Director: Dr. José Bernardo Proal Nájera 2° Director: Dr. Ignacio Villanueva Fierro
No aplica:

3.- El Trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

IPN- CIIDIR Unidad Durango

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente, hasta la aprobación de la versión completa de la tesis por parte de la Comisión Revisora correspondiente.

Director(a) de Tesis
Dr. José Bernardo Proal Nájera

Aspirante
Pablo Esteban Zaruma Arias

2° Director de Tesis (en su caso)
Ignacio Villanueva Fierro
Dr. Ignacio Villanueva Fierro

Presidente del Colegio
Dr. Eduardo Sánchez Ortiz



Autorización de uso de obra

Instituto Politécnico Nacional
P r e s e n t e

Bajo protesta de decir verdad el que suscribe *Pablo Esteban Zaruma Arias* (se anexa copia simple de identificación oficial), manifiesto ser autor (a) y titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada *"Optimización de la degradación de contaminantes emergentes en solución acuosa por procesos de oxidación avanzada: levonorgestrel y cloruro de metiltionina"*, en adelante "La Tesis" y de la cual se adjunta copia, por lo que por medio del presente y con fundamento en el artículo 27 fracción II, inciso b) de la Ley Federal del Derecho de Autor, otorgo a el Instituto Politécnico Nacional, en adelante El IPN, autorización no exclusiva para comunicar y exhibir públicamente total o parcialmente en medios digitales, como *comunicación y exhibición de cualquier parte de la tesis: Introducción, Resumen, Marco Teórico, Objetivos, Metodología y Resultados, en la forma que al IPN le convenga y por los medios que a él les parezca pertinentes* de "La Tesis", por un periodo de *plazo indefinido*, contado a partir de la fecha de la presente autorización, dicho periodo se renovará automáticamente en caso de no dar aviso expreso a "El IPN" de su terminación.

En virtud de lo anterior, "El IPN" deberá reconocer en todo momento mi calidad de autor de "La Tesis".

Adicionalmente, y en mi calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales de "La Tesis", manifiesto que la misma es original y que la presente autorización no contraviene ninguna otorgada por el suscrito respecto de "La Tesis", por lo que deslindo de toda responsabilidad a El IPN en caso de que el contenido de "La Tesis" o la autorización concedida afecte o viole derechos autorales, industriales, secretos industriales, convenios o contratos de confidencialidad o en general cualquier derecho de propiedad intelectual de terceros y asumo las consecuencias legales y económicas de cualquier demanda o reclamación que puedan derivarse del caso.

México, D. F., a 2 de Junio de 2022.

Atentamente



M. en C. Pablo Esteban Zaruma Arias

Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión

Textile Industrial Dyes and optimal wastewater effluents treatments: A short review

Pablo Esteban Zaruma Arias, José Bernardo Proal Nájera, Isaías Chaires Hernández, Heberto Iván Salas Ayala
Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango, Durango, México.

Instituto Politécnico Nacional, rycarpablo@hotmail.com

Recibido: 14-03-2018. Aceptado después de revisión: 20-06-2018.

Resumen: En la actualidad, la industria textil es la mayor consumidora de colorantes sintéticos a nivel global. Se han producido alrededor de 10 000 colorantes que se encuentran disponibles en el mercado actual, y con esto se estima una producción anual aproximada de 700 000 toneladas de éstos compuestos sintéticos. Existe una gran variedad de colorantes, los cuales se clasifican de acuerdo a su estructura y a su método de aplicación en el proceso de elaboración de los productos textiles. Las industrias dedicadas a éstas actividades utilizan una cantidad considerablemente alta de agua para su producción. Los efluentes de las industrias textiles están cargados de diversos contaminantes, pero sobretodo con colorantes empleados durante todo el proceso de fabricación de telas. En este trabajo se clasifican y describen los diferentes tipos de colorantes que se utilizan en la industria textil, así como también los tratamientos terciarios de aguas residuales que resultan óptimos para este tipo de efluentes industriales.

Palabras claves: Agua residual, Colorantes, Tratamientos óptimos.

Abstract: Today the textile industry is the biggest global consumer of dyes. There are about 10 000 dyes available in current market, and annual production estimated of 700 000 tons approximately of these synthetic compounds. A great dyes variety exists and they are classified because of their structure and application method in the textiles production process. The industries dedicated to these activities use a great water quantity for their production. The textile industries wastewater effluents are filled of sundry pollutants, but especially with dyes which are used during the whole fabrics manufacturing process. In this article, different dyes used in textile industry are classified and described, as well as wastewater tertiary treatments which turn out to be ideal for this type of industrial effluent.

Keywords: Dyes, Optimal Treatments, Wastewater.

**Methylthionine chloride degradation on pilot UV-C reactors: Kinetics of photolytic and heterogeneous photocatalytic reactions****Degradación de cloruro de metiltionina en reactores piloto UV-C: Cinética de reacciones fotolíticas y fotocatalíticas heterogéneas**P.E. Zaruma-Arias¹, C.M. Núñez-Núñez², I. Villanueva-Fierro¹, I. Cháirez-Hernández¹, I. A. Lares-Asseff¹, J.N. Gurrola-Reyes¹, J.B. Proal-Nájera^{1*}¹ Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR-Unidad Durango. Calle Sigma 119. Fracc. 20 Noviembre II, Durango, Dgo., México, 34220.² Universidad Politécnica de Durango. Carretera Durango-México Km. 9.5 C.P. 34300.

Received: September 17, 2020; Accepted: January 12, 2021

Abstract

Methylthionine Chloride (MTC), commonly known as methylene blue, is a substance widely used in medical and clinical industry as indicator, various diseases treatment and diagnostic. When MTC is discarded out of the organism, it becomes a residue which ends in wastewater treatment plants and it is not treated or removed. In the present work, MTC was treated through advanced oxidation processes (AOPs) photolysis and heterogeneous photocatalysis, in three pH magnitudes (3.5, 7.2 and 9.5), and comparing when 1 mMol of H₂O₂/L of sample was added or not at the beginning of the experiment. MTC degradation reached 62.9 and 54.1%, for photolysis and photocatalysis, respectively, both in acid pH conditions and adding H₂O₂ to the sample. Kinetic constants (K) were calculated, showing acid pH as more effective; likewise, half life time decreases under these conditions. With Student-t statistic test, K from both processes were compared, resulting acidic and basic pH significantly different, but not neutral. For both processes and in the best MTC degradation conditions, the values of electric-energy-per order (E_{EO}) were calculated in kWh/m³/orden, 3.75 and 5.03, for photolysis and photocatalysis, respectively.

Keywords: TiO₂/SiO₂ photocatalyst, recalcitrant compounds degradation, conduction band, electron/hole generation, methylene blue

Resumen

El cloruro de metiltionina (CMT), comúnmente conocido como azul de metileno, es una sustancia ampliamente usada en la industria médica y clínica como indicador, para el tratamiento y el diagnóstico de diversas enfermedades. Cuando CMT es desechado fuera del organismo se convierte en un residuo más, el cual termina en plantas de tratamiento de aguas residuales y no es tratado ni removido adecuadamente. En el presente trabajo se trató el CMT mediante los procesos de oxidación avanzada (POAs) fotólisis y fotocatalisis heterogénea, en tres magnitudes de pH (3.5, 7.2 y 9.5) y comparando entre experimentos realizados con y sin adición de 1 mMol de H₂O₂/L de muestra, añadido al inicio del experimento. La degradación alcanzó 62.9 y 54.1%, para fotólisis y fotocatalisis, respectivamente, ambas obtenidas en condiciones de pH ácido y agregando H₂O₂ a la muestra. Se calcularon las constantes cinéticas (K), demostrando mayor efectividad del proceso en pH ácido; asimismo, el tiempo de vida media disminuye en estas condiciones. Con la prueba estadística t-Student se compararon las K de ambos procesos, resultando significativamente diferentes en pH ácido y básico, pero no en neutro. Se estimaron, para ambos procesos y en las mejores condiciones de degradación de CMT, los valores de la energía-eléctrica-por orden (E_{EO}) en kWh/m³/orden, 3.75 y 5.03, para fotólisis y fotocatalisis, respectivamente.

Palabras clave: Fotocatalizador TiO₂/SiO₂, degradación de compuestos recalcitrantes, banda de conducción, generación electrón/hueco, azul de metileno.

1 Introduction

Methylthionine Chloride (MTC), commonly known as methylene blue, is a tricyclic phenothiazine dye

widely used in different industrial sectors (Schirmer *et al.*, 2011) given its advantages: the conformation of phenothiazine on ground state impedes molecular aggregation and formation of excimers, strong electron donor capacity, fast reversible redox activity and good stability (Luo *et al.*, 2016; Gan *et al.*, 2020).

* Corresponding author. E-mail: joseproal@hotmail.com

<https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat2035>

ISSN:1665-2738, issn-e: 2395-8472

Article

Solar Heterogenous Photocatalytic Degradation of Methylthionine Chloride on a Flat Plate Reactor: Effect of pH and H₂O₂ Addition

Pablo E. Zaruma-Arias¹, Cynthia M. Núñez-Núñez² , Luis A. González-Burciaga¹ and José B. Proal-Nájera^{1,*} 

¹ Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR-Unidad Durango, Calle Sigma 119, Fracc. 20 de Noviembre II, Durango 34220, Mexico; rycarpablo@hotmail.com (P.E.Z.-A.); luis.gonzalez.iq@gmail.com (L.A.G.-B.)

² Ingeniería en Tecnología Ambiental, Universidad Politécnica de Durango, Carretera Durango-México km 9.5, Col. Dolores Hidalgo, Durango 34300, Mexico; cynthia.nunez@unipolidgo.edu.mx

* Correspondence: jproal@ipn.mx

Abstract: Methylthionine chloride (MTC) is a compound with several applications both in the clinical and medical industries. Nevertheless, such compounds can become an environmental problem, as they are not properly treated by wastewater treatment plants. This objective of this work was to study MTC degradation in a flat plate reactor through solar photolysis and heterogeneous photocatalysis processes with TiO₂ as a catalyst. In addition to the processes, three pH (3.5, 6.5, and 9) and the effect of H₂O₂ addition (no dose, 0.5, and 1 mM/L) were tested. The results show that acidic pH is the most appropriate for MTC degradation, which ranged between 56% and 68.7% for photolysis and between 76% and 86.7% in photocatalysis. The H₂O₂ addition resulted in lower degradation in all cases, leading the authors to conclude that the presence of peroxide actually hinders degradation in solar photolysis and photocatalysis processes. Statistical analysis showed that the constant rate reactions calculated for every process, under the same conditions of pH and H₂O₂ addition, are significantly different from one another, and the three factors considered for experimental design (process, pH, and H₂O₂) have a statistically significant effect on MTC degradation. The collector area per order confirmed higher efficiency for photocatalysis when compared to photolysis processes.

Keywords: advanced oxidation processes; batch mode; solar radiation; solar-driven systems; titanium dioxide



Citation: Zaruma-Arias, P.E.; Núñez-Núñez, C.M.; González-Burciaga, L.A.; Proal-Nájera, J.B. Solar Heterogenous Photocatalytic Degradation of Methylthionine Chloride on a Flat Plate Reactor: Effect of pH and H₂O₂ Addition. *Catalysts* **2022**, *12*, 132. <https://doi.org/10.3390/catal12020132>

Academic Editor: Antonio Eduardo Palomares

Received: 22 December 2021

Accepted: 18 January 2022

Published: 21 January 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Methylthionine chloride (MTC) is a cationic heterocyclic aromatic chemical compound with a molecular formula of C₁₆H₁₈ClN₃S (Figure 1). MTC is a green shiny powder that is very soluble in water and confers a blue color to the solution [1–3], which is usually known as methylene blue and is signally used in different industrial sectors [4], such as textile [5], chemical, and clinical, since it is considered a safe and effective substance [6–8].

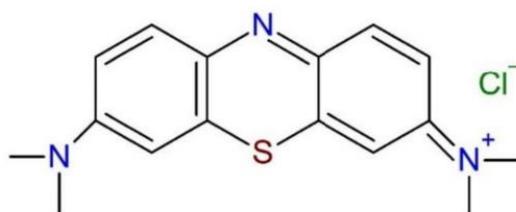


Figure 1. Methylthionine chloride molecule structure.

MTC has been widely used in the clinical field for photodynamic therapy and as an indicator of breast cancer [9–12], for the treatment of urinary tract infections [13,14], or even

El presente trabajo se realizó en:

- Laboratorio de análisis fisicoquímicos de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) Oriente en la Ciudad de Victoria de Durango, Durango.
- Laboratorio de Fármaco-genómica y Bio-medicina Molecular del CIIDIR - Unidad Durango del Instituto Politécnico Nacional
- Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA-IPN) Unidad Legaria, Ciudad de México, México.
- Este trabajo derivó del proyecto: “Degradación de colorantes textiles en solución acuosa por fotólisis y fotocatalisis heterogénea, mediante el uso de un reactor de placa plana”

DEDICATORIA

A mi esposa Amy: *sin ti esto no sería posible, gracias por siempre el pilar principal en mi vida, por el apoyo, la comprensión y aguantarme a diario. Te amo.*

A mi hijo Leonardo: *eres el motor de mi vida, mi prioridad e inspiración. Te amo con todo el corazón.*

A mis padres: *María Cristina y Fausto por ser siempre mis más grandes ejemplos de vida y superación.*

A mis hermanos: *Javier y Christian, gracias por siempre estar conmigo y tener siempre la manera de provocarme una sonrisa.*

Al Dr. José Proal Nájera, *sin usted no hubiese sido posible este largo y, a su vez, corto camino. Le agradezco infinitamente.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios y la Virgen de El Cisne, por darme la vida, la salud, los medios, la sabiduría y paciencia necesarias para poder cumplir con este objetivo de mi vida.

Al CONACYT por la beca nacional otorgada durante estos cuatro años de duración del Doctorado en Ciencias en Biotecnología.

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por el apoyo financiero a través de su Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) mediante la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores (BEIFI).

A mi director, Dr. José Proal Nájera, le agradezco infinitamente el apoyo, la confianza y la paciencia brindada durante todos estos años. A mi codirector, Dr. Ignacio Villanueva Fierro, por la paciencia y enseñanzas a lo largo del doctorado, por hacerme razonar y buscar una solución en base a lógica en cada proceso. A mis asesores, Dr. Isaías Chaires, por toda la ayuda en la parte estadística; Dr. Dr. Ismael Lares Asseff por el soporte y estar siempre pendiente de mí avance. Dios los bendiga siempre.

A la Dra. Cynthia Núñez y al Dr. Luis González, gracias infinitas por la ayuda, los conocimientos y seguimiento que me dieron.

Al Dr. Manuel Ávila Santos, y a la Dra. Adela Lemus Santana por brindarme su tiempo, ayuda y conocimientos en la corta estancia de investigación en el Centro de Investigación de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Legaria, del IPN.

Al Ing. Gamaliel Andrade y todo el personal de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Oriente de la Ciudad de Durango, por la confianza, disponibilidad y apoyo siempre brindado.

A mis grandes amigos Kevin Romero, Cristian Narváez por ayudarme a distraerme con sus ocurrencias e historias cuando el estrés se volvía insoportable; y en especial mil gracias a José Molina, por toda la sinceridad, el cariño y el soporte en todo momento.

A mis padres, Fausto y María Cristina, les agradezco todo el apoyo y cariño brindado a pesar de la limitante que es la distancia que nos separa.

A mi esposa Amy, gracias por ser la persona más especial en mi vida, por el amor, la paciencia, los cuidados, los ánimos, no lo hubiese logrado sin ti a mi lado. Te amo.

A mi hijo Leonardo, gracias por demostrarme que siempre puedo dar más de lo que pienso, por hacer más felices mis días y por enseñarme el significado de amor incondicional.

A mis suegros Arturo y Ma. Eugenia, a mi cuñado Kristian y su esposa Erika, gracias por la disposición, ayuda y confianza brindada siempre que la necesitaba.

Finalmente, agradecer a todas las personas que de alguna manera me dieron una mano para poder culminar este proyecto y lograr el alcanzar el objetivo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	II
GLOSARIO.....	IV
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	V
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT	VIII
INTRODUCCIÓN.....	1
I. MARCO TEÓRICO	3
1.1. Contaminantes emergentes y su presencia en cuerpos de aguas	3
1.2 Productos de origen farmacéutico	5
1.2.1 Cloruro de metiltionina (Azul de metileno).....	6
1.2.2 Aplicaciones y usos de CMT	7
1.2.3 Levonorgestrel	9
1.2.4 Fármaco Levonorgestrel.....	10
1.2.5 Presencia de LVN en los ecosistemas acuáticos (presencia en cuerpos de agua)	11
1.3.1 Procesos de Oxidación Avanzada.....	14
1.4 Fotólisis y Fotocatálisis heterogénea	14
1.4.1. Fotólisis	14
1.4.2. Fotocatálisis Heterogénea	15
1.5 Ecuación de Henderson-Hasselbach	18
1.6 Cinética de reacciones químicas	19
1.6.1 Velocidad de reacción	19
1.6.2 Orden de reacción.....	20
1.6.3 Constante de velocidad de reacción (k_v)	20
1.7.1 Tiempo de vida media.....	21
II. JUSTIFICACION	22
III. OBJETIVOS.....	24
3.1 Objetivo general	24
3.2 Objetivos específicos.....	24
IV. HIPÓTESIS	25
V. MATERIALES Y MÉTODOS.....	26

5.1 Materiales.....	26
5.2 Metodología.....	27
5.2.1 Caracterización de los fotocatalizadores	27
5.2.2 Impregnación de fotocatalizador	29
5.2.3 Reactor solar 1/10 m ²	30
5.2.4 Degradación de CMT	32
5.2.5 Diseño experimental para CMT.....	33
5.2.6 Degradación de LVN.....	34
5.2.7 Diseño experimental para LVN	37
5.2.8 Análisis Cinético.....	37
5.2.9 Análisis estadístico.....	38
5.2.10 Cálculo del gasto energético para sistemas solares	38
5.2.11 Medición y obtención de los datos ambientales y solares.....	39
5.2.12 Reactor fotocatalítico UBE piloto	40
5.2.13 Degradación de CMT en el reactor UBE (Descripción y diseño experimental).....	42
5.2.14 Estimación del gasto Energético Eléctrico por orden (E _{EO}).....	43
5.2.15 Espectroscopía RAMAN para los contaminantes CMT y LVN.....	44
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
6.1 Radiación solar.....	46
6.2 Análisis estructurales de los fotocatalizadores	47
6.3 Degradación de CMT por fotólisis solar	51
6.4 Degradación de CMT por fotocatalisis heterogénea solar	52
6.5 Análisis Cinético para CMT	54
6.6 Análisis estadístico de los resultados de CMT.....	56
6.7 Estimación del Área del Colector por orden (A _{CO}) para CMT	58
6.8 Degradación de LVN por fotólisis solar	60
6.4 Degradación de LVN por fotocatalisis heterogénea solar	61
6.5 Análisis Cinético para LVN.....	64
6.6 Análisis estadístico de CMT	65
6.7 Estimación del Área del Colector por orden (A _{CO}) para LVN.....	68
6.8 Resultados para CMT en el reactor UBE.....	69
6.8.1 Fotólisis	69
6.8.2 Fotocatalisis heterogénea en reactor UBE.....	71

6.8.3 Cálculo Cinético	73
6.8.4 Análisis Estadístico	75
6.8.5 Análisis del gasto Energético Eléctrico por Orden (EEO)	75
6.9 Cromatogramas de los compuestos CMT y LVN por espectroscopia Raman	77
VII. CONCLUSIONES.....	80
IX. REFERENCIAS	84
IX. ANEXOS	99

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Diversos usos de CMT en los diferentes sectores industriales</i>	<i>8</i>
<i>Tabla 2. Concentración de LVN detectado en efluentes de PTARs, cuerpos de agua superficial y aguas subterráneas.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 3. Materiales y equipo utilizado para el desarrollo de los experimentos.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 4. Detalles del equipo BrukerD8 Advance para recolectar los datos de las muestras analizadas.</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 5. Propiedades cristalográficas de los fotocatalizadores de TiO₂ mediante DRX</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 6. Valores del Band-Gap (eV) necesario para las diferentes muestras de TiO₂.</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 7. Porcentaje de degradación del CMT y parámetros cinéticos calculados para los procesos fotolítico y fotocatalítico bajo tres diferentes pH (3.5, 6.5, y 9) y dosis de H₂O₂ (sin dosis, 0.5, y 1 mM/L).</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 8. Datos cinéticos para el contaminante CMT.</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 9. Porcentajes de degradación y parámetros cinéticos calculados para LVN.</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 10. Constantes de velocidad, tiempo de vida media y porcentajes de degradación de LVN calculadas para el proceso de fotocatalisis, en pH ácido y básico, y con diferentes dosis de H₂O₂ (0, 0.5, 1 y 3 mn).</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 11. Estimación de ACO (m²/m³ – orden) y eficiencia comparativa para los procesos fotólisis y fotocatalisis, $\varepsilon = [(ACOF_{tc} - ACOF_{ts}) / (ACOF_{tc})] \times 100$, para la degradación de LVN, basado en una reacción de primer orden ($n = 1$), que tiene lugar en un reactor batch y en diferentes niveles de pH y dosis de H₂O₂.</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 12. Porcentaje de degradación y parámetros cinéticos, considerando una reacción de primer orden ($n=1$).....</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 13. Cálculo de EEO para fotólisis y fotocatalisis heterogénea en el reactor UBE</i>	<i>76</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Ciclo del agua y principales vías de los CE hacia cuerpos de agua. (Gerbersdorf y col., 2015)</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2. Fármacos de mayor consumo y encontrados en cuerpos de aguas.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3. Estructura molecular de CMT.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4. Estructura química de LVN.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 6. Difractómetro Bruker D8 Advance para análisis de fases cristalinas de los fotocatalizadores</i>	<i>29</i>
<i>Figura 7. Espectrofotómetro UV/Vis/NIR con esfera de integración para poder calcular le energía de activación necesaria del fotocatalizador.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 8. a) Peso del catalizador según el método de Stintzing, 2003; b) Placa de vidrio 1/10 m² previo la impregnación del catalizador; c) Fotocatalizador impregnado en la placa por aspersion directa.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 9. Reactor solar con superficie de área de contacto de 1/10 m².</i>	<i>31</i>
<i>Figura 10. Curva de calibración para CMT ($\lambda=670$).....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 11. Cromatograma de LVN por UPLC.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 12. Curva de calibración para LVN ($\lambda=243.2$).</i>	<i>36</i>
<i>Figura 13. Sistema del reactor fotocatalítico piloto UBE.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 14. (a) Malla de fibra de SiO₂ que soporta el TiO₂. (b) Conos de acero inoxidable donde se sujeta la malla de fibra de SiO₂ que soporta el fotocatalizador de TiO₂. (c) Bomba, rotámetro y filtro de sólidos.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 15. Radiación solar promedio mensual para Durango.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 16. Patrón de DRX refinado por el método Le Bail y col. (1988) para la muestra TiO₂ Sigma-Aldrich.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 17. Patrón DRX para la muestra de TiO₂ P25.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 18. Patrón de DRX para la muestra de TiO₂ Fermont.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 19. Degradación de CMT por fotólisis solar a diferentes pH (3.5, 6.5 y 9) sin adición de H₂O₂.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 20. Degradación de CMT por fotocatalisis heterogénea solar a diferentes pH (3.5, 6.5 y 9) sin adición de H₂O₂.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 21. Comparación de las medias de concentración de CMT en cada tiempo de muestreo para los procesos fotólisis y fotocatalisis.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 22. Comparación de las medias de concentración de CMT en cada tiempo de muestreo para el pH inicial: 3.5, 6.5 y 9.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 23. Comparación de las medias de concentración de CMT en cada tiempo de muestreo para las dosis de H₂O₂.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 24. Degradación de LVN por fotólisis en un pH básico (9.5) con las diferentes dosis de H₂O₂.</i>	<i>60</i>

<i>Figura 25. Degradación de LVN por fotólisis en pH básico con diferentes dosis de H₂O₂.</i>	61
<i>Figura 26. Degradación de LVN por fotocátalisis heterogénea en pH básico con diferentes dosis de H₂O₂.</i>	62
<i>Figura 27. Degradación de LVN por fotocátalisis solar en 120 min de reacción y con dosis de 3mM en dos niveles de pH (5.5 y 9.5).</i>	63
<i>Figura 28. Comparación de las medias de concentración de LVN en cada tiempo de muestreo para los procesos de fotólisis y fotocátalisis.</i>	66
<i>Figura 29. Comparación de las medias de concentración de LVN en cada tiempo de muestreo para el nivel de pH (ácido y básico).</i>	67
<i>Figura 30. Comparación de las medias de concentración de LVN en cada tiempo de muestreo para las diferentes dosis de H₂O₂.</i>	67
<i>Figura 31. Degradación de CMT por UV-C al añadir 1 mMol de H₂O₂ en tres valores iniciales de pH.</i>	70
<i>Figura 32. Degradación fotocatalítica heterogénea del CMT al añadir 1 mMol de H₂O₂ en tres valores iniciales de pH.</i>	71
<i>Figura 33. Decoloración del CMT, en relación con el color inicial de la solución, por fotocátalisis heterogénea, tras 60 min de reacción de degradación, al añadir 1 mMol de H₂O₂ en pH 3,5, en operación batch.</i>	72
<i>Figura 34. Cromatograma de CMT por Raman.</i>	77
<i>Figura 35. Cromatograma de LVN estándar por Raman.</i>	78
<i>Figura 36. Cromatograma de pastilla de LVN por Raman.</i>	78

GLOSARIO

Contaminantes Emergentes: Sustancia ajena o desconocida dentro de un ecosistema, generalmente de origen químico sintético, cuya presencia podría llegar a causar daños medio ambientales aun en bajas concentraciones.

Fotocatálisis: Proceso de Oxidación Avanza en donde, con la ayuda de un fotocatalizador y radiación UV, acelera o modifica la velocidad de una reacción química logrando el rompimiento de enlaces de una molécula.

ANCOVA: es un modelo lineal general con una variable cuantitativa y uno o más factores. El ANCOVA es una fusión del ANOVA y de la regresión lineal múltiple. Este análisis se realiza cuando existe una o más variables ajenas (covariables) a la variable de interés o experimental (variable dependiente).

K_{op} (Constante operacional) Calculada mediante la ecuación:

$$\ln\left(\frac{DQO_0}{DQO_t}\right) = k_{op}t$$

Donde k_{op} es la constante operacional ($k_{op} = k KAd_s$), dada por la pendiente al graficar (DQO_0/DQO_t) contra el tiempo t , DQO_t es la Demanda Química de Oxígeno en diferentes tiempos de toma de muestra y DQO_0 es la Demanda Química de Oxígeno inicial del contaminante en la sustancia.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

NaOH	Hidróxido de Sodio
HNO₃	Ácido nítrico
H₂O₂	Peróxido de hidrógeno
HCl	Ácido Clorhídrico
OH⁻	Ion hidroxilo
•OH	Radical hidroxilo
TiO₂	Dióxido de titanio
k	Constante de velocidad de reacción
k_{FC}	Constante de reacción fotocatalítica
k_{FS}	Constante de reacción fotolítica
DQO	Demanda química de oxígeno
pH	Potencial de hidrógeno
UV	Ultravioleta
τ_{1/2}	Tiempo de vida media
Abs	Absorbancia
PPM	Partes por millón
POA	Proceso de Oxidación Avanzada
mM	Milimol
ANCOVA	Análisis de covarianza
e_{CB}⁻ + h_{bv}⁺	Par electrón-hueco
C₀	Concentración inicial de contaminante
C_t	Concentración de contaminante con respecto al tiempo
CMT	Cloruro de metiltionina (azul de metileno)
LVN	Levonorgestrel
DRX	Difracción de Rayos "X"
ε	Error en los diseños experimentales

UPLC	Cromatografía de Líquidos de Ultra Alta Resolución
kWh	kilowatt-hora
λ	Longitud de onda en nanómetros
L	Litro
h	horas
Log	Unidades logarítmicas
m	metro
μ	Media general del modelo
mg	miligramos
mg/l	miligramos por litro
min	minutos
mL	mililitros
<i>n</i>	Orden de reacción
nm	nanómetros
α	Nivel de significancia $\alpha=0.05$
$p<0.05$	Diferencia significativa
POAs	Procesos de Oxidación Avanzada
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
R^2	Coefficiente de determinación
σ_1^2 y σ_2^2	Varianzas para la prueba estadística t-Student
SRNYMA	Secretaria de Recursos Naturales y Medio Ambiente
t	tiempo

RESUMEN

Se desarrolló una serie de experimentos para la optimización en la degradación de dos sustancias contaminantes de origen sintético y reconocidas como “contaminantes emergentes” solución acuosa, levonorgestrel (LVN) y cloruro de metiltionina (CMT), por procesos de oxidación avanzada (POAs): fotólisis y fotocátalisis heterogénea, utilizando TiO_2 como fotocatalizador y con radiación solar. Se empleó un reactor fotocatalítico solar de placa plana el cual cuenta con una superficie de contacto de $1/10 \text{ m}^2$, con un flujo dentro del rango laminar. De igual manera, para la degradación del CMT, se utilizó un reactor fotocatalítico piloto UBE que recibe radiación UV mediante una lámpara. La degradación de CMT se realizó mediante los dos POAs, tres magnitudes de pH (3.5, 6.5 y 9), y tres dosis de H_2O_2 (0, 0.5 y 1 mM). De manera similar, para la degradación de LVN, se realizaron los experimentos por fotólisis y fotocátalisis con radiación solar, en dos niveles de pH (ácido y básico), y empleando tres dosis de H_2O_2 (0, 0.5 y 1) comprendidas en el diseño experimental y 1 dosis adicional (3mM). Para los dos contaminantes, la Concentración final (C_f) fue la variable de respuesta en sus correspondientes diseños factoriales. Todos los experimentos se llevaron a cabo en condiciones ambientales similares, es decir, días con baja o nula presencia de nubes y en las horas donde se presenta la mayor incidencia de radiación solar (horario comprendido entre las 11 h y 16 h). Se obtuvieron los mejores porcentajes de degradación para el compuesto CMT en fotocátalisis solar sin la adición de H_2O_2 y pH ácido. En fotólisis solar se obtuvo la mejor degradación de CMT (86.6%) en condiciones de pH ácido y sin adición de peróxido. El cálculo del área del colector por orden (A_{CO}) necesaria para la degradación de CMT resultó más eficiente para el proceso de fotocátalisis con respecto al de fotólisis. La degradación de LVN más alta alcanzada fue de 56.6%, en un pH ácido y con dosis de 3 mM de H_2O_2 , por fotocátalisis solar.

Palabras clave: fotólisis, fotocátalisis, reactor solar, cloruro de metiltionina, levonorgestrel.

ABSTRACT

A series of experiments were developed to optimize the degradation of two pollutants of synthetic origin and recognized as "emerging pollutants" in aqueous solution, levonorgestrel (LVN) and methylthionine chloride (MTC), by advanced oxidation processes (AOPs): photolysis and heterogeneous photocatalysis, using TiO_2 as photocatalyst and solar radiation. A flat plate solar photocatalytic reactor was used with a contact surface of $1/10 \text{ m}^2$, with a flow within the laminar range. Similarly, for the degradation of the CMT, a UBE pilot photocatalytic reactor was used that receives UV radiation through a lamp. For CMT degradation was performed using the two AOPs, three pH magnitudes (3.5, 6.5 and 9), and three doses of H_2O_2 (0, 0.5 and 1 mM). Similarly, for LVN degradation, the experiments were performed by photolysis and photocatalysis with solar UV radiation, at two pH levels (acidic and basic), and using three doses of H_2O_2 (0, 0.5 and 1) included in the experimental design and 1 additional dose (3 mM). For the two pollutants, the Final Concentration (C_f) was the response variable in their corresponding factorial designs. All experiments were carried out under similar environmental conditions, it means, days with low or no cloud cover and during the hours with the highest incidence of solar radiation (between 11 am and 4 pm). The best degradation percentages were obtained for the CMT compound in solar photocatalysis without the addition of H_2O_2 and acid pH. In solar photolysis, the best degradation of CMT (86.6%) was obtained in acid pH conditions and without peroxide addition. The calculation of the collector area per order (A_{co}) required for the degradation of CMT resulted more efficient the photocatalysis process with respect to the photolysis process. The highest LVN degradation achieved was 56.6%, at acid pH and with a dose of 3 mM H_2O_2 , by solar photocatalysis.

Keywords: photolysis, photocatalysis, solar reactor, methylthionine chloride, levonorgestrel.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la pelea por los recursos naturales en todo el planeta atraviesa una situación delicada en donde existe una división en la población entre quienes consideran que se debe de tomar acciones inmediatas para el mejor aprovechamiento de los recursos y a su vez dar soluciones para reparar el daño que ya existe, y por otro lado quienes, a pesar de estar enterados de la situación, no lo ven como un problema que necesite una solución inmediata. Sin embargo, en ambos casos existe la preocupación por el futuro del planeta y de los recursos naturales que estamos acostumbrados a tener día a día, por lo que las acciones o colaboraciones para con el medio ambiente, los ecosistemas y, por supuesto, una buena calidad de vida para el ser humano, son tema de importancia que ha tomado fuerza día a día en los últimos años.

El agua es uno de los recursos naturales de mayor importancia y también de mayor demanda por el hombre y los ecosistemas. Es conocido como el líquido vital por excelencia en macro y nano hábitats, cumpliendo funciones como regular el clima, interferir directamente en los procesos metabólicos de los seres vivos, ser el medio ambiente y hogar de diversas especies, entre otras. No obstante, la actividad antropogénica es la mayor causante del deterioro de la calidad del agua debido no solo al uso que se le da, sino también por el tratamiento post empleo de este recurso indispensable para la vida.

La actividad industrial es el mayor consumidor de agua en todo el planeta, lo cual conlleva a ser esta la principal generadora de aguas residuales. Estas aguas van cargadas de material orgánico e inorgánico que puede llegar a ser motivo de diversos problemas en los ecosistemas. A pesar de que en la última década el sector industrial le ha dado mayor enfoque a un manejo responsable del agua, aún existe contaminación y abuso de este recurso, por lo que las acciones adecuadas para tratar este tema siguen estando como prioridad debido a que están surgiendo estudios

donde se han visto nuevos compuestos que antes se ignoraba, conocidos hoy como contaminantes emergentes (CE).

Los CE están definidos como compuestos que se caracterizan por ser bioacumulables y tener una alta persistencia y baja degradación en el ambiente. Estos contaminantes son de suma importancia y preocupación debido a que su origen y producción es sintético. De este amplio grupo de sustancias, los de mayor preocupación son los de origen farmacéutico y de cuidado personal, los compuestos orgánicos persistentes (COPs), y las sustancias químicas disruptivas endócrinas (DES). En la actualidad, para estos contaminantes no existen criterios de regulación que protejan la salud humana y ambiental, por lo que pueden llegar a tener efectos negativos inmediatos en los ecosistemas, o en el mejor de los casos, en un futuro a corto o mediano plazo.

Con el paso del tiempo se han involucrado a las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTARs) como un recurso a esta problemática, pero a pesar de que se utilizan procedimientos primarios, secundarios y algunos procesos terciarios, todavía no se encuentra una solución 100% efectiva para el tratamiento óptimo de estos contaminantes.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) han sido considerados por años como la mejor alternativa y solución al tratamiento de agentes contaminantes recalcitrantes. Se basan en la generación de radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$), que son especies altamente reactivas capaces de descomponer materia orgánica de manera eficiente. Aquí encontramos la fotocatálisis heterogénea, proceso que involucra un fotocatalizador, el cual al ser activado mediante radiación UV logra generar eficientemente $\text{OH}\cdot$ por medio de reacciones REDOX y así romper los enlaces de las moléculas de los contaminantes logrando así su degradación y mineralización completa.

En este trabajo se estudiaron las condiciones óptimas para la degradación de dos sustancias catalogadas como contaminantes emergentes, en modelos de agua, mediante fotólisis y fotocatálisis heterogénea, con TiO_2 como semiconductor, en un reactor solar, bajo influencia de parámetros controlados de pH y H_2O_2 como agente oxidante.

I. MARCO TEÓRICO

1.1. Contaminantes emergentes y su presencia en cuerpos de aguas

Los contaminantes emergentes (CE) están definidos como compuestos de distinto origen y naturaleza química cuya presencia en el medio ambiente pasa desapercibida, por lo que sus efectos a largo o mediano plazo son desconocidos y no son considerados como significativos en términos de concentración (Barceló y López, 2008), por lo que es una de las grandes razones por las que precisan investigación para su adecuado tratamiento.

La Chemical Abstracts Service (CAS) ha reportado más de 130 millones de compuestos químicos registrados y etiquetados (www.acs.org, 2019), aunque este valor va en crecimiento día a día, ya que se van integrando nuevas sustancias por las actividades antropogénicas, por lo que con mayor frecuencia son detectados diversas sustancias presentes en cuerpos de aguas, esto también por el avance de los métodos analíticos para cuantificar dichos compuestos.

En los últimos años, este tema ha estado en boca de toda la comunidad científica y protectora del medio ambiente ya que la aparición de estas sustancias tóxicas y las variaciones de sus concentraciones tienen su origen en el llamado “ciclo del agua” (figura 1).

En el ciclo del agua, podemos observar las diferentes fuentes de entrada de los CE a los cuerpos de agua, teniendo como principales a las actividades agrícolas, industriales y hospitalarias. La presencia en los cuerpos de agua de estos contaminantes depende en mayor medida del tipo de contaminación que produzca y de la remoción o atenuación natural (si existe) que puedan llegar a tener.

A pesar de los esfuerzos de las grandes organizaciones mundiales como lo son la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la Agencia Europea de Medicamentos (EMA), a nivel mundial general, los CE no cuentan con una legislación concisa por lo que una gran cantidad de estas sustancias no cuentan con tratamientos ni verificaciones ambientales adecuadas para el seguimiento y/o descarga en cuerpos

de agua sin generar un impacto nocivo (Grenni y col., 2013; Richardson y Kimura, 2019).

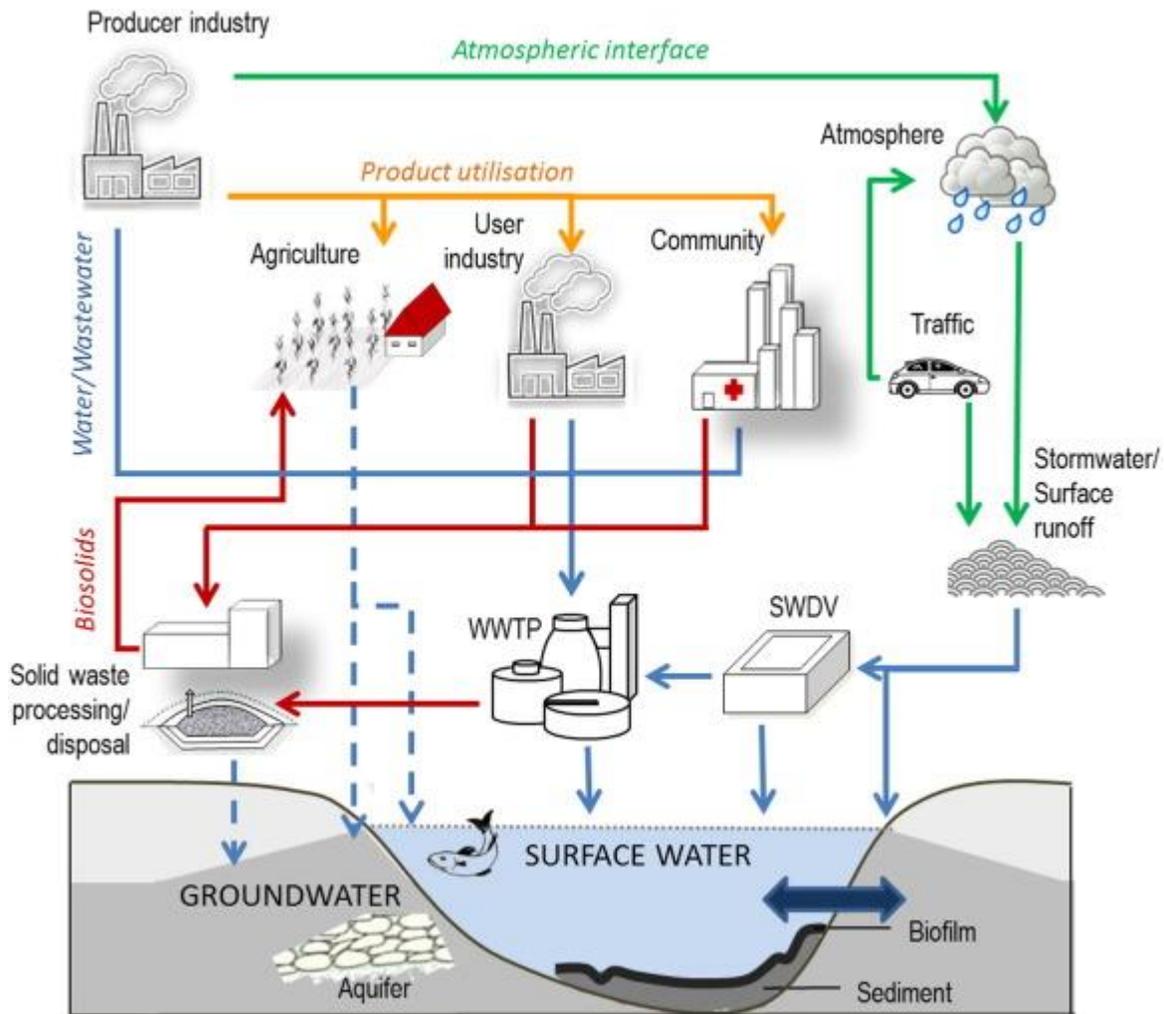


Figura 1. Ciclo del agua y principales vías de los CE hacia cuerpos de agua.
(Gerbersdorf y col., 2015)

Todas estas sustancias pueden llegar a causar efectos adversos en los ecosistemas y cuerpos de aguas, pero los que generan mayor preocupación son los productos farmacéuticos y de cuidado personal, las hormonas y esteroides, surfactantes químicos industriales y pesticidas (Schwarzenbach y col., 2010; Rathi y col., 2021).

1.2 Productos de origen farmacéutico

Los productos de origen farmacéutico han causado una creciente preocupación en los últimos años, principalmente por la razón de la legislación de estas sustancias, al no contar con requisitos mínimos legales para su descarga en cuerpos de aguas superficiales, se convierten en persistentes y biológicamente activas (Verlicchi y col., 2012; Mendoza y col., 2015).

Los fármacos están definidos como sustancias consumidas por el hombre para tratar o diagnosticar diferentes enfermedades. Aunque no solo son consumidas por las personas, hay un sinnúmero de medicamentos empleados en la rama de veterinaria. Los medicamentos pueden conservar su estructura química en un periodo de tiempo suficiente para existir dentro de un cuerpo humano, pero, una vez pasado este tiempo, el organismo metaboliza a la sustancia activa del fármaco. En la mayoría de los casos, las sustancias activas de los fármacos no son metabolizados en su totalidad por el cuerpo humano, por lo que una fracción de estas sustancias terminan en el medio ambiente en su forma original a través de excreciones del cuerpo (Zaruma y col., 2021).

Estas sustancias tienen la capacidad de actuar como disruptores endócrinos, afectando de esta manera el desarrollo, reproducción, metabolismo y funciones cardiovasculares de los organismos acuáticos (Massarsky y col., 2011). Los fármacos que más consumidos por los humanos y, por consecuencia, encontrados en cuerpos de agua con mayor frecuencia, se pueden observar en la figura 2:

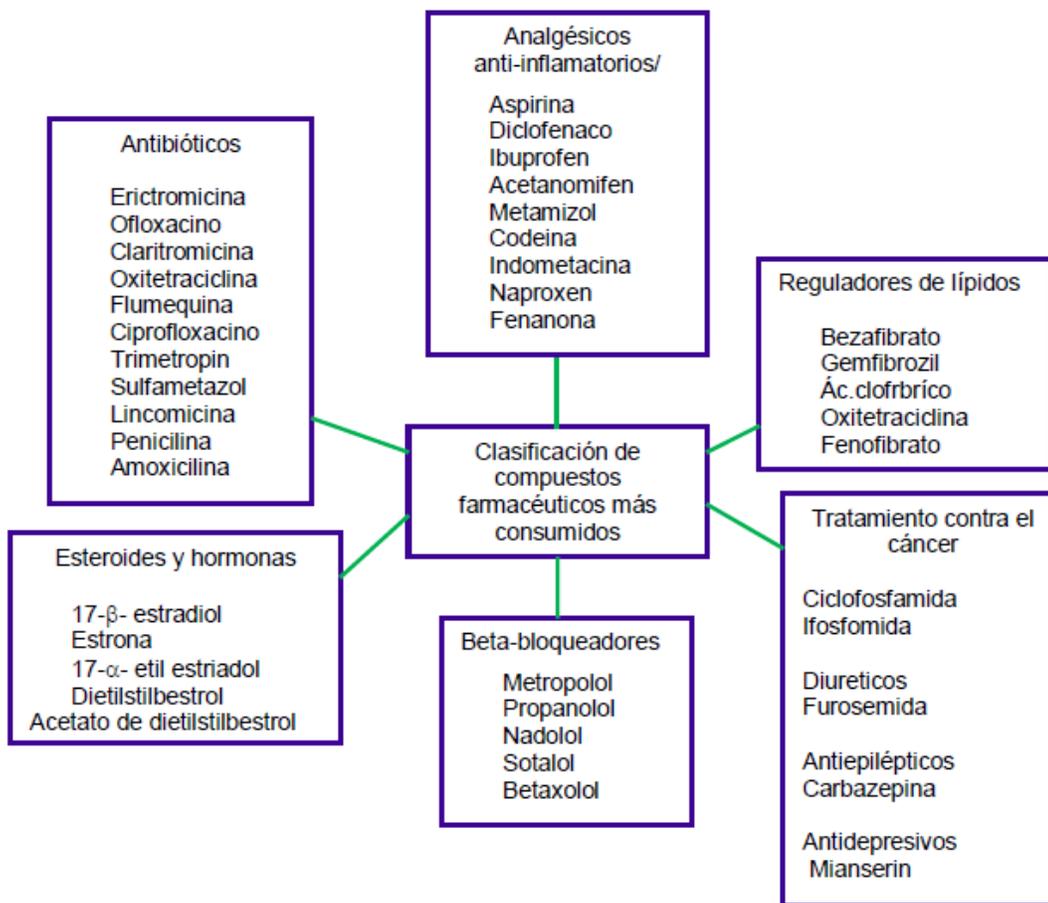


Figura 2. Fármacos de mayor consumo y encontrados en cuerpos de aguas.

1.2.1 Cloruro de metiltionina (Azul de metileno)

El cloruro de metiltionina (CMT), comúnmente conocido como azul de metileno o azul básico 9 (CAS 61-73-4), es un compuesto químico aromático heterocíclico catiónico, con una fórmula molecular de $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (figura 3) y peso molecular de 319,85 g/mol, normalmente se encuentra en estado sólido como un polvo verdoso brillante y al ser muy soluble en agua le confiere un color azul a la solución (Ruiz, 2001; Santamarina y col., 2002; Wang y col., 2020). Su constante de disociación (pKa) es 3.14 (Wishart y col., 2008).

El CMT es ampliamente usado en diferentes sectores industriales (Schirmer y col., 2011) como en el sector textil (Jing y col., 2014), el químico y el clínico, ya que es

considerada una sustancia segura y efectiva (Harrison y Triponez, 2009; Pollack y col., 2009; Van der Vorst y col., 2013). También se ha descrito como un "fotosensibilizador", lo que significa que puede absorber la luz y transferir la energía absorbida a otro compuesto.

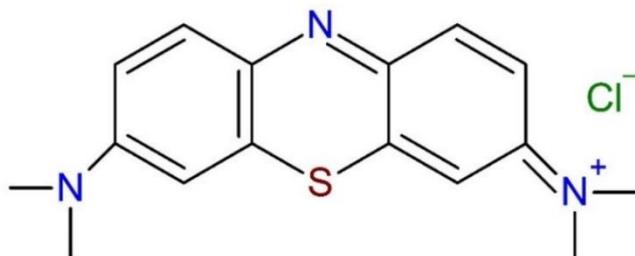


Figura 3. Estructura molecular de CMT

1.2.2 Aplicaciones y usos de CMT

El CMT es normalmente conocido como un colorante sintético utilizado mayormente en la industria textil, pero tiene diversos usos a nivel clínico ya que presenta propiedades antioxidantes, antipalúdicas, antidepresivas y cardioprotectoras (National Center for Biotechnology Information, 2022). En la tabla 1 se presenta los diferentes usos que se le ha dado al CMT en la industria clínica y médica.

Como se puede observar, CMT es ampliamente utilizado en el sector médico y clínico, y es recomendado por la EMA en adultos, adolescentes y niños. La dosis y vía de administración dependerá mayormente de la edad, peso y condición del paciente (Zaruma-Arias y col, 2021), aproximadamente 10 mg por cada kg de peso. Alrededor del 75% de una dosis oral se excreta por la orina, principalmente como azul de leucometileno incoloro estabilizado. El tiempo de vida media de eliminación es alrededor de 20 horas (Müller, 2019; Lenglet, 2011), y 5-6.5 h después de la IV dosis (Drugbank, 2022).

Tabla 1. Diversos usos de CMT en los diferentes sectores industriales

Uso de CTM	Descripción	Referencia
Indicador y diagnóstico de enfermedades	Indicador para el cáncer de mama	Borghei y col., 2018; Dos Santos y col., 2017; Hosseinzadeh y col., 2017; Rafiee-Pour y col., 2016
	Mapeo linfático en el cáncer de mama	Pruthi y col., 2011
	Detección de síndrome vasopléjico durante cirugía cardíaca	Lenglet y col., 2011
	Cromoendoscopia	Repici y col., 2012
Tratamiento clínico	Tratamiento para infecciones en tracto urinario	Da Collina y col., 2018; Huang y col., 2018
	Neuroprotector contra lesiones cerebrales traumáticas leves.	Talley y col., 2014
	Tratamiento para metahemoglobinemia congénita tipo II	Cooper y col., 2015
	Tratamiento contra malaria	Fito y col., 2020; Duran-Jimenez y col., 2014
	Tratamiento por inactivación fotodinámica antiviral local (PDI) contra SARS-CoV-2	Arentz y von der Heide, 2021
En el sector textil y pintura	Para pintar diferentes telas como algodón, seda, lana y cuero	Jawad y col., 2020; Dariani y col., 2016
En acuicultura	Para curar enfermedades, desinfección y transporte de peces	Xu y col., 2019; Lv y col., 2017
En laboratorio	Para examen microscópico inicial de hemocultivos macroscópicamente negativos	Salh y col., 2019

El uso prolongado de CMT puede llegar a producir náuseas, vómitos, dolor abdominal, dolor precordial, mareo, cefalea, hipertensión, confusión mental e irritación del tracto urinario. Las dosis altas o concentraciones locales altas de CMT puede causar la formación de metahemoglobina y cianosis (American Society of Health-System Pharmacists, 2018).

1.2.3 Levonorgestrel

LVN (CAS 797-63-7) es la forma biológicamente activa de la progestina sintética Norgestrel y comúnmente es utilizada como un agente anticonceptivo, ya sea solo en combinación con el estrógeno sintético etinilestradiol (Furman, 2018). La estructura química del LVN se puede observar en la figura 4, su fórmula molecular es $C_{21}H_{28}O_2$ y 312.453 g/mol de peso molecular. En forma sólida se encuentra en forma de cristal blanco o polvo cristalino.

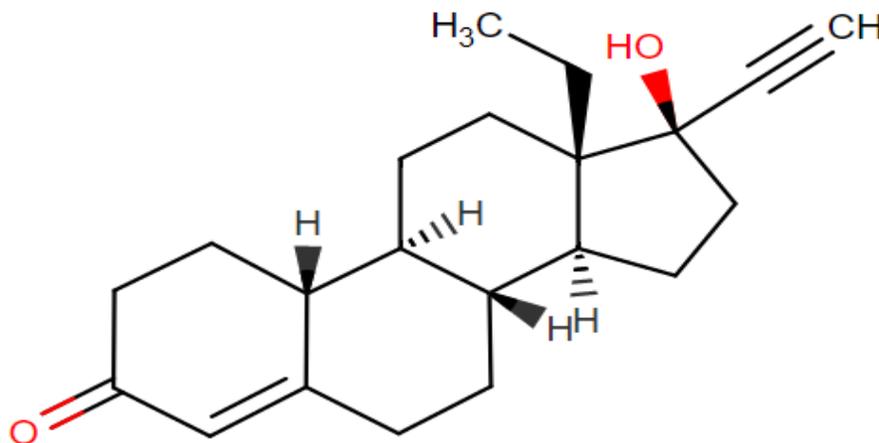


Figura 4. Estructura química de LVN.

El LVN es prácticamente insoluble en agua, pero si etanol, cloroformo, dietiléter y dioxano. Si se requiere disolver en agua, primero se debe disolver en un buffer de dimetilformamida y luego agregar a una solución acuosa, o se debe cambiar el pH del

agua a uno básico (Furman, 2018). El pKa es de 17.91, -1.5 (DrugBank, 2022). La lectura máxima por espectroscopia UV es a 241 nm (O'Neil, 2006).

1.2.4 Fármaco Levonorgestrel

LVN forma parte de los llamados Anticonceptivos Orales Combinados (AOC) o Inyectados (AIC), y son los segundos productos más utilizados en Latinoamérica, únicamente detrás de los analgésicos. El alto consumo de este tipo de compuestos es debido a que más del 50% de los productos son adquiridos por la población sin una prescripción médica correspondiente, es decir, son autorecetados o recomendados por personas que no cuentan con el sustento técnico adecuado (Vásquez, 2014).

Este fármaco, cuando es adquirido en pastilla como única sustancia activa, se lo conoce como el anticonceptivo de emergencia o píldora de emergencia, la cual está indicada para la prevención del embarazo después de la falla confirmada o sospechada de los métodos anticonceptivos o luego de una relación sexual sin protección. No es un medicamento recomendado para su toma regular, únicamente se indica que debe ser ingerido en un máximo de 72h posteriores a la relación sexual para una mayor eficacia de la píldora (hasta un 89% de eficacia dentro de este periodo de tiempo) (DrugBank, 2022).

Por otro lado, también se puede administrar esta sustancia como medicamento para toma a largo plazo, pero se combina con otros anticonceptivos, por ejemplo, etinilestradiol. De esta manera, existen varias presentaciones, como dispositivos intrauterinos o implantes subdérmicos liberadores de hormonas en concentraciones bajas para un plazo de 3 a 5 años, utilizados de igual manera para la prevención de embarazos con un 99% de eficacia (HSDB, 2022; EMA, 2019).

Las píldoras de LVN se adquieren en presentaciones de 0.75 a 1.5 mg, para el uso como anticonceptivo de emergencia, mientras que las combinadas para uso a largo plazo se encuentran en concentraciones de 30 µg, y para los dispositivos intrauterinos, un contenido de 52 mg (OMS, 2022). Como se indicaba anteriormente, este fármaco puede adquirirse sin ningún tipo de prescripción, es decir, es de libre demanda, en

algunos casos bajo el mismo nombre de la sustancia activa, como son los casos de MYLAN Laboratories LTD o Xiromed Pharma España SL, entre otros diversos laboratorios alrededor del mundo. Por otro lado, existen laboratorios como Bayern Helthcare Pharmaceuticals INC. o Glenmark Generics LTD, que solicitan una prescripción médica adecuada para su adquisición.

Las principales rutas de excreción de LVN son mediante la orina (45%) y las heces (32%), en su forma original y metabolitos conjugados o sulfatos y el tiempo de vida media de eliminación es de 20-60 h (DrugBank, 2022; Ananthula y col., 2015), por lo que su liberación al medio ambiente se da principalmente por estas vías (O'Niel, 2006). No se cuenta con información de biodegradación de esta sustancia presente en agua.

1.2.5 Presencia de LVN en los ecosistemas acuáticos (presencia en cuerpos de agua)

LVN ha sido detectado en efluentes de PTARs alrededor del mundo, en cuerpos de agua superficial y en aguas subterráneas en diversas concentraciones (tabla 2), por lo que la contaminación de este compuesto podría desatar un problema ambiental (Oropresa y Guimarães, 2020).

Tabla 2. Concentración de LVN detectado en efluentes de PTARs, cuerpos de agua superficial y aguas subterráneas

	Concentración (ng/L)	País	Referencia
Efluentes de PTARs	1	Alemania	Kuch y Ballschmiter, 2000
	4	España	Petrovic y col., 2002
	7.2 – 17.9	Francia	Labadie y Budzinski, 2005; Vulliet y col., 2007; Vulliet y col., 2011

	10	Estados Unidos	Chimchirian y col, 2007
	0.0081 - 6.7	China	Qiao y col., 2009; Liu y col., 2011; Shen y col., 2018; Yu y col., 2019
	66	Malasia	Al-Odaini y col., 2010
	2.5 – 5	Australia	Scott y col., 2014; King y col., 2016
	20.1	Canadá	Yarahmadi y col., 2018
Agua superficial	38	Malasia	Al-Odaini y col., 2010
	0.003 - 22.2	China	Liu y col., 2011; Shen y col., 2018
	3.6 – 33	Francia	Vulliet y Cren-Olivé, 2011; Creusot y col., 2014
	0.1 – 1.4	República Checa	Golovko y col., 2018; Šauer y col., 2018
	0.7	Alemania	Weizel y col., 2018
	6	Canadá	Yarahmadi y col., 2018
Aguas subterráneas	4 - 11	Francia	Vulliet y col., 2008; Vulliet y Cren-Olivé, 2011

1.3 Tratamiento de aguas residuales

Actualmente, el planeta que habitamos está en números rojos en materia de disponibilidad de agua, por lo que la búsqueda de métodos para reutilizar este recurso natural es primordial. Las aguas residuales son aquellas que sus características fisicoquímicas han sido alteradas, ya sea por el uso doméstico, industrial u hospitalario, por lo que están cargadas de compuestos orgánicos y no son consideradas idóneas para consumo humano (EcuRed, 2018). La materia orgánica presente en las aguas

residuales exige un adecuado tratamiento para poder reutilizar el agua, ya que, de no hacerlo, podría causar efectos negativos a los ecosistemas.

Los tratamientos de aguas residuales son los encargados de retirar o eliminar los diferentes contaminantes presentes (como sólidos en suspensión, compuestos orgánicos o microorganismos patógenos) y/o reducir los niveles de nutrientes como nitratos o fosfatos con el fin de mejorar la calidad del agua para poder darle un nuevo uso. El tratamiento dependerá de ciertos factores físicos y químicos del agua residual (DBO, DQO, materia en suspensión, pH, sustancias tóxicas, etc.) y la calidad del efluente, así como los límites más estrictos por la normatividad nacional e internacional (Jiménez-Beltrán et al., 2003; Pantoja-Espinoza, 2015)

Hoy en día, México cuenta con PTARs las cuales las componen tres diferentes niveles de tratamiento:

- **Primarios (físicos):** Son tratamientos utilizados para eliminar y retirar los sólidos suspendidos en las aguas mediante sedimentación por gravedad (Pantoja, 2015). En estos tratamientos, es muy común el uso de químicos como agentes sedimentadores, de esta manera acelera el proceso de asentamiento de la materia orgánica disuelta y microorganismos. El cribado es otro tratamiento primario alternativo a la sedimentación comúnmente utilizado en sistemas de drenaje para remover basura y sólidos de mayor tamaño. Pese a que se conoce como tratamiento físico, la mayoría de las veces se utilizan productos químicos para acelerar el proceso de sedimentación. De esta manera, se logra reducir hasta un 65% de los sólidos suspendidos.
- **Secundarios (biológicos):** Estos tratamientos son los encargados de eliminar la materia orgánica disuelta utilizan microorganismos (aerobios y anaerobios) con la finalidad de transformarla en sustancias más sencillas (CO_2 , CH_4 , N, H_2O). Entre estos procesos, encontramos los aerobios biológicos, en donde el agua residual entra en una etapa de aireación y pasado un periodo de tiempo se separa el lodo que se genera del agua tratada. También existen los procesos anaerobios los cuales transforman la materia orgánica en gases como metano, hidrógeno y dióxido de carbono.

- **Terciarios (químicos):** Estos son los últimos tratamientos que se puede aplicar a las aguas residuales. Aquí se elimina la carga orgánica y la materia no biodegradable (recalcitrante) que no se logró descomponer o que no fue oxidada en el proceso previo. Estos procesos mejoran la calidad de los efluentes que se descargan a los cuerpos de agua sin poner en riesgo a los ecosistemas. Entre los tratamientos que más destacan está la adsorción con carbono activado, osmosis inversa, ozonización, cloración y oxidación avanzada.

1.3.1 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son procesos fisicoquímicos capaces de remover o eliminar compuestos orgánicos resistentes a los tratamientos convencionales químicos o biológicos. Los POAs se han propuesto como tratamientos terciarios para los efluentes de las PTARs debido a su versatilidad y capacidad de aumentar la degradación y desinfección de corrientes cargadas con CE (Prieto y col., 2013). El objetivo principal de estos tratamientos es la remoción de los sabores y olores, la oxidación de microorganismos y la remoción de contaminantes orgánicos (Rivera, 2012).

Los POAs se basan en la aplicación de especies altamente reactivas como OH^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet-}$ y O_3 . Estos tratamientos han sido investigados en diversas tecnologías y áreas de posible aplicación (Gadipelly y col., 2014; Chong y col., 2010). Las tecnologías que más han destacado son la fotólisis, fotocátalisis heterogénea y homogénea, electrólisis, ozonización, ultrasonido, proceso reactivo de Fenton, ultrasonido y oxidación de aire húmedo (Klavarioti y col., 2009).

1.4 Fotólisis y Fotocátalisis heterogénea

1.4.1. Fotólisis

La fotólisis es un proceso que implica la interacción de radiación UV, ya sea por lámpara o solar natural (para ambos casos en la región del espectro ultravioleta, λ de 200 -400 nm), y la molécula de interés a degradar, de manera que, con una inducción de reacciones fotoquímicas, generen el rompimiento de enlaces y degraden el compuesto o a productos intermedios (fotólisis directa). Por otro lado, la eficiencia de este proceso se ve afectada positivamente al combinar la irradiación con un agente oxidante, como H_2O_2 , y así generar radicales altamente reactivos provocando la destrucción o reducción de las moléculas del componente persistente (fotólisis indirecta) (Prados, 2009; Rivera-Utrilla y col., 2013).

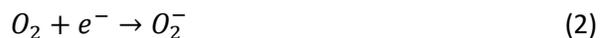
El proceso UV/ H_2O_2 ha sido parte de los POAs que mayor uso y éxito ha presentado en la remoción de contaminantes presentes en aguas residuales y efluentes industriales cargados con diversos contaminantes, entre ellos varios fármacos de toda clase, en algunos casos obteniendo resultados de hasta un 99% de degradación (Miklos y col., 2018; Gou y col., 2018; Lohotsky y col., 2017).

1.4.2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es una tecnología que se basa en la excitación del semiconductor (fotocatalizador, generalmente TiO_2) mediante una energía de activación proveniente de radiación UV o luz visible para lograr la degradación de sustancias recalcitrantes al destruir sus enlaces químicas, generando huecos en los pares de electrones a medida que existe reacción entre las sustancias orgánicas y agua (López-Ojeda y col., 2011). La fotocatálisis heterogénea tiene diversas aplicaciones entre las que se incluyen la purificación de aire, la disociación y desinfección del agua, siendo esta última su aplicación más destacada debido a su eficiente capacidad de degradar compuestos orgánicos e incluso metales pesados (Malato, 2017).

La fotocatálisis puede llevar a la mineralización completa de estos contaminantes gracias a su degradación de forma rápida y de manera no selectiva a sustancias no tóxicas (Bokare y Choi, 2014; González-Burciaga y col., 2020). Reacciones que tienen

lugar en la superficie del fotocatalizador son (Gottschalk y col., 2000; Wang y Xu, 2012):



En la banda de conducción, las reacciones de oxidación tienen lugar y el OH^\bullet es generado en presencia de agua:



OH^\bullet también puede ser generado a través de reacciones entre algunos productos intermedarios:



El OH^\bullet formado reacciona con los compuestos orgánicos R (ya sean compuestos químicos o microorganismos) presentes en la muestra generando una reacción de mineralización:



En la figura 5 se puede observar el mecanismo de formación del par e^-/h^+ , cuando el TiO_2 es activo con la energía necesaria.



Figura 5. Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea.

El TiO_2 es un semiconductor que más se ha utilizado en fotocatalisis heterogénea y homogénea para la degradación de productos farmacéuticos, debido a su capacidad de formación de especies reactivas de oxígeno y por poder ser activado con radiaciones menores a 400 nm (3.0 – 3.2 eV) (Asahi y col. 2001; Ohno y col. 2004; Kaariainen y col. 2009). Ha sido tan amplio el uso de este fotocatalizador que se han introducido nuevas matrices como el NT- TiO_2 para poder tener aun mejores resultados y tener mayores beneficios en materia de degradación de compuestos orgánicos y productos farmacéuticos (Camposeco y col., 2016; Marien y col., 2016; Ye y col., Nie y col., 2013; Zhou y col., 2015).

Para optimizar la degradación de materia orgánica por fotocatalisis, es necesario considerar varios factores como la concentración inicial del reactante, ya que mientras el proceso de oxidación avanza y el contaminante es degradado, menor es la superficie cubierta por partículas de catalizador; la radiación UV, sea esta solar natural o mediante la implementación de una lámpara ($\lambda < 400 \text{ nm}$); cantidad adecuada del catalizador para que esta no impida la actividad fotocatalítica, ya que, al tener un exceso, podría influir en la absorción de fotones (Malato y col., 2009); la adición H_2O_2 como agente oxidante también promueve reacciones en la matriz de agua, lo que genera un aumento significativo en la degradación de compuestos orgánicos (Mahmoodi y Arami, 2010; Achilleos y col., 2010). Por último, tenemos al efecto del

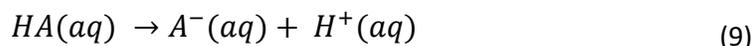
pH, ya que este puede influir de manera directa al comportamiento del fotocatalizador y, por ende, de la reacción fotocatalítica.

El pH en la superficie de un óxido no tiene carga, por lo que se lo conoce como punto de carga cero o potencial de carga cero (pHz), por ejemplo, para el TiO₂ es de 4.5 < pHz < ~7 (depende de su producción), lo que significa que, al tener un pH arriba o por debajo de estos valores, el catalizador tendrá una carga negativa o positiva e influirá en la degradación de los contaminantes.

1.5 Ecuación de Henderson-Hasselbach

La ecuación Henderson-Hasselbalch es central en el estudio de la química, ya que tiene muchas aplicaciones prácticas en química general y analítica, bioquímica y electroquímica. Generalmente se utiliza para calcular el pH de una solución buffer, a partir del pKa y pKb obtenidos de las constantes de disociación del ácido y base, respectivamente, y de las concentraciones de equilibrio del ácido o base y de sus correspondientes conjugados.

El origen de esta ecuación parte de la reacción de transferencia de protón desde un ácido débil a otra molécula (Hippler y Metcalfe, 2020):



es descrita por la constante de equilibrio termodinámico:

$$K_a = \frac{C_{A^-} \cdot C_{H^+}}{C_{HA}} \quad (10)$$

Con C_{H^+} es la concentración C dividida por la concentración estándar C_0 (1 mol/L = 1 M) multiplicado por la actividad del coeficiente γ que depende de la carga Z de la especie y la composición de la solución, (aq) denota que es agua es el solvente, y H^+ es el protón hidratado. De este modo, al integrar log en la ecuación (10) obtenemos $pK_a = -\log K_a$ y $pH = -\log a(H^+)$, que al reordenar da como resultado la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (11)$$

1.6 Cinética de reacciones químicas

1.6.1 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción es denominada como la velocidad que se disminuye una concentración de un reactivo R , mientras se produce el aumento de un producto P en un tiempo t , se explica con la ecuación 12:

$$v = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{+d[P]}{dt} \quad (12)$$

Dicho de otra manera, una velocidad de reacción es la velocidad de reacción química para descomponer un compuesto y a, su vez, la velocidad con la que se forma un producto. Las reacciones ocurren con mayor velocidad cuando los reactivos se encuentran en solución gaseosa o líquida. A medida que la concentración de un reactivo R disminuye, así también lo hará su velocidad de reacción, es decir, la velocidad de reacción de una sustancia es directamente proporcional a la concentración de este (Avery, 2002):

$$v = \alpha [R]^n \quad (13)$$

Dónde n es denominada como *orden de reacción*. La relación que se da entre la concentración del reactivo R y la velocidad de reacción es denominada como ecuación

de velocidad (ecuación 14), donde se establece que la velocidad de reacción dependerá de la concentración de los reactivos, pero no de la de los productos:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_v[R]^n \quad (14)$$

Donde k_v es la constante de velocidad, la cual está dada para cada reacción a una temperatura T.

1.6.2 Orden de reacción

El orden de reacción, que puede ser denominado por un número, se obtiene de manera experimental y describe de qué manera la velocidad de reacción depende directamente de la concentración del reactivo, de esta manera existen 3 tipos: reacciones de orden 0, de primer orden ($n=1$) y de segundo orden ($n=2$).

Por tanto, una reacción de primer orden está dada por la siguiente ecuación

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_v[R] \quad (15)$$

Mientras que la ecuación para una reacción de segundo orden (ecuación 16) indica que la velocidad de reacción dependerá del cuadrado de la concentración del reactivo:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_v[A]^2 \quad (16)$$

1.6.3 Constante de velocidad de reacción (k_v)

Esta constante proporciona una medida útil de la velocidad de una reacción química a una temperatura T. De acuerdo con la ecuación 15, la k_v para una reacción de primer orden esta descrita por la siguiente ecuación 17 (Avery, 2002)

$$\frac{dx}{dt} = k_v(a - x) \quad (17)$$

Donde X es la concentración de un reactivo. Esto da paso a:

$$\frac{dX}{(a-X)} = k_v dt \quad (18)$$

Al integrar la ecuación (18) se obtiene

$$-\ln(a-x) = k_v t + \text{Constante} \quad (19)$$

Dado que, para un tiempo inicial, $x=0$, la constante es igual a $-\ln a$, su sustitución en la ecuación (18) da lugar a

$$k_v = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \quad (20)$$

O reordenando (Malato y col., 2009):

$$(X)_t = (X)_0 e^{-(K_v) \cdot t} \quad (20)$$

Las unidades de la constante t^{-1} y es utilizada en el método de sustitución. Por otro lado, para el método gráfico, se utiliza \log_{10} en la ecuación (18), dando paso a

$$k_v = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left(\frac{a}{a-x} \right) \quad (21)$$

1.7.1 Tiempo de vida media

El tiempo de vida media de un reactivo es el tiempo necesario para que haya reaccionado la mitad de su concentración inicial. En reacciones de primer orden, la ecuación está dada por la siguiente ecuación (Zhou y col., 2015):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (22)$$

II. JUSTIFICACION

Hoy en día, la conciencia por la salud del medio ambiente y de la humanidad es un tema bastante frecuente ya que el planeta se encuentra en un estado de alerta en materia de los recursos naturales y su correcto uso. Sin embargo, el sector industrial, mayor consumidor de recursos en el planeta y del agua disponible, vela más por intereses comerciales y económicos dejando de lado bienestar medioambiental.

Las sustancias químicas tóxicas de origen sintético que se generan en las industrias generalmente necesitan de tratamientos más adecuados para su correcta degradación ya que en su mayoría no son biodegradables y adoptan una característica de bioacumulación en el ambiente.

Los fármacos son parte de los llamados contaminantes emergentes y de los que mayor preocupación a nivel internacional debido a su vasta producción y amplio consumo desmedido, en donde encontramos al levonorgestrel utilizado principalmente como anticonceptivo y, en la mayoría de los casos, es adquirido sin una prescripción médica correspondiente. Por otro lado, tenemos al cloruro de metiltionina (o azul de metileno) que, a pesar de ser más conocido como un colorante, tiene varias aplicaciones en la industria médica y farmacéutica.

La mayoría de los medicamentos consumidos por la población no son asimilados en su totalidad por el cuerpo, esto quiere decir que, al ser desechados de manera biológica, parte de estas sustancias terminan en PTARs y por ende en cuerpos de aguas, causando efectos negativos en los ecosistemas.

Por lo tanto, la búsqueda de tratamientos adecuados para la correcta degradación de estos contaminantes emergentes es una prioridad en estos días. Los procesos de oxidación avanzada han sido catalogados como los más indicados para tratar estas sustancias.

La fotocátalisis heterogénea es empleada para degradar exitosamente sustancias orgánicas presentes en aguas residuales, con la ayuda de un fotocatalizador y apoyado por una energía de activación UV, ya sea solar o mediante una lámpara, lo cual da pie a la generación de $\text{OH}\cdot$.

Por todo esto, la búsqueda de métodos eficientes de degradación de contaminantes emergentes recae en estos tratamientos verdes como lo es la fotocátalisis heterogénea, ya que su empleo es de bajo costo, tanto económico como ecológico, y a su vez de alta eficacia.

III. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Optimizar el proceso de degradación para los contaminantes emergentes levonorgestrel y cloruro de metiltionina en solución acuosa, por fotólisis y fotocátalisis heterogénea, con radiación UV y solar, utilizando dióxido de titanio (TiO_2) como semiconductor.

3.2 Objetivos específicos.

1. Determinar los parámetros fisicoquímicos óptimos de degradación de las sustancias levonorgestrel y cloruro de metiltionina, en solución acuosa por medio de fotólisis con luz solar natural, en un reactor de placa plana.
2. Determinar los parámetros fisicoquímicos óptimos para la degradación de levonorgestrel y cloruro de metiltionina, en solución acuosa por medio de fotocátalisis (con TiO_2), con radiación solar natural como energía de activación, en un reactor de placa plana.
3. Comparar la eficiencia de degradación de los compuestos levonorgestrel y cloruro de metiltionina utilizando diferentes semiconductores de TiO_2 .
4. Determinar la estructura cristalina mediante difracción de rayos "X" y calcular el band gap necesario para los diferentes fotocatalizadores de TiO_2 .
5. Realizar un análisis mediante espectroscopía Raman para las sustancias levonorgestrel y cloruro de metiltionina.
6. Realizar el cálculo de la cinética y análisis estadístico de la reacción de degradación de levonorgestrel y cloruro de metiltionina en solución acuosa, por fotólisis y fotocátalisis, con radiación solar y UV.

IV. HIPÓTESIS

Mediante procesos de oxidación avanzada, fotólisis y fotocatalisis, con TiO_2 como semiconductor, en condiciones adecuadas de radiación solar, y bajo condiciones fisicoquímicas óptimas, es posible degradar los contaminantes emergentes levonorgestrel y cloruro de metiltionina.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materiales

En la siguiente tabla se observan todos los materiales, reactivos de laboratorio y el equipo utilizado para el desarrollo de los experimentos, así como la caracterización de las soluciones y el seguimiento de la degradación de los contaminantes.

Tabla 3. Materiales y equipo utilizado para el desarrollo de los experimentos.

Reactivos	Equipo	Otros
TiO ₂ (Fermont, México)	Espectrofotómetro HACH-DR 500	Placas de vidrio esmerilado de 1/10 m ² (0.3mx0.33m)
TiO ₂ (Sigma-Aldrich, Alemania)	Digestor de DQO HACH-DRB200	Viales de vidrio de 10 ml
TiO ₂ Aeroxide P25 (Evonik, Alemania)	Compresor de aire	Viales para UPLC de 2 ml
TiO ₂ – P25 (Fisher, Estados Unidos)	Cronómetro	Acrodiscos de 0.45 µm
H ₂ O ₂ - 30%	Potenciómetro (pH-metro): ORION- Star A211	Filtros Milipore (0.22 µm - 45 mm)
Agua destilada	Reactor fotocatalítico solar (manufacturado en base metálica) de 1/10 m ²	Micropipetas
Agua desionizada		Compresor de aire Oakland 2.5 HP
Hidróxido de Sodio (NaOH)		Mortero
Ácido Nítrico (HNO ₃)	UPLC Acquity Waters® con detector de arreglo de diodos (DAD)	
Acetonitrilo (grado UPLC)		
Cloruro de Metiltionina (Hycel, México)	Columna Agilent Zorbax XDB-C18 (4.6 x 75 mm)	
Levonorgestrel 100% (Cayman, Estados Unidos)	Bomba Uniweld ¼ HP para filtrado en vacío	
Levonorgestrel (tabletas 1.5 mg)	Equipo de filtración al vacío	
Kit para DQO (Hach)		

Solución estándar DQO (Hach-1000 mg/L)	Bomba de agua (BioPro Modelo H-331) Balanza analítica Explorer (Ohaus) Difractómetro Bruker D8 Advance Espectrofotómetro Perkin Elmer - Lambda 950 UV/Vis/NIR Espectrofotómetro Beckman DU520 Microscopio Raman Confocal (XpLoRA PLUS)	
---	--	--

5.2 Metodología

5.2.1 Caracterización de los fotocatalizadores

Se realizó la caracterización de 2 diferentes fotocatalizadores de TiO₂: Fermont y Sigma-Aldrich por medio de las siguientes técnicas:

- Las muestras de fotocatalizadores fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas y sus porcentajes de cada uno. El patrón de difracción se consiguió al someter las muestras de TiO₂ en un difractómetro Bruker D8 Advance (figura 6), a una longitud de onda de Cu- α = 1.5406 Å. Se calculó en el intervalo angular 15° a 110° con un paso de 0.05° y un tiempo por punto de 2 segundos. También se utilizó la geometría Bragg-Bretano con un monocromador Ge (111) Johansson en el haz primario y un detector LynxEye en el haz secundario (Le Bail, 1988; Rodríguez-Carvajal, 1990). Los detalles de la colección de datos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Detalles del equipo BrukerD8 Advance para recolectar los datos de las muestras analizadas.

Colección de datos	Muestra de TiO₂
Difractómetro	BrukerD8 Advance
Longitud de onda	1.5406 Å
Monocromador	Ge (111) Johansson
Temperatura	295(4) K
Rango en 2θ	20.0000° – 90.0088°
Tamaño de paso	0.0197°
Puntos experimentales	3555

- Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 950 UV-Vis/NIR con esfera de integración (figura 7) para obtener el espectro de absorbancia máxima en una temperatura igual a la ambiental y, de igual manera, poder calcular la energía de activación (eV) necesaria para que el fotocatalizador pueda realizar el salto de la banda de valencia a la banda de conducción (Band-Gap) por medio de la función de espectrofotometría de reflectancia difusa Kubelka-Munk (López y Gómez, 2012).

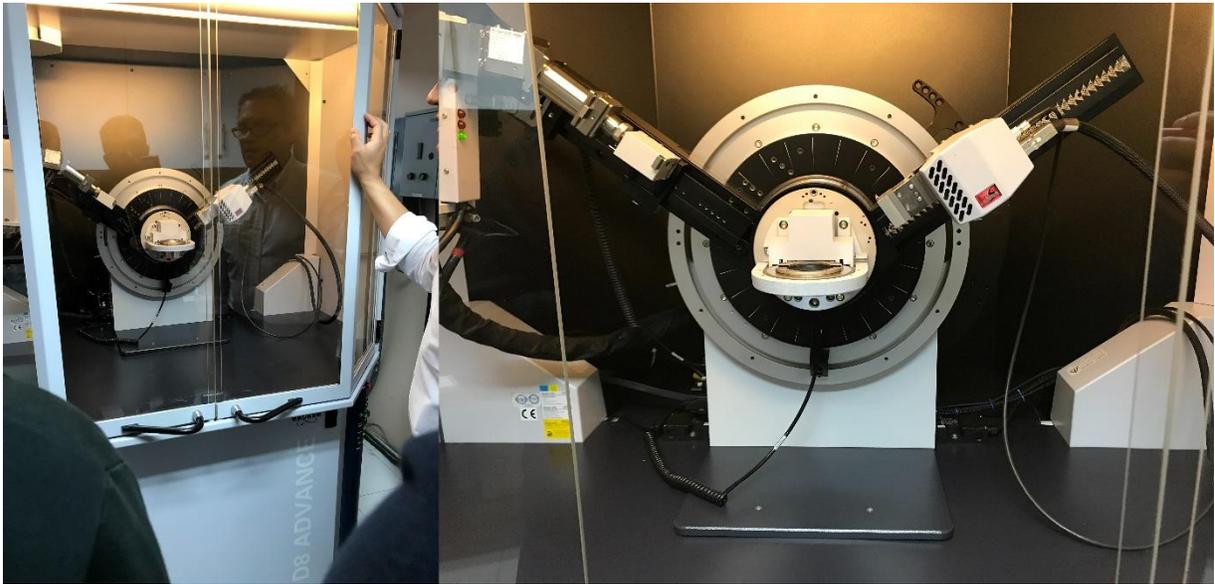


Figura 6. Difractómetro Bruker D8 Advance para análisis de fases cristalinas de los fotocatalizadores

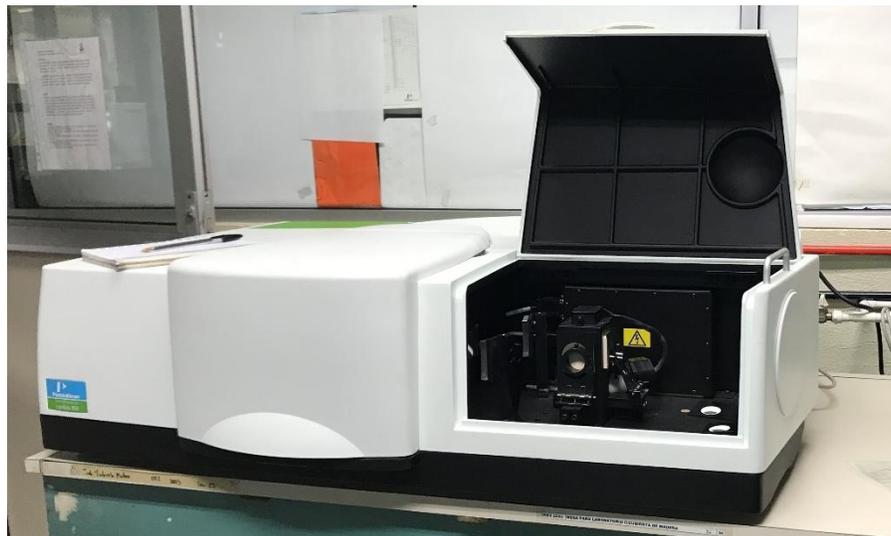


Figura 7. Espectrofotómetro UV/Vis/NIR con esfera de integración para poder calcular le energía de activación necesaria del fotocatalizador.

5.2.2 Impregnación de fotocatalizador

Previo al desarrollo de los experimentos por fotocátalisis solar, se realizó la debida impregnación del TiO_2 (de cualquiera de las firmas previamente mencionadas) sobre una placa de vidrio que tiene una terminación esmerilada en una de sus caras y un área de $1/10 \text{ m}^2$ ($0.3 \times 0.33\text{m}$); 0.2 gr de fotocatalizador, pesados en una balanza analítica, son disueltos en aproximadamente 5 mL de agua destilada y es agitado en una parrilla con agitación magnética durante 2 minutos para lograr una solución lo más homogénea posible (Stintzing, 2003). Posteriormente, la solución es distribuida sobre la superficie de la cara esmerilada de la placa de vidrio, cubriendo cuidadosamente toda su área, utilizando un compresor de aire Oakland de 2.5 HP a una distancia cercana a los 10 cm.

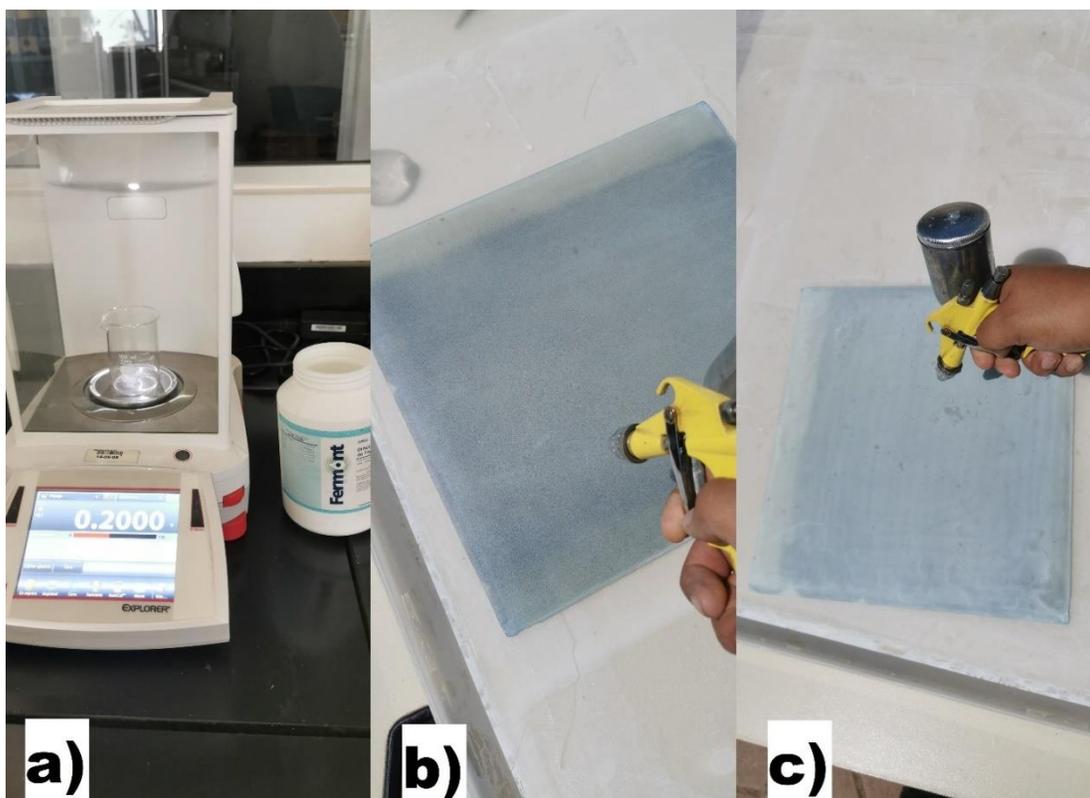


Figura 8. a) Peso del catalizador según el método de Stintzing, 2003; b) Placa de vidrio $1/10 \text{ m}^2$ previo la impregnación del catalizador; c) Fotocatalizador impregnado en la placa por aspersión directa.

5.2.3 Reactor solar $1/10 \text{ m}^2$

Los experimentos para la degradación de los contaminantes LVN y CMT en solución acuosa se realizaron por fotólisis y fotocátalisis heterogénea, con radiación solar natural en la ciudad de Durango, México ($24^{\circ} 01' 24''$ N, $104^{\circ} 36' 39''$ O), empleando un reactor de placa plana de vidrio que consta de una superficie de contacto de $1/10 \text{ m}^2$ en donde es soportado el fotocatalizador (descrito en la sección previa). El reactor solar (figura 9) cuenta con una estructura metálica (largo: 51 cm; ancho: 34 cm; altura de la base: 21 cm) que tiene una inclinación de 20° (Morones-Esquivel y col., 2017), reportó que este es el ángulo de inclinación adecuado para aprovechar la mayor incidencia de rayos solares UV con respecto a la latitud de la ciudad de Durango) y en donde descansa un soporte de acrílico de medidas similares, en donde se sujeta la placa de vidrio; en la parte superior, el reactor consta de una regadera de tubo PVC (48 cm de largo y 1.27 de diámetro interno) con perforaciones uniformemente separados para asegurar que la solución cubra el área total de la placa de vidrio. La parte inferior del reactor tiene un sistema de desagüe, ubicado inmediatamente al final de la placa, de esta manera la solución es llevada a un tanque de almacenamiento (bazo de precipitados) donde es nuevamente recirculada por la bomba de agua sumergible comercial (Biopro H450) la cual mantiene el flujo constante a 127 L/h, permitiendo trabajar en un régimen laminar ($Re < 1000$).



Figura 9. Reactor solar con superficie de área de contacto de $1/10 \text{ m}^2$.

5.2.4 Degradación de CMT

Los experimentos para la degradación del contaminante CMT en solución acuosa se desarrollaron por fotólisis y fotocátalisis con TiO_2 (Fermont, México), previamente impregnado en la placa de vidrio, en el reactor solar de $1/10 \text{ m}^2$ de área de contacto descrito en la sección anterior. Cada uno de los experimentos se desarrollaron en la PTAR-Oriente de la ciudad de Durango, México, en un horario comprendido entre las 11:30 am y las 04:00 pm, en condiciones ambientales similares, es decir, únicamente en días soleados, ausencia total o, en su defecto, mínima presencia de nubes y con velocidades de viento bajas.

Las soluciones modelo fueron preparadas pesando 30 mg de CMT (Hycel, México) en una balanza analítica y aforado a 1 L con agua destilada. Cada experimento se desarrolló en un tiempo de 60 min y con un volumen inicial de 2 L, ajustando las soluciones a 3 diferentes niveles de pH: ácido (3.5), neutro (6.5) y básico (9), añadiendo soluciones de NaOH o HNO_3 , esto con la finalidad de observar el efecto del pH en la degradación del contaminante. De manera similar, para evaluar el efecto del agente oxidante, se manejaron 3 diferentes dosis de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ (0, 0.5 y 1 mM) añadidos a la solución luego del ajuste del pH. El seguimiento de la degradación de CMT se llevó a cabo por medio de un espectrofotómetro UV Hach DR500 a una longitud de onda de 670 nm (Chaparro y col., 2014), tomando muestras a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 20, 30, 45 y 60 min. Cabe mencionar que se realizaron una serie de experimentos control en ausencia de radiación solar (en sombra y la menor cantidad de luz visible posible), con y sin fotocatalizador impregnado en la placa de vidrio, en los diferentes niveles de pH, para asegurar que la adición de H_2O_2 no es el único factor que contribuye en la degradación de CMT.

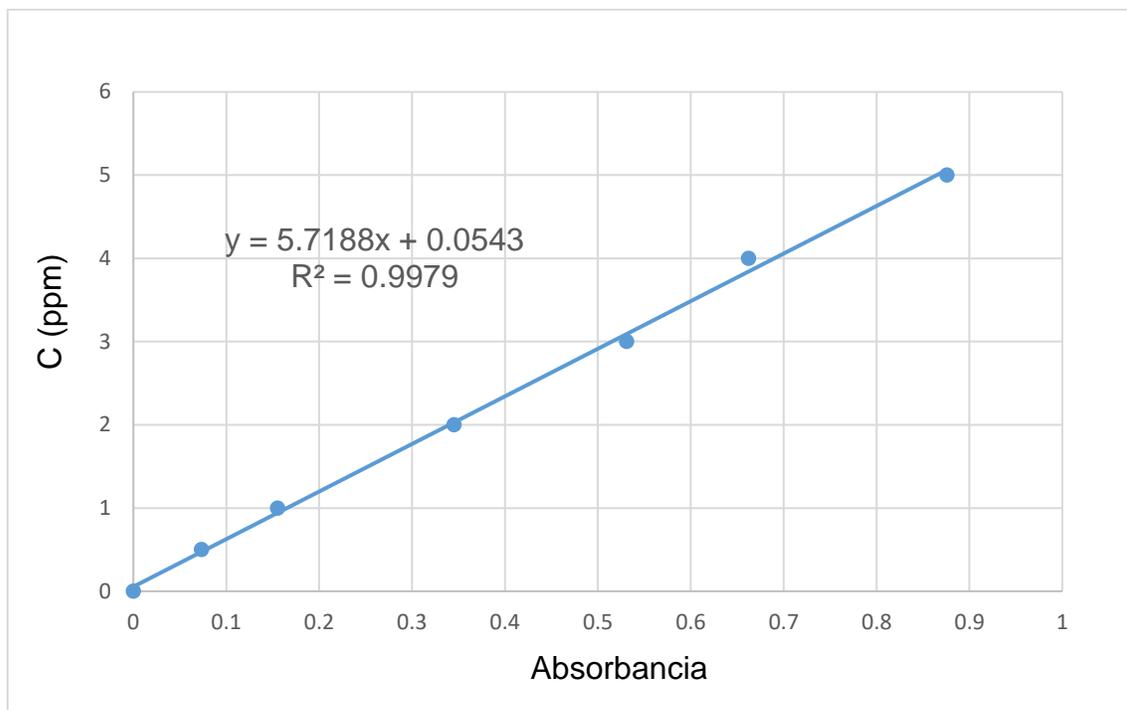


Figura 10. Curva de calibración para CMT ($\lambda=670$).

Los experimentos que presentaron mejores porcentajes de degradación, con respecto a la concentración inicial del contaminante, se repitieron bajo las mismas condiciones o parámetros controlados (pH y H_2O_2) con diferentes fotocatalizadores (Sigma-Aldrich, Alemania y Evonik Aeroxide P25, Alemania) para comprobar la eficiencia de los resultados obtenidos.

5.2.5 Diseño experimental para CMT

Se siguió un diseño factorial $2 \times 3 \times 3$ con covariables y mediciones repetidas para el análisis de los resultados de la degradación, descrito en la siguiente ecuación:

$$Y_{ijklm} = \mu + P_i + D_j + pH_k + t_l + (a * t_1) + (b * t_2) + (c * r) + (d * H) + C_0 + (P * M)_{ij} + (P * pH)_{ik} + (P * t)_{il} + (M * pH)_{jk} + (M * t)_{jl} + (pH * t)_{kl} + \varepsilon_{ijklm} \quad (23)$$

Donde Y_{ijklm} es la variable respuesta, la media general del modelo es μ , P_i es el proceso (fotólisis $P_i=1$ y fotocatalisis $P_i=2$), D_j es la dosis de H_2O_2 (sin dosis $D_j=1$, 0.5 mM $D_j=2$ y 1 mM $D_j=3$), pH_k es el nivel de pH (3.5, 6.5 y 9), C_0 es la concentración inicial de la solución, r es la intensidad de radiación solar, t_1 y t_2 corresponden a las temperaturas inicial y final, H es por la humedad, y ε_{ijklm} representa el error.

5.2.6 Degradación de LVN

El análisis del reactivo puro de LVN (100%, Cayman, Estados Unidos), se realizó mediante UPLC en un equipo Acquity Waters con detector de arreglo de diodos (DAD), utilizando una columna XDB-C18 (4.6 x 75 mm) como fase estacionaria. El análisis se desarrolló de manera isocrática, utilizando agua bidestilada y acetonitrilo (50:50) como fases móviles. El análisis se desarrolló por triplicado, en donde se realizó un barrido en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 400 nm, en donde el resultado del cromatograma (figura 11) nos permite observar el pico máximo de lectura ($\lambda=243.2$) y el tiempo de retención del compuesto (11.825 min) y así poder realizar una curva de calibración obteniendo una $r^2=0.9996$ (figura 12).

Se llevaron a cabo experimentos para la degradación de LVN por los procesos fotólisis y fotocatalisis solar con TiO_2 como catalizador, de manera similar a los previamente descritos para el contaminante CMT, es decir, en diferentes niveles de pH (5.5 y 8.2) ajustados con soluciones de NaOH y HNO_3 , y en un reactor solar de $1/10\text{ m}^2$. Las dosis de H_2O_2 implementadas fueron de 0, 0.5 y 0.1 mM. Los experimentos se desarrollaron en condiciones ambientales similares, en horarios comprendidos entre las 12h00 y las 15h00, en días con alta intensidad de radiación solar, con poca o nula nubosidad y bajas velocidades de viento.

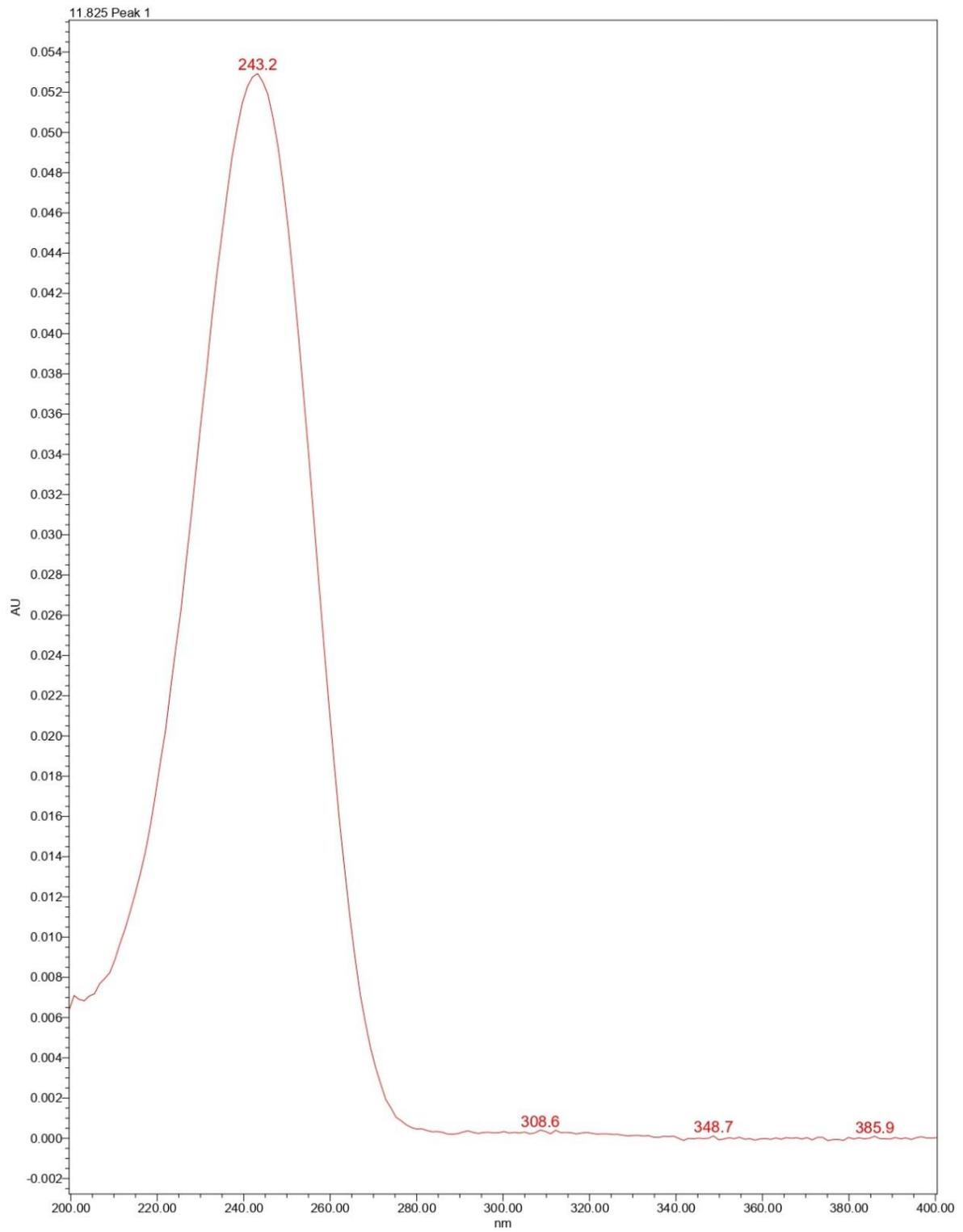


Figura 11. Cromatograma de LVN por UPLC.

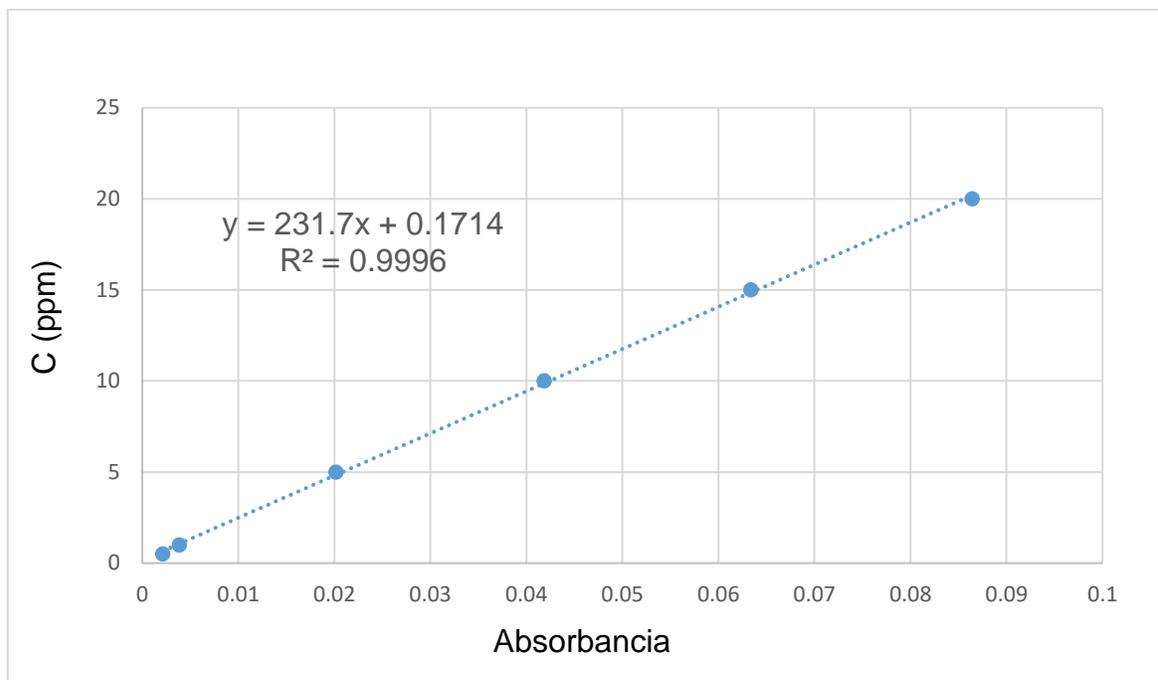


Figura 12. Curva de calibración para LVN ($\lambda=243.2$).

Para el desarrollo de los experimentos para la degradación de LVN por fotólisis y fotocatalisis heterogénea se realizó de la siguiente manera: para la solución modelo, se molieron 2 tabletas comerciales de LVN de 1.5 mg en un mortero de cerámica hasta obtener un polvo fino el cual fue disuelto en 1 L de agua destilada, para obtener una concentración de 3 ppm. Una vez lista la solución, lo más homogénea posible, se prosiguió a ajustar el pH de la solución a básico o ácido, según sea el caso.

Los experimentos tuvieron una duración de 60 minutos en donde se tomaron muestras a diferentes tiempos (iguales a las descritas para el contaminante CMT). El seguimiento de la degradación de LVN se realizó por medio de UPLC, con las mismas condiciones anteriormente definidas para el reactivo 100% puro.

Asimismo, como para el contaminante CMT, para asegurar que el H₂O₂ no es la única variable que contribuye a la degradación del contaminante LVN, se desarrollaron una serie de experimentos en ausencia de radiación solar, con y sin fotocatalizador, en los diferentes niveles de pH.

5.2.7 Diseño experimental para LVN

Un diseño factorial 2*2*3 con covariables y mediciones repetidas fue utilizado para el análisis de los resultados de la degradación del contaminante LVN, el cual se describe con la siguiente ecuación:

$$Y_{ijklm} = \mu + P_i + pH_j + D_k + t_l + (a * t_1) + (b * t_2) + (c * r) + (d * H) + C_0 + (P * pH)_{ij} + (P * D)_{ik} + (P * t)_{il} + (pH * D)_{jk} + (pH * t)_{jl} + (D * t)_{kl} + \varepsilon_{ijklm} \quad (24)$$

Donde Y_{ijklm} es la variable respuesta, la media general del modelo es μ , P_i es el proceso (fotólisis $P_i=1$ y fotocatalisis $P_i=2$), pH_j es el nivel de pH (6.5 $pH_j=1$ y 9 $pH_j=2$), D_k es la dosis de H_2O_2 (sin dosis, 0.3 y 0.5 mM), C_0 es la concentración inicial de la solución, r es la intensidad de radiación solar, t_1 y t_2 corresponden a las temperaturas inicial y final, H es por la humedad, y ε_{ijklm} representa el error.

5.2.8 Análisis Cinético

El análisis cinético de los datos experimentales para la degradación los contaminantes CMT y LVN, se realizó considerando una reacción de orden 1 ($n=1$) (Malato, 2009), y utilizando la siguiente ecuación para el cálculo de la constante cinética de degradación (Malato, 2009; Zaruma y col., 2021):

$$(X)_t = (X)_0 e^{-(K_{phc}) \cdot t} \quad (25)$$

Donde X_t es la concentración del contaminante en el tiempo, X_0 representa a la concentración inicial del contaminante y K_{phc} corresponde a la constante de velocidad fotocatalítica. Por otro lado, la constante de velocidad fotolítica se calculó por cinética formal (Kuhn y Försterling, 2000).

Para la determinación del tiempo de vida media se utilizó la formula siguiente:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{K_{op}} \quad (26)$$

5.2.9 Análisis estadístico

Se utilizó la prueba estadística t-Student (ecuación 27) para comparar las constantes cinéticas de degradación fotolíticas y fotocatalíticas de los contaminantes LVN y CMT, obtenidos bajo las mismas condiciones de pH y adición de H₂O₂. Un análisis de covarianza (ANCOVA) permitió evaluar el efecto de los factores considerados por el diseño experimental, utilizando un $\alpha = 0.05$.

$$t = \frac{k_1 - k_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad (27)$$

donde t representa al estadístico t-Student, k_1 hace referencia a la constante de reacción fotocatalítica (K_{phC}), k_2 corresponde a la constante fotolítica (K_{ph}), σ_1^2 y σ_2^2 representa a las varianzas, y n_1 y n_2 , son los números de observaciones.

Los ANCOVAs se desarrollaron usando el paquete estadístico SAS Studio 9.0, y cumpliendo los supuestos de Gauss-Markov.

5.2.10 Cálculo del gasto energético para sistemas solares

Como se ha indicado a lo largo de este trabajo, la degradación de los contaminantes CMT y LVN se llevaron a cabo de un reactor solar, por lo que, se puede calcular el área requerida o la energía necesaria para la degradación de estos contaminantes, utilizando la metodología de Bolton y col. (2009).

El Área del Colector por orden (A_{CO} por sus siglas en inglés) (m^2/m^3 – por orden) es el área requerida para reducir el contaminante en agua en un orden de magnitud en un tiempo t, en una unidad de volumen (ejm. 1 m^3), cuando la incidencia de radiación solar es 1000 W/m^2 (Bolton y col., 2009). Entiéndase a A_{CO} como el área de contacto de reacción, es decir, el área del reactor donde es captado la energía solar y donde se realiza el tratamiento de degradación de los contaminantes. A_{CO} se calculó con la

ecuación (28), utilizando el método necesario para sistemas que utilizan energía solar, teniendo en cuenta un primer orden de reacción ($n=1$), en un reactor batch y una baja concentración (Bolton y col., 2009):

$$A_{CO} = \frac{A \cdot \bar{E}_S \cdot t}{V \cdot \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (28)$$

Donde A_{CO} es el área del colector por orden (m^2/m^3 – por orden), A es el área de reacción del reactor, \bar{E}_S es la irradiancia solar promedio durante el tiempo de un tratamiento dado, V es la unidad de volumen tratado del contaminante, y C_i y C_f corresponden a las concentraciones del contaminante en el influente y efluente, respectivamente.

5.2.11 Medición y obtención de los datos ambientales y solares

Para la obtención de los datos de radiación solar de la ciudad de Durango, de los días y meses en los que se realizaron los experimentos, fue por medio del sistema de monitoreo meteorológico y calidad del aire de la Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente (SRNYMA) del estado de Durango. La SRNYMA cuenta con un Piranómetro con sensor de radiación solar WE300 (Global Water, Yellow Springs, Estados Unidos) el cual nos brinda los datos de radiación, humedad y temperatura ambiental en promedio por minuto o por hora. De esta manera, se pudo determinar que las horas del día en que se obtiene mejor incidencia de radiación solar en la ciudad es en un periodo comprendido entre las 11:00 y las 16:00 h.

5.2.12 Reactor fotocatalítico UBE piloto

Uno de los reactores que mejor se ha adaptado a las necesidades de degradación de la materia orgánica presente en las aguas residuales es el reactor UBE de patente japonesa, que utiliza en su estructura un material fotocatalítico ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) y aplica radiación UV-C por lámpara, logrando resultados positivos en cortos tiempos de reacción (Pantoja-Espinoza y col., 2015; Núñez-Núñez y col., 2018; Cruz, 2019; González-Burciaga y col., 2020).

El reactor fotocatalítico piloto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ utilizado, situado en la Universidad de Salamanca, España, se muestra en la figura 13. Se trata de un reactor de flujo de pistón vertical (UBE Industries, Japón), y la configuración del sistema permite trabajar en condiciones batch. El cuerpo del reactor es de acero inoxidable. Utiliza la radiación UV proporcionada por una lámpara de mercurio de baja presión Philips T5 de 40 W que se inserta en el centro del reactor. La lámpara emite 15 W de radiación ultravioleta con una longitud de onda máxima de 254 nm, y está protegida por un tubo de cuarzo para evitar que entre en contacto directo con la muestra. El tubo de cuarzo con la lámpara ocupa el centro del reactor, por lo que la radiación incide en la superficie interna pulida del reactor y se refleja en la muestra (Pantoja-Espinoza y col., 2015).

Además del reactor propiamente dicho, el sistema consta de un tanque de reserva con capacidad para 200 L, desde el que se recircula la solución mediante una bomba de 1 CV para pasar después por un rotámetro y un filtro de sólidos con un tamiz de 50 micras (figura 14c).

El catalizador de TiO_2 se apoya en una malla de fibra de SiO_2 (figura 14a) colocada en cuatro conos de acero inoxidable colocados longitudinalmente (figura 14b). El reactor dispone de un sistema de refrigeración por el que se recircula agua para evitar el calentamiento de la muestra.



Figura 13. Sistema del reactor fotocatalítico piloto UBE.

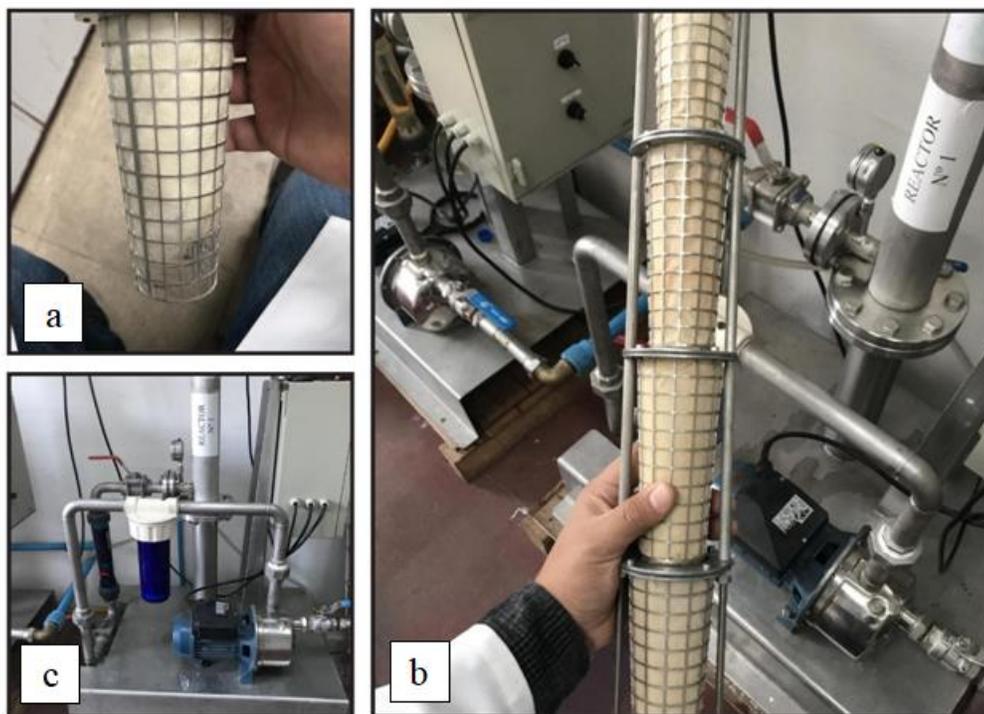


Figura 14. (a) Malla de fibra de SiO_2 que soporta el TiO_2 . (b) Conos de acero inoxidable donde se sujeta la malla de fibra de SiO_2 que soporta el fotocatalizador de TiO_2 . (c) Bomba, rotámetro y filtro de sólidos.

En este tipo de reactor se pueden llevar a cabo los procesos de fotólisis y fotocátalisis, la diferencia entre estos procesos radica en el uso de los conos de fotocatalizador, que se introducen en el reactor entre la pared y la lámpara UV, y se utilizan en los procesos de fotocátalisis, pero no en la fotólisis.

5.2.13 Degradación de CMT en el reactor UBE (Descripción y diseño experimental)

Los procesos de fotocátalisis y fotólisis se llevaron a cabo bajo tres niveles de pH (3,5, 7,2 y 9,5), para comprobar el efecto del pH en la degradación del contaminante, y para determinar si las atracciones electrostáticas entre el contaminante y el TiO_2 juegan un papel importante en la degradación fotocatalítica del contaminante. El pH inicial de la solución se ajustó al pH estudiado añadiendo soluciones de NaOH y HNO_3

Además, para comprobar el efecto de la adición de agente oxidante, se probaron dos dosis de peróxido de hidrógeno (30% en solución acuosa): 0 y 1 mM de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ de muestra, añadidos a la solución a tratar con el pH ajustado a la magnitud necesaria.

Cada experimento duró 120 minutos, con un flujo de recirculación de 1000 L/h y 50 L de volumen de muestra de CMT acuoso con una concentración inicial de 20 mg/L. Después de ajustar el pH y agregar 1 mM de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ en los experimentos que lo requerían, la solución de CMT comenzó a circular en el sistema del reactor y se tomó la muestra inicial, luego se encendió la lámpara UV y se comenzó a medir el tiempo de experimentación. Se tomaron muestras a los 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90 y 120 min.

Además, se realizó un conjunto de experimentos en las tres magnitudes de pH probadas en ausencia de radiación para descartar que la adición de peróxido fuera el único factor que contribuyera a la degradación del contaminante.

La degradación del colorante se midió en términos de absorbancia en un espectrofotómetro Beckman DU520, a una longitud de onda de 670 nm (Chaparro et al., 2014).

El diseño experimental para el estudio consideró dos procesos: fotólisis y fotocátalisis; tres magnitudes de pH 3,5, 7,2 y 9,5; y dos dosis de H₂O₂ 0 y 1 mMol/L. Para realizar la investigación se seleccionó un diseño factorial 2*3*2 con una variable y 10 medidas repetidas.

5.2.14 Estimación del gasto Energético Eléctrico por orden (E_{EO})

Dado que la degradación del CMT en el reactor piloto mediante reacciones fotolíticas y fotocatalíticas heterogéneas es intensiva en energía eléctrica, y la energía eléctrica representa una fracción importante de los costes de operación, la energía eléctrica por orden (E_{EO}, por sus siglas en inglés) se determinó en kWh/m³/orden, según Bolton y col. (2009), considerando una baja concentración de contaminante en el agua (20 mg/L), cinética de reacción de primer orden y generación in situ de oxidante químico altamente potente (OH•), para reacciones fotolíticas (UV/H₂O₂) y fotocatalíticas heterogéneas (UV/TiO₂/H₂O₂), en un tiempo de reacción de 120 min a temperatura constante (25 °C), en diferentes magnitudes de pH y con una configuración del sistema en operación batch.

Los valores de E_{EO} (unidades habituales, kWh/m³/orden) pueden calcularse para el funcionamiento batch mediante la ecuación (29) (Bolton y col. 2009):

$$E_{EO} = Pt1000/Vg(C_i/C_f) \quad (29)$$

donde P es la potencia nominal (kW) del sistema, V es el volumen (L) de agua tratada en el tiempo t (h), C_i y C_f son las concentraciones inicial y final de CMT, respectivamente.

La energía eléctrica necesaria para eliminar una determinada cantidad de sustrato es directamente proporcional a la potencia eléctrica (P_{el}) de la lámpara utilizada e

inversamente proporcional al volumen de agua tratado y a la constante de velocidad global (K') observada del proceso.

En las reacciones cinéticas de primer orden, $\lg(C_i/C_f) = 0,4343k't$, donde t (min) es el tiempo de reacción en el reactor y K' es la constante de velocidad de primer orden (min^{-1}), en el caso de los reactores discontinuos (Bolton y col. 2009), la ecuación (29) se convierte en la ecuación (30):

$$E_{EO} = 38.4P/VK' \quad (30)$$

donde V es el volumen del reactor (L).

Este concepto, "energía eléctrica por orden" (E_{EO}) para su uso en el régimen cinético de primer orden de los POA, fue aceptado por la IUPAC como informe técnico (Behnajady y Modirshahla, 2006).

Según Bolton y col. (2009), hay otros factores asociados al coste del tratamiento del agua, aparte del consumo de energía (productos químicos, funcionamiento/mantenimiento, capital, etc.), que entran en un análisis completo; sin embargo, la estimación de la E_{EO} cumple la base objetiva de comparación.

5.2.15 Espectroscopía RAMAN para los contaminantes CMT y LVN

La espectroscopía Raman es una técnica analítica de carácter cualitativo (la mayoría de las veces) basada en una dispersión inelástica de la luz excluyendo la dispersión de Rayleigh. La muestra al ser incidida por un haz de luz (láser), se ven afectados los niveles energéticos vibracionales de sus respectivos enlaces moleculares. Esto genera lo que se conoce como efecto Raman, el cual puede derivarse en Stokes (si el cambio es positivo) o Anti-Stokes (si es negativo) y depende del cambio de la frecuencia de la fuente. Los Anti-Stokes son los que realmente representan una señal Raman debido

a que la intensidad es muy pequeña. Existe una característica de los enlaces moleculares que define si es posible obtener una señal Raman o no, esta es conocida como polarizabilidad, que podría definirse como la capacidad que tienen los diferentes enlaces para generar un momento dipolar. Si esta característica se ve perturbada debido a la fuente luminosa entonces existirá una señal Raman (Smith y Dent, 2005).

El proceso de análisis que ocurre dentro de un equipo de espectroscopía Raman, acoplado a un microscopio, inicia cuando el láser con una longitud de onda específica incide en una muestra enfocada con el microscopio lo que genera la dispersión de la luz, la cual es recolectada por el mismo microscopio para luego pasar a través de una serie de filtros que evitan el paso de la dispersión de Rayleigh. La luz resultante sigue su trayecto a través de una abertura (slit) para luego llegar a las rejillas, las cuales dividen la luz en diferentes longitudes de onda para luego ser retenida por el detector donde “se organizan” todos los fotones correspondientes a sus longitudes de onda (Aragón-Medina, 2020).

Para el análisis de los contaminantes CMT y LVN, se utilizó un microscopio Raman Confocal (XpLoRA PLUS, Horiba), dicho equipo posee las siguientes especificaciones:

- Láseres con diferente longitud de onda (532, 638 y 785nm)
- Manejo de la intensidad de láser (0.1, 1, 10, 25, 50 y 100%)
- Objetivos para el microscopio (10X y 100X)

Mientras que las condiciones del análisis de los compuestos fueron:

- Laser 532 nm
- Intensidad 100%
- Objetivo 100X
- Tiempo de análisis 10 s
- 5 repeticiones (de manera automática)
- Rejilla 600 gr/mm
- Slit 100 μm
- Hole 500 μm

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Radiación solar

Se realizó un cálculo promedio para la radiación solar (figura 15) que recibe la ciudad de Durango en $W/m^2/h$ en los meses efectivos de trabajo para llevar a cabo los experimentos de degradación de los reactivos CMT y LVN.

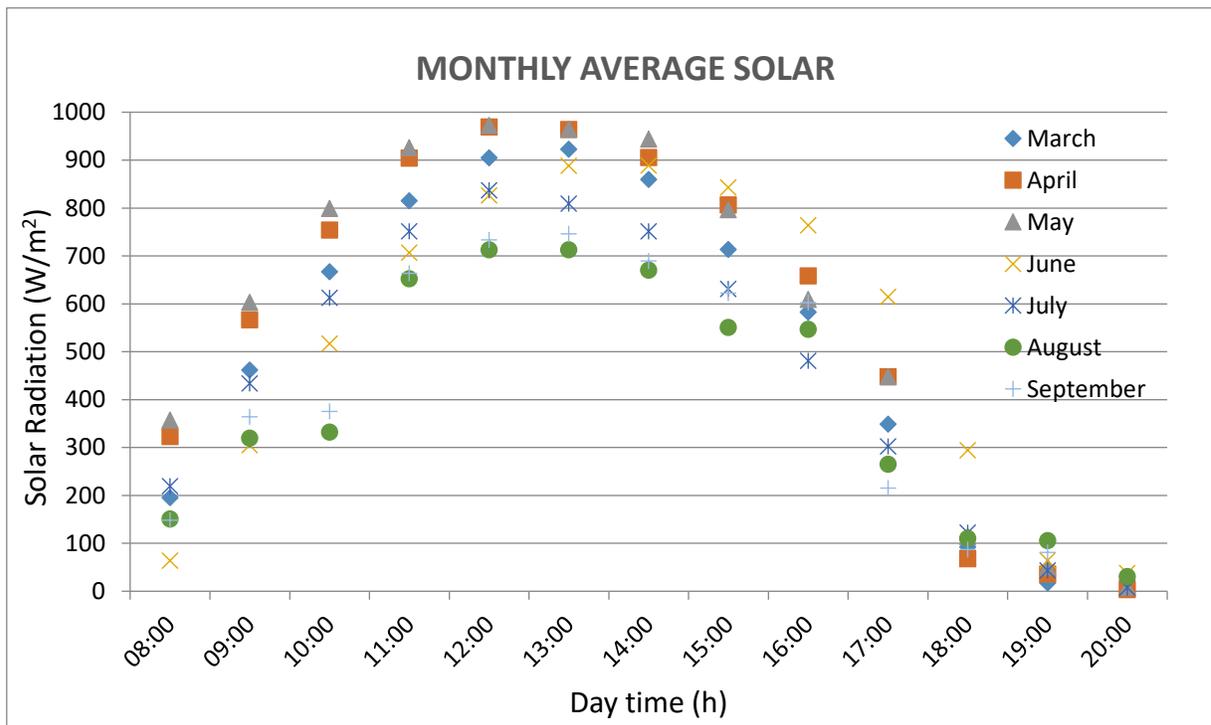


Figura 15. Radiación solar promedio mensual para Durango.

Como se indicó en la sección anterior, los datos obtenidos para poder realizar el análisis de la radiación solar promedio para Durango se obtuvieron a través del sistema de monitoreo meteorológico y calidad del aire de la SRNyMA del estado de Durango. Los experimentos fueron desarrollados en su mayoría en los meses comprendidos entre marzo y septiembre de los años 2020 y 2021. Las horas con más incidencia de radiación solar se comprenden en un horario de entre las 11:30 y las 16:00 h en todos

los casos. Como se puede observar en la figura anterior, en el año 2021, la radiación promedio más alta se alcanzó en el mes de abril con $972.44 \text{ W/m}^2/\text{h}$ en un horario de 12:00; el valor más bajo obtenido fue para el mes de agosto ($712.55 \text{ W/m}^2/\text{h}$). Por otro lado, los valores alcanzados para el año 2020 fueron bastante similares, en donde el valor máximo fue de $968.59 \text{ W/m}^2/\text{h}$ para el mes de mayo, mientras que el más bajo registrado fue en el mes de julio con $808.84 \text{ W/m}^2/\text{h}$.

Es de importancia remarcar que el valor promedio calculado no indica la radiación real con la que se desarrollaron los experimentos ya que, en la mayoría de los casos, la radiación que registró fue superior a los 890 W/m^2 .

6.2 Análisis estructurales de los fotocatalizadores

Los patrones de DRX para los catalizadores de TiO_2 Sigma-Aldrich, Aeroxide P25 y Fermont, se muestran en las figuras 16, 17 y 18, respectivamente. Los puntos rojos muestran los datos experimentales, la línea negra corresponde al patrón calculado según el método de Le Bail y col. (1988), y en azul la diferencia entre los dos patrones. Las barras verticales en verde corresponden a las posiciones de Bragg de la fase anatasa (archivo JCPDS 00-021-1272 de la base de datos ICDD) (McMurdie y col., 1969), presente en los tres fotocatalizadores, mientras que las barras verticales rojas corresponden a TiO_2 (Rutilo) JCPDS 01-070-7347 (Ballirano y Caminiti, 2001), presente en la muestra de Aeroxide P25 y Sigma-Aldrich.

Para identificar las fases cristalinas presentes en el patrón de DRX de la muestra bajo análisis, se realizó una comparación con la base de datos PDF-2 2020 del International Center for Diffraction Data. La presencia de esas fases fue confirmada realizando un ajuste de perfil al patrón de difracción por el método de Le Bail y col. (1988), en el programa FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1990).

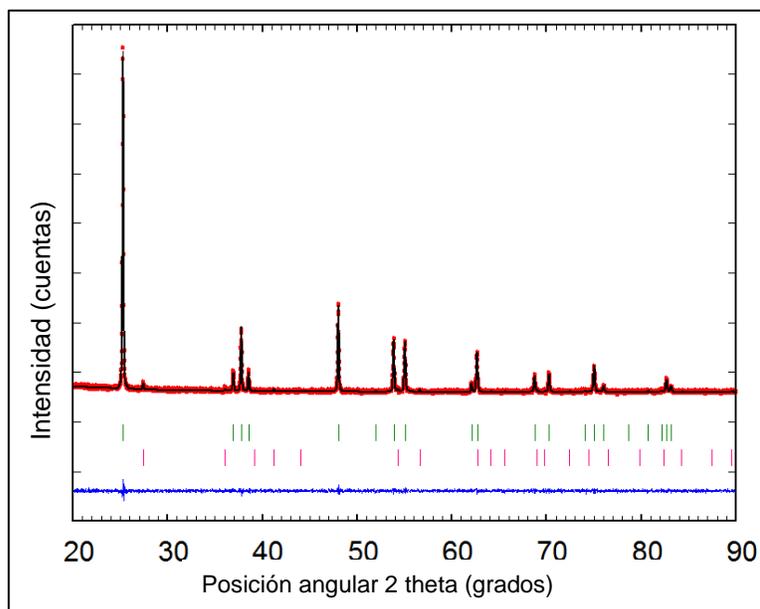


Figura 16. Patrón de DRX refinado por el método Le Bail y col. (1988) para la muestra TiO₂ Sigma-Aldrich.

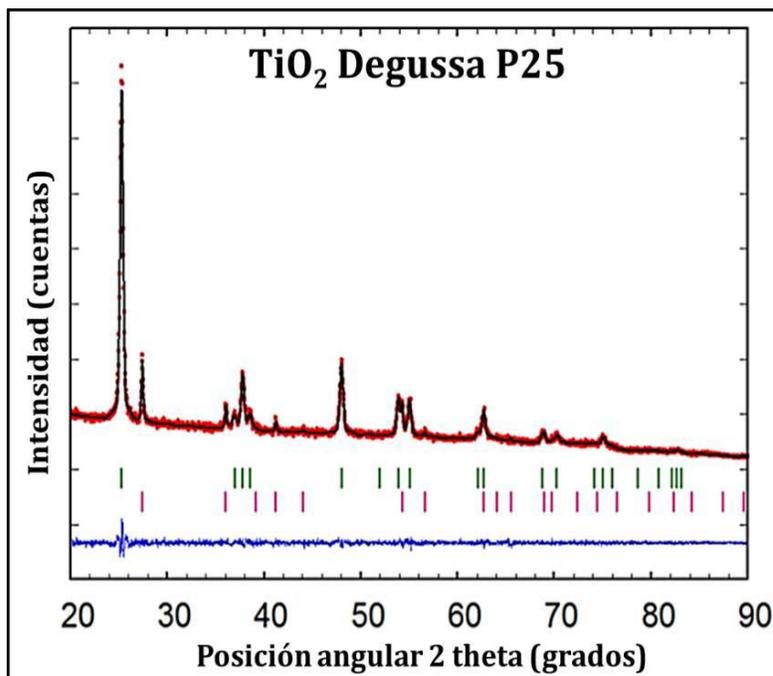


Figura 17. Patrón DRX para la muestra de TiO₂ P25.

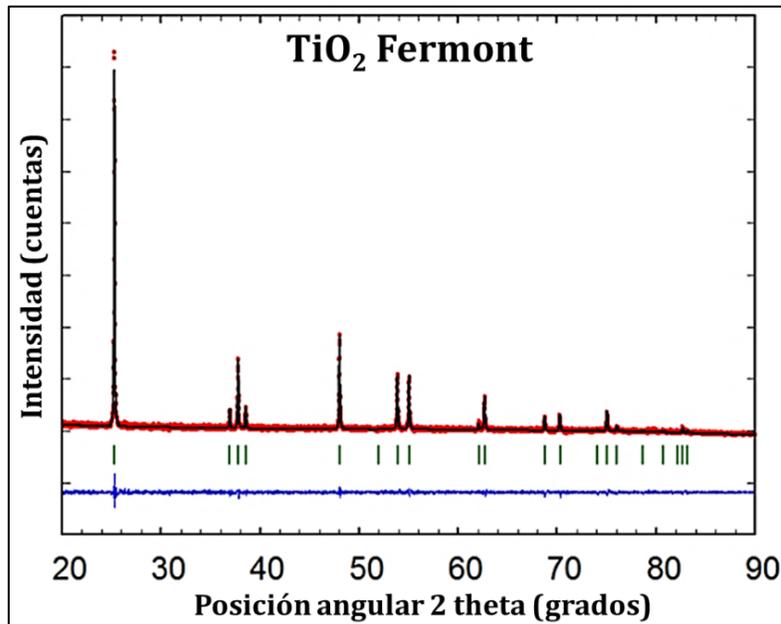


Figura 18. Patrón de DRX para la muestra de TiO₂ Fermont.

Una de las herramientas más robustas para el tratamiento del ancho de los máximos de difracción es la aproximación de amplitud integral aplicada al método de Warren-Averbach (1990). Mediante este método es posible estudiar el tamaño y la forma de cristalita promedio, así como también las tensiones debidas a los defectos estructurales.

Utilizando el método de Warren-Averbach (1990) implementado en el programa FullProf (versión abril-2018, Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS, Gif-sur-Yvette, Francia), se calcularon el tamaño, la forma y la tensión de cristalita promedio para la muestra bajo estudio. Los resultados de los cálculos efectuados arrojaron que la muestra presentaba forma de cristalita promedio esférica. Así mismo, los cálculos arrojaron que la muestra estaba libre de tensiones. Los detalles microestructurales encontrados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades cristalográficas de los fotocatalizadores de TiO₂ mediante DRX

Muestra	Fase cristalina	Grupo espacial	% de fases	Tamaño de cristalita (nm)	Forma de cristalita
TiO ₂ Sigma- Aldrich	Tetragonal (Anatasa)	I4 ₁ /amd [141]	96.81	58.6	Esférica
	Tetragonal (Rutilo)	P4 ₂ /mnm [136]	3.19	*	*
TiO ₂ Aeroxide P25	Tetragonal (Anatasa)	I4 ₁ /amd [141]	85.27	20.97	Esférica
	Tetragonal (Rutilo)	P4 ₂ /mnm [136]	14.73	33.96	Esférica
TiO ₂ Fermont	Tetragonal (anatasa)	I4 ₁ /amd [141]	100	80.71	Esférica

* Dado que la fase cristalina de Rutilo se encontró en forma minoritaria en el patrón de DRX (solo 3.19 %), no fue posible calcular ni el tamaño ni la forma de cristalita promedio para esta fase.

Los espectros de absorbancia obtenidos de los fotocatalizadores mediante espectrofotometría UV-Vis con esfera de integración, fueron tratados por el método Kubelka-Munk modificado, obteniendo la representación gráfica $[F(R)\hbar\nu]^2$ contra $\hbar\nu$ donde, permite la determinación de la magnitud de la apertura de la banda de energía semiconductor o band-gap necesaria para producir el salto energético que promueve la formación de los radicales •OH necesarios para fotocátalisis (Velasco-Arias, 2013). Los resultados se observan en la siguiente tabla:

Tabla 6. Valores del Band-Gap (eV) necesario para las diferentes muestras de TiO₂.

Fotocatalizador	Band-Gap (eV)
TiO ₂ Sigma-Aldrich	3.33
TiO ₂ Aeroxide P25	3.3
TiO ₂ Fermont	3.23

6.3 Degradación de CMT por fotólisis solar

La degradación del contaminante CMT por fotólisis solar se dio en un rango desde 3.27% hasta 68.68% luego de 60 min de reacción y sin dosis de H_2O_2 . De las tres magnitudes de pH evaluadas, el pH ácido arrojó los mejores resultados (Figura 19). En realidad, a pH más alto, la degradación fue menor.

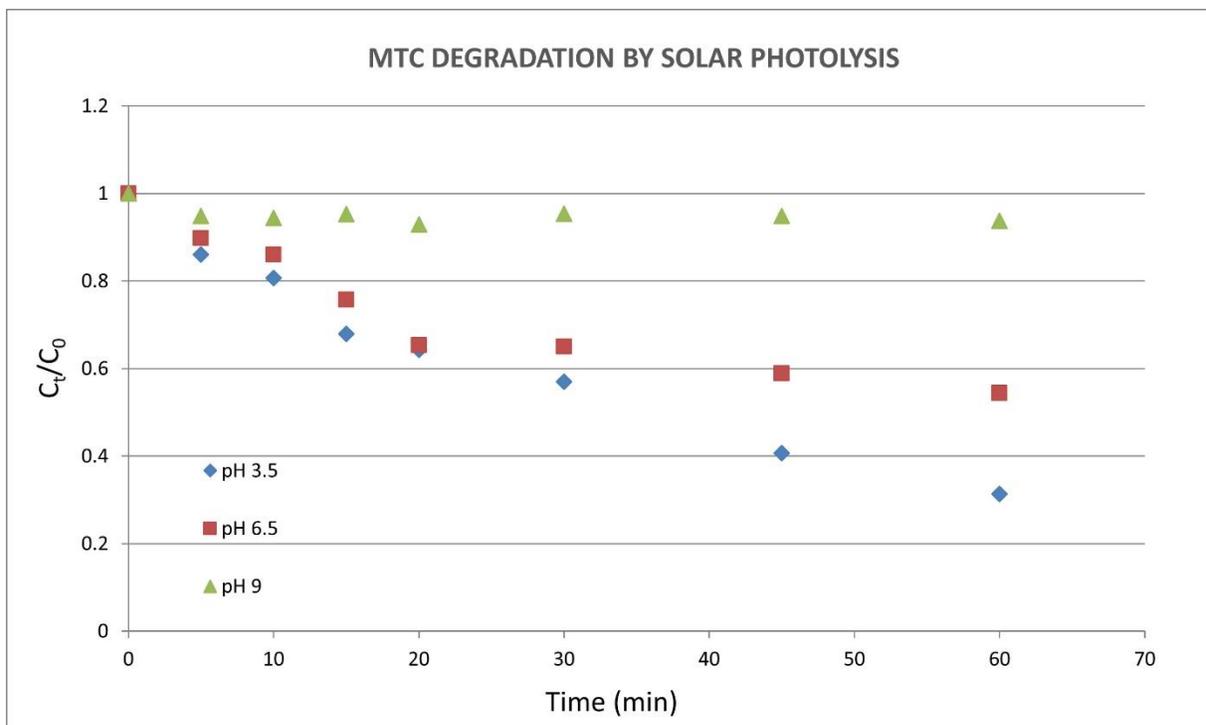


Figura 19. Degradación de CMT por fotólisis solar a diferentes pH (3.5, 6.5 y 9) sin adición de H_2O_2 .

La Figura 3 muestra la variación de concentración (mg/L) en cada momento para la degradación de CMT en solución acuosa al ser tratado por fotólisis en un reactor fotocatalítico solar, sin fotocatalizador, a diferente pH y sin adición de H_2O_2 . Se logró una degradación de 68.68% bajo pH ácido, siendo la mayor degradación alcanzada en esta serie experimental.

Cuando se realizan experimentos de fotodegradación utilizando una lámpara UV-C como fuente de radiación, la adición de H_2O_2 mejora los resultados, dada la formación de radicales OH tras la ruptura del peróxido (Zaruma-Arias y col., 2021); en este caso,

como los experimentos se realizaron con radiación solar, la adición de H_2O_2 en realidad dificulta la degradación del CMT.

Dado que la adición de H_2O_2 en los experimentos de control no muestra degradación, pero en los experimentos en presencia de radiación, en realidad dificulta la degradación, se considera una indicación de la competencia para la radiación entre el CMT y moléculas de peróxido.

Zhou y col. (2015) degradaron sólo el 13% bajo pH 7, cuando la radiación solar se aplicó a una solución de CMT con una concentración de 400 mg/L. Para un pH casi neutro, la degradación en este estudio alcanzó el 45%; sin embargo, la comparación es difícil, ya que la concentración inicial aquí considerada es menor (30 mg/L).

Djellabi y col. (2017) informaron en su estudio de una baja degradación del CMT, que alcanzó el 9% tras 5 h de experimentos, en condiciones de pH ácido (2,7) y 102 M de H_2O_2 , pero con intensidad de radiación solar por debajo de la reportada en este estudio.

En un pH casi neutro (6,5), se obtuvo una degradación máxima del 45% de CMT sin adición de agente oxidante, del 41,22% con 0,5 mM, y del 39,43% cuando se añadió 1 mM. Estos resultados se aproximan a los reportados por Benhabiles y col., (2016), donde sus experimentos de fotólisis alcanzaron un 35% de degradación del contaminante, en condiciones similares de pH, sin adición de H_2O_2 , y una irradiación solar superior a $650 W/m^2$.

Por el contrario, en condiciones de pH básico, el mejor porcentaje de degradación de CMT se obtuvo cuando se añadió 0,5 mM de H_2O_2 , alcanzando el 36,53%, pero sin la adición y dosis de 1 mM, presentando un 6,28% y un 3,27%, en ese orden.

6.4 Degradación de CMT por fotocátalisis heterogénea solar

Los experimentos realizados en presencia de fotocatalizador siempre fueron mejores que los de fotólisis. La mayor degradación de CMT, del diseño experimental, se alcanzó en un experimento de fotocátalisis, sin adición de H_2O_2 y en pH ácido. En estos

experimentos, como los realizados con fotólisis, la adición de H_2O_2 dificulta la degradación, pero solo para pH ácido y básico. A pH neutro, la adición de 0,5 mM/L de peróxido mejora ligeramente la degradación.

Los resultados de la degradación de CMT por fotocatalisis solar heterogénea sin adición de H_2O_2 en tres magnitudes de pH diferentes se muestran en la Figura 20. Como puede observarse, la mejor degradación se logró en pH ácido (86,68 %), seguida de pH cercano a neutro (63,7%) y pH básico (57,1%). Chaudhari y col. (2018) reportaron un máximo de 65% de degradación de CMT con TiO_2 como fotocatalizador en 2 h de reacción y condiciones similares de pH e irradiación solar.

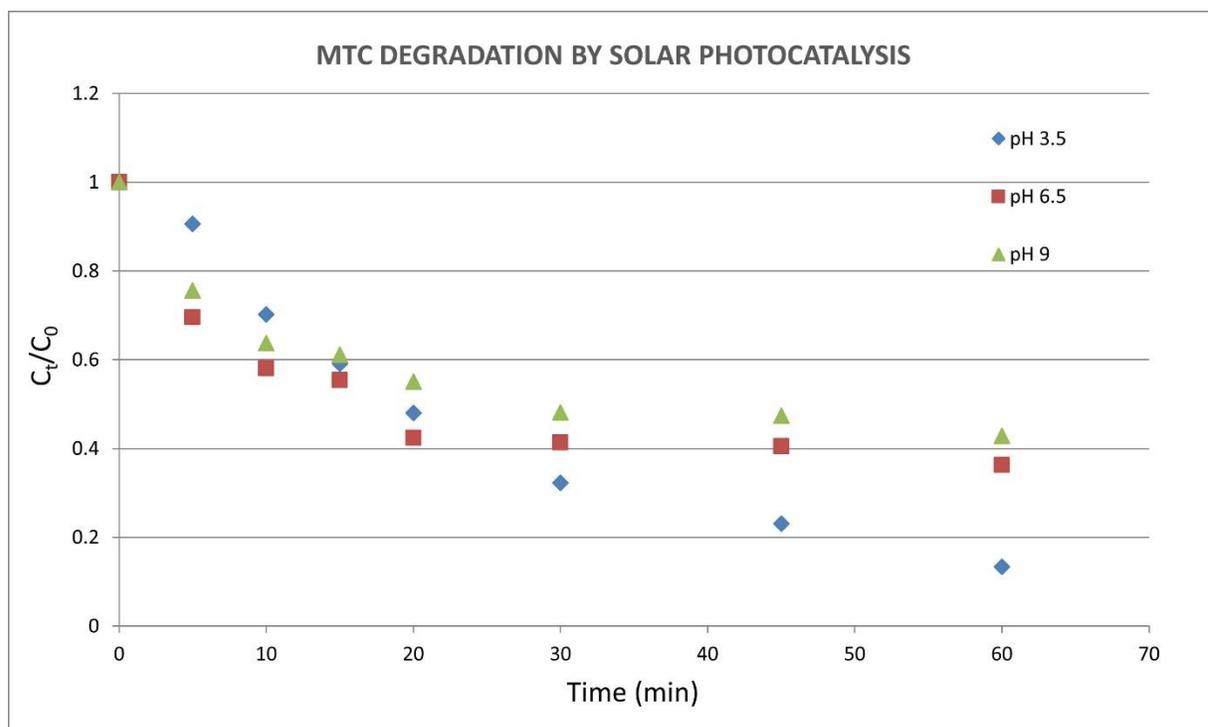


Figura 20. Degradación de CMT por fotocatalisis heterogénea solar a diferentes pH (3.5, 6.5 y 9) sin adición de H_2O_2 .

Por otro lado, en condiciones de pH neutro, la mejor degradación (69,44%) se obtuvo cuando se añadió 0,5 mM de H_2O_2 , pero como se puede ver, este resultado es inferior al encontrado en condiciones de pH ácido. Mientras tanto, cuando el CMT se trató en condiciones de pH básico, se obtuvo una degradación del 18,74% con la adición de 1

mM de H₂O₂, 38,43% cuando se añadió 0,5 mM, y 57,17% sin dosificación de agente oxidante.

En 2016, Benhabiles y col., informaron de una degradación del 98% del CMT tras 120 min de reacción en pH=11, pero, como puede verse, nuestros resultados arrojan una conclusión diferente: los resultados más bajos resultados de degradación de CMT se obtuvieron en pH básico. De acuerdo con lo informado por reportado por Zaruma-Arias y col. (2021), se pudo observar que, a mayor pH, existe una saturación y coloración del catalizador impregnado en la placa de vidrio, lo que es una explicación para los bajos resultados de degradación bajo pH básico.

6.5 Análisis Cinético para CMT

Las constantes cinéticas, para fotólisis (K_{fit}) y fotocatalisis (K_{ftc}), así como la vida media ($T_{1/2}$) se calcularon para experimentos realizados con la adición de H₂O₂ y en ausencia de este agente oxidante. Los datos cinéticos se presentan en la Tabla 7, considerando la reacción de primer orden para la fotólisis y fotocatalisis tras 60 minutos de experimentación, bajo los tres valores de pH probados.

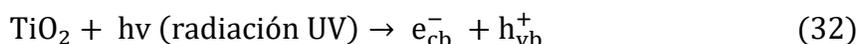
Tabla 7. Porcentaje de degradación del CMT y parámetros cinéticos calculados para los procesos fotolítico y fotocatalítico bajo tres diferentes pH (3.5, 6.5, y 9) y dosis de H₂O₂ (sin dosis, 0.5, y 1 mM/L).

pH	Fotólisis					Fotocatalisis			
	H ₂ O ₂ (mM/L)	K_{fit} (min ⁻¹)	Error	$T_{1/2}$ (min)	Degradación (%)	K_{ftc} (min ⁻¹)	Error	$T_{1/2}$ (min)	Degradación (%)
3.5	0	0.0199	0.000538	34.90	68.68	0.0340	0.000704	20.37	86.68
	0.5	0.0151	0.001216	45.76	56.14	0.0255	0.002014	27.18	75.22
	1	0.0143	0.000867	48.42	56.26	0.0276	0.002333	25.15	76.26
6.5	0	0.0121	0.001125	57.36	45.56	0.0222	0.003326	31.26	63.73
	0.5	0.0113	0.001537	61.24	41.22	0.0225	0.001575	30.80	69.44
	1	0.0103	0.001493	67.55	39.43	0.0153	0.001542	45.35	53.77
9	0	0.0015	0.000379	470.20	6.28	0.0181	0.002466	38.30	57.17
	0.5	0.0093	0.001157	74.16	36.53	0.0093	0.001146	74.18	38.43
	1	0.0012	0.000359	599.80	3.27	0.0043	0.000504	160.71	18.74

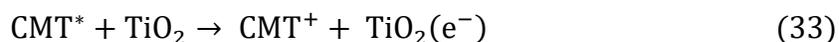
La obstaculización de las reacciones de degradación podría estar causada por una adición de H₂O₂ en una dosis demasiado alta. Según Wang y Xu (2012), la adición de

H₂O₂ aumenta la degradación hasta cierto punto, pero cuando la presencia de peróxido es demasiado alta, inhibe la degradación fotolítica de los compuestos orgánicos.

Es bien sabido que el CMT se fotosensibiliza bajo iluminación de luz visible, en un proceso en el que se excita la molécula en lugar del fotocatalizador, como se muestra en la ecuación 31 (Wang y Xu, 2012). En los experimentos de fotólisis, la degradación depende de la fotosensibilización de la CMT mientras que en la fotocatalisis tiene lugar una combinación de ambos procesos: la radiación excita ambas moléculas, la porción UV de la radiación solar excita al TiO₂, mientras que la porción visible excita la CMT directamente, por lo que se utiliza el espectro total de la radiación solar, como se muestra en la ecuación 32.



El CMT excitado también puede reaccionar con el TiO₂ en procesos fotocatalíticos, ecuación (33):



Teniendo en cuenta esto, se esperaba una mejor degradación en los experimentos de catálisis en caliente, ya que tienen lugar ambas vías de degradación del CMT, y una mayor parte del espectro de radiación solar es útil para la degradación.

Zaruma y col. (2021) reportaron en su estudio que, utilizando la lámpara UV-C como fuente de radiación y bajo un pH de 3.5, se alcanzaron mejores resultados en ausencia en el fotocatalizador, y explicaron sus resultados como producto de la interacción H₂O₂/UV-C, dado que el H₂O₂, al ser irradiado con radiación UV-C, produce radicales •OH (Cubillas y col., 2012). Como este estudio informa de los resultados de los procesos solares, ninguna radiación UV-C alcanzó las moléculas de H₂O₂,

descartando esta vía de degradación, y explicando así que la adición de H_2O_2 no mejoró los resultados.

En el pasado, se ha informado de que las interacciones electrostáticas entre el fotocatalizador y el contaminante desempeñan un papel en los experimentos de fotocátalisis (Núñez-Núñez y col., 2018); como el CMT es una molécula catiónica (Houas y col., 2001, Núñez y col., 2015), se esperaban mejores resultados de los experimentos de fotocátalisis con pH básico cuando el TiO_2 está cargado negativamente (Calzada y col., 2019; Schneider y col., 2019; Harris y col., 2020). En cambio, dicha atracción electrostática parece ser perjudicial para la degradación, dada una posible saturación de color por parte del fotocatalizador ya que, según Houas y col. (2001), la adsorción de CMT sobre TiO_2 aumenta a medida que se incrementa el pH. Sin embargo, de nuevo, en los experimentos de fotocátalisis de control, la degradación del CMT nunca fue superior al 10%, por lo que se descartó la adsorción de CMT en el fotocatalizador como mecanismo de la degradación que se muestra en la Tabla 7.

6.6 Análisis estadístico de los resultados de CMT

La prueba estadística t-Student, que se utilizó para comparar las constantes de velocidad de reacción de ambos experimentos de fotólisis y fotocátalisis, mostró que en casi todos los casos de pH y la adición de H_2O_2 , las tasas son diferentes entre sí ($p < 0,05$), pero no las obtenidas bajo pH 9 y con 0.5 mM/L de adición del agente oxidante. Estos resultados coinciden con los porcentajes de degradación reportados en la Tabla 7; en estas condiciones, los porcentajes de degradación alcanzados para la fotólisis y la fotocátalisis son muy cercanos (36,53% y 38,43%, respectivamente). El análisis de Student-t permitió asegurar que ambos procesos cuando se comparan en las mismas condiciones arrojan resultados estadísticamente diferentes.

El análisis ANCOVA, en el que la degradación del CMT fue la variable de respuesta, mostró diferencias significativas ($p < 0.05$) para todas las muestras con respecto al proceso (fotólisis y fotocátalisis; figura 21) y el nivel de pH (ácido, neutro y básico;

figura 22). Para el factor H₂O₂ (0, 0.5 y 1 mM/L; figura 23), se encontraron diferencias significativas en los tiempos de 10, 20, 30 y 60 min.

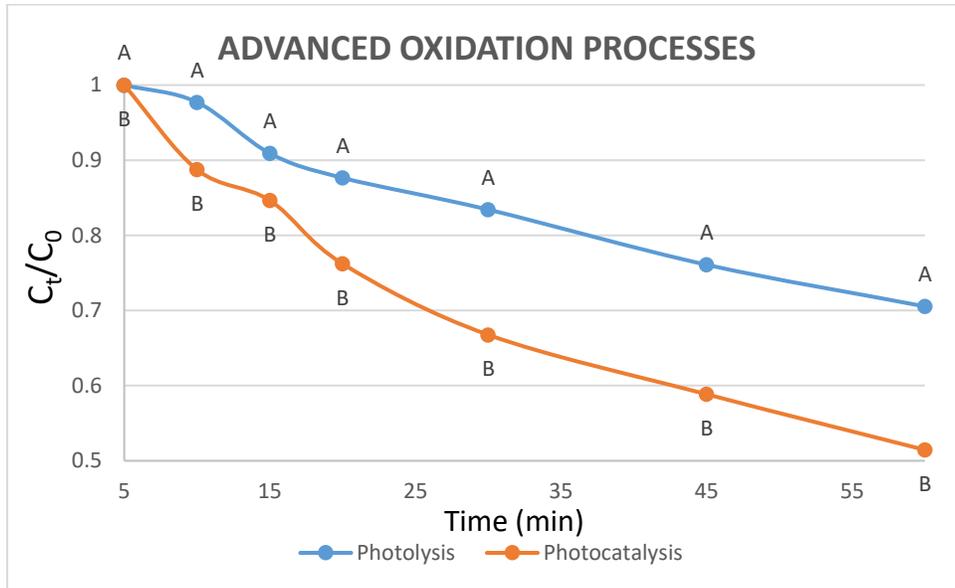


Figura 21. Comparación de las medias de concentración de CMT en cada tiempo de muestreo para los procesos fotólisis y fotocatalisis.

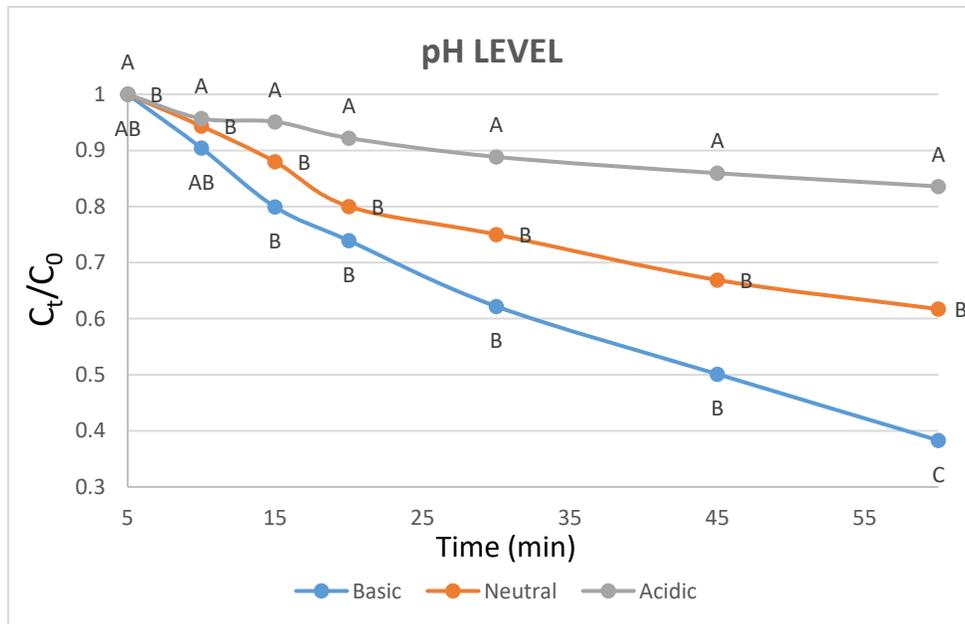


Figura 22. Comparación de las medias de concentración de CMT en cada tiempo de muestreo para el pH inicial: 3.5, 6.5 y 9.

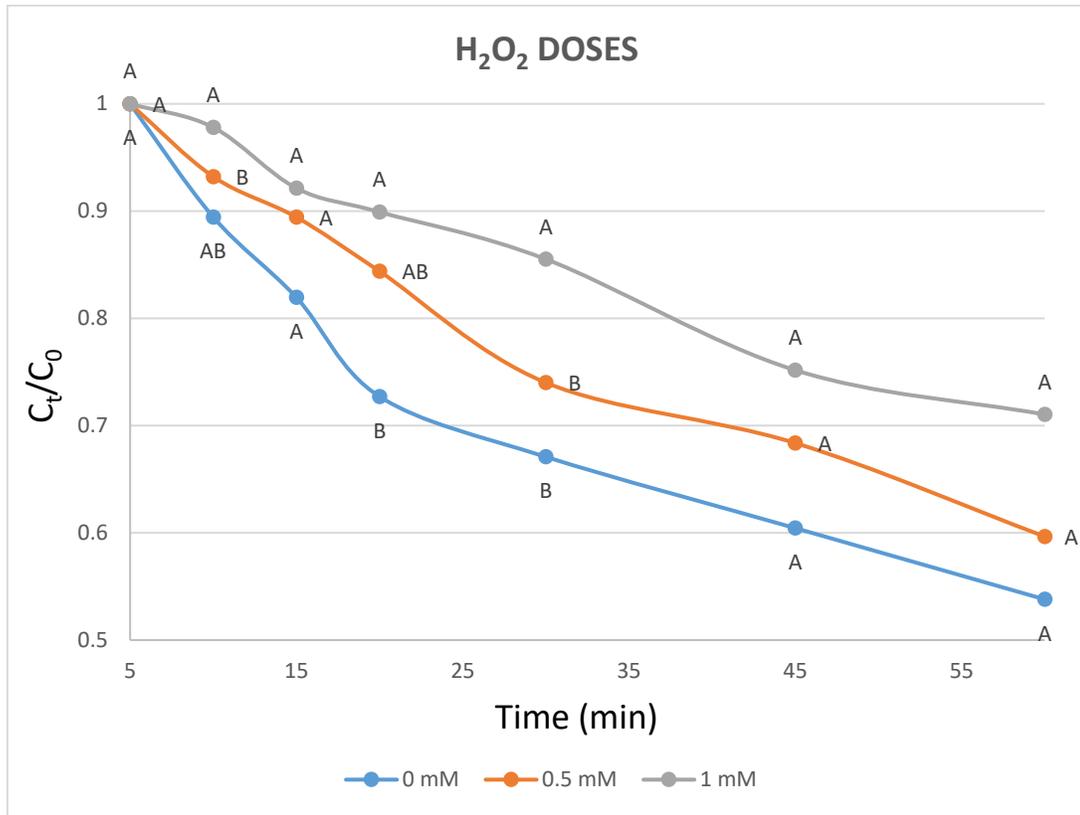


Figura 23. Comparación de las medias de concentración de CMT en cada tiempo de muestreo para las dosis de H_2O_2 .

Las diferentes letras mayúsculas (A, B, C) dentro de las figuras indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) en el valor medio de concentración de CMT para cada tiempo de muestreo (eje horizontal).

En los experimentos, se comprobó que la degradación del CMT depende del proceso aplicado, la presencia de H_2O_2 y el pH de la solución.

6.7 Estimación del Área del Colector por orden (A_{co}) para CMT

Una estimación comparativa del A_{co} (m^2/m^3 -orden) para la degradación del CMT por fotólisis y fotocatalisis heterogénea se muestra en la Tabla 8, utilizando el método para sistemas impulsados por energía solar basados en una reacción de primer orden ($n = 1$), que tiene lugar en un reactor batch y una baja concentración (Bolton y col., 2009). La Tabla 8 muestra el efecto de la dosis de H_2O_2 o no sobre la estimación de A_{co} para

los procesos de fotólisis y fotocátalisis heterogénea a pH 3,5, en las mismas condiciones experimentales y al mediodía.

Tabla 8. Datos cinéticos para el contaminante CMT.

	Fotólisis	Fotocatásis	Eficiencia (ϵ)
H₂O₂ (mM/L)	A_{CO} (m²/m³ – orden)	A_{CO} (m²/m³ – orden)	
0	97	56	42.26%
0.5	137	81	40.87%
1	136	78	42.64%

Donde A_{CO} es la estimación del Área del Colector por orden (m²/m³ – orden), $\epsilon = [(A_{CO_{Ftl}} - A_{CO_{Ftc}})/(A_{CO_{Ftl}})] \times 100$ corresponde a la eficiencia comparativa para los procesos fotolíticos y fotocatalíticos heterogéneos para la degradación del CMT, basado en una reacción de primer orden ($n = 1$), que tiene lugar en un reactor discontinuo y una baja concentración (30 mg/L), en condiciones ácidas (pH 3,5), en experimentos a mediodía.

Bandala y Estrada (2007) informaron de magnitudes de A_{CO} similares a las aquí presentadas para comparar cuatro geometrías de captación solar diferentes. En todos los casos, para la aplicación a la degradación fotocatalítica del ácido oxálico, el área de captación fue de 0,75 m², donde TiO₂ fue empleado como catalizador por fotocátalisis homogénea, y la solución fue recirculada a 168 L/: concentrador cilindro-parabólico (CCP), $A_{CO} = 25$ m²/m³-orden; colector de canalización en V (CCV), $A_{CO} = 38$ m²/m³-orden; concentrador parabólico compuesto (CPC), $A_{CO} = 34$ m²/m³-orden, cuando la concentración de TiO₂ es de 0,01 g/L, y tubular plana (TP), $A_{CO} = 35$ m²/m³-orden, cuando la concentración de TiO₂ es de 0,05 g/L.

Cuanto menor sea la A_{CO} , mayor será la eficacia del proceso. En este sentido, la estimación del A_{CO} (m²/m³-orden) muestra una mejor magnitud para la degradación de CMT por fotocátalisis heterogénea solar que por fotólisis (Tabla 8), por lo que la eficiencia de la fotocátalisis es siempre mayor ($\epsilon > 40\%$) en todos los experimentos realizados en pH de 3.5, con y sin adición de H₂O₂. El mejor orden $A_{CO} = 56$ m²/m³ se obtuvo para la fotocátalisis sin H₂O₂. Estos resultados concuerdan con la cinética de

degradación del CMT reportada en la Tabla 7, confirmando la mejor eficiencia del proceso de fotocatalisis a la de la fotólisis.

6.8 Degradación de LVN por fotólisis solar

Los experimentos desarrollados por fotólisis solar para la degradación del contaminante LVN luego de 60 min y bajo un pH básico (9.5) se presentan en la figura 24. Se alcanzó una degradación del contaminante LVN máxima de 38.82% cuando se adiciona dosis de 1mM de H₂O₂; un 32% cuando la dosis es de 0.5mM y de 26.5% cuando no se agregó peróxido a la reacción.

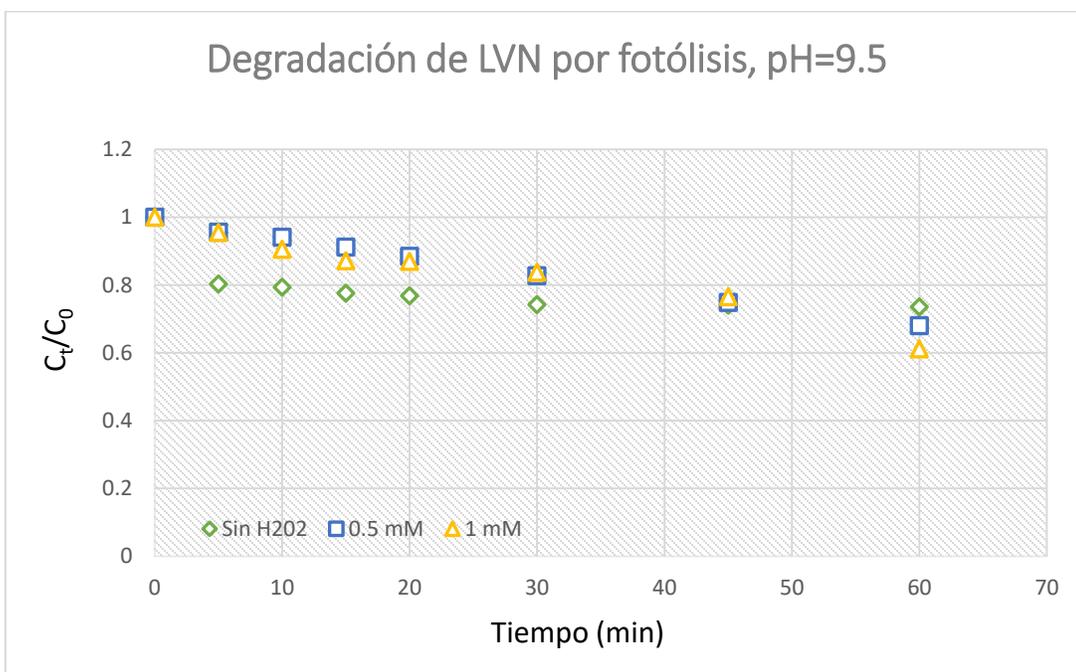


Figura 24. Degradación de LVN por fotólisis en un pH básico (9.5) con las diferentes dosis de H₂O₂.

Por otro lado, al cambiar de pH a uno ácido (3.5) se alcanzó el mayor porcentaje de degradación (44.4%) al adicionar 1mM de H₂O₂ en 60 minutos de reacción (figura 25). Asimismo, en las mismas condiciones de pH, se obtuvo un 11.3% y 37.3% cuando no se agrega dosis y al añadir 0.5mM del agente oxidante, respectivamente. Estos resultados se muestran mejores a los conseguidos en pH básico.

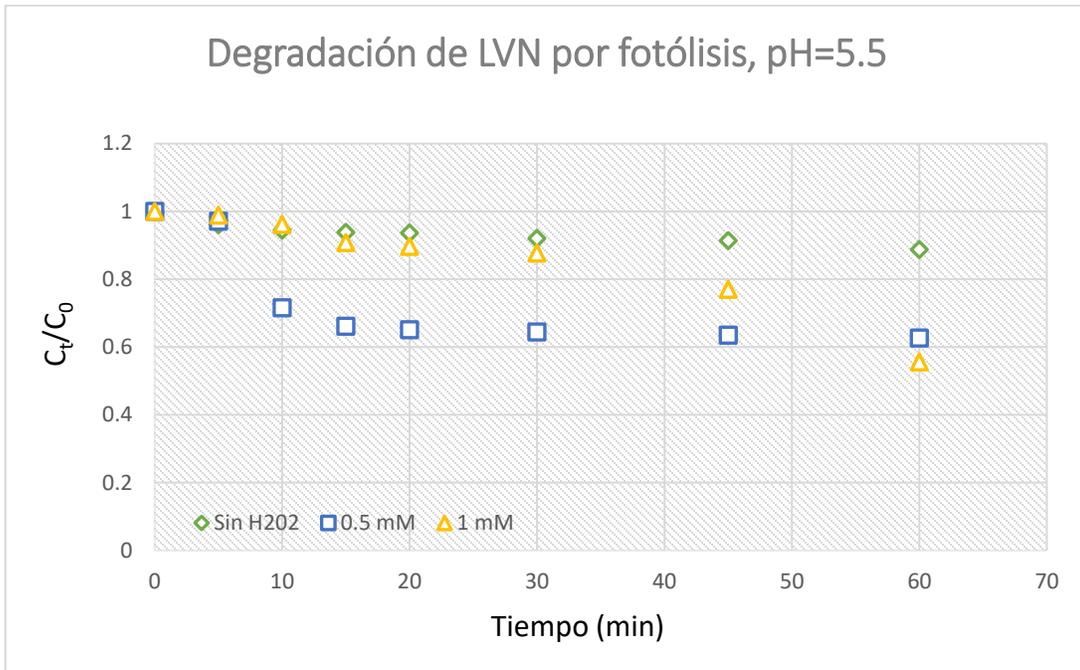


Figura 25. Degradación de LVN por fotólisis en pH básico con diferentes dosis de H₂O₂.

Estos resultados se asemejan a los reportados por Cunha y col. (2016), donde obtuvieron un rango de 0-15% de degradación de LVN por fotólisis luego de 60 min de reacción en un reactor con luz solar. Al Aani y col. (2017) reportaron una degradación de 45.46% al tratar LVN por fotólisis en un pH ácido, sin dosis de H₂O₂ y luego de 300 min (5 h) de reacción, aunque estos valores son difíciles de comparar, ya que utilizaron un reactor fotocatalítico con radiación UV-A emitida por lámpara.

6.4 Degradación de LVN por fotocatalisis heterogénea solar

El contaminante LVN al ser tratado por fotocatalisis solar con TiO₂ como catalizador, bajo pH básico (9.5), presento valores similares a los alcanzados por fotólisis. La figura 26 muestra la variación de concentración (mg/L) en cada momento para la degradación de LVN en solución acuosa al ser tratado por fotocatalisis solar, a diferentes dosis de H₂O₂.

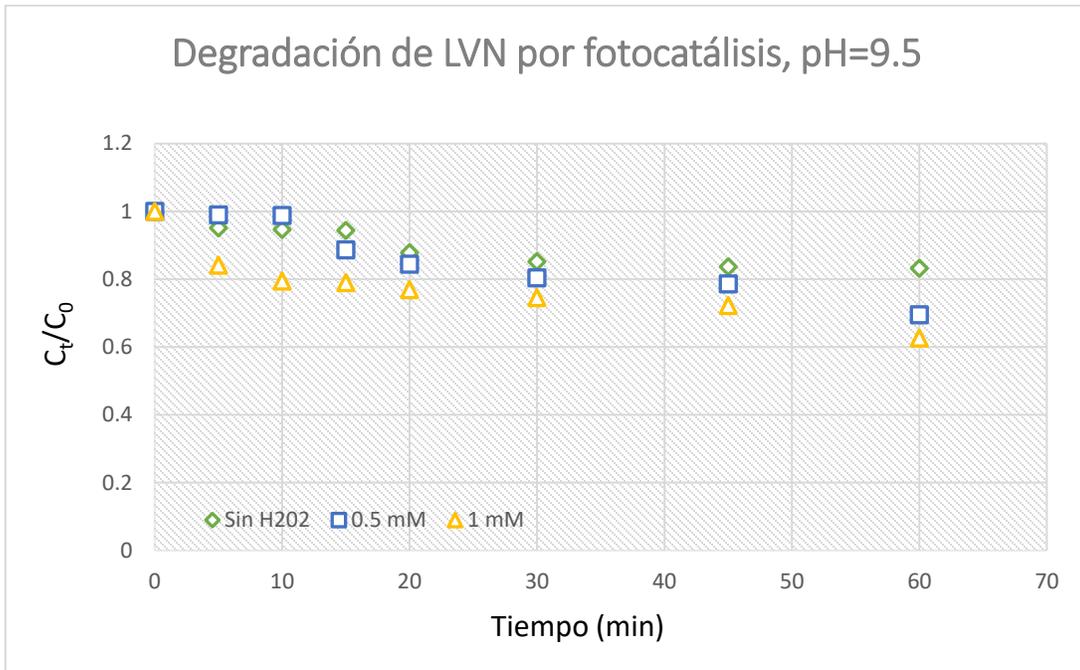


Figura 26. Degradación de LVN por fotocatalisis heterogénea en pH básico con diferentes dosis de H₂O₂.

Como se puede observar en la figura 26, el porcentaje de degradación máximo alcanzado fue de 37.3% cuando se adicionó 1 mM de peróxido, 30.5% con dosis de 0.5 mM y un 16.79% cuando no se agrega el agente oxidante. Por el lado contrario, en pH ácido (5.5), el mejor porcentaje obtenido fue de 17.75%, cuando se añadió 1mM, 8.37% y 10.91%, al agregar 0.5 mM y sin dosis de H₂O₂, respectivamente. Estos valores son inferiores a los obtenidos por fotólisis solar.

Los mayores porcentajes de degradación del contaminante LVN, se obtuvieron al adicionar H₂O₂ por lo que, al finalizar los experimentos del diseño experimental, se sugirió aumentar la dosis y el tiempo de reacción. Los resultados de estos últimos experimentos se presentan en la figura 27.

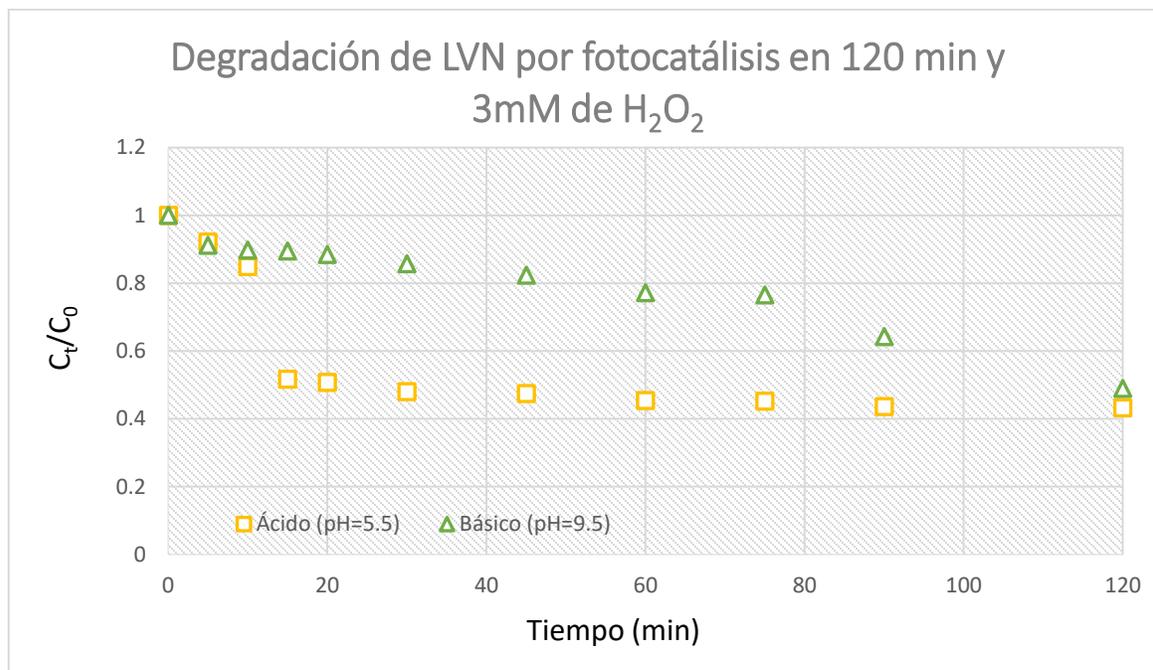


Figura 27. Degradación de LVN por fotocátalisis solar en 120 min de reacción y con dosis de 3mM en dos niveles de pH (5.5 y 9.5).

Estos experimentos se desarrollaron en 120 minutos de reacción y aumentando la dosis de H_2O_2 a 3mM, en los dos niveles de pH, ácido y básico. De esta manera, se logró mejorar la degradación del contaminante LVN, alcanzando hasta un 56.8% cuando el pH fue de 5.5, mientras que se consiguió 51.02% de reducción del compuesto en pH básico.

Se han reportado degradación de LVN de 78.99% en pH ácido y dosis de 3 mM y luego de 300 min de reacción (Al Aani y col., 2017). Sin embargo, estos resultados fueron obtenidos en un reactor con radiación UV-A emitida por lampara, por lo que dificulta la comparación con los resultados obtenidos en este trabajo. Por otro lado, Cunha y col. (2016) al tratar diferentes fármacos (entre ellos LVN), en un reactor fotocatalítico solar, alcanzó porcentajes de degradación de LVN de 37-45% en 60 min de reacción, y de 60-73% en 120 min.

6.5 Análisis Cinético para LVN

El cálculo de las constantes cinéticas para el proceso fotolítico (K_{ftl}) y fotocatalítico heterogéneo (K_{ftc}) se puede observar en la tabla 9, así como también el tiempo de vida media ($T_{1/2}$). Se consideró todos los experimentos realizados en ausencia y adición de H_2O_2 (0.5 y 1) considerados dentro del diseño experimental, teniendo en cuenta que son reacción de primer orden ($n=1$) para ambos procesos y tras 60 minutos de reacción, en los dos niveles de pH.

Tabla 9. Porcentajes de degradación y parámetros cinéticos calculados para LVN.

pH	H_2O_2	Fotólisis				Fotocatálisis			
		K (min^{-1})	Error	$T_{1/2}$ (min)	Degradación (%)	K (min^{-1})	Error	$T_{1/2}$ (min)	Degradación (%)
5.5	0	0.0041	0.000552	169.62	11.31	0.0022	0.000226	318.28	10.91
	0.5	0.0076	0.000854	91.61	44.41	0.0020	0.000349	352.15	8.38
	1	0.0244	0.002734	28.41	37.33	0.0045	0.000779	152.77	17.76
9.5	0	0.0167	0.003028	41.57	26.52	0.0039	0.000403	179.36	16.79
	0.5	0.0064	0.000068	108.33	32.02	0.0061	0.000403	113.07	30.48
	1	0.0073	0.000442	95.23	38.83	0.0087	0.001127	79.36	37.39

AlAani y col. (2017) reportaron una $K = 0.00196 \text{ min}^{-1}$, al tratar el compuesto LVN por fotólisis, en condiciones de pH ácido y sin adición de peróxido; también reportaron una $K=0.00431 \text{ min}^{-1}$ para el proceso de fotocatalálisis, bajo el mismo pH y con dosis de 1.5 mM de H_2O_2 . En nuestro caso, la K_{ftl} resultó mayor (0.0041 min^{-1}) bajo las mismas condiciones experimentales, pero con menor tiempo de reacción (60 min). Así mismo nuestra K_{ftc} resultó mayor (0.0087 min^{-1}) a las reportadas por AlAani y col., teniendo en cuenta que se empleó menor dosis de H_2O_2 (1 mM), así como también menor tiempo de reacción.

6.6 Análisis estadístico de CMT

Para comparar las constantes de velocidad calculadas, y presentadas en la tabla 9, se realizó mediante el estadístico t-Student, en donde en la mayoría de los casos se obtuvo diferencias significativas ($p < 0.05$), exceptuando para los casos de pH básico y con adición de 0.5 y 1 mM/L de peróxido. De esta manera se puede comprobar con los resultados de degradación en la tabla 9, donde se observa que la degradación de LVN por fotólisis y fotocátalisis heterogénea, en pH básico y con adición de 0.5, se alcanzan porcentajes bastante cercanos (32.02 y 30.48%, respectivamente). De igual manera, bajo las mismas condiciones de pH y con dosis 1mM, el porcentaje de degradación de LVN por fotólisis fue de 38.83%, mientras que la fotocátalisis alcanzó 37.39%. Con esta prueba estadística, se puede comprobar que al comparar los procesos fotolítico y fotocatalítico, aun en las mismas condiciones de pH y dosis de agente oxidante, se obtienen resultados estadísticamente diferentes.

Por otro lado, en la tabla 10 también podemos observar las K_{fic} calculadas para las diferentes dosis de H_2O_2 y niveles de pH, así como también las constantes de velocidad calculadas para los experimentos desarrollados por fotocátalisis, en pH básico y ácido, con dosis de 3 mM y 120 minutos de reacción, en donde, al ser comparadas con el estadístico t-Student, en todos los casos se obtuvo diferencias significativas ($p < 0.05$), por lo que se puede asegurar que, a pesar de contar con el mismo proceso y dosis de peróxido, el cambio de nivel de pH resulta ser estadísticamente diferente. La degradación máxima alcanzada fue para el experimento realizado en pH ácido (56.8%).

Tabla 10. Constantes de velocidad, tiempo de vida media y porcentajes de degradación de LVN calculadas para el proceso de fotocátalisis, en pH ácido y básico, y con diferentes dosis de H_2O_2 (0, 0.5, 1 y 3 mn).

POA	H_2O_2	Ácido (5.5)				Básico (9.5)			
		K (min^{-1})	Error	$T_{1/2}$ (min)	Degradación (%)	K (min^{-1})	Error	$T_{1/2}$ (min)	Degradación (%)
Fotocátalisis	0	0.0022	0.000226	318.28	11.31	0.0039	0.000403	179.36	16.79
	0.5	0.0020	0.000349	352.15	44.41	0.0061	0.000403	113.07	30.48
	1	0.0045	0.000779	152.77	37.33	0.0087	0.001127	79.36	37.39
	3	0.0177	0.002731	39.24	56.80	0.0051	0.000322	136.27	51.02

Como se observa en la tabla 10, se obtuvo una $K_{ftc}=0.0177 \text{ min}^{-1}$ para el experimento bajo el pH ácido y con dosis de 3 mM, siendo esta la mayor alcanzada en los experimentos por fotocatalisis; bajo un pH básico se alcanzó una K_{ftc} de 0.0087 min^{-1} cuando se adicionó 1 mM de peróxido. Por otro lado, AlAani y col. (2017) reportó una $K=0.00507 \text{ min}^{-1}$ al degradar LVN por fotocatalisis con luz solar en 300 min de reacción y pH ácido. En nuestro caso, bajo un pH ácido y dosis de 3 mM, se alcanzó una $K=0.0177 \text{ min}^{-1}$, teniendo en cuenta que el tiempo de reacción fue de 60 min.

El ANCOVA realizado para el compuesto LVN, donde la degradación fue la variable respuesta, se encontró diferencias significativas ($p < 0.05$) en los tiempos de muestra de 5 y 45 min con respecto al proceso (figura 28) y la covariable de concentración inicial (C_0); en los tiempos 5, 45 y 60 para el nivel de pH (figura 29); en el tiempo 60 para la dosis de H_2O_2 (figura 30).

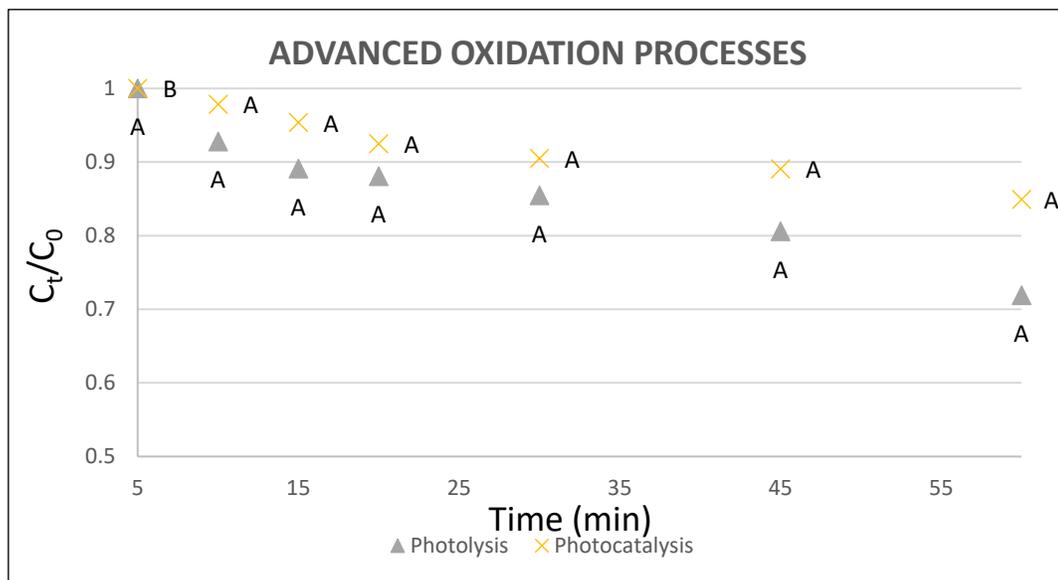


Figura 28. Comparación de las medias de concentración de LVN en cada tiempo de muestreo para los procesos de fotólisis y fotocatalisis.

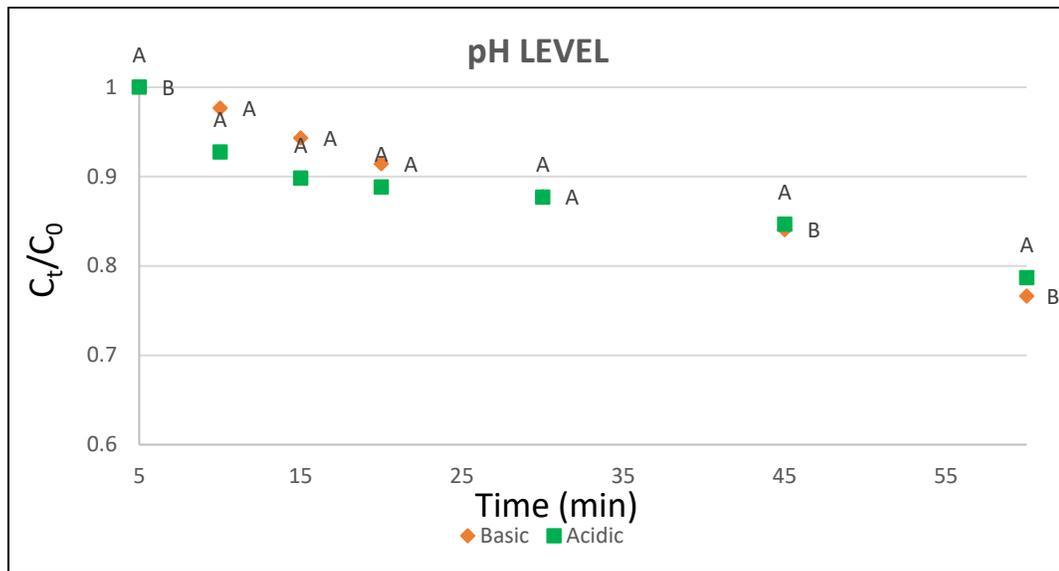


Figura 29. Comparación de las medias de concentración de LVN en cada tiempo de muestreo para el nivel de pH (ácido y básico).

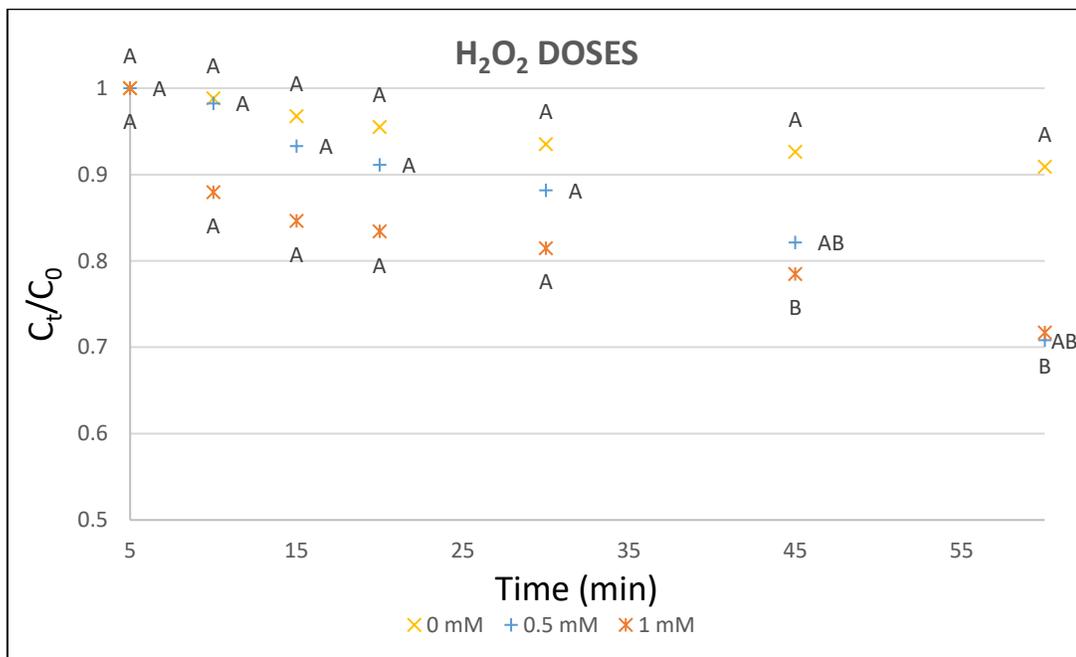


Figura 30. Comparación de las medias de concentración de LVN en cada tiempo de muestreo para las diferentes dosis de H₂O₂.

Las diferentes letras mayúsculas (A, B, C) dentro de las figuras indican diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) en el valor medio de concentración de LVN para cada tiempo de muestreo.

En los experimentos, se demostró que la degradación del LVN depende en mayor medida por la presencia de H_2O_2 y el pH de la solución.

6.7 Estimación del Área del Colector por orden (A_{CO}) para LVN

Se realizó la estimación comparativa del A_{CO} (m^2/m^3 -orden) en la degradación del compuesto LVN por los procesos fotólisis y fotocátalisis heterogénea (tabla 11). Se consideró el método para sistemas que utilizan energía solar y con reacciones de primer orden ($n=1$), en un reactor batch y bajas concentraciones (Bolton y col., 2009). La tabla 11 muestra el efecto de la dosis del agente oxidante sobre la estimación de A_{CO} para ambos procesos fotolítico y fotocatalítico, en los diferentes niveles de pH y similares condiciones ambientales.

Tabla 11. Estimación de A_{CO} (m^2/m^3 – orden) y eficiencia comparativa para los procesos fotólisis y fotocátalisis, $\epsilon = [(A_{CO_{Ftc}} - A_{CO_{Fts}})/(A_{CO_{Ftc}})] \times 100$, para la degradación de LVN, basado en una reacción de primer orden ($n = 1$), que tiene lugar en un reactor batch y en diferentes niveles de pH y dosis de H_2O_2 .

	H_2O_2	A_{CO} Fts	A_{CO} Ftc	Eficiencia (ϵ) %
Ácido (5.5)	0	932.89	968.77	3.70
	0.5	190.67	1279.60	85.10
	1	239.58	572.74	58.17
	3		133.37	
Básico (9.5)	0	363.30	609.14	40.36
	0.5	290.06	307.94	5.81
	1	227.79	316.77	28.09
	3		156.83	

Cuanto menor sea la A_{CO} , mayor será la eficacia del proceso. En este sentido, la estimación del A_{CO} (m^2/m^3 -orden) la Tabla 11 presenta mejores resultados para la fotólisis con respecto a la fotocatalisis en los dos niveles de pH y en todos los casos al agregar peróxido. La adición del agente oxidativo en pH ácido mejora considerablemente el A_{CO} (85.10% para dosis de 0.5mM y de 58.17% con 1mM). Mientras que, en al trabajar en pH básico, la eficiencia es más notoria al no tener dosis de H_2O_2 y cuando se agrega 1mM.

6.8 Resultados para CMT en el reactor UBE

6.8.1 Fotólisis

Cuando los experimentos de fotólisis se llevaron a cabo sin la adición de H_2O_2 , se midió una degradación del 18% bajo un pH básico, y no se midió ninguna degradación bajo experimentos de pH ácido y casi neutro. La falta de efecto en los experimentos de fotólisis UV-C era de esperar dado que el CMT no absorbe la radiación de 254 nm (Dean y col., 2016). En 1963, Bergmann y O'Konski informaron de que parte del CMT había sido adsorbido por el recipiente de vidrio; un efecto similar en estos experimentos podría haber causado la disminución de la concentración de contaminantes medida bajo la fotólisis UV-C en un pH básico.

Houas y col. (2001), informaron en su estudio que los experimentos de fotólisis mostraron resultados pobres cuando los experimentos se llevaron a cabo bajo radiación ≥ 290 y 340 nm, coincidiendo con los resultados aquí reportados, realizados bajo una longitud de onda de radiación de 254 nm. Zhou y col. (2015), también informaron de una baja degradación de CMT mediante fotólisis bajo radiación visible (13% después de 4 h de tiempo de irradiación).

Cuando se añadió 1 mMol H_2O_2/L a los experimentos de fotólisis UV-C, se alcanzó una degradación de hasta el 62,9% después de 120 minutos, cuando el pH inicial de la muestra era de 3,5 (figura 31). Como la molécula de CMT no se rompe bajo la radiación, como se demostró en los experimentos con UV-C solamente, la degradación observada apunta a un efecto combinado de H_2O_2 /radiación UV-C.

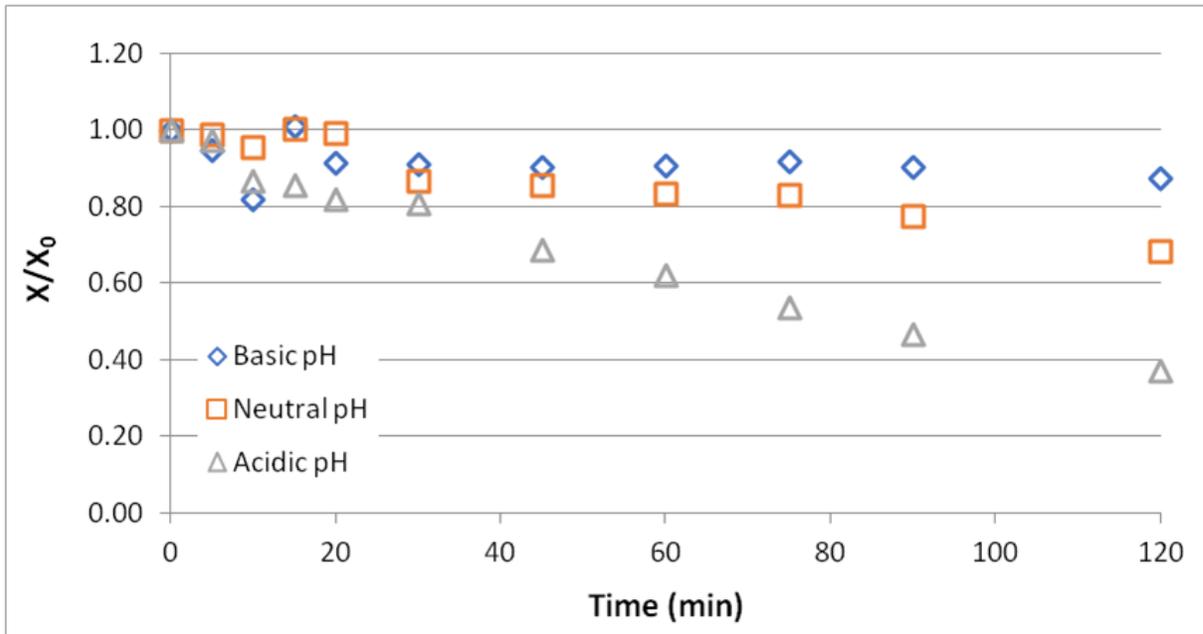


Figura 31. Degradación de CMT por UV-C al añadir 1 mMol de H₂O₂ en tres valores iniciales de pH.

Bajo radiación <300 nm, el peróxido de hidrógeno genera radicales hidroxilo, y entonces, los radicales hidroxilo podrían reaccionar con el CMT para formar productos de descomposición (Cubillas y col., 2012), ecuación (34):



Como ya se ha dicho, los experimentos en los que se añadió H₂O₂, pero no se proporcionó radiación no mostraron degradación, por lo que ésta es la vía de degradación de la reacción.

Como puede verse en la figura 31, la mejor degradación se obtuvo en condiciones ácidas, alcanzando un 62,9%, un 31,48% de degradación en un pH casi neutro y sólo un 17,28% en condiciones básicas.

6.8.2 Fotocatálisis heterogénea en reactor UBE

Los experimentos de fotocatálisis en ausencia de H_2O_2 no dieron buenos resultados de degradación: la mayor degradación fue del 4%, alcanzada a 7,2 pH. Esto demuestra que, en la fotocatálisis heterogénea, la generación de e^-/h^+ , que tiene lugar cuando la radiación bajo 380 nm alcanza la superficie de TiO_2 (Calzada et al., 2019; Schneider y col., 2019; Harris y col., 2020), no es el principal mecanismo de degradación del CMT. Una posible explicación podría ser la adsorción del colorante en la fibra, saturando las zonas donde podría tener lugar la oxidación del CMT en e^-/h^+ .

Los resultados de la fotocatálisis heterogénea con adición de H_2O_2 se muestran en la figura 32. Como puede observarse, la mayor degradación se alcanzó en condiciones ácidas (54,14%), mientras que en condiciones básicas se observó un 45,55% de degradación y un 30,72% de degradación bajo un pH de 7,2 (tabla 12).

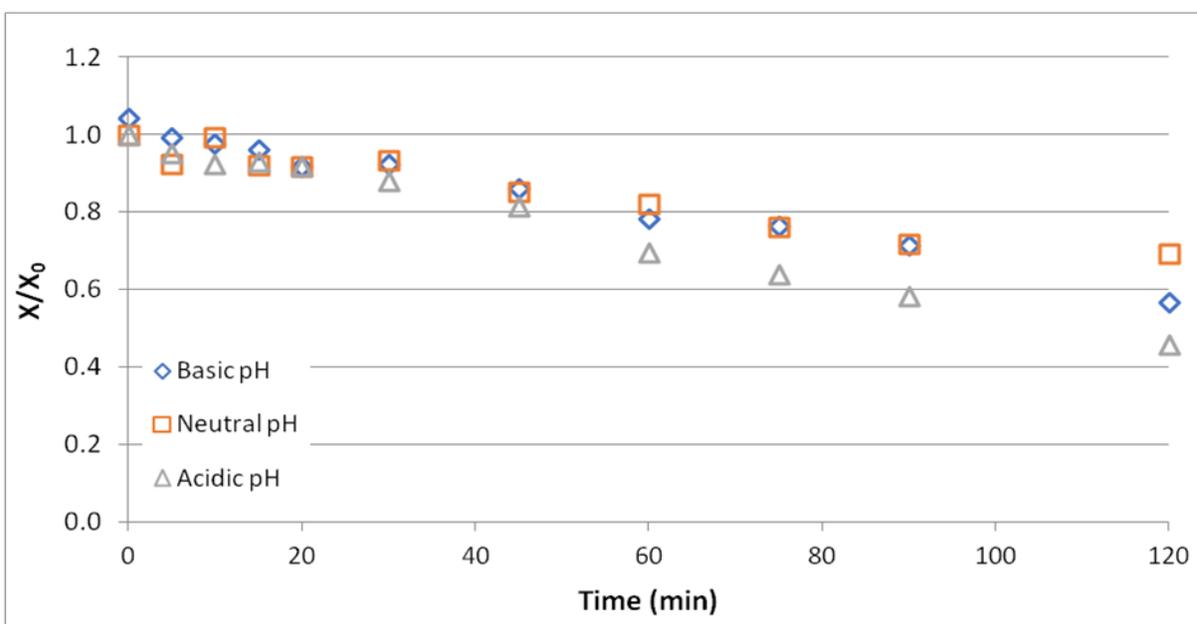


Figura 32. Degradación fotocatalítica heterogénea del CMT al añadir 1 mMol de H_2O_2 en tres valores iniciales de pH.

Lakshmi y col. (1995), informaron de que el pH neutro era mejor para la degradación del CMT por fotocatálisis; mientras que nuestros resultados arrojan una conclusión

diferente: el pH casi neutro da en realidad una degradación menor que las condiciones básicas y ácidas (figura 32).

Durante los experimentos de fotocatalisis, los electrones promovidos a la banda de conducción en el fotocatalizador podrían servir como fuente adicional de radicales hidroxilo, ecuaciones (35) y (36):



De esta forma se explican las mayores constantes de velocidad de reacción producidas por la fotocatalisis bajo magnitudes de pH inicial de 7,2 y 9,5 en comparación con las de la fotólisis bajo el mismo pH (tabla 12).

La Fig. 33 muestra la máxima decoloración alcanzada, que se observó durante los primeros 60 min de reacción para ambos procesos, no obteniéndose una mejora en la decoloración durante la segunda hora de la reacción.

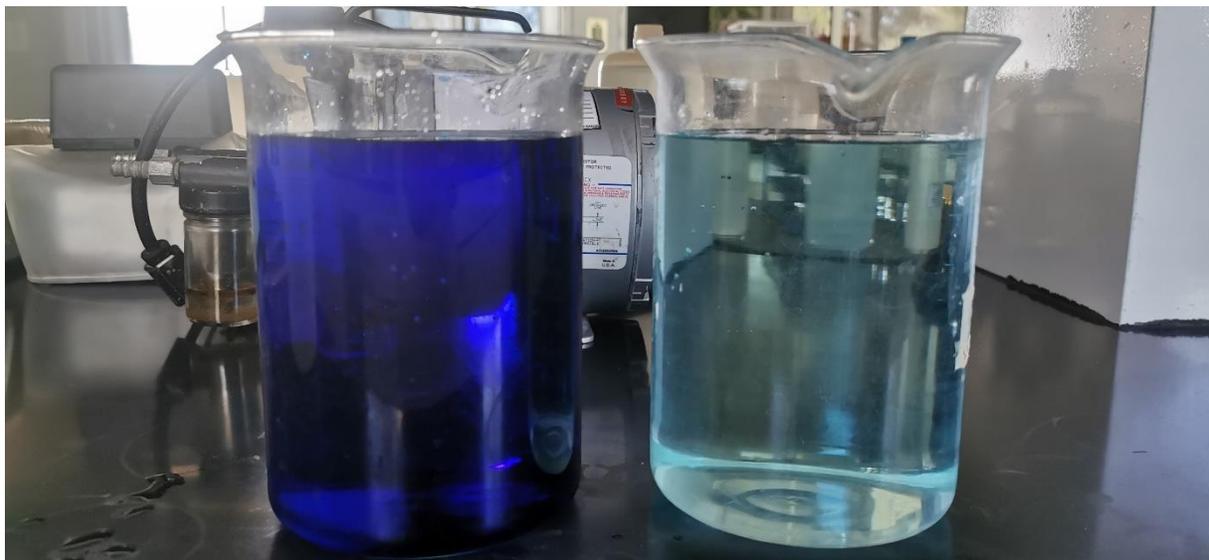


Figura 33. Decoloración del CMT, en relación con el color inicial de la solución, por fotocatalisis heterogénea, tras 60 min de reacción de degradación, al añadir 1 mMol de H_2O_2 en pH 3,5, en operación batch.

La mejora de la decoloración se ve afectada con el avance del tiempo de reacción en ambos procesos, fotólisis y fotocátalisis, debido a la competencia de los radicales $\text{OH}\cdot$ con otras especies por el H_2O_2 . Behnajady y Modirshahla (2006), demostraron que los radicales $\text{OH}\cdot$ generados reaccionan eficazmente con el H_2O_2 , por lo que el propio promotor de la degradación fotooxidativa contribuye a la capacidad de barrido del OH y reduce la tasa de decoloración del Naranja Ácido 7.

Stinzing (2003), demostró que el tratamiento fotocatalítico tiene éxito en la decoloración de los colorantes. Puede producirse la oxidación parcial del CMT con los subproductos orgánicos restantes. La decoloración se produce mucho antes que la oxidación total, incluyendo una disminución del Carbono Orgánico Total.

6.8.3 Cálculo Cinético

Las constantes cinéticas y el tiempo de vida media se calcularon para los experimentos realizados sólo con la adición de H_2O_2 , ya que los experimentos sin su adición no dieron resultados de degradación notables. Los datos cinéticos se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Porcentaje de degradación y parámetros cinéticos, considerando una reacción de primer orden ($n=1$)

pH	Fotólisis				Fotocátalisis			
	K_{ph} (min^{-1})	Error	$\tau_{1/2}$ (min)	Degradación %	K_{phC} (min^{-1})	Error	$\tau_{1/2}$ (min)	Degradación %
3.5	0.0082	0.000146	84.5	62.9	0.0061	0.000188	113.6	54.1
7.2	0.0029	0.000171	239	31.5	0.0033	0.000166	210	30.72
9.5	0.0013	0.000367	533.1	17.3	0.0046	0.000157	150.6	45.6

En 2001, Houas y col., aplicaron la fotocátalisis homogénea a la degradación del CMT con una concentración inicial de $72 \mu\text{mol L}^{-1}$ e informaron de una degradación total en 60 min bajo radiación $\geq 290 \text{ nm}$ y de 120 min cuando se utiliza radiación $\geq 340 \text{ nm}$. Su

informe muestra constantes de velocidad de 0,06 y 0,025 min^{-1} , respectivamente. En nuestro caso, las constantes de velocidad calculadas fueron inferiores y nunca se alcanzó la degradación total.

Dado que el CMT es una molécula catiónica (Houas y col., 2001; Núñez y col., 2015), se esperaban mejores resultados de los experimentos de fotocátalisis en pH básico, en el que el TiO_2 está cargado negativamente (Calzada y col., 2019; Schneider y col., 2019; Harris y col., 2020), y las interacciones electrostáticas juegan un papel en los experimentos de fotocátalisis (Núñez-Núñez y col., 2018). En cambio, dicha atracción electrostática fue perjudicial para la degradación: como el electrón/hueco no es el principal mecanismo de degradación, la saturación del color de la malla tuvo lugar más rápidamente en condiciones básicas de pH que en condiciones ácidas, donde la superficie de TiO_2 está cargada positivamente. Según Houas y col. (2001), la adsorción del CMT en el TiO_2 aumenta a medida que se incrementa el pH, por lo que esta vía sólo desempeñó un pequeño papel en la degradación, explicando de nuevo la menor degradación bajo pH básico.

Como el aumento del pH parece dificultar realmente la degradación del CMT tanto en los procesos fotolíticos como en los fotocatalíticos, se considera que la saturación de la malla y la coloración son las responsables. Como se ha indicado en el apartado anterior, y según la bibliografía citada, la molécula de H_2O_2 se rompe para formar radicales $\text{OH}\cdot$ cuando absorbe la radiación de menos de 300 nm de longitud de onda, por lo que la reacción de la molécula de CMT con dichos radicales son la principal vía para su degradación. Sin embargo, la malla que contiene TiO_2 , o el tubo de cuarzo que contiene la lámpara, podría manchar e interferir en la trayectoria de la radiación, haciendo que esté menos disponible para la ruptura de la molécula de H_2O_2 ; cuanto más alto sea el pH, más manchado estará el material, explicando así tiempos de vida media más cortos en condiciones ácidas. Como Zhou y col. (2015) informaron en el pasado, las moléculas de colorante pueden absorber una parte de la luz, haciéndola menos disponible para participar en otras reacciones.

6.8.4 Análisis Estadístico

El análisis de Student-t, que permite comparar las constantes de velocidad de reacción de la fotólisis con las de los experimentos de fotocatalisis realizados bajo el mismo pH inicial, mostró que las tasas calculadas para pH ácido y básico son significativamente diferentes entre sí ($p=0,003$), pero no la calculada para condiciones casi neutras. Estos resultados están de acuerdo con los porcentajes de degradación reportados en la tabla 12, ya que se alcanzaron porcentajes de degradación muy cercanos en los experimentos iniciados a pH de 7,2 (31,48 y 30,71 para fotólisis y fotocatalisis, respectivamente). Las interacciones electrostáticas entre el TiO_2 y el CMT son las responsables de este efecto: la carga negativa o positiva en la superficie del TiO_2 es más fuerte a medida que se aleja del punto de carga cero del TiO_2 (alrededor de 6,5), pero en el pH neutro, la carga superficial del TiO_2 es débil, por lo que la presencia o ausencia de fotocatalizador no supone una diferencia notable a pH 7,2.

El ANCOVA para la degradación del CMT cumplió los supuestos de Gauss-Markov y mostró diferencias significativas ($p<0,05$) en los tiempos 5 y 10 minutos con respecto al proceso (fotólisis y fotocatalisis). Para el pH, el H_2O_2 y la interacción simple entre los factores, se encontraron diferencias significativas sólo en el tiempo 5.

6.8.5 Análisis del gasto Energético Eléctrico por Orden (EEO)

La Tabla 13 muestra los resultados de la estimación de la energía eléctrica por orden en $\text{kWh/m}^3/\text{orden}$, E_{EO} calculada ($E_{\text{EO-calc}}$) y experimental ($E_{\text{EO-exp}}$) para la degradación de CMT en el reactor piloto por fotólisis ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) y fotocatalisis heterogénea ($\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$), con una concentración inicial de 20 mg/L de CMT en agua, cinética de reacción de primer orden ($n=1$), un volumen de 50 L y un tiempo de reacción de 120 min a 25 °C, bajo una magnitud de pH 3.5, donde se encontraron los mayores porcentajes de degradación de CMT, en operación batch (Bolton y col. 2009; Behnajady y Modirshahla, 2006).

Tabla 13. Cálculo de EEO para fotólisis y fotocátalisis heterogénea en el reactor UBE

Fotólisis			Fotocatálisis		
$E_{EO-cal.}$ (kWh/m ³ / order)	$E_{EO-exp.}$ (kWh/m ³ / order)	[MTC] ₀ <100 mg/L	$E_{EO-cal.}$ (kWh/m ³ / order)	$E_{EO-exp.}$ (kWh/m ³ / order)	[CMT] ₀ <100 mg/L
3.75	3.72	20	5.03	4.73	20

Las magnitudes de E_{EO} mostradas en la tabla 13, calculadas ($E_{EO-cal.}$) y experimentales ($E_{EO-exp.}$), son cercanas entre sí, para cada proceso de experimentación, fotólisis y fotocátalisis, mostrando una menor magnitud de E_{EO} para la fotólisis a un valor constante de pH 3.5, lo cual es evidente, de acuerdo con su mayor magnitud en la constante de velocidad (K'). Behnajady y Modirshahla (2006), evaluaron la E_{EO} en la degradación fotooxidativa de 40 mg/L del colorante naranja ácido 7 (AO7) en un fotorreactor tubular de flujo continuo, con diferentes concentraciones de H_2O_2 , (100 - 500 mg/L), encontrando magnitudes de E_{EO-cal} y E_{EO-exp} similares a las mostradas en este trabajo (tabla 13) para fotólisis y fotocátalisis, cuando analizaron una adición de H_2O_2 cercana a 400 mg/L, demostrando que la E_{EO} disminuye con el aumento de la concentración de H_2O_2 de 100 a 300 mg/L y que el resultado de la mejora en la decoloración del AO7 se debe a un aumento en la concentración de $OH\bullet$.

Los mismos autores demostraron que la magnitud de la E_{EO} disminuye fuertemente para el mismo experimento de degradación fotooxidativa del AO7, cuando la concentración de H_2O_2 varía de 300 a 500 mg/L (Behnajady y Modirshahla, 2006), mostrando también que la mejora de la tasa de decoloración ya no es tan alta, ya que los radicales $OH\bullet$ generados reaccionan eficientemente con el H_2O_2 , por lo que el propio promotor de la degradación fotooxidativa contribuye a la capacidad de barrido del OH y reduce la tasa de decoloración del AO7.

La información descrita anteriormente nos induce a utilizar lámparas más eficientes, con una emisión superior a 15 W en la región ultravioleta de 254 nm, así como a experimentar con $H_2O_2 > 300$ mg/L, para aumentar la producción de radicales $OH\bullet$, con la marcada disminución de los valores de E_{EO} , tal y como describen otros autores (Bolton y col. 2009; Behnajady y Modirshahla, 2006).

6.9 Cromatogramas de los compuestos CMT y LVN por espectroscopia Raman

Se realizó el análisis en el microscopio Raman Confocal (XpLoRA PLUS, Horiba) para obtener los cromatogramas correspondientes compuestos CMT comercial, el reactivo estándar y el fármaco comercial de LVN, los cuales se pueden observar en las gráficas 34, 35 y 36, respectivamente.

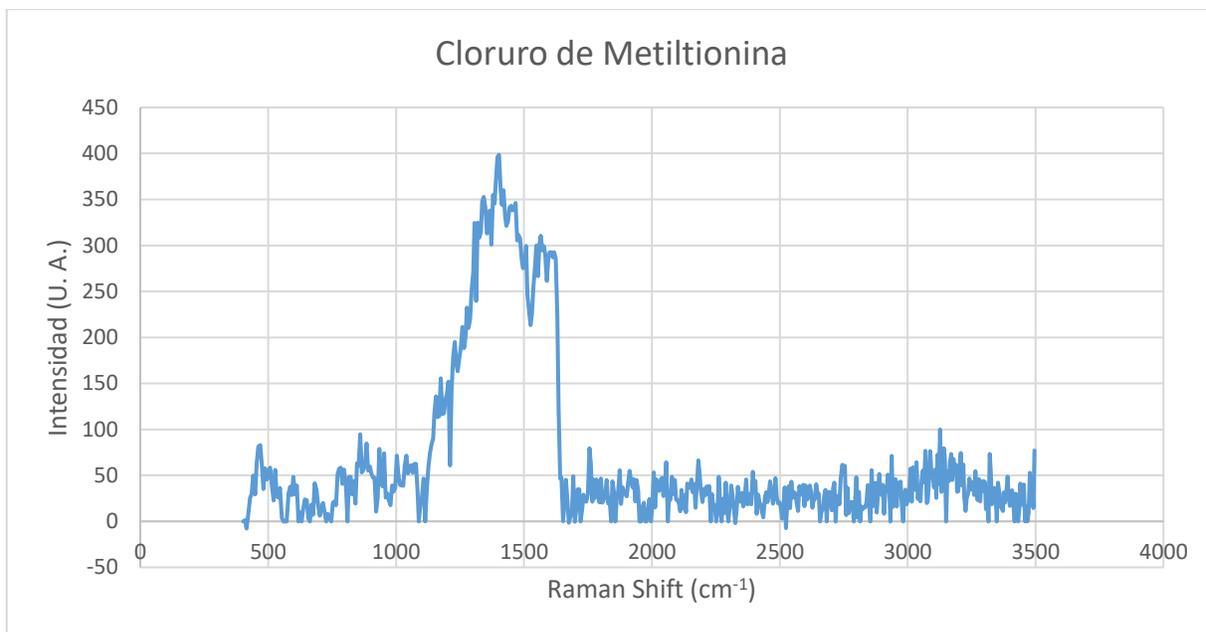


Figura 34. Cromatograma de CMT por Raman.

El análisis del estándar de LVN no tiene la presencia de fluorescencia (figura 35). Sin embargo, al hacer en análisis de la pastilla comercial de LVN, donde la concentración de la sustancia activa es de 1.5 mg, se observa notoriamente fluorescencia causado por el contenido del excipiente CBP. Esto último pudo corroborarse observando el espectro de otras tabletas comerciales con contenido de CBP como excipiente y baja concentración de la sustancia activa. La presencia de fluorescencia puede llegar a afectar de manera negativa un espectro Raman hasta el punto de no dejar apreciar ninguna señal. En el caso de la pastilla de LVN (figura 36), las señales principales, que también se aprecian en el estándar, son lo suficientemente intensas como para sobresalir de las otras que se obtuvieron. Aun así, estas señales caen en el área donde se genera la mayor cantidad de fluorescencia por lo que dificulta su identificación.

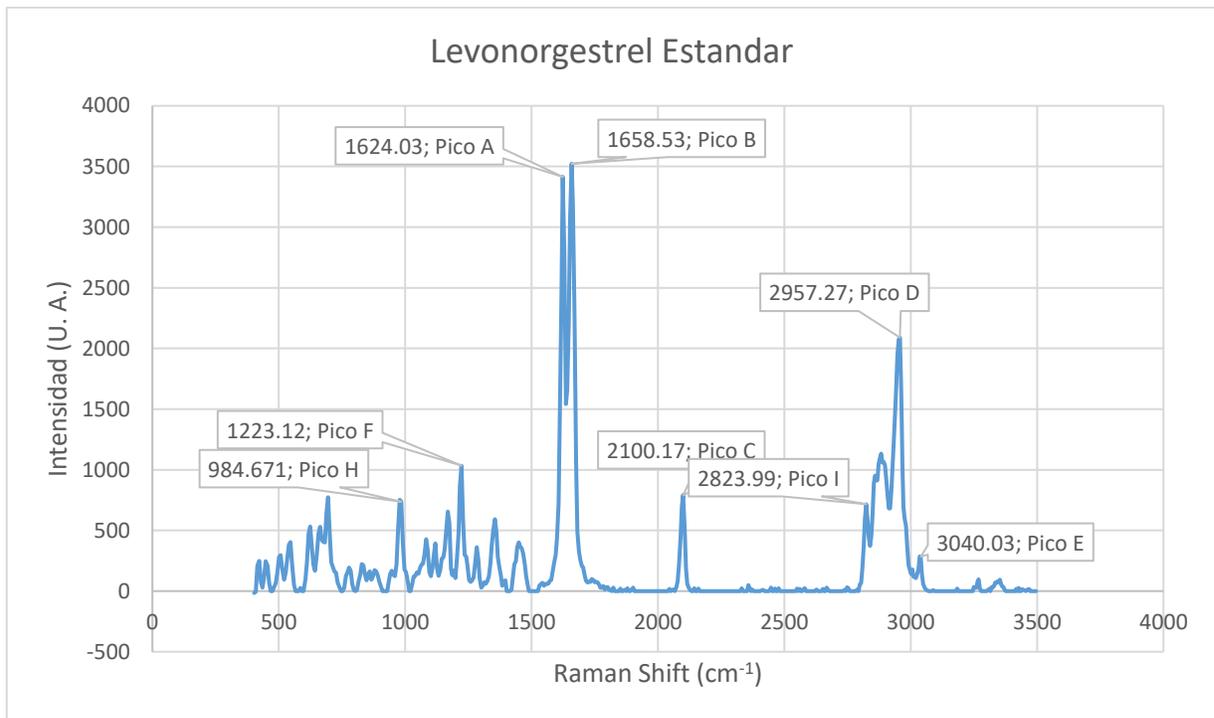


Figura 35. Cromatograma de LVN estándar por Raman.

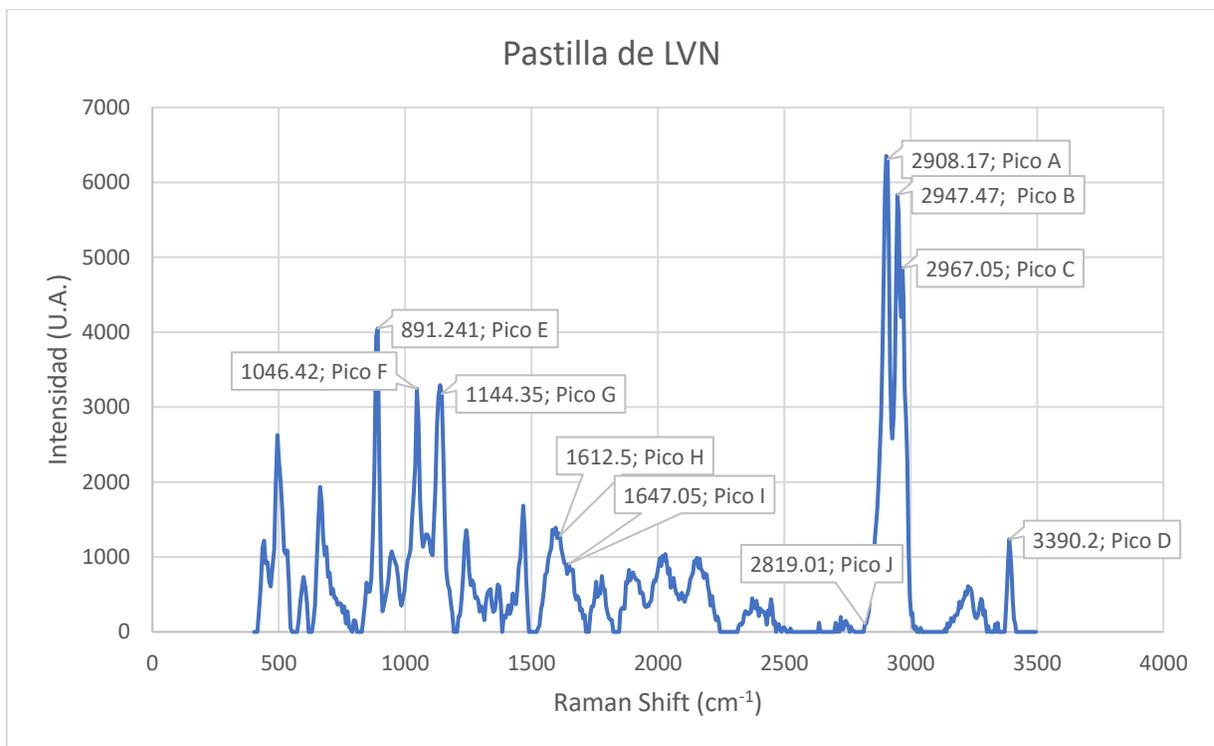


Figura 36. Cromatograma de pastilla de LVN por Raman.

Tomando en cuenta la concentración de LVN en la pastilla, se puede asumir que sus señales son mucho más pequeñas que las del CBP, por lo que desfavorece la localización de señales del compuesto debido a que las señales del excipiente alargan la escala y por lo tanto las de LVN se vuelven pequeñas a la vista, incluso haciendo un acercamiento en la zona donde deberían encontrarse, como en el estándar, estas podrían estar rodeadas o posiblemente por debajo, imposibilitando su localización. Cabe mencionar que, para todos los espectros, se realizaron bajo los mismos parámetros con la finalidad de encontrar la relación de las intensidades que existen entre las señales del estándar y la pastilla de LVN.

VII. CONCLUSIONES

- El cálculo del Band-Gap necesario para las diferentes muestras de TiO_2 indica que la energía necesaria para la activación de estos fotocatalizadores es muy similar una de otra. Por otro lado, el análisis por DRX determinó que el tamaño de cristalita (partícula) de Aeroxide P25 es mucho menor a comparación de las otras dos, por lo que lo convierte en el mejor fotocatalizador para degradar compuestos orgánicos y contaminantes emergentes. El catalizador de firma Sigma-Aldrich presentó dos fases cristalinas (así como también el catalizador Aeroxide P25) y un menor tamaño de partícula a comparación del obtenido por la muestra de Fermont, por lo que lo vuelve mejor opción de fotocatalizador para tratar CE.
- Para la degradación del reactivo CMT, la ausencia de radiación solar, no se observó una degradación notable, incluso al adicionar H_2O_2 al inicio del experimento, por lo que el factor de adición del agente oxidante no es el único necesario para la destrucción de la molécula de CMT. Sin embargo, la adición de peróxido en los experimentos bajo radiación solar resultó inferiores a los obtenidos cuando no es adicionado. Se sugiere que existe una competencia por la radiación entre las moléculas del CMT y de H_2O_2 .
- Los experimentos para la degradación de CMT desarrollados por fotocatálisis siempre fueron mejores a los de fotólisis. La degradación más alta alcanzada (86.68%) se obtuvo por fotocatálisis sin adición de H_2O_2 y pH de 3.5. En los experimentos de fotólisis, la degradación depende de la fotosensibilización del CMT, mientras que en la fotocatálisis tiene lugar una combinación de ambos procesos: la radiación excita ambas moléculas, la parte UV de la radiación solar excita al TiO_2 , mientras que la parte visible excita directamente a la CMT. Se esperaba una mejor degradación en los experimentos de fotocatálisis, ya que ambas vías de degradación del CMT tienen lugar, y una mayor parte del espectro de la radiación solar es útil para la degradación.
- Los resultados del ANCOVA para la degradación del CMT cumplieron los supuestos de Gauss-Markov y mostraron diferencias significativas ($p < 0,05$)

para todos los tiempos con respecto al proceso (fotólisis y fotocátalisis) y el nivel de pH (ácido, neutro y básico).

- La estimación del A_{CO} (m^2/m^3 -orden) muestra una mejor magnitud para la degradación por fotocátalisis solar heterogénea de CMT que la de la fotólisis, por lo que la eficiencia de la fotocátalisis es siempre mayor ($\epsilon > 40\%$) en todos los experimentos realizados a un pH de 3,5, con y sin adición de H_2O_2 .
- Los experimentos desarrollados para la degradación del compuesto LVN presenta bajos porcentajes de degradación con respecto a la concentración inicial en bajas dosis de peróxido. La presencia del agente oxidante promueve la descomposición de LVN, ya sea tratado por fotólisis o por fotocátalisis solar. El mejor porcentaje de degradación de LVN obtenido fue en el experimento bajo pH ácido con dosis de 3mM de peróxido por el proceso de fotocátalisis heterogénea solar. Esto también deriva de obtener la mayor K calculada (0.0177) en los experimentos por fotocátalisis y del diseño experimental general.
- El ANCOVA realizado para la degradación de LVN cumplió con los supuestos de Gauss-Markov y mostraron diferencias significativas ($p < 0,05$) para los factores de proceso (fotólisis y fotocátalisis; en 5 y 45 min), el nivel de pH (ácido y básico; en 5, 45 y 60 min), en la dosis de H_2O_2 (0, 0.5 y 1 mM; en 60 min) y en la concentración inicial de la solución (C_0 ; en 5 y 45 min).
- La estimación del A_{CO} (m^2/m^3 -orden) presenta mejores resultados para la degradación de LVN por fotólisis con respecto a la fotocátalisis en los dos niveles de pH y en todos los casos al agregar peróxido. La adición del agente oxidativo en pH ácido mejora considerablemente el A_{CO} (85.10% para dosis de 0.5mM y de 58.17% con 1mM). Mientras que, en al trabajar en pH básico, la eficiencia es más notoria al no tener dosis de H_2O_2 y cuando se agrega 1mM.
- En los experimentos realizados en el reactor piloto UBE para la degradación de CMT, la fotocátalisis mostró constantes de velocidad más altas (y una vida media más baja), bajo 7,2 y 9,5 pH, en comparación con las de la fotólisis. Sin embargo, el mayor porcentaje de degradación tras 120 minutos de experimento se alcanzó en la fotólisis a un pH inicial de 3,5 (62,9%).

- Según la prueba de Student, las constantes de primer orden de fotólisis y la fotocátalisis son significativamente diferentes para 3,5 y 9,5 de pH inicial; pero no para 7,2, donde los porcentajes de degradación del CMT y la vida media de ambos procesos son cercanos, en el reactor UBE.
- Las magnitudes de la Energía Eléctrica por Orden Calculada (E_{EO-cal}) y experimental (E_{EO-exp}) se aproximan entre sí, para cada proceso experimental, la fotólisis y la fotocátalisis, mostrando una menor magnitud de E_{EO} para la fotólisis a un valor de pH constante de 3.5, dada su mayor magnitud en la constante de velocidad de reacción (K').

VIII. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

- Para investigaciones futuras con contaminante emergentes, se sugiere aumentar el tiempo de experimentación para mejorar la degradación del compuesto de interés, así como también sus subproductos. Asimismo, se sugiere mantener el análisis de seguimiento de la degradación por métodos de análisis avanzados como UPLC y Raman.
- Se sugiere implementar los parámetros óptimos obtenidos en experimentos con aguas modelo a muestras de aguas reales recolectadas de PTARs o de hospitales y/o clínicas para una futura comparación de eficiencia.
- Para la recopilación de los datos de radiación, se sugiere la adquisición de un equipo propio para reportar los datos de irradiancia, de esta manera tener datos más certeros, confiables y optimizar el tiempo de recolección, ya que, al depender de terceros, la calibración y fiabilidad de los equipos, así como los datos recopilados, pueden a generar cierta desconfianza.

IX. REFERENCIAS

1. Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., & Fatta-Kassinos, D. (2010). Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 53-59.
2. AlAani, H., Hashem, S., & Karabet, F. (2017). Photocatalytic (UV-A/TiO₂) and photolytic (UV-A) degradation of steroid hormones: Ethinyl Estradiol, Levonorgestrel, and Progesterone. *Int. J. ChemTech Res*, 10, 1061-1070.
3. Al-Odaini, N.A., Zakaria, M. P., Yaziz, M. I. & Surif, S. (2010). Multi-residue analytical method for human pharmaceuticals and synthetic hormones in river water and sewage effluents by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1217:6791–6806.
4. American Society of Health-System Pharmacists (2018). *Drug Information 2018*. Bethesda, MD.
5. Ananthula, S., Janagam, D. R., Jamalapuram, S., Johnson, J.R., Mandrell, T. D., & Lowe, T. L. (2015). Development and validation of sensitive LC/MS/MS method for quantitative bioanalysis of levonorgestrel in rat plasma and application to pharmacokinetics study. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 1003: 47–53.
6. Aragón-Medina, D. E. (2020). Estudios vibracionales de compuestos en volumen y nano mediante espectroscopía Raman. Tesis de Licenciatura en Física. Facultad de Ciencias y Educación. Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia.
7. Arentz, J., & von der Heide, H. J. (2021). Evaluation of methylene blue based photodynamic inactivation (PDI) against intracellular B-CoV and SARS-CoV2 viruses under different light sources in vitro as a basis for new local treatment strategies in the early phase of a Covid19 infection. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 102642.
8. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K. & Taga Y. (2001). "Visible-light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides". *Science* 2001; 293(7): pp. 269-271.

9. Ballirano, P., & Caminiti, R. (2001). Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) data. *Journal of Applied Crystallography*, 34(6), 757-762.
10. Barceló, D., y López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla, 1-27.
11. Behnajady, M. y Modirshahla, N. (2006). Evaluation of electrical energy per order (EEO) with kinetic modeling on photooxidative degradation of C. I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor. *Industrial Engineering Chemical Research* 45, 553-557.
12. Benhabiles, O., Mahmoudi, H., Lounici, H., & Goosen, M. F. (2016). Effectiveness of a photocatalytic organic membrane for solar degradation of methylene blue pollutant. *Desalination and Water Treatment*, 57(30), 14067-14076.
13. Bergmann, K. and O'Konski, C.T. (1963) A spectroscopic of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry* 67, 2169-2177.
14. Bokare, A. & Choi, W. (2014). Review of ironfree Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 275, 121-135.
15. Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., & Tolman, C. A. (2009). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 627-637.
16. Borghei, M., Lehtonen, J., Liu, L., & Rojas, O. J. (2018). Advanced biomass-derived electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Advanced Materials*, 30(24), 1703691.
17. Calzada, L. A., Castellanos, R., García, L. A., & Klimova, T. E. (2019). TiO₂, SnO₂ and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported

- nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 285, 247-258.
18. Camposeco, R., Castillo, S., Navarrete, J., & Gomez, R. (2016). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures: nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. *Catalysis Today*, 266, 90-101.
 19. Chaparro, C.V., Cabanzo, R. and Mejía, E. (2014). Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre dióxido de grafeno. *Revista Colombiana de Materiales* 5, 131-139.
 20. Chaudhari, S. M., Gawal, P. M., Sane, P. K., Sontakke, S. M., & Nemade, P. R. (2018). Solar light-assisted photocatalytic degradation of methylene blue with Mo/TiO₂: a comparison with Cr-and Ni-doped TiO₂. *Research on Chemical Intermediates*, 44(5), 3115-3134.
 21. Chimchirian, R. F., Suri, R. P. & Fu, H. (2007). Free synthetic and natural estrogen hormones in influent and effluent of three municipal wastewater treatment plants. *Water Environ Res* 79(9):969–974.
 22. Cooper, M. S., Randall, M., Rowell, M., Charlton, M., Greenway, A., & Barnes, C. (2016). Congenital Methemoglobinemia Type II—Clinical Improvement with Short-Term Methylene Blue Treatment. *Pediatric Blood & Cancer*, 63(3), 558-560.
 23. Creusot, N., Aït-Aïssa, S., Tapie, N., Pardon, P., Brion, F., Sanchez, W., Thybaud, E., Porcher, J. M. & Budzinski, H. (2014). Identification of synthetic steroids in river water downstream from pharmaceutical manufacture discharges based on a bioanalytical approach and passive sampling. *Environ Sci Technol* 48(7):3649–3657.
 24. Cruz, M. (2019) Evaluación y tratamiento de contaminantes emergentes (fármacos ácidos) en aguas residuales mediante un reactor SBRLF acoplado a fotocátalisis. Tesis de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México.

25. Cubillas, A. M., Schmidt, M., Scharrer, M., Euser, T. G., Etzold, B. J., Taccardi, N., ... & Russell, P. S. J. (2012). Ultra-Low Concentration Monitoring of Catalytic Reactions in Photonic Crystal Fiber. *Chemistry–A European Journal*, 18(6), 1586-1590.
26. Cubillas, A.M., Schmidt, M., Scharrer, M., Euser, T.G., Etzold, B.J.M., Taccardi, N., Wasserscheid, P. y Russell, P. (2012). Ultra-Low concentration monitoring of catalytic reactions in photonic crystal fiber. *Chemistry European Journal* 18, 1586-1590.
27. Cunha, D. L., de Araujo, F. G., & Marques, M. (2016). Photolysis and heterogeneous photocatalysis for removal of emerging pollutants from water. *Linnaeus Eco-Tech*, 187-187.
28. da Collina, G. A., Freire, F., Santos, T. P. D. C., Sobrinho, N. G., Aquino, S., Prates, R. A., ... & Pavani, C. (2018). Controlling methylene blue aggregation: a more efficient alternative to treat *Candida albicans* infections using photodynamic therapy. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 17(10), 1355-1364.
29. Dariani, R. S., Esmaeili, A., Mortezaali, A., & Dehghanpour, S. (2016). Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127(18), 7143–7154.
30. Dean, J.C., Oblinsky, D.G., Rafiq, S. y Scholes, G.D. (2016). Methylene blue exciton states steer nonradiative relaxation: Ultrafast spectroscopy of methylene blue dimer. *The Journal of Physical Chemistry B* 120(3), 440–454.
31. Djellabi, R., Ghorab, M. F., & Sehili, T. (2017). Simultaneous removal of methylene blue and hexavalent chromium from water using TiO₂/Fe (III)/H₂O₂/sunlight. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 45(6), 1500379.
32. Dos Santos, A. F., Terra, L. F., Wailemann, R. A., Oliveira, T. C., Gomes, V. D. M., Mineiro, M. F., ... & Labriola, L. (2017). Methylene blue photodynamic therapy induces selective and massive cell death in human breast cancer cells. *BMC cancer*, 17(1), 1-15.

33. DrugBank (2022). Levonorgestrel. Recuperado 02 de marzo de 2022 de: <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00367>
34. DrugBank (2022). Methylene Blue. Recuperado 05 de marzo de 2022 de: <https://www.drugbank.ca/drugs/DB09241>
35. Duran-Jimenez, G., Hernandez-Montoya, V., Montes-Moran, M. A., Bonilla-Petriciolet, A., & Rangel-Vazquez, N. A. (2014). Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 199, 99-107.
36. EcuRed (2020). Espectrofotometría. Recuperado 14 de noviembre de 2020 de <https://www.ecured.cu/Espectrofotometr%C3%ADa>.
37. European Medicines Agency (EMA) (2022). Levonorgestrel (P/0302/2019). Recuperado el 05 de marzo de 2022 de: <https://www.ema.europa.eu/en/medicines/human/paediatric-investigation-plans/emea-002474-pip02-18>
38. Fito, J., Abrham, S., & Angassa, K. (2020). Adsorption of methylene blue from textile industrial wastewater onto activated carbon of *Parthenium hysterophorus*. *International Journal of Environmental Research*, 14(5), 501-511.
39. Furman, B. (2018). Norgestrel. Reference Module in Biomedical Sciences.
40. Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014). Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(29), 11571-11592.
41. Gerbersdorf, S. U., Cimatoribus, C., Class, H., Engesser, K. H., Helbich, S., Hollert, H., Lange, C., Kranert, M., Metzger, J., Nowak, Seiler, T. B., Steger, K., Steinmetz, H. & Wieprecht, S. (2015). Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats—Research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management. *Environment International*, 79, 85-105
42. Golovko, O., Šauer, P., Fedorova, G., Kroupová, H. K. & Grabic, R. (2018). Determination of progestogens in surface and waste water using SPE extraction and LC-APCI/APPI-HRPS. *Sci Total Environ* 621:1066–1073.

43. González-Burciaga, L., Núñez-Núñez, C., Morones-Esquivel, M., Ávila-Santos, M., Lemus-Santana, A. & Proal-Nájera, J. (2020). Characterization and comparative performance of TiO₂ photocatalysts on 6-mercaptopurine degradation by solar heterogeneous photocatalysis. *Catalysts* 10, 118.
44. Gottschalk, C., Libra, J.A. & Saupe, A. (2000). Reaction Mechanism. In: *Ozonation of Water and Waste Water*, Pp. 11-20. Wiley - VCH, Weinheim, Germany.
45. Grenni, P., Patrolecco, L., Ademollo, N., Tolomei, A., & Caracciolo, A. B. (2013). Degradation of gemfibrozil and naproxen in a river water ecosystem. *Microchemical Journal*, 107, 158-164.
46. Guo, K., Wu, Z., Yan, S., Yao, B., Song, W., Hua, Z., ... & Fang, J. (2018). Comparison of the UV/chlorine and UV/H₂O₂ processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: kinetics, radical mechanism and energy requirements. *Water research*, 147, 184-194.
47. Harris, J., Silk, R., Smith, M., Dong, Y., Chen, W. T., & Waterhouse, G. I. (2020). Hierarchical TiO₂ nanoflower photocatalysts with remarkable activity for aqueous methylene blue photo-oxidation. *ACS omega*, 5(30), 18919-18934.
48. Hazardous Substances Data Bank (HSDB) (2022). Norgestrel. Recuperado el 05 de marzo de 2022 de: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/3595>
49. Hippler, M. & Metcalfe, G.D. (2020) Using activities to correct the Henderson-Hasselbalch equation. *Bunsen-Magazin*, 22 (5). pp. 102-105.
50. Hosseinzadeh, R., Khorsandi, K., & Jahanshiri, M. (2017). Combination photodynamic therapy of human breast cancer using salicylic acid and methylene blue. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 184, 198-203.
51. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. and Herrmann, J.M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 31, 145-157.
52. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. y Herrmann, J.M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 31, 145-157.

53. Huang, Y. Y., Wintner, A., Seed, P. C., Brauns, T., Gelfand, J. A., & Hamblin, M. R. (2018). Antimicrobial photodynamic therapy mediated by methylene blue and potassium iodide to treat urinary tract infection in a female rat model. *Scientific reports*, 8(1), 1-9.
54. Jawad, A. H., Abdulhameed A. S. & Mohd Sufri Mastuli (2020) Acid-fractionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study, *Journal of Taibah University for Science*, 14:1, 305-313
55. Jimenez-Beltrán, D., de Lora, F. & Sette-Ramalho, R. (2003). Tratamiento de aguas residuales. Ed. Reverté. España.
56. Kaariainen, M., Kaariainen T.O. & Camenron, D.C. (2009). "Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties". *Thin Solid Films*; 517, pp. 6666-6670.
57. King, O. C., van de Merwe, J. P., McDonald, J. A. & Leusch, F. D. L. (2016). Concentrations of levonorgestrel and ethinylestradiol in wastewater effluents: is the progestin also cause for concern? *Environ Toxicol Chem* 35(6):1378–1385.
58. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*, 35(2), 402-417.
59. Kuch, H. M. & Ballschmiter, K. (2000). Determination of endogenous and exogenous estrogens in effluents from sewage treatment plants at the ng/L-level. *Fresenius J Anal Chem* 366:392–395
60. Kuhn, H.; Försterling, H. Chemical kinetics. In *Principles of Physical Chemistry*, 2nd ed.; JohnWiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2000; pp. 735–794.
61. Labadie, P. & Budzinski, H. (2005). Development of an analytical procedure for determination of selected estrogens and progestagens in water samples. *Anal Bioanal Chem* 381:1199–1205.
62. Lakshmi, S., Renganathan, R. y Fujita, S. (1995). Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 88, 163-167.

63. Le Bail, A., Duroy, H., & Fourquet, J. L. (1988). Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, 23(3), 447-452.
64. Lhotský, O., Krákorová, E., Mašín, P., Žebrák, R., Linhartová, L., Křesinová, Z., ... & Cajthaml, T. (2017). Pharmaceuticals, benzene, toluene and chlorobenzene removal from contaminated groundwater by combined UV/H₂O₂ photo-oxidation and aeration. *Water research*, 120, 245-255.
65. Liu, S., Ying, G. G., Zhao, J. L., Chen, F., Yang, B., Zhou, L. J. & Lai, H. J. (2011). Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1218:1367–1378.
66. Lopez, R., & Gomez, R. (2012). On the kubelka-munk absorption coefficient. *J Solar Gel Sci Tech*, 61, 1-7.
67. López-Ojeda, G., Vargas-Zavala, A., Gutiérrez-Lara, M., Ramírez-Zamora, R. & Duran-Moreno, A. (2011). Oxidación Fotoelectrocatalítica de fenol y 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 27, 75-84.
68. Lv, X.-M., Yang, X.-L., Xie, X.-Y., Yang, Z.-Y., Hu, K., Wu, Y.-J., ... Huang, X.-Y. (2017). Comparative transcriptome analysis of *Anguilla japonica* livers following exposure to methylene blue. *Aquaculture Research*, 49(3), 1232–1241.
69. Mahmoodi, N. M., & Arami, M. (2010). Immobilized titania nanophotocatalysis: Degradation, modeling and toxicity reduction of agricultural pollutants. *Journal of alloys and compounds*, 506(1), 155-159.
70. Malato, S. (2017). Descontaminación de aguas mediante oxidación avanzada con radiación solar: un proceso doblemente sostenible. *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua*, 21.
71. Malato, S., Fernández, P., Maldonado, M.I., Blanco, J. & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59.

72. Marien, C. B. D., Cottineau, T., Robert, D., & Drogui, P. (2016). TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 1–6.
73. Massarsky A, Trudeau VL y Moon TW. (2011). β -Blockers as endocrine disruptors: the potential effects of human β -blockers on aquatic organisms. *J. Exp. Zool*, 315, pp. (251–265).
74. McMurdie, H. F., De Groot, J., Morris, M., & Swanson, H. E. (1969). Crystallography and preparation of some ABCI₃ compounds. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 73(6), 621.
75. Mendoza, A., Aceña, J., Pérez, S., De Alda, M. L., Barceló, D., Gil, A., & Valcárcel, Y. (2015). Pharmaceuticals and iodinated contrast media in a hospital wastewater: a case study to analyse their presence and characterise their environmental risk and hazard. *Environmental research*, 140, 225-241.
76. Miklos, D. B., Hartl, R., Michel, P., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). UV/H₂O₂ process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. *Water research*, 136, 169-179.
77. Morones Esquivel, M. M., Pantoja Espinoza, J. C., Proal Nájera, J. B., Cháirez Hernández, I., Gurrola Reyes, J. N., & Ávila Santos, M. (2017). Uso de un reactor de placa plana (TiO₂/vidrio) para la degradación de 2, 5-diclorofenol por fotocátalisis solar. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(4), 605-616.
78. National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 6099, Methylene blue. Recuperado el 15 de marzo de 2022 de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue>.
79. Nie, X., Chen, J., Li, G., Shi, H., Zhao, H., Wong, P. K., & An, T. (2013). Synthesis and characterization of TiO₂ nanotube photoanode and its application in photoelectrocatalytic degradation of model environmental pharmaceuticals. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(8), 1488-1497.

80. Nuñez, S.C., Yoshimura, T.M., Ribeiro, M.S., Junquiera, H.C., Maciel, C., Coutinho-Neto, M.D. y Baptista, M.S. (2015). Urea enhances the photodynamic efficiency of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 150, 31-37.
81. Núñez-Núñez, C. M., Chairez-Hernández, I., García-Roig, M., García-Prieto, J. C., Melgoza-Alemán, R. M., & Proal-Nájera, J. B. (2018). UV-C/H₂O₂ heterogeneous photocatalytic inactivation of coliforms in municipal wastewater in a TiO₂/SiO₂ fixed bed reactor: A kinetic and statistical approach. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125(2), 1159-1177.
82. Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Takahiro, M. & Michio, M. (2004). "Preparation of Sdoped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light". *Applied Catalysis A: General* 2004; 265, pp. 115-121.
83. O'Neil, M.J. (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006., p. 1159.
84. Oropesa, A.L., Guimarães, L. (2020). Occurrence of Levonorgestrel in Water Systems and Its Effects on Aquatic Organisms: A Review. In: de Voogt, P. (eds) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 254. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol 254. Springer, Cham.
85. Pantoja-Espinoza, J. C. (2015). Estudio de la degradación de materia orgánica presente en aguas residuales municipales mediante el uso de dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador. Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional. Centro Interdisciplinario para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango.
86. Pantoja-Espinoza, J., Proal-Nájera, J., García-Roig, M., Cháirez-Hernández, I. y Osorio-Revilla, G. (2015). Eficiencias comparativas de inactivación de bacterias coliformes en efluentes municipales por fotólisis (UV) y por fotocátalisis (UV/TiO₂/SiO₂) Caso: Depuradora de Aguas de Salamanca, España. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14 (1), 119-135.
87. Petrovic, M., Sole, M., Lopez de Alda, M. J. & Barcelo, D. (2002). Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments:

- integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. *Environ Toxicol Chem* 21:2146–2156.
88. Prados, G. (2009). “Tratamientos de aguas para la eliminación de Antibióticos-Nitroimidazoles mediante la adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación”. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, España.
89. Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klamerth, N., Agüera, A., Rodríguez, E. M., & Malato, S. (2013). Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water research*, 47(4), 1521-1528.
90. Pruthi, S., Haakenson, C., Brost, B. C., Bryant, K., Reid, J. M., Singh, R., ... & Degnim, A. C. (2011). Pharmacokinetics of methylene blue dye for lymphatic mapping in breast cancer—implications for use in pregnancy. *The American journal of surgery*, 201(1), 70-75.
91. Qiao, Y., Yang, H., Wang, B., Song, J. & Deng, A. (2009). Preparation and characterization of an immunoaffinity chromatography column for the selective extraction of trace contraceptive drug levonorgestrel from water samples. *Talanta* 80:98–103.
92. Rafiee-Pour, H. A., Behpour, M., & Keshavarz, M. (2016). A novel label-free electrochemical miRNA biosensor using methylene blue as redox indicator: application to breast cancer biomarker miRNA-21. *Biosensors and bioelectronics*, 77, 202-207.
93. Rathi, B.S., Kumar, P.S. & Show, P.L. (2021). A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials* 409:124413.
94. Repici, A., Di Stefano, A. F. D., Radicioni, M. M., Jas, V., Moro, L., & Danese, S. (2012). Methylene blue MMX® tablets for chromoendoscopy. Safety tolerability and bioavailability in healthy volunteers. *Contemporary clinical trials*, 33(2), 260-267.
95. Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2019). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*, 92(1), 473-505.

96. Rivera, S. E. M. (2012). "Calidad sustentable: conceptualización y crítica". Sergio E. Martínez Rivera Yolanda Trápaga Delfín Coordinadores, 27.
97. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287.
98. Rodriguez, C. (1990). FullProf, a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In Satellite Meeting on Powder Diffraction of the IUCr, Toulouse, France (p. 12).
99. Ruiz-Hitzky, E. (2001). Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 24–26 September 2000, University of Cambridge, UK. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1), 86-91.
100. Salh, D. M., Aziz, B. K., & Kaufhold, S. (2019). High Adsorption Efficiency of Topkhana Natural Clay for Methylene Blue from Medical Laboratory Wastewater: a Linear and Nonlinear Regression. *Silicon*.
101. Santamarina, J. C., Klein, K. A., Wang, Y. H., & Prencke, E. (2002). Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, 39(1), 233-241.
102. Šauer, P., Bořík, A., Golovko, O., Grabic, R., Vojs Staňová, A., Valentová, O., Stará, A., Šandová, M., Kocour-Kroupová, H. (2018). Do progestins contribute to (anti-) androgenic activities in the 82 A. L. Oropesa and L. Guimarães aquatic environment? *Environ Pollut* 242:417–425.
103. Schirmer, R. H., Adler, H., Pickhardt, M., & Mandelkow, E. (2011). Lest we forget you—methylene blue.... *Neurobiology of aging*, 32(12), 2325-e7.
104. Schneider, O. M., Liang, R., Bragg, L., Jaciw-Zurakowsky, I., Fattahi, A., Rathod, S., ... & Zhou, Y. N. (2019). Photocatalytic degradation of microcystins by TiO₂ using UV-LED controlled periodic illumination. *Catalysts*, 9(2), 181.
105. Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual review of environment and resources*, 35, 109-136.

106. Scott, P. D., Bartkow, M., Blockwell, S. J., Coleman, H. M., Khan, S. J., Lim, R., McDonald, J. A., Nice, H., Nugegoda, D., Pettigrove, V., Tremblay, L. A., Warne, M. S. J. & Leusch, F. D. L. (2014). An assessment of endocrine activity in Australian rivers using chemical and in vitro analyses. *Environ Sci Pollut Res* 21:12951–12967.
107. Shen, X., Chang, H., Sun, D., Wang, L. & Wu, F. (2018). Trace analysis of 61 natural and synthetic progestins in river water and sewage effluents by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Water Res* 133:142–152.
108. Smith, E., y Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.
109. Stintzing, A. (2003). *Solar photocatalytic treatment of textile wastewater at a pilot plant in Menzel Temime/Tunisia* (Doctoral dissertation, Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal).
110. Talley Watts, L., Long, J. A., Chemello, J., Van Koughnet, S., Fernandez, A., Huang, S., ... & Duong, T. Q. (2014). Methylene blue is neuroprotective against mild traumatic brain injury. *Journal of neurotrauma*, 31(11), 1063-1071.
111. Vásquez, D., Palacios, S., De Melo, N., Gómez, G., y Loret de Mola, R. (2014). Anticonceptivos orales combinados (AOC). *Medicina (Bogotá)*, vol. 36, pp. 136-149.
112. Velasco-Arias, D. (2013). *Obtención De Nanoestructuras Hechas a Base De Bismuto. Cerivalente, Bi2O3, Bi2Mo3O12 y Bi2Mo2O9*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México.
113. Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2012). Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Science of the total environment*, 430, 109-118.
114. Vulliet, E. & Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environ Pollut* 159:2929–2934.

115. Vulliet, E., Baugros, J.B., Flament-Waton, M. M. & Grenier-Loustalot, M. F. (2007). Analytical methods for the determination of selected steroid sex hormones and corticosteroids in wastewater. *Anal Bioanal Chem* 387:2143–2151
116. Vulliet, E., Cren-Olivé, C. & Grenier-Loustalot, M.F. (2011). Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environ Chem Lett* 9:103–114. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>.
117. Vulliet, E., Wiest, L., Baudot, R. & Grenier-Loustalot, M. F. (2008). Multi-residue analysis of steroids at sub-ng/L levels in surface and ground-waters using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1210:84–91.
118. Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(3), 251-325.
119. Wang, J.L. and Xu, L.J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews* 42, 251-325.
120. Wang, R., Guo, M., Hu, Y., Zhou, J., Wu, R., & Yang, X. (2020). A molecularly imprinted fluorescence sensor based on the ZnO quantum dot core–shell structure for high selectivity and photolysis function of methylene blue. *ACS omega*, 5(32), 20664-20673.
121. Warren, B. E. (1990). *X-ray Diffraction*. Courier Corporation.
122. Weizel, A., Schlusener, M. P., Dierkes, G. & Ternes, T. A. (2018). Occurrence of glucocorticoids, mineralocorticoids, and progestogens in various treated wastewater, rivers, and streams. *Environ Sci Technol* 52:5296–5307.
123. Wishart, D. S., Knox, C., Guo, A. C., Cheng, D., Shrivastava, S., Tzur, D., ... Hassanali, M. (2007). DrugBank: a knowledgebase for drugs, drug actions and drug targets. *Nucleic Acids Research*, 36(suppl_1), D901–D906.
124. Xu, T., Wang, X., Huang, Y., Lai, K., & Fan, Y. (2019). Rapid detection of trace methylene blue and malachite green in four fish tissues by ultra-sensitive

- surface-enhanced Raman spectroscopy coated with gold nanorods. *Food Control*, 106, 106720.
125. Yarahmadi, H., Duy, S. V., Hachad, M., Dorner, S., Sauv e, S. & Prévost, M. (2018) Seasonal variations of steroid hormones released by wastewater treatment plants to river water and sediments: Distribution between particulate and dissolved phases. *Sci Total Environ* 635:144–155.
126. Ye, Y., Feng, Y., Bruning, H., Yntema, D., & Rijnaarts, H. H. M. (2018). Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: Effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 171-181.
127. Yu, Q., Geng, J., Zong, X., Zhang, Y., Xu, K., Hu, H., Deng, Y., Zhao, F. & Ren, H. (2019). Occurrence and removal of progestagens in municipal wastewater treatment plants from different regions in China. *Sci Total Environ* 668:1191–1199.
128. Zaruma-Arias, P. E., Núñez-Núñez, C. M., Villanueva-Fierro, I., Cháirez-Hernández, I., Lares-Asseff, I. A., Gurrola-Reyes, J. N., & Proal-Nájera, J. B. (2021). Methylthionine chloride degradation on pilot UV-C reactors: Kinetics of photolytic and heterogeneous photocatalytic reactions. *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 20(2), 649-662.
129. Zhou, Q., Fang, Z., Li, J., & Wang, M. (2015). Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 22-35.
130. Zhou, Y., Shuai, L., Jiang, X., Jiao, F., & Yu, J. (2015). Visible-light-driven photocatalytic properties of layered double hydroxide supported-Bi₂O₃ modified by Pd (II) for methylene blue. *Advanced Powder Technology*, 26(2), 439-447.

IX. ANEXOS

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
POA	2	1 2
pH	3	1 2 3
H2O2	2	1 2

Número de observaciones 12

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm1

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	102.5303130	10.2530313	14399.6	0.0065
Error	1	0.0007120	0.0007120		
Total correcto	11	102.5310250			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm1 Media
0.999993	0.175293	0.026684	15.22250

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	14.71867500	14.71867500	20671.3	0.0044
pH	2	27.23505000	13.61752500	19124.8	0.0051
H2O2	1	9.10020833	9.10020833	12780.5	0.0056
POA*pH	2	13.58565000	6.79282500	9540.00	0.0072
POA*H2O2	1	20.30600833	20.30600833	28518.2	0.0038
pH*H2O2	2	12.64231667	6.32115833	8877.59	0.0075
ppm0	1	4.94240463	4.94240463	6941.23	0.0076

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.27388617	0.27388617	384.65	0.0324
pH	2	1.85007162	0.92503581	1299.14	0.0196
H2O2	1	0.00079133	0.00079133	1.11	0.4832
POA*pH	2	0.29511190	0.14755595	207.23	0.0491
POA*H2O2	1	1.00573527	1.00573527	1412.48	0.0169
pH*H2O2	2	1.69536138	0.84768069	1190.50	0.0205
ppm0	1	4.94240463	4.94240463	6941.23	0.0076

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm2

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	84.76015393	8.47601539	105.76	0.0755
Error	1	0.08014607	0.08014607		
Total correcto	11	84.84030000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm2 Media
0.999055	1.910907	0.283101	14.81500

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	28.27470000	28.27470000	352.79	0.0339
pH	2	20.31965000	10.15982500	126.77	0.0627
H2O2	1	3.87603333	3.87603333	48.36	0.0909
POA*pH	2	14.24985000	7.12492500	88.90	0.0748
POA*H2O2	1	9.32803333	9.32803333	116.39	0.0588
pH*H2O2	2	3.49281667	1.74640833	21.79	0.1498
ppm0	1	5.21907060	5.21907060	65.12	0.0785

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	1.85715055	1.85715055	23.17	0.1304
pH	2	3.78287501	1.89143751	23.60	0.1440
H2O2	1	0.48043354	0.48043354	5.99	0.2469
POA*pH	2	1.08336620	0.54168310	6.76	0.2625
POA*H2O2	1	0.00421765	0.00421765	0.05	0.8564
pH*H2O2	2	0.34648275	0.17324137	2.16	0.4334
ppm0	1	5.21907060	5.21907060	65.12	0.0785

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm3

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	97.24477853	9.72447785	15.25	0.1969
Error	1	0.63762147	0.63762147		
Total correcto	11	97.88240000			

R-cuadrado	0.993486	Coef Var	5.198646	Raiz MSE	0.798512	ppm3 Media	15.36000
------------	----------	----------	----------	----------	----------	------------	----------

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	10.94430000	10.94430000	17.16	0.1508
pH	2	18.00945000	9.00472500	14.12	0.1849
H2O2	1	2.20163333	2.20163333	3.45	0.3143
POA*pH	2	15.69215000	7.84607500	12.31	0.1976
POA*H2O2	1	15.23253333	15.23253333	23.89	0.1285
pH*H2O2	2	11.04501667	5.52250833	8.66	0.2336
ppm0	1	24.11969519	24.11969519	37.83	0.1026

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	3.77935257	3.77935257	5.93	0.2481
pH	2	3.28563301	1.64281651	2.58	0.4031
H2O2	1	9.63501244	9.63501244	15.11	0.1603
POA*pH	2	6.29429561	3.14714781	4.94	0.3033
POA*H2O2	1	2.22442579	2.22442579	3.49	0.3129
pH*H2O2	2	11.19340729	5.59670364	8.78	0.2322
ppm0	1	24.11969519	24.11969519	37.83	0.1026

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm4

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	108.3001434	10.8300143	87.42	0.0831
Error	1	0.1238816	0.1238816		
Total correcto	11	108.4240250			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm4 Media
0.998857	2.334394	0.351968	15.07750

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	18.77500833	18.77500833	151.56	0.0516
pH	2	20.32215000	10.16107500	82.02	0.0778
H2O2	1	0.22140833	0.22140833	1.79	0.4089
POA*pH	2	18.43831667	9.21915833	74.42	0.0817
POA*H2O2	1	16.63807500	16.63807500	134.31	0.0548
pH*H2O2	2	7.03161667	3.51580833	28.38	0.1316
ppm0	1	26.87356838	26.87356838	216.93	0.0432

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	2.39450324	2.39450324	19.33	0.1424
pH	2	3.66837033	1.83418517	14.81	0.1807
H2O2	1	15.36499808	15.36499808	124.03	0.0570
POA*pH	2	7.71975880	3.85987940	31.16	0.1257
POA*H2O2	1	2.55750351	2.55750351	20.64	0.1379
pH*H2O2	2	11.15107979	5.57553989	45.01	0.1048
ppm0	1	26.87356838	26.87356838	216.93	0.0432

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm5

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	87.59412514	8.75941251	3.19	0.4121
Error	1	2.74597486	2.74597486		
Total correcto	11	90.34010000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm5 Media
0.969604	11.08798	1.657098	14.94500

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	19.81470000	19.81470000	7.22	0.2269
pH	2	14.27705000	7.13852500	2.60	0.4016
H2O2	1	0.21333333	0.21333333	0.08	0.8269
POA*pH	2	18.69455000	9.34727500	3.40	0.3579
POA*H2O2	1	10.23053333	10.23053333	3.73	0.3043
pH*H2O2	2	7.81481667	3.90740833	1.42	0.5099
ppm0	1	16.54914181	16.54914181	6.03	0.2463

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.34067419	0.34067419	0.12	0.7844
pH	2	1.75068795	0.87534398	0.32	0.7815
H2O2	1	12.70263875	12.70263875	4.63	0.2771
POA*pH	2	3.28546361	1.64273181	0.60	0.6747
POA*H2O2	1	1.57866002	1.57866002	0.57	0.5870
pH*H2O2	2	5.41581796	2.70790898	0.99	0.5800
ppm0	1	16.54914181	16.54914181	6.03	0.2463

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm6

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	113.2590576	11.3259058	11.88	0.2224
Error	1	0.9533674	0.9533674		
Total correcto	11	114.2124250			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm6 Media
0.991653	6.894301	0.976405	14.16250

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	24.91200833	24.91200833	26.13	0.1230
pH	2	11.28660000	5.64330000	5.92	0.2791
H2O2	1	1.68000833	1.68000833	1.76	0.4110
POA*pH	2	15.53926667	7.76963333	8.15	0.2404
POA*H2O2	1	18.32740833	18.32740833	19.22	0.1428
pH*H2O2	2	14.15226667	7.07613333	7.42	0.2512
ppm0	1	27.36149923	27.36149923	28.70	0.1175

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	1.41608715	1.41608715	1.49	0.4374
pH	2	6.52048369	3.26024184	3.42	0.3572
H2O2	1	24.95147855	24.95147855	26.17	0.1229
POA*pH	2	7.19975654	3.59987827	3.78	0.3420
POA*H2O2	1	2.28759025	2.28759025	2.40	0.3649
pH*H2O2	2	18.44744568	9.22372284	9.67	0.2217
ppm0	1	27.36149923	27.36149923	28.70	0.1175

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm7

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	110.7278941	11.0727894	1.82	0.5245
Error	1	6.0869976	6.0869976		
Total correcto	11	116.8148917			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm7 Media
0.947892	17.64690	2.467184	13.98083

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	11.11687500	11.11687500	1.83	0.4056
pH	2	7.48881667	3.74440833	0.62	0.6696
H2O2	1	13.58940833	13.58940833	2.23	0.3755
POA*pH	2	13.30295000	6.65147500	1.09	0.5603
POA*H2O2	1	15.84700833	15.84700833	2.60	0.3532
pH*H2O2	2	22.71051667	11.35525833	1.87	0.4598
ppm0	1	26.67231906	26.67231906	4.38	0.2837

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	4.54177502	4.54177502	0.75	0.5464
pH	2	8.92567582	4.46283791	0.73	0.6368
H2O2	1	40.25935563	40.25935563	6.61	0.2361
POA*pH	2	8.94362819	4.47181410	0.73	0.6364
POA*H2O2	1	2.70262543	2.70262543	0.44	0.6258
pH*H2O2	2	22.95180634	11.47590317	1.89	0.4578
ppm0	1	26.67231906	26.67231906	4.38	0.2837

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm8

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	111.4027303	11.1402730	4.24	0.3624
Error	1	2.6291614	2.6291614		
Total correcto	11	114.0318917			

R-cuadrado	0.976944	Coef Var	11.99385	Raiz MSE	1.621469	ppm8 Media	13.51917
------------	----------	----------	----------	----------	----------	------------	----------

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	12.54607500	12.54607500	4.77	0.2733
pH	2	1.20861667	0.60430833	0.23	0.8277
H2O2	1	18.62520833	18.62520833	7.08	0.2288
POA*pH	2	7.70465000	3.85232500	1.47	0.5044
POA*H2O2	1	21.30667500	21.30667500	8.10	0.2151
pH*H2O2	2	24.40581667	12.20290833	4.64	0.3118
ppm0	1	25.60568861	25.60568861	9.74	0.1974

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	3.69786067	3.69786067	1.41	0.4460
pH	2	13.46103728	6.73051864	2.56	0.4042
H2O2	1	43.95846894	43.95846894	16.72	0.1527
POA*pH	2	9.22941447	4.61470723	1.76	0.4709
POA*H2O2	1	1.37476389	1.37476389	0.52	0.6014
pH*H2O2	2	27.26749498	13.63374749	5.19	0.2965
ppm0	1	25.60568861	25.60568861	9.74	0.1974

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm9

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	170.0563841	17.0056384	18.01	0.1815
Error	1	0.9441159	0.9441159		
Total correcto	11	171.0005000			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm9 Media
0.994479	7.431406	0.971656	13.07500

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	18.80003333	18.80003333	19.91	0.1403
pH	2	1.35020000	0.67510000	0.72	0.6415
H2O2	1	31.10520000	31.10520000	32.95	0.1098
POA*pH	2	15.35686667	7.67843333	8.13	0.2407
POA*H2O2	1	30.84813333	30.84813333	32.67	0.1103
pH*H2O2	2	35.32220000	17.66110000	18.71	0.1613
ppm0	1	37.27375075	37.27375075	39.48	0.1005

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	5.21067862	5.21067862	5.52	0.2562
pH	2	20.23990939	10.11995469	10.72	0.2111
H2O2	1	67.51510881	67.51510881	71.51	0.0749
POA*pH	2	11.45429517	5.72714758	6.07	0.2759
POA*H2O2	1	2.02741978	2.02741978	2.15	0.3812
pH*H2O2	2	39.63249866	19.81624933	20.99	0.1525
ppm0	1	37.27375075	37.27375075	39.48	0.1005

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm10

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	10	173.5151324	17.3515132	2.51	0.4581
Error	1	6.9188343	6.9188343		
Total correcto	11	180.4339667			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm10 Media
0.961654	21.28416	2.630368	12.35833

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	10.71630000	10.71630000	1.55	0.4309
pH	2	2.30021667	1.15010833	0.17	0.8663
H2O2	1	63.38803333	63.38803333	9.16	0.2031
POA*pH	2	10.62155000	5.31077500	0.77	0.6281
POA*H2O2	1	26.82030000	26.82030000	3.88	0.2992
pH*H2O2	2	33.61151667	16.80575833	2.43	0.4132
ppm0	1	26.05721570	26.05721570	3.77	0.3029

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	4.49269557	4.49269557	0.65	0.5682
pH	2	21.26134546	10.63067273	1.54	0.4955
H2O2	1	77.56302710	77.56302710	11.21	0.1848
POA*pH	2	9.95506713	4.97753356	0.72	0.6403
POA*H2O2	1	0.74445233	0.74445233	0.11	0.7982
pH*H2O2	2	35.53585619	17.76792810	2.57	0.4037
ppm0	1	26.05721570	26.05721570	3.77	0.3029

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.000712
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	0.1958

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.33000	6	2
B	14.11500	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.000712
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	0.1957

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.33000	6	2
B	14.11500	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.080146
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	2.0768

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3500	6	2
B	13.2800	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.080146
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	2.0768

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3500	6	2
B	13.2800	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.637621
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	5.8578

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3150	6	2
A	14.4050	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.637621
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	5.8577

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3150	6	2
A	14.4050	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.123882
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	2.582

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3283	6	2
A			
A	13.8267	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.123882
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	2.5819

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.3283	6	2
A	13.8267	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.745975
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	12.156

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.2300	6	2
A			
A	13.6600	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.745975
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	12.156

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	16.2300	6	2
A			
A	13.6600	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.953367
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	7.1628

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	15.6033	6	2
A			
A	12.7217	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.953367
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	7.1627

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	15.6033	6	2
A			
A	12.7217	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.086998
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	18.099

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.943	6	2
A	13.018	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.086998
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	18.099

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.943	6	2
A	13.018	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm8

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.629161
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	11.895

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.5417	6	2
A			
A	12.4967	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm8

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.629161
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	11.895

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.5417	6	2
A			
A	12.4967	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm9

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.944116
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	7.128

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.3267	6	2
A			
A	11.8233	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm9

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.944116
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	7.1278

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	14.3267	6	2
A			
A	11.8233	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm10

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.918834
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	19.296

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	13.303	6	2
A	11.413	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm10

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.918834
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	19.296

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	13.303	6	2
A	11.413	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.000712
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	0.2397

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	16.99500	4	3
B	15.36000	4	2
C	13.31250	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.000712
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	0.3599

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	16.99500	4	3
B	15.36000	4	2
C	13.31250	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.080146
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	2.5436

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	16.0375	4	3
A			
B A	15.3950	4	2
B			
B	13.0125	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.080146
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	3.8184

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	16.0375	4	3
A			
A	15.3950	4	2
A			
A	13.0125	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.637621
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	7.1743

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	17.0100	4	3
A			
A	14.9925	4	2
A			
A	14.0775	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.637621
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	10.77

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	17.0100	4	3
A			
A	14.9925	4	2
A			
A	14.0775	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.123882
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	3.1623

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	16.6800	4	3
A			
B A	15.0600	4	2
B			
B	13.4925	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.123882
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	4.7473

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	16.6800	4	3
A			
A	15.0600	4	2
A			
A	13.4925	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.745975
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	14.888

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	16.333	4	3
A			
A	14.835	4	2
A			
A	13.668	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.745975
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	22.351

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	16.333	4	3
A			
A	14.835	4	2
A			
A	13.668	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.953367
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	8.7727

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	15.4775	4	3
A			
A	13.8425	4	2
A			
A	13.1675	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.953367
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	13.17

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	15.4775	4	3
A			
A	13.8425	4	2
A			
A	13.1675	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.086998
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	22.167

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	14.825	4	3
A			
A	14.193	4	2
A			
A	12.925	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.086998
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	33.277

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	14.825	4	3
A			
A	14.193	4	2
A			
A	12.925	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm8

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.629161
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	14.568

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	13.848	4	3
A			
A	13.620	4	2
A			
A	13.090	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm8

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.629161
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	21.87

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	13.848	4	3
A			
A	13.620	4	2
A			
A	13.090	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm9

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.944116
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	8.73

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	13.4300	4	3
A			
A	13.1700	4	2
A			
A	12.6250	4	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm9

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.944116
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	13.105

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	13.4300	4	3
A			
A	13.1700	4	2
A			
A	12.6250	4	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm10

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.918834
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	23.633

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	P H
A	12.978	4	2
A			
A	12.050	4	1
A			
A	12.048	4	3

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm10

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.918834
Valor crítico del rango estudentizado	26.97550
Diferencia significativa mínima	35.478

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	12.978	4	2
A			
A	12.050	4	1
A			
A	12.048	4	3

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.000712
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	0.1958

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	16.09333	6	2
B	14.35167	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.000712
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	0.1957

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	16.09333	6	2
B	14.35167	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.080146
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	2.0768

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.3833	6	2
A			
A	14.2467	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.080146
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	2.0768

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.3833	6	2
A	14.2467	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.637621
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	5.8578

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.7883	6	2
A	14.9317	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.637621
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	5.8577

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.7883	6	2
A	14.9317	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.123882
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	2.582

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.2133	6	2
A	14.9417	6	1

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.123882
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	2.5819

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.2133	6	2
A	14.9417	6	1

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.745975
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	12.156

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.0783	6	1
A	14.8117	6	2

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.745975
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	12.156

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.0783	6	1
A	14.8117	6	2

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.953367
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	7.1628

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	14.5367	6	1
A	13.7883	6	2

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.953367
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	7.1627

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	14.5367	6	1
A			
A	13.7883	6	2

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.086998
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	18.099

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.045	6	1
A	12.917	6	2

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.086998
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	18.099

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	15.045	6	1
A	12.917	6	2

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm8

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.629161
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	11.895

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	14.7650	6	1
A			
A	12.2733	6	2

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm8

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	2.629161
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	11.895

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	14.7650	6	1
A			
A	12.2733	6	2

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm9

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.944116
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	7.128

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	14.6850	6	1
A	11.4650	6	2

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm9

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	0.944116
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	7.1278

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	14.6850	6	1
A			
A	11.4650	6	2

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm10

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.918834
Valor crítico de t	12.70620
Diferencia menos significativa	19.296

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	14.657	6	1
A	10.060	6	2

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm10

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	1
Error de cuadrado medio	6.918834
Valor crítico del rango estudentizado	17.96883
Diferencia significativa mínima	19.296

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	14.657	6	1
A	10.060	6	2

2021 1

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
POA	2	1 2
pH	3	1 2 3
H2O2	3	1 2 3

Número de observaciones 18

2021 2 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm1

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	134.3717863	14.9301985	3.43	0.0485
Error	8	34.8356532	4.3544566		
Total correcto	17	169.2074394			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm1 Media
0.794125	7.424086	2.086733	28.10762

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	51.03745983	51.03745983	11.72	0.0090
pH	2	43.04371087	21.52185544	4.94	0.0400
H2O2	2	31.12285740	15.56142870	3.57	0.0778
ppm0	1	0.66423534	0.66423534	0.15	0.7063
T1	1	0.00736986	0.00736986	0.00	0.9682
T2	1	6.57537204	6.57537204	1.51	0.2541
RAD	1	1.92078095	1.92078095	0.44	0.5253

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	49.65429972	49.65429972	11.40	0.0097
pH	2	43.33377134	21.66688567	4.98	0.0394
H2O2	2	7.72920982	3.86460491	0.89	0.4486
ppm0	1	1.01085408	1.01085408	0.23	0.6428
T1	1	4.87454561	4.87454561	1.12	0.3209
T2	1	7.92127646	7.92127646	1.82	0.2144
RAD	1	1.92078095	1.92078095	0.44	0.5253

2021 3

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm2

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	254.8437035	28.3159671	5.61	0.0118
Error	8	40.3975543	5.0496943		
Total correcto	17	295.2412578			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm2 Media
0.863171	8.550556	2.247152	26.28078

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	144.2423270	144.2423270	28.56	0.0007
pH	2	49.9916370	24.9958185	4.95	0.0399
H2O2	2	48.7586709	24.3793354	4.83	0.0422
ppm0	1	0.1500540	0.1500540	0.03	0.8674
T1	1	2.3867685	2.3867685	0.47	0.5112
T2	1	1.8065294	1.8065294	0.36	0.5663
RAD	1	7.5077167	7.5077167	1.49	0.2574

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	95.50051824	95.50051824	18.91	0.0024
pH	2	42.25576340	21.12788170	4.18	0.0571
H2O2	2	11.95841878	5.97920939	1.18	0.3545
ppm0	1	0.33768729	0.33768729	0.07	0.8025
T1	1	11.49024495	11.49024495	2.28	0.1699
T2	1	3.75933022	3.75933022	0.74	0.4134
RAD	1	7.50771669	7.50771669	1.49	0.2574

2021 4 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm3

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	283.4429674	31.4936630	5.91	0.0100
Error	8	42.6553314	5.3319164		
Total correcto	17	326.0982989			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm3 Media
0.869195	9.357525	2.309094	24.67634

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	104.3940444	104.3940444	19.58	0.0022
pH	2	123.9212781	61.9606391	11.62	0.0043
H2O2	2	40.8884729	20.4442364	3.83	0.0680
ppm0	1	0.1665014	0.1665014	0.03	0.8641
T1	1	10.9572680	10.9572680	2.06	0.1896
T2	1	1.6974669	1.6974669	0.32	0.5881
RAD	1	1.4179356	1.4179356	0.27	0.6200

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	70.16915114	70.16915114	13.16	0.0067
pH	2	50.52726086	25.26363043	4.74	0.0439
H2O2	2	18.93197912	9.46598956	1.78	0.2301
ppm0	1	0.01032779	0.01032779	0.00	0.9660
T1	1	9.80176955	9.80176955	1.84	0.2122
T2	1	2.37793692	2.37793692	0.45	0.5230
RAD	1	1.41793565	1.41793565	0.27	0.6200

2021 5 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm4

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	434.5346380	48.2816264	7.76	0.0042
Error	8	49.7946852	6.2243356		
Total correcto	17	484.3293231			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm4 Media
0.897188	10.78817	2.494862	23.12591

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	160.5436081	160.5436081	25.79	0.0010
pH	2	173.5488032	86.7744016	13.94	0.0025
H2O2	2	85.9874908	42.9937454	6.91	0.0181
ppm0	1	0.4074075	0.4074075	0.07	0.8045
T1	1	8.9855312	8.9855312	1.44	0.2639
T2	1	3.9919185	3.9919185	0.64	0.4464
RAD	1	1.0698787	1.0698787	0.17	0.6893

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	116.3900168	116.3900168	18.70	0.0025
pH	2	69.7479512	34.8739756	5.60	0.0301
H2O2	2	60.6793376	30.3396688	4.87	0.0413
ppm0	1	0.9515038	0.9515038	0.15	0.7060
T1	1	10.2659954	10.2659954	1.65	0.2350
T2	1	4.7631605	4.7631605	0.77	0.4072
RAD	1	1.0698787	1.0698787	0.17	0.6893

2021 6 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm5

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	632.4908094	70.2767566	7.23	0.0053
Error	8	77.8120000	9.7265000		
Total correcto	17	710.3028093			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm5 Media
0.890452	14.67761	3.118734	21.24823

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	234.0609886	234.0609886	24.06	0.0012
pH	2	260.6348076	130.3174038	13.40	0.0028
H2O2	2	118.4795839	59.2397919	6.09	0.0247
ppm0	1	0.5215624	0.5215624	0.05	0.8227
T1	1	15.4497369	15.4497369	1.59	0.2431
T2	1	2.4134979	2.4134979	0.25	0.6318
RAD	1	0.9306322	0.9306322	0.10	0.7650

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	150.7541616	150.7541616	15.50	0.0043
pH	2	73.6330569	36.8165284	3.79	0.0697
H2O2	2	63.4990032	31.7495016	3.26	0.0919
ppm0	1	0.1265213	0.1265213	0.01	0.9120
T1	1	11.5477409	11.5477409	1.19	0.3076
T2	1	3.0065315	3.0065315	0.31	0.5934
RAD	1	0.9306322	0.9306322	0.10	0.7650

2021 7 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm6

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	763.8789695	84.8754411	9.75	0.0019
Error	8	69.6127150	8.7015894		
Total correcto	17	833.4916845			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm6 Media
0.916481	15.43611	2.949846	19.11004

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	227.9152354	227.9152354	26.19	0.0009
pH	2	415.9031518	207.9515759	23.90	0.0004
H2O2	2	68.8400671	34.4200336	3.96	0.0639
ppm0	1	6.5773428	6.5773428	0.76	0.4099
T1	1	38.7755093	38.7755093	4.46	0.0678
T2	1	2.9802447	2.9802447	0.34	0.5745
RAD	1	2.8874184	2.8874184	0.33	0.5804

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	144.1888418	144.1888418	16.57	0.0036
pH	2	133.3326600	66.6663300	7.66	0.0138
H2O2	2	45.9091447	22.9545723	2.64	0.1319
ppm0	1	4.1424634	4.1424634	0.48	0.5097
T1	1	26.4868837	26.4868837	3.04	0.1192
T2	1	4.2899999	4.2899999	0.49	0.5025
RAD	1	2.8874184	2.8874184	0.33	0.5804

2021 8 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: ppm7

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	9	1007.559661	111.951073	11.43	0.0011
Error	8	78.339426	9.792428		
Total correcto	17	1085.899086			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	ppm7 Media
0.927858	18.08267	3.129286	17.30544

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	247.8694468	247.8694468	25.31	0.0010
pH	2	606.8650133	303.4325066	30.99	0.0002
H2O2	2	101.5113091	50.7556546	5.18	0.0360
ppm0	1	2.2275677	2.2275677	0.23	0.6462
T1	1	47.0181176	47.0181176	4.80	0.0598
T2	1	1.6300018	1.6300018	0.17	0.6940
RAD	1	0.4382044	0.4382044	0.04	0.8378

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	153.8358212	153.8358212	15.71	0.0042
pH	2	120.8248222	60.4124111	6.17	0.0239
H2O2	2	69.0101127	34.5050564	3.52	0.0799
ppm0	1	0.9223897	0.9223897	0.09	0.7667
T1	1	12.5521204	12.5521204	1.28	0.2904
T2	1	1.1880414	1.1880414	0.12	0.7366
RAD	1	0.4382044	0.4382044	0.04	0.8378

2021 9 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	4.354457
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	2.2684

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	29.7915	9	1
B	26.4237	9	2

2021 10

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	4.354457
Valor crítico del rango estudentizado	3.26115
Diferencia significativa mínima	2.2684

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	29.7915	9	1
B	26.4237	9	2

2021 11 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.049694
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	2.4428

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	29.112	9	1
B	23.450	9	2

2021 12

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.049694
Valor crítico del rango estudentizado	3.26115
Diferencia significativa mínima	2.4428

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	29.112	9	1
B	23.450	9	2

2021 13

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.331916
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	2.5101

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	27.085	9	1
B	22.268	9	2

2021 14

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.331916
Valor crítico del rango estudentizado	3.26115
Diferencia significativa mínima	2.5101

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	27.085	9	1
B	22.268	9	2

2021 15 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	6.224336
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	2.7121

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	26.112	9	1
B	20.139	9	2

2021 16

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	6.224336
Valor crítico del rango estudentizado	3.26115
Diferencia significativa mínima	2.712

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	26.112	9	1
B	20.139	9	2

2021 17

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.7265
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	3.3903

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	24.854	9	1
B	17.642	9	2

2021 18

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.7265
Valor crítico del rango estudentizado	3.26115
Diferencia significativa mínima	3.3902

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	24.854	9	1
B	17.642	9	2

2021 19 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	8.701589
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	3.2067

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	22.668	9	1
B	15.552	9	2

2021 20

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	8.701589
Valor crítico del rango estudentizado	3.26115
Diferencia significativa mínima	3.2066

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	22.668	9	1
B	15.552	9	2

2021 22

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.792428
Valor crítico del rango estudentizado	3.26115
Diferencia significativa mínima	3.4017

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	21.016	9	1
B	13.595	9	2

2021 23

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	4.354457
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	2.7782

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	29.842	6	1
A			
B A	28.394	6	3
B			
B	26.087	6	2

2021 24

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	4.354457
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	3.4426

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	29.842	6	1
A			
B A	28.394	6	3
B			
B	26.087	6	2

2021 26

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.049694
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	3.7072

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	28.556	6	1
A			
B A	25.677	6	3
B			
B	24.610	6	2

2021 27 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.331916
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	3.0743

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	28.384	6	1
B	22.951	6	2
B			
B	22.694	6	3

2021 28

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.331916
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	3.8094

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	28.384	6	1
B	22.951	6	2
B			
B	22.694	6	3

2021 29 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	6.224336
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	3.3216

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	27.517	6	1
B	20.988	6	3
B			
B	20.873	6	2

2021 30

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	6.224336
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	4.1159

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	27.517	6	1
B	20.988	6	3
B			
B	20.873	6	2

2021 31 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.7265
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	4.1522

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	26.516	6	1
B	19.568	6	2
B			
B	17.661	6	3

2021 32

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.7265
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	5.1451

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	26.516	6	1
B	19.568	6	2
B			
B	17.661	6	3

2021 33

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	8.701589
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	3.9273

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	25.649	6	1
B	17.452	6	2
B			
B	14.230	6	3

2021 34

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	8.701589
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	4.8665

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	25.649	6	1
B	17.452	6	2
B			
B	14.230	6	3

2021 35 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.792428
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	4.1662

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	24.943	6	1
B	16.098	6	2
C	10.875	6	3

2021 36

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.792428
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	5.1625

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	24.943	6	1
B	16.098	6	2
C	10.875	6	3

2021 37

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	4.354457
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	2.7782

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	29.089	6	3
A			
B A	28.984	6	1
B			
B	26.249	6	2

2021 38

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm1

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	4.354457
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	3.4426

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	29.089	6	3
A			
A	28.984	6	1
A			
A	26.249	6	2

2021 39

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.049694
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	2.9918

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	28.451	6	3
A			
B A	25.925	6	1
B			
B	24.467	6	2

2021 40

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm2

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.049694
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	3.7072

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	28.451	6	3
A			
B A	25.925	6	1
B			
B	24.467	6	2

2021 41 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.331916
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	3.0743

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	26.802	6	3
A			
B A	23.752	6	1
B			
B	23.475	6	2

2021 42

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm3

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	5.331916
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	3.8094

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	26.802	6	3
A			
A	23.752	6	1
A			
A	23.475	6	2

2021 43 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	6.224336
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	3.3216

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	26.154	6	3
B	22.151	6	2
B	21.073	6	1

2021 44

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm4

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	6.224336
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	4.1159

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	26.154	6	3
A			
B A	22.151	6	2
B			
B	21.073	6	1

2021 45 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.7265
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	4.1522

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	24.876	6	3
B	19.444	6	1
B	19.425	6	2

2021 46

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm5

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.7265
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	5.1451

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	24.876	6	3
B	19.444	6	1
B	19.425	6	2

2021 47 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	8.701589
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	3.9273

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	21.865	6	3
A			
B A	17.947	6	2
B			
B	17.518	6	1

2021 48

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm6

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	8.701589
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	4.8665

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	21.865	6	3
A			
A	17.947	6	2
A			
A	17.518	6	1

2021 49 Sistema SAS 14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.792428
Valor crítico de t	2.30600
Diferencia menos significativa	4.1662

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	20.664	6	3
B	15.660	6	2
B	15.593	6	1

2021 50

Sistema SAS

14:51 Tuesday, August 24,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para ppm7

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	8
Error de cuadrado medio	9.792428
Valor crítico del rango estudentizado	4.04101
Diferencia significativa mínima	5.1625

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	20.664	6	3
A	15.660	6	2
A	15.593	6	1

Procedimiento GLM

Medias de cuadrados mínimos

	POA ppm1LSMEAN LSMEAN	ppm2 LSMEAN	ppm3 LSMEAN	ppm4 LSMEAN	ppm5 LSMEAN	ppm6 LSMEAN	ppm7
1	30.3499108 21.2522191	29.3904674	27.3418894	26.5588926	25.1552828	22.9310643	
2	25.8653212 13.3586574	23.1710868	22.0107826	19.6929189	17.3411835	15.2890104	
	pH ppm1LSMEAN LSMEAN	ppm2 LSMEAN	ppm3 LSMEAN	ppm4 LSMEAN	ppm5 LSMEAN	ppm6 LSMEAN	ppm7
1	31.2197966 27.6780129	31.4827983	30.9400605	29.8529435	29.2302135	30.0706707	
2	25.3417094 15.7777361	23.9567180	22.4737944	20.1594371	19.0716563	16.9680789	
3	27.7613420 8.4605657	23.4028150	20.6151530	19.3653368	15.4428296	10.2913623	
	H2O2 ppm1LSMEAN LSMEAN	ppm2 LSMEAN	ppm3 LSMEAN	ppm4 LSMEAN	ppm5 LSMEAN	ppm6 LSMEAN	ppm7
1	28.9539033 14.3868307	25.8060630	23.2418283	20.5613040	18.8046357	16.5611939	
2	26.7218771 18.1562710	25.2317441	24.8295595	23.3903278	21.0630681	20.6251115	
3	28.6470676 19.3732130	27.8045243	25.9576202	25.4260856	23.8769956	20.1438065	

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18, 2022 109

Procedimiento GLM

Información del nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
POA	2	1 2
pH	2	1 2
H2O2	3	1 2 3

Número de observaciones 12

2022 110

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ01

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	0.37467398	0.04683425	20.81	0.0150
Error	3	0.00675179	0.00225060		
Total correcto	11	0.38142577			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ01 Media
0.982299	4.767438	0.047440	0.995094

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.14029651	0.14029651	62.34	0.0042
pH	1	0.06190942	0.06190942	27.51	0.0135
H2O2	2	0.00324525	0.00162263	0.72	0.5550
DQ00	1	0.14537474	0.14537474	64.59	0.0040
T1	1	0.01933882	0.01933882	8.59	0.0609
T2	1	0.00450543	0.00450543	2.00	0.2520
RAD	1	0.00000381	0.00000381	0.00	0.9698

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.00103415	0.00103415	0.46	0.5465
pH	1	0.01736116	0.01736116	7.71	0.0691
H2O2	2	0.00099247	0.00049623	0.22	0.8141
DQ00	1	0.08911325	0.08911325	39.60	0.0081
T1	1	0.00714213	0.00714213	3.17	0.1729
T2	1	0.00364368	0.00364368	1.62	0.2929
RAD	1	0.00000381	0.00000381	0.00	0.9698

2022 111

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ02

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	0.23237301	0.02904663	2.88	0.2080
Error	3	0.03030536	0.01010179		
Total correcto	11	0.26267838			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ02 Media
0.884629	10.62826	0.100508	0.945664

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.07301861	0.07301861	7.23	0.0745
pH	1	0.02325629	0.02325629	2.30	0.2265
H2O2	2	0.03941634	0.01970817	1.95	0.2866
DQ00	1	0.07939450	0.07939450	7.86	0.0677
T1	1	0.00191892	0.00191892	0.19	0.6924
T2	1	0.00039660	0.00039660	0.04	0.8556
RAD	1	0.01497175	0.01497175	1.48	0.3105

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.00292529	0.00292529	0.29	0.6278
pH	1	0.00044390	0.00044390	0.04	0.8474
H2O2	2	0.03554630	0.01777315	1.76	0.3122
DQ00	1	0.03028909	0.03028909	3.00	0.1818
T1	1	0.00153902	0.00153902	0.15	0.7224
T2	1	0.00553892	0.00553892	0.55	0.5127
RAD	1	0.01497175	0.01497175	1.48	0.3105

2022 112

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ03

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	0.19105486	0.02388186	2.42	0.2523
Error	3	0.02965580	0.00988527		
Total correcto	11	0.22071066			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ03 Media
0.865635	10.87110	0.099425	0.914578

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.05638032	0.05638032	5.70	0.0969
pH	1	0.02305274	0.02305274	2.33	0.2242
H2O2	2	0.03909065	0.01954533	1.98	0.2833
DQ00	1	0.05386165	0.05386165	5.45	0.1018
T1	1	0.00007500	0.00007500	0.01	0.9361
T2	1	0.00208052	0.00208052	0.21	0.6776
RAD	1	0.01651398	0.01651398	1.67	0.2867

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.01007610	0.01007610	1.02	0.3870
pH	1	0.00083254	0.00083254	0.08	0.7906
H2O2	2	0.03850640	0.01925320	1.95	0.2870
DQ00	1	0.01991346	0.01991346	2.01	0.2509
T1	1	0.00837448	0.00837448	0.85	0.4252
T2	1	0.01000799	0.01000799	1.01	0.3885
RAD	1	0.01651398	0.01651398	1.67	0.2867

2022 113

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ04

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	0.20400069	0.02550009	2.77	0.2174
Error	3	0.02766393	0.00922131		
Total correcto	11	0.23166462			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ04 Media
0.880586	10.71918	0.096028	0.895849

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.06874529	0.06874529	7.46	0.0719
pH	1	0.03213220	0.03213220	3.48	0.1588
H202	2	0.03300637	0.01650318	1.79	0.3079
DQ00	1	0.04789593	0.04789593	5.19	0.1070
T1	1	0.00033624	0.00033624	0.04	0.8608
T2	1	0.00080456	0.00080456	0.09	0.7870
RAD	1	0.02108010	0.02108010	2.29	0.2277

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.01465951	0.01465951	1.59	0.2965
pH	1	0.00055671	0.00055671	0.06	0.8218
H202	2	0.03681351	0.01840675	2.00	0.2810
DQ00	1	0.01513982	0.01513982	1.64	0.2901
T1	1	0.01049414	0.01049414	1.14	0.3643
T2	1	0.00855698	0.00855698	0.93	0.4065
RAD	1	0.02108010	0.02108010	2.29	0.2277

2022 114

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ05

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	0.20957224	0.02619653	3.23	0.1819
Error	3	0.02432343	0.00810781		
Total correcto	11	0.23389567			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ05 Media
0.896007	10.31576	0.090043	0.872872

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.05895004	0.05895004	7.27	0.0740
pH	1	0.04725389	0.04725389	5.83	0.0947
H202	2	0.03029707	0.01514853	1.87	0.2972
DQ00	1	0.04934746	0.04934746	6.09	0.0903
T1	1	0.00028358	0.00028358	0.03	0.8636
T2	1	0.00083285	0.00083285	0.10	0.7696
RAD	1	0.02260736	0.02260736	2.79	0.1935

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.01309092	0.01309092	1.61	0.2934
pH	1	0.00000306	0.00000306	0.00	0.9857
H202	2	0.03388245	0.01694123	2.09	0.2701
DQ00	1	0.01515558	0.01515558	1.87	0.2650
T1	1	0.01086964	0.01086964	1.34	0.3307
T2	1	0.00908971	0.00908971	1.12	0.3674
RAD	1	0.02260736	0.02260736	2.79	0.1935

2022 115 Sistema SAS 00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ06

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	0.16108559	0.02013570	9.66	0.0443
Error	3	0.00625513	0.00208504		
Total correcto	11	0.16734072			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ06 Media
0.962620	5.438177	0.045662	0.839661

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.02954861	0.02954861	14.17	0.0328
pH	1	0.04842422	0.04842422	23.22	0.0170
H2O2	2	0.03712400	0.01856200	8.90	0.0548
DQ00	1	0.03388313	0.03388313	16.25	0.0274
T1	1	0.00007452	0.00007452	0.04	0.8621
T2	1	0.00013983	0.00013983	0.07	0.8124
RAD	1	0.01189128	0.01189128	5.70	0.0969

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.00328002	0.00328002	1.57	0.2986
pH	1	0.00095038	0.00095038	0.46	0.5480
H2O2	2	0.01389540	0.00694770	3.33	0.1730
DQ00	1	0.01132286	0.01132286	5.43	0.1021
T1	1	0.00386333	0.00386333	1.85	0.2667
T2	1	0.00161050	0.00161050	0.77	0.4442
RAD	1	0.01189128	0.01189128	5.70	0.0969

2022 116

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Variable dependiente: DQ07

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	8	0.14834310	0.01854289	4.83	0.1112
Error	3	0.01150724	0.00383575		
Total correcto	11	0.15985034			

R-cuadrado	Coef Var	Raiz MSE	DQ07 Media
0.928012	8.007589	0.061933	0.773434

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.00483880	0.00483880	1.26	0.3431
pH	1	0.05232666	0.05232666	13.64	0.0344
H2O2	2	0.08557461	0.04278730	11.15	0.0408
DQ00	1	0.00491615	0.00491615	1.28	0.3399
T1	1	0.00041672	0.00041672	0.11	0.7634
T2	1	0.00023913	0.00023913	0.06	0.8190
RAD	1	0.00003103	0.00003103	0.01	0.9340

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
POA	1	0.00001043	0.00001043	0.00	0.9617
pH	1	0.01615480	0.01615480	4.21	0.1325
H2O2	2	0.01534430	0.00767215	2.00	0.2805
DQ00	1	0.00434753	0.00434753	1.13	0.3651
T1	1	0.00005928	0.00005928	0.02	0.9089
T2	1	0.00026513	0.00026513	0.07	0.8096
RAD	1	0.00003103	0.00003103	0.01	0.9340

2022 117

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002251
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.0872

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	1.10322	6	1
B	0.88697	6	2

2022 118

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002251
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.0872

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	1.10322	6	1
B	0.88697	6	2

2022 119

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.010102
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1847

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	1.02367	6	1
A	0.86766	6	2

2022 120

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.010102
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1847

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	1.02367	6	1
A			
A	0.86766	6	2

2022 121 Sistema SAS 00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009885
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1827

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.98312	6	1
A	0.84603	6	2

2022 122

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009885
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1827

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.98312	6	1
A			
A	0.84603	6	2

2022 123

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009221
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1764

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.97154	6	1
A	0.82016	6	2

2022 124

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009221
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1764

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.97154	6	1
A			
A	0.82016	6	2

2022 125

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.008108
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1654

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.94296	6	1
A	0.80278	6	2

2022 126

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.008108
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1654

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.94296	6	1
A			
A	0.80278	6	2

2022 127

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002085
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.0839

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.88928	6	1
B	0.79004	6	2

2022 128

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002085
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.0839

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.88928	6	1
B	0.79004	6	2

2022 129

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.003836
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1138

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.79351	6	1
A	0.75335	6	2

2022 130

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.003836
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1138

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	POA
A	0.79351	6	1
A			
A	0.75335	6	2

2022 131

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002251
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.0872

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	1.06692	6	1
B	0.92327	6	2

2022 132

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002251
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.0872

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	1.06692	6	1
B	0.92327	6	2

2022 133

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.010102
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1847

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.98969	6	1
A			
A	0.90164	6	2

2022 134

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.010102
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1847

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.98969	6	1
A			
A	0.90164	6	2

2022 135

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009885
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1827

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.95841	6	1
A			
A	0.87075	6	2

2022 136

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009885
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1827

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.95841	6	1
A			
A	0.87075	6	2

2022 137

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009221
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1764

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.94760	6	1
A			
A	0.84410	6	2

2022 138

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009221
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1764

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.94760	6	1
A			
A	0.84410	6	2

2022 139

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.008108
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1654

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.93562	6	1
A			
A	0.81012	6	2

2022 140

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.008108
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1654

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.93562	6	1
A			
A	0.81012	6	2

2022 141 Sistema SAS 00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002085
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.0839

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.90319	6	1
B	0.77614	6	2

2022 142

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002085
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.0839

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	P H
A	0.90319	6	1
B	0.77614	6	2

2022 143

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.003836
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1138

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.83947	6	1
B	0.70740	6	2

2022 144

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.003836
Valor crítico del rango estudentizado	4.50067
Diferencia significativa mínima	0.1138

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	p H
A	0.83947	6	1
B	0.70740	6	2

2022 145

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002251
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1068

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	1.01826	4	2
A			
A	0.98525	4	3
A			
A	0.98177	4	1

2022 146

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ01

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002251
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	0.1402

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	1.01826	4	2
A			
A	0.98525	4	3
A			
A	0.98177	4	1

2022 147

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.010102
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.2262

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	1.00031	4	2
A			
A	0.97019	4	1
A			
A	0.86650	4	3

2022 148

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ02

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.010102
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	0.297

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	1.00031	4	2
A			
A	0.97019	4	1
A			
A	0.86650	4	3

2022 149

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009885
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.2237

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	0.95976	4	1
A			
A	0.94991	4	2
A			
A	0.83406	4	3

2022 150

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ03

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009885
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	0.2938

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	0.95976	4	1
A			
A	0.94991	4	2
A			
A	0.83406	4	3

2022 151

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009221
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.2161

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	0.93775	4	1
A			
A	0.92790	4	2
A			
A	0.82190	4	3

2022 152

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ04

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.009221
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	0.2837

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	0.93775	4	1
A			
A	0.92790	4	2
A			
A	0.82190	4	3

2022 153

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.008108
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.2026

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	0.91805	4	1
A			
A	0.89778	4	2
A			
A	0.80278	4	3

2022 154

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ05

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.008108
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	0.2661

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	0.91805	4	1
A			
A	0.89778	4	2
A			
A	0.80278	4	3

2022 155

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002085
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1028

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H202
A	0.90936	4	1
A			
B A	0.83638	4	2
B			
B	0.77324	4	3

2022 156

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ06

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.002085
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	0.1349

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	0.90936	4	1
A			
B A	0.83638	4	2
B			
B	0.77324	4	3

2022 157

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

t Tests (LSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error comparisonwise de tipo I, no el índice de error

experimentwise.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.003836
Valor crítico de t	3.18245
Diferencia menos significativa	0.1394

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

t Agrupamiento	Media	N	H2O2
A	0.89257	4	1
B	0.72111	4	2
B	0.70663	4	3

2022 158

Sistema SAS

00:09 Thursday, March 18,

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para DQ07

NOTA: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alfa	0.05
Error de grados de libertad	3
Error de cuadrado medio	0.003836
Valor crítico del rango estudentizado	5.90959
Diferencia significativa mínima	0.183

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	H202
A	0.89257	4	1
A			
B A	0.72111	4	2
B			
B	0.70663	4	3