



## DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA

**“Efecto de la relación  $Ce^{4+}$ - $Ce^{3+}$  en la formación de óxidos y su evaluación en la fotodegradación de fenol presente en agua.”**

Tesis que presenta  
**Sandra Méndez Salazar**

Matricula  
2181800468

Para obtener el grado de:  
Maestra en Ciencias (Química)

Director

---

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Jurado Evaluador

---

Presidente  
Dra. Gloria Alicia  
del Ángel Montes

---

Secretario  
Dr. Juan Marcos Esparza  
Schulz

---

Vocal  
Dr. Raúl Pérez  
Hernández

Ciudad de México, Marzo 2020

## AGRADECIMIENTOS

Dr. Francisco J. Tzompantzi Morales por el conocimiento transmitido, el apoyo y comentarios para la realización de esta tesis.

A mis a mis compañeros y amigos: Clara Tzompantzi, Gabriela Romero, Ismael Farrera y Mónica Velásquez. A todos los miembros del grupo ECOCATAL que estuvieron siempre con la mejor disposición de apoyarme en mis primeros pasos en el laboratorio.

A mis sinodales: la Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes, el Dr. Juan Marcos Esparza Schulz y Dr. Raúl Pérez Hernández. Por su tiempo, atención, comentarios y sugerencias para mejorar esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado No. (521867) otorgada para el estudio de la Maestría en Ciencias (Química)

# Contenido

Índice de Figuras .....	5
Índice de Tablas.....	7
RESUMEN .....	8
ABSTRACT.....	9
HIPÓTESIS.....	10
OBJETIVOS.....	10
Objetivo General .....	10
Objetivos Específicos.....	10
INTRODUCCIÓN.....	11
CAPÍTULO 1. ....	13
1. Generalidades. ....	14
1.1 Disponibilidad del agua .....	14
1.1.1 Contaminación del agua.....	16
1.1.2 Usos y calidad del agua en México.....	17
1.1.3 Normas Mexicanas Oficiales relacionadas con el agua.....	21
1.2 Moléculas contaminantes .....	22
1.2.1 El fenol como contaminante .....	22
1.3 Procesos de Oxidación Avanzada.....	25
1.3.1 Fotocatálisis heterogénea .....	29
1.3.2 Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis .....	30
1.4 Conductores, semiconductores y dieléctricos .....	32
1.5 Generalidades del Cerio .....	35
1.6 Método de Síntesis por coprecipitación química.....	37
CAPÍTULO 2. ....	39
2. Metodología Experimental.....	40
2.1 Síntesis de Materiales .....	40
2.2 Caracterización de los Materiales .....	41
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	42
2.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	43
2.2.3 Espectroscopia por reflectancia difusa (DRS).....	45
2.2.4 Fisisorción de nitrógeno .....	47

2.2.5	Estudio de espectroscopia de fluorescencia.....	52
2.3	Evaluación fotocatalítica de radicales superóxido.....	53
2.4	Evaluación fotocatalítica de captación de huecos con oxalato de amonio.....	54
CAPÍTULO 3.....		55
3.	Resultados y Discusión.....	56
3.1	Caracterización de los Materiales.....	56
3.1.1	Fisorción de Nitrógeno.....	56
3.1.2	Difracción de Rayos X (XRD).....	59
3.1.3	Espectroscopia por reflectancia difusa (ERD).....	61
3.1.4	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	63
3.2	Pruebas de actividad fotocatalítica.....	64
3.2.1	Degradación fotocatalítica de fenol.....	64
3.2.2	Degradación fotocatalítica de 4-Clorofenol.....	69
3.2.3	Degradación fotocatalítica de p-cresol.....	71
3.2.4	Análisis comparativo de la degradación de moléculas fenólicas.....	73
3.3	Determinación de especies oxidantes y reductoras.....	75
3.3.1	Determinación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ).....	75
3.3.2	Determinación de radicales $\bullet\text{O}_2^-$ .....	78
3.3.3	Determinación de la influencia de $\text{h}^+$ durante la fotodegradación.....	79
CAPÍTULO 4.....		82
4.	Conclusiones y Perspectivas.....	83
4.1	Conclusiones.....	83
4.2	Perspectivas.....	85
5.	REFERENCIAS.....	86

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Mapa físico de cambio previsto de la escasez de agua para el 2050.....	15
<b>Figura 1.2.</b> Índices de riesgo de la calidad del agua de las principales cuencas fluviales calculadas para el año 2050.....	17
<b>Figura 1.3.</b> Distribución de volúmenes concesionados por usos agrupados consuntivos, CONAGUA 2017.....	17
<b>Figura 1.4.</b> Grado de presión sobre el recurso hídrico, CONAGUA 2017.....	18
<b>Figura 1.5.</b> Indicadores de calidad de Agua en México, CONAGUA 2017.....	20
<b>Figura 1.6.</b> Mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la oxidación de fenol en medio acuoso.....	24
<b>Figura 1.7.</b> Modelo de los procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-contaminante, bajo radiación UV.....	30
<b>Figura 1.8.</b> Clasificación de los materiales de acuerdo a su conductividad.....	32
<b>Figura 2.1.</b> Método de síntesis de los materiales.....	41
<b>Figura 2.2.</b> Esquema de difracción de rayos x de un sólido cristalino.....	43
<b>Figura 2.3.</b> Movimientos vibracionales de tensión y flexión.....	44
<b>Figura 2.4.</b> Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida.....	47
<b>Figura 2.5.</b> Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción.....	49
<b>Figura 2.6.</b> Clasificación IUPAC para ciclos de histéresis y forma de los poros.....	51
<b>Figura 3.1.</b> Poro en forma de tintero.....	56
<b>Figura 3.2.</b> Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.....	57
<b>Figura 3.3.</b> Distribución de tamaño de poro para los materiales sintetizados a 100 °C.....	58
<b>Figura 3.4.</b> Patrones de difracción de rayos X para los materiales sintetizados a 100 °C.....	59
<b>Figura 3.5.</b> Aproximación a los planos (111) y (200) de patrones de difracción de rayos X.....	60
<b>Figura 3.6.(a)</b> Espectros de reflectancia difusa (DRS UV-VIS) y <b>(b)</b> determinación del ancho de banda prohibida por medio de la ecuación de Kubelka-Munk modificada.....	62
<b>Figura 3.7.</b> Espectros infrarrojos de los materiales secos a 100 °C.....	63
<b>Figura 3.8.</b> Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para los blancos $Ce^{4+}$ y $Ce^{3+}$ .....	64
<b>Figura 3.9.</b> Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para las pruebas de referencia de Fotólisis y $TiO_2$ -P25.....	65
<b>Figura 3.10.</b> Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para los materiales: $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -1.0%, $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3.0% y $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -4.0%.....	66
<b>Figura 3.11.</b> Cinética de velocidad pseudo primer orden.....	67

<b>Figura 3.12.</b> Porcentaje de fotodegradación y mineralización (TOC) de los materiales sintetizados y secos a 100 °C tras 240 min de reacción.....	68
<b>Figura 3.13.</b> Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales $Ce^{4+}$ , $Ce^{3+}$ y $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% en la degradación de 4-CF (55 ppm).....	71
<b>Figura 3.14.</b> Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales $Ce^{4+}$ , $Ce^{3+}$ y $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% en la degradación de p-cresol (46 ppm). ....	73
<b>Figura 3.15.</b> Porcentajes de fotodegradación y mineralización de moléculas fenólicas tras 240 min de reacción. ....	75
<b>Figura 3.16.</b> Formación de 7-Hidroxycoumarina como resultado de la reacción entre la molécula y los radicales $\bullet OH$ . ....	76
<b>Figura 3.17.</b> Espectros de fluorescencia de 7-hidroxycoumarina para las muestras $TiO_2$ -P25, $Ce^{4+}$ , $Ce^{3+}$ y $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%. ....	77
<b>Figura 3.18.</b> Perfil de velocidad para la formación de ( $\bullet OH$ ). ....	78
<b>Figura 3.19.</b> Espectros UV-Vis para la fotodegradación fotocatalítica de fenol usando el material $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%: a) suspensión con $O_2$ , b) suspensión con $N_2$ . ....	79
<b>Figura 3.20.</b> Espectros UV-Vis para la fotodegradación de fenol en presencia de oxalato de amonio usando el material $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%: a) suspensión con $O_2$ , b) suspensión con $N_2$ .....	80

## Índice de Tablas

<i>Tabla 1.1. Distribución porcentual de calidad de agua superficial 2017.....</i>	20
<i>Tabla 1.2. Normas mexicanas relacionadas con el sector agua. ....</i>	21
<i>Tabla 1.3. Potenciales de oxidación de distintas especies. ....</i>	26
<i>Tabla 1.4. Compuestos oxidables por radicales hidroxilo. ....</i>	27
<i>Tabla 1.5. Constantes de velocidad (<math>K, L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}</math>) del radical hidroxilo para algunos compuestos orgánicos. ....</i>	28
<i>Tabla 1.6. Principales TAOs. ....</i>	28
<i>Tabla 1.7. Semiconductores intrínsecos. ....</i>	34
<i>Tabla 1.8. Semiconductores extrínsecos. ....</i>	35
<i>Tabla 1.9. Sistemas reportados que se han trabajado con <math>\text{CeO}_2</math>. ....</i>	37
<i>Tabla 2.1. Relaciones molares de las sales precursoras. ....</i>	40
<i>Tabla 2.2. Técnicas de Caracterización ocupadas. ....</i>	42
<i>Tabla 3.1. Propiedades texturales de los materiales secos a 100 °C. ....</i>	58
<i>Tabla 3.2. Parámetros estructurales de los materiales secos a 100 °C. ....</i>	61
<i>Tabla 3.3. Energía de banda prohibida de los materiales secos a 100 °C. ....</i>	62
<i>Tabla 3.4. Parámetros cinéticos de reacción y porcentaje de eliminación de fenol a 240 min de reacción. ....</i>	68
<i>Tabla 3.5. Parámetros cinéticos de los materiales <math>\text{Ce}^{4+}</math>, <math>\text{Ce}^{3+}</math> y <math>\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}</math>-3%. ....</i>	74

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se propuso el uso de las diferentes relaciones mol de los óxidos  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$ , aplicado a la mineralización de contaminantes fenólicos por medio de la fotocatalisis heterogénea, usando como fuente de energía una lámpara de luz ultravioleta.

Los sólidos fueron sintetizados por el método de coprecipitación química, se prepararon variando el contenido de  $Ce^{3+}$ , obteniéndose muestras al 1.0, 3.0 y 4.0% en mol, con el fin de determinar la influencia del porcentaje del  $Ce^{3+}$  sobre  $Ce^{4+}$  en la fotodegradación de fenol presente en agua. Se ocupó el mismo método de síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica para los materiales de referencia  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  con el fin de comparar la foto actividad con la de los materiales compuestos. Las muestras fueron etiquetadas como  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -X%, donde X es el porcentaje molar de  $Ce^{3+}$  añadido.

Con la intención de estudiar propiedades estructurales, ópticas y texturales de los sólidos secos (100 °C) se usaron las técnicas de caracterización de difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), fisisorción de  $N_2$  y Fluorescencia

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales se realizó en la degradación de fenol bajo irradiación de luz ultravioleta. Los resultados mostraron que la adición de  $Ce^{3+}$  mejora de manera importante el comportamiento fotocatalítico, cabe resaltar que los materiales fueron empleados sin calcinar. El fotocatalizador que contiene  $Ce^{3+}$  al 3.0% (etiquetado como  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%) fue el más activo comparado con las otras muestras sintetizadas. Este catalizador fue seleccionado para degradar otros derivados fenólicos como 4-clorofenol y p-cresol. Las reacciones de fotodegradación fueron seguidas por espectroscopía UV-Vis y carbono orgánico total.

## ABSTRACT

In the current research work were studied cerium mixed oxides in several mol ratios of  $Ce^{4+}$  and  $Ce^{3+}$ , the solids were assessment in the mineralization of phenolic compounds by heterogeneous photocatalysis under UV light.

The samples were synthesized by chemical coprecipitation method, the amount of  $Ce^{3+}$  was varied to obtain photocatalysts with 1.0, 3.0 and 4.0% mol% of  $Ce^{3+}$ . This was carried out in order to determine the effect to add  $Ce^{3+}$  in  $Ce^{4+}$  and how this affects the photoactivity. The samples of references (bare samples) were synthesized following the same method and they allow to compare the activity of the mixed oxides. The synthesized photocatalysts were labeled as  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -X%, where X is the  $Ce^{3+}$  mol% added.

To study the structural, optical, textural and morphologic properties of the dry powders (100 °C) several techniques of characterization was carried out, such as: X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Diffuse Reflectance spectroscopy (DRS), Physisorption of  $N_2$  and Photoluminescence studies.

The photocatalytic activity of the solids was evaluated in the phenol photodegradation under UV light. The results showed that, the  $Ce^{3+}$  addition improves in an important way the photocatalytic behavior, it is worth mention the materials were tested without a previous calcination treatment. The photocatalyst with the highest mineralization percentage was the labeled as  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%. The latter was also assessed to degrade 4-chlorophenol and p-cresol. The percentage of degradation was determined by UV-Vis spectroscopy while the mineralization percentage by Total Organic Carbon study (TOC).

## HIPÓTESIS

Las diferentes relaciones mol de óxidos  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$  permitirán una mayor movilidad de cargas en el material, por lo que se esperará mejorar la actividad fotocatalítica en los procesos de oxidación de moléculas orgánicas.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

Estudio de la relación Ce (IV): Ce (III), en sus propiedades estructurales, ópticas y texturales, así como su actividad para la fotodegradación de compuestos fenólicos presentes en agua.

### Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar mediante la técnica de coprecipitación química  $Ce^{4+}$  con distinto contenido de  $Ce^{3+}$  para determinar la relación óptima que garantice la máxima actividad fotocatalítica.
- ✓ Emplear técnicas de caracterización que permitan explicar porque la adición de  $Ce^{3+}$  modifica las propiedades como la energía de banda prohibida, porosidad del material, estructura cristalina y tamaño de cristal.

## INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1.386 millones de  $\text{km}^3$  de éstos el 2.5% es agua dulce y únicamente el 0.77% está disponible para consumo humano [1]. Se ha reportado que millones de personas tienen acceso limitado o nulo al líquido y un millón muere cada año debido a enfermedades causadas por la contaminación del agua. El reto que representan dichas estadísticas no radica solo en disminuir el desabasto de agua potable sino en garantizar que el agua que se consume esté libre de agentes tóxicos. Se han sumado esfuerzos con el propósito de disminuir la problemática, desde normas rigurosas de desechos tóxicos hasta la implementación de novedosas técnicas para el tratamiento de aguas residuales, tales como los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA).

Los POA basan su funcionamiento en la generación de especies altamente oxidantes como lo son los radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), dichas especies logran descomponer compuestos tóxicos orgánicos hasta obtener como productos finales  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y sales. Las POAs fueron definidos por Glaze y colaboradores (1987) como procesos de tratamiento de agua a temperatura y presión cercanas a la temperatura ambiente que implican la generación de radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilo,  $\bullet\text{OH}$ ) [16], estos métodos pueden ser fotoquímicos o no fotoquímicos, algunos ejemplos son: fotólisis, Ozonación, procesos Fenton, oxidación electroquímica y fotocatalisis.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso en el que se lleva a cabo un cambio en la velocidad de reacción o en la velocidad de iniciación de la reacción. Este cambio se logra por la interacción entre la molécula a degradar y un fotocatalizador semiconductor el cual es irradiado bajo luz ultravioleta o infrarroja.

Por sus propiedades químicas y físicas, estabilidad química, no toxicidad y resistencia a la corrosión, los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{CeO}_2$  han sido los más estudiados desde los años 80.

En este trabajo se propone la síntesis de óxidos  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$ , específicamente se busca estudiar la relación Ce (IV): Ce (III) y sus propiedades estructurales, ópticas y texturales, así como su actividad para la fotodegradación de compuestos fenólicos presentes en agua. Para la síntesis de los materiales se emplearon los métodos de coprecipitación química e hidrólisis térmica de urea. Los materiales fueron puestos a prueba para la fotodegradación de las moléculas fenólicas: 4-Clorofenol, p-cresol y fenol.

# CAPÍTULO 1.

## Generalidades

# 1. Generalidades.

## 1.1 Disponibilidad del agua.

La Organización de las Naciones Unidas afina periódicamente las estimaciones de población mundial. En el último ejercicio, se estimó que, en 1950 la población mundial ascendía a 2536 millones de personas, mientras que para 2017 había aumentado a 7550 millones. A partir de los últimos 67 años, el crecimiento se ha concentrado principalmente en las regiones en desarrollo. Para el año 2100 ONU-DAES (2017) estima que la población mundial será de alrededor de 11,184 millones de habitantes, con un crecimiento cada vez menor [1].

Como cualquier proyección de población, existe un rango de incertidumbre asociado. Con un grado de certeza de 95%, la población a ese año se encontrará entre 7,275 y 16,521 millones de personas. Cabe destacar la creciente concentración de la población en zonas urbanas. Por el contrario, la población rural, tanto en países desarrollados como en vías de desarrollo, tiende a estabilizarse o disminuir.

La presión de las ciudades sobre el ambiente es importante: en la medida en que se agoten los recursos hídricos fácilmente disponibles, las ciudades tendrán que obtener agua a mayores distancias, extraerla de mayores profundidades, o depender de tecnologías avanzadas para desalinización o reusar el agua [1].

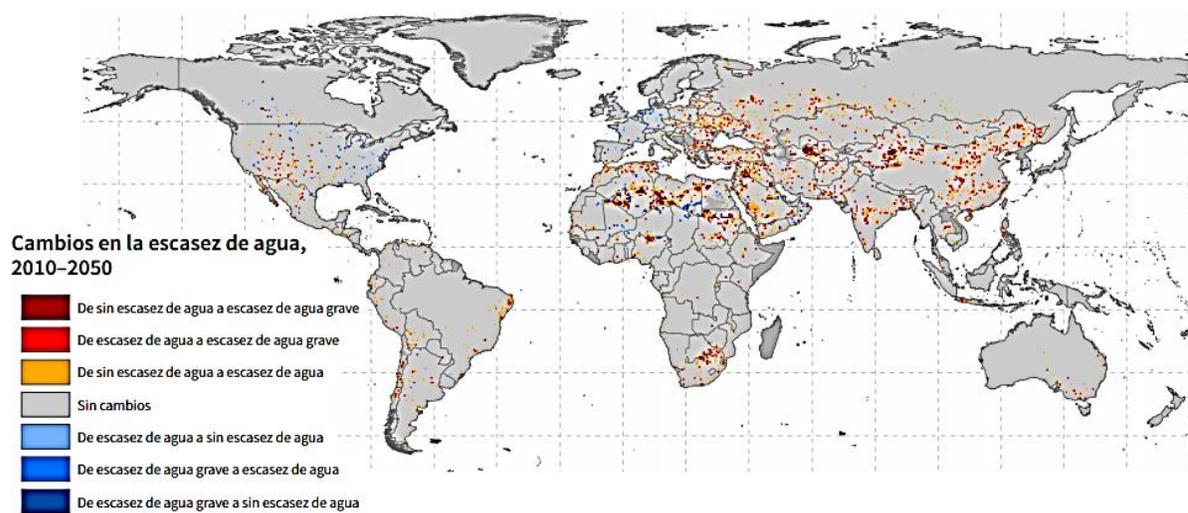
En su informe Estadísticas del Agua en México 2018, la CONAGUA [1], dice que la disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 billones de  $\text{hm}^3$ , de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5%, es decir 35 billones de  $\text{hm}^3$ , es agua dulce, de esta cantidad casi el 70% no está disponible para consumo humano porque se encuentra en glaciares, nieve y hielo.

Del agua que técnicamente está disponible para consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración. Mucha de esta agua teóricamente utilizable se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual

dificulta o vuelve imposible su utilización efectiva. Se estima que solamente el 0.77% se encuentra como agua dulce accesible al ser humano [1].

El uso global del agua se ha multiplicado por seis en los últimos 100 años y continúa creciendo de manera constante a una tasa aproximada del 1% anual. Se prevé que el uso de agua siga aumentando a nivel mundial en función del aumento de población, el desarrollo económico y los patrones de consumo cambiantes, entre otros factores.

Muchos países ya están experimentando condiciones generalizadas de escasez de agua y probablemente tendrán que hacer frente a una siempre menor disponibilidad de agua superficial en la década de 2050 (Figura 1.1). [2]



*Figura 1.1. Mapa físico de cambio previsto de la escasez de agua para el 2050 [2].*

Como se muestra en la **Figura 1.1** la demanda mundial de agua seguirá aumentando durante las próximas décadas. A principios de la década de 2010, 1,900 millones de personas (el 27% de la población mundial) vivían en áreas con potencial escasez de agua y en 2050 esto podría aumentar hasta alcanzar entre 2,700 y 3,200 millones de personas [2].

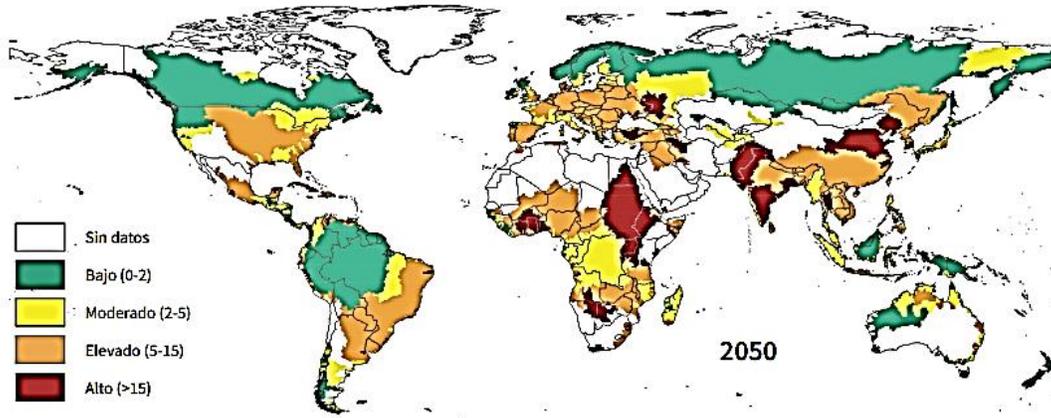
### 1.1.1 Contaminación del agua.

Se estima que el 80% del total de las aguas residuales industriales y municipales se libera al medio ambiente sin ningún tratamiento previo, lo que resulta en un deterioro creciente de la calidad general del agua con impactos perjudiciales para la salud humana y los ecosistemas. A nivel mundial, el principal desafío en relación con la calidad del agua es la carga de nutrientes, la cual, dependiendo de la región, a menudo se asocia con la carga de microorganismos patógenos, desechos orgánicos, sustancias químicas inorgánicas, nutrientes vegetales inorgánicos, compuestos orgánicos, sedimentos, materiales suspendidos y sustancias radiactivas [3].

En México el agua es fundamental en los procesos industriales de producción, ya sea como vehículo energético, de transporte, disolvente, en operaciones de lavado, como disipador de calor, etcétera. Esto hace de la contaminación industrial la más diversa. No obstante, su impacto está más relacionado con las descargas de agua residual industrial, que con la cantidad de agua que utilizan. De hecho, estas descargas generan 340% más contaminación que las municipales.

Si a esto agregamos que hacia el 2050 el sector industrial será el que más incrementará su demanda de agua, se vuelve imprescindible considerar la contaminación, particularmente las descargas de aguas residuales industriales, donde se encuentran metales pesados como: cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb), arsénico (As), mercurio (Hg) y el cobre (Cu) entre otros, alcanzando mantos acuíferos y cuerpos de agua [3].

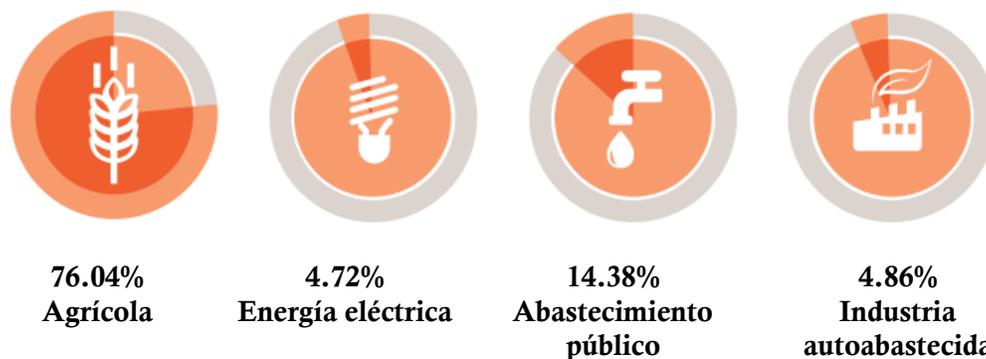
Desafortunadamente en nuestro país las descargas comúnmente no se tratan, el 70% de los residuos industriales son vertidos sin ningún tratamiento, siendo las que más incumplen las normas oficiales. La **Figura 1.2** muestra los índices de riesgo de la calidad del agua para el año 2050 [2].



*Figura 1.2. Índices de riesgo de la calidad del agua de las principales cuencas fluviales calculadas para el año 2050 [2].*

### 1.1.2 Usos y calidad del agua en México

En México el agua es empleada de diversas formas en todas las actividades humanas, ya sea para subsistir o producir e intercambiar bienes y servicios. El mayor volumen concesionado lo representa el uso agrupado agrícola con un 76.04%, que se utiliza principalmente para riego, como se observa en la **Figura 1.3**. También cabe destacar que México es uno de los países con mayor infraestructura de riego en el mundo [1].



*Figura 1.3. Distribución de volúmenes concesionados por usos agrupados consuntivos, CONAGUA 2017 [1].*

El uso agrupado de abastecimiento público consiste en aprovechar el agua entregada por las redes de agua potable, en el abastecimiento a los usuarios domésticos (domicilios), así como a diversas industrias y servicios, el cual representa el 14.38%. Donde la fuente predominante de esta agua es la subterránea con el 58.4% del volumen [1].

El 4.86% representa el uso en la Industria autoabastecida, en la cual se incluye a las industrias que toman el agua directamente de ríos, arroyos, lagos o acuíferos del país; como las industrias mineras, de energía, de construcción y manufactureras. Mientras que el 4.72% de la distribución se refiere a las centrales de vapor duales, carboeléctricas, de ciclo combinado, de turbo gas y de combustión interna, que usan consuntivamente agua, e incluyen tecnologías renovables (eólicas, solar, fotovoltaica y geotérmica) [1].

El porcentaje que representa el agua empleada en usos consuntivos respecto al agua renovable es un indicador del grado de presión que se ejerce sobre el recurso hídrico de un país, cuenca o región. El grado de presión puede ser muy alto, alto, medio, bajo y sin estrés. Se considera que, si el porcentaje se encuentra entre 40 y 100% se ejerce un grado de presión alto, o cuando es mayor de 100% muy alto. (Figura 1.4)

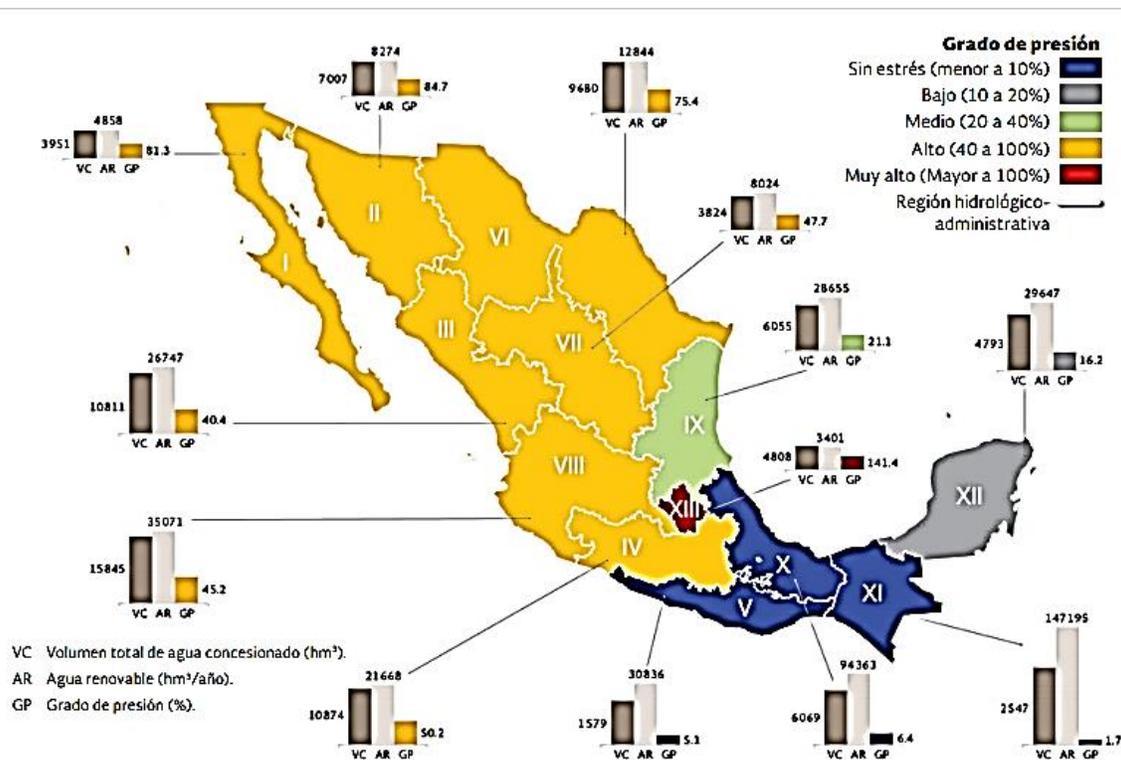


Figura 1.4. Grado de presión sobre el recurso hídrico, CONAGUA 2017 [1].

A escala nacional, México experimenta un grado de presión del 19.5%, lo cual se considera de nivel bajo; sin embargo, las zonas centro, norte y noroeste del país experimentan un alto grado de presión. Ahora bien, hablar de la calidad del agua puede ser un asunto ambiguo ya que el grado de pureza del agua podría referirse a los requisitos de una o más especies bióticas o a cualquier necesidad humana o propósito [1].

En México la calidad del agua se determina mediante la caracterización física y química de muestras de agua y su comparación con normas y estándares de calidad. De esta forma se puede identificar si el agua es idónea para los requerimientos de calidad asociados a un uso determinado; por ejemplo: el consumo humano o el ambiente, y en su caso, los eventuales procesos de depuración requeridos para la remoción de elementos indeseables o riesgosos (ONU 2016). El deterioro de la calidad del agua ocurre por procesos naturales o antropogénicos [2].

Adicionalmente a los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos monitorizados por la Red, a partir del año 2005 se han realizado monitoreos biológicos en algunas regiones del país, los cuales permiten evaluar la calidad del agua utilizando métodos sencillos y de bajo costo, tales como el índice de diversidad con organismos bentónicos [1].

La evaluación de la calidad del agua se lleva a cabo con base en tres indicadores:

- i)** Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días ( $DBO_5$ ),
- ii)** Demanda Química de Oxígeno (DQO),
- iii)** Sólidos Suspendidos Totales (SST).

El incremento de la concentración de la  $DBO_5$  incide en la disminución del contenido de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua con la consecuente afectación a los ecosistemas acuáticos. El incremento de los niveles de SST hace que un cuerpo de agua pierda la capacidad de soportar la diversidad de la vida acuática.



**Figura 1.5.** Indicadores de calidad de Agua en México, CONAGUA 2017 [1].

Estos parámetros (**Figura 1.5**) permiten reconocer gradientes que van desde una condición relativamente natural o sin influencia de la actividad humana, hasta el agua que muestra indicios o aportaciones importantes de descargas de aguas residuales, así como áreas con deforestación severa [1].

Es oportuno mencionar que los sitios con monitoreo de calidad del agua en México están ubicados en zonas con alta influencia antropogénica. La evaluación al 2017 para la calidad del agua se arrojó los resultados mostrados en la **Tabla 1.1**.

**Tabla 1.1.** Distribución porcentual de calidad de agua superficial 2017

Indicador de calidad de agua	Excelente	Buena Calidad	Aceptable	Contaminada	Fuertemente Contaminada
DBO5	53.6	12.9	23.0	7.0	3.5
DQO	18.5	19.1	28.9	27.5	6.0
SST	58.1	28.4	8.3	3.9	1.3

Si tomamos en cuenta los resultados de DBO<sub>5</sub> y SST se observa que la mitad del agua disponible para los mexicanos es de excelente calidad. Sin embargo, para la DQO solo es calificada como excelente el 18%, es decir que sólo ese porcentaje es de agua libre de materia orgánica no biodegradable (DQO).

### 1.1.3 Normas Mexicanas Oficiales relacionadas con el agua

Debido a la transversalidad del sector hídrico, existen diversas normas aplicables al tema del agua. La **Tabla 1.2** muestra algunas de las normas relevantes. Cabe destacar que, conforme a la Ley Federal sobre Metrología y Normalización, las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), son regulaciones técnicas de observancia obligatoria, en tanto que las Normas Mexicanas (NMX) son de aplicación voluntaria [1].

*Tabla 1.2. Normas mexicanas relacionadas con el sector agua*

Nº	Grupo: SEMARNAT
1	NOM-001-Semarnat-1996 - Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
2	NOM-002-Semarnat-1996 - Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
3	NOM-003-Semarnat-1997 - Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.
<b>Grupo: CONAGUA</b>	
1	NOM-001-Conagua-2011 - Sistemas de agua potable, toma domiciliaria y alcantarillado sanitario - Hermeticidad - Especificaciones y métodos de prueba
2	NOM-011-Conagua-2015 - Conservación del recurso agua. Especificaciones y método para determinar la disponibilidad media anual de las aguas nacionales.
<b>Grupo Salud</b>	
1	NOM-127-SSA1-1994 - Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
2	NOM-179-SSA1-1998 - Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua potable en redes.

## 1.2 Moléculas contaminantes

Uno de los grandes enemigos de la salud humana y el medio ambiente son los contaminantes orgánicos persistentes (COP). Los COP son sustancias orgánicas tóxicas persistentes a la degradación, se bioacumulan y son transportados por el aire, el agua y las especies migratorias, a través de las fronteras internacionales y depositados lejos del lugar de su liberación, acumulándose en ecosistemas terrestres y acuáticos. Por tal razón, se deben realizar acciones de protección, prevención y mitigar sus efectos [4].

La existencia de los COP obliga a que las acciones para combatirlos sean impostergables, ya que en la población humana provocan hasta alteraciones cardiovasculares, inmunológicas, y endocrinas. Los daños que provocan los COP tienen un impacto a nivel global, regional y local, por lo que México firmó el Convenio de Estocolmo ante la urgente necesidad de proteger a la biodiversidad, cuyos servicios ambientales son indispensables para la salud humana [4].

Además de los COP existen otros contaminantes prioritarios, que se enlistan por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), la cual fue diseñada como punto de partida para garantizar que las regulaciones de las Pautas de efluentes, los criterios y estándares de calidad del agua [5].

### 1.2.1 El fenol como contaminante

El fenol fue descubierto en 1834 por Runge, quien lo aisló del alquitrán de hulla y lo llamó ácido carbólico. En 1841, Laurent lo obtuvo en forma cristalina, determinó su composición y lo denominó ácido fenólico, que luego se abrevió en fenol. Finalmente, Kekule formuló su estructura molecular en 1858. Hasta finales del siglo XIX, todo el fenol se recuperó del carbón. Debido a su efecto germicida, el fenol se usó durante mucho tiempo en el siglo XIX como un desinfectante muy efectivo (ácido carbólico, espray Lister). Sin embargo, debido a su efecto de generación de proteínas, a menudo tuvo una acción corrosiva severa sobre la piel y las membranas mucosas. Hoy en día el fenol tiene un uso limitado en productos farmacéuticos debido a su toxicidad [6].

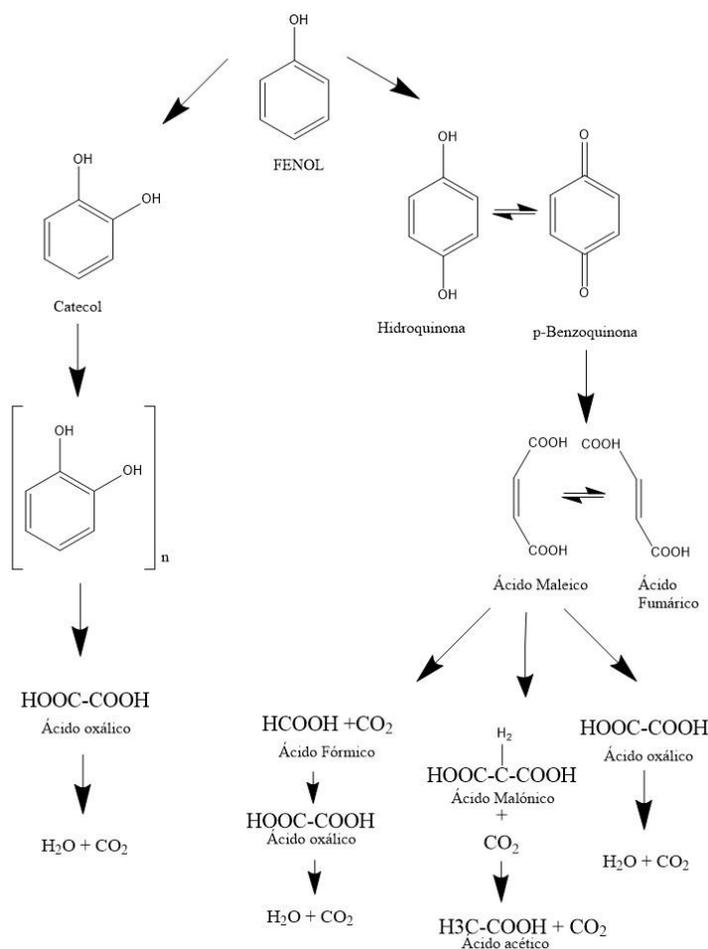
En la década de 1900, la demanda de fenol creció con la comercialización de las resinas fenólicas después de la Primera Guerra Mundial, los bisfenoles después de la Segunda Guerra Mundial y los policarbonatos durante los años sesenta [6].

Alrededor del 70% de la producción de fenol, se utiliza para la producción de bisfenol A, el cual se utiliza especialmente para la producción de policarbonatos de alta calidad para discos compactos, para acristalamiento y para la industria automotriz. El bisfenol A también se utiliza para la producción de resinas epoxi. El segundo mayor consumo de fenol es para la producción de resinas fenólicas con formaldehído. Se utilizan principalmente para aplicaciones debajo del sellado en la industria automotriz [7].

El fenol también se produce como un producto metabólico de animales y humanos en la sangre, orina y heces en forma libre, así como en forma conjugada como glucurónido y sulfato. La excreción a través de la orina es la principal vía de eliminación de los metabolitos del fenol. Se estima que 100 000 t/a de fenol (metabolitos) se liberan en todo el mundo en excrementos humanos [6].

El fenol es un sólido incoloro a blanco cuando se presenta en forma pura. La preparación comercial es un líquido que se evapora más lentamente que el agua. El fenol tiene un olor repugnantemente dulce y alquitranado característico [7]. El fenol es el nombre específico para el hidroxibenceno,  $C_6H_5OH$ , es el nombre genérico de cualquier molécula que contenga uno o más grupos hidroxilo unidos a un anillo aromático. La molécula de benceno y sus derivados son menos reactivos y por lo tanto más estables que los compuestos de cadena simple o alifáticos, la localización de sustituyentes en el anillo de benceno afecta significativamente en la reactividad de la molécula; estos cambios en estructura y reactividad ejercen gran influencia sobre la biodegradabilidad del fenol [8].

El Fenol absorbe luz en la región de 290 a 333 nm, es sensible a agentes oxidantes por lo que es factible su foto oxidación en medio acuoso, algunos de los compuestos intermedios que se forman en la oxidación de Fenol son generalmente: Catecol, Hidroquinona, Benzoquinona, ácidos orgánicos como el oxálico, acético y maleico, entre otros (**Figura 1.6**).



**Figura 1.6.** Mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la oxidación de fenol en medio acuoso [8].

Debido a los problemas que ocasiona el fenol, tanto al hombre como a los diferentes ecosistemas, se han establecido diferentes normas, leyes y reglamentos sobre su uso, así como sobre el manejo y disposición de los residuos que los contengan.

En México los criterios ecológicos de la calidad del agua establecen para el fenol una concentración máxima de 0.001 ppm en agua de uso recreativo de contacto primario. En cuanto a la protección de la vida acuática, se ha establecido una concentración máxima de 0.1 ppm en agua dulce y de 0.06 ppm para agua marina; en lo que concierne

al agua potable, se ha fijado un valor guía de 0.3 ppm para fenoles y compuestos fenólicos [9].

En el ámbito internacional, la EPA ha establecido una concentración límite de 4 ppm para el agua potable de consumo diario, en el ámbito de protección a la vida acuática, el criterio de calidad es de 3.5 ppm [7].

### **1.3 Procesos de Oxidación Avanzada.**

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta principalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos, estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos se recurre al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs) los cuales son aplicados generalmente en pequeña o mediana escala y especialmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia. Este es el caso de aguas con concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables muy altas ( $> 1$  g/l), o muy bajas ( $< 5$  mg/l) [19].

Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus [10].

Los PAOs [11-15] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Los PAOs fueron definidos por Glaze y colaboradores (1987) como procesos de tratamiento de agua a temperatura y presión cercanas a la temperatura ambiente que implican la generación de radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilo,  $\bullet\text{OH}$ ) en cantidad suficiente para

efectuar la purificación del agua. [16]. Los radicales hidroxilo son especies extraordinariamente reactivas que atacan a la mayoría de las moléculas orgánicas, este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía.

Como se puede ver en la **Tabla 1.3**, los radicales hidroxilo son oxidantes más poderosos que los agentes químicos utilizados en los procesos químicos tradicionales, muestra que después del flúor, el  $\bullet\text{OH}$  es el oxidante más energético.

*Tabla 1.3. Potenciales de oxidación de distintas especies [11,17].*

<b>Especie de Oxidación</b>	<b>Potencial de Oxidación (V, 25°C)</b>
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Radical perhidróxilo	1.70
Permanganato	1.67
Acido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09

Los radicales hidroxilo también se caracterizan por una pequeña selectividad de ataque, característica atractiva para el uso de un oxidante en el tratamiento de aguas residuales. Varios y diferentes compuestos orgánicos son susceptibles de ser eliminados o degradados por medio de radicales hidroxilo, como se muestra en la **Tabla 1.4**.

**Tabla 1.4.** *Compuestos oxidables por radicales hidroxilo [18].*

<b>Compuestos</b>	
Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico, tartárico
Alcoholes	bencilo, terc-butilo, etanol, etilenglicol, glicerol, isopropanol, metanol, propenediol.
Aldehídos	acetaldehído, benzaldehído, formaldehído, glioxal, isobutiraldehído, tricloroacetaldehído
Aromáticos	Benceno, clorobenceno, clorofenol, creosota, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno, trinitrotolueno
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, dimetilformamida, EDTA, propanodiamina, n-propilamina
Éteres	Tetrahidrofuranos
Cetonas	Dihidroxiacetona, metil etil cetona

Dependiendo de la naturaleza de las especies orgánicas, son posibles dos tipos de ataques iniciales: el radical hidroxilo puede extraer un átomo de hidrógeno para formar agua, como con los alcanos o alcoholes, o puede agregarse al contaminante, como es el caso de las olefinas o compuestos aromáticos [18].

El ataque del radical hidroxilo, en presencia de oxígeno, inicia una compleja cascada de reacciones oxidativas que conducen a la mineralización, es decir, a la completa transformación de la materia orgánica en CO<sub>2</sub>, agua e iones inorgánicos. Como regla general, la tasa de destrucción de un contaminante es aproximadamente proporcional a las constantes de tasa para el contaminante con el radical hidroxilo. En la **Tabla 1.5** se puede ver que los alquenos clorados se tratan de manera más eficiente porque el doble enlace es muy susceptible al ataque de los hidroxilos. Las moléculas saturadas, como se mencionó anteriormente, tienen constantes de velocidad más pequeñas y, por lo tanto, son más difíciles de oxidar [14].

**Tabla 1.5.** Constantes de velocidad ( $K$ ,  $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) del radical hidroxilo para algunos compuestos orgánicos [14].

Compuesto	$\text{OH}^\circ$
Alquenos Clorados	$10^9 - 10^{11}$
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$
Alcoholes	$10^8 - 10^9$
Alcanos	$10^6 - 10^9$

En la **Tabla 1.6** se enumeran las principales tecnologías de oxidación avanzada, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos

**Tabla 1.6.** Principales TAOs [20].

<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
Ozonización	Oxidación en agua sub/supercrítica
Ozono/Peróxido de hidrógeno	Fotólisis ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos fenton	Ultravioleta/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	Ultravioleta/ozono
Plasma no térmico	Fotólisis/fenton
Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Los TAOs no fotoquímicos originan especies muy reactivas (principalmente el radical hidroxilo) a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, a excepción de la irradiación luminosa. Mientras que los procesos fotoquímicos consisten en el empleo de luz, idealmente la luz solar para una tecnología más ecológica. Esta radiación puede actuar directamente en el sistema, o

funcionar como la fuerza impulsora detrás de la activación de un fotocatalizador. La degradación de los contaminantes en aguas residuales es posible con la incidencia de una radiación con longitud de onda adecuada [20].

En el presente trabajo únicamente se abordarán los procesos de oxidación avanzada vía fotocátalisis heterogénea.

### 1.3.1 Fotocátalisis heterogénea

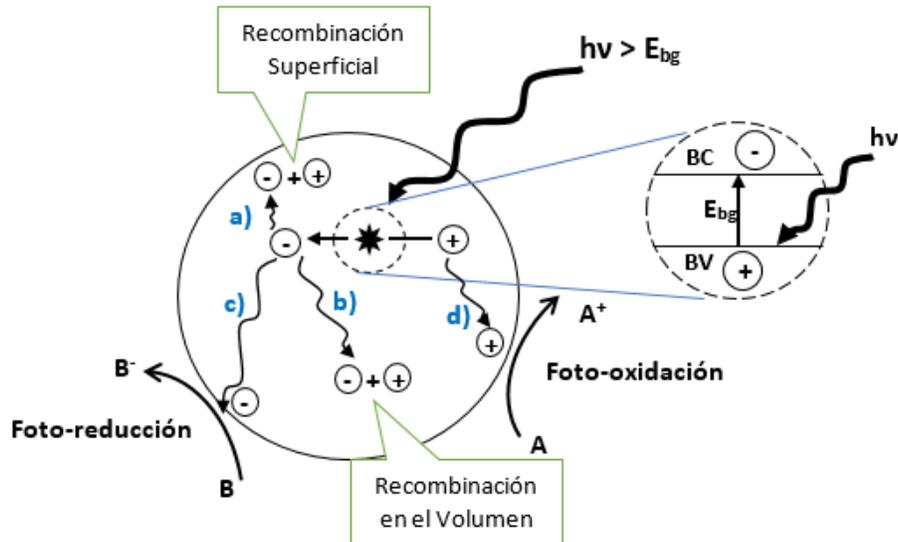
La fotocátalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador) que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

El caso más general y de mayor aplicabilidad es por excitación directa. En la **Figura 1.7** se esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor, cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En el proceso de excitación se crean especies ricas en electrones o deficientes en ellos, denominados pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) cuya vida media es de aproximadamente 30 nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d) [20].

Así mismo, se llevan a cabo las reacciones de oxidación, iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que las reacciones de oxidación se lleven a cabo, es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales libres, de los cuales los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, el ozono, etc. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo,  $O_2$  y materia orgánica) [21].

Por otro lado, los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede

tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente) (**Figura 1.7**).



**Figura 1.7.** Modelo de los procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-contaminante, bajo radiación UV [20].

### 1.3.2 Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción foto-catalítico, entre ellos se encuentran:

**Masa de catalizador (m):** Se ha estudiado que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa de catalizador, sin embargo, por encima de un cierto valor de (m) la velocidad de reacción es constante y se independiza de (m). El límite de (m) corresponde a la cantidad idónea de fotocatalizador, en donde todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta está completamente iluminada [21].

Por eso, es recomendable encontrar la cantidad óptima del fotocatalizador ya que masas pequeñas o en su defecto muy grandes darán como resultado un bajo porcentaje de degradación del contaminante. Para masas pequeñas la luz escapa a través del reactor y solo un porcentaje mínimo se emplea en el proceso fotocatalítico [27,28]. En masas mayores la opacidad de la suspensión disminuye el efecto de fotoactivación de las partículas [29,30].

**Temperatura:** La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. La interfaz óxido/electrolito es una superficie cargada eléctricamente la cual depende fuertemente del pH del medio y la carga movilizada sobre la superficie determina la estabilidad coloidal de las partículas del óxido en suspensión [22].

**pH:** El pH de la solución acuosa juega un papel importante en la capacidad de fotodegradación del semiconductor. El pH modifica la adsorción y disociación de las moléculas orgánicas, así como el potencial de oxidación de la banda de valencia y la carga en la superficie del catalizador [23,24, 25]. Es de suma importancia encontrar un pH óptimo ya que condiciones extremas de acidez o basicidad disminuyen la degradación del contaminante. La razón de esto es que a valores de  $\text{pH} > 12$  los iones formados y la molécula orgánica compiten por su adsorción sobre la superficie del semiconductor mientras que para valores de pH bajos la adsorción de las moléculas orgánicas catiónicas será limitada. De acuerdo con el sólido que se use debe entonces determinarse el pH que maximice la fotodegradación.

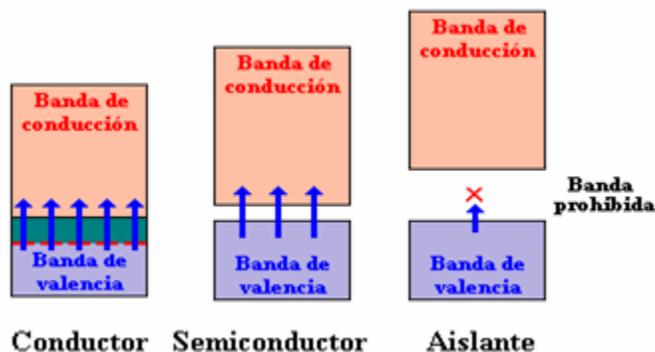
**Influencia del  $\text{O}_2$ :** El oxígeno molecular es un agente oxidante que juega un papel importante pero no determinante en los procesos de foto oxidación y no debe competir con las otras especies durante la adsorción sobre el catalizador. El oxígeno disminuye la recombinación del par electrón–hueco generado, cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar los electrones generados, mayor será la velocidad del proceso. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato (molécula a modificar) en el proceso de adsorción [27].

**Longitud de Onda ( $\lambda$ ):** Es la encargada de llevar a cabo la fotoactivación del semiconductor por lo cual los fotones irradiados deben tener una energía igual o mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor ( $E_g$ ). En cuanto a los efectos sobre la fotodegradación, energías por debajo del umbral de  $E_g$  ocasionan que los fenómenos de separación de cargas y de recombinación compitan, reduciendo así el número de radicales libres y por lo tanto el porcentaje de degradación del contaminante [27].

**Contaminante:** La naturaleza del contaminante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue. Para los compuestos fenólicos, se han propuesto diversos mecanismos y, para el fenol en particular, se han detectado intermediarios diferentes en cada caso debido principalmente a variaciones en las condiciones del medio de reacción. La determinación de los posibles intermediarios y su cinética de degradación adquiere importancia, ya que un proceso fotocatalítico realmente eficiente debe remover tanto el contaminante original como los intermediarios formados [31-33]

#### 1.4 Conductores, semiconductores y dieléctricos

La teoría de bandas [34,35] establece que los materiales pueden clasificarse de acuerdo con la **Figura 1.8**.



**Figura 1.8.** Clasificación de los materiales de acuerdo con su conductividad [34].

Los materiales conductores poseen baja resistividad al paso de corriente eléctrica, esto se debe principalmente a la posición de sus bandas las cuales se encuentran muy próximas, en ocasiones hasta empalmadas. En el caso extremo se encuentran los materiales aislantes, su resistencia es tan alta que no existe flujo de corriente a través de ellos [36].

En un semiconductor ideal a temperatura de 0 K, la Banda de Conducción (BC) está vacía, este comportamiento es similar al de un aislante; la Banda de Valencia (BV) está separada de la (BC) por una banda de estados energéticos no permitidos ( $E_g$ ). La diferencia entre un aislante y un semiconductor radica en el tamaño de la ( $E_g$ ), siendo mayor a 4.0 eV para los aislantes y alrededor de 1.0 eV para los semiconductores [37]. Estos estados energéticos prohibidos relativamente pequeños en el semiconductor, permiten la excitación del material y consecuentemente la transferencia de los electrones de una banda de menor energía (BV) a una de mayor energía (BC).

Los semiconductores se clasifican como intrínsecos y extrínsecos con base a la distribución de sus portadores de carga (electrones o huecos) que dan lugar a la posición de sus estados energéticos, mejor conocido como nivel de Fermi [38].

Se dice que un *semiconductor es intrínseco* cuando se encuentra sin impurezas o defectos en la red. Su conductividad se obtiene con un campo eléctrico o radiación de igual o mayor magnitud que su  $E_g$  como para excitar un electrón desde la BV a la BC, generando en la BV una ausencia del electrón excitado. Dicha ausencia o hueco ( $h^+$ ) posee igual magnitud en masa y carga contraria a la del electrón. Por ser un material puro y sin defectos, la cantidad de huecos generados en la BV será siempre igual a la cantidad de electrones libres que se encuentran presentes en la BC.

En la **Tabla 1.7** se enlistan algunos semiconductores intrínsecos [39].

**Tabla 1.7. Semiconductores intrínsecos [39].**

Elementos		Compuestos	
Cd	P	GaAs	CdTe
Ga	As	GaP	SiC
In	Sb	InAs	GaAlAs
Al	S	InP	GaAsP
Si	Se	CdS	
Ge	Te	CdSe	

En cambio, si al semiconductor puro o intrínseco se le añade un porcentaje de impurezas, se le denomina semiconductor extrínseco. Un *semiconductor extrínseco*, surge a partir de la incorporación de un agente dopante o impurezas provenientes de diferentes átomos. Para los semiconductores extrínsecos, la energía del nivel de Fermi puede estar muy cerca de la parte inferior de la banda de conducción o muy cerca de la parte superior de la banda de valencia, modificando las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores en función de la densidad de portadores de carga [39].

Los semiconductores extrínsecos se clasifican en dos tipos:

**Semiconductores tipo n:** se forman cuando las impurezas añadidas son capaces de donar electrones teniendo así que el número de electrones en el semiconductor es mucho mayor que número de huecos generados. En los semiconductores tipo n, la velocidad de recombinación de los electrones y huecos es proporcional al incremento en el número de electrones donados lo cual se traduce en un decremento en el número de huecos generados [40].

**Semiconductores tipo p:** se obtienen cuando las impurezas añadidas son especiesceptoras de electrones y predomina la presencia de huecos. En la **Tabla 1.8** se presentan algunos ejemplos para semiconductores de tipo p y tipo n [40].

**Tabla 1.8.** *Semiconductores extrínsecos [40].*

<b>Tipo P</b>	<b>Tipo n</b>	
CoO	TiO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
FeO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>
NiO	CdO	BiO <sub>2</sub>
Cu <sub>2</sub> O	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>
MnO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO <sub>2</sub>

## 1.5 Generalidades del Cerio

En las últimas décadas, se han desarrollado varios catalizadores, se demostró que los catalizadores homogéneos tenían buena actividad catalítica, pero era necesario eliminar y recuperar iones metálicos en los efluentes. Para superar el inconveniente, se desarrollaron catalizadores heterogéneos siendo más prometedores para el tratamiento de aguas residuales [42, 43].

Los rendimientos prometedores de CeO<sub>2</sub> se atribuyeron a la buena capacidad de adsorción y a la configuración de electrones 4f que mejora la transferencia de electrones de compuestos orgánicos adsorbidos a las especies de oxígeno. El dopaje de óxidos metálicos es una estrategia común para cambiar sus propiedades electrónicas.

La fotodegradación catalítica de MB y azul de naftol negro (NBB) se mejoró en CeO<sub>2</sub> dopado con metal de transición. Se observó un aumento significativo en la actividad fotocatalítica de CeO<sub>2</sub> mediante la sustitución de Mn (IV) en la red cristalina de CeO<sub>2</sub> (hasta 30% en moles) y al dopaje con CeO<sub>2</sub> con 5% en moles de Co. Este efecto se atribuyó a la reducción de la brecha de banda de CeO<sub>2</sub> gracias a los estados 3d vacíos de los iones dopantes, que se encuentran en una energía inferior a los estados 4f de Ce [43].

También se ha reportado en la literatura, que la combinación de CeO<sub>2</sub> con otros semiconductores mejora la actividad catalítica de los fotocatalizadores, en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, por ejemplo: Cu<sub>2</sub>O – CeO<sub>2</sub>,

$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO} - \text{CeO}_2$  y  $\text{BiVO}_4 - \text{CeO}_2$ , los cuales han sido reportados como eficientes para la fotodegradación de compuestos orgánicos [49,50].

El dopaje con  $\text{CeO}_2$  a través de métodos apropiados puede cambiar la brecha energética y en consecuencia, aumentar o disminuir su efecto en la fotocatalisis de contaminantes orgánicos y tóxicos [67]. Estudios han demostrado que la adición de  $\text{CeO}_2$  (hasta un 5.0% en masa) sobre  $\text{TiO}_2$ , aumenta el área superficial específica [51, 52].

En la **Tabla 1.9** se muestran que los métodos de síntesis de fotocatalizadores compuestos son complicados o costosos, las temperaturas de activación del fotocatalizador son relativamente altas y la mayoría se ocupa en la degradación de colorantes. Además, son pocos los estudios enfocados al par  $\text{Ce}^{4+} : \text{Ce}^{3+}$ .

El óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), uno de los óxidos de tierras raras más abundantes en la tierra, con una estructura cúbica de tipo fluorita ha despertado gran interés debido a sus propiedades especiales como: capacidad de absorción UV, buena resistencia mecánica, mayor estabilidad a temperatura elevada, alta dureza, gran conductividad de iones de oxígeno y capacidad de almacenamiento de oxígeno [41]. Se ha aplicado ampliamente en catalizadores, soportes, condensadores de almacenamiento de energía y oxígeno, conductores de iones, bloqueadores UV, materiales de pulido, celdas de combustible y purificación ambiental debido a sus ricas vacantes de oxígeno, capacidad redox y bajo costo [44,45,46].

El óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) es un semiconductor tipo n [40,47,53] de banda ancha (3.2-3.4 eV) y, por lo tanto, la fotogeneración de los portadores de carga se obtiene bajo luz UV. Se ha demostrado que los materiales de  $\text{CeO}_2$  mesoporosos poseen un intervalo de banda inferior ( $\sim 2.75$  eV), gracias a la presencia de Ce (III) [41, 48].

En particular, el  $\text{CeO}_2$  es atractivo debido a las propiedades ópticas asociadas al par redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , que actúa como una trampa de electrones y genera formación de defectos por vacancias de oxígeno para mantener la electroneutralidad del material [53-57].

Tabla 1.9. Sistemas reportados que se han trabajado con  $CeO_2$

Sistema	Método de síntesis	Temperatura de secado o calcinación(°C)	Compuesto orgánico a degradar	Año	Referencia
$CeO_2$ - $TiO_2$	Hidrotérmico	400	Ácido Fórmico	2015	[49]
$CeO_2$ - $SiO_2$	Sol-Gel	900	Rodamina	2020	[41]
$CeO_2$	Solvotermico	600	Rodamina B	2014	[58]
$CeO_2$ - $TiO_2$	Microemulsión	500	Tolueno	2013	[59]
$CeO_2$ -Y	Hidrotérmico	200	Rodamina B Índigo carmín	2014	[60]
CeZrO	Hidrotérmico	400	Azul de Metileno	2017	[61]
$CeO_2$ -Fe	Precipitación-impregnación	500	Naranja de Metilo	2014	[62]
$Fe_2O_3$ - $CeO_2$	Sol-Gel	450	Sulfamerazina	2019	[63]
$CeO_2$ / $Ce_2O_3$	Hidrotérmico	400	Naranja de Metilo	2015	[64]
$CeO_2$ / $Ce_2O_3$	Ablación por Laser Pulsado	80	Azul de Metileno	2016	[65]
$CeO_2$	Haz de electrones	--	4-nitrofenol Azul de Metileno	2014	[66]
$CeO_2$ -Mn	Hidrotérmico	500	Bencilamina	2015	[67]

### 1.6 Método de Síntesis por coprecipitación química

La coprecipitación química es la precipitación simultánea de al menos dos compuestos metálicos óxidos en solución acuosa. El método de coprecipitación a menudo se prefiere a otros procesos porque implica pasos simples y la composición es fácil de controlar. Los precursores deseados se mezclan y la coprecipitación generalmente ocurre por ajuste de pH y temperatura [68,69].

Si se tiene un buen control de pH, se tendrá la incorporación adecuada entre las sales, si el pH es demasiado bajo no todos los óxidos o iones metálicos presentes precipitan. En

cambio, si es demasiado alto, se puede producir la disolución de uno o más óxidos o iones metálicos. A través de esta técnica se observa una mínima formación de aglomerados, los cuales impiden un crecimiento de partículas uniforme [70,71].

A continuación, se listan los pasos a seguir para la síntesis de un fotocatalizador a través del método de coprecipitación.

1. Disolución del precursor y agente dopante en el solvente, la disolución de las especies puede ser por separado o en un solo paso.
2. Distribución uniforme de los materiales disueltos mediante agitación vigorosa
3. Adición del agente precipitante
4. Periodo de añejamiento
5. Filtración del precipitado y lavado
6. Secado del material (80-100 °C)

# CAPÍTULO 2.

**Metodología**

**Experimental**

## 2. Metodología Experimental.

### 2.1 Síntesis de Materiales

Los materiales se prepararon empleando los métodos de coprecipitación química e hidrólisis térmica (**Figura 2.1**) empleando como precursores  $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce} (\text{NO}_3)_6$  Sigma-Aldrich 98.5% y  $\text{Ce} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich 99% en las siguientes relaciones molares:

*Tabla 2.1. Relaciones molares de las sales precursoras*

Material Sintetizado	Relación molar de $\text{Ce}^{3+} : \text{Ce}^{4+}$
$\text{Ce}^{4+}$	0-100
$\text{Ce}^{4+} \text{Ce}^{3+}$ -1%	1-99
$\text{Ce}^{4+} \text{Ce}^{3+}$ -3%	3-97
$\text{Ce}^{4+} \text{Ce}^{3+}$ -4%	4-96
$\text{Ce}^{3+}$	100-0

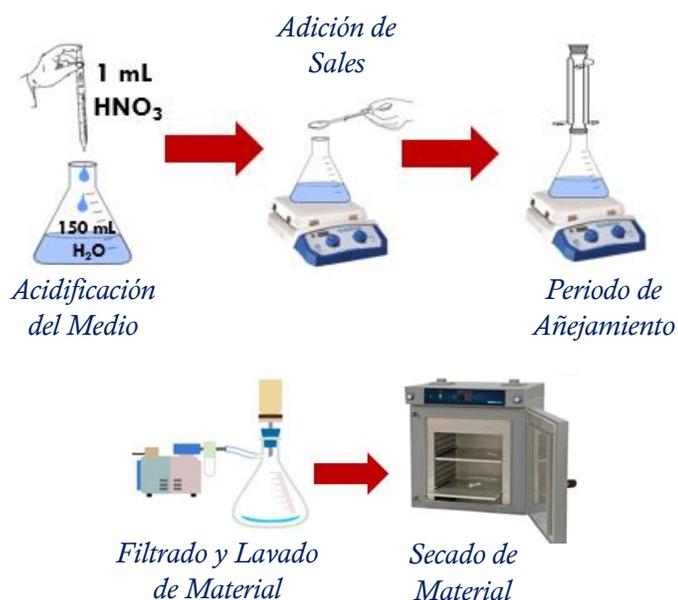
Como primer paso en un matraz de fondo plano se agrega 150 mL de agua bidestilada y se acidifica añadiendo 1 mL de ácido nítrico, la acidificación del medio asegura que las especies aniónicas interactúen y no precipiten a destiempo.

Posteriormente se adicionaron las sales precursoras  $(\text{Ce} (\text{NH}_4)_2 (\text{NO}_3)_6$  y  $\text{Ce} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en las relaciones molares correspondientes a la **Tabla 2.1**. El pH en el que el  $\text{CeO}_2$  es termodinámicamente estable es de 9.8 a 12.5, el intervalo de estabilidad se determinó a través de los diagramas de Pourbaix Eh-pH [72].

Hechas las soluciones se dejó transcurrir un período de añejamiento de 72 hrs, manteniendo el sistema en reflujo a una temperatura de 150°C (ya que a esta temperatura se lleva a cabo la hidrólisis de la urea) y agitación constante de 800 rpm. Estudios reportan que el período de añejamiento influye directamente en las propiedades ópticas, estructurales, texturales y fotocatalíticas [73].

Como agente precipitante y regulador del pH ( $8.0 \pm 0.5$ ) se empleó urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) en una relación 3:1 de iones : urea. Transcurrido el tiempo de añejamiento el sólido precipitado se filtró y enjuagó con 6 litros de agua bidestilada a  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , el lavado del material se realiza con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de especies nitradas y cloradas que no forman parte del material compuesto.

Finalmente, el material se secó en una estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. Los materiales fueron molidos y etiquetados como:  $\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}\text{-X}\%$ , donde X corresponde al porcentaje molar de  $\text{Ce}^{3+}$  adicionado. Mediante el mismo método de síntesis se prepararon los blancos, identificados como  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ .



**Figura 2.1.** Método de síntesis de los materiales

## 2.2 Caracterización de los Materiales

La caracterización tiene un rol importante en fotocatalisis para conocer la naturaleza de los materiales, así como de las variables que pueden influir en la reacción, por ende, las técnicas que se utilizaron para lograr los objetivos planteados se muestran en la **Tabla 2.2**.

**Tabla 2.2. Técnicas de Caracterización ocupadas**

<b>Técnica</b>	<b>Información</b>
Difracción de Rayos-X (DRX)	Identificación de la estructura cristalina presente.
Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	Identificar frecuencias vibracionales de los enlaces que unen a los átomos.
Espectroscopia por reflectancia difusa (DRS)	Identificar las transiciones electrónicas provocadas por las interacciones entre la luz incidente y la superficie del fotocatalizador.
Fisisorción de Nitrógeno	Identificar la naturaleza de la superficie, así como el área específica.
Fluorescencia	Cuantifica la formación de radicales ( $\bullet\text{OH}$ )

### 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica se usa para determinar la estructura cristalina de un sólido a través del estudio de efectos de difracción. Durante el procedimiento se hace incidir un haz de Rayos X sobre la superficie del sólido, cuando la interacción se da en estructuras periódicas o con variaciones geométricas anillos o gráficos bien establecidos se pueden observar adecuadamente [74].

La **Figura 2.2** ilustra el principio básico de la técnica, un haz con longitud de onda  $\lambda$  se hace incidir sobre el sólido, el haz choca con los átomos que se encuentran en la capa superficial del arreglo cristalino y parte del haz es refractado, tiene por tanto la habilidad de interactuar con átomos localizados en capas internas, originando la dispersión del haz.

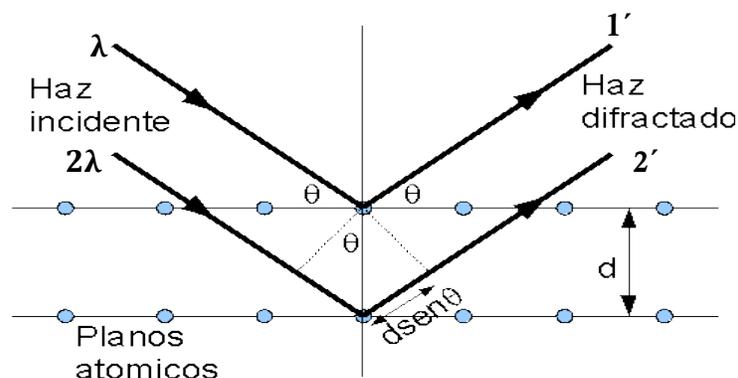
Un rayo difractado es aquel compuesto por un gran número de rayos dispersos. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, sin embargo, en direcciones específicas estarán completamente en fase formando rayos difractados. De acuerdo con la Ley de Bragg (**Ec.1**), los rayos estarán completamente en fase siempre y cuando los haces se encuentren dispersos a  $n$  longitudes de onda, siendo  $n$  un número entero,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia de los Rayos X.

Los materiales fueron analizados en un difractor de Rayos X de la marca Bruker D2 PHASER. Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo 5-90° de 2θ, con incremento de 0.01 s<sup>-1</sup>, como fuente de radiación se empleó CuKα (λ=0.154 nm). El tamaño de cristal fue determinado a partir la ecuación de Scherrer (Ec. 2).

$$2\lambda = 2d_{h,k,l}\text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 1})$$

$$L = \frac{k\lambda}{\beta\text{cos}\theta} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $L$  es el tamaño del cristal,  $\lambda$  es 0.154 nm,  $\beta$  es la amplitud del pico de difracción a la mitad de la altura máxima resultante y  $k=1$  (es un factor geométrico). Los picos se identificaron con ayuda de la base de datos JCPDS-34-0394.



*Figura 2.2. Esquema de difracción de rayos x de un sólido cristalino [74].*

### 2.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

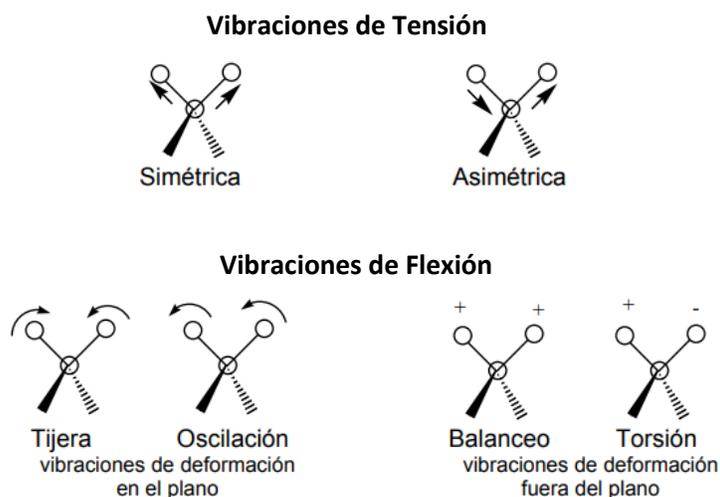
Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR (200-4000 cm<sup>-1</sup>) por las moléculas, que dependiendo del tipo de enlace y la polaridad, generaran una vibración característica. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que ocurra la vibración de un enlace característico de la molécula. Es decir, los enlaces de la molécula comienzan

a vibrar de una determinada manera debido a la incidencia de diferente energía que se le suministra mediante radiación infrarroja.

La energía a la cual aparece un pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula de la muestra. Una molécula sólo puede absorber la energía cuando la radiación infrarroja incidente tiene la misma frecuencia que uno de los modos fundamentales de vibración de ésta. Esto significa que el movimiento de vibración de una pequeña parte de la molécula se incrementa mientras el resto permanece inalterado.

Cuando esta incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes. La absorción de radiación por parte de una muestra es característica del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes [75,76]. Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. En términos generales las vibraciones pueden ser de dos tipos: tensión y flexión.

Las vibraciones de tensión son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia de este sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace (**Figura 2.3**) [76].



**Figura 2.3.** Movimientos vibracionales de tensión y flexión [76].

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más importante en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material, por su tipo de vibración característica y la historia previa del material.

Para la identificación de las vibraciones características de los materiales por FTIR se hizo uso del espectrómetro Affinity-1 Shimadzu con condiciones de número de onda de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando 220 escaneos y una resolución de 8.0  $\text{cm}^{-1}$ , para cada muestra.

### 2.2.3 Espectroscopia por reflectancia difusa (DRS)

La técnica es muy similar a la difracción de Rayos X, a diferencia de XRD en la espectroscopia por reflectancia difusa se hace incidir sobre el sólido un haz de fotones y no uno de Rayos X. Para DRS, el haz experimenta reflexión, refracción, difracción y absorción en todas direcciones [77]. Cuando un fotón incide sobre el material con una longitud de onda adecuada, el electrón será promovido desde su estado fundamental hacia un estado electrónico excitado. La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis permite determinar el tipo de transición electrónica llevada a cabo de acuerdo con la longitud de onda del borde de absorción.

Específicamente la importancia de la aplicación de esta técnica de caracterización radica en que a partir de los espectros es posible realizar la determinación del valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ : Energy Gap) de un sólido semiconductor. En este sentido, una de las metodologías utilizadas para estimar los valores de  $E_g$ , consiste en la aplicación del método de Kubelka-Munk (**Ec. 3**) [78]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde  $R$  es la reflectancia y  $F(R)$  es la función de Kubelka-Munk. Para materiales semiconductores la relación entre la energía de banda prohibida y la absorbancia está dada por la **Ec. 4**:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^m \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde  $\alpha$  es la absorbancia que es directamente proporcional a  $F(R)$ ,  $h\nu$  es la energía (eV),  $E_g$  es la energía de banda prohibida,  $B$  es una constante característica del material y  $m$  está relacionado con el tipo de transición electrónica del material debido a la absorción de fotones. Los posibles valores de  $m$  son 1/2, 3/2, 2 y 3 para la transición directa-permitida, directa-prohibida, indirecta-permitida e indirecta-prohibida, respectivamente.

El método para la determinación de los valores de energía de banda prohibida se efectuó mediante la raíz cuadrada de  $F(R)$  multiplicado por la energía del fotón, contra la energía del fotón y extrapolando a cero la parte lineal de la curva ascendente a cero  $(F(R) \times h\nu)^2$  vs  $h\nu$ . Para cada material se calculó experimentalmente tomando el borde de absorción cuando  $F(R)$  se hace cero.

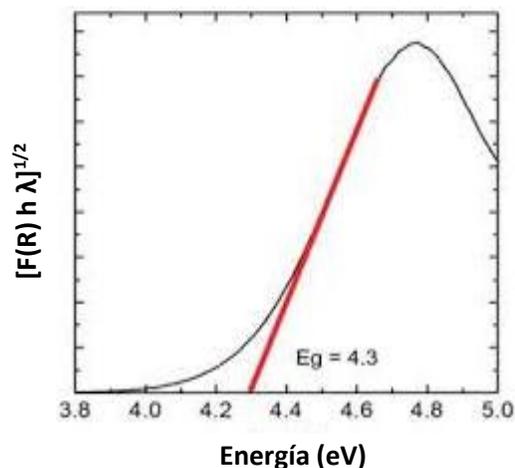
$$\left(\frac{\alpha(h\nu)}{B}\right)^{1/m} = h\nu - E_g \quad (\text{Ec. 5})$$

Cuando  $\alpha=0$  en el borde de absorción, la **Ec. 5** queda como:

$$h\nu = E_g \quad (\text{Ec. 6})$$

$$E \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239 \left(\frac{\text{eV}}{\text{nm}}\right)}{\lambda} \quad (\text{Ec. 7})$$

Graficando la Ec.7 como una función de la energía del fotón ( $h\nu$ ) en eV, en función de  $F(R)$  es posible obtener el valor de la energía de banda prohibida de las partículas del semiconductor, por extrapolación directa de la porción lineal del espectro con el eje x como se muestra en la **Figura 2.4**.



**Figura 2.4.** Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida [78].

En este trabajo, los espectros de reflectancia difusa de las muestras en polvo se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis equipado con una esfera de integración y usando  $\text{BaSO}_4$  como referencia. El ancho de energía de banda prohibida se calculó considerando las transiciones directas permitidas del semiconductor  $\text{CeO}_2$ , graficando la función modificada de Kubelka-Munk en función de la energía de luz absorbida.

#### 2.2.4 Fisisorción de nitrógeno

Es un método de caracterización en el que se lleva a cabo la adsorción de nitrógeno con el fin de determinar las propiedades texturales del material. La adsorción física o fisisorción es definida por la IUPAC como el enriquecimiento de uno o más componentes en una interfase [79]. En el caso de sistemas gas/sólido, la adsorción tiene lugar a lo largo del área superficial del sólido. El material adsorbido ( $\text{N}_2$ ) es conocido

como adsorbato, mientras que el adsorbivo es el mismo componente en fase fluida ( $N_2$  gas), el sólido por otro lado recibe el nombre de adsorbente. El término inverso a la adsorción es conocido como desorción, en este caso la cantidad de material adsorbido disminuye.

Cuando en un recipiente cerrado un sólido poroso es expuesto a un gas y a una presión dada, el sólido comenzará a adsorber gas, incrementará su peso y disminuirá la presión del recipiente que los contiene. El proceso continuará hasta estabilizar la presión y alcanzar un peso máximo. La cantidad de gas adsorbido por el sólido será entonces proporcional a la masa  $m$  del sólido, dependerá de la temperatura  $T$ , la presión de vapor  $p$  y la naturaleza del sólido y el gas. Para un sistema gas/sólido dado a temperatura constante,  $V$  es el volumen de gas adsorbido expresado en  $cm^3g^{-1}$  por lo que se tiene que:

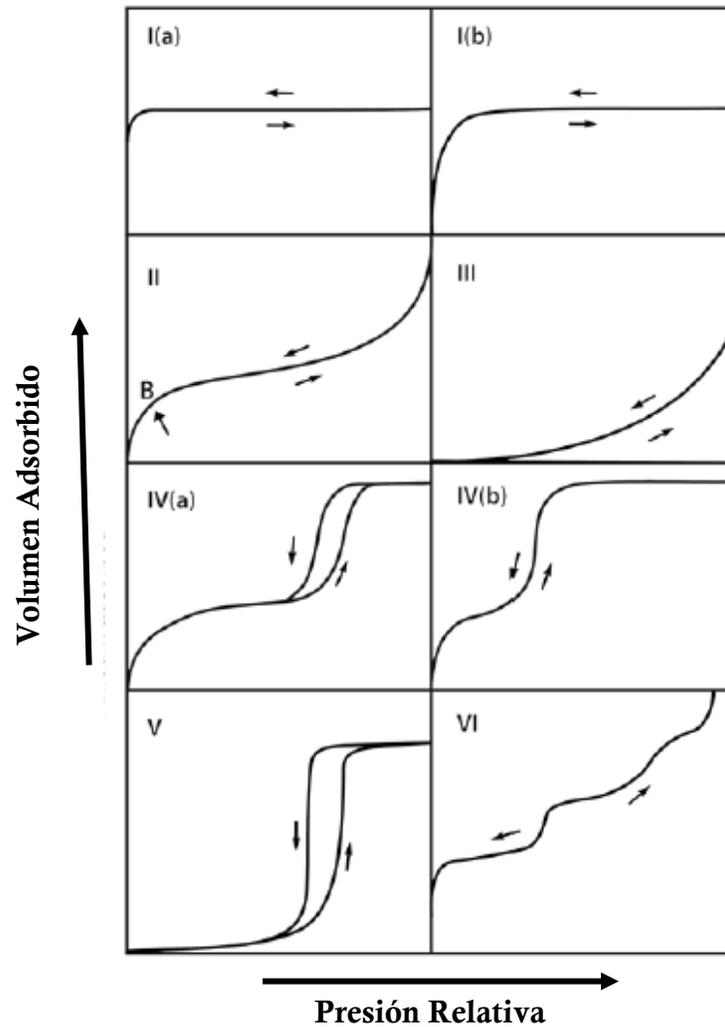
$$V_{N_2} = f(p)_{T,gas,sólido} \quad (Ec. 8)$$

Sí además la temperatura de mantiene por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor, la (c.8) puede describirse como:

$$V_{N_2} = f(p/p_0)_{T,gas,sólido} \quad (Ec. 9)$$

En la (Ec.9),  $p_0$  es la presión de vapor del gas, las ((Ec.8) y (Ec.9)) son las expresiones generales que definen las isotermas de adsorción. A menudo cuando se habla de fisisorción, es común clasificar a lo sólidos de acuerdo con el tamaño de sus poros, sólidos con poros cuya longitud característica,  $L$ , es menor a 2 nm son llamados microporosos.

Son mesoporosos cuando  $2 \text{ nm} \leq L \leq 50 \text{ nm}$  y macroporosos cuando  $L > 50$ . La longitud característica puede ser el diámetro en caso de ser poros cilíndricos o esféricos o bien la distancia interlaminar en caso de ser arreglos laminares. En la **Figura 2.5** se muestra la clasificación de isotermas de acuerdo con la IUPAC.



**Figura 2.5.** Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción [79]

**Isotermas Tipo I:** Son características de sólidos microporosos y tienen áreas superficiales relativamente pequeñas. En isotermas de Tipo I el llenado de microporos se da a presiones relativas bajas por lo que el volumen adsorbido a presiones mayores tiende a un valor límite casi constante. Isotermas *Tipo I(a)* son resultado de microporos con  $L < \sim 1$  nm; Isotermas *Tipo I(b)* se encuentran al trabajar con materiales que poseen un amplio intervalo de tamaño de poro incluyendo microporos y mesoporos ( $1 \sim L < \sim 2.5$  nm).

**Isotermas Tipo II:** Se obtienen cuando la fisisorción del gas se da sobre un adsorbente no poroso o macroporoso. En los materiales característicos de isotermas Tipo II no existe restricción en cuanto al llenado de multicapas a altas presiones relativas. La rodilla, en el punto B, usualmente corresponde al llenado de la monocapa. Si la curvatura de la rodilla no es tan pronunciada indica el solapamiento de los fenómenos de llenado de la monocapa y el inicio de la adsorción en multicapas. El grosor de las multicapas adsorbidas generalmente incrementa cuando  $p/p_0 = 1$ .

**Isotermas Tipo III:** En tal caso no hay un punto B por lo que no es posible identificar la formación de la monocapa; las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles, las moléculas adsorbidas se agrupan en torno a los sitios más favorables sobre la superficie de sólidos no porosos o macroporosos.

**Isotermas Tipo IV:** Son características de adsorbentes mesoporosos. El comportamiento de adsorción en mesoporos es determinado por las interacciones adsorbente-adsorbato y por las interacciones entre las moléculas y el condensado. A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo para las *IV(a)* la formación de un ciclo de histéresis. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido [75].

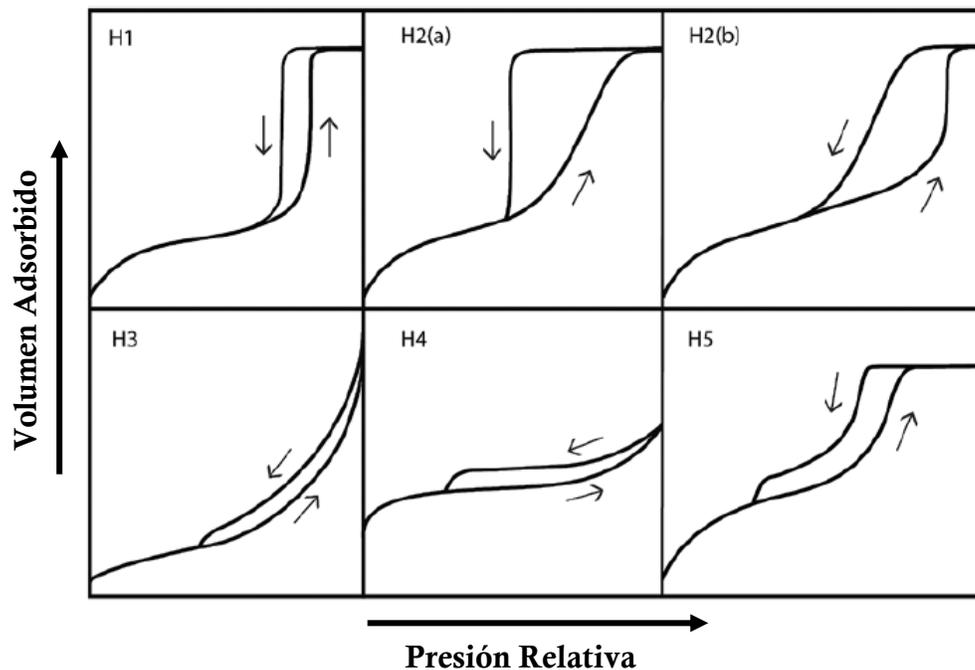
Para **isotermas del Tipo IV(a)**, la condensación capilar es acompañada de un ciclo de histéresis. Esto ocurre cuando la longitud característica del poro excede cierto valor crítico, el cual depende del sistema de adsorción y de la temperatura. Cuando adsorbentes mesoporosos tienen una longitud característica menor se obtienen isotermas reversibles **Tipo IV(b)**, las isotermas Tipo IV también se obtienen cuando los mesoporos son cónicos o cilíndricos.

**Isotermas Tipo V:** A presiones relativas bajas, las isotermas son similares a las de Tipo III, esto se atribuye a interacciones débiles entre adsorbente-adsorbato. Las isotermas de Tipo V se observan en la adsorción de agua sobre sólidos adsorbentes microporosos y

mesoporosos hidrofóbicos, al igual que las isothermas de tipo IV presentan ciclo de histéresis.

**Isotermas Tipo VI:** Son representativas de las adsorción capa por capa sobre superficies no porosas altamente uniformes. El escalón representa la capacidad que tiene cada capa para adsorber. Ejemplos de este tipo de isothermas son las obtenidas a través de la adsorción de argón o criptón sobre grafeno o grafito a bajas temperaturas.

Los lazos de histéresis aparecen en la zona de multicapa de las isothermas de adsorción y se asocian generalmente con la condensación capilar en adsorbentes mesoporosos. Tales lazos de histéresis exhiben una variedad amplia de formas como se indica en la **Figura 2.6**.



**Figura 2.6.** Clasificación IUPAC para ciclos de histéresis y forma de los poros [79].

**Tipo H1:** Son característicos de materiales con poros abiertos en ambos extremos. En este tipo de ciclo la distribución de tamaño de poro de los cuellos de botella o zonas estrechas es muy similar a la distribución de tamaño del cuerpo o de la cavidad del poro.

**Tipo H2:** Se obtienen en estructuras de poros complejas; ciclos de histéresis Tipo *H2(a)* se atribuyen a fenómenos de bloqueo de poros y percolación, el ciclo Tipo *H2(b)* se asocia también al bloqueo de poros, solo que en este caso la distribución de tamaño de poro es mucho mayor.

**Tipo H3 y H4:** El ciclo representa materiales laminares o bien una red de macroporos que no han sido completamente ocupados por el condensado. En el caso de los ciclos Tipo H4 la rodilla se asocia con el llenado de microporos.

**Tipo H5:** Son distintivas de materiales que contienen mesoporos abiertos y bloqueados.

La determinación de propiedades texturales se realizó con el equipo Quantachrome Autosorb-3B, previo a la adsorción de nitrógeno se llevó a cabo la desgasificación de los sólidos al vacío a 100 °C por 24 horas, transcurrido el período de desgasificación se prosiguió a la adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

### 2.2.5 Estudio de espectroscopia de fluorescencia.

Con el objetivo de explorar el mecanismo de la degradación fotocatalítica, se analizó la posible formación de los radicales  $\cdot\text{OH}$  por espectroscopia de fluorescencia. Para la detección de dichos radicales se empleó cumarina como molécula prueba captora de los radicales ya mencionados produciendo el hidroxiproducto 7-hydroxicumarina [85].

Se preparó una solución acuosa ( $2 \times 10^{-4}$  M) de cumarina, se vertieron en un reactor Batch 200 mL de solución y 200 mg de fotocatalizador a analizar, los cuales fueron  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -1%,  $\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -3% y  $\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -4% y como material de referencia se empleó  $\text{TiO}_2$ -P25. De igual manera se realizó el estudio en ausencia de fotocatalizador (Fotólisis) para observar la posible producción de radicales hidroxilo con y sin fotocatalizador.

Una vez realizado lo anterior, la solución se sometió a irradiación de luz UV por 30 minutos con una lámpara PEN-RAY ( $\lambda = 254\text{nm}$  e  $I_0 = 4.4 \text{ mWcm}^{-2}$ ) permaneciendo las condiciones de agitación, burbujeo de oxígeno y temperatura constantes (800 rpm, 1 mL/s y 25 °C respectivamente) extrayendo alícuotas de 3 mL en intervalos de cinco minutos. Finalmente, los espectros de emisión de fluorescencia en la solución irradiada se analizaron por fotoluminiscencia, usando una longitud de onda de 320 nm y se compararon los resultados obtenidos con los materiales sintetizados y fotólisis con los obtenidos utilizando en sólido de referencia  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ .

### 2.3 Evaluación fotocatalítica de radicales superóxido.

Un segundo método para analizar el mecanismo de fotodegradación de fenol, es realizar el proceso fotocatalítico con el mejor material sintetizado en ausencia de  $\text{O}_2$  con el fin de omitir la formación de radicales superóxido y observar si la presencia o ausencia de estos radicales son un paso determinante en dicho mecanismo. Ya que, si la fotodegradación en ausencia de  $\text{O}_2$  disminuye, será entonces que la formación de radicales superóxido será importante en el mecanismo de reacción.

Como primer paso se burbujeó  $\text{N}_2$  (1 mL/s) a 1 litro de agua en ebullición (97°C). El burbujeo permaneció constante hasta que el agua se enfrió a temperatura ambiente. Una vez hecho lo anterior se preparó una solución de fenol de 40 ppm y se vertieron 200 mL de dicha solución y 200 mg del mejor fotocatalizador en el reactor Batch manteniendo burbujeo de  $\text{N}_2$ , temperatura y agitación constantes (1 mL/s, 25°C y 800 rpm) por una hora. Transcurrida la hora de adsorción, la solución se sometió a radiación UV con una lámpara PEN-RAY ( $\lambda = 254\text{nm}$  e  $I_0 = 4.4 \text{ mWcm}^{-2}$ ) durante 6 horas extrayendo alícuotas de 3 mL en intervalos de 30 minutos para analizarlas mediante espectroscopia UV-Vis.

## 2.4 Evaluación fotocatalítica de captación de huecos con oxalato de amonio.

En la fotocatalisis una forma de mejorar la actividad fotocatalítica es la adición de agentes de sacrificio. Distintos compuestos han sido estudiados encontrando que su rol en la fotodegradación depende del sistema de reacción. Los compuestos de sacrificio más estudiados son: oxalato de amonio, ácido fórmico, 2-propanol, oxalato de sodio, yoduro de potasio [86-89]. A pesar de que la mayoría de los estudios se centran en mejorar la actividad, otros han reportado que la adición o formación de “capturadores de huecos” disminuye la actividad fotocatalítica [90, 91].

De igual manera, se utilizó una solución acuosa de fenol a 40 ppm y se vertieron 200 mL de dicha solución, 200 mg del mejor fotocatalizador y una concentración de 0.004 M de oxalato de amonio en el reactor Batch. La solución se sometió a irradiación de luz UV con una lámpara PEN-RAY ( $\lambda = 254\text{nm}$  e  $I_0 = 4.4 \text{ mWcm}^{-2}$ ) por 6 horas permaneciendo las condiciones de agitación, burbujeo de nitrógeno/oxígeno y temperatura constantes (800 rpm, 1 mL/s y 25 °C respectivamente) extrayendo alícuotas de 3 mL en intervalos de treinta minutos para ser analizadas mediante espectroscopía UV-Vis.

# CAPÍTULO 3.

## Resultados y Discusión

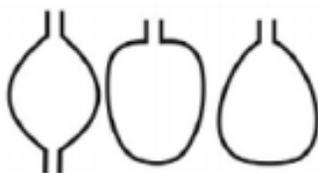
## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Caracterización de los Materiales

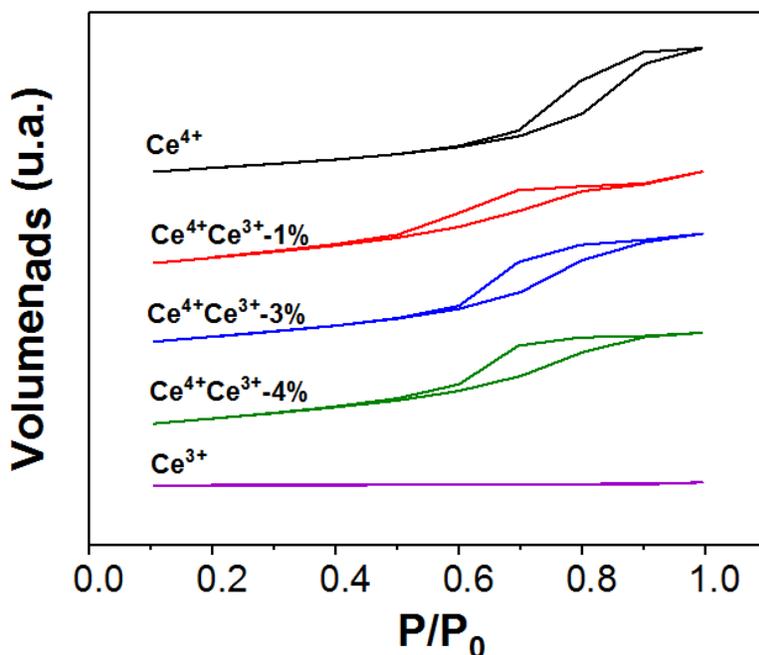
En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -X secos, obtenidos por el método de coprecipitación. Se analiza sus propiedades estructurales, ópticas y texturales, así como la capacidad fotocatalítica en los procesos de degradación del Fenol en solución acuosa.

#### 3.1.1 Fisisorción de Nitrógeno

La **Figura 3.2** muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales  $Ce^{4+}$ - $Ce^{3+}$ -X. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC estas isothermas corresponden al Tipo IV (a) con lazo de histéresis Tipo H2 (b) [92,93], este tipo de isothermas es característico de materiales mesoporosos con tamaño de poro entre 2 y 50 nm. La presencia de mesoporos mejora las propiedades de difusión del reactivo e incrementa la cantidad de sitios activos accesibles. Usualmente las isothermas de Tipo IV (a) están acompañadas de un lazo de histéresis. El tipo de lazo de histéresis, clasificado como H2 (b), es usualmente atribuido a la diferencia de tamaño entre la boca estrecha y el cuerpo ancho del poro, éstos tienen forma de cuello de botella generalmente interconectados (**Figura 3.1**) [97]



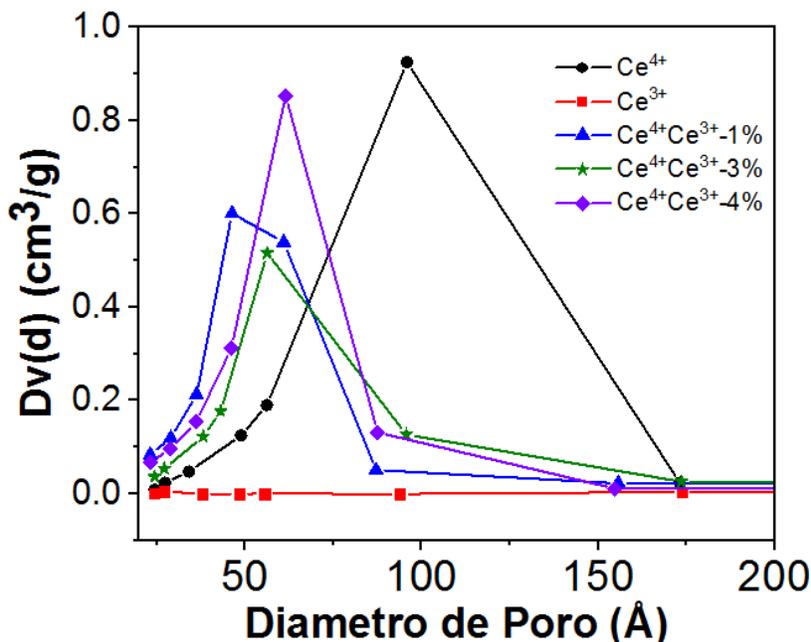
*Figura 3.1. Poro en forma de tintero [97]*



*Figura 3.2. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno*

En la **Figura 3.2** se observa que a presiones relativas mayores a 0.85, aproximadamente, se llega a una meseta en la isoterma de adsorción, es decir, el volumen de adsorción no cambia al aumentar la presión relativa de  $N_2$ , este fenómeno está relacionado con el llenado de los poros. No obstante, la isoterma de desorción muestra un lazo de histéresis que está asociado con una trayectoria de vaciado, que es diferente a la trayectoria de llenado de los poros en la adsorción, esto se ve reflejado en la desorción de las moléculas de  $N_2$ , puesto que se observa una disminución en el volumen adsorbido a presiones relativas de 0.70, aproximadamente.

De acuerdo con la **Figura 3.2**, se puede apreciar que el tipo de isoterma no cambia cuando la cantidad de cerio incrementa, además de que se obtienen materiales homogéneos debido al proceso de síntesis de coprecipitación.



*Figura 3.3. Distribución de tamaño de poro para los materiales sintetizados a 100 °C*

La **Figura 3.3** muestra la distribución de tamaño de poro promedio estimada por el método BJH, de esta gráfica, se obtuvo el diámetro de poro a partir del máximo encontrado (ver **Tabla 3.1**).

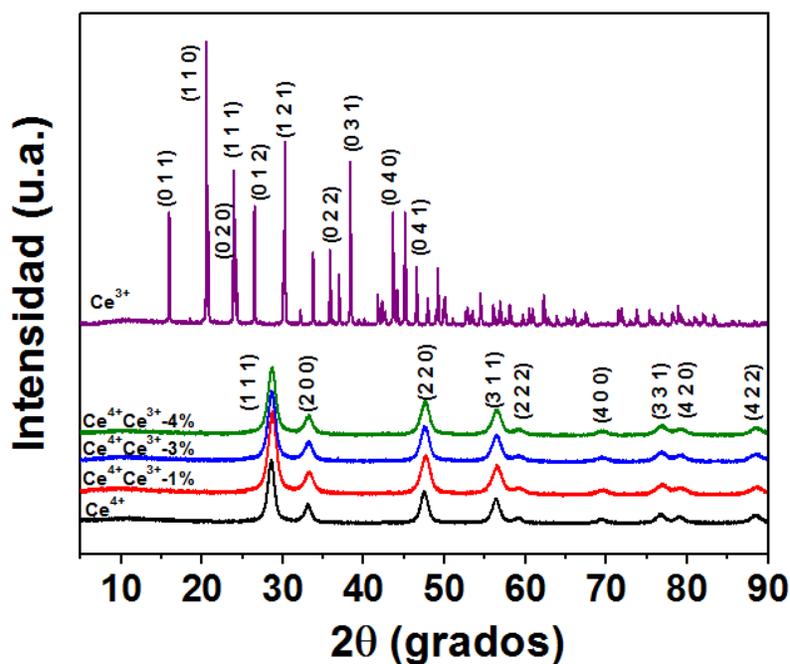
El área específica superficial y el volumen de poro fueron determinados mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), en la **Tabla 3.1** se observa que no hay tendencia en las áreas superficiales de los materiales y que el material con mayor volumen promedio de poro fue el de Ce<sup>4+</sup>Ce<sup>3+</sup>-3%.

*Tabla 3.1. Propiedades texturales de los materiales secos a 100 °C*

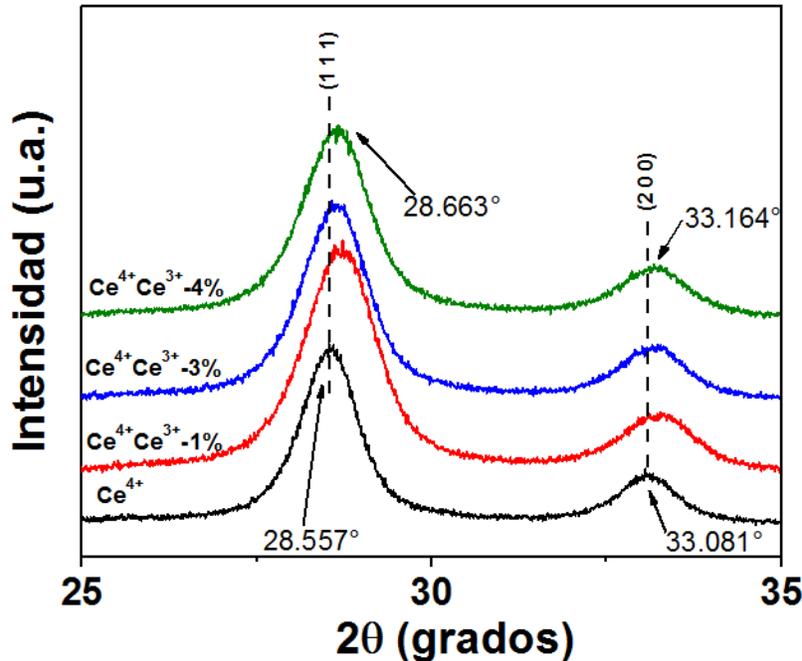
Material	Área superficie Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen promedio de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
Ce <sup>4+</sup>	105	0.25	9.6
Ce <sup>4+</sup> Ce <sup>3+</sup> -1%	148	0.21	4.6
Ce <sup>4+</sup> Ce <sup>3+</sup> -3%	126	0.23	5.7
Ce <sup>4+</sup> Ce <sup>3+</sup> -4%	138	0.21	6.1
Ce <sup>3+</sup>	2	0.0056	--

### 3.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

En la **Figura 3.4** se muestran los patrones de difracción de rayos X de los distintos materiales sintetizados y secos a 100 °C. Los materiales  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -1%,  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% y  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -4% exhibieron patrones XRD muy similares, los difractogramas muestran reflexión de los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) y (422) característicos de la fluorita cúbica del Óxido de Cerio e indexada al No. 81-0792 del JCPDS [9-13]. Mientras que para el  $Ce^{3+}$  observamos los planos (011), (110), (020), (111), (012), (121), (022), (031), (040) y (041) característicos de la fase cristalina ortorrómbica del Carbonato de Cerio indexado al No. 41-0013 del JCPDS [93]. Cabe señalar que las condiciones de síntesis fueron las mismas para todos los materiales.



**Figura 3.4.** Patrones de difracción de rayos X para los materiales sintetizados a 100 °C



*Figura 3.5. Aproximación a los planos (111) y (200) de patrones de difracción de rayos X*

En la **Figura 3.5** se aprecia que al incrementar el contenido de Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup>, los picos de difracción de Ce<sup>4+</sup>Ce<sup>3+</sup>-1%, Ce<sup>4+</sup>Ce<sup>3+</sup>-3% y Ce<sup>4+</sup>Ce<sup>3+</sup>-4% se desplazaron a grados más altos en comparación con el material Ce<sup>4+</sup>, lo cual se asocia con la inserción del Ce<sup>3+</sup> como dopante en la red cristalina del Ce<sup>4+</sup>. El radio iónico de Ce<sup>3+</sup> es de 0.114 nm mientras que el radio del Ce<sup>4+</sup> tiene un tamaño menor, el cual es de 0.097 nm, la evidente diferencia de tamaño de radio iónico entre Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup> provoca que la red cristalina del Ce<sup>4+</sup> se distorsione un poco, lo que sugiere que los iones Ce<sup>3+</sup> estén ocupando sitios intersticiales en la red del Ce<sup>4+</sup>. Por lo tanto, la presencia de más Ce<sup>3+</sup> puede aumentar las distancias de enlace del Ce<sup>4+</sup>.

Vale la pena destacar que no se observan picos de difracción distintos del material Ce<sup>4+</sup> para ninguno de los materiales dopados, lo cual descarta la posibilidad de formar un material de tipo compuesto. Estos resultados sugieren que el dopante adicionado es incorporado a la red de Ce<sup>4+</sup>, por lo consiguiente se distorsiona la red generando tensiones íntimas en el material.

La **Tabla 3.2** reporta el tamaño de cristal para cada uno de los materiales, para el cálculo se empleó la ecuación de Scherrer donde  $k$  que es un factor adimensional equivale a 0.94, se observa que los valores no muestran tendencia. Mientras que el cálculo de los parámetros de red [ $a=b=c$ ] fueron determinados para cada material a través de la Ley de Bragg, los cuales corresponden al valor indexado  $5.41134 \text{ \AA}$  de la tarjeta JCPDS [9] del  $\text{CeO}_2$  puro, se demuestra que al aumentar la cantidad de  $\text{Ce}^{3+}$  el parámetro de red de los materiales dopados disminuye.

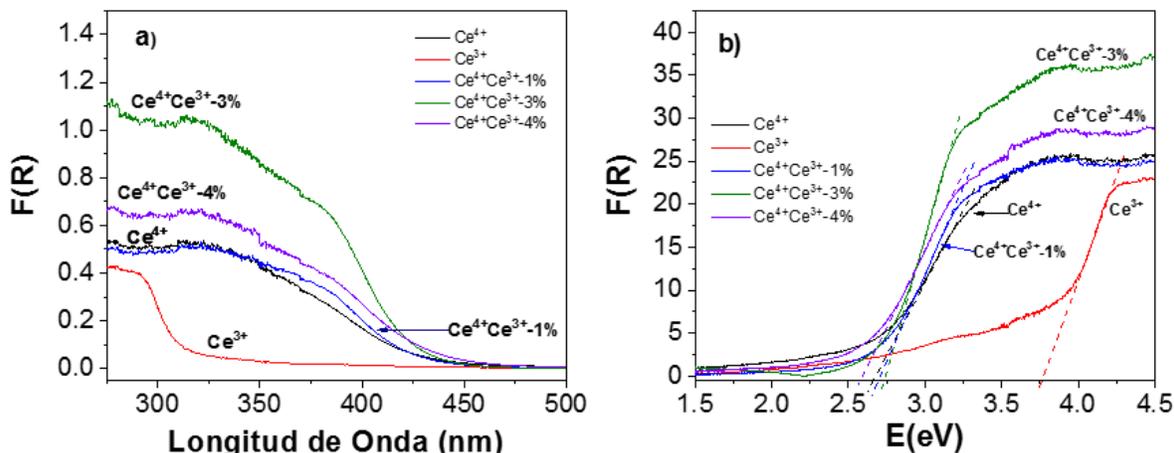
**Tabla 3.2.** Parámetros estructurales de los materiales secos a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$

Catalizador	$d_{h, k, l}$ ( $\text{\AA}$ )	Parámetros de red [ $a=b=c$ ] ( $\text{\AA}$ )	Tamaño de cristal (nm)
$\text{Ce}^{4+}$	0.0539	5.411	6.69
$\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -1%	0.0536	5.383	5.45
$\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -3%	0.0537	5.394	5.10
$\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -4%	0.538	5.401	5.63
$\text{Ce}^{3+}$	0.0750	5.014, 8.563, 7.337*	84.29

\*Para el material  $\text{Ce}^{3+}$  se tienen 3 parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  respectivamente.

### 3.1.3 Espectroscopia por reflectancia difusa (ERD).

Las propiedades ópticas de los materiales se estudiaron a través de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis. En la **Figura 3.6 (a)** se muestran los espectros obtenidos en un intervalo que va de 270 a 500 nm. Se observa que la adición  $\text{Ce}^{3+}$  promueve el desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayor, indicando que se requiere menor energía para lograr que los electrones sean transferidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. La presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  en la red cristalina de  $\text{Ce}^{4+}$  promueve la formación de estados energéticos intermedios, los cuales a su vez son originados por las deficiencia de carga o defectos estructurales (vacancias de oxígeno) resultando del intercambio iónico de  $\text{Ce}^{3+}$  por  $\text{Ce}^{4+}$ .



**Figura 3.6.** (a) Espectros de reflectancia difusa (DRS UV-VIS) y (b) determinación del ancho de banda prohibida por medio de la ecuación de Kubelka-Munk modificada

Para el cálculo de las energías de banda prohibidas se utilizó la ecuación de Kubelka-Munk (Ec. 7, Sección 2.2.3) extrapolando los bordes de absorción hacia  $F(R) = 0$  como se muestra en la **Figura 3.6 (b)**. A los fotocatalizadores dopados con  $Ce^{3+}$  se les asignó el mismo valor de  $n$  ya que la adición de impurezas no cambia el tipo de transición electrónica directa permitida. A pesar de que el intervalo de banda ancha del  $CeO_2$  se encuentra entre 3.2-3.4 eV, se ha demostrado que los materiales de  $CeO_2$  mesoporosos poseen un intervalo de banda inferior ( $\sim 2.75$  eV), gracias a la presencia de Ce (III) [103]

En la **Tabla 3.3** se presentan los valores de  $E_g$  para cada uno de los materiales sintetizados, se observa que al incrementar el contenido de  $Ce^{3+}$  no se muestra una tendencia en la  $E_g$ , sin embargo, si existe modificación en el valor de  $E_g$  para cada material en específico, indicando cambios electrónicos en el material por la adición de  $Ce^{3+}$  en  $Ce^{4+}$ .

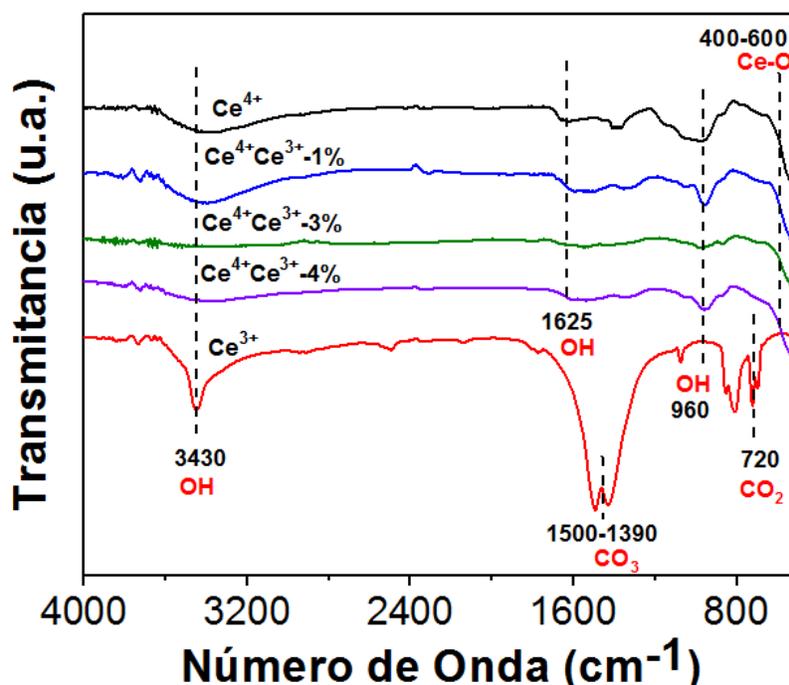
**Tabla 3.3.** Energía de banda prohibida de los materiales secos a 100 °C

Material	$E_g$ (eV)
$Ce^{4+}$	2.67
$Ce^{4+}Ce^{3+}$ -1%	2.69
$Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%	2.74
$Ce^{4+}Ce^{3+}$ -4%	2.57
$Ce^{3+}$	3.76

### 3.1.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 3.7** se presentan los espectros infrarrojo para los materiales secos a 100°C. La banda centrada en 3430  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración simétrica ( $\nu$  O-H) del agua, las bandas encontradas en 1625  $\text{cm}^{-1}$  y 960  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de flexión ( $\delta$  O-H) [100]. Estas señales aparecen con la misma intensidad en los materiales dopados, indicando que la adición de  $\text{Ce}^{3+}$  no promueve un incremento significativo en la cantidad de agua adsorbida.

Las vibraciones de las bandas ubicadas de 1500-1390  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de la formación de carbonatos superficiales. La banda a 720  $\text{cm}^{-1}$  se han atribuido al estiramiento asimétrico del  $\text{CO}_2$  [96]. Las vibraciones características del estiramiento enlace Ce-O deberían verse en el intervalo 400-600  $\text{cm}^{-1}$  [12,14], sin embargo, por limitaciones del equipo no alcanzan a distinguirse.



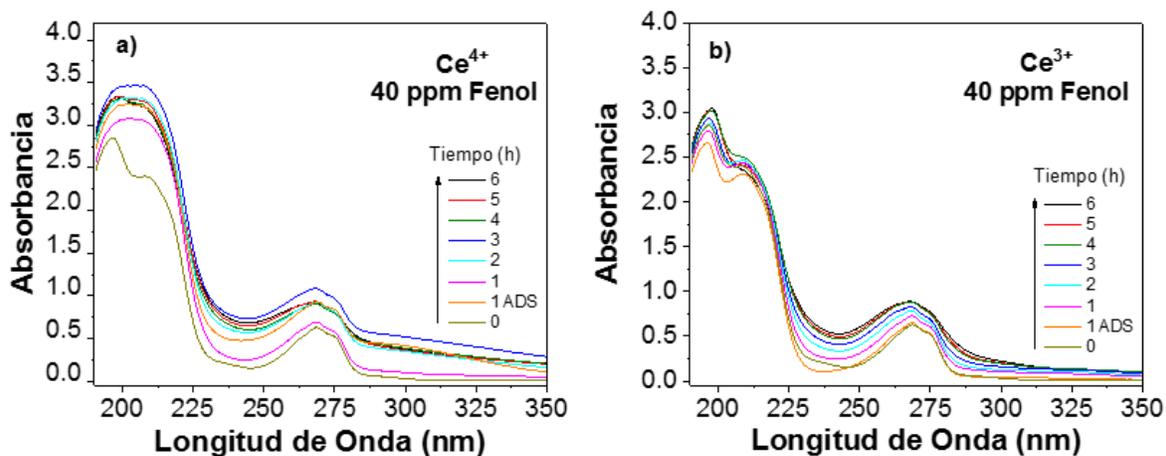
*Figura 3.7. Espectros infrarrojos de los materiales secos a 100 °C.*

### 3.2 Pruebas de actividad fotocatalítica

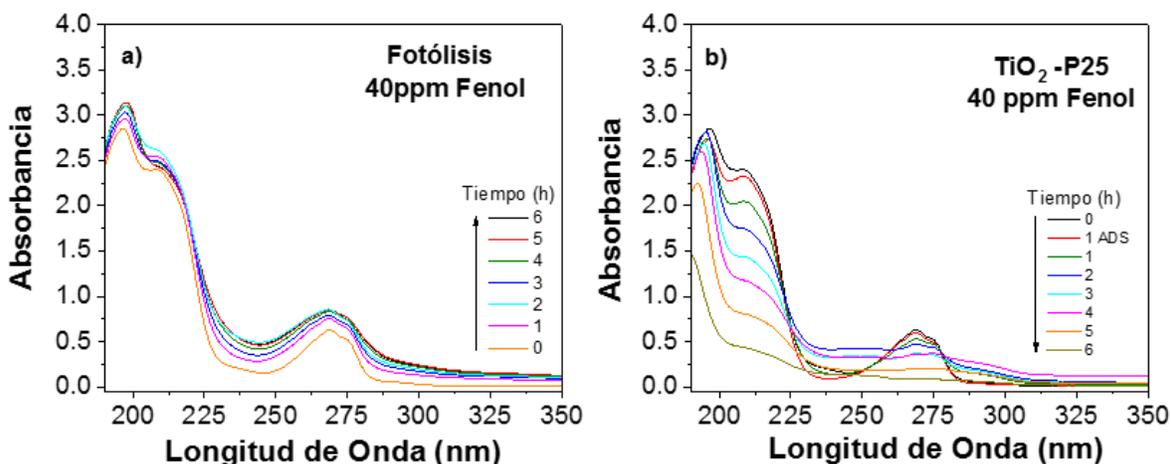
En esta sección, se analizarán y discutirán los resultados obtenidos de la aplicación fotocatalítica de los materiales sintetizados en la mineralización de fenol. Se realizaron estudios adicionales con el material más activo ( $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%) como la fotodegradación de 4-clorofenol y el p-cresol.

#### 3.2.1 Degradación fotocatalítica de fenol

Para el primer estudio se sintetizaron materiales con distinto porcentaje de  $Ce^{3+}$  molar (1.0, 3.0 y 4.0%), todos los materiales incluyendo los blancos ( $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$ ) se estudiaron mediante la irradiación con luz UV. Para cada una de las reacciones se emplearon 200 mL de una solución de 40 ppm de fenol y 200 mg del fotocatalizador. Los resultados de espectroscopia UV-Vis se muestran en las **Figuras 3.8-3.9**.

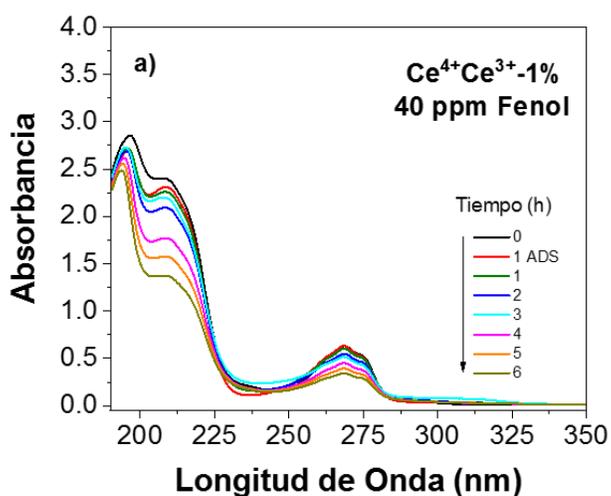


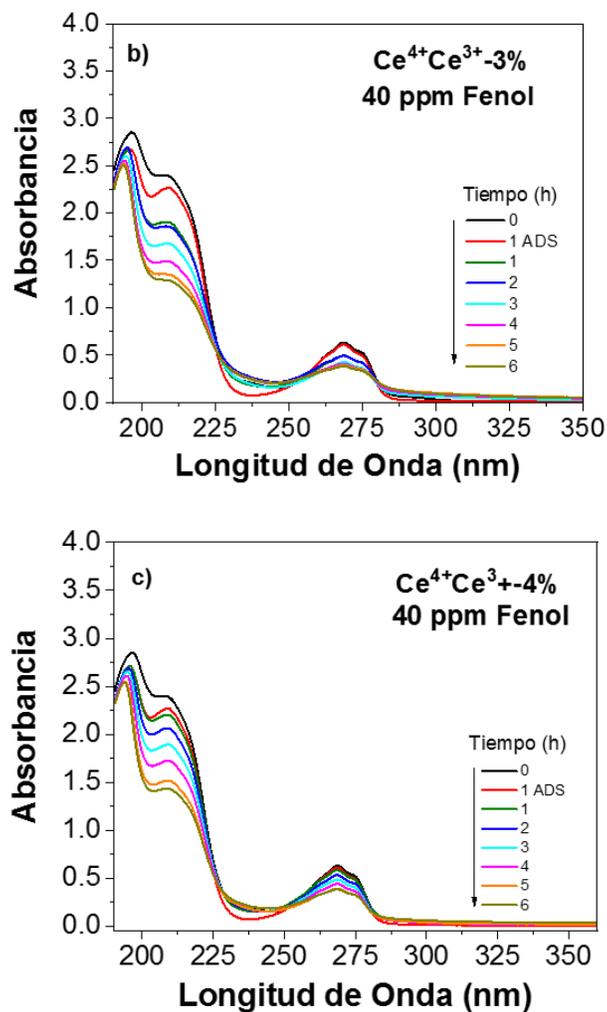
**Figura 3.8.** Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para los blancos a)  $Ce^{4+}$  y b)  $Ce^{3+}$



*Figura 3.9. Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para las pruebas de referencia de a) Fotólisis y b) TiO<sub>2</sub>-P25*

Como se puede observar en las **Figuras 3.8** y **3.9** tanto los materiales Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup> como los de referencia durante el proceso fotocatalítico no muestran modificaciones sustanciales en las bandas correspondientes al anillo aromático y al grupo fenilo (203 y 268 nm, respectivamente).



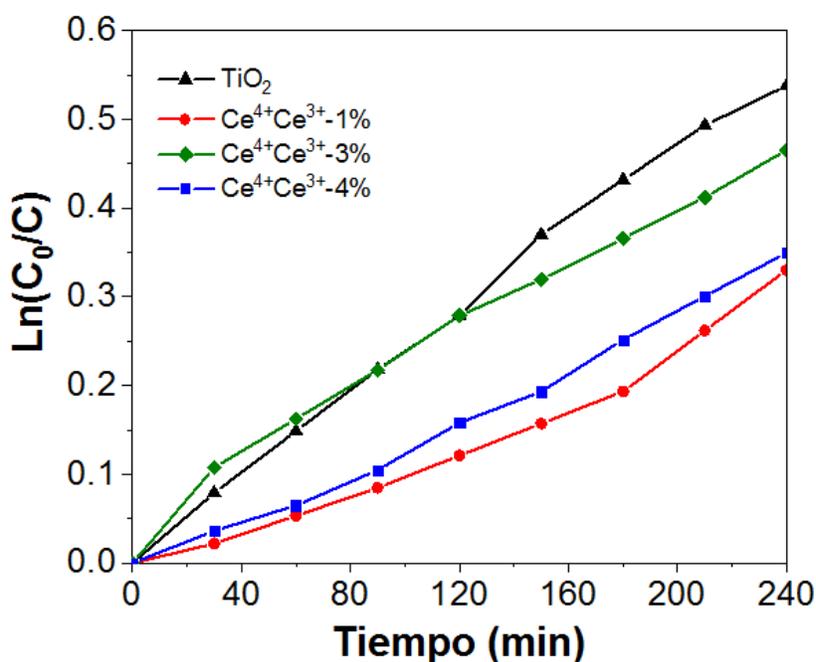


**Figura 3.10.** Espectros UV-Vis de fotodegradación de fenol para los materiales: a)  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -1.0%, b)  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3.0% y c)  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -4.0%.

En la **Figura 3.10** se observa que, al transcurrir una hora en oscuridad, los sólidos presentan fenómenos de adsorción mínimos. El material con mayor eficiencia de degradación de fenol a un tiempo de 240 min es el  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3.0%. Cabe señalar que los materiales sintetizados logran modificar la molécula de fenol y al anillo aromático, ello resulta en la modificación de las bandas de absorción en 242, 275, y 282 nm las cuales corresponden a la formación de los intermediarios: benzoquinona (BQ), catecol (C) e hidroquinona (HQ), respectivamente [97]. A pesar del hecho mencionado debe destacarse que con el  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3.0% se mejora la degradación del anillo en 203 nm. En

comparación con los blancos (**Figura 3.8**) y a favor de los fotocatalizadores propuestos, en la **Figura 3.10** se observa que la adición de  $\text{Ce}^{3+}$  disminuye la formación de intermediarios.

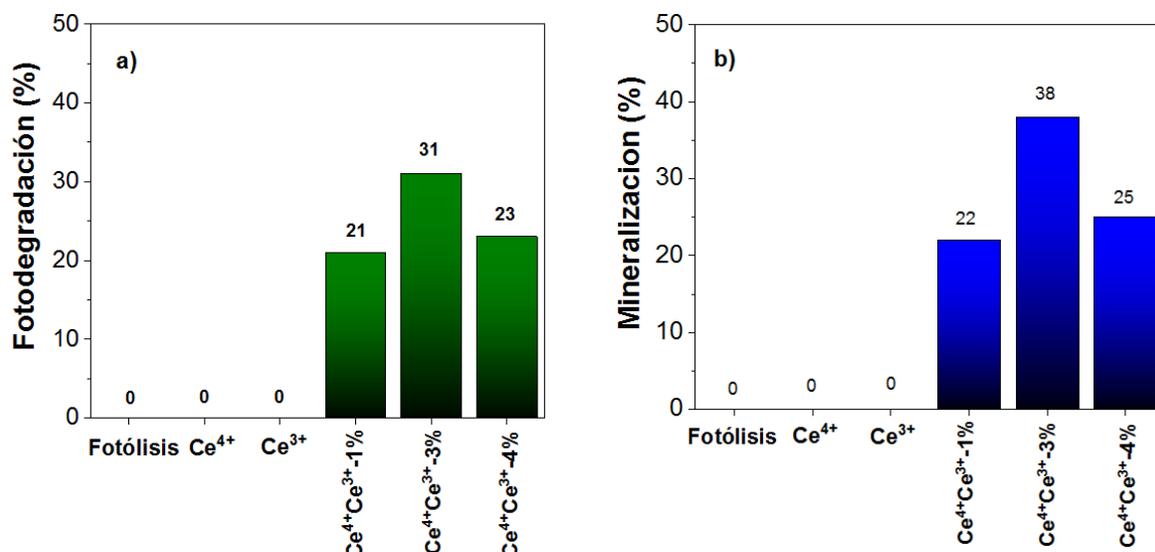
Todos los materiales analizados se ajustaron a una cinética de reacción de pseudo primer orden, como se muestra en la **Figura 3.11**, donde la pendiente de la recta es la constante de velocidad aparente de reacción ( $k$ ). Los parámetros cinéticos y el porcentaje de eliminación de fenol durante los 240 min de reacción se muestran en la **Tabla 3.4**.



**Figura 3.11.** Cinética de velocidad pseudo primer orden.

Con el fin de corroborar los resultados y conocer el grado de mineralización, se realizó un estudio de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés). Los porcentajes de fotodegradación y de mineralización de fenol se muestran en la **Figura 3.12**. Se presenta el porcentaje de mineralización de fenol medido en los primeros 240 min de reacción fotocatalítica empleando los materiales sintetizados, se muestra que ambos

estudios (Fotodegradación y Mineralización) tienen tendencias similares y comparables, confirmando que el material  $\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -3.0% es el mejor fotocatalizador.



**Figura 3.12.** Porcentaje de a) fotodegradación y b) mineralización (TOC) de los materiales sintetizados y secos a 100 °C tras 240 min de reacción

**Tabla 3.4.** Parámetros cinéticos de reacción y porcentaje de eliminación de fenol a 240 min de reacción.

Precusores	$K_{4h} \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2} \text{ min}$	$r^2$	% de fenol eliminado*	% de mineralización**
$\text{Ce}^{4+}$	---	---	---	0	0
$\text{Ce}^{3+}$	---	---	---	0	0
$\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -1%	136	533	0.984	21	22
$\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -3%	186	389	0.993	31	38
$\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -4%	147	456	0.996	23	25

\*Determinado por UV-Vis, \*\*Determinado por TOC

La incorporación de  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{Ce}^{4+}$  modifica la eficiencia fotocatalítica, al aumentar el contenido de dopaje, el porcentaje de mineralización de fenol incrementa hasta alcanzar un máximo cuando el material es dopado con 3.0 % de  $\text{Ce}^{3+}$ , logrando mineralizar un

38.0% en los primeros 240 min de reacción. A contenidos de cerio  $\geq 3.0\%$  la actividad disminuye, como lo demuestra el material dopado con 4.0% de  $Ce^{3+}$ .

El comportamiento fotocatalítico de los materiales se relaciona con el par redox  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , se ha encontrado que  $Ce^{3+}$  está directamente relacionado con la formación de vacancias de oxígeno, por lo tanto, se cree que una relación adecuada de especies de  $Ce^{3+}$  podrían dar lugar a una mayor cantidad de vacantes de oxígeno [98]. Y provocar una mayor cantidad de especies adsorbidas en la superficie del material que puedan presentar reacciones redox (Ec. 10 y 11) y por consiguiente beneficiar el proceso de mineralización de compuestos orgánicos, provocando una mayor transferencia de cargas. La presencia de  $Ce^{3+}$  favorece las trampas de huecos por la mayor presencia de densidad electrónica.

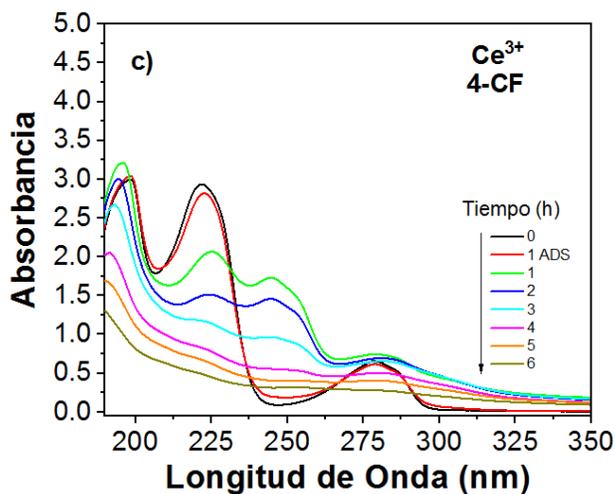
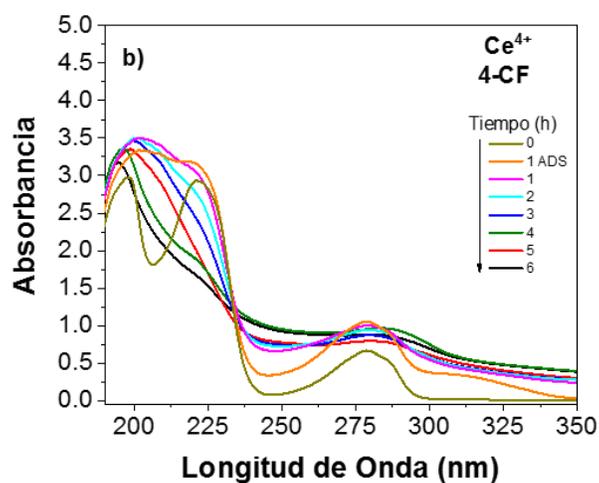
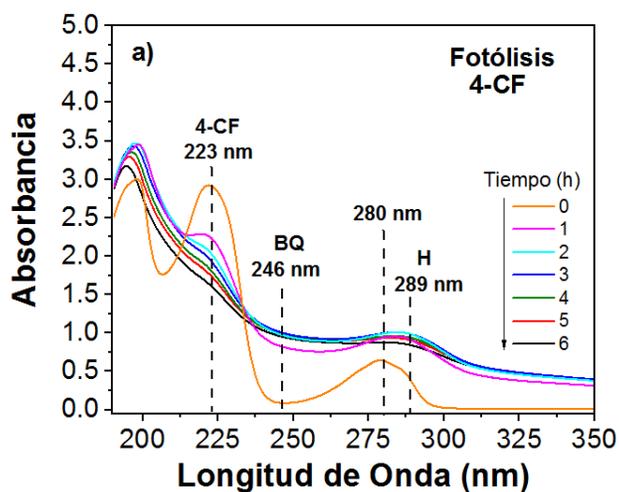


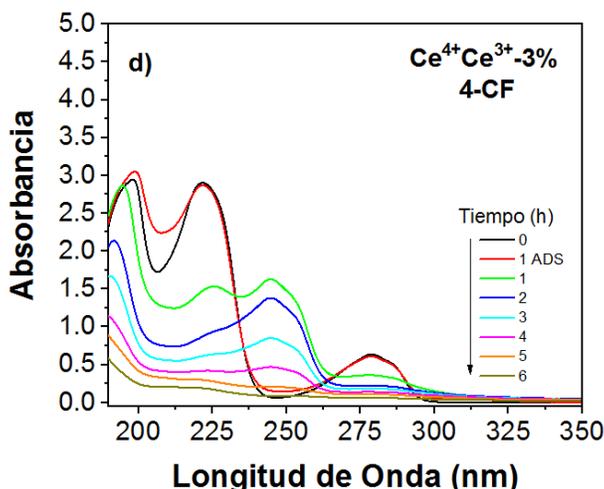
A partir de los resultados de la mineralización de fenol (**Figura 3.12**), se encontró que el material  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% fue el que presentó la mayor eficiencia en la mineralización de fenol, por lo cual, este fotocatalizador fue seleccionado para la mineralización de otros derivados fenólicos como 4- clorofenol (4-CF) y p-cresol con la finalidad de conocer la eficiencia de degradación.

### 3.2.2 Degradación fotocatalítica de 4-Clorofenol.

En la **Figura 3.13** se muestran los espectros UV-Vis para la fotodegradación de la molécula 4-clorofenol. Las pruebas se llevaron a cabo con los materiales  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3.0%, para el estudio se preparó una solución acuosa con una concentración de 4-clorofenol (4-CF) igual a  $4.25 \times 10^{-4}$  M (55 ppm). La fotodegradación se realizó con

200 mg de catalizador manteniendo las condiciones de reacción descritas en la sección 3.2.1.





**Figura 3.13.** Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales a) Fotólisis, b)  $Ce^{4+}$ , c)  $Ce^{3+}$  y d)  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% en la degradación de 4-CF (55 ppm).

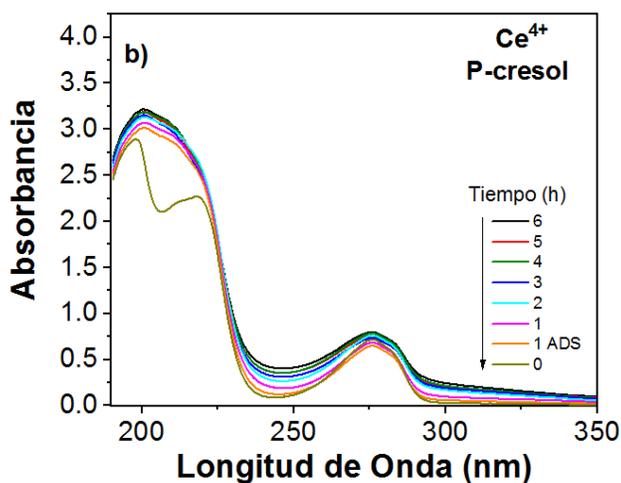
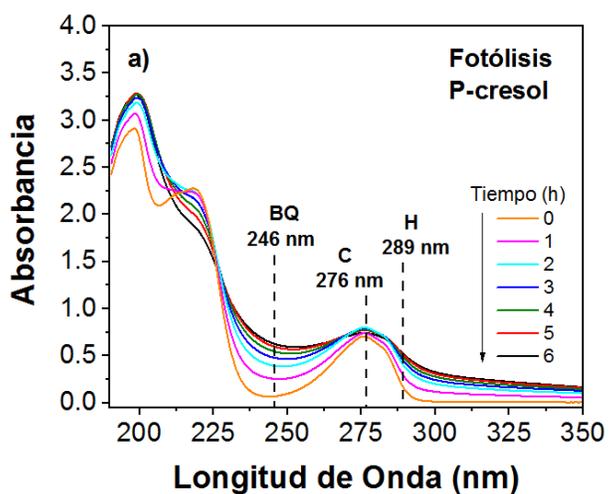
En la **Figura 3.13 (a)** se muestra el espectro UV-Vis del 4-CF. Las bandas de absorción características de la molécula aparecen en 223 y 280 nm, siendo la principal la que se encuentra en 223 nm ya que corresponde al grupo sustituyente Cl [99]. Para el estudio de fotólisis **(a)** y para el blanco  $Ce^{4+}$  **(b)** se observa que al transcurrir el tiempo la molécula se modifica generando los intermediarios benzoquinona (BQ) e hidroquinona (H).

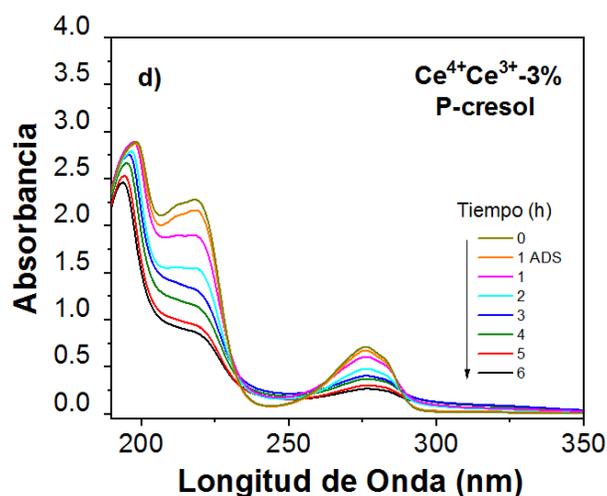
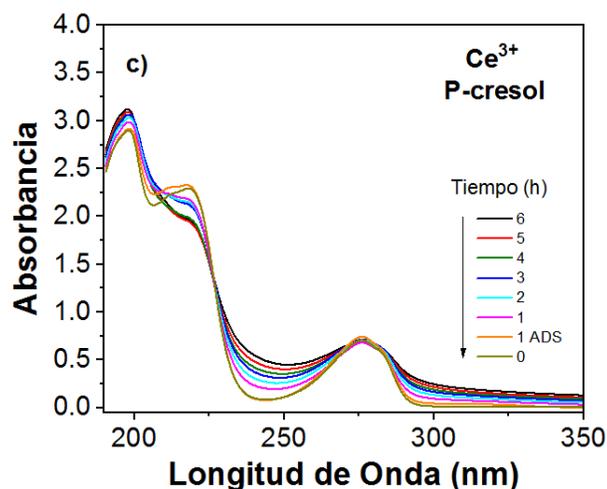
Para los materiales  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% se logra no solo la modificación de la molécula, también su degradación y mineralización. La muestra  $Ce^{3+}$  presenta buena eficiencia en la eliminación de 4-CF, sin embargo,  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% presenta mayor eficiencia alcanzando un máximo de degradación transcurridas en 240 min.

### 3.2.3 Degradación fotocatalítica de p-cresol.

Para la fotodegradación del p-cresol se usó una concentración de  $4.25 \times 10^{-4}$  M (46 ppm) y 200 mg de fotocatalizador. En la **Figura 3.14 (a)** se observa que durante la reacción de fotólisis se forman los intermediarios benzoquinona (BQ), catecol (C) e hidroquinona (H) los cuales son comúnmente formados en el proceso de oxidación de contaminantes fenólicos por fotocatalisis.

Los blancos  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  (Figuras 3.14 (b) y (c)) no muestran eficiencia en la fotodegradación y mineralización del p-cresol, mientras que para el material  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% (Figura 3.14 (d)) mejora la actividad fotocatalítica, alcanzando un máximo de degradación en 240 min.





**Figura 3.14.** Pruebas para determinar la eficiencia de los materiales: a) fotólisis b)  $Ce^{4+}$ , c)  $Ce^{3+}$  y d)  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% en la degradación de p-cresol (46 ppm).

### 3.2.4 Análisis comparativo de la degradación de moléculas fenólicas.

Las constantes cinéticas de velocidad para 4-Clorofenol y p-cresol se calcularon considerando una cinética de pseudo primer orden. La **Tabla 3.5** reúne la información recabada y muestra que la eficiencia de los materiales depende de la molécula a degradar.

**Tabla 3.5.** *Parámetros cinéticos de los materiales  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%.*

Molécula	$K_{4h} \times 10^{-5}$ min-1	$t_{1/2}$ min	$r^2$
$Ce^{4+}$			
Fenol	---	---	---
4-Cloro Fenol	123	564	0.94132
p-cresol	---	---	---
$Ce^{3+}$			
Fenol	---	---	---
4-Cloro Fenol	520	133	0.9986
p-cresol	---	---	---
$Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%			
Fenol	178	389	0.9787
4-Cloro Fenol	791	87	0.9921
p-cresol	282	245	0.9897

Para ser congruentes con la comparación, las cinéticas fueron determinadas a 240 min de reacción. De acuerdo con la bibliografía la determinación de las cinéticas tiene mayor precisión cuando se consideran tiempos cortos de análisis, en ese lapso aseguramos que la degradación del contaminante sea resultado del fotocatalizador. La presencia de intermediarios puede acelerar el proceso de degradación por lo que tiempos largos de análisis involucrarían el efecto de los fenómenos de difusión [101].

Por otro lado, en la **Figura 3.15** se compara el porcentaje de fotodegradación y mineralización de las moléculas fenólicas tras 240 min de reacción. Se observa que el porcentaje de fotodegradación de fenol es similar al de mineralización, mientras la eficiencia de los materiales en la degradación de moléculas 4-CF y p-cresol se observa que el porcentaje de fotodegradación es considerablemente mayor que el porcentaje de mineralización, lo que nos indica que las moléculas se modifican, pero no mineralizan completamente. Se comprueba que el material dopado  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% es eficiente en la fotodegradación de moléculas fenólicas.

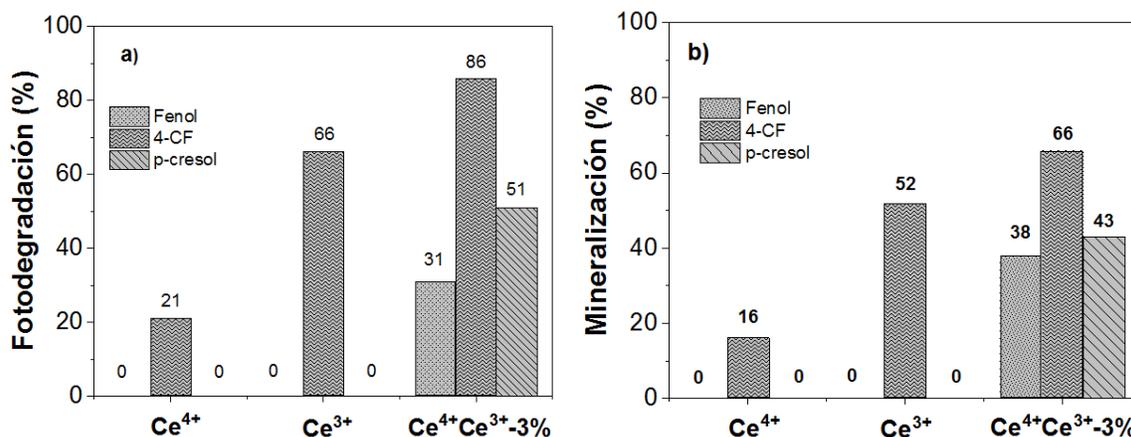


Figura 3.15. Porcentajes de a) fotodegradación y b) mineralización de moléculas fenólicas tras 240 min de reacción.

Por último, se encontró que la facilidad con la que se degradan las moléculas esta función del sustituyente, ya que al contar con la presencia de un grupo saliente atractor de electrones, este se eliminará más fácil del medio acuoso. El grupo cloruro es un buen grupo saliente por ser electro-atractor, debido a su alta electronegatividad tiende a atraer los electrones del enlace por lo que este se vuelve más lábil y por consecuencia es más fácil de romper el anillo aromático, de ahí que la molécula 4-CF se mineralice con mayor eficiencia

Sin embargo, cuando se hace el estudio de mineralización (TOC), se observa que las moléculas principalmente fueron transformadas químicamente en subproductos, por lo que la técnica adecuada para seguir la fotocatalisis sería vía TOC y no por espectroscopia UV-Vis de soluciones.

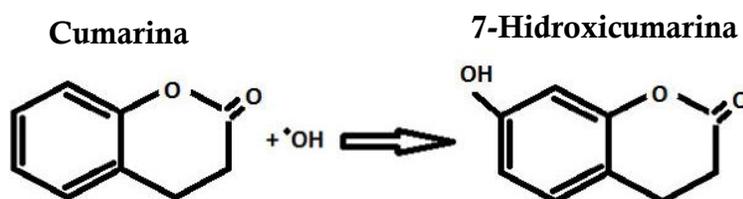
### 3.3 Determinación de especies oxidantes y reductoras

#### 3.3.1 Determinación de radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ )

Durante las secciones siguientes se muestran los resultados de técnicas que tuvieron por propósito la detección de especies activas. La información recabada nos permitirá

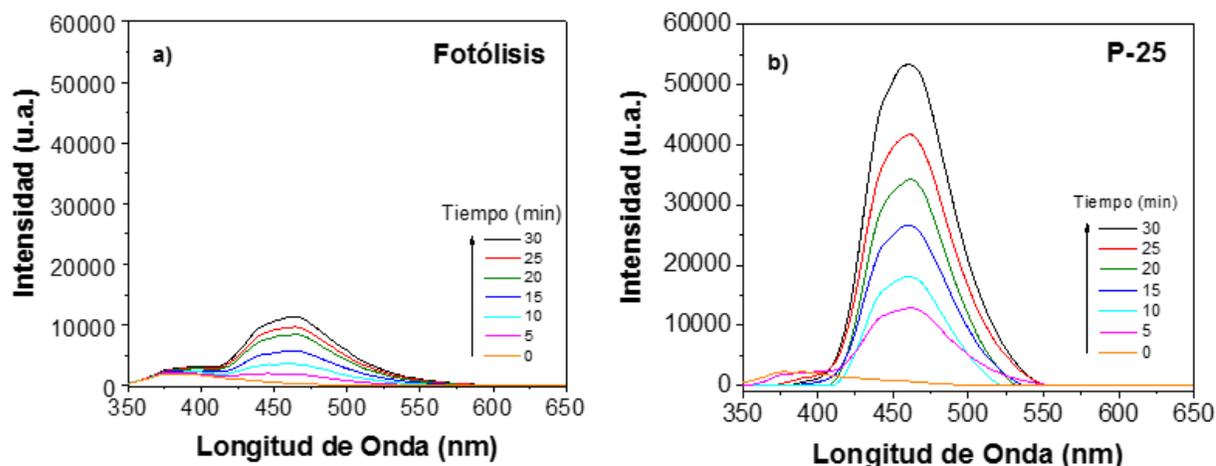
conocer sobre las posibles rutas de reacción y de ser posible proponer un mecanismo. La primer etapa tuvo por objetivo la identificación de radicales ( $\bullet\text{OH}$ ), especie altamente oxidante.

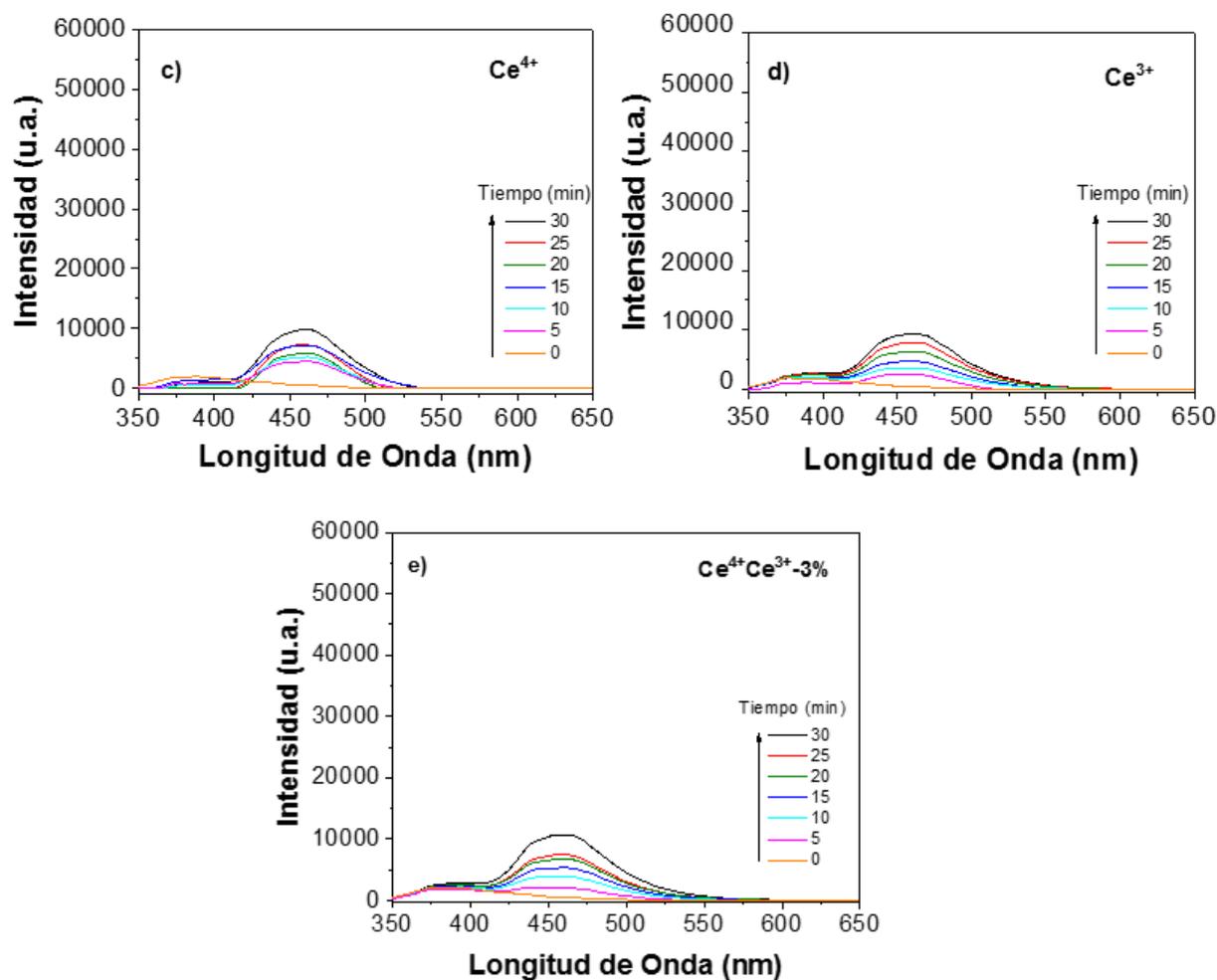
El estudio se hizo a través del método de espectroscopia de fluorescencia, en ésta se monitoreo la formación de 7-hidroxycumarina, la cual ocurre por la reacción entre la cumarina y los radicales  $\bullet\text{OH}$  [102] (**Figura 3.16**), compuesto que fluoresce a 456 nm.



**Figura 3.16.** Formación de 7-Hidroxycumarina como resultado de la reacción entre la molécula y los radicales  $\bullet\text{OH}$  [102]

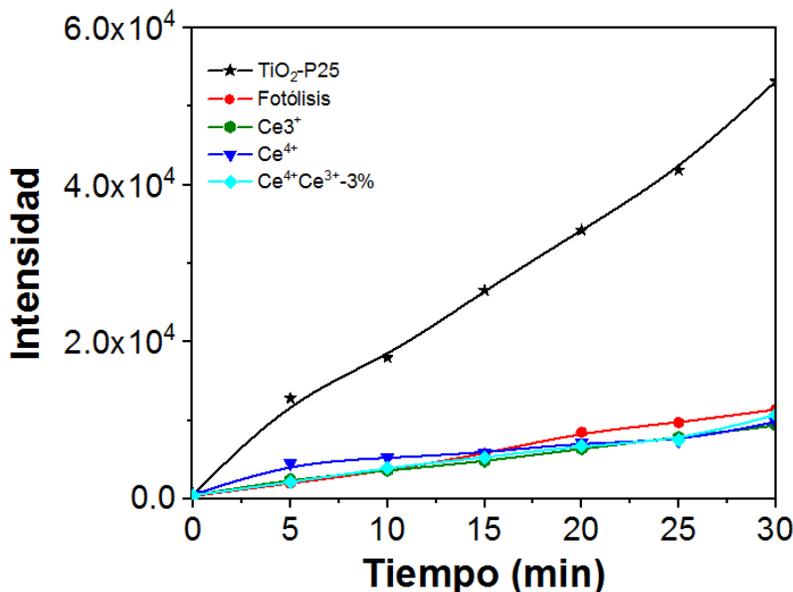
En la **Figura 3.17** se muestra como la intensidad de fluorescencia incrementa en función del tiempo, análogo al método de espectroscopia UV-Vis, la intensidad en fluorescencia es directamente proporcional a la cantidad de especies ( $\bullet\text{OH}$ ) producidas.





**Figura 3.17.** Espectros de fluorescencia de 7-hidroxicumarina para las muestras  $TiO_2$ -P25,  $Ce^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}Ce^{3+}-3\%$

Contrario a lo que se esperaba, la muestra material  $Ce^{4+}Ce^{3+}-3\%$  presenta mínima producción de radicales ( $\bullet OH$ ), al igual que los blancos. Por su parte la **Figura 3.18** demuestra que la velocidad de formación de radicales ( $\bullet OH$ ) en  $TiO_2$ -P25 es mucho mayor que la del resto de los materiales. La tendencia sugiere que la adición de  $Ce^{3+}$  no promueve la formación de radicales ( $\bullet OH$ ), por consiguiente los resultados de espectroscopia de fluorescencia sugieren que usando los materiales sintetizados la formación de especies ( $\bullet OH$ ) no son determinantes en la fotodegradación de moléculas fenólicas.



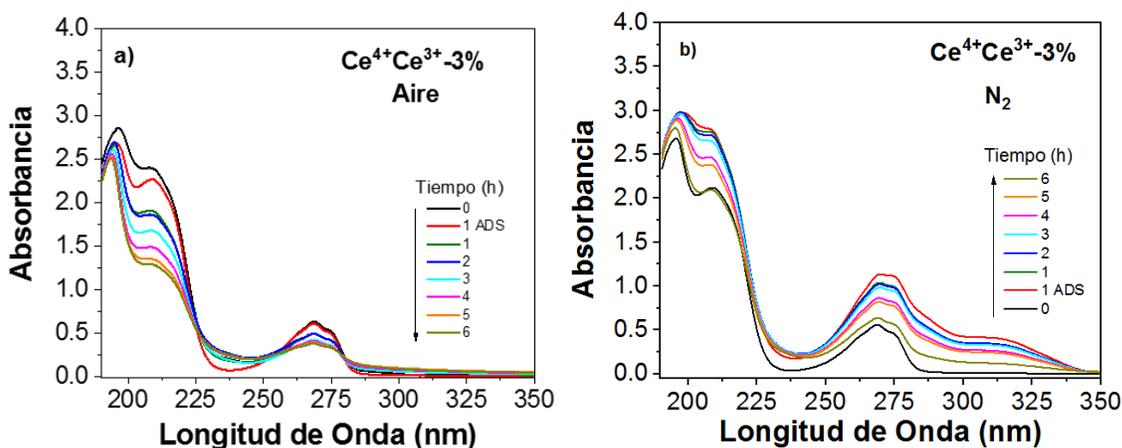
*Figura 3.18. Perfil de velocidad para la formación de ( $\bullet$ OH)*

### 3.3.2 Determinación de radicales $\bullet$ O<sub>2</sub><sup>-</sup>

Tras la irradiación del semiconductor con luz UV (Ec. 12) varias especies oxidoreductoras pueden generarse, una de ellas es el radical superóxido  $\bullet$ O<sub>2</sub><sup>-</sup>, formado por la interacción de un electrón y oxígeno proveniente del medio fluido (Ec. 13). La detección indirecta de la especie  $\bullet$ O<sub>2</sub><sup>-</sup> fue hecha a través de experimentos en los que se intentó minimizar la cantidad de oxígeno presente en agua, para ello el agua se hirvió, se dejó enfriar y posteriormente se mantuvo con burbujeo de N<sub>2</sub> durante el proceso fotocatalítico.



Al disminuir la concentración de oxígeno en agua se observa que no hay degradación del fenol en medios deficientes de oxígeno (Figura 3.19 (b))

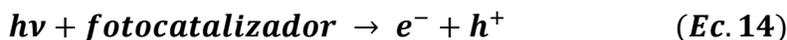


**Figura 3.19.** Espectros UV-Vis para la fotodegradación fotocatalítica de fenol usando el material  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%: a) suspensión con Aire, b) suspensión con  $N_2$

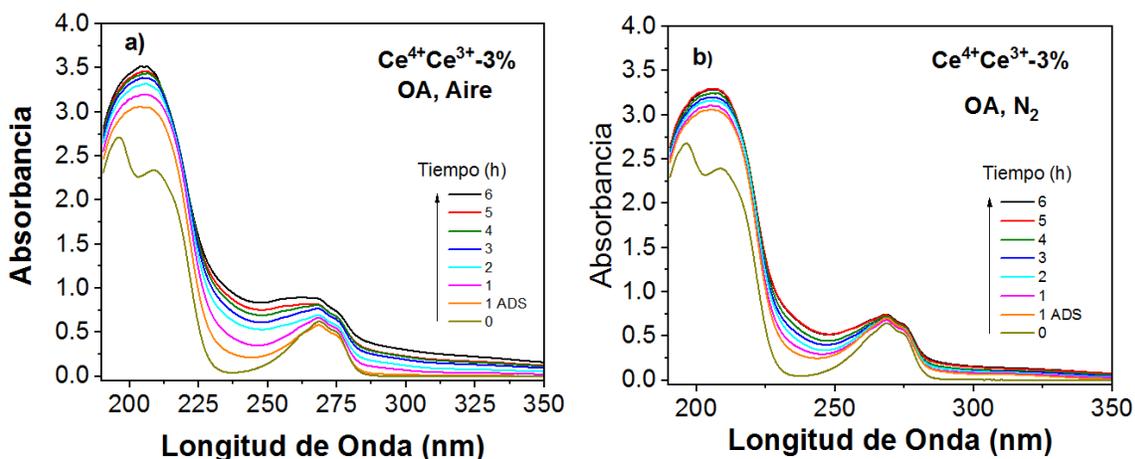
Adicionalmente, el espectro UV-Vis de  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%- $N_2$  (**Figura 3.19 b**) muestra mayor producción de intermediarios comparado con  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%-Aire (**Figura 3.19 a**), los resultados de las reacciones en diferentes medios con y sin deficiencia de oxígeno, nos indica que los radicales  $\cdot O_2^-$  si son determinantes en el proceso de fotodegradación de fenol, ya que se necesitan para que se lleve a cabo la degradación del fenol.

### 3.3.3 Determinación de la influencia de $h^+$ durante la fotodegradación.

Cuando un material semiconductor es irradiado con energía mayor o igual que el ancho de banda prohibida (**Ec. 14**), los electrones son fotoexcitados de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando en su lugar especies con carga positiva, denominadas huecos ( $h^+$ ) teniendo la probabilidad de migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar tanto con el  $H_2O$  adsorbida como con aniones  $OH^-$  para formar radicales hidroxilos ( $HO\cdot$ ) (**Ec. 15 y 16**) los cuales, influyen en la eficiencia de la reacción fotocatalítica teniendo la posibilidad de degradar al compuesto orgánico.



El papel de los huecos  $h^+$  en la fotodegradación de fenol fue determinado a través del uso de oxalato de amonio, un capturador de huecos. Se realizaron dos pruebas una en la que se burbujeo aire y otra en la que se burbujeo nitrógeno, la concentración de oxalato en la suspensión fenol-fotocatalizador fue de 0.004M. En la **Figura 3.20** se observa que la mineralización de fenol es inhibida cuando los huecos son capturados.



**Figura 3.20.** Espectros UV-Vis para la fotodegradación de fenol en presencia de oxalato de amonio usando el material  $\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -3%: a) suspensión con  $\text{O}_2$ , b) suspensión con  $\text{N}_2$

Como se observa en la **Figura 3.20** en ambos casos la actividad fotocatalítica disminuye en presencia y ausencia de nitrógeno con oxalato de amonio como capturador de huecos, modificándose la molécula de fenol y transformándose en intermediarios. Se muestra también que las bandas de absorción en el sistema  $\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ -3%/OA-Aire presentan mayor corrimiento hacia absorbancias mayores, ello indica que el porcentaje de fenol

que se modifica en el sistema  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%/OA-Aire es mayor que el porcentaje de fenol modificado en  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3%/OA- $N_2$ .

Este estudio permitió determinar que, para los materiales sintetizados, los huecos ( $h^+$ ) son muy importantes en la fotodegradación de moléculas fenólicas.

# CAPÍTULO 4.

## Conclusiones y Perspectivas

## 4. Conclusiones y Perspectivas

### 4.1 Conclusiones

Los materiales  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -X sintetizado demostraron ser eficientes en la fotodegradación de moléculas fenólicas. Los métodos de coprecipitación química e hidrólisis de urea resultaron ser una buena opción ya que minimizan el tiempo y costo de síntesis, además permiten la obtención en un solo paso de sólidos con propiedades estructurales, ópticas y texturales idóneas para la degradación de contaminantes orgánicos.

Los materiales sintetizados presentaron planos de difracción indexados solo al material  $Ce^{4+}$ , lo que se asocia con la inserción del  $Ce^{3+}$  como dopante en la red cristalina del  $Ce^{4+}$  provocando que su red cristalina se distorsione un poco, sugiriendo que los iones de  $Ce^{3+}$  ocupen sitios en la red del  $Ce^{4+}$ .

Las pruebas fotocatalíticas de los materiales sintetizados se realizó en primer instancia para la degradación de fenol, durante este estudio se buscó determinar la cantidad óptima de  $Ce^{3+}$  que maximiza la degradación del contaminante, al añadir de 1.0% a 4.0% mol de  $Ce^{3+}$ , la eficiencia de separación de cargas disminuye, haciendo que el tiempo de recombinación de los portadores de carga sea corto, ya que se obtiene un porcentaje de mineralización y constante de velocidad menor. De tal manera que cuando es añadido el 3.0% mol de  $Ce^{3+}$ , la eficiencia de separación de cargas es óptima, que es cuando el tiempo de recombinación de los portadores de carga es largo y se favorece la transferencia de carga hacia la red. Los resultados de fotodegradación lograron mejorar la actividad de los óxidos sólidos  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ .

Los estudios realizados con el fin de aclarar el posible mecanismo de reacción mostraron que no hay generación apreciable de radicales hidroxilo en la reacción fotocatalítica en presencia de cumarina. Al utilizar oxalato de amonio como captador de las especies denominadas huecos ( $h^+$ ) en la reacción fotocatalítica en presencia de fenol y utilizando

el material  $Ce^{4+}Ce^{3+}$  - 3.0%, la actividad fotocatalítica se reduce, de tal manera que no se cuenta con la degradación de la molécula y se tiene una formación mayor de grupos intermediarios. Indicando que la presencia de estas especies si es determinante en el mecanismo de reacción, ya que, posiblemente puedan migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar con el agua generada o con la molécula a degradar, influyendo en la eficiencia de la reacción fotocatalítica teniendo la posibilidad de degradar al compuesto orgánico.

Contrario a otros semiconductores en nuestros estudios hasta el momento podemos afirmar que los huecos ( $h^+$ ) son la especie determinante en la fotodegradación, por lo tanto, el mecanismo de reacción no es el tradicional. A pesar de ser considerada ( $\bullet OH$ ) la especie más oxidante, el material sintetizado presentó formación mínima de esta especie.

Por otro lado, las pruebas en moléculas fenólicas 4-CF y p-cresol mostraron un incremento importante en los porcentajes de degradación. La facilidad con la que se degradan las moléculas esta función del sustituyente, ya que al contar con la presencia de un grupo saliente atractor de electrones, este se eliminará más fácil del medio acuoso.

Basándonos en los estudios hechos en el trabajo de tesis, se concluye que el uso de  $Ce^{4+}$ :  $Ce^{3+}$  en procesos fotocatalíticos es una buena línea de investigación para degradar moléculas fenólicas.

## 4.2 Perspectivas

- Realizar un periodo de 3 a 4 ciclos utilizando el material con mayor actividad fotocatalítica en la degradación de fenol, con el fin de observar el periodo de actividad de este en función de las veces que es utilizado en la degradación de fenol.
- Analizar el material  $Ce^{4+}Ce^{3+}$ -3% con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para conocer la morfología externa del catalizador.
- Realizar estudio de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para determinar los compuestos químicos que se encuentran en la superficie del fotocatalizador.
- Realizar estudio Raman para comprobar que existen las vacancias de oxígeno en los materiales.

## 5. REFERENCIAS

- [1] Comisión Nacional del Agua. (2018). Estadísticas del agua en México. Consultado en: [http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM\\_2018.pdf](http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2018.pdf)
- [2] Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018. Consultado en: <https://www.uncclearn.org/sites/default/files/inventory/ga.pdf>
- [3] Usos, abusos y contaminación del agua en México: Industria y minería. Consultado en: [Agua.org.mx](http://Agua.org.mx).
- [4] Gobierno de México, Secretaría de relaciones Exteriores, ¿Qué son los compuestos orgánicos persistentes? Consultado en: <https://www.gob.mx/sre/articulos/que-son-los-contaminantes-organicos-persistentes>
- [5] United States Environmental Protection Agency. Consultado en: <https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>.
- [6] Weber, M., Weber, M., y Kleine-Boymann, M. (2004). Fenol. Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial. DOI: 10.1002 / 14356007.a19\_299.pub2
- [7] ATSDR, Toxicological profile for phenol, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Consultado en: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pdf>
- [8] Rodriguez M, Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, España. Consultado en: <https://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/1522/TOL208.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [9] DOF (1989). Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89. Diario Oficial de la Federación.
- [10] Water Treatment Handbook, Degrémont, 6ª Edición, Editorial Lavoisier Publishing Paris, (1991)
- [11] O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, Chem. Rev., 93, 671-698 (1993).

- [12] C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, 361-377 (1993).
- [13] US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [14] The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- [15] J.R. Bolton y S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry, 467-490. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EE. UU. (1994).
- [16] Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335–352. DOI:10.1080/01919518708552148
- [17] Munter, R., Preis, S., Kallas, J., Trapido, M. and Veressinina, Y. (2001) "Advanced oxidation processes (AOPs): Water treatment technology for the twenty-first century", *Kemia-Kemi*, 28: 354-362.
- [18] Bigda, R. (1995) "Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment", *Chem. Eng. Progr.*, 91: 62-66.
- [19] Jorge-Enrique Forero, Olga-Patricia Ortiz, Fabian Ríos. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *Ciencia, Tecnología y Futuro*. Diciembre 7 de 2005.  
Consultado en: <http://www.scielo.org.co/pdf/ctyf/v3n1/v3n1a08.pdf>
- [20] Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, Capítulo 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.
- [21] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [22] Barakat, N. A. M., Kanjwal, M. A., Chronakis, I.S., Kim, H.Y. (2013). Influence of temperature on the photodegradation process using Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanostructures: negative impact with the nanofibers. *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. (366), 333-340.
- [23] Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., Thirumarimurugan, M. (2015). Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. *Indian J. Mater. Sci.* Vol. (2015), ID 601827.
- [24] Venkatachalam, N., Palanichamy, M., Arabindoo, B., Murugesan, V. (2007). Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by Zr<sup>4+</sup> doped nano TiO<sub>2</sub>. *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. (266), no. 1-2, 158-165.

- [25] Li, F., Sun, S., Jiang, Y., Xia, M., Sun, M., Xue, B. (2008). Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  supported by natural porous mineral. *J. Hazard. Mater.* Vol. (152), no. 3, 1037-1044
- [26] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review, *Industrial & engineering chemistry research*, 43 (2004) 7683-7696.
- [27] Neppolian, B., Choi, H.C., Sakhivel, S., Arabindoo, B., Murugesan V. (2002). Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *J. Hazard. Mater.* Vol. (89), no. 2-3, 303-317.
- [28] Mai, F.D., Lu, C.S., Wu, W., Huang, C.H., Chen, J.Y., Chen, C.C. (2008). Mechanisms of photocatalytic degradation of Victoria Blue R using nano- $\text{TiO}_2$ . *Sep. Purif. Technol.* Vol. (62), no.2, 426-436.
- [29] Poretedal, H.R., Norozi, A., Keshavarz, M.H., Semnani, A. (2009). Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. *J. Hazard. Mater.* Vol. (162). no. 2-3, 674-681.
- [30] Lin, H.Y., Chen, Y.F., Chen, Y.W., (2007). Water splitting reaction on  $\text{NiO}/\text{InVO}_4$  under visible light irradiation. *Int. J. Hydrog. Energy.* Vol. (32), no.1, 86-92.
- [31] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa. (2002). Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental.* 39 (2) pp. 97-113.
- [32] L. Rideh, A. Wehrer, D. Ronze, A. Zoulalian. (1997). Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in  $\text{TiO}_2$  Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 36 (11) pp. 4712-4718.
- [33] L. Tatti, D. Niego, F. Rota, P. Bruzzi, A. Moroni, I. R. Bellobono. (1991) Mathematical Modelling Of Pilot-Plant Photomineralization Of Chlorophenols In Aqueous Solution, By Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide. *Chemosphere.* 34 (1) pp. 41-19.
- [34] Podesta, M. (1996). The band theory of solids. Understanding the properties of matter. Londres: Taylor&Francis.
- [35] Grosso, G., Parravivini, G.P. (2013). Band Theory of Crystals. *Solid State Physics.* 179-240. San Diego, CA: Academic Press
- [36] Sharma, A.K. (1996). Semiconductor: An Introduction. *Semiconductor electronics.* 1-14. New Delhi: New Age International (P) Ltd.

- [37] J.M. Albella, J.M. Martínez-Duart, Fundamentos de electrónica física y microelectrónica, Addison-Wesley Iberoamericana 1996.
- [38] Z. Dilli, Intrinsic and Extrinsic Semiconductors, Fermi-Dirac Distribution Function, the Fermi level and carrier concentrations, ENEE 313, Spr. 09 Supplement I, (2009) 1-8.
- [39] S. Hughes, A. Knorr, S.W. Koch, R. Binder, R. Indik, J.V. Moloney. (1996). The influence of electron-hole-scattering on the gain spectra of highly excited semiconductors, Solid State Communications, 100 (1) 555-559.
- [40] Seebauer, E.G., Kratzer, M.C. (2009). Trends in Charged Defect Behavior. Charged Semiconductor Defects. Structure, Thermodynamics and Diffusion. 67. Illinois: Springer.
- [41] Rani, N., Ahlawat, R., & Goswami, B. (2019). Annealing effect on bandgap energy and photocatalytic properties of CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by sol-gel technique. Materials Chemistry and Physics, 122401. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122401
- [42] Pintar, A., Besson, M. y Gallezot, P. (2001). La oxidación catalítica por aire húmedo de efluentes de la planta de blanqueo de Kraft en presencia de titanio y circonio soportaron rutenio. Catálisis aplicada B: Ambiental, 30 (1-2), 123-139.
- [43] García, J., Gomes, HT, Serp, P., Kalck, P., Figueiredo, JL y Faria, JL (2005). Catalizadores de platino soportados en MWNT para la oxidación catalítica por aire húmedo de compuestos que contienen nitrógeno. Catalysis Today, 102, 101-109.
- [44] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, S. Kalathil, J. Lee, M.H. Cho, Band gap engineering of CeO<sub>2</sub> nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications, Rsc Advances, 4 (2014) 16782-16791.
- [45] E. Seftel, M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Fabrication of CeO<sub>2</sub>/LDHs selfassemblies with enhanced photocatalytic performance: A case study on ZnSn-LDH matrix, Applied Catalysis B: Environmental, 164 (2015) 251-260.
- [46] Liu, G., Wang, H., Chen, D., Dai, C., Zhang, Z., & Feng, Y. (2019). Photodegradation performances and transformation mechanism of sulfamethoxazole with CeO<sub>2</sub>/CN heterojunction as photocatalyst. Separation and Purification Technology, 116329. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116329
- [47] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Role of CeO<sub>2</sub> as oxygen promoter in the accelerated photocatalytic degradation of phenol over rutile TiO<sub>2</sub>, Appl Catal B, 66 (2006) 29-39.

- [48] X.-H. Liao, J.-M. Zhu, J.-J. Zhu, J.-Z. Xu, H.-Y. Chen, Preparation of monodispersed nanocrystalline CeO<sub>2</sub> powders by microwave irradiation, *Chemical Communications*, (2001) 937-938.
- [49] Tian, W., Yin, J., Wei, L., Shen, Q., Bibi, R., Liu, M., Zhou, J. (2017). Hydrothermally prepared nanosized and mesoporous Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> solid solutions with shape dependence in photocatalysis for the degradation of methylene blue. *RSC Advances*, 7(28), 17020–17029. DOI: 10.1039/c7ra01201b
- [50] Wu, K., Sun, L.-D., & Yan, C.-H. (2016). Recent Progress in Well-Controlled Synthesis of Ceria-Based Nanocatalysts towards Enhanced Catalytic Performance. *Advanced Energy Materials*, 6(17), 1600501. DOI: 10.1002/aenm.201600501
- [51] J. Xiao, T. Peng, R. Li, Z. Peng, C. Yan, Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1161-1170.
- [52] Yang, S., Zhu, W., Wang, J., & Chen, Z. (2008). Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1248–1253. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.084
- [53] Y. Xie, C. Yuan, X. Li, Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln<sup>n+</sup>-TiO<sub>2</sub> sol in aqueous solution under visible light irradiation, *Materials Science and Engineering: B*, 117 (2005) 325-333.
- [54] A.M. Silva, C.G. Silva, G. Dražić, J.L. Faria, Ce-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of chlorophenol, *Catalysis Today*, 144 (2009) 13-18.
- [55] D. De la Cruz Romero, G.T. Torres, J. Arévalo, R. Gómez, A. Aguilar-Elguezabal, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation, *Journal of sol-gel science and technology*, 56 (2010) 219-226.
- [56] M. Ahmed, S.T. Bishay, M.M. El-Masry, Structural and topographic study of ceria nanoparticles prepared via different techniques, *Superlattices and Microstructures*, 77 (2015) 240-255.
- [57] C.E. Castano, M.J. O' Keefe, W.G. Fahrenholtz, Cerium-based oxide coatings, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19 (2015) 69-76.
- [58] Muduli, S. K., Wang, S., Chen, S., Ng, C. F., Huan, C. H. A., Sum, T. C., & Soo, H. S. (2014). Mesoporous cerium oxide nanospheres for the visible-light driven photocatalytic degradation of dyes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 517–523. DOI: 10.3762/bjnano.5.60.

- [59] Muñoz-Batista, M. J., Gómez-Cerezo, M. N., Kubacka, A., Tudela, D., & Fernández-García, M. (2013). Role of Interface Contact in CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Composite Materials. *ACS Catalysis*, 4(1), 63–72. DOI: 10.1021/cs400878b
- [60] Liyanage, A. D., Perera, S. D., Tan, K., Chabal, Y., & Balkus, K. J. (2014). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Y-Doped CeO<sub>2</sub> Nanorods. *ACS Catalysis*, 4(2), 577–584. DOI: 10.1021/cs400889y
- [61] Channei, D., Inceesungvorn, B., Wetchakun, N., Ukritnukun, S., Nattestad, A., Chen, J., & Phanichphant, S. (2014). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by CeO<sub>2</sub> and Fe-doped CeO<sub>2</sub> Films under Visible Light Irradiation. *Scientific Reports*, 4(1). DOI: 10.1038/srep05757
- [62] Gao, P., Chen, X., Hao, M., Xiao, F., & Yang, S. (2019). Oxygen vacancy enhancing the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts in Fenton-like reaction for the sulfamerazine degradation under O<sub>2</sub> atmosphere. *Chemosphere*. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.125
- [63] Verma, R., Samdarshi, S. K., Bojja, S., Paul, S., & Choudhury, B. (2015). A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 414–422. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.06.027
- [64] Ma, R., Jahurul Islam, M., Amaranatha Reddy, D., & Kim, T. K. (2016). Transformation of CeO<sub>2</sub> into a mixed phase CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanohybrid by liquid phase pulsed laser ablation for enhanced photocatalytic activity through Z-scheme pattern. *Ceramics International*, 42(16), 18495–18502. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.186
- [65] Khan, M. M., Ansari, S. A., Pradhan, D., Han, D. H., Lee, J., & Cho, M. H. (2014). Defect-Induced Band Gap Narrowed CeO<sub>2</sub> Nanostructures for Visible Light Activities. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(23), 9754–9763. DOI: 10.1021/ie500986n
- [66] S. Putla, M.H. Amin, B.M. Reddy, A. Nafady, K.A.A. Farhan, S.K. Bhargava. MnOx nanoparticle-dispersed CeO<sub>2</sub> nanocubes: a remarkable heteronanostructured system with unusual structural characteristics and superior catalytic performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015), pp. 16525-16535. DOI: 10.1021/acsami.5b03988
- [67] Vakili, B., Shahmoradi, B., Maleki, A., Safari, M., Yang, J., Pawar, R. R., & Lee, S.-M. (2018). Synthesis of immobilized cerium doped ZnO nanoparticles through the mild hydrothermal approach and their application in the photodegradation of synthetic wastewater. *Journal of Molecular Liquids*. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.103
- [68] Bellardita, M., Di Paola, A., Yurdakal, S., & Palmisano, L. (2019). Preparation of Catalysts and Photocatalysts Used for Similar Processes. *Heterogeneous Photocatalysis*, 25–56. DOI: 10.1016/b978-0-444-64015-4.00002-x

- [69] Wang, F., & Liu, X. (2011). Rare-Earth Doped Upconversion Nanophosphors. *Comprehensive Nanoscience and Technology*, 607–635. DOI:10.1016/b978-0-12-374396-1.00146-x
- [70] X. Dai, H. Karring. (2014). A determination and comparison of urease activity in feces and fresh manure from pig and cattle in relation to ammonia production and pH changes. *A peer access journal*. 9 (11) pp. 1-11
- [71] Guidi, V., Malagù, C., Carotta, M. C., & Vendemiati, B. (2012). Printed semiconducting gas sensors. *Printed Films*, 278–334. DOI: 10.1533/9780857096210.2.278
- [72] T. Naoto. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. Geological Survey of Japan. 2(419) pp. 63-65
- [73] Jongprateep, O., Puranasamriddhi, R. (2015). Effects of ageing periods on compositions and sizes of titanium dioxide particles synthesized by sol-gel technique. *Key. Eng. Mater.* Vol. (658), 185-189.
- [74] Jirgensons, B., Straumanis, M.E. (1962). The determination of particle size. *A short Textbook of Colloid Chemistry*. 184-216. Pergamon Press: Nueva York.
- [75] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, M.C.M. Gómez. (2001) *Principios de análisis instrumental*, ISBN: 0-495-01201-7.
- [76] B. H. Stuart. (2005). *Introduction-Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBNs: 0-470-85427-8 (HB). P.p. 1-13.
- [77] Torrent, J., Barrón, V. (2008). *Diffuse Reflectance Spectroscopy. Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America, Inc: Estados Unidos de Norteamérica.
- [78] B.C. Gates, H. Knoezinger, F.C. Jentoft. (2010). *Advances in Catalysis*, Elsevier Science. 53.
- [79] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodríguez-Reinoso, F. Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* Vol. (87).
- [80] Horacio, R. (2004). *Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte*. (Tesis doctoral). Universidad Nacional de San Luis, Argentina.
- [81] Anderson Materials Evaluation Inc. (2015). *Surface Analysis by X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS*. Anderson Materials Evaluation, Inc. Consultado en: <http://www.andersonmaterials.com/xps.html>.

[82] H. Hantsche, Comparison of basic principles of the surface - specific analytical methods: AES/SAM, ESCA (XPS), SIMS, and ISS with X - ray microanalysis, and some applications in research and industry, *Scanning*, 11 (1989) 257-280.

[83] Patnaik, P., & Dean, J. A. (2004). *Dean's analytical chemistry handbook* (2nd ed). New York: McGraw-Hill.

[84] Renau, J., Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. II Reunion Científica en Biología Celular y Molecular: técnicas de microscopía, micromanipulación y análisis de imagen. 73-92, ISBN 84-88301-88-X.

[85] K. I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto. (2000). Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications*. 2 (3) pp. 207-210.

[86] Rengaraj, S., Li, X.Z. (2007). Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger. *Chemosphere*. Vol. (66), 930-938.

[87] Lee, J., Choi, W., Yoon, J. (2005). Photocatalytic Degradation of N-Nitrosodimethylamine: Mechanism, Product Distribution and TiO<sub>2</sub> Surface Modification. *Environ. Sci. Technol.* Vol. (39), 6800-6807.

[88] Hoffman A., Carraway E.R., Hofmann M.R. (1994). Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. *Environ. Sci. Technol.* Vol. (28), 776-785.

[89] Zhan, F., Jin, R., Chen, J., Shao, C., Gao, W., Li, L., Guan, N. (2005). High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst with fine silver clusters. *J. Catal.* Vol. (232), 424-431.

[90] Sobana, N., Swaminathan, M. (2007). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. *Sep. Purif. Technol.* Vol. (56), no.1, 101-107.

[91] 1. Zheng, S., Cai, Y., O'Shea, E. (2010). TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of phenylarsonic Acid. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* Vol. (210), 61-68.

[92] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.

[93] K.S. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the

determination of surface area and porosity. *Pure and Appl Chem*, 57 (4) (1985), pp. 603-61.

[94] Hrizi, F., Dhaouadi, H., & Touati, F. (2014). Cerium carbonate hydroxide and ceria micro/nanostructures: Synthesis, characterization and electrochemical properties of  $\text{CeCO}_3\text{OH}$ . *Ceramics International*, 40(1), 25–30. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.05.098.

[95] Tang, X., Jiang, Z., Li, Z., Gao, Z., Bai, Y., Zhao, S., & Feng, J. (2015). The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23, 464–473. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.02.031

[96] Sanna, R., De Giudici, G., Scorciapino, A. M., Floris, C., Casu, M., (2013). Investigation of the hydrozincite structure by infrared and solid-state NMR spectroscopy. *American Mineralogist*. 98. 1219-1226.

[97] R. Su, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, L. Kesavan, C. Hammond, J.A. Lopez-Sanchez, R. Bechstein, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Besenbacher. (2012). Promotion of Phenol Photodecomposition over  $\text{TiO}_2$  Using Au, Pd, and Au–Pd Nanoparticles, *ACS Nano*, volumen (6), 6284-6292.

[98] Ma, C., Fu, J., Chen, J., Wen, Y., Fasan, P. O., Zhang, H., Chen, B.-H. (2017). Improving the Surface Properties of  $\text{CeO}_2$  by Dissolution of  $\text{Ce}^{3+}$  to Enhance the Performance for Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(32), 9090–9097. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02121.

[99] Elghniji K., Hentati O., Mlaik N., Mahfoudh A., Ksibi M. (2012). Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified  $\text{TiO}_2$ /UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *J. Environ. Sci.* Vol. (24), no. 3, 479-487.

[100] Prabakaran, D. D. M., Sadaiyandi, K., Mahendran, M., & Sagadevan, S. (2018). Investigating the effect of Mn-doped  $\text{CeO}_2$  nanoparticles by co-precipitation method. *Applied Physics A*, 124(2), 86.

[101] Laidler, K. (1987). *Chemical Kinetics*. Harper Collins Publishers, Inc. Estados Unidos de Norteamérica.

[102] Wojtoniszak M., Zielinska B., Kalenczuk, R. J., & Mijowska E. (2012). Photocatalytic performance of titania nanospheres deposited on graphene in coumarin oxidation reaction. *Materials Science-Poland*, 30(1), 32–38. DOI:10.2478/s13536-012-0008-1.

[103] Montini T., Melchionna M., Monai M., & Fornasiero P. (2016). Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials. *Chemical Reviews*, 116(10), 5987–6041. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00603.



Casa abierta al tiempo  
 UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00095  
 Matrícula: 2181800488

Efecto de la relación  $Ce^{4+}-Ce^{3+}$   
 en la formación de óxidos y su  
 evaluación en la  
 fotodegradación de fenol  
 presente en agua.

20 MAR 2020

COORDINACIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES

En la Ciudad de México, se presentaron a las 9:00 horas del día 19 del mes de marzo del año 2020 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES  
 DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ  
 DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: SANDRA MENDEZ SALAZAR

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



SANDRA MENDEZ SALAZAR  
 ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ  
 DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHDA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

VOCAL

DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ

SECRETARIO

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ