



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00134

Matrícula: 2131800427

Estudio Fotocatalítico de TiO_2
Modificado con Etilendiamina,
Acoplado a $BiVO_4$ e $InVO_4$ en
Reacciones de Oxidación y
Reducción de Compuestos
Orgánicos, Inducidas por Luz
Visible

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 28 del mes de junio del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS
DR. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ
DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES
DR. RUBEN ARROYO MURILLO



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: SANDRA CIPAGAUTA DIAZ

SANDRA CIPAGAUTA DIAZ
ALUMNA

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

Aprobar

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

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

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

DR. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ

VOCAL

DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES

SECRETARIO

DR. RUBEN ARROYO MURILLO



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Química

**“Estudio Fotocatalítico de TiO_2 Modificado con
Etilendiamina, Acoplado a $BiVO_4$ e $InVO_4$ en
Reacciones de Oxidación y Reducción de
Compuestos Orgánicos Inducidas por Luz
Visible”**

Tesis presentada por:

M.C. Sandra Cipagauta Díaz

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias (Química)

Asesor de tesis:

Dr. José Ricardo Gómez Romero

Jurado calificador:

Dr. Maximiliano Joel Asomoza Palacios (UAMI)

Dr. Rubén Arroyo Murillo (UAMI)

Dra. María Elena Manríquez Ramírez (IPN)

Dr. Salvador Castillo Cervante (IMP)

Ciudad de México, Junio 28 de 2017

A PAPÁ LINDO, gracias por todas tus bendiciones

A la Virgencita Guadalupeana por cumplir cada una de las promesa que me hiciste.

A Mi tío Alfonso y mi primo Ricardo... Dios se los llevo muy pronto, solo espero verlos y abrazarlos algún día.

A mi mamita (María Antonía) que me secunda todas mis ocurrencias (locuras), sin tu apoyo jamás habría conseguido nada. Toda mi admiración y amor.

A mi papá (Santos Miguel), te extraño mucho.

A mis hijos (Laura, Gabriela y Andrés) el motor de todos mis propósitos, la luz de mi vida y las bendiciones más grandes que tengo. Los amo.

A Alberto: Por el maravilloso hombre que eres, por ser mi copiloto en tantas aventuras y saber que cuento contigo incondicionalmene...te amo

A Paola Por permitirme ser parte de tu vida y tú hacer parte de mi hogar..tqm.

A Mis hermanos (Manuel y Toño) por su amor, apoyo y motivación.

A Mis sobrinitos (Alejo y Manuelita) Todo el amor en un empaque chiquitín.

A Mi compita (Diana) Aunque el matrimonio no duro espero que la amistad perdure toda la vida. TQM.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr Ricardo Gómez Romero por tantas risas, bailes, platicas, por darme incondicional apoyo y la libertad de elegir mi trabajo doctoral, por el maravilloso investigador que es, pero el extraordinario ser humano que conozco, mi total cariño, admiración y gratitud.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado No. 287112 otorgada para estudios de Doctorado en Ciencias (Química).

A la Dra. Virineya Bertín por su amistad y continua preocupación para conmigo y mi familia, no tengo forma de retribuir las atenciones recibidas...gracias.

Al Dr. Francisco Javier Tzompanzti Morales por el apoyo y amistad.

A Claudita y Ara (las secres) por su amistad sincera, buenos consejos y apoyo.

A Davisillo, por burlas, risas, alegrías, apoyo incondicional y amistad sincera. Te ganaste el que te llame compa.

A Eduardo Salas (living room) por su amistad sincera y sentido del humor que hizo agradable el transcurrir diario en la UAM.

A Ulises Arellano por la amistad que surgió a lo largo de estos años de largas y agradables platicas. Espero contar con ella muchos años más.

A mis compañeros que están y han pasado por el grupo ECOCATALISIS:

Agileo Hernandez, gracias por tomarte el tiempo para enseñarme a utilizar todos los equipos de laboratorio, por la amistad que nació y espere perdure.

Luis Ángel May, gracias por ser mi guía turístico, por tantas risas, complicidad y abrazos terapéuticos, sé que cuento contigo en todo momento.

A Cinthya por tantas pláticas amenas y excursiones, cuentas con mi amistad.

A los demás miembros del grupo (Coco, Vero, Tavo, Yaneth, Getsemaní, Lupita, Gabriela, Oscar, Julio, Clarita todos los demás..) que de una u otra forma influenciaron positivamente para materializar este proyecto. Gracias.

A los miembros del comité evaluador por su tiempo y las observaciones que ayudaron de manera importante a enriquecer el trabajo de investigación.

A los docentes del área de química UAMI, especialmente aquellos con los que conviví y trabajé como ayudante de postgrados, mi agradecimiento, fue enriquecedor compartir y trabajar con ustedes.

CONTENIDO

RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	10
I. ANTECEDENTES	13
1.1 Consideraciones medioambientales.....	13
1.2 Contaminantes Emergentes (CE)	14
1.2.1. Compuestos con actividad farmacológica.....	14
1.3 Fotocatálisis Heterogénea	17
1.4 Semiconductores	19
1.4.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	21
1.4.2 Vanadatos	22
1.4.2.1 Vanadato de Bismuto (BiVO ₄).....	22
1.4.2.2 Vanadato de Indio (InVO ₄)	23
1.4.3 Dióxido de Titanio (TiO ₂)	24
1.4.3.1 Degradación fotocatalítica de productos farmacéuticos Con TiO ₂	25
1.5 Métodos de síntesis	29
1.5.1 Proceso Sol-Gel.....	29
1.5.2 Método de Coprecipitación- Hidrotermal.....	30
II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	31
2.1. Planteamiento del problema de estudio	31
2.2. Hipótesis	31
2.3 Objetivos	32
2.3.1 Objetivo General	32
2.3.2 Objetivos Específicos.....	32
III. METODOLOGÍA.....	33
3.1 Materiales.....	33
3.2 Síntesis de materiales	34
3.2.1 Síntesis de dióxido de titanio – etilendiamina. (TiEN)	34
3.2.2 Síntesis de Vanadato de Bismuto (BiVO ₄) y Vanadato de Indio (InVO ₄)	34
3.2.3. Síntesis de vanadato de Bismuto 1% acoplado a dióxido de titanio (TNB-1)	34
3.3 Caracterización de los materiales	35
3.3.1. Análisis Térmico (ATG y CDB).....	35
3.3.2. Fisisorción de nitrógeno (Área BET)	35

3.3.3. Difracción de rayos x (DRX)	35
3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB –EDS)	35
3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	35
3.3.6. Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis (ERD)	36
3.3.7 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	36
3.3.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	36
3.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	36
3.4.1 Carbono orgánico total (COT)	36
3.4.2 Espectroscopía electrónica de fluorescencia	36
3.4.3 Fotooxidación de Ofloxacin y Naproxeno sódico	37
3.4.4 Fotoreducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol.....	38
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1 Semiconductores de Oxido de Titanio modificados con etilendiamina (TiEN)	40
4.1.1 Caracterización material TiEN	40
➤ Análisis Térmico	40
➤ Difracción de rayos x (DRX)	41
➤ Fisorción de nitrógeno	42
➤ Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	44
➤ Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	45
➤ Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	46
➤ Microscopía electrónica de barrido	47
4.1.2. Actividad fotocatalítica.	49
➤ Determinación de la masa óptima del fotocatalizador.....	49
➤ Efecto del pH de reacción.....	50
➤ Degradación de Naproxeno (NPX)	50
➤ Mecanismo de degradación fotoasistida de NPX.....	55
➤ Reusó del semiconductor TiEN*5	57
4.2 Semiconductores de TiEN-BiVO₄ (TNB).....	60
4.2.1 Caracterización materiales TNB	60
➤ Análisis Térmico	60
➤ Difracción de rayos X (DRX)	62
➤ Fisorción de nitrógeno (Área BET).....	64
➤ Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis	65
➤ Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	67
➤ Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	69
➤ Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	71
➤ Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	72
➤ Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	73

4.2.2 Actividad fotocatalítica	73
➤ Degradación fotocatalítica de Naproxeno (NPX)	74
➤ Degradación fotocatalítica de Ofloxacina (OFX)	78
➤ Efecto del pH de reacción de OFX	78
➤ Espectroscopía de fluorescencia para la detección de radicales hidroxilo	82
➤ Reusó del catalizador TNB-1	84
➤ Mecanismo de reacción material TNB-1	84
4.3 Semiconductores $TiEN-InVO_4$ (TNI).....	88
4.3.1 Caracterización materiales TNI	88
➤ Difracción de rayos X (DRX).....	88
➤ Fisisorción de nitrógeno	89
➤ Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (ERD).....	91
➤ Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	92
➤ Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	93
➤ Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)	94
➤ Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	95
➤ Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	95
➤ Actividad fotocatalítica en reducción de 4-Nitrofenol (4-NF).....	96
➤ Determinación del contenido óptimo Na_2SO_3 para la fotoreducción de 4-NF	97
➤ Determinación de la masa óptima del fotocatalizador	99
➤ Reducción fotocatalítica de 4-NF	100
➤ Mecanismo de reacción	102
➤ Reusó del catalizador.....	105
V. CONCLUSIONES.....	106
VI. PERSPECTIVAS	109
VII. BIBLIOGRAFÍA	110
VIII. APÉNDICE	117

RESUMEN

El presente trabajo de investigación comprende la elaboración de fotocatalizadores de dióxido de titanio modificado con nitrógeno (TiEN); TiEN acoplado a BiVO₄ (TNB) y TiEN acoplado a InVO₄ (TNI) haciendo uso del método hidrotérmico. La serie de materiales TNB y TNI se sintetizaron al 1, 3 y 5 % en peso de BiVO₄ e InVO₄, respectivamente.

En una primera etapa los materiales fueron ampliamente caracterizados por diversas técnicas estructurales, morfológicas y ópticas, con el objetivo de estudiar las propiedades de los sólidos y su correlación con la actividad fotocatalítica. La segunda etapa comprendió la evaluación de la actividad fotocatalítica en luz visible en oxidación y reducción de moléculas orgánicas contaminantes.

La serie de catalizadores TNB fue probada en la eliminación de Ofloxacina (OFX) y Naproxeno sódico (NPX). Así mismo, esta última molécula, fue empleada, para evaluar la degradación de los materiales TiEN.

*El sólido TiEN*5 presentó mejor actividad fotocatalítica que Degussa P25 y TiO₂ sol gel bajo radiación de luz visible debido principalmente a una óptima cantidad de nitrógeno sustituido en la red.*

La serie de materiales TNB presentaron mejores propiedades de absorción en el intervalo de luz visible debido principalmente a un efecto sinérgico del material TiEN y BiVO₄. El material TNB-1 presentó una mayor eficiencia en la mineralización de los contaminantes OFX y NPX comparado con el material TiEN. Los estudios de reciclado demuestran la estabilidad y eficiencia del material TNB-1 en la fotodegradación de contaminantes orgánicos.

El acoplamiento de InVO₄ en TiEN permitió la fabricación de materiales TNI con mejores propiedades fotocatalíticas, debido a una mejor respuesta a la luz visible. Los catalizadores TNI se evaluaron en la reducción fotocatalítica de la molécula 4-Nitrofenol (NF) a 4- Aminofenol (4-AF), en

presencia de sulfito sódico como agente de sacrificio, utilizando luz visible como fuente de radiación.

Esta mejora en las propiedades está determinada por los efectos sinérgicos de las características morfológica, químicas y ópticas de los materiales TiEN e InVO4. El material TNI-3 fue el que presentó mayor actividad. Finalmente, las pruebas de reciclado mostraron que después de 3 ciclos, el material TNI-3 mantiene su fotoactividad en el proceso de reducción de 4-NP.

Los resultados obtenidos, mostraron que el dopaje de TiO₂ con Nitrógeno y su acoplamiento con BiVO₄ e InVO₄ contribuyen al conocimiento de investigaciones realizadas para el mejoramiento del TiO₂ para aplicaciones fotocatalíticas en la degradación y reducción de contaminantes orgánicos en luz visible.

INTRODUCCIÓN

El agua potable es un recurso limitado, indispensable para el desarrollo de la vida de cualquier especie en nuestro planeta, lo que hace necesario una mayor atención hacia su uso y disposición, desafortunadamente el desarrollo de la sociedad llevo al aumento de la actividad industrial y por consiguiente, a la creación de una enorme cantidad de sustancias químicas que entran al ciclo del agua a través de diferentes vías, causando graves problemas de contaminación [1].

El vertido de sustancias biológicamente activas al medio ambiente, empleadas en diferentes industrias (farmacéutica, biológica, médica, etc...) es una práctica muy común. Una amplia variedad de compuestos son los más notorios, entre estos se encuentran los denominados *contaminantes emergentes* (CE) como son; detergentes, productos farmacéuticos, productos de aseo personal, antisépticos, aditivos industriales, esteroides y las hormonas. La principal característica de estos compuestos radica en que no necesitan persistir en el medio para causar efectos negativos, ya que la eliminación se ve afectada por la introducción constante de los mismos [2].

Un grupo de CE de especial interés lo constituyen los compuestos farmacéuticos. En los últimos años diferentes estudios han mostrado que los fármacos representan una nueva clase de contaminantes, provenientes no exclusivamente de la excreción humana, donde una parte importante del fármaco es eliminado del cuerpo sin metabolizarse, sino también de la fabricación y disposición inadecuada de los desechos de estos productos [3]. Los fármacos han sido encontrados en aguas superficiales, en aguas subterráneas e incluso en el agua potable [4].

En este sentido, los procesos avanzados de oxidación (PAO), son una opción, para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos como los CE. Este proceso se caracteriza por la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), especies altamente oxidantes, a temperatura ambiente y presión atmosférica [5]. La fotocatalisis heterogénea es uno de los PAO más empleados, ya que permite la mineralización parcial o total de compuestos orgánicos contaminantes. En el proceso fotocatalítico se genera el par electrón hueco (e^-h^+), cuando hay la absorción de un fotón con energía superior a la banda de energía prohibida. En general el h^+ oxida el agua a radicales $\bullet\text{OH}$,

que posteriormente inician una cadena de reacciones que conducen a la oxidación de compuestos orgánicos [6]. De manera similar, los e^- puede donarse a un aceptor de electrones, tal como una molécula de oxígeno, formando un radical superóxido que mediante una serie de reacciones sucesivas producen nuevos radicales hidroxilo [7].

La materia interactúa con luz en un amplio rango de longitudes de onda presentando diversos cambios en las moléculas. Las radiaciones cercanas al espectro visible o ultravioleta ($\lambda = 240-700$ nm) que interactúan con los electrones de una molécula, son los más importantes desde el punto de vista ambiental. Se han reportado un elevado número de investigaciones que pretenden aprovechar la región visible del espectro electromagnético, entre estas se destacan las que modifican las propiedades de absorción del dióxido de titanio (TiO_2) [8,9].

Por sus propiedades físicas y químicas el TiO_2 es considerado uno de los semiconductores ideales para fotocatalisis, las aplicaciones comunes incluyen el uso como soporte catalítico, electrodo en celdas solares, ánodo de batería, electrocromismo, producción de hidrógeno, fotocatalisis, entre otros [10].

Así mismo, se ha encontrado que el método de síntesis ejerce una fuerte influencia en las propiedades fotofísicas y por lo tanto, en las propiedades fotocatalítica del catalizador, es así que en trabajos previos numerosas técnicas han sido reportadas (coprecipitación, hidrotermal, microondas etc.) [11, 12], sin embargo el método Sol-Gel es uno de los más empleados, ya que permite controlar parámetros texturales, estructurales y ópticos favoreciendo las áreas superficiales, el tamaño de cristalito, la fase cristalina dominante, la modificación de la energía de banda prohibida y la magnitud de los defectos cristalinos [13].

Para la optimización del dióxido de titanio se ha utilizado el dopaje aniónico (N, C, S, P, B) y el dopaje catiónico (Cr, Fe, Ni,) de TiO_2 [14]. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran ser poco prometedores, ya que la actividad fotocatalítica de los materiales bajo irradiación de luz visible decrece de manera significativa para cierto tipo de reacciones y frecuentemente los resultados carecen de reproducibilidad.

Diversos autores han reportado el acoplamiento de TiO_2 con materiales semiconductores que presentan un valor de banda prohibida (CdS , $CdSe$, WS_2 , MoS_2 , SnO_2 , $BiVO_4$ e $InVO_4$), menor a la que presenta el TiO_2 , esto como una alternativa prometedora, que permite ampliar su intervalo de fotorespuesta y mejorar la eficiencia cuántica permitiendo sobre todo que pueda ser activado utilizando luz visible (o solar) [15-17]. Estos materiales acoplados han mostrado una actividad

superior a la del TiO₂ Degussa P-25 (Evonik, Alemania) de referencia en reacciones de degradación de compuestos orgánicos.

La primera parte, de este trabajo plantea las condiciones óptimas, para sintetizar materiales TiO₂ dopados con nitrógeno (TiEN) vía sol-gel, la caracterización por diferentes técnicas, así como los resultados obtenidos en la fotooxidación de Naproxeno sódico (NPX), bajo irradiación de luz visible. En un segundo apartado, se realizó el acoplamiento de vanadato de bismuto (BiVO₄) con TiEN (materiales TNB). Así mismo se estudió la relación de las propiedades físico-químicas obtenidas en los materiales acoplados y su efecto en el incremento de la degradación fotocatalítica de los medicamentos Ofloxacina (OFX) y Naproxeno (NPX) utilizando lámparas de Xenón en el intervalo de la luz visible.

En el tercer apartado se presenta el sistema TNI, elaborado mediante la unión entre vanadato de indio (InVO₄) con TiEN sintetizado vía hidrotermal. Se plantea una descripción detallada de los resultados de caracterización de los materiales, así como de la actividad fotocatalítica bajo luz visible, en reacciones de reducción de 4-Nitrofenol utilizando sulfito sódico como agente de sacrificio. El 4- Aminofenol es una molécula muy importante en la industria química y por tanto su estudio es de gran interés.

Los resultados presentados en este estudio muestran que la elaboración de semiconductores TNB y TNI ofrece una opción atractiva y viable para el tratamiento industrial de agua, ya que pueden ser utilizados para oxidar y reducir moléculas orgánicas contaminantes utilizando fuentes de luz visible.

CAPÍTULO I

UAM-I

I. ANTECEDENTES

1.1 Consideraciones medioambientales

La reducción en los caudales de agua, la sobre explotación de acuíferos a tasas superiores a la reposición natural, los problemas de contaminación y degradación de la calidad de agua, así como el aumento en la demanda, son desafíos que necesitan estrategias para resolver las numerosas tareas pendientes en cuanto a la correcta utilización del recurso hídrico. Según la UNESCO El principal origen de contaminación del agua son los residuos humanos, con más de 2 millones de toneladas al día, seguidos de residuos industriales, los productos químicos y finalmente los plaguicidas.

Desde el punto de vista legal, se han realizado una serie de normas internacionales durante los últimos 30 años con el fin de eliminar y/o limitar el uso de contaminantes orgánicos persistentes (COP). Dentro de estas iniciativas se destacan: (i) protocolo sobre contaminación orgánica persistente, del convenio de ginebra de 1979, adoptada en Aarhus Dinamarca en 1998; (ii) Convenio de Basilea sobre el control de movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación; (iii) Convenio de Rotterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional de 1987; (iv) Convenio de Barcelona para la protección del mar Mediterráneo de la contaminación de 1995; (v) Convenio para la protección del medio marino del Atlántico Nordeste (convenio OSPAR); (vi) Convenio de Londres (1976) y protocolo de 1996 sobre la prevención de la contaminación del mar por vertido de desechos y otras materias; (vii) Foro intergubernamental sobre seguridad química (*Intergovernmental Forum on chemical Safety-IFCS*); y (viii) Convenio de Aarhus sobre acceso a la información, participación pública en la toma de decisiones y acceso a la justicia en cuestiones ambientales. (viii) Convenio de Estocolmo 2001, tratado internacional firmado por 151 países que establece medidas para eliminar o reducir la emisión de COP a medio ambiente.

En general, los acuerdos anteriormente descritos, buscan la gestión y el desarrollo de políticas de preservación de los recursos hídricos cada vez más eficaces. Sin embargo no es suficiente, la desigualdad económica y las políticas económicas proteccionistas adoptadas por muchas naciones, aún generan un retraso, en la adopción de medidas restrictivas, hecho reflejado en la ridícula cifra de contaminantes regulados.

1.2 Contaminantes Emergentes (CE)

Un CE se define como “todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal” cuya presencia en el medioambiente no es necesariamente nueva. El desarrollo de nuevas técnicas y tecnologías analíticas más sensibles, ha hecho posible la detección dichos contaminantes. La presencia de CE en los recursos hídricos es motivo de preocupación para la salud y seguridad del ambiente. Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para eliminarlos, ya que estos productos comprenden: fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso, productos de cuidado e higiene personal, surfactantes, aditivos industriales, plastificantes, plaguicidas y una gran variedad de compuestos químicos.

Para la mayoría de los CE, la incidencia, la evaluación del riesgo y los datos ecotoxicológicos no están disponibles, así que no es posible predecir con certeza que riesgos puede producir sobre la salud humana y por ende en los organismos acuáticos [2]. En la Tabla 1.1 se presentan los grupos CE más relevantes con algunos ejemplos, muchos de estos contaminantes químicos son persistentes y se han detectado en plantas de tratamiento de agua residual, así como en aguas superficiales, subterráneas y potabilizadas [2].

1.2.1. Compuestos con actividad farmacológica

Los fármacos son moléculas complejas con diversas propiedades físicas y biológicas, desarrollados y utilizados debido a la actividad biológica específica que presentan con el fin de diagnosticar, prevenir y tratar una enfermedad. Forman parte de los “microcontaminantes”, por encontrarse en ambientes acuáticos en una concentración que va desde los ng/L hasta los mg/L [18].

Existen diferentes formas de clasificar los compuestos con actividad farmacológica entre ellos tenemos: (i) Clasificación de acuerdo a su utilidad y actividad biológica (ejemplo: antibiótico, analgésicos, antiinflamatorios, antihistamínicos, etc.); (ii) Clasificación por ingredientes activos (grupos químicos) presentes; (iii) Clasificación de acuerdo al modo de acción, el origen y la naturaleza de la enfermedad que combate.

Tabla 1.1. Algunos contaminantes emergentes encontrados en el medio ambiente [2]

Contaminantes Emergentes	
Grupo de compuesto	Ejemplos
Productos farmacéuticos	
Antibióticos (de uso Humano y veterinario)	Trimetropim, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol,
Analgésicos y antiinflamatorios	Codeína, ibuprofeno, acetaminofén, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofen.
Fármacos psiquiátricos	Diazepan
Anti-epilépticos	Carbamazepina
Reguladores de lípidos	Benzafibrato, ácido clofibrico, ácido fenofibrico
β-Bloqueadores	Metropolol, propanolol, diatrizoato
Contraste de rayos-X	Lopromide, lopamidol, diatrizoato
Esteroides y hormonas (anticonceptivos)	Estradiol, estrona, estriol, dietilbestrol
Productos de higiene personal	
Fragancias	Nitro, policíclic y macrocíclic almizcle
Compuestos activos de cremas solares	Benzofenona
Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida
Antisépticos	Triclosan
Detergentes y sus metabolitos	Etoxilatos de alquilfenol, alquilfenoles (nonilfenol y octilfenol), carboxilatos de alquilfenol
Retardadores de llama	Difenil éteres polibromados (PBDEs), bisfenol A tetrabromo, Tris(2-cloroetil)fosfato
Aditivos industriales	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Aditivos de gasolinas	Diaquíil etéres, metil-ter-butil éter (MTBE)
Subproductos de desinfectantes	Bromoácidos, bromoacetronitrilos, bromoaldehídos, cianoformaldehídos.

Actualmente se considera que los fármacos son el grupo de contaminantes más importantes, fundamentalmente por el aumento en el consumo, la falta de regularización de las sustancias y por la detección cada vez más frecuente en los efluentes a nivel mundial [19]. Los compuestos farmacéuticos encontrados en el medio incluyen diferentes clases terapéuticas como

antidepresivos, antipiréticos, β -bloqueadores, medios de contraste de rayos x, etc., siendo mayoritarios los antibióticos y los antiinflamatorios [20].

Las aguas residuales municipales representan la principal ruta de vertido al medio ambiente de los productos farmacéuticos consumidos en hogares, hospitales e industria. En la Figura 1.1 se muestran esquemáticamente las posibles rutas de entrada de los fármacos en el medio ambiente. Es importante destacar que las medicinas de uso veterinario, representan una fuente directa de contaminación de las aguas superficiales. Las elevadas dosis de fármacos utilizados para bovinos, produce la contaminación del suelo, por la excreción directa, de forma que los compuestos y sus metabolitos filtran en el suelo alcanzando de esa manera las aguas subterráneas.

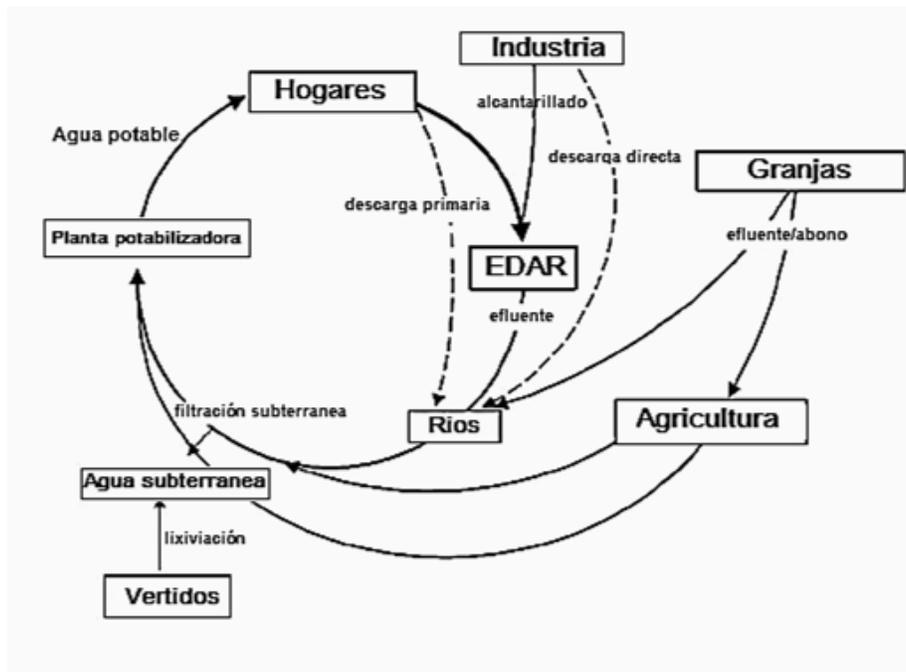


Figura 1.1. Origen y ruta de los fármacos en el medio ambiente [1]

El escurrimiento superficial transporta los contaminantes directamente sobre las aguas superficiales, de la misma forma la escorrentía subterránea es la causante de la contaminación de las aguas subterráneas. Algunos factores a tener en cuenta son el grado de lixiviación, influido por las características fisicoquímicas del suelo, solubilidad del compuesto, frecuencia e intensidad de la lluvia.

1.3 Fotocatálisis Heterogénea

El término fotocatalisis, ha sido utilizado en la literatura durante los últimos años para designar las reacciones catalíticas que ocurren exclusivamente bajo la acción de la luz, en el año 2002 la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), propuso la actual definición de fotocatalisis como “La aceleración de una fotorreacción por un catalizador”. En este contexto la fotocatalisis heterogénea está definida como la fotocatalisis que ocurre en el límite entre dos fases (sólido-líquido; sólido-gas; líquido-gas) [21].

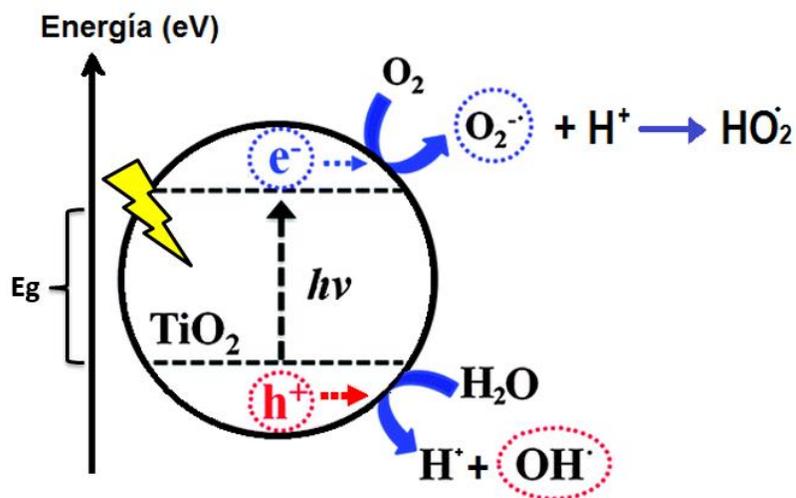


Figura 1.2. Proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de TiO_2 .

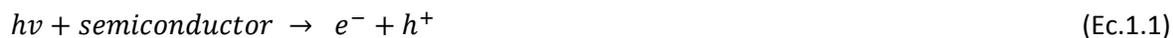
La catálisis clásica aplicada a la descontaminación de agua, generalmente consta de cinco etapas independientes: (i) Transferencia de los reactivos de la fase acuosa a la superficie del catalizador, (ii) adsorción por lo menos uno de los reactivos (iii) reacción en la fase adsorbida, (iv) desorción de los productos y (v) remoción de los productos de la región de interfase. La reacción catalítica ocurre en la fase adsorbida (iii). La principal diferencia de la fotocatalisis heterogénea en relación a la catálisis tradicional es la forma de activar el catalizador, ya que se sustituye la activación térmica por una activación fotónica [22], por lo tanto, en fotocatalisis las reacciones en la fase adsorbida se dan por foto-inducción y tienen lugar en la superficie del material. Las reacciones foto-inducidas se dividen en dos grupos:

- Reacción fotocatalizada: La fotoexcitación ocurre en el adsorbato, el cual interactúa con el catalizador en su estado basal.

- Reacción fotosensibilizada: La fotooxidación se da en el semiconductor y transfiere su energía (un electrón) hacia la molécula reactante en estado basal. Este proceso se da en cuatro pasos fundamentales;
 - I. Absorción del fotón por el sólido semiconductor.
 - II. Generación del par electrón-hueco ($e^- - h^+$).
 - III. Transferencia de electrones (reacción química).
 - IV. Neutralización de carga (recombinación), formación de radical [23].

Esta última reacción se considera la más importante en fotocatalisis. La mayoría de los semiconductores utilizados suelen ser óxidos de metales semiconductores (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , BiVO_4 , InVO_4 , etc.), caracterizados por tener una banda prohibida que se extiende desde la banda de valencia, rica en electrones, hasta la banda de conducción, con vacantes electrónicas. Cuando el catalizador recibe la energía de un fotón ($h\nu$) se produce la excitación de un electrón (e^-) en el catalizador y éste gana la suficiente energía para cambiar de nivel, de la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 2.2). Al mismo tiempo se forma una vacante, un hueco (h^+), para cada electrón que abandona la banda de valencia. Estas dos especies que forman un par electrón-hueco se transportan a la superficie del catalizador, donde se pueden recombinar o participar en reacciones redox con las sustancias adsorbidas en la superficie del catalizador [24,25].

Cada ion generado, reacciona posteriormente para formar los intermediarios y los productos finales. Como se muestra en las ecuaciones (1.1-1.3), la excitación fotónica del catalizador es el primer paso en la activación del sistema catalítico. La fotoeficiencia suele ser disminuida por la recombinación del par electrón-hueco, la cual supone la disipación de parte de la energía fotoeléctrica en forma de calor [22].



Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son elevados en muchos casos [26].

Si esta interacción se realiza en un ambiente acuoso se producirán radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$. Las propiedades químicas de adsorción del sustrato y las condiciones de la reacción química determinarán en gran medida el mecanismo de reacción que predominará. Otras especies reactivas que se forman incluyen al radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que resulta de la reacción con oxígeno.

El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido muy investigado debido principalmente a las ventajas que presenta entre las que se destacan su alta estabilidad química y el trabajar en un amplio rango de pH. Sin embargo, posee la desventaja de ser activado únicamente con luz UV [27].

Adicionalmente existen otros materiales semiconductores con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas por ejemplo, ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

1.4 Semiconductores

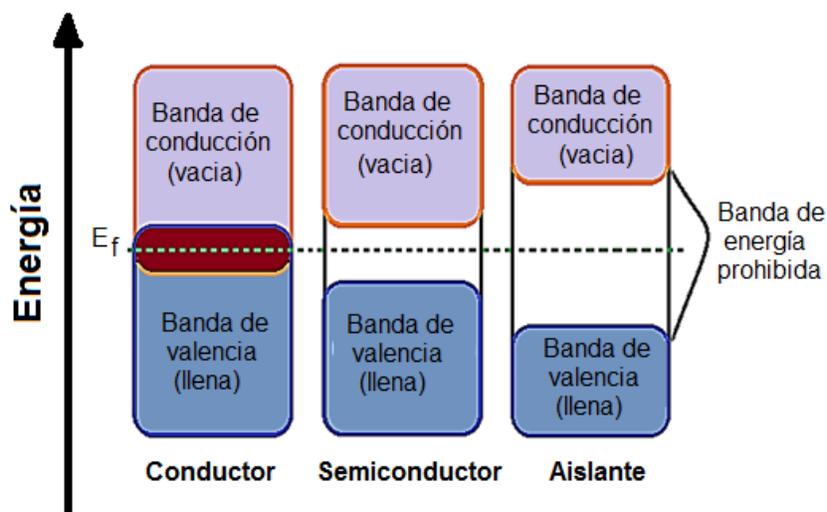


Figura 1.3. Bandas de estados electrónicos en conductores, semiconductores y aislantes a 0 K

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros átomos vecinos, extendiéndose por toda la red creando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap (E_g), la que determina la habilidad de un semiconductor para ser utilizado como catalizador en fotocatalisis heterogénea.

Las bandas que limitan la E_g de interés son la banda de valencia (E_{BV}) de mayor energía, que posee los electrones de valencia, ocupada en su totalidad y la banda de conducción (E_{BC}), de menor energía, que normalmente no posee electrones a 0 K [28]. El nivel Fermi E_f corresponde al nivel energético de mayor energía, es así como la posición de este nivel energético (E_f) con relación a la banda de conducción es un factor fundamental para diferenciar los materiales semiconductores, de los aislantes y los metales, como se puede observar en la Figura 1.3.

Los materiales conductores generalmente metales, presentan superposición de las bandas facilitando el paso de los electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción. Como puede observarse, la energía del nivel de Fermi se ubica dentro de la banda de conducción del metal.

En el caso de los semiconductores y aislantes no hay solapamiento entre las bandas de valencia y conducción por el contrario se presenta una región intermedia de energía que carece de estados electrónicos permitidos, denominada banda de energía prohibida (E_g), es allí donde se localiza la energía de nivel Fermi, como se observa en la Figura 1.3.

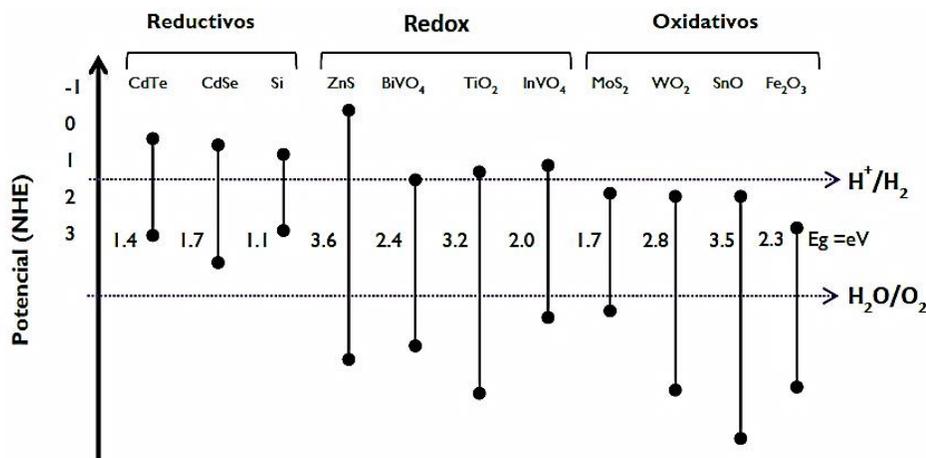


Figura 1.4. Banda de energía de algunos semiconductores[3]

La energía de banda prohibida es propia de cada semiconductor y es necesario conocerla para poder generar el par $e^- - h^+$, la radiación es otro factor importante a tener en cuenta ya que debe poseer una energía igual o superior a la E_g . Actualmente son bien conocidos los valores de E_g para la mayoría de semiconductores, en la Figura 1.4, se ilustran las bandas de energía prohibida (E_g) y las posiciones relativas de las bandas (BV y BC) de varios semiconductores considerando el potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH) a $\text{pH} = 0$ [26].

1.4.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Un semiconductor intrínseco es aquel que se encuentra en estado puro, la adición de una pequeña cantidad de impureza (dopado) hace que el semiconductor se convierta en extrínseco. La impureza entra en la estructura cristalina, haciéndose parte de ella por sustitución de un átomo formador del sólido semiconductor.

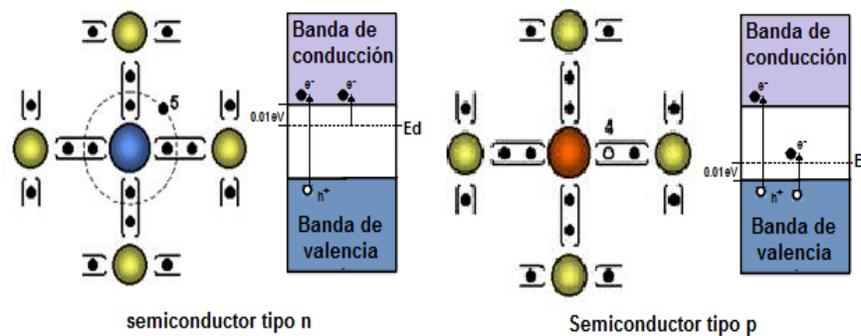


Figura 1.5 semiconductores extrínsecos

Existen dos tipos de semiconductores extrínsecos (Figura 1.5):

- *Tipo n*: El objetivo en este tipo de dopaje es aumentar el número de electrones en el material. Un ejemplo lo constituye el dopado de silicio, este material puede 4 enlaces covalentes, si un átomo de silicio es sustituido por una impureza pentavalente, 4 de los 5 electrones de la impureza participan en el enlace, un electrón quede fuera del enlace covalente, ubicándose en un nivel superior al de los otros 4 electrones, como consecuencia durante la absorción de luz por el semiconductor, además de la formación del par $e^- - h^+$, se liberan los electrones. En el material existe una menor cantidad de huecos que electrones, estos últimos serán los portadores mayoritarios y a las impurezas se les denominan donadoras.

- Tipo p: El propósito del dopado tipo p es crear abundancia de huecos, nuevamente tomemos al silicio como ejemplo, al ser dopado con un material trivalente (posee tres electrones en su capa de valencia) como: Al, B, Ga, al formarse la estructura cristalina, se presentan vacantes con un nivel energético ligeramente superior al de la banda de valencia, haciendo que los electrones migren a las vacantes con facilidad, dejando huecos en la banda de valencia y siendo los huecos portadores mayoritarios, a las impurezas se les denominan aceptores.

1.4.2 Vanadatos

Son compuestos con un oxianión de vanadio en su estado de oxidación más alto (+5). El ion vanadato más simple es el anión ortovanadato VO_4^{3-} , tetraédrico. Convencionalmente este ion es representado con un enlace doble sencillo, sin embargo esta es una forma de resonancia ya que el ion es un tetraedro regular con cuatro átomos de oxígeno equivalentes.

En particular, la química de los vanadatos es muy rica y numerosas fases pueden ser formadas de acuerdo a su estequiometria presentando propiedades ópticas que les permiten absorber en la región visible del espectro solar.

1.4.2.1 Vanadato de Bismuto (BiVO_4)

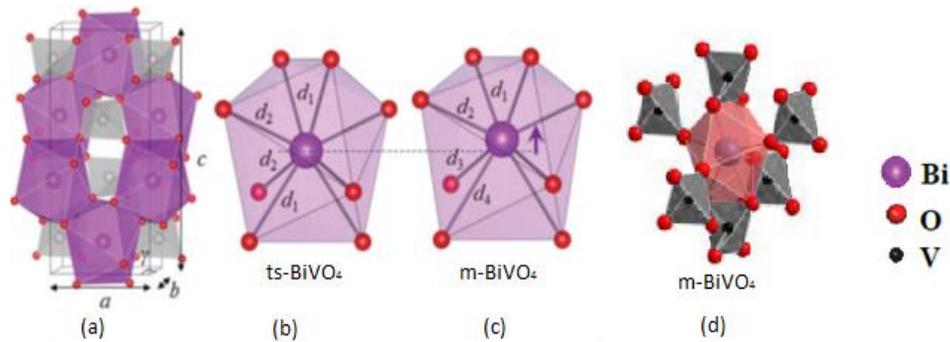


Figura 1.6. (a) Representación de BiVO_4 tipo esquelita, (b) ts-BiVO_4 , (c) m-BiVO_4 , (d). Estructura cristalina de m-BiVO_4 [44]

Posee 3 diferentes formas cristalinas: 1.- monoclinica tipo esquelita (m-BiVO_4), 2.- tetragonal del tipo zircón (tz-BiVO_4), 3.- tetragonal del tipo esquelita (ts-BiVO_4) [15-16]. La fase 2 presenta una transición cristalina irreversible a fase 1 en el intervalo de temperatura de 397°C a 497°C. La

transición cristalina entre la fase 1 y 3 ocurre a 225°C y es reversible, estas transiciones de fase han sido estudiadas a detalle por técnicas como la resonancia paramagnética electrónica (RPE), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX) y difracción de neutrones [30-33]. Las estructuras monoclinica tipo esquelita y tetragonal tipo zircón son muy similares (Figura 1.6d), ambas estructuras se encuentran conformadas por átomos de V^{+5} unidos a 4 átomos de O^{2-} , resultado de la formación de tetraedros de VO_4^{3-} , en donde estos se encuentran separados por átomos de Bi^{3+} , coordinados con 8 tetraedros a través de los átomos de oxígeno formando así poliedros de Bi-O.

En la Figura 1.6 se observa, la representación de la estructura $BiVO_4$ tipo esquelita, con poliedros de BiO_8 (en morado) y tetraedros de VO_4 (en gris). La simetría de los poliedros BiO_8 en *ts*- $BiVO_4$ y en *m*- $BiVO_4$, en este último hay un desplazamiento del átomo de Bi hacia arriba (como lo indica la flecha). Lo que conlleva a dos (d_1 , d_2) y cuatro (d_1 , d_2 , d_3 , d_4), diferentes longitudes de enlace Bi-O en *ts*- $BiVO_4$ y en *m*- $BiVO_4$ [34].

La estructura monoclinica tipo esquelita posee dos longitudes de enlace para V-O, mientras que para la estructura tetragonal tipo zircón los enlaces poseen la misma distancia, estas diferencias originan corrimientos en las bandas de absorción del material, el $BiVO_4$ con estructura monoclinica es el que presenta una mayor absorción en la región visible del espectro electromagnético ($E_g \approx 2.4$ eV) [16,35-37].

Las dos fases tipo esquelita han sido probadas en la producción fotocatalítica de hidrógeno y en la degradación de compuestos orgánicos contaminantes, en todos los casos *m*- $BiVO_4$ presentó mayor actividad [38,39].

1.4.2.2 Vanadato de Indio ($InVO_4$)

El $InVO_4$ presenta dos formas cristalinas diferentes: ortorrómbica ($InVO_4$ -III) y monoclinica ($InVO_4$ -I). La estructura ortorrómbica de $InVO_4$ está compuesta por dos tipos de poliedros: InO_6 octaédrico vinculados a través de esquinas y VO_4 tetraédrico en forma de cadenas de esquinas compartidas (Figura 1.7a). La estructura monoclinica posee grupos In_4O_{16} , formados por cuatro tetraedros InO_6 de bordes compartidos, conectados entre sí por tetraedros VO_4 (Figura 1.7b). La forma cristalina ortorrómbica es la que posee una mayor actividad fotocatalítica presentando absorción en la región visible del espectro electromagnético ($E_g=2.0$ eV), este material ha sido probado para producción de hidrógeno sin molécula de sacrificio con muy buenos resultados, atribuido a que la banda de conducción del $InVO_4$ -III es mucho más negativa que el potencial de desprendimiento de

hidrógeno, uno de los requisitos fundamentales para realizar la división fotocatalítica del agua en ausencia de la molécula de sacrificio[40]. Propiedades como el estrechamiento de la banda prohibida, la disminución en el tamaño de partícula y la disminución en la recombinación de cargas, pueden ser moduladas de acuerdo a las diferentes rutas de síntesis, que permiten modificar su actividad [41-43]

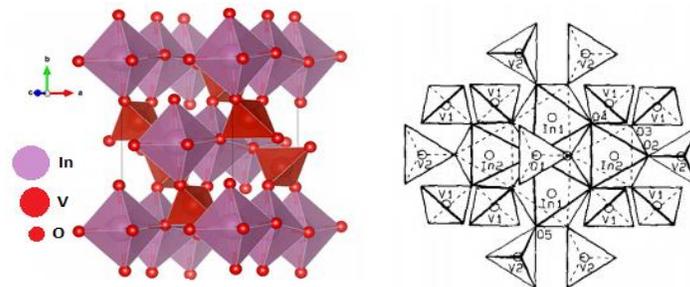


Figura 1.7. (a) Estructura ortorrómbica y (b) monoclinico plano (102) de $InVO_4$ [44,45]

1.4.3 Dióxido de Titanio (TiO_2)

En 1972, Fujishima y Honda lograron que la luz UV indujera la división del agua usando un fotoánodo de TiO_2 en combinación con un electrodo de Pt sumergido en una solución electrolítica, desde entonces el TiO_2 ha sido estudiado para su empleo en minimizar los impactos causados en los recursos hídricos por las industrias, como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de los efluentes líquidos de dichas empresas [46].

El TiO_2 presenta tres diferentes fases cristalinas: brookita, anatasa y rutilo (Figura 1.8), estas dos últimas son las estructuras más estables.

La anatasa es la fase cristalina que presenta la mayor actividad fotocatalítica, este comportamiento se atribuye principalmente a que presenta una E_g de 3.2 eV, que lo ubica en la región UV (388 nm) del espectro electromagnético. La E_g de la fase rutilo es de 3.0 eV, correspondiendo a la región visible (412 nm) del espectro electromagnético. Aunque solamente hay una diferencia de 0.2 eV entre sus energías de banda prohibida, la anatasa presenta un potencial oxidante muy superior al rutilo [47].

El TiO_2 presenta propiedades superficiales impartidas por los electrones d que posee como catión de transición Ti^{+4} , destacándose su alta reducibilidad (formación de óxidos no estequiométricos) y su comportamiento como semiconductor tipo n , presentando principalmente electrones como portadores de carga [48].

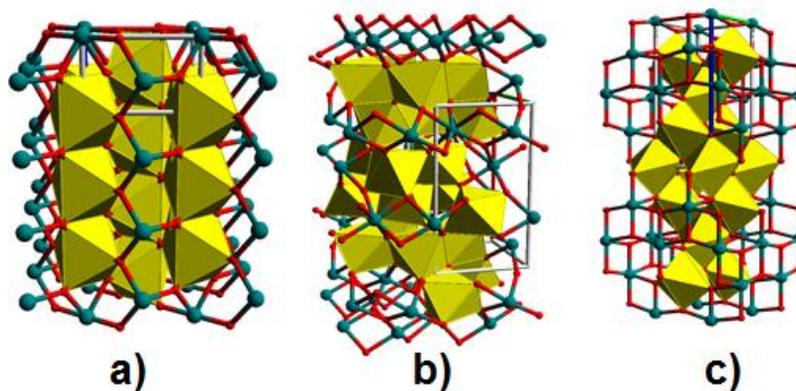


Figura 1.8. Fases cristalinas de Dióxido de Titanio (a) Brookita (b) Anatasa (c) Rutilo

Sin embargo, el principal inconveniente que posee TiO_2 es ser activado únicamente con luz UV, dado que tiene una E_g de 3.2 eV ($\lambda=388$ nm). Puesto que el ozono de las capas atmosféricas más altas bloquea la mayor parte de la luz UV que irradia el sol a la tierra, sólo cerca del 4% de la radiación UV alcanza la superficie de la misma, limitando las posibles aplicaciones del TiO_2 . Por otro lado, la radiación con longitudes de onda correspondientes a la región visible del espectro electromagnético llega a la superficie de la tierra con una mayor intensidad, a pesar de ser una radiación de menor energía con respecto a la radiación UV como se observa en la Figura 1.9. Estos inconvenientes han motivado nuevas investigaciones que permitan emplear el TiO_2 en combinación con otros óxidos, de tal forma que pueda trabajar bajo irradiación de luz visible.

Algunas de esas investigaciones van encaminadas hacia el uso de dióxido de titanio como soporte y formando parte de heteroestructuras con materiales que puedan absorber luz visible.

A partir de los trabajos de Tauster et al. (1974) el TiO_2 llamo la atención por su uso como soporte [49], en fotocatalisis se han publicado innumerable trabajos que reportan el uso de soportes con base en óxidos no convencionales (ZrO_2 , ZnO_2 , SnO , etc.), efectuándose en varios esquemas de reacción tales como la degradación de colorantes y pesticidas entre otros [50].

1.4.3.1 Degradación fotocatalítica de productos farmacéuticos Con TiO_2 .

En los últimos años las investigaciones que vinculan al TiO_2 para el tratamiento de productos farmacéuticos han ido aumentando, esto debido entre otras cosas a que los tratamientos convencionales no alteran dichos contaminantes, tal como se explica en detalle en la introducción.

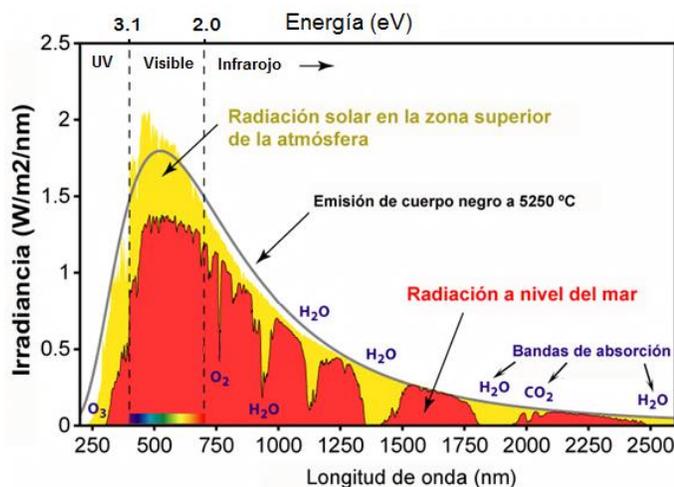


Figura 1.9. Espectro solar que irradia la tierra en función de la longitud de onda

Estas investigaciones se han enfocado principalmente en obtener respuesta a inquietudes como: (i). Cinética y condiciones óptimas del proceso aplicado; (ii). Determinar el posible mecanismo que permite eliminar el compuesto original e (iii). Identificar los subproductos formados durante la degradación del proceso fotocatalítico para garantizar la calidad del agua tratada. En menor medida algunos autores se han enfocado en la fotólisis directa sobre el compuesto orgánico de interés; sin embargo en todos los casos el TiO₂ ha demostrado ser un material idóneo en la oxidación de un amplio número de fármacos. En la Tabla 1.2 se resumen algunas investigaciones sobre el estudio fotocatalítico de fármacos con TiO₂.

Los diferentes medios de disolución de los CE son relevantes a la hora de realizar la degradación; si el compuesto es disuelto en agua destilada o agua desionizada, presentará una mayor oxidación fotocatalítica y por tanto un mayor índice de eliminación. Sin embargo, las aguas residuales reales y el agua potable también se han utilizados en diferentes estudios, mostrando menores tasas de remoción a causa de la presencia de iones carbonato, HCO₃⁻, CO₃²⁻, otro factor influyente es la materia orgánica, disminuyendo notablemente la eficiencia de la degradación.

Las investigaciones fueron realizadas predominantemente a escala de laboratorio con luz UV artificial principalmente y en menor escala con luz visible, sobre la escala piloto, entendiéndose que en el primer caso las condiciones son más fáciles de controlar. A menudo, no hay correlación directa entre los resultados de ambos protocolos.

La selección de los contaminantes para este estudio se debe a un consumo elevado correlacionado con la alta probabilidad de ser detectado en el medio ambiente.

Tabla 1.2. Antecedentes degradación fotocatalítica de NPX y OFL con TiO₂

Medicamento	Fotocatalizador	Condiciones	Degradación	Referencia
Naproxeno	TiO ₂ Aeroxide P25	Lámpara de Xenón, 290 – 400 nm. I ₀ = 6.9×10 ⁻⁶ Einstein s ⁻¹ .	kapp = 7.0× 10 ⁻³ min ⁻¹	Mendez-Arriaga et al. (2010) [51]
	Fibras de TiO ₂	Lámpara de baja presión 10W UV-C 254 nm.	kapp = 3.73 h ⁻¹	Giri et al. (2008) [52]
	TiO ₂ Aeroxide P25	Lámpara de presión media de Hg 126 W.	kapp (pH = 3) 7.86×10 ⁻² min ⁻¹	Molinari et al. (2006)[53]
	TiO ₂ Evonik Degussa P25	Lámpara UV de Hg de baja presión 11 W, luz solar, NPX solución (2.6 × 10 ⁻⁴ M)	kapp 0.0063 min ⁻¹ a pH 6.5	Nabil Jallouli et al. (2016) [54]
	TiO ₂ por método sol gel	Simulador solar, 1 Lámpara 1 kW Xenón , 290 nm < λ < 400 nm	Degradación 0.0177 mM/min, 20% remoción de DQO, identificación subproductos por HPLC-MS	Méndez-Arriaga et al. (2008) [51]
	TiO ₂ /UV/solar	Luz artificial de 11 W, lámpara de mercurio de baja presión. λ =200–280 nm (max= 254 nm),	Remoción del 64% según DQO en 4 horas. Seguimiento de intermediarios por HPLC.	Jallouli et al. (2016) [54]
	TiO ₂ por método sol gel	Luz UV (UV, 254 nm), UV al vacío (VUV, 172 nm) y su combinación (UV/VUV, 254/185 nm) a pH = 7.0	Remoción del 60, 20 y 40 %, con luz UV, UVU, y combinación de las dos respectivamente	Devagi et al (2015) [55]
	TiO ₂ -P25 en películas de orto silicato	Luz visible (lámpara de 10.000 lux).	94% de degradación, con una cinética de primer orden, identificación de subproductos por espectrometría de masas	Zhang et al. (2015) [9]
	Nanofibras de TiO ₂	Lámpara Hg de baja presión, intensidad 2.7 E ⁻⁴ W/cm ² . λ =264 a 365 nm	Una cinética de pseudo primer orden con una constante de velocidad aparente de 0,0375 min ⁻¹ a valor R ² de 0,996.	A. Hu et al. (2012)[56]

Capítulo I. Antecedentes

<i>Ofloxacina</i>	TiO ₂ Aeroxide P25	Lámpara 9W UV-A (350 – 400 nm), I ₀ = 3.37×10 ⁶ Einstein s ⁻¹ .	Conversión > 80% a 250 min de reacción	Hapeshi et al. (2010)[57]
	TiO ₂ Aeroxide P25	Simulador solar Lámpara de xenón 1 kW, I ₀ = 272.3 W m ⁻² .	~45% conversión a pH = 8, 121 min	Michael et al (2010) [58]
	TiO ₂ inmovilizado sintetizado por el método sol-gel	Simulador de luz solar 290 – 800 nm, I ₀ = 765 W m ⁻² .	No se detectó degradación <5 min	Miranda-García et al (2010) [59].
	TiO ₂ fresco inmovilizado sintetizado por el método sol-gel	Colector parabólico compuesto, luz solar natural. I ₀ = 30 W m ⁻² .	Cinética de pseudo primer orden, con detección de intermediarios. k _{app} = 1.577 min ⁻¹	Miranda-García, et al (2011) [60].
	Nanotubos y películas de TiO ₂	Lámpara Hg a 15-W (λ = 254 nm)	[40 mg/L], 100 % degradación a 35 min, 70 % de eficiencia de remoción de COD.	Ruizhen et al. (2014)[61].
	Heteroestructuras de Bi ₂ O ₃ /TiO ₂	Radiación luz solar natural a pH = 7.0	Se observó una degradación del 92.4%.	Swati et al. (2016) [62].
	TiO ₂ en suspensión	Lámpara de mercurio de 20 W (λ = 310 nm)	Cinética pseudo primer orden K _{app} = 2.78 min ⁻¹ .Determinación de intermediarios por HPLC.	Sturini et al. (2012) [63]
	Nanopartículas de TiO ₂ co-dopadas con Bi/Ni -	Irradiación solar natural	Eficiencia de degradación de 86% a pH 3, 6 h de radiación solar.	Bhatia et al. (2016) [64]
	TiO ₂ /UVA	Radiación UV Lámpara de luz negra de 15W λ = 350-400 nm (λ max = 370 nm)	Degradación en presencia de radicales superóxido e hidroxilo, así como moléculas donadoras de electrones Verificación de intermediarios por HPLC	Rodríguez et al. (2015) [65]
	TiO ₂ en suspension	Lámpara de baja presión de mercurio	Cinética de orden cero. pH=3 k _p = 6.6E ⁻³ , pH=7 K _{app} =8.8E ⁻³ , pH 9.9 K _{app} = 10.51 E ⁻³	Shourong et al. (1997) [66]

1.5 Métodos de síntesis

1.5.1 Proceso Sol-Gel

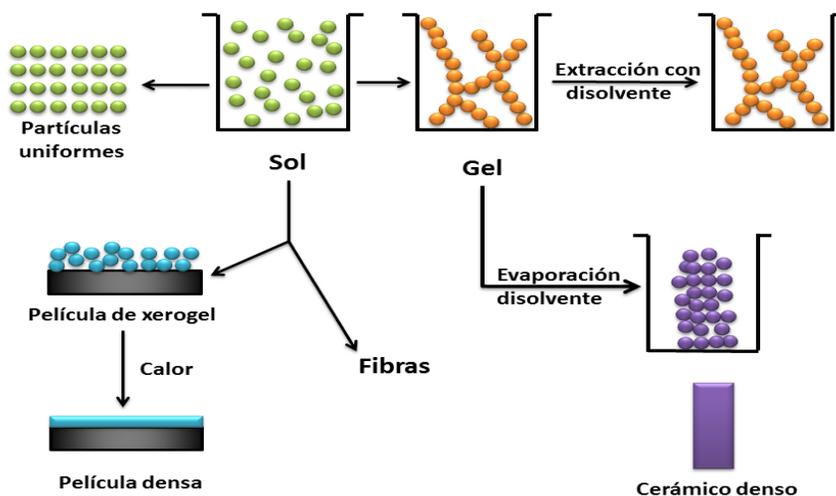


Figura 1.10. Ruta de síntesis y materiales obtenidos por el proceso Sol-Gel

Este proceso a temperaturas bajas permite controlar la porosidad del material, obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial. Los compuestos moleculares formados en la co-polimerización de precursores inorgánicos utilizados para la síntesis Sol-Gel, forman estructuras sólidas estables a temperaturas bajas de reacción con áreas inusualmente altas, con tamaños de partícula del orden de los nanómetros (nm). Poseen propiedades físicas y químicas adicionales que los hacen útiles como semiconductores y soportes para catalizadores.

En el proceso los precursores organometálicos (alcóxidos) se mezclan hasta formar una solución homogénea. El alcóxido precursor es hidrolizado por medio de la adición de agua, controlando al mismo tiempo el pH y la temperatura de reacción. La síntesis de xerogeles y aerogeles ocurre en dos etapas: la pre-gelación y la post-gelación. Durante la pre-gelación los alcóxidos y precursores metálicos se hidrolizan y condensan para formar un gel.

La hidrólisis ocurre al agregar agua al alcóxido, el cual se encuentra disuelto en algún alcohol u otro disolvente, generando así intermediarios oligoméricos del ácido correspondiente al alcóxido usado y otros oligómeros que se transforman en el gel, el cual conserva gran cantidad de agua en la estructura y una microestructura heterogénea cristalina que se encuentra encapsulada dentro del sólido amorfo inicial. En la condensación y polimerización, los alcóxidos (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH) formados durante la hidrólisis para producir metaloxanos (M-O-M). Durante este paso se determina la estructura primaria y las propiedades del gel.

Estas reacciones ocurren de manera simultánea y no compiten entre sí. Mientras la hidrólisis y la polimerización ocurren, se forman partículas coloidales o micelas de 10 nm de diámetro. Conforme avanzan las reacciones las partículas continúan aumentando de tamaño hasta formarse el gel del óxido. Posteriormente el disolvente se elimina, ya sea por calentamiento en presencia de aire, para formar de un xerogel o en una autoclave bajo condiciones supercríticas, produciendo un aerogel (Figura 1.10) [67-68]. Entre las principales características de este proceso podemos enunciar: Control sobre la composición, purificación previa de los precursores, bajas temperaturas de procesamiento, coloide sólido en medio líquido, control sobre la cinética (temperatura y dilución), control sobre la nucleación y crecimiento de las partículas (forma, tamaño y distribución de tamaños finales).

1.5.2 Método de Coprecipitación- Hidrotermal

Este método consiste básicamente en precipitar al menos dos compuestos metálicos en solución acuosa, la cual contiene las sales generalmente nitratos de los respectivos cationes metálicos, estos se precipitan con una solución acuosa del reactivo precipitante a un determinado pH con el objetivo de lograr un precipitado conteniendo a todos los cationes en la misma estructura.

El valor del pH es un parámetro a controlar, ya que este valor puede permitir o no la precipitación homogénea de los cationes ya que cada catión posee un pH de precipitación específico. La etapa de envejecimiento (crecimiento de los cristales en la fase deseada), a una temperatura alta (mayor del punto de ebullición del agua) se lleva a cabo en el interior de una autoclave. Mediante este método las partículas obtenidas poseen un alto grado de cristalinidad, adicionalmente la pureza de la fase obtenida aumenta significativamente. La ruta de síntesis se describe en la Figura 1.11

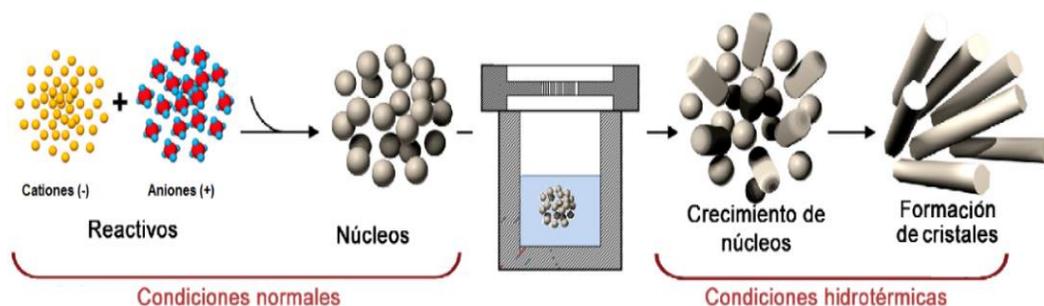


Figura 1.11. Ruta de síntesis método Hidrotermal

CAPÍTULO II

UAM-I

II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Planteamiento del problema de estudio

El TiO_2 es un material semiconductor muy utilizado en aplicaciones medioambientales, específicamente en la fotooxidación de compuestos orgánicos persistentes en ecosistemas acuáticos, considerando que este material es principalmente activo bajo irradiación UV, el problema central de nuestro estudio se enfocó en modificar las propiedades del TiO_2 de tal forma que se obtengan un material que pueda ser activo bajo luz visible. En este sentido es necesario dopar y acoplar el TiO_2 con especies químicas y materiales semiconductores que permitan modificar algunas de las características para mejorar el desempeño del TiO_2 bajo luz visible. Dentro de estas características se puede mencionar: favorecer la absorción de luz visible con valores de E_g menores, reducir la velocidad de recombinación del par fotogenerado electrón – hueco, aumentar la capacidad de generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y aumentar la estabilidad mecánica-estructural del material. Las características antes mencionado contribuirán a un mejor desempeño foto catalítico del TiO_2 en la degradación y reducción de contaminantes orgánicos.

2.2. Hipótesis

La modificación del TiO_2 con aniones nitrógeno y su posterior acoplamiento por separado con materiales semiconductores BiVO_4 e InVO_4 , podrían mejorar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor (TiO_2), modificando la banda de energía prohibida, aumentando el área superficial específica, mejorar la absorción de luz visible y optimizar la separación de portadores de carga fotogenerados electrón-hueco que permitan la fotooxidación y fotoreducción de contaminantes orgánicos emergentes convencionales.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo General

Estudiar el comportamiento fotocatalítico de TiO_2 dopado con nitrógeno (TiEN) y de materiales acoplados $\text{BiVO}_4/\text{TiEN}$ (TNB) e $\text{InVO}_4/\text{TiEN}$ (TNI) en reacciones de oxidación y reducción de compuestos orgánicos bajo luz visible.

2.3.2 Objetivos Específicos

- ✚ Obtener fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 dopado con nitrógeno (TiEN) y acoplarlos con diferentes cantidades de Vanadato de Bismuto (BiVO_4) y Vanadato de Indio (InVO_4).

- ✚ Estudiar la influencia de los parámetros de la síntesis en las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos, a través de una amplia caracterización por diversas técnicas de análisis.

- ✚ Analizar y determinar el efecto de dopaje con N de TiO_2 (TiEN) y su acoplamiento con BiVO_4 (TNB) e InVO_4 (TNI) en las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y ópticas de los fotocatalizadores.

- ✚ Estudiar el efecto del contenido de vanadatos (BiVO_4 e InVO_4) en el comportamiento fotocatalítico de los materiales TNB y TNI mediante reacciones de oxidación y reducción de contaminantes orgánicos en disolución acuosa bajo irradiación de luz visible.

CAPÍTULO III

UAM-I

III. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen reactivos, materiales y metodologías de síntesis, utilizadas para la elaboración de los materiales. También se hace una descripción de las técnicas y los instrumentos utilizados para la caracterización físico-químico aplicado para el estudio de los materiales. Los fundamentos teóricos de cada técnica experimental se describen en el apéndice A. Finalmente se detalla el seguimiento realizado a la evaluación fotocatalítica durante el tratamiento de los contaminantes orgánicos en fase acuosa.

3.1 Materiales

Todos los reactivos y productos químicos utilizados en la síntesis de los materiales son de calidad analítica (Tabla 3.1). El TiO₂ Evonik-Degussa P25, como se obtuvo del proveedor, agua desionizada Millipore.

Tabla 3.1. Reactivos empleados en la síntesis los materiales y en las pruebas fotocatalicas.

<i>Reactivo</i>	<i>Proveedor</i>	<i>Pureza</i>
n-butóxido de titanio IV Ti(C ₁₆ H ₄₀ O ₄ Ti)	Sigma-Aldrich	97%
Metavanadato de amonio (NH ₄ VO ₃)	Sigma-Aldrich	99%
Nitrato de bismuto (Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O)	Sigma-Aldrich	98%
Nitrato de Indio (InCl ₃)	Sigma-Aldrich	----
Etilendiamina (C ₂ H ₈ N ₂)	Sigma-Aldrich	99%
n- butanol (C ₄ H ₁₀ O)	Meyer	99%
Etanol (C ₂ H ₆ O)	Meyer	96%
Ácido nítrico (HNO ₃)	J.T. Baker	70%
Hidróxido de amonio (NH ₄ OH)	J.T. Baker	30%
Sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃)	J.T. Baker	----
Naproxeno sódico (Na ₂ C ₁₄ H ₁₄ O ₃)	Sigma-Aldrich	98%
Ofloxacina (C ₁₈ H ₂₀ N ₃ FO ₄)	Sigma-Aldrich	98%

3.2 Síntesis de materiales

3.2.1 Síntesis de dióxido de titanio – etilendiamina. (TiEN)

En un matraz de tres bocas se adicionó n-butóxido de titanio, alcohol butílico y gotas de ácido nítrico, la solución se agito por 5 h a 70 °C, posteriormente se adiciono una solución de etanol + agua desionizada + etilendiamina, dando paso al proceso de condensación e hidrólisis. La relación molar de butóxido de titanio: agua: alcohol butílico empleada en la síntesis fue 1:12:30. La solución se dejó añejar en agitación constante por 48 horas a una temperatura de 90 °C. El material resultante es filtrado, secado (70°C), molido y finalmente calcinado a 450°C y 500°C. Los materiales se denominaron TiEN*4.5 y TiEN*5, donde Ti, EN y *4,*5 se refiere a TiO₂, etilendiamina y la temperatura de calcinación 400 y 500 °C respectivamente.

3.2.2 Síntesis de Vanadato de Bismuto (BiVO₄) y Vanadato de Indio (InVO₄)

Una primera solución de nitrato de bismuto en 25 ml de ácido nítrico (2M) se goteo en una segunda solución de metavanadato de amonio en 25 ml de ácido nítrico (2M) lentamente, se ajusta el pH a 8 utilizando hidróxido de amonio (2M), hasta formación de un sólido amarillo. La solución final se llevó a un reactor Parr por 12 h. El material es filtrado, secado (70 °C) y molido. El procedimiento para la síntesis de vanadato de indio es similar, se cambia nitrato de bismuto por nitrato de indio como precursor, se ajusta el pH a 4 con ácido nítrico 2M.

3.2.3. Síntesis de vanadato de Bismuto 1% acoplado a dióxido de titanio (TNB-1)

En matraz de tres bocas se adicionó n-butóxido de titanio, alcohol butílico y gotas de HNO₃, la mezcla se agita durante 5 h a 70°C. La hidrolisis de la solución precursora se realizó adicionando agua y etilendiamina hasta formación del gel. Posteriormente se adicionó BiVO₄ al 1% y para asegurar un mayor homogenización la mezcla es sometida a sonicatedo por 1 hora, dejándose en añejamiento por 48 horas a 90 °C. El material resultante es filtrado, secado (70 °C) y molido. Posteriormente es calcinado a una rampa de calentamiento de 0.5 °C/min, hasta 500 °C en atmosfera de aire.

Se prepararon materiales con distinto contenido de BiVO₄, concretamente al 1, 3 y 5% en peso. El procedimiento para acoplar InVO₄ con TiEN es similar solo se utiliza InVO₄ en lugar de BiVO₄. Los materiales se denominaron TNB (1, 3 y 5) y TNI (1, 3 y 5), donde T se refiere a TiO₂, N a nitrógeno, B a BiVO₄, I a InVO₄ y 1, 3 y 5 a las cantidades de BiVO₄ e InVO₄.

3.3 Caracterización de los materiales

3.3.1. *Análisis Térmico (ATG y CDB)*

Los análisis térmicos se determinaron con muestras secas a 70 °C, haciendo uso de un programa de temperatura controlada con una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min. El equipo utilizado fue un instrumento Perkin Elmer modelo Diamond TG/DTA, operado en atmósfera estática de aire, en un intervalo de 20 °C hasta 800 °C.

3.3.2. *Fisisorción de nitrógeno (Área BET)*

Las muestras fueron desgasificadas a 200 °C durante 8 horas previo al análisis. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron obtenidos a -196 °C (77 K) en un instrumento de la marca Quantachrome Autosorb 3B. El cálculo del área superficial específica se realizó mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), para el análisis del diámetro promedio de poro se aplicó el método desarrollado por Barrett-Joyner-Halenda (BJH), utilizando la rama de desorción de la isoterma.

3.3.3. *Difracción de rayos x (DRX)*

Los espectros de difracción de rayos X, se realizaron en un equipo Bruker D2 Phaser, utilizando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha = 1.5405 \text{ nm}$. La velocidad de escaneo fue de 0.02°/s en el rango 2θ desde 10° a 70°.

3.3.4. *Microscopía electrónica de barrido (MEB –EDS)*

Los estudios de microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología, el tamaño de los aglomerados y las partículas se realizó en un microscopio HRSEM JEOL 7600F. El equipo cuenta con analizador elemental (EDS), en modo puntual lineal y mapeo, que permite obtener la composición química elemental de los materiales.

3.3.5. *Microscopía electrónica de transmisión (MET)*

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los semiconductores propios de este estudio se realizaron haciendo uso de un equipo marca JEOL JEM 2000FX con iluminación a 200 KV para evitar la destrucción del material.

3.3.6. Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis (ERD)

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras en polvo se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-vis equipado con una esfera de integración y BaSO₄ como referencia, en un intervalo de 200-800 nm. El valor de energía de banda prohibida se calculó teniendo en cuenta las transiciones indirectas permitidas del semiconductor TiO₂ graficando la función modificada de Kubelka-Munk $(F(R) * hv)^{1/2}$ en función de la energía del fotón hv .

3.3.7 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un equipo con módulo ATR, marca Perkin Elmer, en un intervalo de 4000 a 350 cm⁻¹ a una resolución de 7 cm⁻¹.

3.3.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron en un equipo VG Scientific ESCALAB 250 equipado con un analizador de electrones hemisférico y con fuente de rayos X Al K_α ($hv = 1486.6 eV$). La posición de los picos de energía se calibro usando la energía de enlace del pico del carbono 1s a 284.50 eV.

3.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica

3.4.1 Carbono orgánico total (COT)

El grado de mineralización del contaminante durante el proceso fotocatalítico se cuantifico mediante el análisis del carbono orgánico total en un equipo Shimadzu TOCV CSH con detector de infrarrojo no dispersivo.

3.4.2 Espectroscopía electrónica de fluorescencia

Esta técnica es utilizada para determinar la formación de radicales hidroxilo, en la interfaz de la foto-iluminación semiconductor/agua. Para el procedimiento se utilizó la reacción de hidroxilación del ácido tereftálico, el cual reacciona con radicales hidroxilo (*OH) para producir ácido 2-hidroxitereftálico, un compuesto altamente fluorescente. El método se basa en el seguimiento de la señal a 425 nm del ácido 2-hidroxitereftálico, la intensidad fluorescente del ácido es proporcional a la cantidad de radicales *OH generados en la superficie del fotocatalizador. Los

espectros de fluorescencia para los materiales fueron realizados en un espectrómetro de fluorescencia Mate FS-2 de la marca Scinco Lab.

3.4.3 Fotooxidación de Ofloxacin y Naproxeno sódico

La actividad fotocatalítica de los materiales TIEN y TNB, se evaluó en la degradación en disolución acuosa de dos fármacos Naproxeno sódico (NPX) y Ofloxacin (OFX).

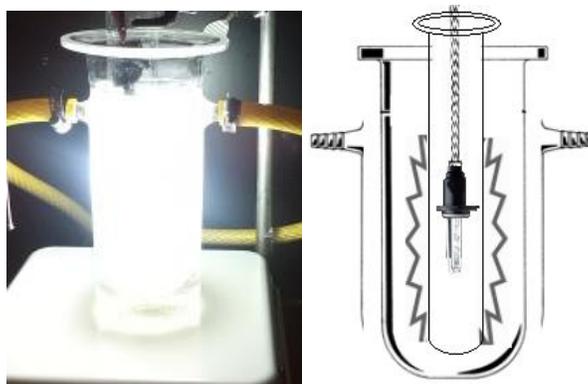


Figura 3.1. Sistema de reacción fotocatalítica

La evaluación de los materiales, se llevó a cabo en un reactor de vidrio Pírex con sistema de enfriamiento. Una prueba típica se describe a continuación; se adicionan 200 ml de solución (20ppm NPX u OFX) y 50 mg del semiconductor en forma de polvo fino. El sistema se mantuvo en agitación a 700 rpm manteniendo un flujo de oxígeno a 1L/min. La suspensión se dejó en la oscuridad durante 1 h para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción del fotocatalizador. Posteriormente el sistema fue irradiado con una lámpara UV-visible de Xenón ($\lambda = 380\text{nm}-700\text{nm}$, 35 W) colocada en un tubo de vidrio sumergido en la solución como se observa en la *Figura 3.1*.

El grado de fotodegradación de los contaminantes durante la reacción fue cuantificada analizando muestras tomadas cada 30 min en un tiempo de reacción total de 240 min, utilizado un espectrofotómetro de absorción UV-vis Varian-Cary 100, siguiendo la desaparición de la banda de absorción típica de cada contaminante (Naproxeno a 262 nm y Ofloxacin a 287nm). El grado de mineralización de la reacción se determinó mediante la prueba de carbono orgánico no purgable (COT-NP).

3.4.4 Fotoreducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol

Las reacciones de reducción del sistema TNI, se realizaron en un reactor de vidrio Pírex, en el que se adicionaron 200 ml de 4-Nitrofenol a una concentración de 15 ppm con 250 mg de sulfito de sodio como agente de sacrificio y 50 mg del semiconductor en forma de polvo. El sistema se mantuvo en agitación a 700 rpm sin flujo de oxígeno. La suspensión se dejó en la oscuridad durante 1 h para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente el sistema fue irradiado con una lámpara UV-visible de Xenón ($\lambda=380\text{nm}-700\text{nm}$, 35 W), dentro de un tubo de vidrio sumergido en la solución. La reducción del contaminante fue seguida analizando las muestras cada 15 min durante 90 min de reacción, haciendo uso de un espectrofotómetro de absorción UV-vis Varian-Cary 100 siguiendo la banda de absorción a 400 nm característica de la especie intermediaria 4-nitrofenolato (4-NFato) generada por las condiciones alcalinas debidas a la presencia del Na_2SO_3 .

Capítulo IV.

Resultados y discusión

4.1 Semiconductores de Oxido de Titanio modificados con etilendiamina (TiEN) en la degradación de NPX

CAPITULO IV

UAM-I

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Semiconductores de Oxido de Titanio modificados con etilendiamina (TiEN)

4.1.1 Caracterización material TIEN

➤ Análisis Térmico

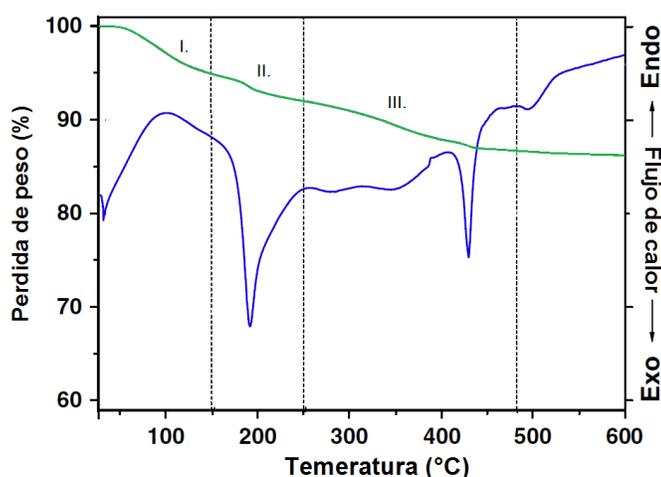


Figura 4.1. Termogramas ATG y CDB del material TIEN

Los termogramas del análisis termo-gravimétrico (línea verde) y calorimetría diferencial de barrido (línea azul) del material TiEN seco se presentan en la figura 4.1. La pérdida de peso en el termograma (línea azul) presenta tres etapas. La etapa I entre los 20–150 °C, presenta una pérdida del 5% del peso, que corresponde a la eliminación de alcohol y/o agua adsorbida en la superficie, esta pérdida se relaciona con el pico endotérmico a 92°C (línea purpura) . La etapa II entre 150-250 °C, muestra una pérdida de peso del 2%, que se asocia a la eliminación de sustancias orgánicas del xerogel. La etapa III entre 250-480°C presenta una pérdida de peso del 6%, acompañada de un pico exotérmico a 430°C, procesos asociados a la eliminación y descomposición de la etilendiamina (EN) [69,70]. Finalmente se presenta un pico exotérmico a 500° C relacionado con la cristalización del TiO₂ anatasa [71].

➤ *Difracción de rayos x (DRX)*

La Figura 4.2 muestra los difractogramas de los sólidos P25*5, Ti*5, TiEN*4.5 y TiEN*5. El material P25*5 en la Figura 4.2a presenta picos en $2\theta = 25.4^\circ, 37.9^\circ, 48.1^\circ, 54.5^\circ, 62.8^\circ, 75.2^\circ$ característicos de la fase anatasa JCPDS 84-1286 y en $2\theta = 25.7^\circ$ de la fase rutilo JCPDS 21-1276, de acuerdo con lo reportado en la literatura [72]. En los materiales Ti*5 y TiEN calcinados a 450°C y 500°C se detectó con claridad la formación preferencial de la fase cristalina anatasa, para estos materiales no se observa la presencia de la fase rutilo. En el difractograma es evidente que la intensidad de los picos es mayor en los materiales dopados, siendo proporcional con el aumento de la temperatura, lo que sugiere que la etilendiamina estabiliza y favorece la fase anatasa.

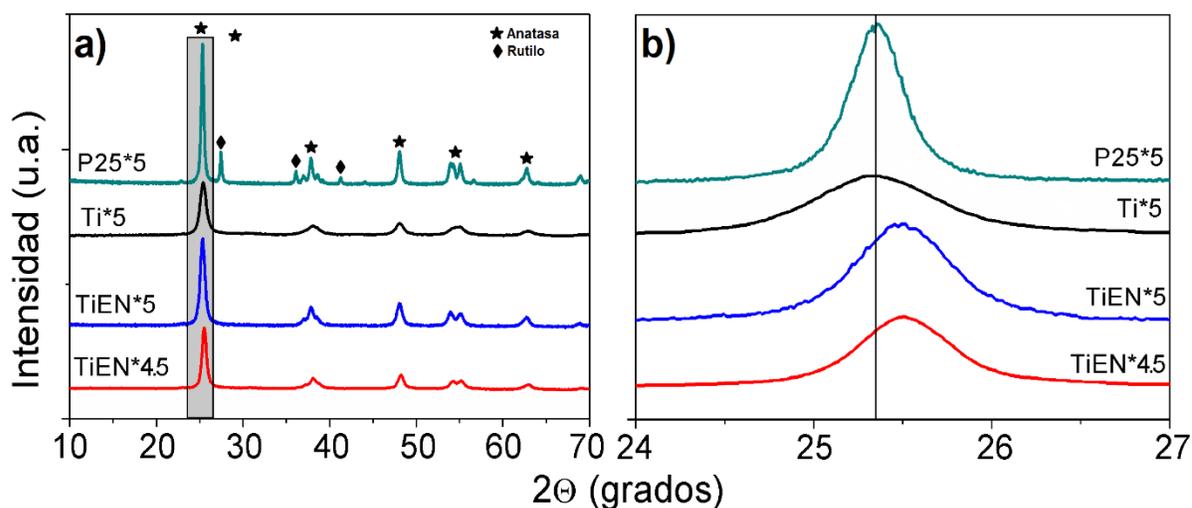


Figura 4.2. a) Patrones de difracción de rayos X de todos los materiales a diferentes temperaturas de calcinación b) Ampliación del plano (101) de mayor intensidad

La incorporación del anión N en la red cristalina de TiO_2 se evidencia mediante la distorsión en los parámetros de la misma, provocando un corrimiento hacia ángulos 2θ mayores en las señales de difracción del pico asociado al plano cristalino (101) de los materiales TiEN*5 y TiEN*4.5 mostrados en la Figura 4.2b. Adicionalmente como se observa en la Tabla 4.1, los valores asociados a los parámetros de red a y b no se modifican y el parámetro c de los materiales TiEN*5 y TiEN*4.5 aumenta respecto al material Ti*5. Este aumento está relacionado con la inclusión de

los aniones nitrógeno que presentan un mayor tamaño comparado al tamaño del oxígeno sustituido en la red cristalina del TiO₂ [73].

Tabla 4.1. Parámetros estructurales de las muestras P25*5, Ti*5, TiEN*4.5 y TiEN*5

<i>Material</i>	<i>2θ(grados)</i>	<i>d_{hkl}</i>	<i>Parámetros de red (Å)</i>	<i>Tamaño de cristalito (nm)</i>
P-25*5	25.40	3.50	a=b=3.770, c=9.510	26
Ti*5	25.40	3.51	a=b=3.771, c=9.513	9.1
TiEN*4.5	25.51	3.51	a=b=3.772, c=9.821	11.3
TiEN*5	25.51	3.51	a=b=3.771, c=9.843	11.7

La mayor cristalinidad en los materiales TiO₂ está asociada a la disminución del ancho medio del pico y al aumento en la señal de difracción en $2\theta = 25.4^\circ$. La amplitud del pico asociado al índice de anatasa (101) se relaciona con el tamaño de cristalito, el cual fue calculado haciendo uso de la ecuación de Scherrer. Los tamaños de cristalito calculados para los materiales se muestran en la Tabla 4.1.

El dopaje con nitrógeno mediante el uso de etilendiamina inhibe la transformación anatasa-rutilo a 500 °C y aumenta la cristalización en los materiales TiEN. Así mismo, el aumento de la temperatura de calcinación en los materiales dopados con nitrógeno TiEN*4.5 y TiEN*5 favorece la obtención de cristales de mayor tamaño.

➤ Fisisorción de nitrógeno

La Figura 4.3 ilustra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados. El material Ti*5 (Figura 4.3.a) presenta isotermas tipo IV características de sólidos mesoporosos (2-50 nm), de acuerdo con la clasificación IUPAC. La formación de una estructura mesoporosa en TiO₂ se atribuye a la presencia de espacios intercristalinos debido a la agregación de los cristales primarios durante la etapa de calcinación, que conforman las partículas secundarias morfológicas de mayor tamaño.

El bucle de histéresis de las isotermas se asocia a la condensación capilar que ocurre en los mesoporos que se llenan a P/P₀ elevadas. El ciclo de histéresis del material Ti*5 es tipo H2, característico de materiales mesoporosos que presentan una meseta a presiones relativas altas, asociada a una rama de desorción con pendiente más pronunciada que la de adsorción y constituida de

poros con cuellos estrechos y cuerpos muy anchos, denominados comúnmente como poros con forma de “cuello de botella” [74].

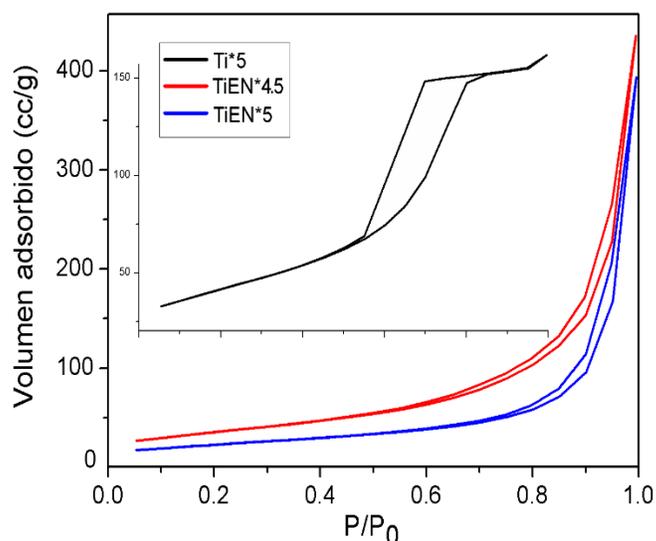


Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las isotermas de las muestras TIEN*4.5 y TIEN*5 presentan mayor similitud a tipo II, sin embargo se asocian a tipo IV, presentando un incremento gradual en el volumen adsorbido de nitrógeno a valores de alta presión relativa P/P_0 , que indica la presencia de una pequeña cantidad de mesoporos y posiblemente macroporos. Isotermas similares se han observado previamente en varios materiales de TiO₂ sintetizados con plantillas orgánicas [75]. Un ciclo de histéresis de tipo H3 puede observarse, indicando que estos materiales comprenden agregados (conjuntos sueltos) de partículas similares a placas que forman poros estrechos. La distribución de tamaño promedio de poro se muestra en la Figura 4.3.b. Las propiedades texturales de las muestras se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Propiedades texturales y energía de banda prohibida de todos los materiales

Material	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Energía de banda prohibida (eV)
P-25*5	56	48.2	3.20
Ti*5	108	50.8	3.18
TIEN*4.5	91	--	3.0
TIEN*5	82	--	2.9

El tamaño de poro para los materiales no dopados, se determinó a partir de la rama de desorción de las isothermas haciendo uso del método BJH. Los valores calculados corresponden a 50 nm y 48 nm para Ti*5 y P25*5, respectivamente, tamaños asociados con presencia de mesoporos.

Los resultados presentados en la Tabla 4.2 indican que la modificación del TiO₂ con etilendiamina produce un aumento del área superficial específica para TiEN*4.5 (91 m²/g) y TiEN*5 (82 m²/g), comparados con los catalizador P25*5 (56 m²/g). El material Ti*5 (108 m²/g), presenta la mayor área superficial específica, asociada a un menor tamaño de cristalito como se observa en la Tabla 4.1.

➤ Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

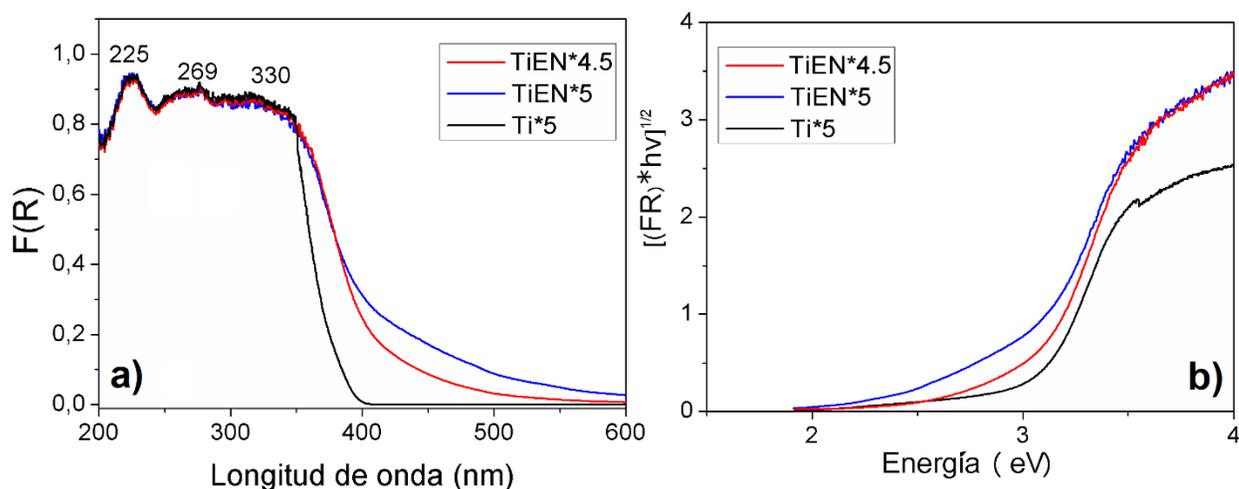


Figura 4.4. a) Espectros UV-Vis de reflectancia difusa y b) Espectros Kubelka-Munk modificado para el cálculo de la E_g de los materiales.

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los materiales Ti*5 puro, TiEN*4.5 y TiEN*5 se ilustran en la Figura 4.4. En todos los materiales se presenta la formación de dos hombros en la región comprendida entre 200 y 300 nm, relacionados con la transferencia de electrones desde el oxígeno a un orbital vacío de la red en Ti⁴⁺ [76]. Como se observa, el material Ti*5 presenta una banda de absorción en el rango de 300 a 400 nm, asociada a la transferencia de carga desde la banda de valencia formada por los orbitales 2p del ion oxígeno (O²⁻) a la banda de conducción formada por orbitales 3d t_{2g} del catión Ti⁴⁺ (O_{2p}→Ti_{3d}) de acuerdo a la estructura de bandas de energía del TiO₂ [77].

Las muestras TiEN*4.5 y TiEN*5, presentan una absorción en la región visible entre 400 y 500 nm, superior al material de referencia Ti*5, el aumento en la absorción está relacionada con la presencia de especies nitrógeno en los sólidos y a la coloración amarillo claro de las muestras. El desplazamiento hacia el rojo que se presenta en los materiales dopados con N, se atribuye a la reducción de la energía de banda prohibida (E_g). La E_g de los materiales semiconductores está estrechamente relacionada con las longitudes de onda de absorción y disminuye a medida que la longitud de onda aumenta.

La gráfica entre $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ y energía para los fotocatalizadores Ti*5, TiEN*4.5 y TiEN*5 se muestran en la Figura 4.4.b. Las E_g para las muestras dopadas con nitrógeno TiEN*4.5 y TiEN*5 se calcularon en 3.01 y 2.91 eV, menores al valor estimado para Ti*5 puro de 3.18 eV. Los valores calculados de E_g sugieren la capacidad de las muestras TiEN*4.5 y TiEN*5 para absorción de luz visible. El desplazamiento en la absorción hacia la región visible del espectro de los sólidos dopados puede explicarse con la generación de un nuevo orbital rico en electrones, entre la banda de valencia del orbital O 2p y la banda de conducción del orbital Ti 3d, relacionado con la introducción de nitrógeno en la red del TiO₂. El orbital N 2p en los materiales TiEN*4.5 y TiEN*5, actúa como un escalón para los electrones en el orbital O 2p reduciendo la E_g [8,78].

➤ Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de infrarrojo del fotocatalizador TiO₂ y de los materiales dopados con nitrógeno calcinados a 500 °C se muestran en la Figura 4.5. En la región comprendida entre 500-800 cm⁻¹ se observan las bandas vibracionales de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti [79].

Se distingue una banda a 1650 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de los enlaces O-H [80]. A 3050 cm⁻¹ se evidencia una vibración asociada a agua adsorbida, así mismo, a 3400 cm⁻¹ una amplia banda asignada a grupos hidroxilo aislados y superficiales asociados a OH situados en la regiones más uniforme de la superficie; son observados en todos los espectros [79]. Siendo más evidente en los materiales dopados con nitrógeno.

Los picos de alrededor 1390, 1250 y 1080 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones del enlace N-Ti, indicando la presencia de las especies de nitrógeno quimisorbidos en la superficie de TiO₂.

La aparición del enlace N-Ti en las muestras TiEN sugiere que las especies de N se han incorporado en la red de TiO₂. Este hallazgo fue corroborado con el resultado de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

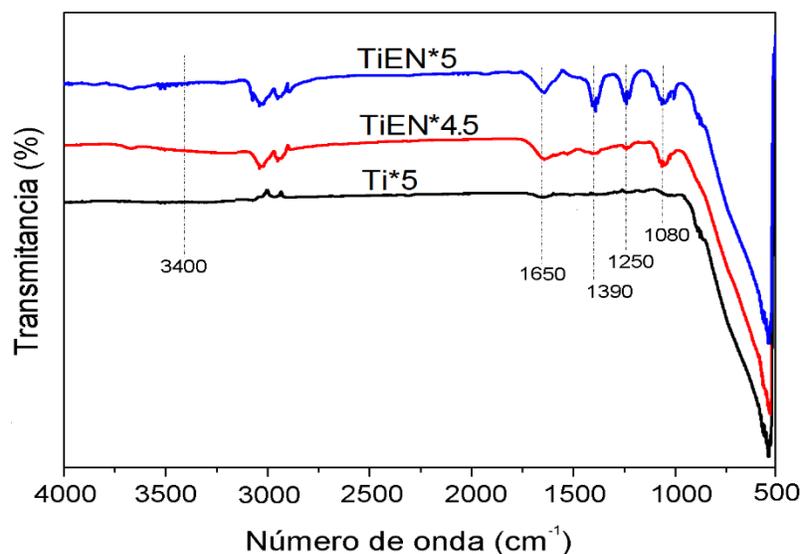


Figura 4.5. Espectros infrarrojos de todos los materiales calcinados a 500°C

➤ Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos x se realizaron al material de referencia y a la muestra con una mayor actividad fotocatalítica (TiEN*5). La Figura 4.6a representa las dos muestras estudiadas, en las cuales se observan la presencia de 3 elementos: titanio a 458.7 eV (Ti 2p), oxígeno a 529.71 eV (O 1s) y carbono a 285.7 eV (C 1s), la presencia de este último se atribuye a carbono superficial adventicio. En el espectro del material TiEN*5, adicionalmente se observa un pico ubicado a 402.01 eV, correspondiente a la energía del enlace de N 1s.

La Figura 4.6b-d, presenta los espectros de alta resolución de Ti 2p, O 1s y N 1s del material TiEN*5. En el espectro Ti 2p Figura 4.6b, alrededor de 459.7 eV y 462.5 eV se observan dos componentes relacionados a energías de enlace para Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2}, diferentes autores mencionan que estas señales son características de iones Ti⁴⁺ en la red de TiO₂ [8]. La Figura 4.6-c muestra el espectro de O 1s, con un pico a energía de enlace de 530.01 eV, asociado a los enlaces Ti-O-Ti en la red cristalina de TiO₂ [81]. El espectro de alta resolución de N 1s para TIEN*5, Figura 4.6d, ilustra la existencia de dos contribuciones, la primera a 406.7 eV, puede asignarse a especies de nitrógeno unidos a diversos sitios de oxígeno superficial (como las moléculas de NO) y el componente situado en 398.7 eV, es generalmente conocido como el átomo de N que sustituye a los átomos de oxígeno en la red cristalina de TiO₂ para formar el enlace N-Ti-N [78].

El enlace Ti-N-O no fue detectado por espectroscopia XPS, la ausencia de este enlace puede estar relacionada con la alta temperatura de calcinación de 500 °C [82].

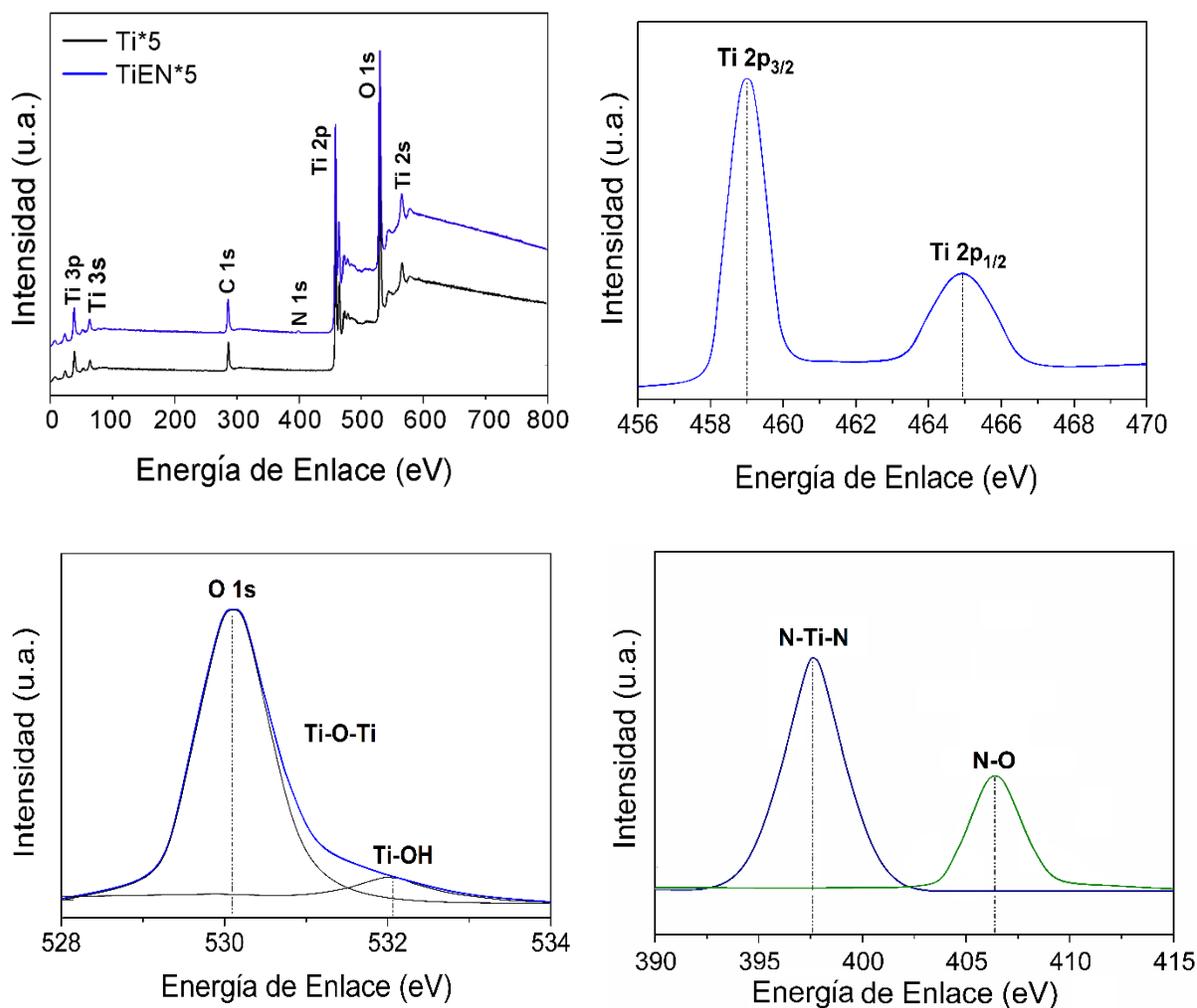


Figura 4.6. a) Espectros XPS de Ti*5 y TiEN*5. Espectros XPS de alta resolución: **b)** Ti 2p, **c)** O 1s y **d)** N 1s del fotocatalizador TiEN*5 calcinado a 500 °C

➤ Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de todos los materiales estudiados se presentan en la Figura 4.7. En TiO₂ no dopado se observan partículas esféricas, aglomeradas. En los materiales TiEN es evidente que existe un crecimiento de la partícula a medida que aumenta la temperatura de calcinación, además, la forma de la partícula en comparación a Ti*5 cambia,

mostrando una morfología tipo placas. Generalmente el número de coordinación de Ti es seis, durante la síntesis se esperaba que fuera rodeado por 3 moléculas de etilendiamina coordinadas completamente con el átomo central (Ti), sin embargo es posible suponer que uno o dos espacios en el complejo de titanio se combinaron mediante H₂O o ligados OH. Durante el tratamiento térmico el H₂O o los ligandos OH, hacen que la reacción ocurra rápidamente, causando eventualmente el crecimiento del cristal en forma alargada [8]. La excelente conectividad entre partículas podría mejorar la transferencia del electrón foto-inyectado en la red de TiO₂, ya que las partículas alargadas, en forma de placas, se conectan más fácilmente en comparación con las partículas esféricas [11,83].

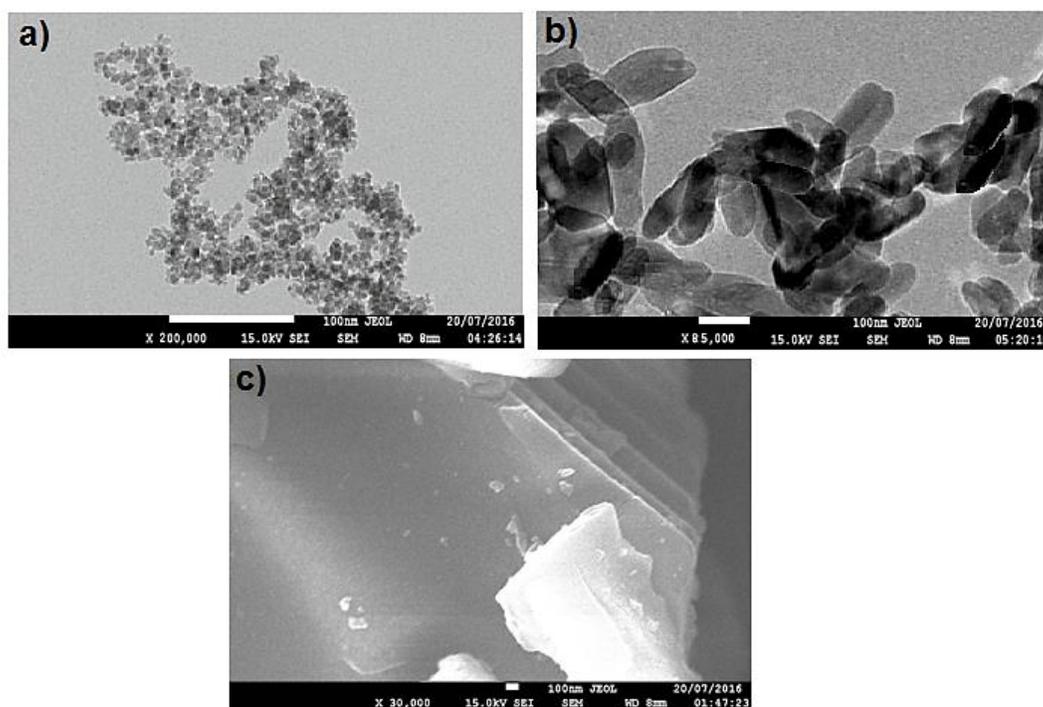


Figura 4.7. Microscopía electrónica de barrido para **a) Ti*5, b) TiEN*4.5, c) TiEN*5**

4.1.2. Actividad fotocatalítica.

➤ Determinación de la masa óptima del fotocatalizador.

En los procesos fotocatalíticos, la cantidad de catalizador debe ser estudiada y establecida previamente, ya que es un importante factor que controla la tasa de degradación. Una desfavorable dispersión de la luz y la reducción de la penetración en el seno de la solución con un exceso de carga de fotocatalizador, es muy frecuente al utilizarse una mayor concentración del sólido semiconductor en la Reacción. Por lo general, en cualquier aplicación fotocatalítica, la concentración óptima de catalizador debe ser determinada, con el fin de evitar el exceso y asegurar una eficiente absorción de fotones. Con esto en mente, se realizaron experimentos fotocatalíticos usando diferentes cantidades de los materiales (25 – 200mg en 200 ml de solución de NPX) con una concentración fija de NPX (20 mg/L) y un tiempo de irradiación de 120 min.

La Figura 4.8 presenta el porcentaje de degradación de NPX. La eficacia óptima se obtiene con una carga de 50 mg, una disminución en la eficiencia en la degradación se observó cuando la dosis del fotocatalizador se incrementó hasta 200 mg. Sobre la base de los resultados, la carga del catalizador se mantuvo en 50 mg en los experimentos de degradación para obtener el máximo rendimiento de las reacciones.

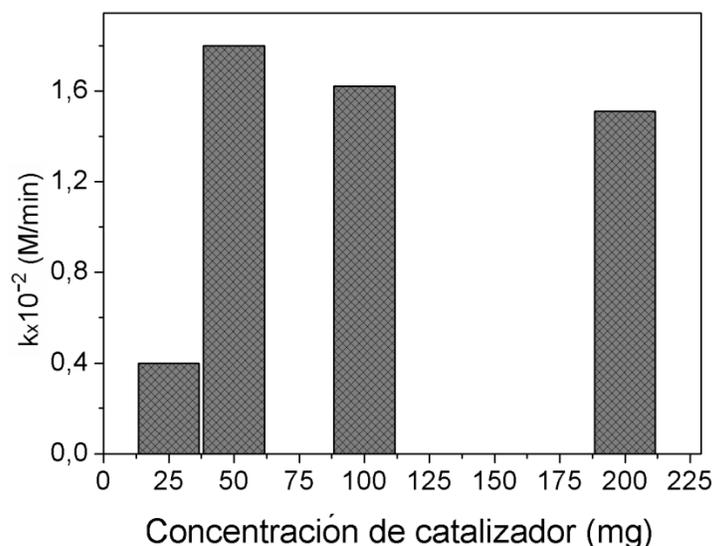


Figura 4.8. Masa óptima del semiconductor TiEN*5 para la degradación de NPX

➤ Efecto del pH de reacción

El pH de la solución de NPX, es un parámetro importante que debe estudiarse durante las reacciones fotocatalíticas, ya que influye en la adsorción de compuestos orgánicos en la superficie del fotocatalizador. La Figura 4.9 muestra las constantes aparentes de pseudo-primer orden (k_{app}) determinadas para la degradación de NPX por fotocátalisis (material TiEN*5) bajo diversos valores de pH. Se encontró que a pH 6.5 mejora la degradación de NPX durante las reacciones fotocatalíticas. El valor de la k_{app} se estimó a 0.6 min^{-2} en condiciones ácidas, mientras que a pH 6.5 es 4 veces superior, con una k_{app} de 2.4 min^{-2} y una eliminación del 94.6% de NPX. Bajo tales condiciones neutras, cercano del punto de carga cero reportado para el TiO_2 [84], el contaminante ($pK_a = 4.1$) está totalmente dissociada en agua, por lo tanto se presenta la mayor quimisorción entre las moléculas de NPX y la superficie de TiEN*5, explicando el mayor porcentaje de degradación. En base a lo anterior se establece un pH de 6.5 para todas las reacciones fotocatalíticas.

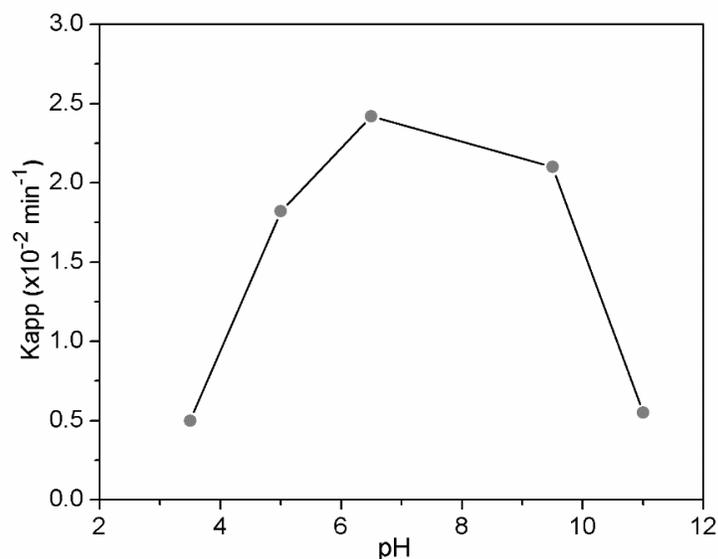


Figura 4.9. Influencia del pH inicial de la solución en la fotodegradación de NPX bajo luz visible

➤ Degradación de Naproxeno (NPX)

En este apartado se describe el estudio que se llevó a cabo referente a la degradación fotocatalítica de naproxeno (NPX), un agente antiinflamatorio muy utilizado a nivel mundial, del

cual se desconocen completamente los posibles efectos a la salud, a pesar de encontrarse presente en todos los efluentes del planeta. La elección de esta sustancia es justificada por su alta estabilidad y toxicidad en ambientes acuáticos.

El espectro UV de una solución acuosa de NPX a 20 ppm en gris y el espectro que simula la luz solar (ESLS) (lámpara de xenón) en negro, se observa en la Figura 4.10. La molécula de NPX presenta un espectro de bandas de absorción características con de longitudes de onda de 221, 262 y 330 nm [55]. Un pequeño solapamiento entre el ESLS y NPX desde 325 a 350 nm aproximadamente, no es suficiente para ocasionar transformaciones en el compuesto orgánico cuando el contaminante es expuesto exclusivamente bajo irradiación directa sin catalizador (fotólisis directa). A diferencia de la fotólisis directa, en la fotólisis indirecta las transformaciones son provocadas por fotosensibilizadores y especies oxidantes transitorias. Así como la fotólisis directa, la fotólisis indirecta también es considera como una importante ruta de degradación de compuestos orgánicos [85]. Sin embargo el objetivo central de este estudio es ampliar el conocimiento del proceso fotocatalítico de NPX con semiconductores modificados de TiO₂.

Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio de 200 ml, como el descrito en la sección experimental, la concentración inicial del compuesto estudiado es de 20 ppm, utilizando 50 mg de fotocatalizador para todos los experimentos. El estudio de fotodegradación de NPX se siguió por espectroscopia UV-Vis aplicando la ley de Beer-Lambert.

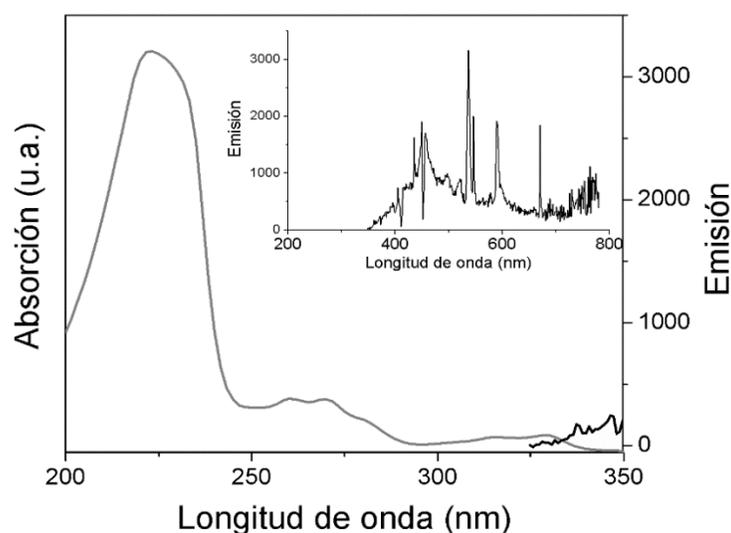


Figura 4.10. Espectros de absorción UV (200-400nm) de NPX y espectro que simula la luz solar

Los espectros de absorción UV de la reacción a diferentes intervalos de tiempo empleando el material TiEN*5 son mostrados en la Figura 4.11-a, después de 1h podemos observar que todos los materiales presentaron una capacidad de adsorción mínima, por otro lado, la prueba de fotooxidación bajo luz visible sin la adición de fotocatalizador presentó una degradación inferior al 5 % de NPX durante 4h de reacción, por lo que la contribución de ambos fenómenos adsorción-fotooxidación en la degradación del contaminante son bajos, si los comparamos con la fotocatálisis en presencia de los materiales fotocatalíticos.

Después de la exposición a la luz, la intensidad de las señales propias del contaminante disminuye significativamente a medida que transcurre la reacción. De acuerdo a lo reportado en la literatura la mineralización de NPX genera diferentes intermediarios que provoca un ligero corrimiento en las bandas de absorción, evidentes en el espectro de la Figura 4.11-b. La señal a 230 nm corresponde al grupo aromático propio de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, mientras que la señal a 330 nm se asigna al grupo carboxilo [55], por sus dobles enlaces conjugados correlacionados con las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de menor energía, en la molécula de naproxeno.

Estas zonas a 230 y 300 nm son importantes para identificar cual es más susceptible al ataque de radicales hidroxilo generados durante la reacción y proponer un posible mecanismo de degradación.

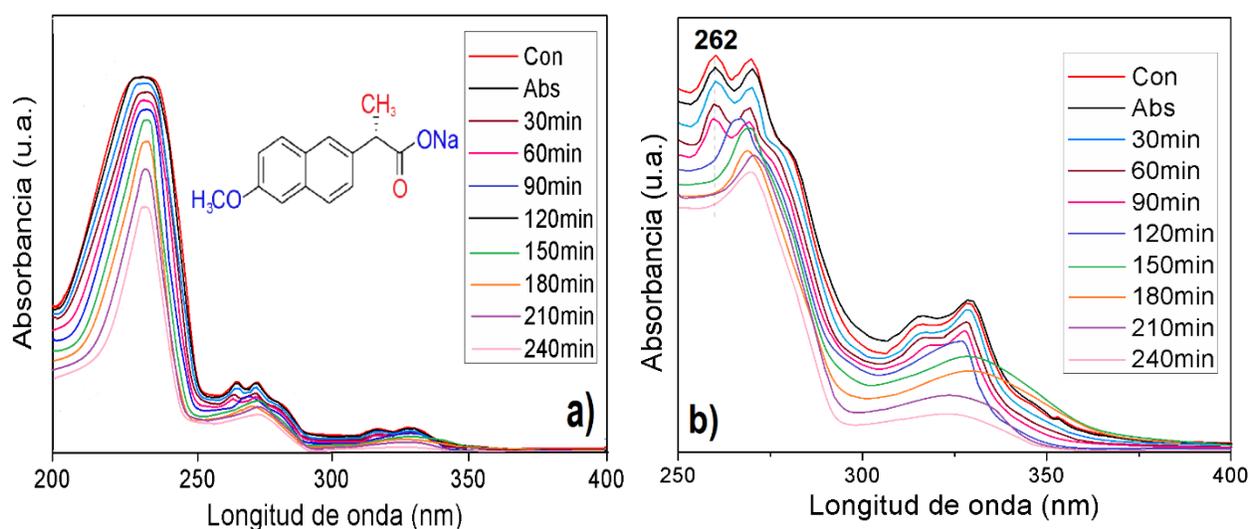


Figura 4.11 a) Espectro UV-Vis de NPX. **b)** Ampliación del espectro UV-Vis 250-400 nm, con el material TIEN*5

En luz visible, el desempeño fotocatalítico de los materiales de TiO₂ dopados con nitrógeno (TiEN*5, TiEN*4.5) es superior al material utilizado como referencia Ti*5. Las tasas de degradación de NPX después de 4h de reacción fueron 47, 44, 12.02 y 4.02 % para TiEN*5, TiEN*4.5, Ti*5 y la fotooxidación respectivamente, como se observa en la Figura 4.12a.

La actividad fotocatalítica de los materiales TiEN*5, TiEN*4.5 es 3 y 2 veces superior al sólido Ti*5 confirmando que el acoplamiento N-TiO₂ es una manera eficaz de preparar materiales a base de TiO₂ con fotoactividad en luz visible, este incremento atribuido al dopaje con nitrógeno, asociado a la disminución de la energía de banda prohibida de ambos materiales, ha sido ampliamente investigado. Es así como, Asahi et al. [86], propone el estrechamiento de la banda causado por la combinación de orbitales N 2p y O 2p. Kisch et al. [87], Gong et al. [88] atribuyen la actividad fotocatalítica en luz visible a la generación de una gran cantidad de estados superficiales que se encuentran localizados al borde de la banda de valencia.

La baja degradación del sólido Ti*5 puede asociarse principalmente a que el borde de absorción mostrado por el material se encuentra en la región UV del espectro electromagnético, lo que limita su actividad fotocatalítica [89,92].

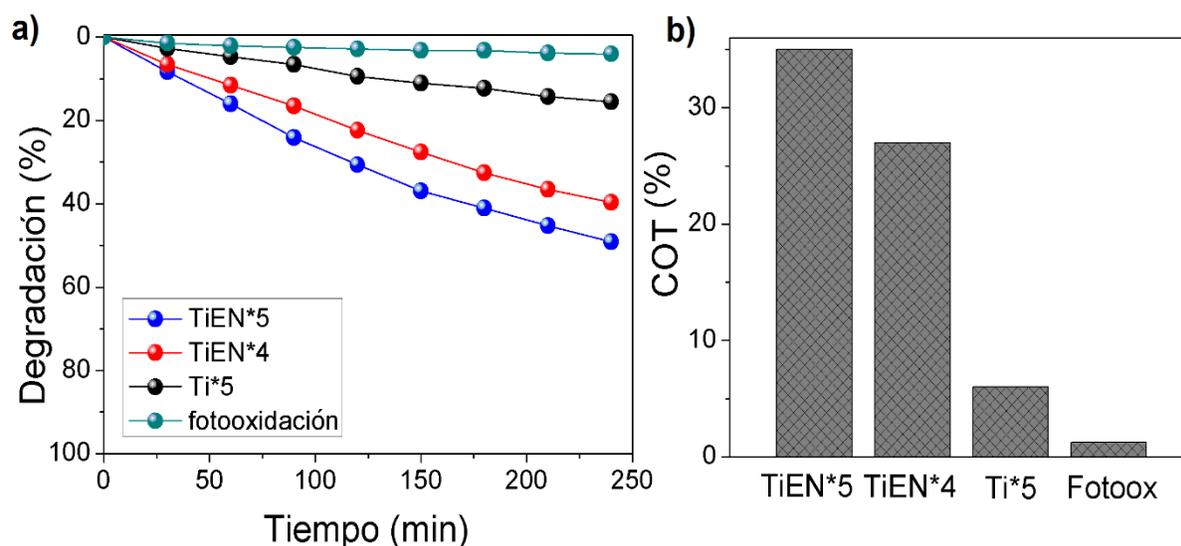


Figura 4.12. a) Degradación, b) COT en porcentaje a 4 horas de reacción con los semiconductores

La Figura 4.12b presenta el porcentaje de carbono orgánico total (COT) al término las 4h de reacción. Los valores son 35, 30, 6.02 y 1.5 % para los materiales TiEN*5, TiEN*4.5, Ti*5 y fotooxidación respectivamente. La mineralización sigue la misma tendencia que la degradación, sin

embargo los valores son menores lo cual está relacionado con intermediarios generados a lo largo de la reacción, los que contribuyen a la cuantificación final del COT.

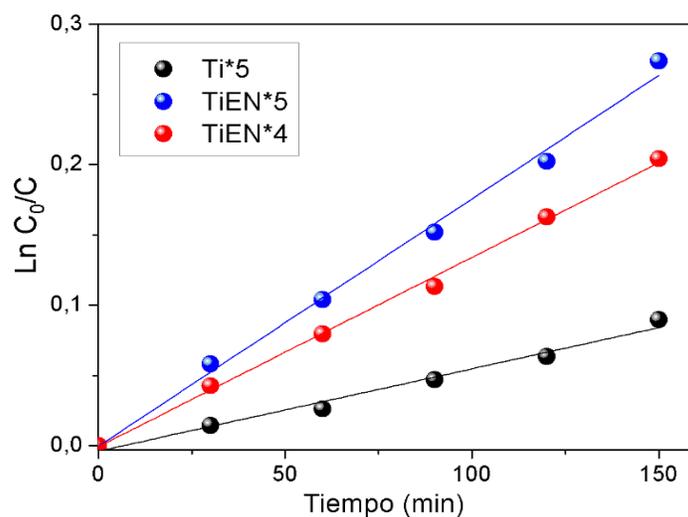


Figura 4.13. Cinética de pseudo-primer orden para la fotodegradación de NPX empleando todos los materiales estudiados.

Con la finalidad de un mejor entendimiento se estudió la cinética de la degradación fotocatalítica de NPX en fase acuosa. La relación lineal de las curvas de degradación fotocatalítica sugiere que las reacciones anteriores siguen el modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood [91]. Este modelo es el más utilizado en reacciones de catálisis heterogénea para la degradación de contaminantes orgánicos. En una reacción por lotes, la ecuación es:

$$dC/dt = kKC/1 + KC \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Dónde: C representa la concentración de las moléculas contaminantes presentes en la solución (mg/L), t es el tiempo de reacción, k y K representan las constantes de velocidad de reacción y de equilibrio para la adsorción de moléculas de NPX sobre la superficie del catalizador, respectivamente. Cuando la concentración de los reactivos es baja, la ecuación 4.1 puede simplificarse:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = k_{app} t \quad (\text{Ec.4.2})$$

Donde k_{app} es la constante de velocidad de primer orden aparente, esta se calcula usando la pendiente de la gráfica entre $[\ln(C/Co)]$ en función del tiempo de reacción (Figura 4.13). En la Tabla 4.4 se presenta la constante de velocidad aparente para cada muestra.

La constante cinética es un factor de proporcionalidad entre la rapidez de la reacción y la concentración de los reactivos, el valor absoluto de la constante será mayor cuando el catalizador presenta una mejor actividad fotocatalítica. Como se observa en la Tabla 4.4, la constante cinética (K_{app}) de mayor valor ($1.74E^{-03} \text{ min}^{-1}$) la presenta el material TiEN*5, seguido por el material TiEN*4.5 ($1.34 E^{-03} \text{ min}^{-1}$) y finalmente Ti*5 ($5.61 E^{-04} \text{ min}^{-1}$) con el valor más bajo, este comportamiento es el esperado ya que el último material presenta una baja absorción en el región visible del espectro. Los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) presentaron la misma tendencia que la constante cinética, los valores calculados fueron 6, 9 y 20 horas, para los materiales TiEN*5, TiEN*4.5 y Ti*5 respectivamente.

Tabla 4.4. Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de NPX.

Material	R^2	$k_{app} * 10^3 (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{h})$
Ti*5	0.98	0.56	20
TiEN*4.5	0.99	1.34	9
TiEN*5	0.99	1.74	6.6

➤ Mecanismo de degradación fotoasistida de NPX

Un mecanismo para la fotodegradación de NPX en solución acuosa con materiales TiEN, se propone sobre la base de teoría de bandas, tomando los orbitales O2p, N2p como la banda de valencia y Ti3d como la banda de conducción. La degradación fotocatalítica tiene lugar por la generación de especies reactivas $\cdot\text{OH}$ y $\text{O}_2\cdot^-$ en presencia de luz visible. La incorporación de nitrógeno en la red de TiO_2 , modifica la estructura de la banda electrónica, dando lugar a una nueva banda de sustitución (N2p), formada por encima de la banda de valencia (O2p), reduciendo la banda de energía prohibida del titanio. Así mismo es sabido que las vacancias de oxígeno en TiO_2 anatasa son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación Ti^{+3} por un número equivalente de átomos de titanio, estos iones Ti^{+3} , actúan como donadores de electrones conduciendo a otro intervalo intermedio que está energicamente por debajo de la banda de

conducción, que comprende el estado 3d de iones Ti^{4+} . Este proceso se detalla en la Figura 4.14. Diversos autores han reportado que cuando los electrones son transferidos de la banda de conducción a los estados Ti^{3+} (llenos), se genera una resonancia que es detectada por EPR [82, 92,93].

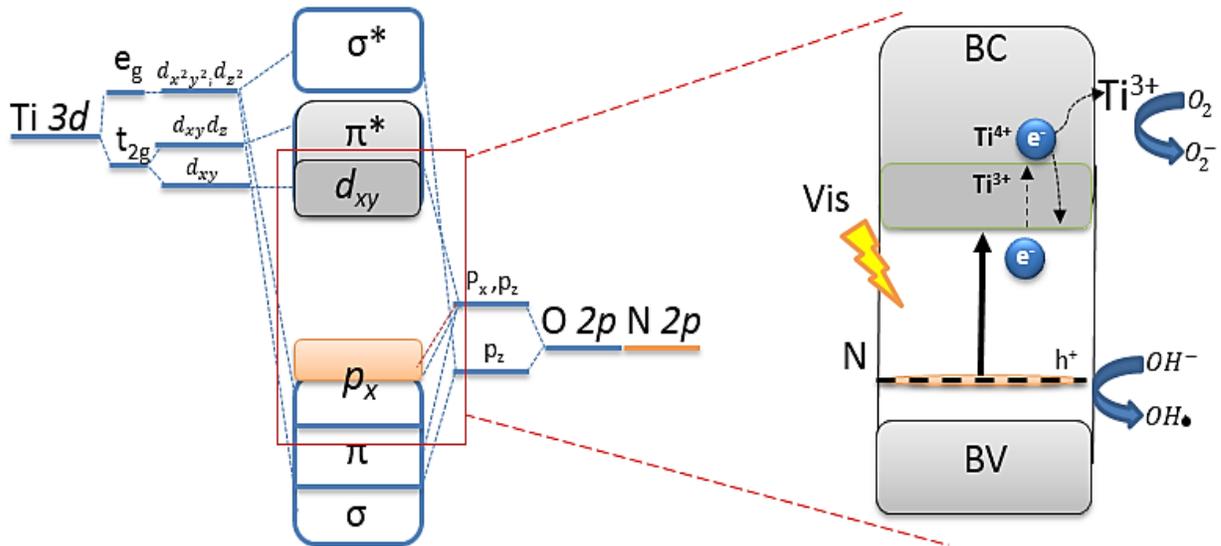
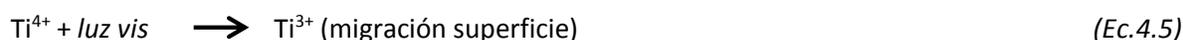


Figura 4.14. Esquema de la banda de energía prohibida para N-TiO₂ (TIEN)

Por lo tanto se cree que tanto Ti^{3+} como las impurezas de nitrógeno actúan cooperativamente estrechando la banda de TiO₂ dopado, provocando como resultado que el material se active con luz visible. Las vacancias de oxígeno generadas en TiO₂ por el dopaje con nitrógeno también han sido detectadas por EPR [94-96].

La degradación de NPX mediante los materiales TIEN*5 procede a través de intermediarios superficiales de reducción de oxígeno y/o oxidación de agua descritas a continuación. Los electrones son primeramente excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. La absorción de fotones inicia la excitación electrónica con energía igual o mayor que la energía de banda prohibida del material, TIEN*5. Entonces se genera un par $e^- - h^+$ (ec 4.3) por efecto de la absorción de luz visible, lo que reduce las especies Ti^{4+} sobre la superficie del semiconductor (ec. 4.4 y 4.5), esto genera una fuerte reacción redox iniciada por los electrones fotogenerados. Los huecos h^+ pueden entonces migrar a la superficie

del TiEN*5 y reaccionar con H₂O e iones OH⁻ produciendo radicales [•]OH (ec. 4.6 y 4.7). Los e⁻ también pueden reaccionar con el oxígeno adsorbido presente en la superficie para producir radicales superóxido O₂^{-•} (ec. 4.8). Los superóxidos (O₂^{-•}) adicionalmente reacciona con el H⁺ adsorbido en la superficie para producir radicales peróxido ([•]OOH) (ec. 4.9), además de generar H₂O₂ (ec. 4.10) y radicales hidroxilo [•]OH (ec. 4.11). Los radicales hidroxilo y superóxido son especies altamente reactivas que mineralizan la mayoría de los contaminantes orgánicos a moléculas más simples (CO₂ y H₂O) (ec. 4.12).



➤ Reusó del semiconductor TiEN*5

La reutilización del catalizador en aplicaciones fotocatalíticas permite determinar la estabilidad y tiempo de vida del catalizador. El estudio de estos parámetros puede contribuir a la reducción del coste total del tratamiento de aguas, por lo que presenta gran importancia. La capacidad de reutilizar el fotocatalizador TiEN*5 se evaluó en la degradación de NPX. Con este fin, dos ciclos consecutivos se realizaron usando el mismo fotocatalizador pero con un solución fresca de contaminante.

Los experimentos se realizaron en pruebas consecutivas una vez que el catalizador se recupera por filtración y se coloca una nueva cantidad de solución de contaminante en el reactor. Es importante mencionar la ausencia de tratamientos posteriores como lavados o tratamientos térmicos para llevar a cabo la limpieza de sitios activos sobre la superficie del catalizador. La Figura 4.15 muestra la prueba de reúso del fotocatalizador TiEN*5. Se observa una degradación de 49% de la

concentración inicial de NPX (20 mg/L) durante el primer ciclo (240 minutos) y la actividad fotocatalítica se conserva durante los siguientes usos alcanzando una degradación de 47% después del segundo ciclo.

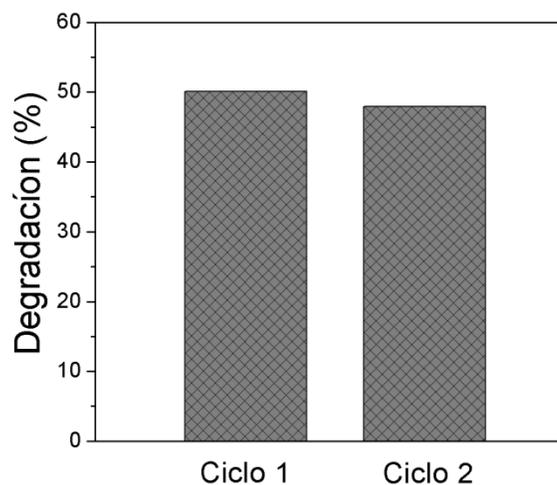


Figura 4.15. Prueba de reuso del fotocatalizador TiEN*5 en la degradación de NPX

La eficiencia en la actividad fotocatalítica que se observa durante la prueba de reuso indica que el catalizador TiEN*5 presenta buena estabilidad, sin agregación y conservando sus propiedades superficiales y de reactividad.

4.2 Semiconductores TiEN acoplados a BiVO₄ (TNB) en oxidación de NPX y OFX.

4.2 Semiconductores de TiEN-BiVO₄ (TNB)

4.2.1 Caracterización materiales TNB

➤ Análisis Térmico

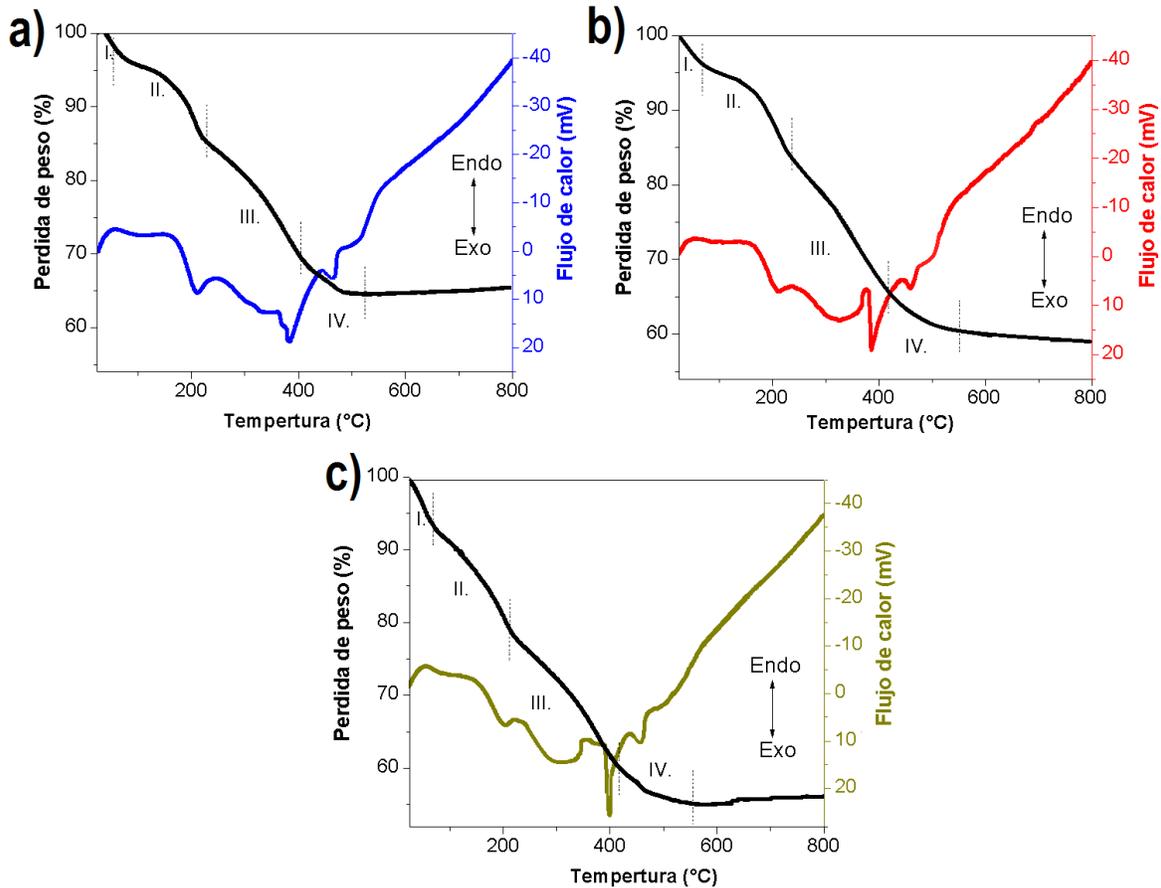


Figura 4.16. ATG y CDB de los fotocatalizadores **a)** TNB-1, **b)** TNB-3 **c)** TNB-5

Para estudiar el comportamiento térmico de los materiales se realizó el análisis termogravimétrico (ATG) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB) de los semiconductores TNB secos, en un rango de temperatura que va desde los 30°C a 800°C. Los termogramas son presentados en la Figura 4.16.a-c. Como se observa, el incremento de la temperatura se refleja en una pérdida de peso que se divide en 4 etapas, los valores de estas pérdidas son reportados en la Tabla 4.5. Las pérdidas de peso totales son 35%, 40% y 46% para TNB-1, TNB-3, TNB-5 respectivamente. La primera etapa en el semiconductor TNB-1 aparece de los 25 a 90°C con una pérdida de peso del 3%, asociado a un pico endotérmico a 60°C, referente a la eliminación de

alcohol y agua higroscópica del xerogel, una segunda etapa se da entre los 90° y 215°C con 12% en pérdida de peso, asociado a la eliminación de nitratos y sales de amonio que restaban de la síntesis; así mismo, se presenta un pico exotérmico a 215°C asociado a una transición cristalina generada por la formación de la fase tetragonal de BiVO₄, esta transición es reversible. Una tercera etapa en el intervalo de temperatura de 215° a 420°C, muestra una pérdida de peso de 17.5%, siendo la mayor pérdida generada durante el proceso, relacionada por la combustión de etilendiamina, asociada a un proceso exotérmico violento con un pico a 384°C. Varios autores coinciden en que la eliminación de los materiales orgánicos no se da en un solo paso [97], en este caso la etilendiamina inició su combustión desde aproximadamente los 250 °C, observándose picos anchos debido al aumento progresivo de la temperatura. El último segmento entre los 420° y 530 °C está asociado a una pérdida de 2.5% en peso, asignada a la oxidación de residuos de carbono provenientes de la síntesis a causa del compuesto orgánico y a la evaporación de agua químicamente adsorbida, la aparición de un pico exotérmico a 478 °C es atribuido a la cristalización en fase monoclinica del BiVO₄, así mismo, se observa a 500 °C en forma exotérmica la cristalización de TiO₂ amorfo en TiO₂ en fase anatasa.

Tabla 4.5. Etapas de pérdida de peso (%) de los materiales TNB

Material		Etapas								Total PP (%)
		I.		II.		III.		IV.		
		°C	PP (%)	°C	PP (%)	°C	PP (%)	°C	P.P (%)	
TB-1	T. I.	25	3	90	12	215	17.5	420	2.5	35
	T. F.	90		215		420		530		
TB-3	T. I.	25	2.5	90	12.5	220	18.5	425	6.5	40
	T. F.	90		220		420		550		
TB-5	T. I.	25	6	100	15	223	18		7	46
	T. F.	100		223		420		560		

T.I. Temperatura inicial; T.F: Temperatura final; PP: Porcentaje en peso

Los materiales TNB-3 y TNB-5 presentan un comportamiento similar al material TB-1 mencionado anteriormente. Se puede observar que sus pérdidas de peso aumentan en cada etapa (Tabla 4.5), probablemente por la mayor hidroxilación de los materiales durante la síntesis. Seis picos son evidentes en todas las muestras, como el comportamiento de CBD esta directamente ligado a las pérdidas de peso generadas durante el análisis ATG y los termogramas son similares, es posible afirmar que las moléculas eliminadas durante las 4 etapas también lo son. De igual forma, los picos

observados son atribuidos a las mismas transiciones mostradas por el material TNB-1, tal afirmación esta fundamentada en que las síntesis fueron realizadas en condiciones similares. Los valores de cambios de fase se reportan en la Tabla 4.6. En todos los casos el proceso exotérmico final concluye con la aparición de la fase anatasa cerca de los 500 °C. En base a los resultados la temperatura empleada para calcinar los materiales sintetizados es de 500 °C.

Tabla 4.6. Cambios de fase de los materiales TNB

Muestra	Etapas					
	I	II	III		IV	
	T.P. (°C) Endo	T.P. (°C) Exo	T.P. (°C) Exo	T.P. (°C) Exo	T.P. (°C) Exo	P.T.(°C) Exo
TNB-1	60	215	384	384	478	500
TNB-3	60	215	335	390	480	501
TNB-5	60	215	350	405	481	504

T. P: Temperatura del proceso; En: Endotérmico, Exo: Exotérmico

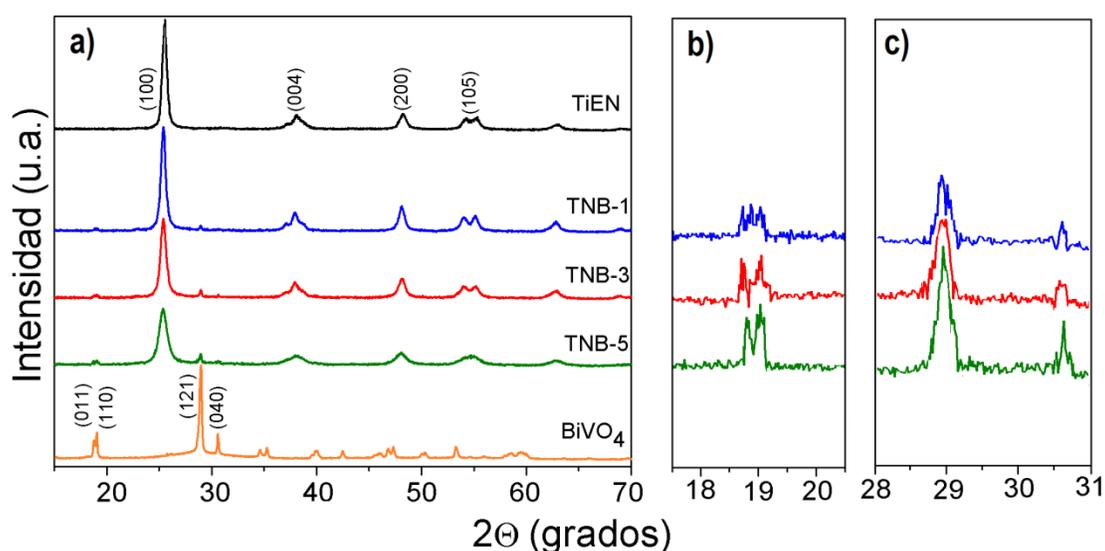
➤ Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.17 muestra los patrones de difracción de rayos X del material TiEN, la serie de materiales TNB y el material BiVO₄. En la Figura 4.17a. se observan las señales del polimorfo monoclinico tipo esquelita del BiVO₄ (JCPDS No. 14-0688) con picos de reflexión característicos a $2\theta = 18.5^\circ$ (001), 35° (110) y 46° (121), (26-27). No se observa la presencia de otras fases cristalinas de BiVO₄, indicando que el proceso de síntesis hidrotérmico fue el adecuado.

El material TiEN presenta los picos característicos de la fase anatasa de TiO₂ (JCPDS 21-1272), con reflexiones en $2\theta = 25^\circ$, 38° , 48° , 55° y 62° que corresponden a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211). No es evidente la presencia de la fase rutilo a $2\theta = 28^\circ$ (100).

En la misma Figura los materiales TNB (1,3 y 5 %) presentan los picos característicos de la fase anatasa y 3 reflexiones en $2\theta = 18.5^\circ$, 35° y 46° correlacionados con los planos ((011), (110)), (-121) y (040) de la fase monoclinica de BiVO₄. Dichas reflexiones son mejor detalladas en las Figuras 4.17b y 4.17c. Como se observa, el aumento de la concentración de BiVO₄ del 1% al 5% en TNB se evidencia en picos relativamente más intensos, lo que indica que las partículas de BiVO₄ pueden estar agregándose para formar partículas más grandes que son detectables con mayor facilidad por DRX [98,99].

El predominante pico característico de la fase anatasa de TiO_2 del material TiEN, comparado con los picos de BiVO_4 en los difractogramas de los materiales acoplados, se debe probablemente a un alto grado de dispersión y una homogénea distribución de los cristales de BiVO_4 en la superficie del TiEN, razón por la cual sus picos son tenues. Una dispersión homogénea es indicativo del buen acoplamiento de los materiales y puede ser un factor de importancia en la actividad del material, al ofrecer mejor contacto con las moléculas del contaminante.



Figuran 4.17 a) DRX materiales calcinados a 500°C, b) y c) Ampliación de los planos (011), (110) y (121), (040) de m- BiO_4 en TNB

No existen corrimientos en las señales de difracción, debido a que durante la síntesis el material BiVO_4 se incorporó estabilizado, impidiendo un intercambio entre iones, este comportamiento se corroboró calculando los parámetros de red de los semiconductores, los cuales se incluyen en la Tabla 4.7. Como se observa, los materiales TNB, poseen valores muy cercanos al material de referencia (TiEN).

El contenido de BiVO_4 es el responsable de la disminución progresiva en la intensidad de las señales de anatasa y en la ampliación del ancho medio de los picos, este comportamiento es relacionado con el tamaño de cristalito. Empleando la ecuación de Scherrer y a partir de la ampliación de la reflexión en $2\theta = 25.4^\circ$ se calcularon los tamaños promedios de cristalito, los valores son reportados en la Tabla 4.7. Como se esperaba los valores disminuyen a medida que aumenta la concentración de BiVO_4 .

Tabla 4.7. Parámetros estructurales de los materiales sintetizados TNB

Material	2 θ	d _{hkl} (+/-)	Parámetros de red	Tamaño de cristalito (nm)
TiEN	25.51	3.51	a=b=3.77 c=9.84	11.7
TNB-1	25.50	3.50	a=b=3.77 c=9.84	8.5
TNB-3	25.53	3.50	a=b=3.77 c=9.84	8.2
TNB-5	25.54	3.50	a=b=3.76 c=9.85	7.8
BiVO ₄	28.65	3.11	a= 5.18 b=5.09 c=11.67	78

➤ Fisisorción de nitrógeno (Área BET)

En la Figura 4.18.a-b se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de todos los materiales estudiados. Los materiales BiVO₄ presentan la formación de isotermas tipo III según la clasificación IUPAC, el lazo de histéresis observado es H3, este tipo de ciclo se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativa alta cercana a la de saturación P/P₀= 0.8, característico de materiales con mesoporos y macroporos.

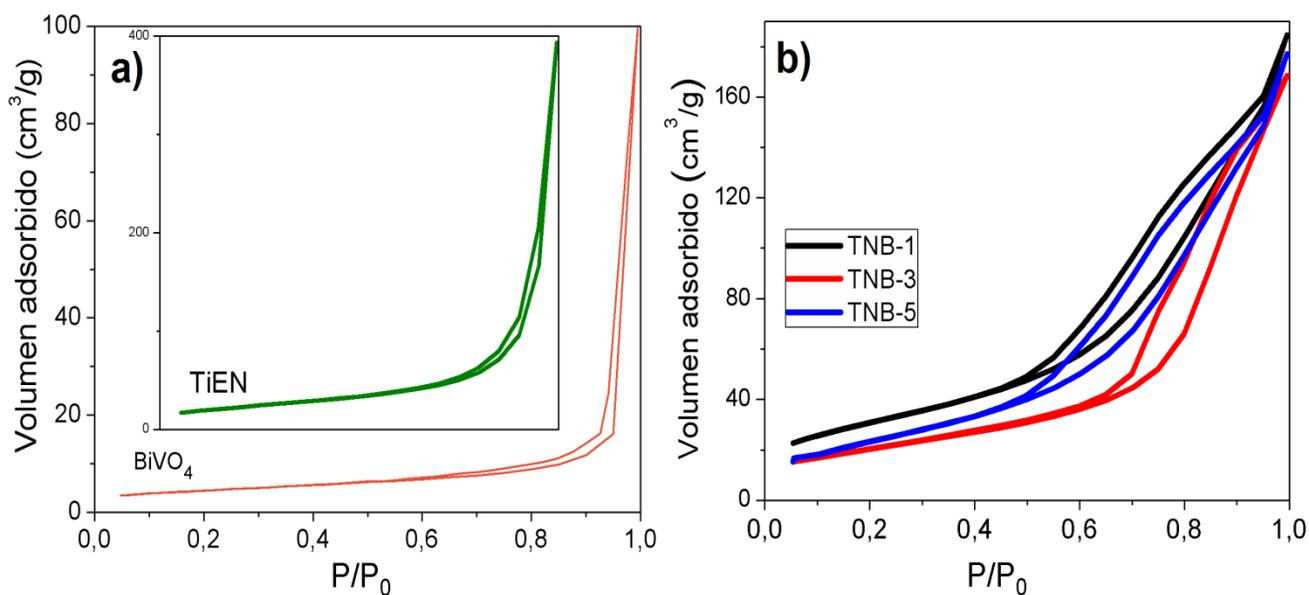


Figura 4.18. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales a) TiEN, BiVO₄ y b) TNB calcinados a 500°C

Las muestras TiEN y TNB exhiben isothermas tipo IV característico de materiales mesoporosos. La formación de una estructura mesoporosa en el TiO₂ se atribuye a la presencia de espacios intercrystalinos debido a la agregación de los cristales primarios durante la etapa de calcinación, que conforman las partículas secundarias morfológicas de mayor tamaño [100,101]. El bucle de histéresis que aparece en la isoterma es de tipo H3, asociado a la condensación capilar que ocurre en los mesoporos que se llenan a P/P₀ elevadas. Como se observa en TNB-1 el bucle de histéresis se encuentra a presiones relativa P/P₀ = 0.48, esta presión aumenta paulatinamente P/P₀=0.52 y 0.68 para TNB-3 y TNB-5 respectivamente, lo que sugiere que al incrementar la concentración de BiVO₄.

Se estimaron los valores de área superficial específica de los materiales mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) mostrados en la Tabla 4.8. En este sentido, todos los fotocatalizadores preparados dieron lugar a áreas superficiales mayores que TiO₂ P-25, con un aumento en el volumen de los mesoporos. El semiconductor con mayor área superficial específica es el material TNB-5 (89 m²/g).

El área superficial específica de BiVO₄ se reporta normalmente en un intervalo de 1 a 3.5 m²/g [102], el material sintetizado mediante el método descrito en este estudio superó este valor 2.5 veces.

Tabla 4.8. Parámetros estructurales de los todos los materiales calcinados a 500°C.

Muestra	E _g (eV)	S _{BET} m ² /g
TNB-1	2.7	89
TNB-3	2.5	92
TNB-5	2.4	103
TiEN	2.9	82
BiVO ₄	2.4	8

➤ Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Unos de los parámetros más importantes para la utilización de un semiconductor en fotocatalisis es el cálculo de la energía de banda prohibida (E_g), ya que con ella es posible determinar la longitud de onda efectiva para fotoexcitar el catalizador. Para determinar la respuesta óptica de TiEN al ser modificado con BiVO₄, se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa UV-Vis, estos se presentan en la Figura 4.19.

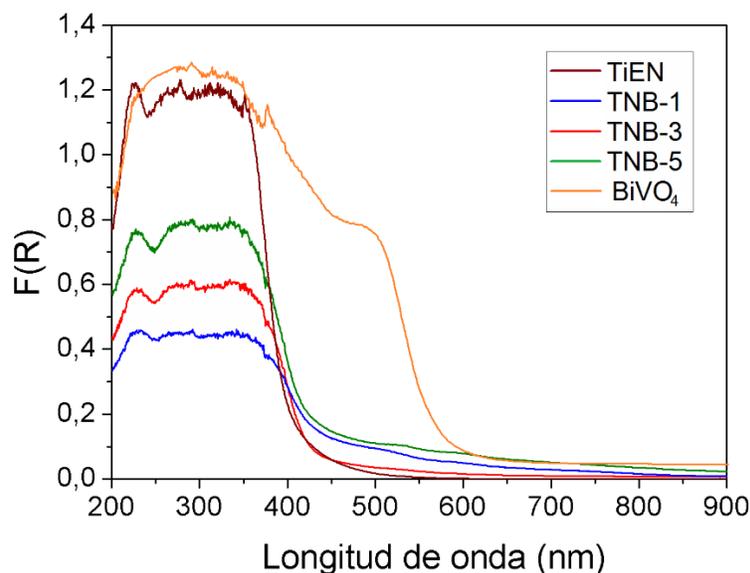


Figura 4.19. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales estudiados

En el caso de TiEN, las transiciones electrónicas se producen entre la banda de valencia (VB), orbitales 2p del O unidos al N 2p del N, y la banda de conducción (VC), que surge de los estados no ocupados 3d de Ti, dando lugar a la transición del *band gap* (N (2p) \rightarrow Ti³⁺ (3d) [8,78]. En el caso de BiVO₄, la absorción de luz visible se debe a la transición entre la BV formada por un orbital híbrido de Bi 6s con O 2p y la BC de los orbitales V 3d [104]. Así mismo, el acoplamiento entre TiEN con BiVO₄ (TNB) se utilizó para aumentar la absorción óptica en un mayor intervalo de la región visible. Como se observa en la Figura 4.19, todos los sólidos pueden absorber en la región UV y visible del espectro electromagnético. El material de referencia presenta un borde de absorción aproximadamente a 500 nm, mientras que BiVO₄ lo muestra a 600 nm, de igual manera los materiales acoplados TNB (1,3 y 5%) presentan bordes de absorción en el visible, observándose desplazamiento hacia el rojo a medida que aumenta la concentración de BiVO₄, adicionalmente estos sólidos poseen una cola que llega hasta los 800 nm, lo que indica una mayor absorción en la región visible asociada a la unión entre TiEN y BiVO₄, lo que nos permite asociar con la posible presencia de heterouniones en los materiales TNB.

La Tabla 4.9 presenta los valores de energía de E_g calculados a partir del gráfico de la ecuación de Kubelka-Munk modificada $[F(R) \times hv]^{1/2}$ en función de la energía de luz absorbida, tomando en

cuenta que TiEN y BiVO₄ son semiconductores tipo n con transiciones indirectas permitidas. Las gráficas de $(FR \times hv)^{1/2}$ en función de la energía del fotón (hv) de las muestras son presentadas en la Figura 4.20.

La energía de banda prohibida de BiVO₄ fue calculada en 2.38 eV, valores similares se han registrado en la literatura para BiVO₄ en fase monoclinica, que adicionalmente se reporta con un color amarillo vivo [105-107], muy similar a la coloración presentada por el catalizador sintetizado. La energía de banda prohibida en el material TiEN es de 2.9 eV, sin embargo al adicionar las concentraciones de BiVO₄ (1, 3 y 5%) este valor va disminuyendo progresivamente a 2.7, 2.5 y 2.4 eV para TNB-1, TNB-3 y TNB-5, respectivamente. Este comportamiento es deseado ya que permitió la mejora en la actividad fotocatalítica, debido a que la energía del *band-gap* es menor a la de los fotones del rango visible que llegan a la superficie terrestre [108].

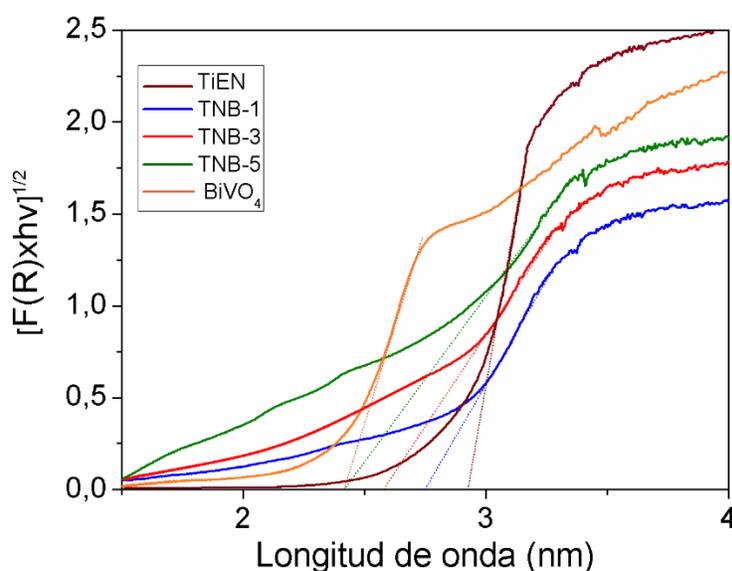


Figura 4.20. Espectros Kubelka-Munk modificados para el cálculo de E_g de los materiales estudiados

➤ Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar las bandas características de cada uno de los materiales estudiados, se realizó el análisis FTIR, en la región comprendida entre 4000 y 500 cm^{-1} . En la Figura 4.21 los materiales TiEN y TNB-1, TNB-3 y TNB-5 presentan una banda ancha entre 3700 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , que corresponde al modo de estiramiento vibracional de los grupos O-H aislados en la superficie, o de agua físicamente adsorbida en forma de interacciones Ti-(OH)₂ [109], la banda centrada en 3400

cm^{-1} y el hombro asociado en 3218 cm^{-1} , proporciona información sobre las tensiones O-H del agua retenida en la superficie de los materiales [110]. La señal típica de las vibraciones de flexión de los grupos O-H se detectó a 1650 cm^{-1} , así mismo, la banda atribuida a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico de agua adsorbida en la superficie de TiO_2 se detectó cerca de los 1500 cm^{-1} . La naturaleza y distribución de los grupos OH en la superficie de TiO_2 ha sido ampliamente estudiada, ya que en muchos casos son determinantes en el comportamiento fotocatalítico [111].

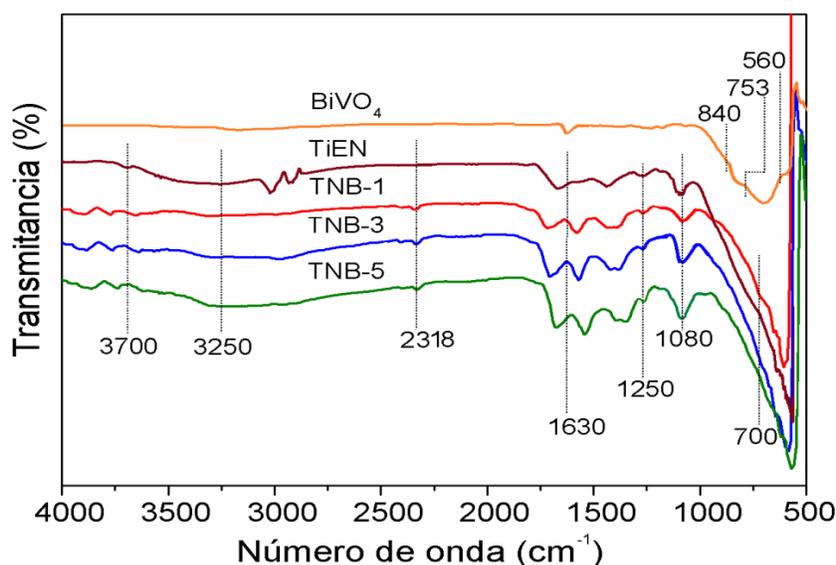


Figura 4.21. Espectros FTIR de todos los materiales calcinados a 500°C

Como se observa, el grado de hidratación de la serie TNB es mayor que el semiconductor BiVO_4 , este comportamiento puede estar relacionado con el aumento del área superficial específica de dichos materiales.

Los espectros TNB (1,3 y 5%) mostrados en la Figura 4.21 presentan picos a 2318 y 2325 cm^{-1} , que pueden ser atribuidos a los átomos de N introducidos en la red de TiO_2 en forma de O-Ti-N [112]. Así mismo las bandas a 1250 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} son asociadas a las vibraciones de enlace Ti-N [70]. La región de espectro de 700 a 500 cm^{-1} es característica de las vibraciones asociadas a los enlaces Ti-O-Ti y Ti-O características de dióxido de titanio, la banda a 1630 cm^{-1} es atribuida a la vibración Ti-OH [113].

En cuanto al material BiVO_4 sus bandas principales se centran por debajo de los 1000 cm^{-1} . El ion VO_4^{3-} posee dos vibraciones características en la región del infrarrojo, la primera corresponde al

modo de elongación totalmente simétrica no degenerada (ν_1) (*nondegenerate symmetric stretching*) y la segunda al modo de elongación triplemente degenerado (ν_3) (*Triply degenerate symmetric stretching*). En el material BiVO_4 la primera banda se observa a 753 cm^{-1} y la segunda a 840 cm^{-1} [114]. Cerca de los 560 cm^{-1} , se evidencia una banda asociada al estiramiento de las vibraciones correspondientes al enlace Bi-O [115]. Adicionalmente, se observa una señal a 1650 cm^{-1} que como se explicó inicialmente corresponde a la vibraciones del enlace O-H. En los materiales TNB las vibraciones típicas de BiVO_4 no son observables debido a que la concentración utilizada es muy baja y porque las reflexiones características de TiO_2 solapan las bandas, lo que dificulta su identificación.

➤ Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se realizó el análisis de XPS para estudiar la composición química de la superficie y el estado químico de la serie TNB, se tomó como referencia el material que presentó mayor actividad fotocatalítica en este caso TBN-1, los resultados se ilustran en la Figura 4.22. El estudio completo indica la presencia de Ti (2s), Ti (2p), O (1s), N (1s) Bi (5d), Bi (4f), Bi (4d5), V (2p3) y C (1s), este último elemento se relaciona con el carbono superficial adventicio.

Los estudios XPS de alta resolución de los elementos se presentan en la Figura 4.22-b-f. Para el Ti 2p (Figura 4.22-b), se observan dos picos distintos situados a 459.5 y 464.7 eV, asignadas a Ti ($2p_{2/3}$) y Ti ($2p_{1/2}$) respectivamente. La Figura 4.22c muestra dos picos relacionados con el O 1s, el correspondiente al oxígeno de la red (O^{2-}), a energía de enlace de 530.2 eV y el relacionado con los enlaces químicos Ti-O y el oxígeno adsorbido en la superficie (O^{\cdot}) a 532.1 eV.

El pico ancho de N 1s, ilustrado en la Figura 4.22d, presenta 3 contribuciones a 397.3, 401.6 y 406.8 eV, lo que implica la presencia de tres enlaces diferentes en el material TNB-1. El enlace de alta energía alrededor de 406.8 eV se asigna a especies de nitrógeno unidas a diversos sitios de oxígeno superficial (N-O). El pico a 401.6 eV se atribuye al nitrógeno en forma de N-Ti-O y el enlace de baja energía N-Ti-N se observa a 397.3 eV, este enlace corresponde a los átomo de nitrógeno sustituyendo los átomos de oxígeno en la red cristalina de TiO_2 .

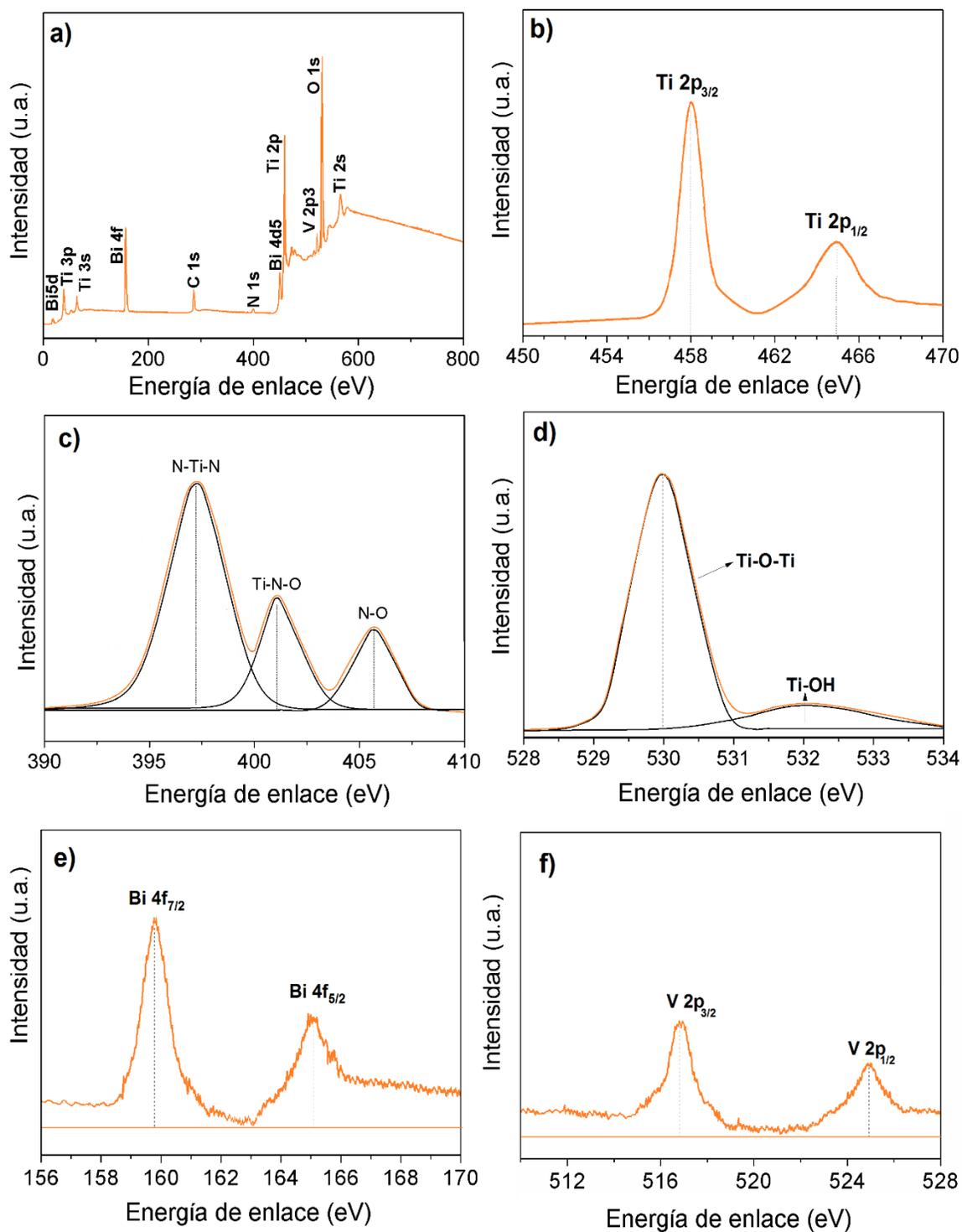


Figura 4.22. a) Espectros XPS de TNB-1 y espectros XPS de alta resolución: b) Ti 2p, c) O 1s y d) N 1s e) Bi 4f f) V 2p del fotocatalizador TNB-1.

La figura 4.22e muestra las energía de enlace para el Bi 4f, se observan dos componentes, a 159.2 y 163.9 eV para Bi4f_{7/2} y Bi4f_{5/2} respectivamente, el orbital V 2p a 528.3 eV (Figura 4.22f) está constituido por dos picos a energía de enlace de 517 y 525 eV que concuerda con los orbitales V 2p_{3/2} y V 2p_{1/2}. Todos esos picos fueron atribuidos a Bi⁺³ y V⁺⁵ del compuesto BiVO₄ [103]

Así mismo, se encontró que las concentración atómica relativa de N, en la muestra TNB-1 es de 0.32% basadas en los datos de XPS.

➤ Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La técnica de espectroscopia dispersiva de rayos x se realizó para verificar la presencia de nitrógeno en las muestras TNB. En todos los catalizadores con TiO₂ se observan las señales características de carbono (C), nitrógeno(N), oxígeno(O) y titanio (Ti) con sus correspondientes energías en 0.2, 0.25, 0.52 y 4.55, 4.85 keV, respectivamente. Los espectros de los fotocatalizadores de la serie TNB mostrados en la Figura 4.22ac) presentaron adicionalmente, los picos característicos de vanadio (V) a 5.42 keV y bismuto (Bi) con dos señales a 2.52 y 2.55 keV, se observa que la intensidad de los picos aumenta en proporción con el incremento la concentración de BiVO₄. Finalmente la Figura 4.23e) confirma la composición elemental de BiVO₄ con picos intensos correspondientes de bismuto (Bi), vanadio (V) y oxígeno (O).

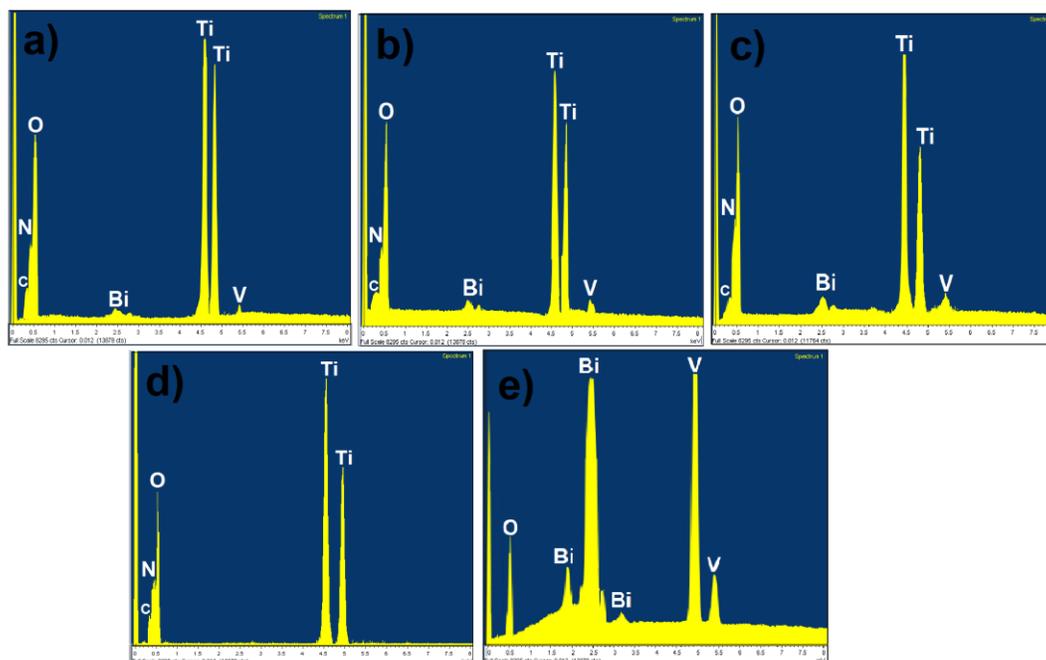


Figura 4.23. Espectros EDS de los sólidos a) TNB-1, b) TNB-3, c) TNB-5, d) TIEN y e) BiVO₄

➤ Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales sintetizados TNB-1, TNB-3, TNB-5, TiEN y BiVO_4 se presentan en la Figura 4.24, las micrografías revelan diferentes morfologías.

La Figura 4.24a-c) muestra que los materiales TNB-1, TNB-3 y TNB-5 presentan forma de placas apiladas. A medida que aumenta la concentración de BiVO_4 en los materiales, las placas pierden uniformidad. Finalmente, la micrografía referente al material TiEN mostrada en la Figura 4.24d), presenta la formación de placas uniformes de gran tamaño muy superior al de los materiales de la serie TNB.

La Figura 4.24e), corresponde al sólido BiVO_4 , este presenta una morfología con aglomerados tipo grano de forma irregular, esta estructuras son comunes en este tipo de materiales [116].

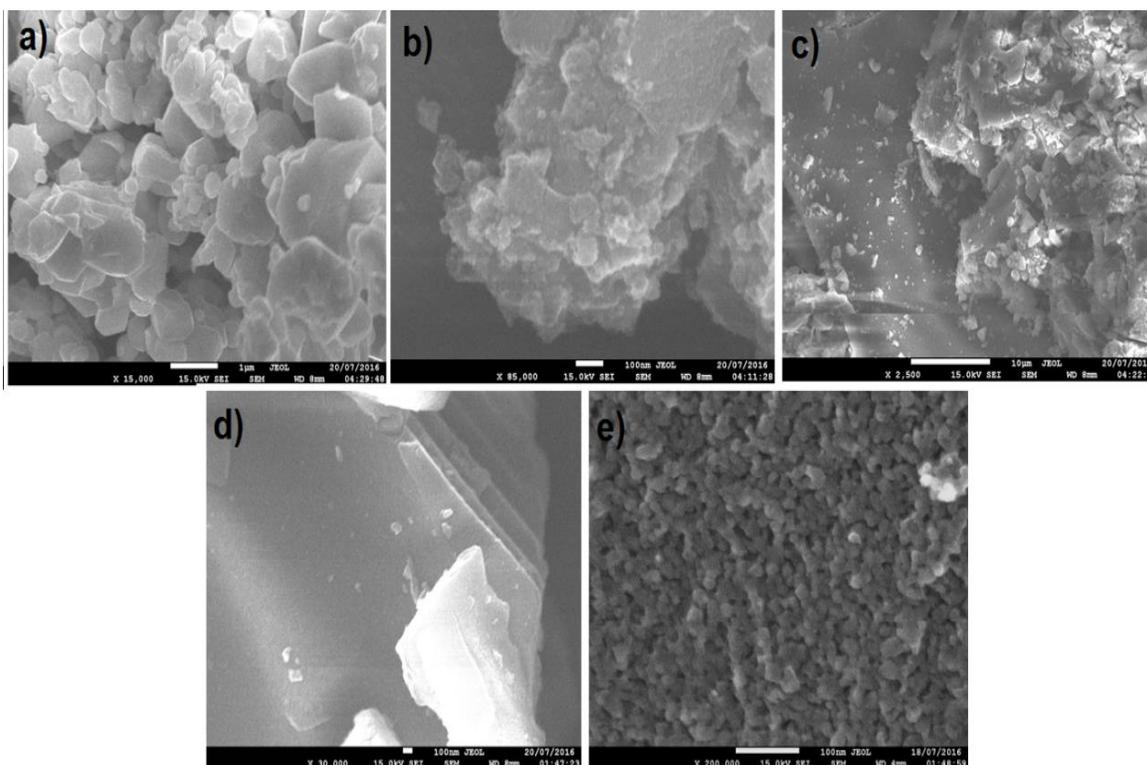


Figura 4.24. Espectros MEB de los semiconductores **a) TNB-1, b) TNB-3, c) TNB-5, d) TiEN e) BiVO_4**

➤ *Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)*

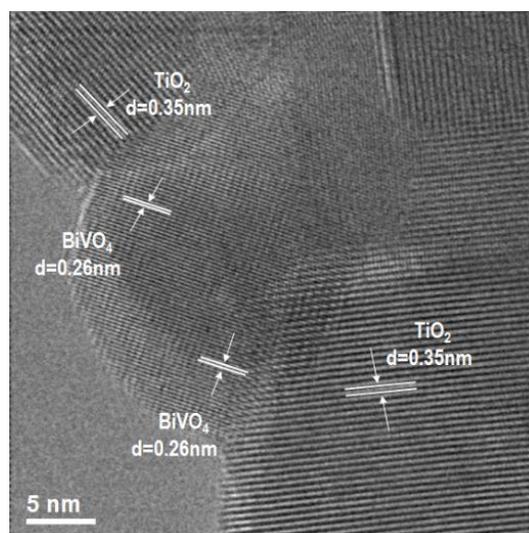


Figura 4.25. Micrografía de MET del semiconductor TNB-1

Esta técnica fue empleada para realizar un análisis superficial más detallado de los materiales. En la Figura 4.25 se presenta el sólido TNB-1 con las heterouniones formadas entre TiO₂ y BiVO₄. El cálculo de las distancias interplanares se realizó haciendo uso del programa DigitalMicrograph, los valores obtenidos fueron 0.35 y 0.26nm, los cuales corresponden al plano (101) de la fase anatasa de TiO₂) y el plano (200) de la fase monoclinica del BiVO₄ respectivamente [117,118].

Estas zonas de heterogeneidades permiten un estrecho contacto entre los semiconductores y mejora la eficiencia de los procesos de separación y transferencia de cargas foto generadas (e^- y h^+) así como un incremento del tiempo de vida de los portadores de carga, lo que permitirá un mejor desempeño fotocatalítico de los materiales al inhibir su velocidad de recombinación.

4.2.2 Actividad fotocatalítica

La presencia de productos farmacéuticos en los ecosistemas acuáticos ha generado gran preocupación e interés por esta nueva clase de contaminantes. Estos residuos farmacéuticos son transportados al ciclo del agua por diferentes rutas, entre ellas las plantas de tratamiento de aguas residuales, debido a que estas no están diseñadas para tratar este tipo de compuestos, como consecuencia algunos de estos medicamentos han sido hallados en agua potable [119]. A escala

mundial los fármacos más utilizados son analgésicos, antibióticos, antihipertensivos y antimicrobianos. En este estudio la capacidad fotocatalítica de los sólidos fue probada en la degradación de un antibiótico, Ofloxacina (OFL) y un analgésico, Naproxeno (NPX).

➤ Degradación fotocatalítica de Naproxeno (NPX)

La variación en la concentración del contaminante se estudió utilizando espectroscopia UV-vis, empleando la ley de Beer-Lambert, siguiendo la señal característica del NPX a 262 nm [55]. La Figura 4.26 presenta los cambios en los espectros de absorción en la degradación de NPX en función del tiempo durante 4 h de reacción, empleando el fotocatalizador TNB-1.

En la Figura 4.26a) se observa que con el transcurso de la reacción la intensidad de las bandas de absorción características de NPX disminuyen uniformemente, indicando la degradación homogénea de la molécula.

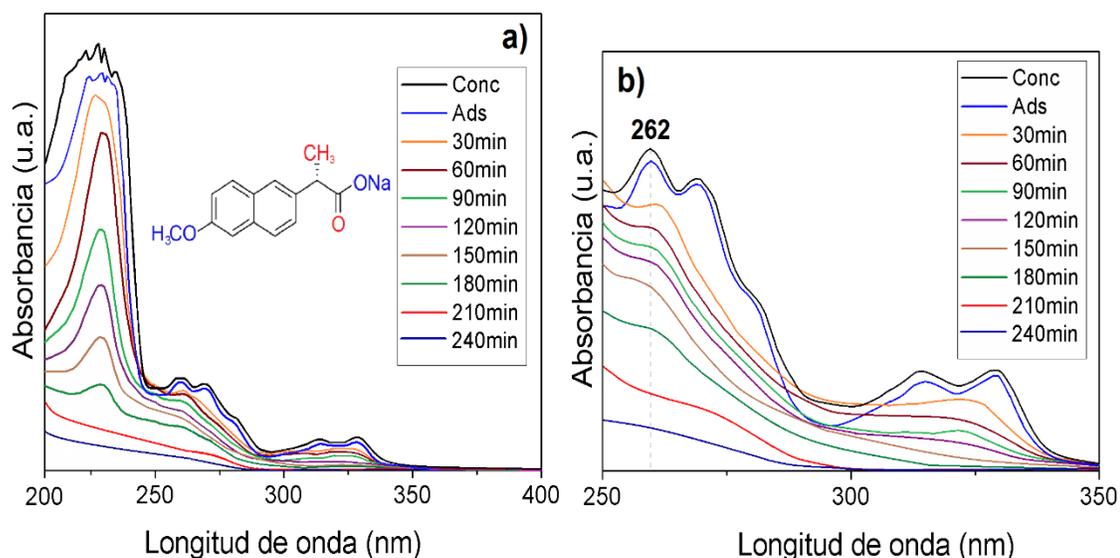


Figura 4.26. a) Espectros de absorción UV-vis de NPX empleando el sólido TNB-1 y b) Ampliación del pico característico de NPX a 262 nm

Como se observa en los espectros de la Figura 4.26-a), la cantidad adsorbida es de aproximadamente 8 %, asociada principalmente, a una elevada área superficial específica que permite una mayor absorción de las moléculas de NPX y un mejor contacto con los sitios activos. El pH de la solución de trabajo fue de 6.5 ubicando ligeramente por arriba del punto de carga cero de sistemas basados en TiO₂ dopados con Nitrógeno (0.1-1 % p/p) similares al fotocatalizador TNB-1,

que según diferentes autores [120], le permite a la superficie de este fotocatalizador estar cargada positivamente, generando una atracción electrostática con NPX, que a este pH presenta su forma aniónica totalmente disociado. Basados en lo anterior se espera una buena interacción contaminante-fotocatalizador y por consecuencia un incremento en la degradación fotocatalítica. El espectro de NPX presenta tres máximos de absorción a 230, 270 y 330 nm. La banda de menor energía a 330 nm, corresponde a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del grupo C=O, que disminuye significativamente a medida que lo hace la reacción, indicando la transformación de la molécula en otros productos de reacción. La banda de mayor energía localizada alrededor de los 230 nm asociadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, disminuye homogéneamente con la banda del grupo carboxilo, revelando que el proceso de oxidación fotocatalítica además de generar especies intermediarias, genera el rompimiento del anillo aromático, sugiriendo la posible mineralización del compuesto contaminante. El ligero corrimiento *batocrómico* (*corrimiento hacia el rojo*/desplazamiento a longitudes de onda mayores y de menor energía) en las bandas de absorción de NPX desde los primeros 30 min de reacción, está asociado a productos intermediarios originados durante la desmetilación y descarbolilación de NPX, conduciendo a la formación de compuestos solubles y/o volátiles de alto y bajo peso molecular (Figura 3.26b)). Entre los compuestos de alto peso molecular se han observado: ácido 2(6-hidroxinaftalen-2-il)propiónico, 1(6-metoxiftalen-2-il)etanona, 1(6-metoxiftalen-2-il)etanol, después de 120 min de reacción [119,121] y entre los de bajo peso molecular podemos encontrar metano, etano, alcoholes derivados, ácido alifático y cetonas [122].

Diferentes autores concuerdan en que la degradación de moléculas orgánicas como el NPX inducida por luz visible genera menos intermediarios que cuando estos compuestos son irradiados con luz UV [123], este comportamiento está relacionado con una menor energía de la luz visible, que permite que la transformación/degradación del NPX se lleve a cabo de forma más lenta y consecutiva [9, 120]. En la Figura 4.27a se presenta el porcentaje de degradación de la molécula de NPX con los semiconductores propios de este estudio. Podemos observar que todos los sólidos sintetizados presentan actividad fotocatalítica en luz visible. Los porcentajes de degradación son 94, 82, 64, 47 y 38 % para los materiales TNB-1, TNB-3, TNB-5, TiEN y BiVO₄ respectivamente. Todos los materiales de la serie TNB (1, 3 y 5%) presentaron mayor fotoactividad que el material de referencia TiEN. Como se observa, el material TNB-1 fue el que presentó la mayor actividad fotocatalítica.

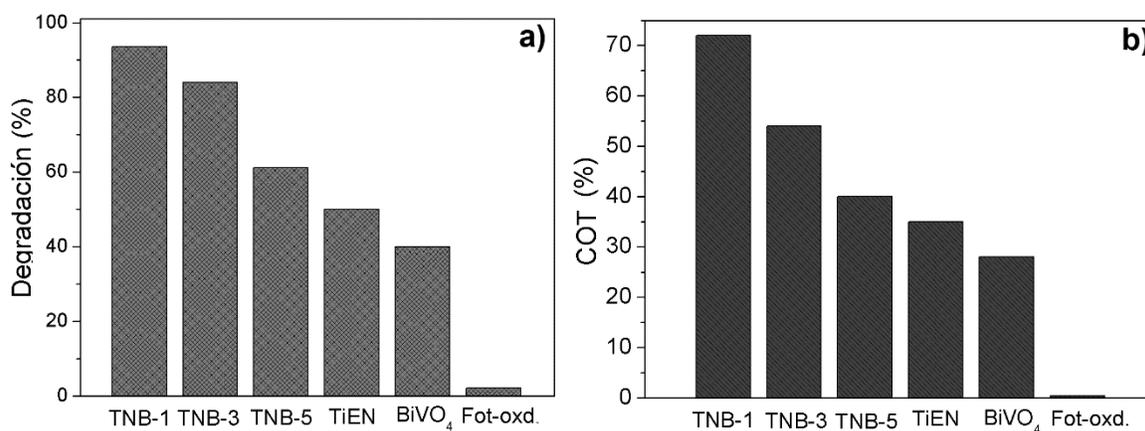


Figura 4.27. a) Degradación en porcentaje y b) COT empleando todos los materiales sintetizados después de 4 horas de actividad

El mayor porcentaje de degradación mostrado por el material TNB-1 puede ser atribuido a factores como: una mejor y más homogénea distribución de las partículas de BiVO₄ sobre toda la superficie del TiEN que genera una mejor disponibilidad de sitios activos; el menor tamaño de los cristalitos obtenidos en el acoplamiento con 1% de BiVO₄. De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 4.8, TiEN tiene un tamaño de cristalito de 9.2 nm mientras el material acoplado TNB-1, favoreció la formación de cristalitos de 8.5 nm. El material TNB-1 presenta un menor tamaño de cristalito que contribuye a una mejor y más rápida transferencia del par electrón-hueco hacia la superficie, disminuyendo la posible recombinación de los portadores de carga y por lo tanto incrementando notablemente la actividad. Los materiales TNB-3 y TNB-5 presentan menores porcentajes de fotodegradación comparados con el TNB-1, pero mayor que TiEN. Ambos materiales presentaron una mayor área superficial específica y un tamaño de cristalito menor. Probablemente la formación de aglomerados en la superficie de TiEN genera centros de recombinación del par electrón-hueco disminuyendo la actividad a medida que se incrementa la concentración de BiVO₄. En el caso del material BiVO₄, la velocidad de recombinación de los portadores de carga no permiten su migración a superficie, por lo que su velocidad de fotodegradación es menor que los materiales acoplados TNB.

En la Figura 4.27b) se muestra el porcentaje de carbono orgánico total (COT) a 4 h de reacción fotocatalítica. Estos resultados confirman que el material TNB-1 presenta una mayor eficiencia en la mineralización del contaminante NPX, los valores de COT son 71, 52, 40, 37 y 28 % para los

sólidos TNB-1, TNB-3, TNB-5, TiEN y BiVO₄, respectivamente. El grado de mineralización del material TNB-1 es 2.1 veces mayor respecto al mostrado por el material de TiEN.

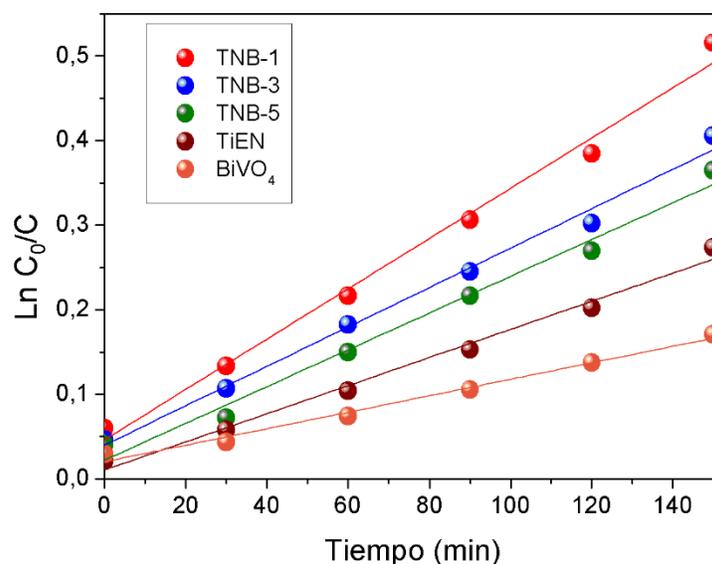


Figura 4.28. Cinética de pseudo-primer orden en la degradación de NPX haciendo uso de todos los materiales sintetizados

Los materiales empleados en la degradación de NPX siguen una cinética de pseudo-primer orden. En este caso la ley de velocidad es del tipo $\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = k_{app} * t$, por lo tanto a partir de la concentración en función del tiempo de reacción (Figura 4.28), se puede calcular la constante de velocidad k_{app} , que es proporcional a la pendiente de la recta.

En la Tabla 4.9 se muestra el los parámetros cinéticos calculados para la reacción de degradación de NPX.

Tabla 4.9. Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de NPX

Material	R ²	k _{app} * 10 ³ (min ⁻¹)	t _{1/2} (h)
TNB-1	0.99	4.2	2.7
TNB-3	0.98	3.1	3.7
TNB-5	0.99	2.7	4.2
TiEN	0.99	1.7	6.6
BiVO ₄	0.98	1.1	10.5

Como se observa, el material TNB-1 favorece una velocidad de degradación 2.4 veces mayor que la obtenida cuando se emplea el material TiEN. Esto sugiere que un bajo contenido de BiVO_4 puede influir positivamente en una mayor capacidad de absorción en el intervalo visible del espectro electromagnético, en la separación de los portadores de carga y la movilidad de los mismos hacia la superficie, evitando la recombinación del par electrón-hueco, factores que generan un efecto positivo en la actividad fotocatalítica de NPX.

➤ Degradación fotocatalítica de Ofloxacina (OFX)

Es un antibiótico sistemático de amplio espectro del grupo de las fluoroquinolonas de segunda generación, así denominadas por presentar un átomo de flúor en la posición 6 y de piperizina en la posición 7, que le confieren gran eficacia contra diferentes bacterias *Gram positivas* y *Gram negativas*. Se han detectado concentraciones significativas de Ofloxacina en los efluentes municipales no tratados pero también en los tratamientos terciarios [92,106].

➤ Efecto del pH de reacción de OFX

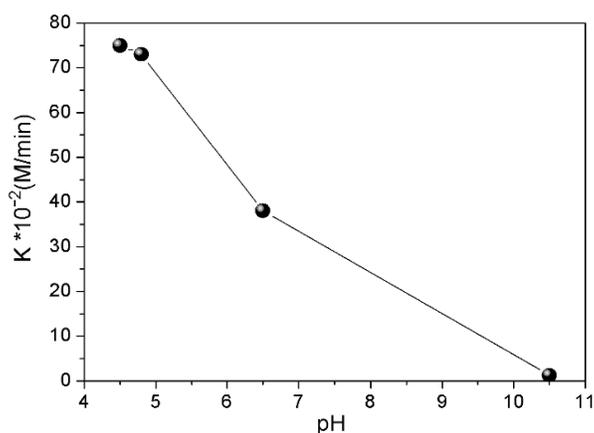


Figura 4.29. Efecto del pH en la degradación de OFX con el sólido TNB-1

El efecto del pH es un parámetro importante en fotocatalisis, dado que influye en la adsorción del compuesto OFX en superficie del sólido, así como en su carga superficial. Las constantes aparentes (k_{app}) de pseudo-primer orden calculados para la degradación del contaminante con el

semiconductor TNB-1 a diferentes valores de pH (2.5 ,6.5, 10.5) se presentan en la Figura 4.29. Se estableció que a bajos valores de pH la degradación de los contaminantes aumenta. Así el orden observado en la desaparición de OFX fue: pH 10.5 < pH 6.5 < pH 4.5, este último con una eliminación de 97.8%. El punto de carga cero para TNB es de 6.0, a pH ácido el sólido presenta carga positiva, así mismo, el contaminante presenta 2 valores de pKa, según la literatura por debajo del primer valor ($pK_{a1} = 5.2$) OFX está cargado negativamente; por arriba del segunda valor ($pK_{a2} = 7.4$) la molécula se carga positivamente. El pH de disolución del compuesto OFX es de 4.6 por sí solo, lo que permite una buena quimisorción entre el sólido y el contaminante, razón por la cual se decidió manejar dicho pH para las pruebas.

➤ Actividad Ofloxacin (OFX).

En este estudio, la concentración de OFX fue monitoreada por espectroscopia UV-vis aplicando la ley de Beer-Lambert. En la Figura 4.30, se presentan los cambios en el espectro de absorción UV-vis de OFX a diferentes tiempos de reacción, empleando el catalizador TNB-1. La degradación fue seguida a longitud de onda de 287 nm, que corresponde a la absorción de mayor intensidad de OFX, durante 3 h de reacción.

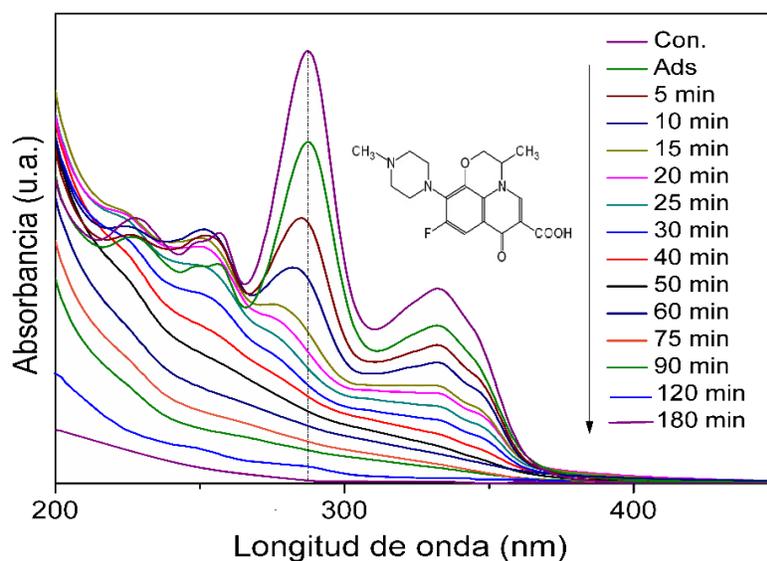


Figura 4.30. Espectros de absorción UV-vis de OFX empleando el sólido TNB-1

La adsorción de OFX es evidente y está dada aproximadamente en un 20%, este proceso es muy importante en la eliminación de la molécula contaminante. Los compuestos orgánicos pre-adsorbidos en la superficie del catalizador son fácilmente eliminados mediante la participación de las especies oxidantes, huecos (h^+) y/o $\cdot OH$, generados en la superficie del material.

Con el progreso de la reacción la intensidad de las bandas de absorción a 288 nm característica de OFX disminuye significativamente indicando el cambio de la molécula en otros productos de reacción. Los espectros UV-vis de OFX presentan bandas de absorción características que se describen a continuación. Se observa un primer máximo en 288 nm asociado a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ en el anillo aromático, estas presentan una reducción en sus intensidades a medida que transcurre la reacción, suponiendo la ruptura de los anillos aromáticos. A menor energía se observa una banda a 332 nm correspondiente a las transiciones electrónicas de $n \rightarrow \pi^*$ estas disminuyen homogéneamente con las transiciones a 288 nm, indicando la degradación completa de la molécula contaminante, con la formación de productos intermedios, fotoproducidos que contienen grupos amino y aldehído generados en la N-desmetilación. Así mismo se reporta la presencia de OFX⁺ y compuestos subsecuentes de menor peso molecular [124], la destrucción del anillo de piperizina se asocia al compuesto $m/z = 336.1$ [125], también podría estar asociado con la pérdida grupo anión carboxilato, [126-128] seguida por hidroxilación del anillo quinolona [125].

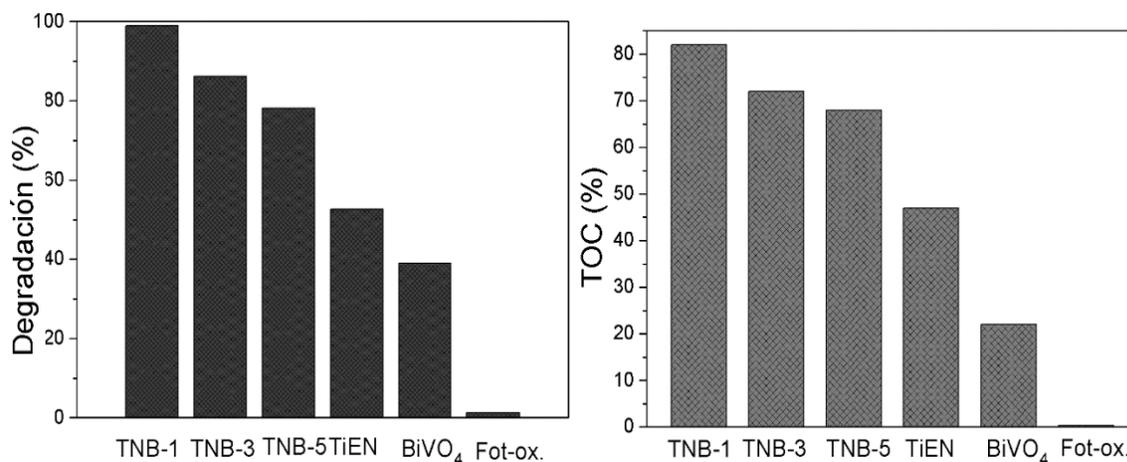


Figura 4.31. a). Porcentaje de degradación y b). COT empleando todos los materiales sintetizados después de 3 horas de actividad

Los porcentajes de degradación fotocatalítica obtenidos en ausencia y presencia de los semiconductores se presentan en la Figura 4.31-a. Es evidente que la radiación visible sin la mediación de fotocatalizadores no causó ningún tipo de modificación en la molécula de OFX, y la eliminación mostrada después de 3 h, es mínima (1.3%). Con los materiales sintetizados las degradaciones observadas fueron 98, 86, 78, 53 y 40 para TNB-1, TNB-3, TNB-5, TiEN y BiVO₄, respectivamente. Como se observa, al igual que en la oxidación de NPX, el material con menor concentración de BiVO₄ presentó un mejor desempeño fotocatalítico en la degradación de OFX, con respecto al material TiEN. Aunque todos los sólidos presentaron actividad en luz visible, los catalizadores acoplados de la serie TNB mostraron un mejor desempeño, probablemente debido a una mayor absorción de luz visible.

La Figura 4.31b muestra el porcentaje de COT después de 3 horas de reacción, como se observa todos los sólidos presentan disminución en la concentración de COT bajo luz visible, sin embargo el sólido TNB-1 se destaca con un 82.65%. La degradación de OFX se ajusta a una cinética de pseudo primer orden, ilustrado en la Figura 4.32.

En la Tabla 4.10 se presentan los valores obtenidos a partir de la Figura 4.32 correspondiente al ajuste lineal entre la concentración de OFX en función del tiempo de reacción. Con los resultados se corrobora que el acople TNB presenta un mayor oxidación de la molécula contaminante en luz visible, indicando una mejora en sus propiedades fotocatalíticas, en comparación al material TiEN.

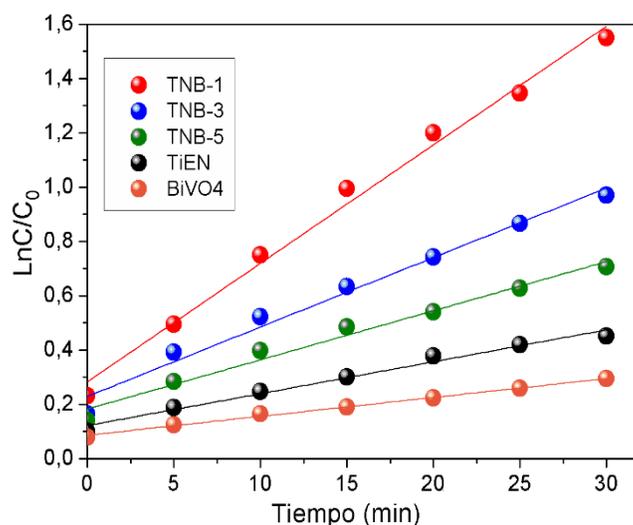


Figura 4.32. Cinética de pseudo primer orden de OFX con todos los materiales sintetizados

El material TNB-1 presenta la mayor Kapp ($4.2E^{-2}$) y logra degradar la mitad de la concentración inicial de OFX 4.5 veces más rápido que el material TiEN. La secuencia observada en cuanto a Kapp y tiempo de vida media para todos los materiales propios de estudio es TNB-1 > TNB-3 > TNB-5 > TiEN. Cabe resaltar, que los valores son mayores a los obtenidos en la degradación de NPX, probablemente debido a que esta última molécula presenta un mayor número de intermediarios de alto peso molecular que retrasan la velocidad de la reacción.

Tabla 4.10. Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de OFX

<i>Material</i>	R^2	$k_{app} * 10^2 (min^{-1})$	$t_{1/2} (min)$
TNB-1	0.98	4.2	17
TNB-3	0.99	2.5	28
TNB-5	0.99	1.9	36
TiEN	0.98	0.97	75
BiVO₄	0.98	0.69	100

➤ *Espectroscopía de fluorescencia para la detección de radicales hidroxilo*

La identificación de radicales hidroxilo generados en la superficie de catalizador durante el proceso fotocatalítico, permite aclarar de mejor manera el mecanismo de degradación de los contaminantes farmacológicos. De acuerdo con diferentes investigaciones el radical hidroxilo posee un potencial oxidante de $2.8 E^{\circ}v$, siendo una especie clave en la oxidación de contaminantes orgánicos.

La detección de los radicales $\cdot OH$ es complicada, su presencia en fotocatalisis ha sido detectada empleando ácido tereftálico (AT) como molécula prueba que se encarga de capturar los respectivos radicales. El AT no es fluorescente sin embargo al reaccionar con los radicales hidroxilo genera ácido 2-hidroxitereftálico (AHT) fluorescente, que puede ser determinado por espectroscopia de fluorescencia.

Este estudio fue realizado al material con mayor actividad fotocatalítica TNB-1, el sólido TiEN y el proceso en ausencia de catalizador (Fotoox), los espectros obtenidos se presentan en la Figura 4.33. Como se observa, todos los espectros exhiben una banda a 425 nm correspondiente a la molécula de AHT. La intensidad de esta señal del sólido TNB-1 es tres veces mayor al material

TiEN (Figura 4.33b) y 10 veces mayor al proceso de fotooxidación (Figura 4.33a), indicando que dicho catalizador favorece la formación de radicales hidroxilo en fotocatalisis bajo luz visible.

En la Figura 4.33d se presenta la velocidad de formación de radicales hidroxilo, obtenida de la pendiente de la gráfica de intensidad de fluorescencia con respecto al tiempo de irradiación y realizar la respectiva regresión lineal [129].

Con los resultados obtenidos se puede afirmar que el acople entre TiEN y BiVO₄ (TNB-1) favorece la separación del par e^-h^+ generado en el proceso fotocatalítico, de esta manera, aumenta la formación de los radicales hidroxilo, a partir de la molécula de agua adsorbida en la superficie del catalizador.

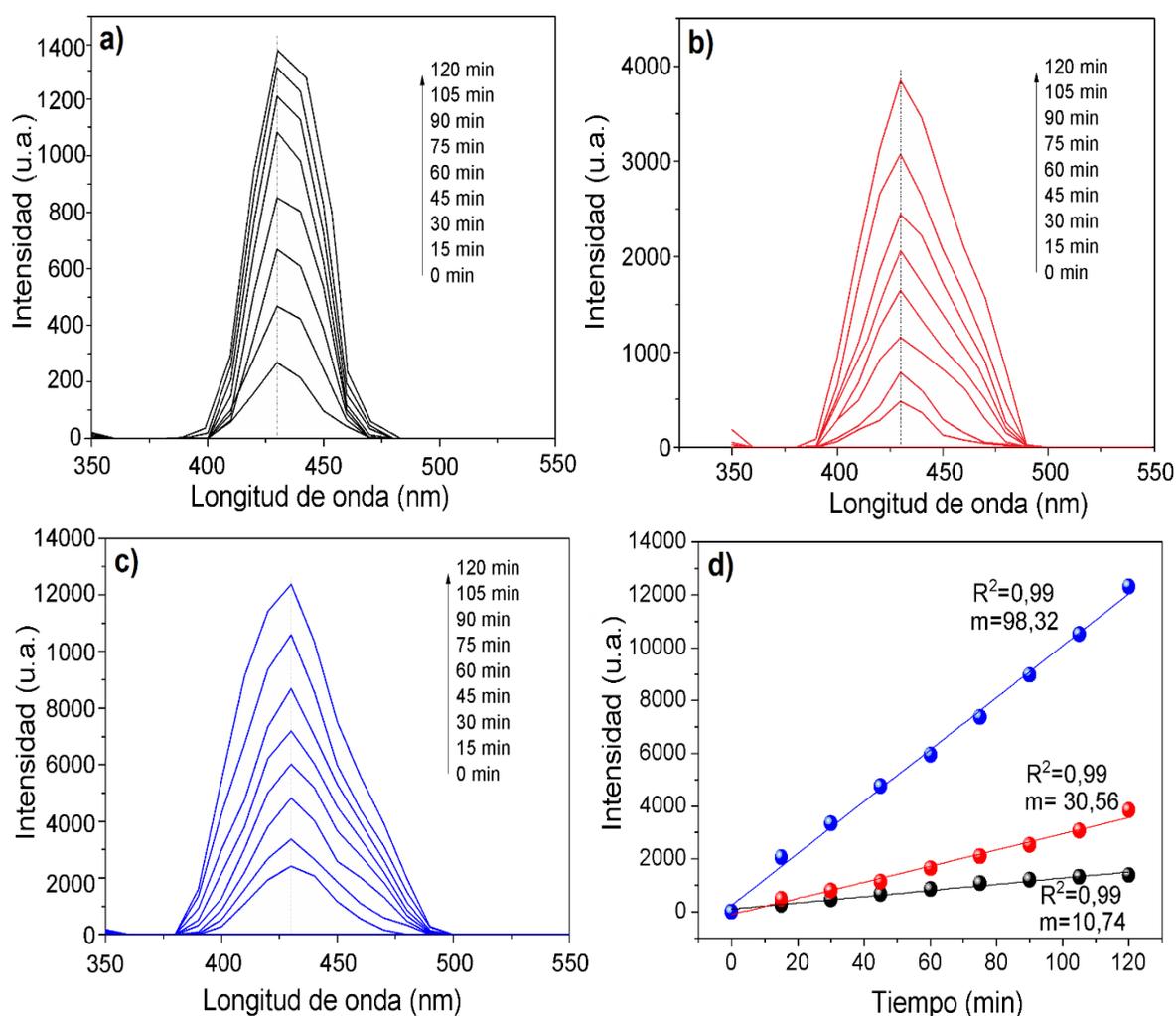


Figura 4.33. Espectros de fluorescencia del ácido tereftálico **a)** fotooxidación, **b)** TiEN, **c)** TNB-1 y **d)** Tasa de velocidad de la formación de los radicales $\cdot OH$

➤ Reusó del catalizador TNB-1

Para determinar la viabilidad de la fotocatalisis, el sólido TNB-1 fue sometido a 4 ciclos de reacción durante 4 h para NPX y 3 h para OFX, como se observa en la Figura 4.34. Existe una ligera disminución en la oxidación fotocatalítica después de los 4 ciclos, corrobora que el sólido presenta buenas propiedades de estabilidad y puede considerarse un material prometedor en la eliminación de contaminantes emergentes, como los medicamentos.

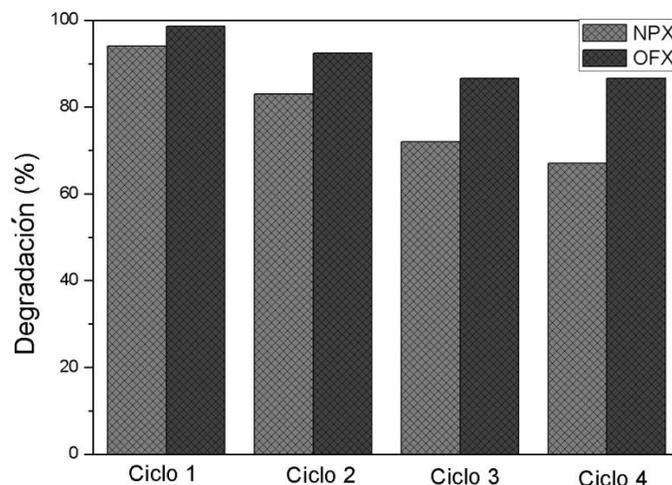


Figura 4.34. Reusó del sólido TNB-1 en la degradación de NPX y OFX

➤ Mecanismo de reacción material TNB-1

Teniendo como base los resultados anteriormente descritos, es posible afirmar que el incremento en la actividad fotocatalítica demostrado por sólido TNB-1 se puede atribuir a los efectos sinérgicos de acople de TiEN con BiVO_4 , que derivan en el incremento del área superficial específica, una mayor absorción de luz visible, eficiencia en la separación de portadores de carga fotogenerados, una mejor transferencia de carga y además la formación de un gran número de heterouniones tipo n-n.

TiEN es un semiconductor tipo n de amplia E_g , aunque BiVO_4 también es un semiconductor tipo n, su E_g es mucho más estrecha. Con el fin de comprender de mejor manera la heterounion formada, se realizó el cálculo para identificar la posición de las bandas de energía de TiEN y BiVO_4 . El borde de la banda de conducción (BC) y de la banda de valencia (BV) para los sólidos anteriormente mencionados, se calculó en forma teórica en el punto de carga cero, haciendo uso del concepto de electronegatividad [130,132] y de las siguientes ecuaciones [94, 133,134].

$$E_{CB} = \chi - E^C - \frac{1}{2} E_g \quad (Ec. 4.13)$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad (Ec. 4.14)$$

Donde χ es la electronegatividad absoluta del semiconductor, expresada como la media geométrica de la electronegatividad absoluta de los átomos constituyentes, E^C es la energía de electrones libres en la escala de hidrógeno ($\sim 4,5$ eV), y E_g es la energía de banda prohibida del semiconductor.

Los valores calculado de χ son 5.8133, 6.0354 eV y la E_g calculada mediante la gráfica K-M modificada es 2.92 y 2.40 eV para TiEN y BiVO₄, respectivamente. Los valores calculados para BV y BC de los dos materiales se encuentran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Valores calculados para la BC y la BV de TiEN y BiVO₄

Material	BC (eV)	BV (eV)
TiEN	-0.14	2.73
BiVO ₄	0.33	2.73

El efecto sinérgico entre la concentración de BiVO₄ y el dopaje con nitrógeno hace que TiEN absorba luz visible durante el proceso fotocatalítico. El dopaje con nitrógeno, adicionalmente, genera una banda muy cercana a la BV de TiEN que atrae los huecos (h⁺) ayudando a que la separación de los portadores de carga sea más eficiente.

Debido a que la BC de TiEN posee un potencial más negativo que la del BiVO₄, los electrones son fácilmente transferidos entre las BC de los 2 sólidos, en la interface de la heterounión TiEN/BiVO₄. Así mismo, entre las BV de los catalizadores, se da simultáneamente una transferencia de huecos, como se ilustra en la Figura 4.35. Como el potencial de la BC de BiVO₄ es más positivo (0.33 eV) que el potencial estándar de reducción de oxígeno (O₂ / O₂^{*}), sus electrones no logran reducir el O₂ disuelto y por lo tanto no se generan radicales superóxido (O₂^{*}) [135]. No obstante, el potencial de reducción de O₂/H₂O₂ es de 0.695, lo que podría facilitar la reacción de los electrones con O₂ e H⁺ para producir H₂O₂ que eventualmente genera ^{*}OH, así mismo, los huecos de la BV de BiVO₄ y TiEN también pueden oxidar moléculas de H₂O adsorbidas en su superficie, para producir ^{*}OH, esta explicación se sustenta en que los potenciales del borde de la BV de BiVO₄ (2.73 eV) y TiEN (2.78 eV) se encuentran más positivamente localizados en comparación a los potenciales redox estándar

de $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ (2,38 eV) y $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2,72 eV). Es importante aclarar que todos los potenciales anteriormente mencionados son frente al ENH.

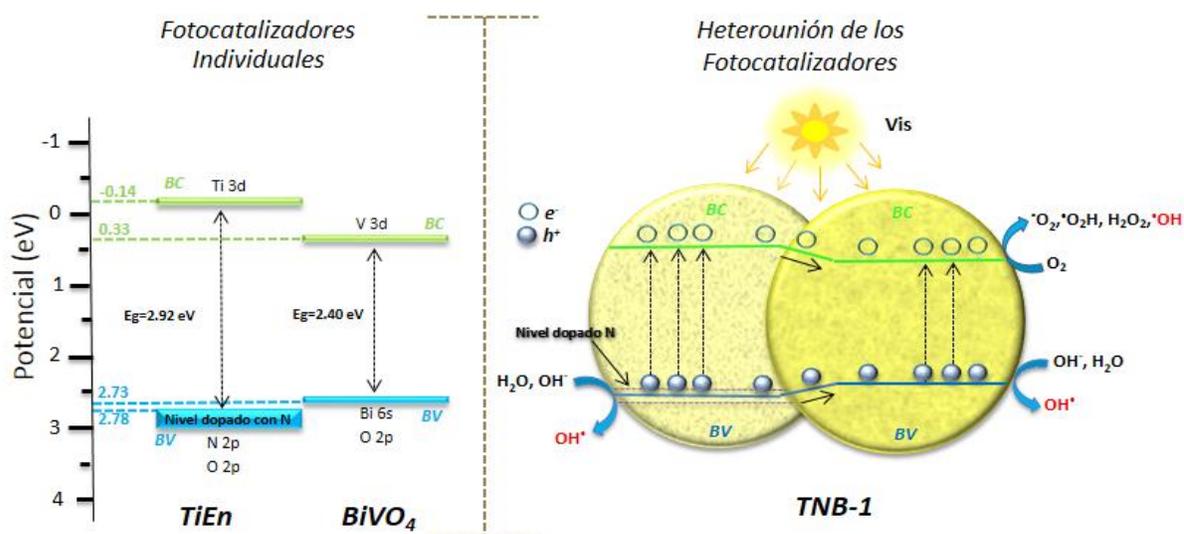


Figura 4.35. Esquema de reacción del fotocatalizador TNB-1

Los huecos y los radicales $\cdot\text{OH}$ son especies oxidantes muy reactivas que degradan las moléculas de los contaminantes emergentes (NPX y OFX) en productos más simples. El posible mecanismo de degradación detallado se describe a continuación:



4.3 Semiconductores

TiEN acoplados a

InVO_4 (TNI)

en reducción

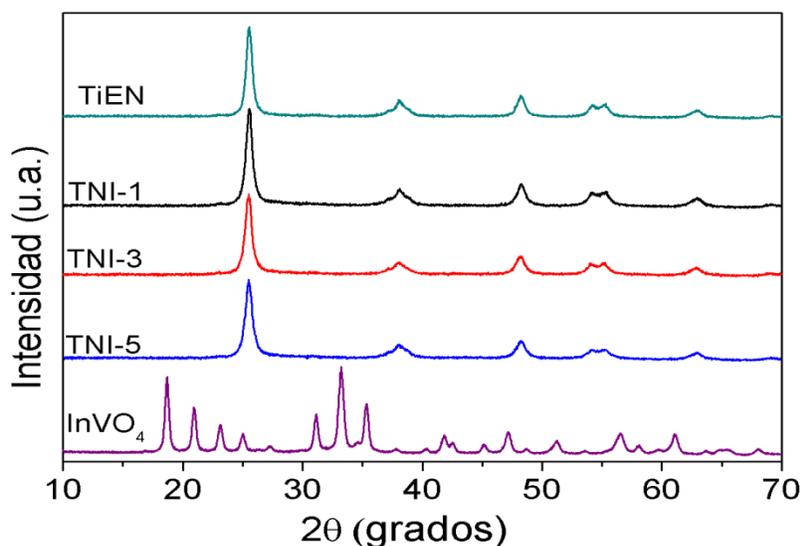
de 4-NP

4.3 Semiconductores TiEN-InVO₄ (TNI)

4.3.1 Caracterización materiales TNI

➤ Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 4.36 presenta los difractogramas de las muestras TiEN e InVO₄ puros y de los materiales TNI (1,3 y 5%). Los picos de difracción de la muestra InVO₄ puro corresponden a la fase ortorrómbica de InVO₄ (JCPDF 48-0898), no se observan otros picos, lo que indica que la muestra preparada de InVO₄ por el método hidrotérmico fue adecuado. El pico a 32.9 °C fue utilizado para calcular el tamaño medio de cristalito. El tamaño del cristal de la muestra de InVO₄ se estima aproximadamente en 30 nm calculado por la ecuación de Scherrer, que indican que el InVO₄ está formado principalmente de nanocristales. Los patrones DRX de los materiales TiEN puro y los acoplados TNI-1, TNI-3 y TNI-5 presentan 5 picos distintivos de TiO₂ en $2\theta = 25.3^\circ, 37.9^\circ, 48.0^\circ$ y 54.6° , que corresponden a los planos cristalinos de la fase anatasa (101), (103, 004 y 112), (200), (105 y 211) (JCPDS 21-1272) respectivamente, que indican que el TiO₂ existe predominantemente en su fase anatasa después de calcinado a 500 °C.



Figuran 4.36 a) DRX de todos los catalizadores sintetizados.

Los resultados indican que la adición de cantidades pequeñas de InVO₄ no tiene efecto notable en fase anatasa de TiEN. Ningún pico relacionado con InVO₄ se observa en la serie de materiales TNI

de la Figura 4.36, puede ser asociado con diferentes factores como: la baja concentración de InVO_4 depositado en TiEN, la alta dispersión de los nanocristales InVO_4 en las muestras y a los pequeños tamaños de los cristalitas de InVO_4 que impide la detección por DRX.

Sobre la base de los resultados de DRX, en la Tabla 4.12 se presentan el tamaño del cristal y los valores espaciales "d" entre los planos de cristal de los materiales TNI-1, TNI-3 Y TNI-5. Los resultados no muestran cambios significativos en los tamaños del cristalito y no se observan cambios en los valores espaciales "d" para la fase de anatasa del material TiEN. Esto confirma que las especies In o V no sustituyen especies en la red de TiEN.

Tabla 4.12. Parámetros estructurales de los materiales TNI

<i>Material</i>	2θ	d_{hkl} (+/-)	<i>Parámetro de red</i> (θ)		<i>Tamaño de cristalito (nm)</i>
TiEN	25.50	3.51	a=b=3.771	c=9.843	11.7
TNI-1	25.51	3.51	a=b=3.77	c=9.843	9.1
TNI-3	25.50	3.51	a=b=3.77	c=9.844	10
TNI-5	25.541	3.51	a=b=3.76	c=9.852	12.6

➤ Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras TiEN, InVO_4 y la serie TNI se ilustran en la Figura 4.37. Las isothermas presentan combinaciones del tipo II y IV (micro-mesoporosos). Las muestras TiEN e InVO_4 de la Figura 4.37a) son asociadas a isothermas tipo II. El mecanismo de adsorción de nitrógeno en la primera mitad de la isoterma se da empezando por una monocapa que aumenta lentamente hasta formación de múltiples capas. En la segunda mitad de la isoterma por el contrario, la adsorción del gas aumentó bruscamente, indicando la condensación capilar, en consecuencia se presenta un incremento gradual en el volumen adsorbido de nitrógeno a valores de presión relativa alta P/P_0 , que indica la presencia de una pequeña cantidad de mesoporos y posiblemente macroporos. Como se mencionó en el sistema TNB este tipo de Isothermas se derivan del uso de materiales de TiO_2 sintetizados utilizando plantillas orgánicas. Un ciclo de histéresis de tipo H3 en el intervalo de presión relativa (P/P_0) de 0.9-1.0, puede observarse en los materiales, que es característico de una distribución en el tamaño de poro e indicando que estos materiales comprenden agregados (conjuntos sueltos) de partículas similares a placas.

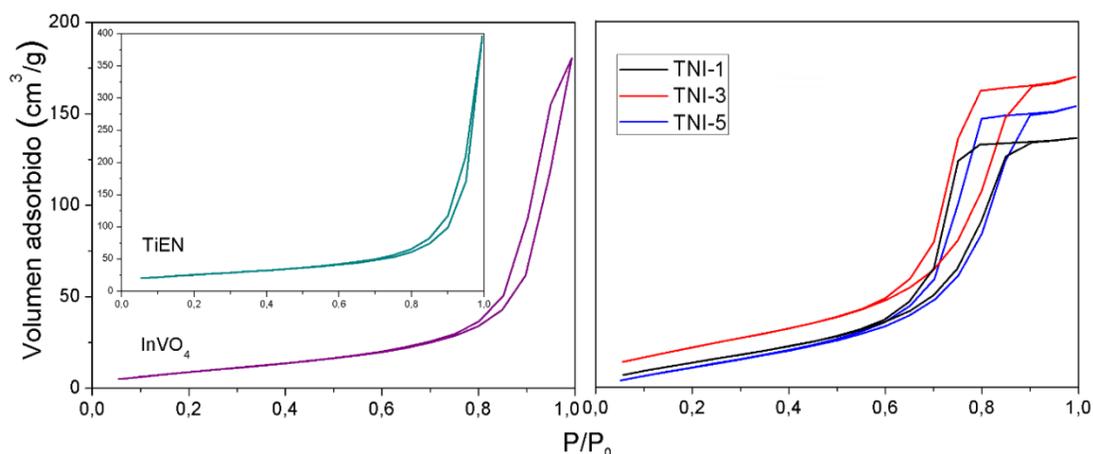


Figura 4.37. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de todos los materiales calcinados a $500^\circ C$

Los materiales TNI-1, TNI-3 y TNI-5 (Figura 4.37b) presentan isothermas tipo IV que son características de sólidos mesoporosos (2-50 nm), de acuerdo con la clasificación IUPAC. El ciclo de histéresis de los materiales TNI-1, TNI-3 y TNI-5 es tipo H2, característico de materiales mesoporosos que presentan una meseta a presiones relativas altas, una rama de desorción de pendiente más pronunciada que la de adsorción y con forma característica de poros con cuellos estrechos y cuerpos muy anchos o poros con forma de “cuello de botella”.

Tabla 4.13. Parámetros estructurales de los materiales de la serie TNI, TiEN y $InVO_4$

Muestra	E_g (eV)	S_{BET} m^2/g	Tamaño promedio de poro (Å)
TNI-1	2.8	102	48
TNI-3	2.4	117	44
TNI-5	1.8	106	48
TiEN	2.92	82	93
$InVO_4$	2.1	46	102

En la Tabla 4.13 se presentan los valores del área superficial específica, E_g y tamaño promedio de poro de los materiales de la serie TNI, TiEN e $InVO_4$. La superficie específica BET de todos los materiales TNI son mayores que los materiales puros TiEN y $InVO_4$, lo que sugiere que la adición de $InVO_4$ inhibe el colapso de la estructura mesoporosa del material TiEN durante el tratamiento térmico, además, en todos los materiales se observa valores de diámetro de poro clasificados en el

rango de los mesoporos lo que está de acuerdo con las isothermas. En el caso de los materiales TiEN e InVO_4 , los valores de diámetro de poro son concordantes a la isoterma tipo II discutidas anteriormente.

➤ Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (ERD)

La Figura 4.38a ilustra los espectros UV-vis de los catalizadores TiEN e InVO_4 puros y de los materiales TNI-1, TNI-3 Y TNI-5. Como se puede observar, todas las muestras presentaron una fuerte absorción en las regiones de luz UV y visible (380-750 nm), comportamiento descrito por diferentes autores para los catalizadores InVO_4 y TiO_2 dopado con nitrógeno [8, 136,137].

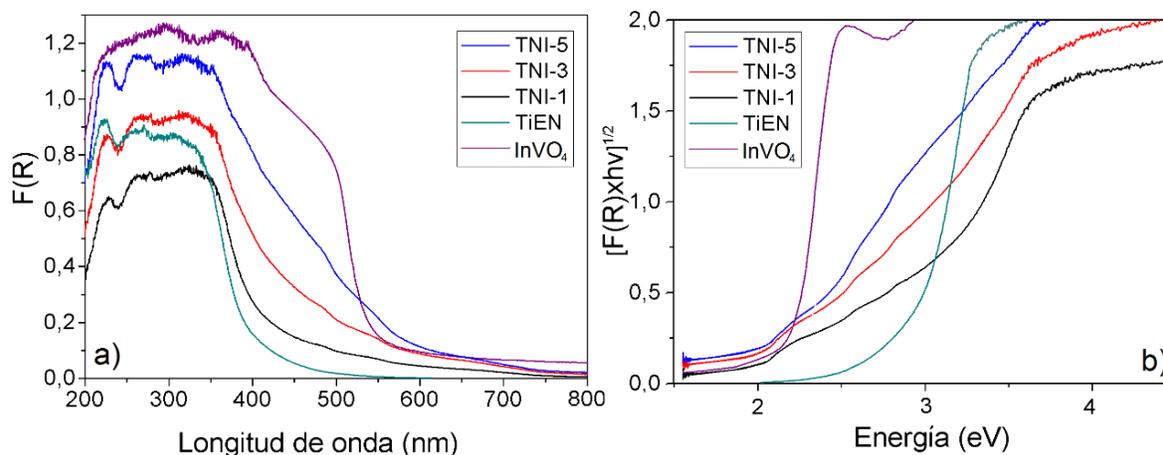


Figura 4.38. a) Espectros de reflectancia difusa UV-vis y b) Espectros Kubelka-Munk modificado de todos los materiales.

La serie de catalizadores TNI (1,3 y 5%), presentaron una mayor absorción en luz visible que el sólido TiEN, pero inferior al sólido InVO_4 , lo que indica que las primeras muestras podrían presentar mejor actividad en luz visible, de tal forma, que la respuesta presentada por los materiales siguiente secuencia: $\text{InVO}_4 > \text{TNI-5} > \text{TNI-3} > \text{TNI-1} > \text{TiEN}$. La absorción de los materiales de la serie TNI se debió a la concentración de InVO_4 , por lo que a mayor cantidad de este sólido en el catalizador TIEN, mejor es la respuesta a la luz visible. En la Tabla 4.14 se presentan los valores estimados para la E_g a partir de las gráficas de $F(R) \times hv^{1/2}$ vs hv de la Figura 4.31b. Los valores calculados son 2.92, 2.81, 2.44, 1.89 y 2.10 eV para las muestras TiEN, TNI-1, TNI-3, TN1-5 e InVO_4 respectivamente. Por lo tanto es posible afirmar que la carga de InVO_4 modifico la E_g de los

materiales TNI-1, TNI-3, TNI-5. Los resultados de ERD muestran que el InVO_4 puede fotosensibilizar el TiEN en el rango de la luz visible, esto permitió que los nuevos fotocatalizadores TNI-1, TNI-3, TNI-5 presenten respuesta a una amplia gama del espectro solar, siendo mucho más amplio que el fotocatalizador TiEN (<500 nm) [86].

➤ Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 4.39 muestra los espectros FT-IR de los materiales InVO_4 , TiEN, TNI-1, TNI-3 y TNI-5. El espectro del material InVO_4 muestra picos a 898 y 629 cm^{-1} . Estos picos se han identificado como enlaces V-O y enlaces V-O-In, respectivamente [138].

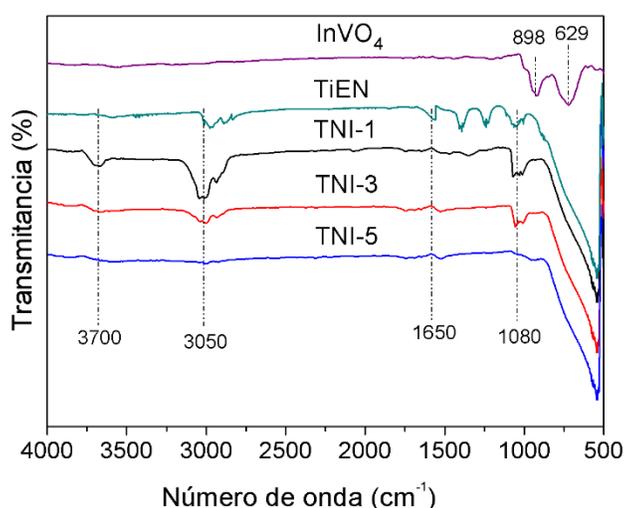


Figura 4.39 Espectros FTIR de los materiales InVO_4 , TiEN y la serie TNI calcinados a 500°C

En los catalizadores con óxido de titanio se observa un pico en la región de baja energía a 500-700 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de tensión de Ti-O y enlaces Ti-O-Ti, típicos de TiO_2 , mientras que la banda a 1080 cm^{-1} es atribuida a la vibración Ti-N [79,113].

La banda que se encuentra en 1640 cm^{-1} se atribuye a la vibración del enlace O-H [80], del agua adsorbida y su correspondiente vibración de tensión a 3250 cm^{-1} [139]. Como se observa, la señal es más intensa en los materiales TNI-1, TNI-3, que en el material TNI-5, este comportamiento puede relacionarse con un mayor grado de hidratación, por lo que tienen más agua superficial adsorbida y grupos hidroxilo que los materiales sin soportar, esto se puede atribuirse a la mayor área superficial específica de los materiales TNI-1, TNI-3 comparada con la muestra TNI-5. La banda a 1630 cm^{-1} está asociada a la vibración del enlace Ti-N [70], esta señal es más intensa en el

material TIEN. No se observa evidencia de enlaces de C-N, lo que indica que todo el material orgánico se eliminó con éxito por calcinación.

➤ *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

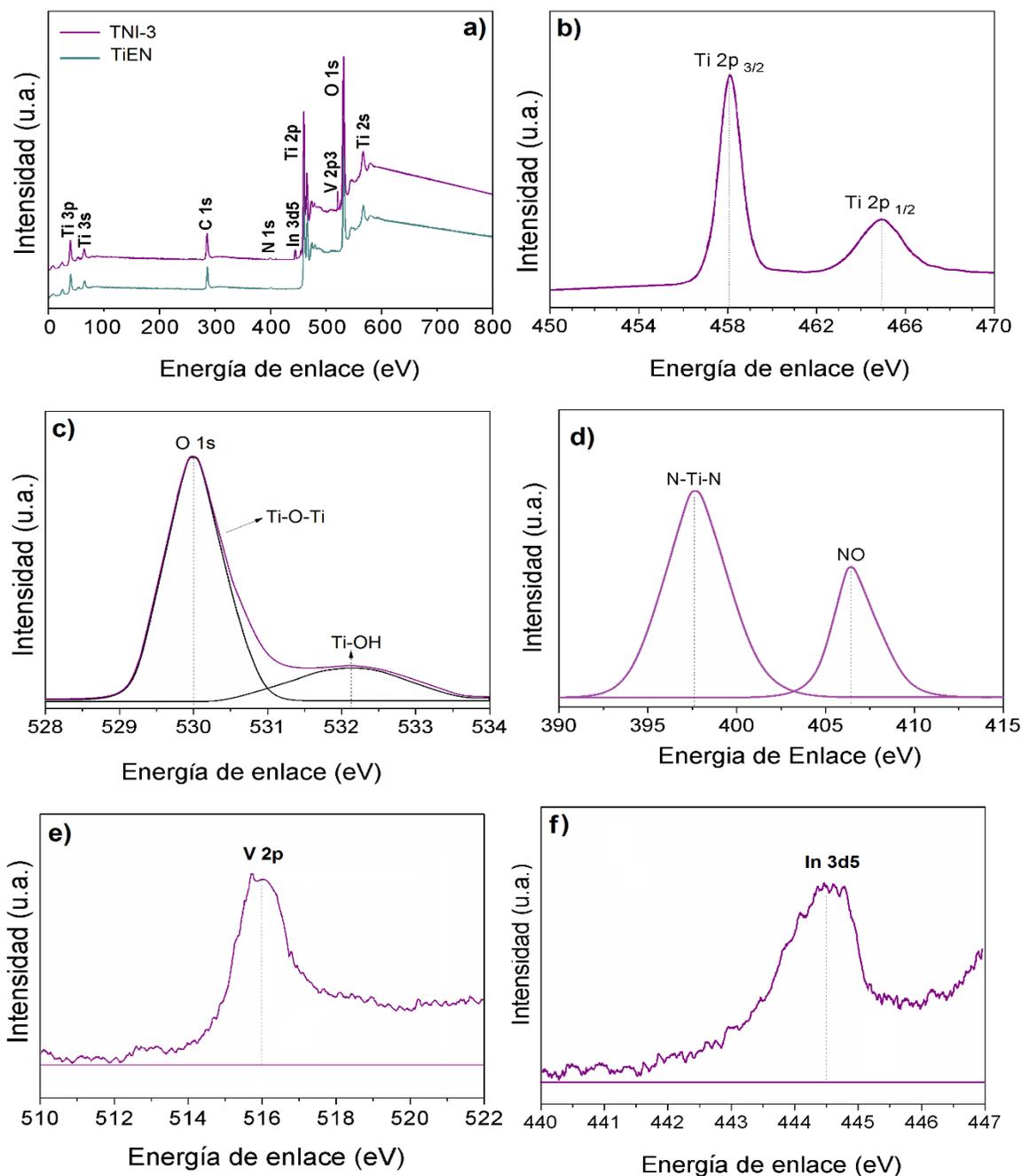


Figura 4.40. a) Espectros XPS de TNI-1 y espectros XPS de alta resolución: **b)** Ti 2p, **c)** O 1s y **d)** N 1s **e)** V 2p e **f)** In 3d5 del fotocatalizador TNI-3 a 500 °C

El análisis XPS se realizó al catalizador TNI-3, los espectros del sólido se presentan en la Figura 4.40. Los resultados revelan la presencia de los elementos Ti, Ni, C, In, V y O. El pico para Ti 2p aparece claramente a una energía de unión de 458.7 eV, Ni 1s a 405.2 eV, C 1s a 284.4 eV, V a 515.9 eV, In a 444.5 eV y O 1s a 530.7 eV. Las posiciones están acorde a los valores de la literatura [8,140].

La Figura 4.40bf presenta los espectros XPS de alta resolución de los cinco elementos del catalizador TNI-1. Los componentes de la órbita de rotación ($2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$) del pico Ti 2p presenta dos curvas a aproximadamente a 458.6 y 464.9 eV, correspondientes a Ti^{4+} en una estructura tetragonal (Figura 4.40b). De forma similar, el espectro de O 1s (Figura 4.40c) muestra dos pico a una energía de enlace de 529.9 eV y 531.9 eV, correspondientes al enlace Ti-O-Ti en la red y OH en la superficie de la muestra. El espectro Ni 1s (Figura 4.40. d)) presenta dos picos centrados 406.7 eV y 398.7 eV, asignado a N-O y al enlace N-Ti-N [78]. La contribución de V 2p se observa a 515.1 eV (Figura 4.40e), asignado a V^{5+} en $InVO_4$ [41]. Así mismo, el pico de In 3d5 centrado en 444.2 eV (Fig. 4.40f) está asignado a las especies In^{3+} de $InVO_4$ [41]. Así mismo, se encontró que la concentración atómica relativa de N, en la muestra de TNI-3 fue de 1.28% basado en los datos de XPS.

➤ Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

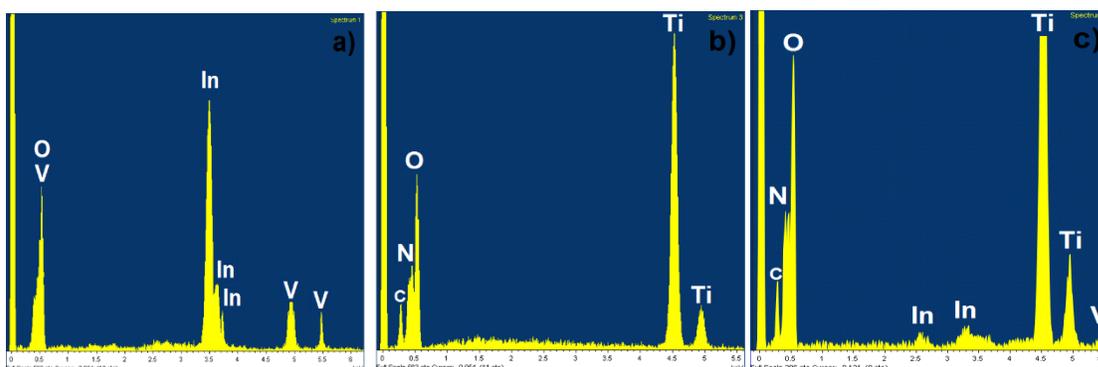


Figura 4.41. Espectros EDS de los sólidos **a) $InVO_4$** , **b) TiEN**, **c) TNI-3**

Por medio del análisis EDS se determinó la concentración de nitrógeno para el catalizador TNI-3, este análisis también fue realizado al material TiEN y al sólido $BiVO_4$. Los espectros de las muestras estudiadas se presentan en la Figura 4.41. Las señales característica de Indio (In), vanadio (V) y oxígeno (O) se observan en el sólido $InVO_4$ (Figura 4.41a), de la misma forma para los otros dos

catalizadores es posible distinguir las señales típicas de oxígeno (O), titanio (Ti), nitrógeno (N) y carbono (C) (Figura 4.41b), donde adicionalmente para TNI-3 se observan las señales de indio (In) y vanadio (V) (Figura 4.41c). El contenido de Nitrógeno del sólido TNI-3 determinado a partir de los resultados de EDS fue de 0.36%, ligeramente superior al determinado por XPS.

➤ Microscopía electrónica de barrido (MEB)

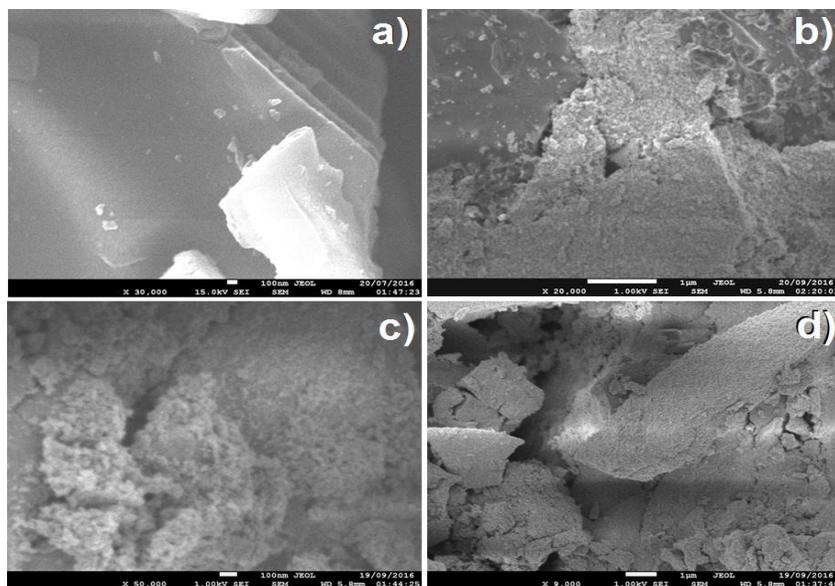


Figura 4.42. Espectros MEB de los semiconductores **a) TiEN, b) TNB-1, c) TNB-3, d) TNB-5**

La Figura 4.42a. muestra que el material TiEN presenta forma de placas uniformes de gran tamaño. Por su parte, los materiales de la serie TNI, no poseen la misma morfología, lo que corrobora lo observado en las isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

En todos los materiales TNI (1, 3 y 5%) se identifica una morfología de partículas finas interconectadas, con tamaños de granos muy pequeños, que en el caso de la Figura 4.42b perteneciente al sólido TNI-1 no se encuentran uniformemente distribuidos, para el material TNI-3 se observa una distribución más homogénea de los pequeños granos (Figura 4.35c), mientras que para TNI-5 se observa la presencia de aglomerados (Figura 4.35-d).

➤ Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Esta técnica nos permite un análisis de la superficie del catalizador mucho mas detallado. La Figura 4.43 muestra la naturaleza nanocristalina de TNI-3. Las distancias interplanares permitieron la

identificación del espaciamiento cristalográfico de TiO_2 e InVO_4 . El cálculo de las distancias interplanares se realizó haciendo uso del programa Gatan DigitalMicrograph, los valores obtenidos son 0.35 nm y 0.28 nm, los cuales corresponden a los planos cristalinos (101) de TiO_2 anatasa y (200) de InVO_4 ortorrómbico respectivamente [42]. Estos resultados indican la existencia de zonas cristalinas con uniones heterogéneas constituidas por los materiales InVO_4 y TiO_2 .

Como mostraron los espectros FTIR, el sólido TNI-3 presenta alto grado de hidroxilación, permitiendo la formación de heterouniones, a las cuales se les atribuye la mejora en los procesos de separación y transferencia de los portadores de carga, inhibiendo la recombinación, lo que permite un mejor desempeño fotocatalítico.

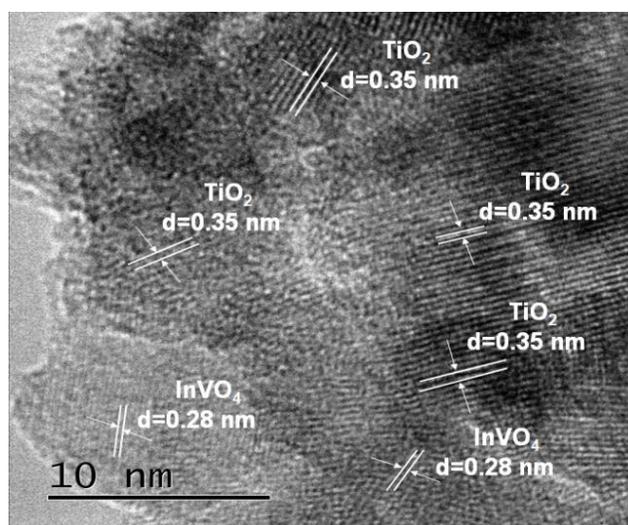


Figura 4.43. Imagen de MET del semiconductor TNI-3.

➤ Actividad fotocatalítica en reducción de 4-Nitrofenol (4-NF)

El 4-Nitrofenol (4-NF) es un compuesto orgánico empleado en la producción de diferentes medicamentos, colorantes, insecticidas y fungicidas, la alta toxicidad de este contaminante, así como su bioacumulación han sido ampliamente estudiadas [141], adicionalmente trazas de este compuesto han sido encontradas en la mayoría de los efluentes a nivel mundial. Una posible solución a la problemática generada por este compuesto puede ser la fotoreducción del 4-NF a 4-Aminofenol (4-AF) mediante fotocatalisis. El 4-AF es un producto de valor agregado, ya que es empleado en la síntesis de medicamentos, como inhibidor de corrosión entre otros usos.

➤ Determinación del contenido óptimo Na_2SO_3 para la fotoreducción de 4-NF

Existen diversos compuestos ampliamente utilizados como reactantes donadores (agentes de sacrificio), tal es el caso del sulfito de sodio (NaSO_3), su propósito es disminuir la recombinación del par electrón-hueco ($e^- - h^+$) generado durante el proceso fotocatalítico.

Se sabe que el sulfito de sodio atrapa los huecos y dona los electrones formando radicales sulfito ($\text{SO}_3^{\cdot-}$), que finalmente se oxidan hasta el sulfato (SO_4^{2-}), esto permite la disponibilidad de los electrones fotogenerados para reducir el 4-NF a 4-AF.

La Figura 4.44, presenta los espectros de absorción UV-vis obtenidos en presencia y ausencia de NaSO_3 . Como se observa, en ausencia de sulfito, el 4-NF (línea roja) presenta una banda de absorción a 230 nm, atribuida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático y otra banda a 317 nm asociada a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del enlace N=O propias de esta molécula. Ahora bien, en presencia de sulfito la banda a 317 nm se presenta un corrimiento hasta 400 nm debido a la formación del anión nitrofenolato, adicionalmente se observa la aparición de una banda a 215 nm asociada a los iones sulfito (SO_3^{2-}) en la solución, la cual presenta un cambio en la coloración a amarillo intenso.

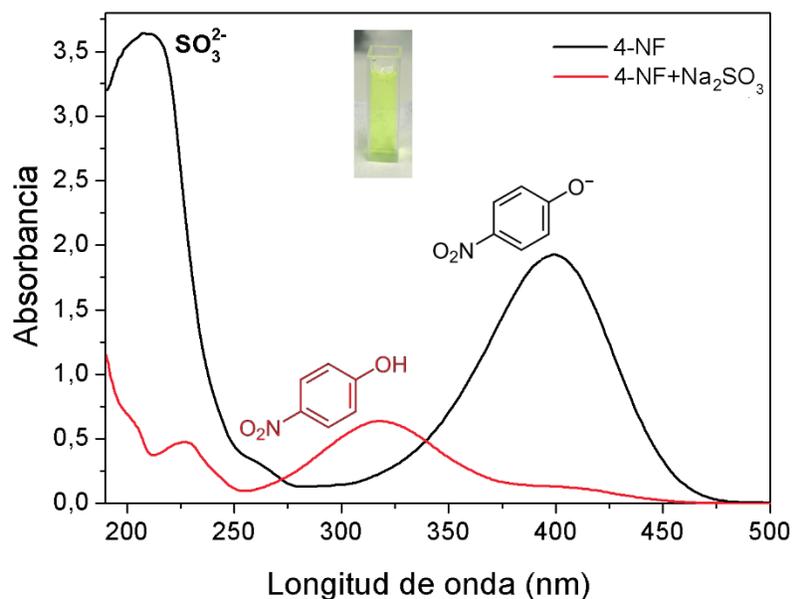


Figura 4.44. Espectros de absorción UV-vis de 4-NF en ausencia y presencia de Na_2SO_3

Para determinar la masa óptima de Na_2SO_3 , se realiza la reacción de reducción fotocatalítica con luz visible empleando 200 ml de 4-NF con una concentración de 15 ppm, utilizando diferentes concentraciones de sulfito (50, 100, 150, 200 y 300 mg), con 100 mg del catalizador TNI-3. Las

constantes de velocidad (k_{app}) fueron graficadas en función de la concentración de sulfito y se presentan en la Figura 4.45a.

Como se observa, la concentración óptima para realizar la reacción de reducción es de 200 mg de sulfito, para entender de mejor manera este comportamiento se realizó la interpretación de los efectos del pH al adicionar las diferentes concentraciones de sulfito a la solución de 4-NF.

Se sabe que el pH en una solución altera los estados de carga superficial del catalizador (TNI-3) y de la molécula (4-NF), cambiando así la fuerza de la atracción electrostática.

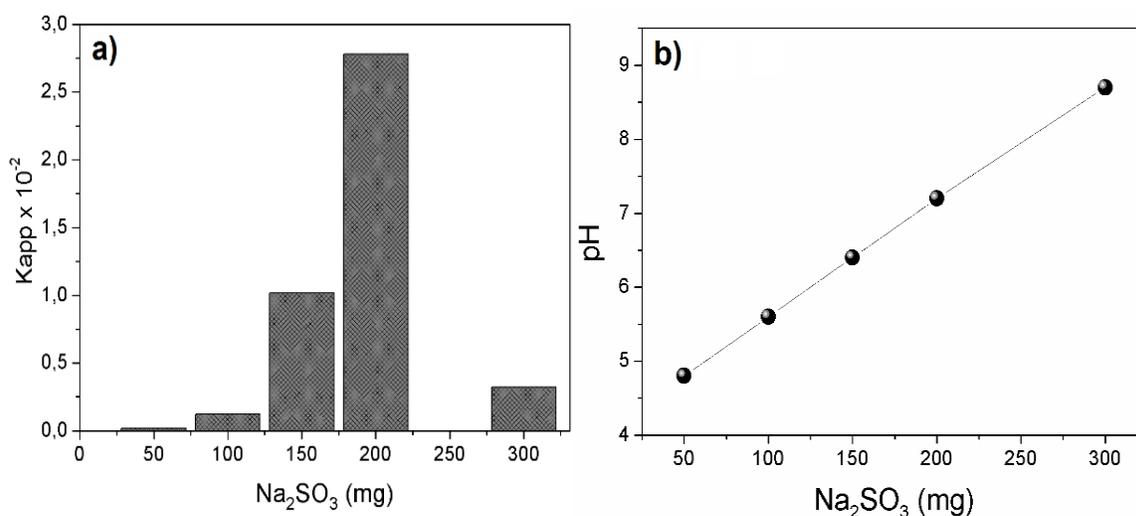


Figura 4.45. a) Efecto de la concentración de Na_2SO_3 en la fotoreducción de 4-NF y b) Efecto de la variación de Na_2SO_3 en el pH de la mezcla de reacción

Los resultados mostrados en la Figura 4.46b, indican un aumento lineal en el pH de la solución de reacción al incrementar la cantidad de agente de sacrificio. Los valores obtenidos de pH fueron 4.8, 5.6, 6.4, 7.2 y 8.5 para 50, 100, 150, 200 y 300 mg de Na_2SO_3 , respectivamente. El pH está relacionado con la propiedad de ácido-base de la superficie del óxido metálico y puede explicarse sobre la base de la carga de punto cero (PCZ), la cual para TNI es 6.5 ± 0.3 [142].

La superficie de TiO_2 se carga positivamente por debajo de pH 6.5 y por arriba, la superficie está cargada negativamente. El pK_a de 4-NP es 7.15, por lo que se carga negativamente a valores de pH mayores de 8 y neutro por debajo de pH 6.

El 4-NP se sometió a iluminación con luz visible, los resultados experimentales revelaron que la velocidad de reducción fotocatalítica fue lenta a valores de pH inferiores a 6.4 (25, 50 y 100 mg de Na_2SO_3) donde el fotocatalizador está cargado positivamente y 4-NF se encuentra en estado

neutral, cuando el valor de pH se incrementa a 7.2 (200 mg de Na_2SO_3), la velocidad de reducción aumenta notablemente, esto se debe al acoplamiento mejorado entre las moléculas del 4-NP desprotonadas y el catalizador cargado positivamente en su mayoría, esto elimina las repulsión electrostática del 4-NF a menores valores de pH. Finalmente un aumento en el pH de la solución hasta 8.5 (300 mg de Na_2SO_3) disminuyó la tasa de reducción fotocatalítica porque la superficie del semiconductor TNI-3 está cargada negativamente rechazando a las moléculas de 4-NP cargadas de igual forma, disminuyendo el número de sitios de adsorción disponibles para el 4-NP. Por lo que se decide utilizar una concentración de 200 mg de sulfito para la reducción de 4-NF.

➤ Determinación de la masa óptima del fotocatalizador

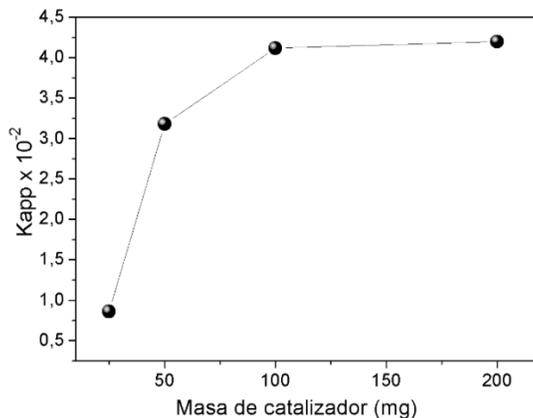


Figura 4.46. Determinación de la masa de catalizador TNI-3

La Figura 4.46 muestra el efecto de la carga del catalizador sobre la fotoreducción de 4-NF, con 200 mg de sulfito. Se puede observar que las pendientes iniciales de las curvas aumentan con una carga de catalizador de 25 a 100 mg, al incrementar la masa de foto catalizador de 100 a 200 mg la tasa de reducción permanece con variación mínima. La degradación fotocatalítica de otros contaminantes orgánicos también ha mostrado la misma dependencia de la cantidad del catalizador[73]. Este comportamiento puede explicarse basados en que la carga óptima del catalizador depende de la concentración inicial de 4-NF, con el aumento de la cantidad del fotocatalizador (25-50 mg), aumenta el área activa total y por lo tanto la disponibilidad de más sitios activos en la superficie del semiconductor. Al mismo tiempo, el aumento en la cantidad de fotocatalizador (100 y 200 mg) provoca una mayor turbidez de la suspensión, disminuyendo la

penetración de luz visible y en consecuencia el volumen fotoactivado de la suspensión disminuye, lo que se refleja en una menor tasa de reducción. Bajo estas condiciones, la carga óptima de fotocatalizador se estableció en 50 mg para todos los estudios de fotoreducción.

➤ Reducción fotocatalítica de 4-NF

En la Figura 4.47 se observa que inicialmente en ausencia de fotocatalizador (lineal punteada), un máximo pico de absorción característico de 4-NF a 317 nm permanece inalterado, al adicionar el sulfito se observa el corrimiento de la banda hasta 400 nm, correspondiente a la formación de aniones 4-nitrofenolato (4-NF^-) en condiciones alcalinas. Al adicionar el sólido TNI-3 e iniciar la reducción fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, se observa una disminución en la intensidad de las bandas de absorción (400 nm) y la aparición de una nueva banda cerca a los 300 nm asociada a la formación de 4-AF. Los puntos isósbesticos bien definidos muestran que el 4-NF^- se convierte completamente en 4-AF y no se produce ninguna reacción secundaria [144,145].

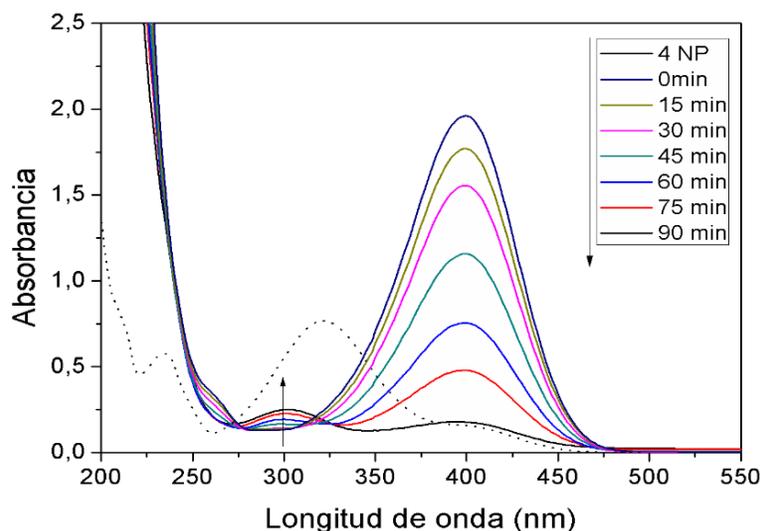


Figura 4.47. Espectros de absorción de la reducción fotocatalítica de 4-NF con TNI-3

Se obtuvieron cambios espectrales similares para todos los materiales estudiados del sistema TNI, pero con mayores tiempos de reacción. La Figura 4.48 presenta el histograma de fotoreducción de 4-NF de todos los materiales sintetizados. Como se observa, los materiales TNI exhiben una actividad fotocatalítica más alta en comparación a los materiales TIEN e InVO_4 , para estos últimos las tasas de reducción alcanzadas fueron de 51% y 25% respectivamente, mientras para TNI-1, TNI-

3 y TNI-5 fue de 66%, 92% y 75%, respectivamente, durante 90 min de irradiación. El orden de eficiencia que presentaron los materiales fue TNI-3 > TNI-5 > TNI-1.

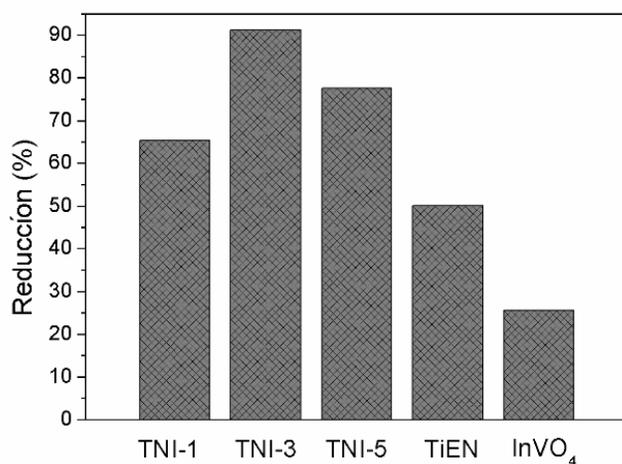


Figura 4.48. Porcentaje de reducción fotocatalítica de 4-NF con todos los materiales estudiados

La disminución de la eficiencia en el material TNI-5 puede deberse a la formación de aglomerados de InVO₄ y una menor cantidad de heterouniones InVO₄-TiEN, resultados similares se han reportado en sistemas de óxidos semiconductores con depósitos mayores a 5% [145]. Adicionalmente a concentraciones mayores, InVO₄ actúa como un centro de recombinación para los portadores de carga fotogenerados en la muestra, lo que da como resultado la disminución en la actividad fotocatalítica.

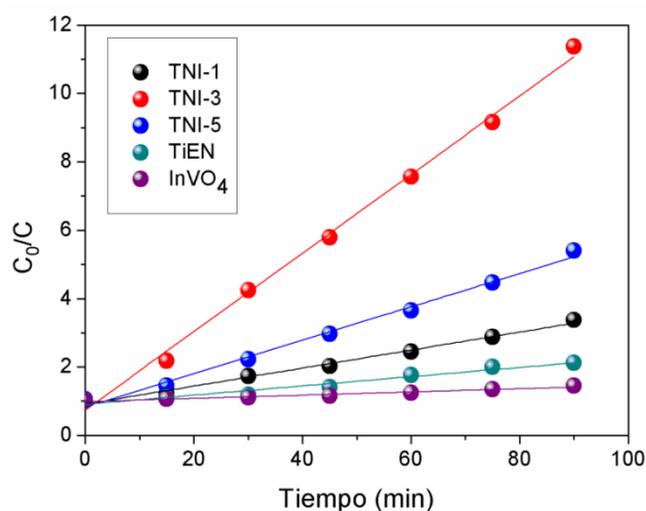


Figura 4.49. Cinética de orden cero para la reducción de 4-NF empleando todos los materiales estudiados

Estos resultados revelan claramente que la concentración de InVO_4 en los sólidos TNI-1, TNI-3 y TNI-5, podría promover eficazmente la transferencia de carga en la interfaz de la heterounión y mejorar el rendimiento fotocatalítico. Las reacciones de reducción bajo luz visible de 4-NF, siguen una cinética de orden cero según el modelo de Langmuir-Hinshelwood, $[C/C_0] = -kt$, por lo tanto, a partir del gráfico de $[C/C_0]$ en función del tiempo de reacción, se puede calcular la constante de velocidad k_{app} , que es proporcional a la pendiente de la recta, como se ilustra en la Figura 4.49.

La Tabla 4.14 presenta la constante de velocidad de orden cero (k_{app}), el tiempo de reacción de la semirreducción ($t_{1/2}$) y el coeficiente de regresión lineal (R^2) para todos los fotocatalizadores bajo irradiación de luz visible. Como podemos observar, la constante de velocidad del material TNI-3 (0.1148 min^{-1}) es aproximadamente 9 y 22 veces mayor que los materiales TiEN (0.0134 min^{-1}) y InVO_4 (0.0134 min^{-1}) respectivamente.

Tabla 4.14. Parámetros cinéticos para la reducción fotocatalítica de 4-NP con todos los materiales

Material	R^2	$k_{app} * 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$
TNI-1	0.98	2.63	38.02
TNI-3	0.99	11.48	8.71
TNI-5	0.99	4.88	16.08
TiEN	0.98	1.34	72.07
InVO_4	0.96	0.471	108.98

➤ Mecanismo de reacción

Como se mencionó anteriormente, el perfil observado en la Figura 4.40 con la presencia de puntos isobésicos bien definidos indican que la reacción de reducción de 4-NF se convierte en 4-AF en un solo paso, donde los intermedios permanecen en la superficie de las nanopartículas del fotocatalizador durante todas las etapas que comprenden la reducción de 4-NF. De acuerdo con la Figura 4.50, la reacción tiene lugar en tres etapas principales: la reducción muy rápida de 4-NF a 4-nitrosfenol y luego a 4-hidroxilaminofenol, que se reduce a 4-aminofenol en la etapa final más lenta.

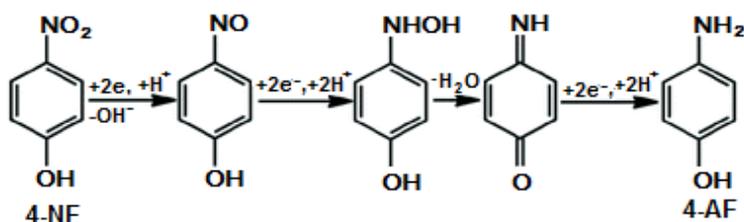


Figura 4.50. Etapas generales de reacción para la reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol

Debido a que el potencial de la BC del TiEn es más negativo que el potencial de la misma banda en InVO₄, los e⁻ fotogenerados de la BC de TiEn se transfieren a la BC de InVO₄ en la interface de la heterounión TiEn-InVO₄. Esto es seguido por la transferencia simultánea de h⁺ de la BV de TiEn a la BV de InVO₄ a medida que los e⁻ y los h⁺ ganan energía moviéndose hacia abajo y hacia arriba, respectivamente [146]. La banda inducida por N por encima de la BV en TiEn sirve como sitios trampa para los h⁺ y también contribuye a una separación más eficiente de la carga a medida que estos h⁺ se promueven más fácilmente hacia ella y finalmente a la BC del TiEn por absorción de luz.

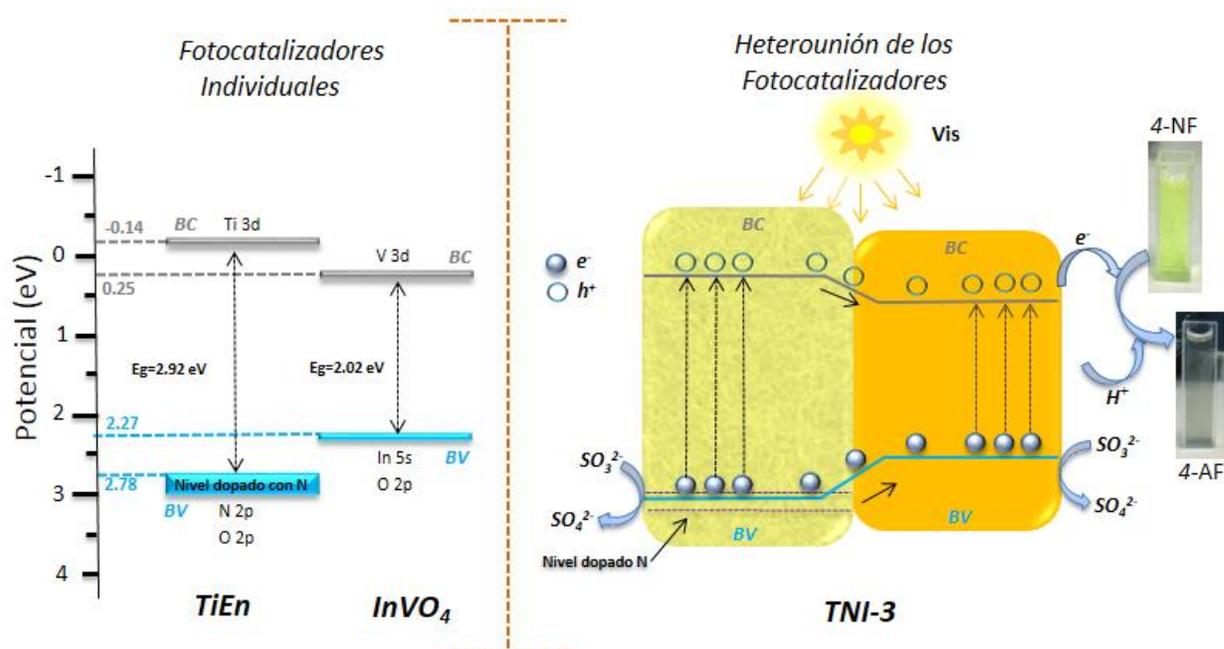


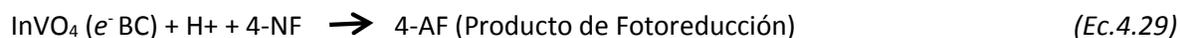
Figura 4.51. Esquema de reducción fotocatalítica de 4-NF haciendo uso del catalizador TNI-3.

Para que un material produzca especies $O_2^{\bullet-}$ por fotoreducción a partir del O_2 disuelto es necesario que esté presente un potencial más negativo que el potencial estándar de $O_2/O_2^{\bullet-}$ (-0.33), este no es el caso de $InVO_4$ ya que presenta un potencial de 0.25 eV, lo que impide que los electrones transferido a su BC realicen el proceso.

De la misma forma, los h^+ fotoinducidos en $InVO_4$ están impedidos para oxidar las moléculas de H_2O adsorbidas para producir $\bullet OH$, debido a que el potencial de BV de $InVO_4$ (2.27 eV), es más negativo que los potenciales redox estándar de $\bullet OH/\bar{OH}$ (2.38 eV) y $\bullet OH/H_2O$ (2.72 eV) [147].

El potencial de oxidación de H_2O/O_2 es de 1.29 eV, lo que significa que los h^+ fotoinducidos de la BV (2.27 eV) de $InVO_4$ y TiEN (2.78 eV) pueden reaccionar con H_2O para producir $\frac{1}{2} O_2$ y $2H^+$. Debido a su posición los h^+ de la BV de TiEN e $InVO_4$ también pueden oxidar los iones sulfito (SO_3^{2-}) a radicales sulfito (SO_3^{\bullet}), que finalmente producen el ion sulfato SO_4^{2-} (Potencial de $SO_3^{\bullet}/SO_3^{2-} = 0.63$). Es importante resaltar que todos los potenciales anteriormente presentados son con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Finalmente los e^- de la BC del $InVO_4$ pueden transferirse a las moléculas de 4-NF⁻ y reducirlo al grupo nitro mediante una secuencia de reacciones de transferencia de electrones y protonación e^-/H^+ mostradas en la Figura 4.51

El mecanismo de degradación propuesto se describe mediante una secuencia de reacciones mostradas a continuación:



Por lo tanto, es posible concluir que el dopaje de TiO_2 con nitrógeno y el acople con $InVO_4$ permiten al nuevo material TIN-3 una absorción extendida hacia el rango visible, la creación de una mayor cantidad de heterouniones propiciada por el aumento del área superficial que benefician la rápida y eficiente transferencia de e^- y h^+ a través de todo el material.

Adicionalmente estas heterouniones con diferentes posiciones de sus BV y de BC propician una menor tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas dando como resultado un rendimiento fotocatalítico mejorado de los materiales TNI durante la fotoreducción del contaminante 4-NF hacia el producto de valor agregado 4-AF.

➤ Reusó del catalizador

Para explorar la estabilidad de los materiales TNI y su aplicabilidad, ciclos consecutivos de reutilización de los fotocatalizadores se probaron para la reducción de 4-NF (Figura 4.52). El sólido TNI-3 recuperado, se reutilizó manteniendo todos los demás parámetros constantes. Los resultados mostraron que TNI-3 mantiene buena actividad durante tres etapas fotocatalíticas sin ninguna pérdida significativa en la conversión de 4-NF. El rendimiento de conversión de 4-NF después del tercer ciclo fue del 82%. Se puede concluir que los materiales TNI tienen una excelente estabilidad y pueden ser reutilizables durante al menos 3 ciclos, mostrando un buen potencial para aplicaciones prácticas.

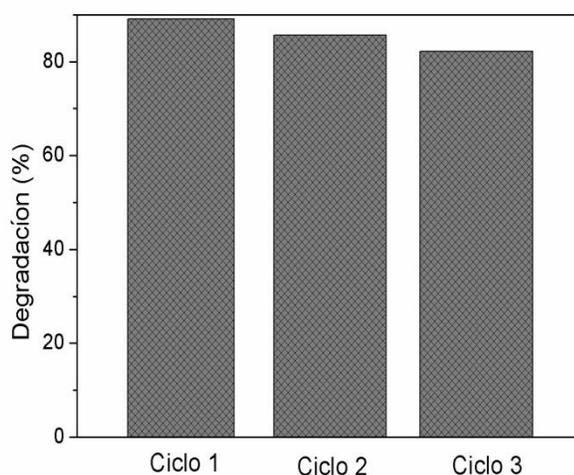


Figura 4.52. Estudio de reciclaje del catalizador TNI-3

V. CONCLUSIONES

Del sistema de titanio dopado con nitrógeno (TiEN):

El proceso Sol-Gel es un método idóneo que permitió sintetizar de manera sencilla y eficiente materiales de óxido de titanio dopados con nitrógeno (TiEN), con características ópticas, estructurales y texturales óptimas que permiten ser empleados en procesos de oxidación fotocatalítica.

En los materiales dopados con nitrógeno (TiEN) la adición de etilendiamina promueve la cristalinidad, retrasando la formación de la fase anatasa hasta 450 °C y la fase rutilo por arriba de los 600 °C. En este sentido, la presencia de nitrógeno se confirmó, mediante la existencia de dos diferentes tipos de enlaces, N-O y N-Ti-N. Los materiales mostraron una modificación de la banda de energía prohibida, en comparación a la de los materiales sin dopar, debida a la presencia de nitrógeno sustitucional en la red de TiO₂. Así mismo, la forma de placas del sólido TiEN mejora la conectividad entre partículas y por lo tanto la transferencia de las especies fotogeneradas. Esta morfología presenta típicamente valores de área superficial específica menores a los del material de referencia, siendo consistente con el tamaño de cristalito.

Los materiales TiEN presentan mayor eficiencia en la oxidación fotocatalítica de NPX comparado con el material de referencia TiO₂ sol gel. Este incremento está relacionado con varios factores como son: la modificación con N, que permite la generación de una nueva banda de estados superficiales (N 2p), por arriba de la BV de TiEN, modificando la E_g y favoreciendo una mayor absorción de luz visible, adicionalmente una banda de estados Ti³⁺ es creada abajo la BC del TiEN que funciona como trampa de e⁻ disminuyendo la tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas y una mejor desempeño fotocatalítico.

El material TiEN*5, fue el que presentó la mayor actividad fotocatalítica, comportamiento que puede atribuirse directamente al tratamiento térmico, ya que al calcinar el material muy lentamente hasta 500 °C se asegura que el N dopante permanezca en el sólido y que se eliminen todos los residuos orgánicos, que interfieren negativamente en la actividad.

Del sistema TiEN acoplado a BiVO₄ (TNB):

La síntesis del catalizador BiVO₄ haciendo uso del método hidrotérmico, permitió obtener exclusivamente la fase monoclinica de BiVO₄ reportada como más activa para reacciones fotocatalíticas. Utilizando una modificación al proceso Sol-Gel se obtuvieron materiales perfectamente acoplados BiVO₄/TiEN (TNB), favoreciendo la formación de heterouniones entre los sólidos constituyentes.

El tratamiento térmico permitió obtener materiales TNB abundantes en fase anatasa y alto grado de acoplamiento con la fase monoclinica de BiVO₄. La mejora en las propiedades fotocatalíticas de TNB-1 con respecto al material de referencia TiEN, puede relacionarse a tamaños de cristalito pequeños, áreas superficiales mayores, así como la reducción de la E_g que permite una mayor absorción en luz visible y la formación de heterouniones que favorece un estrecho contacto entre los semiconductores y una mejora en la eficiencia de los procesos de separación y transferencia de cargas foto generadas (e^- y h^+) así como un incremento del tiempo de vida de las mismas.

El material TNB-1 con bajos contenidos de BiVO₄ (1%), presenta mayores rendimientos en la degradación de contaminantes emergentes (NPX, OFX), debido probablemente a la adecuada dispersión de BiVO₄ en TiEN, favoreciendo un efecto sinérgico entre los materiales, generado por las heterouniones, que permite una mayor absorción en luz visible y una disminución en la recombinación de par (e^- y h^+), ya que a mayores concentraciones de BiVO₄ estos se aglomeran disminuyendo la actividad fotocatalítica.

Del sistema TiEN acoplado a InVO₄ (TNI):

Se sintetizaron nuevos materiales acoplados de InVO₄/TiEN (TNI) con actividad fotosensible a luz visible mediante el método Sol-Gel modificado. El InVO₄ fue adicionado en fase octaédrica, obtenida mediante el método hidrotérmico. Los resultados indican que los sólidos presentan un excelente acoplamiento con presencia de heterouniones.

Las bajas concentraciones de InVO₄ en los materiales TNI favorece la estabilidad y cristalización en fase anatasa en los sólidos sintetizados. Además es posible afirmar que las mejoras fotocatalíticas

de esta serie está dada por: el empleo de una temperatura de calcinación óptima, correspondiente a un balance adecuado entre las propiedades estructurales, texturales y superficiales. Así como la formación de heterouniones.

La reducción de 4-NF con sulfito de sodio como agente de sacrificio alcanzada por la heterounion TNI bajo irradiación de luz visible, dio lugar a un desempeño fotocatalítico mejorado con tasas de degradación del 66, 92 y 65% para TNI-1, TNI-3 y TNI-5 en comparación al material TiEN y InVO₄ con tasas del 51% y 25%, respectivamente. La cantidad apropiada de InVO₄ (3%) permitió una adecuada dispersión, evitando la formación de aglomerados y centros de recombinación. El material TNI-3 presenta la mayor área superficial específica favoreciendo la interacción con la molécula a degradar. Finalmente la formación de un mayor número de heterouniones, permite una mejor y más rápida transferencia de carga, acompañada de una menor tasa de recombinación, permitiendo que los electrones acumulados en la banda de conducción de TNI-3 puedan ser empleados por la molécula aceptora 4-NF produciendo la fotoreducción a 4-AF de manera rápida y eficiente.

VI. PERSPECTIVAS

En el presente trabajo de investigación se parte de la síntesis y caracterización de materiales de TiO_2 dopados con nitrógeno y posteriormente acoplados con BiVO_4 e InVO_4 , los cuales presentan una mayor absorción en luz visible. Dado que esta investigación se da entre semiconductores tipo n, una nueva propuesta podría inclinarse al acople de TiO_2 con materiales tipo p activos en luz visible tales como CuO , MoS_2 y BiO , que conduzca a la fabricación de nuevos materiales con mejoras en las propiedades del semiconductor.

Así mismo resulta interesante el estudio de estos materiales en nuevas reacciones fotocatalíticas, en el caso de material de óxido de titanio modificado con nitrógeno, podría ser empleado en reacciones de reducción de 4-NF a 4-AF utilizando diferentes agentes de sacrificio, tales como NaBH_4 , metanol. Del mismo modo la serie TNB, puede ser empleada en la oxidación de colorantes y pesticidas. Finalmente los materiales TNI podrían ser probados en producción de hidrógeno y reducción de CO_2 .

Por otra parte, sería adecuada la inmovilización de los semiconductores en soportes catalíticos transparentes que puedan ser iluminados directamente con luz solar.

A fin de proponer un mecanismo detallado, sería importante realizar los análisis de HPLC para identificar los intermediarios presentes en la degradación de los medicamentos NPX y OFX.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Petrović, S. Gonzalez, D. Barceló, *TrAC*. 22 (2003) 685-696.
- [2] D. Barceló, *TrAC*. 22 (2003) 14-16.
- [3] A. Boxall, *EMBO reports* 5 (2004) 1110-1116.
- [4] P. Montague, *ftp. std. com: 70/11/periodicals/rachel* (1998).
- [5] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M.I. Maldonado, J. Cáceres, W. Gernjak, *Solar Energy* 75 (2003) 329-336.
- [6] P. Gogate, A. Pandit. *Advances in Environmental Research* 8 (2004) 501-551.
- [7] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1-59.
- [8] H. Lee, M. Kang, *J Sol-Gel Sci Technol* 69 (2014) 325-337.
- [9] H. Zhang, P. Zhang, Y. Ji, J. Tian, Z. Du, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 1108-1115.
- [10] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. J Rev.* 107 (2007) 2891-2959.
- [11] Z. Peining, A.S. Nair, Y. Shengyuan, S. Ramakrishna, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 588-595.
- [12] A. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 17002-17008.
- [13] R. López, R. Gómez, M.E. Llanos, *Catal. Today* 148 (2009) 103-108.
- [14] Z. Xuemin Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 20037--20045.
- [15] K. Hirota, G. Komatsu, M. Yamashita, H. Takemura, O. Yamaguchi, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 823-830.
- [16] A. Bhattacharya, K. Mallick, A. Hartridge, *Mater. Lett.* 30 (1997) 7-13.
- [17] Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li, J. Yao, *Chem. Mat.* 12 (2000) 3445-3448.
- [18] K. Kümmeler, *Chemosphere* 45 (2001) 957-969.
- [19] E. Marco-Urrea, M. Pérez-Trujillo, P. Blánquez, T. Vicent, G. Caminal, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 2159-2166.
- [20] L. Santos, A. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M. Montenegro, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 45-95.
- [21] V. Parmon, A. Emeline, N. Serpone, *EPA* (2002) 12-13.
- [22] J. Herrmann, *Top Catal* 34 (2005) 49-65.

- [23] H.G. Agileo, *Tesis Doctoral* (2013) 116.
- [24] S. Malato, J. Blanco, D. Alarcón, M. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, *Catal. Today* 122 (2007) 137-149.
- [25] O. Dalrymple, E. Stefanakos, M. Trotz, D. Goswami, *Appl. Catal. B-Environ.* 98 (2010) 27-38.
- [26] J. Rodriguez, R. Candal, J. Solís, W. Estrada, M. Blesa, *Solar Safe Water* (2005) 135-152.
- [27] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* 1 (2000) 1-21.
- [28] R. Pozzo, M. Baltanás, A. Cassano, *Catal. Today* 39 (1997) 219-231.
- [29] A. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, *Catal. Commun.* 19 (2012) 51-55.
- [30] T. Yeom, S. Choh, M. Du, M. Jang, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 3415-3421.
- [31] T. Yeom, C. Rudowicz, S. Choh, D. McGavin, *phys. status solidi (b)* 198 (1996) 839-851.
- [32] S. Choh, *A J. of phys. Sci.* 51 (1996) 591-602.
- [33] L. Zhou, W. Wang, L. Zhang, H. Xu, W. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13659-13664.
- [34] K. Kweon, G. Hwang, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 205202.
- [35] J. Yu, A. Kudo, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2163-2169.
- [36] Y. Sun, Y. Xie, C. Wu, R. Long, *Cryst. Growth Des.* 10 (2009) 602-607.
- [37] Y. Shen, M. Huang, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, *J. Alloy. Compd.* 496 (2010) 287-292.
- [38] S. Cao, Z. Yin, J. Barber, F. Boey, S. Loo, C. Xue, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2011) 418-423.
- [39] D. Protti, M. Fagnoni, A. Albini, *Pure and Applied Chemistry* 79 (2007) 1929-1938.
- [40] R. van de Krol, J. Ségalini, C. Enache, *PHOTOE* 1 (2011) 016001-016001-016010.
- [41] Y. Wang, H. Dai, J. Deng, Y. Liu, H. Arandiyán, X. Li, B. Gao, S. Xie, *Solid State Sci.* 24 (2013) 62-70.
- [42] G. Xiao, X. Wang, D. Li, X. Fu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 193 (2008) 213-221.
- [43] Z. Ping, X. Mingxia, F. Haibo, L. Lingxia, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2146-2148.
- [44] D. Errandonea, O. Gomis, B. García-Domene, J. Pellicer-Porres, V. Katari, S. Achary, A. Tyagi, C. Popescu, *Inorg- Chem.* 52 (2013) 12790-12798.
- [45] M. Touboul, K. Melghit, P. Bénard, D. Louër, *J. Solid State Chem.* 118 (1995) 93-98.
- [46] H. Kazuhito, I. Hiroshi, F. Akira, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269.
- [47] H. Jang, S. Kim, S. Kim, *J. Nanopart Res* 3 (2001) 141-147.
- [48] J. Aguilar, *UAMI* 1 (2001) 1-245.
- [49] S. Tauster, S. Fung, R. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170-175.
- [50] K. Vinodgopal, P. Kamat, *Enviro. Sci. Technol.* 29 (1995) 841-845.
- [51] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, *Water Res.* 42 (2008) 585-594.

- [52] R. Giri, H. Ozaki, S. Ota, R. Takanami, S. Taniguchi, *J. Environ. I Sci. Tech.* 7 (2010) 251-260.
- [53] R. Molinari, F. Pirillo, V. Loddo, L. Palmisano, *Catal. Today* 118 (2006) 205-213.
- [54] N. Jallouli, K. Elghniji, O. Hentati, A. Ribeiro, A. Silva, M. Ksibi, *J. Hazard. Mater.* 304 (2016) 329-336.
- [55] D. Kanakaraju, C. Motti, B. Glass, M. Oelgemöller, *Chemosphere* 139 (2015) 579-588.
- [56] A. Hu, X. Zhang, D. Luong, K.D. Oakes, M.R. Servos, R. Liang, S. Kurdi, P. Peng, Y. Zhou, *Waste Biomass Valor.* 3 (2012) 443-449.
- [57] E. Hapeshi, A. Achilleos, M.I. Vasquez, C. Michael, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Water Res.* 44 (2010) 1737-1746.
- [58] I. Michael, E. Hapeshi, C. Michael, D. Fatta-Kassinos, *Water Res.* 44 (2010) 5450-5462.
- [59] N. Miranda-García, M.I. Maldonado, J.M. Coronado, S. Malato, *Catal. Today* 151 (2010) 107-113.
- [60] N. Miranda-García, S. Suárez, B. Sánchez, J. Coronado, S. Malato, M. Maldonado, *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 294-301.
- [61] R. Li, S. Williams, Q. Li, J. Zhang, C. Yang, A. Zhou, *Electrocatalysis* 5 (2014) 379-386.
- [62] S. Sood, S.K. Mehta, A.S.K. Sinha, S.K. Kansal, *Chem. Eng. J.* 290 (2016) 45-52.
- [63] M. Sturini, A. Speltini, F. Maraschi, A. Profumo, L. Pretali, E.A. Irastorza, E. Fasani, A. Albini, *Appl. Catal. B: Environ.* 119-120 (2012) 32-39.
- [64] V. Bhatia, A.K. Ray, A. Dhir, *Sep. Purif. Technol.* 161 (2016) 1-7.
- [65] E.M. Rodríguez, G. Márquez, M. Tena, P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, *Applied Catalysis B: Environmental* 178 (2015) 44-53.
- [66] Z. Shourong, H. Qingguo, Z. Jun, W. Bingkun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 235-238.
- [67] M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 6 (1996) 7-55.
- [68] A. Kumar, Gaurav, A.K. Malik, D.K. Tewary, B. Singh, *Anal. Chim. Acta* 610 (2008) 1-14.
- [69] G. Tian, H. Fu, L. Jing, C. Tian, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1122-1130.
- [70] Y. Zhao, X. Qiu, C. Burda, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2629-2636.
- [71] A.V. Agafonov, A.V. Vinogradov, *J Sol-Gel Sci Technol* 49 (2008) 180-185.
- [72] J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2280-2286.
- [73] Y. Castro, N. Arconada, A. Durán, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 54 (2015) 11-20.

- [74] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S. Sing Kenneth, *Pure. Appl. Chem.* 2015, p. 1051.
- [75] J. Tang, F. Redl, Y. Zhu, T. Siegrist, L. Brus, M. Steigerwald, *Nano Lett.* 5 (2005) 543-548.
- [76] D. Petkowicz, S. Pergher, C. da Silva, Z.N da Rocha, J.dos Santos, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 505-512.
- [77] Y. Miao, Z. Zhai, L. Jiang, Y. Shi, Z. Yan, D. Duan, K. Zhen, J. Wang, *Powder Technol.* 266 (2014) 365-371.
- [78] H. Li, Y. Hao, H. Lu, L. Liang, Y. Wang, J. Qiu, X. Shi, Y. Wang, J. Yao, *Appl. Surface Sci.* 344 (2015) 112-118.
- [79] M. Viana, V. Soares, N.Mohallem, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2047-2053.
- [80] K. Lv, J. Li, X. Qing, W. Li, Q. Chen, *J. Hazard. Mat.* 189 (2011) 329-335.
- [81] M. Sathish, B. Viswanathan, R. Viswanath, C. Gopinath, *Chem. Mat.* 17 (2005) 6349-6353.
- [82] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, Z. Yan, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5301-5309.
- [83] A.S. Nair, Y. Shengyuan, Z. Peining, S. Ramakrishna, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7421-7423.
- [84] J. Chou, L.P. Liao, *Thin Solid Films* 476 (2005) 157-161.
- [85] S. Zhang, S. Qian, J. Zhao, S.-d. Yao, L. Jiang, *Biochim. Biophys Acta – Gene. Subj.* 1472 (1999) 270-278.
- [86] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269-271.
- [87] H. Kisch, W. Macyk, *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 399-400.
- [88] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6976-6982.
- [89] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gómez, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 277 (2014) 82-89.
- [90] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, *Environ. Chem. Lett.* 12 (2013) 27-47.
- [91] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1-14.
- [92] P. Mei, M. Henderson, A. Kassiba, A. Gibaud, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 1-6.
- [93] C.-C. Hu, T.-C. Hsu, S.-Y. Lu, *Appl. Surface Sci.* 280 (2013) 171-178.
- [94] Z. Jiang, L. Kong, F.S. Alenazey, Y. Qian, L. France, T. Xiao, P. Edwards, *Nanoscale* 5 (2013) 5396-5402.
- [95] R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10617-10620.
- [96] A. Samokhvalov, *Renew. Sust. Energy Rev.* 72 (2017) 981-1000.
- [97] C.G. Silva, J.L. Faria, *Photochemi. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 705-711.

- [98] D. Liu, Y. Fernández, O. Ola, S. Mackintosh, M. Maroto-Valer, C. Parlett, A. Lee, J. Wu, *Catal. Commun.* 25 (2012) 78-82.
- [99] K. Chary, G. Sagar, D. Naresh, K. Seela, B. Sridhar, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9437-9444.
- [100] J. Yu, J.C. Yu, W. Ho, M.K.P. Leung, B. Cheng, G. Zhang, X. Zhao, *Appl. Catal. A: General* 255 (2003) 309-320.
- [101] W. Huang, X. Tang, Y. Wang, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Chem. Commun.* (2000) 1415-1416.
- [102] U. García-Pérez, S. A. Martínez-de la Cruz, J. Peral, *International J. Electrochem. Sc.* 7 (2012) 9622.
- [103] M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai, Y. Wu, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20211.
- [104] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. the Am. Chem Soc.* 121 (1999) 11459-11467.
- [105] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, *Mat. Chem. Phys.* 103 (2007) 162-167.
- [106] G. Xi, J. Ye, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1893-1895.
- [107] J. Yu, Y. Zhang, A. Kudo, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 223-228.
- [108] M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185-297.
- [109] S. Wang, J. Xu, H. Ding, S. Pan, Y. Zhang, G. Li, *CrystEngComm* 14 (2012) 7672-7679.
- [110] R. Nakamura, A. Imanishi, K. Murakoshi, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7443-7450.
- [111] J. Araña, J. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello, J. Herrera, G. Colón, J. Navío, J. Pérez, *J. Mol. Catal. A- Chem.* 215 (2004) 153-160.
- [112] S. Subramanian, J. Noh, J. A. Schwarz, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 064327.
- [113] S. Kumar, L. Devi, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 13211-13241.
- [114] H. Lin, H. Ye, S. Chen, Y. Chen, *RSC Advances* 4 (2014) 10968-10974.
- [115] Y. Geng, P. Zhang, S. Kuang, *RSC Advances* 4 (2014) 46054-46059.
- [116] S. Hong, S. Lee, J. Jang, J. Lee, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1781-1787.
- [117] B. Cao, J. Peng, Y. Xu, *J. Clust. Sci.* 24 (2013) 771-785.
- [118] X. An, T. Li, B. Wen, J. Tang, Z. Hu, L. Liu, J. Qu, C. Huang, H. Liu, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1502268-n/a.
- [119] D. Kanakaraju, B. Glass, M. Oelgemöller, *Environ. Chem. Lett.* 12 (2014) 27-47.
- [120] F. Méndez-Arriaga, J. Gimenez, S. Esplugas, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 2008, p. 435.
- [121] E. Arany, R. Szabó, L. Apáti, T. Alapi, I. Ilisz, P. Mazellier, A. Dombi, K. Gajda-Schranz, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 151-157.
- [122] D. Ma, G. Liu, W. Lv, K. Yao, X. Zhang, H. Xiao, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 7797-7804.
- [123] Z. Bian, Y. Zhu, J. Zhang, A. Ding, H. Wang, *Chemosphere* 117 (2014) 527-531.

- [124] E.M. Van Wieren, M.D. Seymour, J.W. Peterson, *Sci. Total Environ.* 441 (2012) 1-9.
- [125] T. An, H. Yang, W. Song, G. Li, H. Luo, W.J. Cooper, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 2569-2575.
- [126] C. Gu, K.G. Karthikeyan, *Environ. Sci. Tech.* 39 (2005) 9166-9173.
- [127] T. Paul, P.L. Miller, T.J. Strathmann, *Environ. Sci. Tech.* 41 (2007) 4720-4727.
- [128] H. Zhang, C. Huang, *Chemosphere* 66 (2007) 1502-1512.
- [129] N. Hussain, V. Bhardwaj, *Dalton Trans.* 45 (2016) 7697-7707.
- [130] X. Lu, T. Zhai, H. Cui, J. Shi, S. Xie, Y. Huang, C. Liang, Y. Tong, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 5569-5572.
- [131] H. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai, K. Kobayashi, *Mat. Res. Bull.* 44 (2009) 700-706.
- [132] H. Jiang, M. Nagai, K. Kobayashi, *J. Alloy Compd.* 479 (2009) 821-827.
- [133] T. Krchová, J. Kotek, D. Jiráček, J. Havlíčková, I. Čísařová, P. Hermann, *Dalton Trans.* 42 (2013) 15735-15747.
- [134] Y. Wang, K. Takahashi, K.H. Lee, G. Cao, *Adv. Funct. Mat.* 16 (2006) 1133-1144.
- [135] M. Yan, Y. Wu, F. Zhu, Y. Hua, W. Shi, *Phys. Chemistry Chem. Phys.* 18 (2016) 3308-3315.
- [136] Y. Li, M. Cao, L. Feng, *Langmuir* 25 (2009) 1705-1712.
- [137] H. Lin, Y. Chen, Y. Chen, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 86-92.
- [138] B. Orel, A. Šurca Vuk, U. Opara Krašovec, G. Dražič, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2059-2068.
- [139] Z. Ding, G. Lu, P. Greenfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4815-4820.
- [140] K. Mäenpää, J. Kukkonen, *Aquatic toxicology* 77 (2006) 329-338.
- [141] S. Subramanian, J. Noh, J.A. Schwarz, *J. Catal.* 114 (1988) 433-439.
- [142] C. Castañeda, F. Tzompantzi, R. Gómez, *J Sol-Gel Sci Technol* 80 (2016) 426-435.
- [143] Y. Zhang, S. Liu, W. Lu, L. Wang, J. Tian, X. Sun, *Catal. Sci. Technol* 1 (2011) 1142-1144.
- [144] A. Ismail, D. Bahnemann, I. Bannat, M. Wark, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7429-7435.
- [145] A. Pérez-Larios, R. Lopez, A. Hernandez-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, L. Torres-Guerra, *Fuel* 100 (2012) 139-143.
- [146] Y. Min, G. He, Q. Xu, Y. Chen, *J. Mater.Chem. A* 2 (2014) 2578-2584.
- [147] J. Kou, J. Gao, Z. Li, Z. Zou, *Curr. Org. Chem.* 14 (2010) 728-744.
- [148] T. Chen, D.M. Oakley, *Thermochim. Acta* 248 (1995) 229-244.
- [149] T. Ozawa, *Thermochim. Acta* 355 (2000) 35-42.
- [150] K.S. Sing, D.H. Everett, L. Moscou, R. Pierrotti, J. Roquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [151] S. Brunauer, J. Skalny, E.E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.* 30 (1969) 546-552.

- [152] A.V. Neimark, K.S.W. Sing, M. Thommes, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008.
- [153] H. Douglas A., F. James, Crouch, Stanley R. Skoog, 6th edition (2008).
- [154] A. Monshi, Foroughi, M. R., & Monshi, M. R., *World J. N. S. E.* 2 (2012) 154-160.
- [155] R. López, R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2011) 1-7.
- [156] k.j. Shimadzu corporation, (2001).
- [157] B. Stuart, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000.
- [158] J.M. Hollander, W.L. Jolly, *Account. Chem. Res.* 3 (1970) 193-200.
- [159] J.F. Watts, *Vacuum* 45 (1994) 653-671.

VIII. APÉNDICE

Análisis Térmico (CDB y ATD)

Es un conjunto de técnicas analíticas que permite estudiar el comportamiento térmico de los materiales, como resultado de las variaciones en la estructura y composición química durante el análisis.

Dentro del análisis térmico existen dos técnicas importantes, el análisis termogravimétricos (ATG) y el análisis calorimétrico diferencial de barrido (CDB) estos permiten detectar y determinar los cambios físicos y químicos de materiales, en función de la temperatura. El ATG mide el cambio de masa de una muestra mientras se somete a un programa de temperatura controlada en una atmosfera definida, esta técnica se emplea en el estudio de aquellos procesos térmicos que llevan asociados cambios en la masa como son: descomposición, sublimación, vaporización, oxidación, desorción etc [149].

El CDB permite determinar la energía absorbida o desprendida en forma de calor por una muestra, cuando es sometida a un programa de temperatura controlada. Todos los procesos físicos y químicos llevan asociados una variación de entalpía por lo que provocan respuesta en el CDB. Las transiciones que pueden estudiarse incluyen cambios físicos como: fusión, cristalización, transiciones vítreas, cambios de fase etc., [150].

Fisorción de nitrógeno

Un análisis de fisorción consiste básicamente, en colocar un material sólido en contacto con un gas (nitrógeno en este caso) e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión (figura 1). A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas en las superficies de la partícula sólida (semiconductor) hasta completar una capa monomolecular sobre toda la superficie. Al aumentar la presión, se produce la adsorción en multicapas y el llenado de los poros de menor tamaño, es en ellos que se produce la condensación capilar del gas en líquido. Con el estudio de estos fenómenos es posible determinar la superficie específica de las partículas sólidas componentes de la muestra, así como su porosidad.

Por otro parte la cantidad de gas adsorbido (n_a) por unidad de masa (m_s) de sólido es dependiente de la presión de equilibrio (P), de la temperatura (T) y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Si la

presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas (P/P_0), se obtiene la expresión de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante (T):

$$\frac{n_a}{m_s} = f(P/P_0)_T \quad (\text{Ec. 1})$$

La ecuación representa la isoterma de adsorción (relación entre cantidad de gas adsorbido por unidad de masa del sólido y presión relativa de equilibrio a cierta temperatura constante y conocida). Las mayorías de las isotermas de adsorción pueden agruparse en seis tipos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, figura 2.

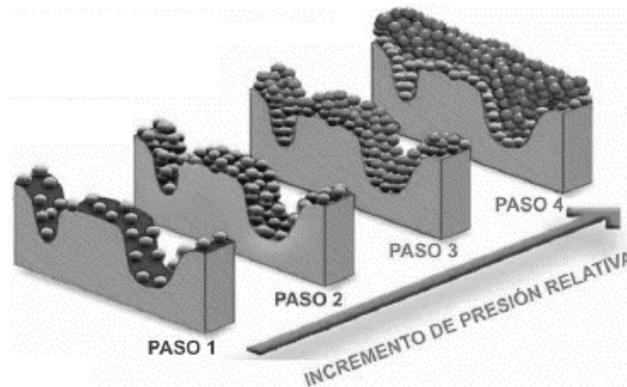


Figura 1 Esquema general del análisis de fisisorción de nitrógeno

Isoterma tipo I(a): Es característica de sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de baja presiones, debido al llenado de microporos y una larga plataforma pseudo-horizontal, en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.

Isoterma tipo I (b): Se da en materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio Incluyendo microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ($< \sim 2,5$ nm).

Isoterma tipo II: Es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente es debida a la adsorción monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B, se usa frecuentemente para determinar el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual se calcula el área superficie específica.

Isoterma tipo III: Característica de solidos porosos. Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, es un tipo de isoterma poco frecuente.

Isoterma tipo IV(a): Característica de sólidos mesoporosos, presenta bucle de histéresis, asociado al proceso de condensación capilar. La parte inicial de la isoterma tipo IV se asocia a la adsorción monocapa-multicapa.

Isoterma tipo IV (b): Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor anchura, se observan isotermas de tipo IVb totalmente reversibles. En principio, las isotermas de tipo IV (b) también se dan por poros Cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo cónico.

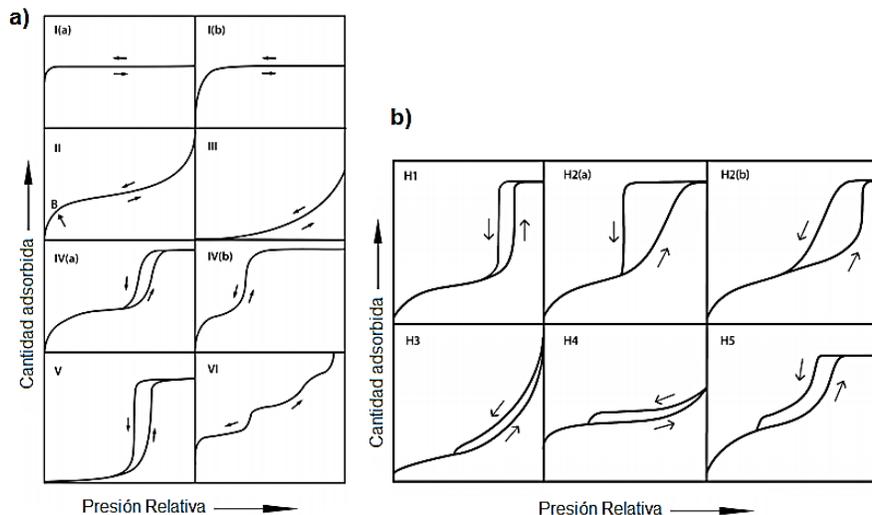


Figura 2. a) Tipos de isotermas de adsorción y b) Tipos de ciclos de histéresis

Isoterma tipo V: Al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, sin embargo se obtiene únicamente con ciertos materiales porosos.

Isoterma tipo VI: O isoterma escalonada es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Por otra parte el ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular. La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isotermas de fisorción es asociada comúnmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos, se han definido cinco tipos:

Tipo H1: Se caracteriza por que su curva de adsorción y desorción están casi verticales y paralelas. Asociado a materiales mesoporosos con distribución de tamaño de poro muy estrecha y aglomerados de partículas esfroidales de tamaño uniforme.

Tipo H2 (a): Presenta la rama de desorción muy pronunciada, que es atribuida a la obstrucción de poros o a la percolación en un estrecho intervalo en el cuello del poro con cuello de botella. Este tipo de histéresis se da generalmente en materiales porosos, materiales mesoporosos ordenados como SBA-16.

Tipo H2 (b): Este tipo de ciclo también se asocia con bloqueo de poros pero la obstrucción de los poros con cuello de botella es mucho mayor que la anterior. Entre los materiales que se asocian con este tipo de bucle de histéresis son las espumas mesocelulares de sílice y ciertas sílices después de tratamiento hidrotérmal.

Tipo H3: Característico por no presentar plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Asociado a materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros con morfología de tipo rendija.

Tipo H4: Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Este ciclo tampoco presenta una adsorción límite en condiciones de presiones relativas altas cercanas a la presión de saturación.

Tipo H5: Este bucle de histéresis es inusual pero se asocia normalmente a estructuras con mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados, una de sus características más evidente es la disminución pronunciada de la rama de desorción. Un ejemplo de este tipo de ciclo se presenta en sílice hexagonal con placas modelada [74,151].

"S_{BET}" (Brunauer-Emmett-Teller)

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller [152,153] es reconocido mundialmente como estándar. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).

No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.

Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción. Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 2})$$

Dónde: P= Presión parcial del adsorbato; V= Volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K); P₀= Presión de saturación del N₂ a 77 K; V_m: Volumen de gas requerido para formar una monocapa; C= Constante relacionada con la energía de adsorción.

Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S_{BET}) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m A N}{M} \quad (\text{Ec. 3})$$

Dónde: A= es el número de Avogadro; N= es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0,162 nm²); M= es el volumen molar del gas [153].

Análisis de difracción de rayos X (DRX)

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg Figura 3.3 [154].

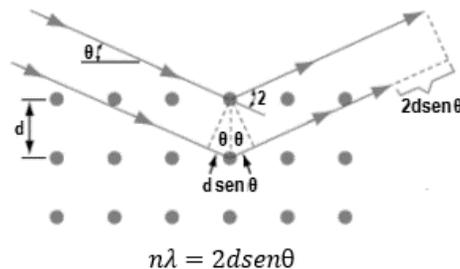


Figura 3. Ley de Bragg

Donde *n* es un número entero asociado al orden de difracción, *d* es la distancia interplanar, *λ* es la longitud de onda de los rayos X y *θ* es el ángulo de incidencia del rayo.

El resultado de esta técnica se lee en un difractograma: representación de la intensidad (eje Y) frente al ángulo de giro (eje X). Los difractogramas son únicos para cada tipo de sustancia cristalina, como una huella dactilar, así que te permiten identificar la fase que tienes presente en la muestra.

Para la determinación del tamaño de cristal, se utilizó la ecuación de Scherrer, que se basa en el análisis del ensanchamiento de las líneas de difracción de rayos X. La presencia de pequeños cristales en una muestra policristalina causa un ensanchamiento del pico de difracción, demostrándose que el diámetro medio de los cristales está relacionado con el ensanchamiento de los picos de difracción, mediante la ecuación:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec.4})$$

Dónde: k= Constante de Scherrer (0.9); λ = Longitud de onda del rayo X (1.544111 nm); β = Ancho a la altura media del pico máximo; θ = ángulo de difracción de Bragg [155].

Microscopia electrónica de barrido (MEB –EDS)

Esta técnica permite crear una imagen ampliada de la superficie de las muestras realizando una exploración punto por punto. Básicamente se recorre la muestra con un haz concentrado de electrones, estos se dispersan en la muestra o provoca la aparición de electrones secundarios los cuales son detectados y contados por un sensor situado en los extremos de las muestras. Cada punto leído corresponde a un pixel en un monitor de televisión, cuan mayor sea el número de electrones contados por el sensor, mayor será el brillo del pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen en el monitor. Este tipo de microscopios pueden ampliar la imagen 200,000 veces o más; los de mayor aumento son denominados de alta resolución.

Microscopia electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica permite realizar la observación de la muestra en cortes muy finos. Básicamente el microscopio dirige el haz de electrones hacia la muestra a analizar, una parte de los electrones rebota, otra es absorbida por el material y otros lo atraviesan. Estos últimos se denominan electrones de transmisión, los cuales son detectados por un sensor que permite la formación de una imagen aumentada latente de la muestra en placa fotográfica o una imagen visible en pantalla

fluorescente. Los MET pueden aumentar la imagen de un objeto hasta un millón de veces asegurando una adecuada resolución, pudiéndose evaluar de esta manera la estructura física

Espectroscopia de reflectancia difusa y absorción UV-Vis (ERD)

Esta técnica es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. La ERD utiliza radiación electromagnética de la región visible (Vis) y ultravioleta cercana (UV) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Mediante la caracterización por espectroscopia UV-Vis ERD podemos obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas del sólido de estudio, a través de los espectros de absorción.

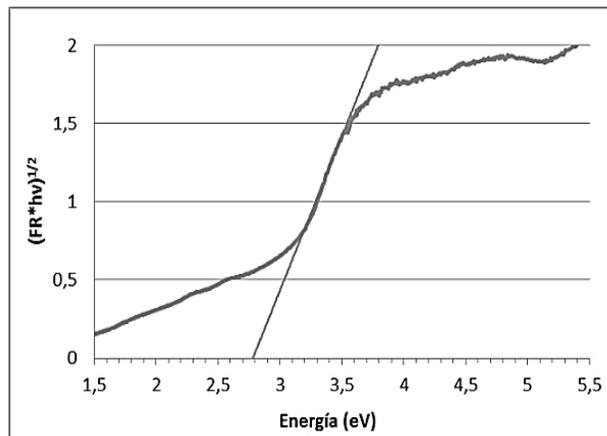


Figura 4. Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida

Con los valores obtenidos se determinó el ancho de banda prohibida (E_g) haciendo uso del método Kubelka-Munk (K-M) modificado, según la siguiente ecuación:

$$(F(R) * hv)^{1/n} \tag{Ec. 5}$$

Para transiciones directas permitidas $n = 2$; transiciones indirectas prohibidas $n = 3$; transiciones directas permitidas $n = 1/2$; transiciones directas prohibidas $n = 3/2$ [155].

Es posible obtener el valor de energía de banda prohibida del semiconductor; al graficar $(F(R) * hv)^{1/2}$ en función de la energía del fotón [155] como se ilustra en la Figura 3.3.

Espectroscopia de fluorescencia

La fluorescencia es un proceso en que la molécula susceptible emite luz a partir de los estados electrónicos excitados originados por mecanismos físicos, químicos o mecánicos. La generación de luminiscencia de la molécula que se origina a partir de la excitación con luz UV o Visible se denomina fotoluminiscencia. La fotoluminiscencia puede dividirse en dos categorías denominadas fluorescencia y fosforescencia, que dependen de la trayectoria de la emisión y de la configuración electrónica de los estados excitados. La fluorescencia es una propiedad que tienen algunos átomos o moléculas para absorber luz a una longitud de onda particular, para luego emitirla a una longitud de onda más larga en un tiempo corto que es denominado tiempo de vida de la fluorescencia.

La fluorescencia contempla tres eventos importantes: la excitación de la molécula por un fotón incidente (1×10^{-15} segundos), la relajación de la vibración de los electrones en estado excitado que es más lenta (1×10^{-12} segundos) y finalmente la emisión del fotón con una longitud de onda más larga y el retorno de la molécula al estado basal con una velocidad de 10^{-9} segundos. El estudio de la fluorescencia ofrece una posibilidad para determinar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), debido a que esta técnica muestra una alta selectividad y sensibilidad. Existen dos métodos por los cuales se puede lograr la detección de radicales hidroxilo uno de ellos implica la hidroxilación de un sustrato aromático que forma un cromóforo fluorescente y otro se basa en el fenómeno de transferencia de energía de la resonancia de fluorescencia. Siendo el primero el más ampliamente empleado debido a la facilidad del análisis [89].

Para poder realizar la medición de radicales hidroxilo utilizando un sustrato aromático, se ha empleado ácido tereftálico que sirve como captador de OH ya que no reacciona con otro tipo de radicales como O_2^- , HO $_2$ y H_2O_2 . El ácido tereftálico reacciona con los radicales hidroxilos formando ácido 2-hidroxitereftálico que presenta fluorescencia. En este caso las moléculas de ácido tereftálico son irradiadas con luz UV generando ácido hidroxitereftálico que emiten luz a $\lambda=425$ nm. En el análisis los espectros del ácido fueron medidos en un espectrómetro de fluorescencia SCINCO FS-2. La reacción se realizó con ácido tereftálico (5×10^{-4} M) que se disolvió en una solución $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ (2×10^{-3} M), posterior a esto se adicionaron 100 mg de fotocatalizador, la suspensión obtenida fue mantenida en agitación bajo condiciones oscuras durante 30 min. Después se procedió a irradiar la suspensión con una lámpara Pen-Ray de luz UV (254 nm; 4.4 mW cm^{-2}) durante 30 min, tomando alícuotas cada 5 min. La reacción sin presencia

de fotocatalizador (fotólisis) se llevó a cabo bajo las mismas condiciones. Los espectros de emisión de la solución irradiada fueron analizados por PL (315 nm de excitación).

Carbono orgánico total (COT)

Esta técnica permite comprobar la efectiva fotodegradación de la molécula de estudio. La muestra de agua se inyecta en una cámara de reacción a 680°C, como producto de combustión se genera agua vaporizada y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO₂. Este CO₂ es transportado a un analizador de infrarrojo no dispersivo donde es medido, y se obtiene un valor de carbono total (CT).

Es necesario medir también el carbono inorgánico (CI), que contempla dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se inyecta la muestra en una cámara de reacción que contiene ácido clorhídrico; en condiciones ácidas el CI se transforma en CO₂, el cual se analiza en el infrarrojo. El COT se puede establecer por diferencia de los anteriores: COT=CT-CI.

También es posible calcularlo (COT) por medio de la acidificación de las muestras a pH ≤2 a fin de convertir el IC en CO₂, posteriormente la muestra es purgada burbujando con aire para eliminar el CO₂ por arrastre, a esta determinación se le denomina carbono orgánico no purgable (CONP) [157].

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia FTIR (por sus siglas en inglés) es una técnica basada en las vibraciones atómicas de una molécula al hacer pasar radiación infra roja a través de una muestra y determinar qué cantidad de radiación es absorbida a cierta longitud de onda.

Los movimientos de las moléculas son de tres tipos: traslacional, rotacional y vibracional. El movimiento traslacional consiste en el desplazamiento del centro de masa de la molécula a través del espacio; por su parte, la rotación es el giro que puede realizar una molécula, respecto a su centro de masa, alrededor de ejes mutuamente perpendiculares; finalmente los movimientos vibracionales son el resultado de las oscilaciones de los átomos con respecto a sus posiciones de equilibrio. Una molécula solo absorbe radiación cuando la frecuencia de la luz infrarroja incidente es igual a la frecuencia de los movimientos vibracionales, esto es cuando el movimiento de vibración de una pequeña parte de la molécula se incrementa mientras el resto no se altera. Una

característica importante para que una molécula presente absorción en el infrarrojo es que durante la vibración un momento dipolar eléctrico de la molécula cambia. Las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud del enlace o en el ángulo del enlace de la molécula [158].

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Este método de caracterización de superficies es el más ampliamente utilizado hoy en día, la popularidad de la técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica consiste en irradiar la superficie de un material con fotones provenientes de una fuente de rayos X en condiciones de ultra alto vacío.

La interacción de un fotón de rayos X (de energía $h\nu$) con la superficie, causa que uno de los electrones de la capa K (capa interna) del átomo se desplace, con cierta energía cinética (E_k).

El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente, y su física básica se describe mediante la siguiente ecuación

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde E_b es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, E_k es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS y w es la función trabajo del espectrómetro y refleja un factor de corrección del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos [158,159].