



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Degradación fotocatalíticas del ciprofloxacino utilizando  $\text{TiO}_2$  dopado con Zn y Cd modificado superficialmente con nanopartículas metálicas**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ADRIANA RESENDIS BALLESTEROS

TUTOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F. MARZO DEL 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:** Dra. María del Carmen Durán Domínguez de Bazúa

**VOCAL:** Dra. Elizabeth Chavira Martínez

**VOCAL:** Dr. Vicente Rodríguez González

**VOCAL:** Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva

**SECRETARIO:** Dra. Lioudmila Fomina

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por su apoyo decidido, generoso y desinteresado durante mis estudios de Maestría.

Al CONACyT por la beca que me otorgó durante la estancia en la maestría.

A los proyectos PAPIIT IN103513 y CONACYT 130407 y 194017, por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia por la disposición que mostró desde el inicio de este proyecto.

Al Dr. Juan Carlos Durán Álvarez por sus aportaciones y sabiduría.

A los Institutos de Investigaciones en Materiales y de Física de la UNAM y a la Facultad de Química, a través de su Unidad de Servicios Analíticos para la Investigación (USAI) por compartir su infraestructura para la realización de esta investigación

A los técnicos académicos, pertenecientes a diversas instituciones de la UNAM, gracias por el tiempo y dedicación:

- ❖ Rober Hernández del Laboratorio Central de Microscopía Electrónica del IF-UNAM
- ❖ Adriana Tejeda por los estudios de Difracción de Rayos-X del IIM- UNAM
- ❖ Iván Puente por los análisis de EDS de la FQ-UNAM
- ❖ I. Q. Viridiana Maturano Rojas, del CCADET, por el apoyo proporcionado durante mi estancia de investigación.

Agradezco a todas las personas que estuvieron conmigo en el desarrollo de este trabajo.

La mejor manera que tengo para agradecerle a Dios es vivir el momento presente, aquí y ahora.

A mi madre, deuda saldada. A mi padre porque me mostró que la vida es la única que nos puede enseñar sin un pizarrón, sin un libro, sin un lápiz; La que nos enseña poco a poco y hábilmente sin importarle nuestros sentimientos. A fin de cuentas, su objetivo es sólo enseñar. Muchas gracias papá.

A mi hermano por la complicidad, por los juegos y la compañía todo este tiempo.

Gracias a toda mi familia, en especial a Carmen Ballesteros por estar en los momentos más difíciles y alegres de mi vida. A Iriana Ayala por ser mi hermana mayor cuando más lo necesité, por sus múltiples consejos, los viajes realizados y la confianza.

Alejandra García mi hermana de corazón, porque me transmitió su energía y fuerza dentro de la danza y la pista, pero sobre todo ante la vida, muchas gracias.

A Metztl Richer, mi hermana y amiga que ha estado a lo largo de este terrible, tortuoso e inminente proceso a la vida adulta de a de veras. “Deprisa antes de que entremos en razón”

Al equipo Yollótl, por compartir kilómetros y experiencias personales. A Ocotlán (sensei) porque me enseñó que los esclavos que descansan y duermen producen el doble de ladrillos que los que no descansan, y los muertos no me sirven de nada. A Esther, por la sinceridad, su conocimiento y alegrías compartidas. A Lilu, por la complicidad y la comida compartida. A Juan Luis, por ser mi hermano y llamarme bruja.

A mis compañeros del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología por compartir sus conocimientos y experiencias tanto académicas como personales. A Lina por enseñarme a respirar. A Juan Carlos por la paciencia. A Viri por la inocencia. A Selene por los rompecabezas. A Toño por la complicidad. A Elim por el conocimiento. A Alberto por los regaños. A Fermín y Nidia por los cafés compartidos todo este tiempo. Muchas gracias.

A mis pequeños hermanos: A Jorge Lázaro porque me enseñó que la vida es simple. A Zordon por aguantarme y quedarse a mi lado. A Karina por las tardes de café, tiempo y espacio compartido. A José Luis por llegar en el momento preciso. A Erick por la sinceridad. A Luisa por las risas y lágrimas compartidas. A Eunice y Tania por introducirme en el mundo de los sonidos. A Marevna por compartir sueños. A Diana por su compañía y consejos. Muchas Gracias.

# Índice

<b>Resumen/ Abstract</b> .....	1
<b>1 Antecedentes</b> .....	3
1.1 Contaminación del agua y residuos peligrosos.....	3
1.2 Tecnologías emergentes para el tratamiento de aguas residuales.....	9
1.3 Fotocatálisis heterogénea.....	12
1.4 Fotocatalizadores.....	16
1.5 Óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	18
1.6 Método sol-gel.....	24
1.7 Modificación superficial de semiconductores con metales nobles .....	26
1.8 Semiconductores mixtos.....	31
1.9 Ciprofloxacino.....	33
1.10 Remoción del ciprofloxacino en sistemas de tratamiento de agua.....	39
1.11 Sub-productos de degradación del ciprofloxacino generados en procesos de oxidación avanzada.....	43
<b>1.12 Objetivos</b> .....	45
1.12.1 Objetivo general.....	45
1.12.2 Objetivos particulares.....	45
<b>2 Parte experimental</b> .....	46
2.1 Materiales.....	46
2.2 Síntesis de los fotocatalizadores TiO <sub>2</sub> sol-gel, TiO <sub>2</sub> /CdO y TiO <sub>2</sub> /ZnO por el método sol-gel.....	47
2.2.1 Depósito de las partículas de Au.....	48
2.2.2 Depósito de las partículas de Ag.....	50
2.3 Tratamiento térmico.....	50
2.4 Técnicas de caracterización.....	51
2.4.1 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS, en inglés).....	51

2.4.2 Espectroscopía Raman ( <i>RS</i> , en inglés).....	52
2.4.3 Determinación del área específica.....	53
2.4.4 Difracción de rayos X (DRX).....	55
2.4.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	57
2.5 Pruebas de la actividad fotocatalítica.....	59
2.6 Análisis de carbono orgánico total ( <i>TOC</i> , en inglés).....	63
<b>3 Resultados y discusión</b> .....	64
3.1 Análisis elemental.....	64
3.2 Espectroscopía Raman ( <i>RS</i> ) .....	66
3.3 Propiedades texturales. ....	68
3.4 Difracción de rayos X (XRD) .....	71
3.5 Espectroscopía UV-Visible por reflectancia difusa.....	74
3.6 Pruebas de actividad catalítica.....	77
3.7 Análisis carbono orgánico total (COT) para determinar la mineralización del CIP	85
<b>4 Conclusiones y perspectivas</b> .....	89
4.1 Conclusiones.....	89
4.2 Perspectivas.....	90
<b>Glosario</b> .....	91
<b>Nomenclatura y símbolos</b> .....	92
<b>Bibliografía</b> .....	94

## Resumen

Los procesos industriales han ocasionado efectos adversos en el ambiente debido a la gran cantidad de contaminantes generados, especialmente compuestos orgánicos de vida larga, los cuales son vertidos en aguas subterráneas, tierra y aire. Las sustancias orgánicas pueden incorporarse al medio ambiente, dispersarse y persistir por tiempos largos. El conocimiento actual de los efectos a largo plazo a bajas concentraciones de fármacos en los ecosistemas naturales y en humanos es limitado y los efectos a exposiciones crónicas a estos compuestos pueden aparecer dentro de algunos años. Un tratamiento de residuos podría ser la fotocatalisis como una nueva tecnología prometedora para solucionar estos problemas ambientales sin ocasionar daños adicionales a nuestro medio ambiente. Los semiconductores soportados con nanopartículas metálicas de oro y plata presentan una alta actividad catalítica en un número muy variado de reacciones. En particular, para el caso de reacciones fotocatalíticas han sido de mucha importancia para mejorar la eficiencia de estas reacciones. En la presente investigación se sintetizaron materiales de óxido de titanio dopados con cadmio y zinc, con diferente contenido de material dopante. Posteriormente, se utilizaron los métodos de depósito-precipitación con urea o con hidróxido de sodio para depositar nanopartículas de oro y plata. Los métodos utilizados fueron eficientes, logrando la incorporación de los metales Cd y Zn en el compuesto de  $\text{TiO}_2$ , así como el depósito de las nanopartículas de oro y plata en el semiconductor. Los fotocatalizadores sintetizados se caracterizaron por las técnicas de Espectroscopía Raman (ER), Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS), Espectroscopía UV-Vis, Área específica (BET) y, para finalizar, se efectuaron pruebas fotocatalíticas mediante la evaluación en la degradación del compuesto orgánico ciprofloxacino (CIP) en soluciones acuosas; observándose que los materiales con mejor comportamiento fotocatalítico fueron los que contenían el 3% de Zn y el 1% de Cd, respectivamente, logrando hasta un 99% de degradación del ciprofloxacino.

**Palabras clave:** óxido de titanio, fotocatalisis, nanopartículas, ciprofloxacino



## **Abstract**

Industrial processes have caused adverse effects on the environment due to the large amount of pollutants generated, especially long-lived organic compounds, which are discharged into groundwater, soil and air. Organic substances can be incorporated to the environment, spread, and persist for long times. Current knowledge of the long-term effects at low drug concentrations in natural ecosystems and humans is limited, and the effects of chronic exposure to these compounds may appear within a few years. A waste treatment could be photocatalysis as a promising new technology to solve these environmental problems without causing further damage to the environment. Semiconductors modified with metallic gold and silver nanoparticles exhibit high catalytic activity in a diverse number of reactions. In particular, in the case of photocatalytic reactions, it has been very important to improve the efficiency of these reactions. In the present research work, oxide materials doped with cadmium and zinc titanium were synthesized with different content of dopant material. Subsequently, deposit methods for precipitation with urea or sodium hydroxide were used to deposit nanoparticles of gold and silver. The methods used were efficient, achieving the incorporation of Cd and Zn metal in the compound of  $\text{TiO}_2$ , likewise as the deposition of nanoparticles of gold and silver in the semiconductor. The synthesized photocatalysts were characterized by Raman Spectroscopy techniques (ER), Energy Dispersive Spectroscopy X-ray (EDS), UV-Vis Spectroscopy, Specific Area (BET), and finally, photocatalytic tests were performed by evaluating the degradation of the organic compound ciprofloxacin (CIP) in aqueous solutions; observing that materials with better photocatalytic performance were those containing 3% Zn and 1% of Cd, respectively, achieving up to 99% degradation of ciprofloxacin.

Key words: titanium dioxide, photocatalysis, nanoparticles, ciprofloxacin

# 1 ANTECEDENTES

## 1.1 Contaminación del agua y residuos peligrosos

La contaminación del agua consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de su calidad, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural (Carta del Agua, Consejo de Europa, 1968) [1].

La contaminación del agua se da principalmente por la descarga de aguas residuales a los mantos acuíferos. Una clasificación de los contaminantes del agua, que puede encontrarse en la literatura [1], atiende a su naturaleza física, química o biológica y es la siguiente:

**a) Agente físico:** Calor, radiación ionizante

**b) Compuestos químicos inorgánicos**

Sales: Aniones:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ , ...

Cationes:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...

Ácidos y bases:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , ...

Elementos tóxicos: Metales: Hg, Be, Pb, Cu, Cd, Zn, Fe, Mn, Cr, ...

No metales o metaloides: As, Sb, Se, B, ...

Elementos radiactivos:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{230}\text{Th}$ , ...

Gases:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , ...

Especies minerales no disueltas: sílice, arcillas, ...

**c) Compuestos químicos orgánicos:**

Hidratos de carbono, aminoácidos, proteínas, ...

Aceites y grasas

Hidrocarburos, principalmente derivados del petróleo

Jabones y detergentes

Plaguicidas y policlorobifenilos

Otros compuestos orgánicos: fenoles, trihalometanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, clorofenoles, nitrosaminas, ...

**d) Bionutrientes**

Compuestos nitrogenados:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , y otros organonitrogenados

Compuestos fosforados:  $\text{PO}_4^{3-}$  y organofosforados

## e) Microorganismos

Bacterias

Virus

Hongos

Algas

Actualmente, los compuestos químicos orgánicos representan un grave problema en la contaminación del agua, ya que estos frecuentemente actúan como inhibidores de los procesos biológicos de depuración. Suelen estar ligados a fenómenos de toxicidad, bioacumulación, así como a cambio de sus características organolépticas [2], principalmente los compuestos provenientes de detergentes, plaguicidas, policlorobifenilos, dioxinas, hidrocarburos y otros derivados del petróleo [1].

## Métodos de descontaminación del agua

En la última década la sociedad ha tomado conciencia de la importancia que tiene el agua no solamente para los seres humanos sino para la vida en todo el planeta, por lo que ha puesto su atención en implementar diversos métodos para su descontaminación.

Los tratamientos a los que se deben someter las aguas residuales industriales, deben garantizar la eliminación o recuperación de los compuestos orgánicos, en el grado requerido por las normas mexicanas para poder ser descargados en el drenaje urbano, o bien en algunos casos de reutilización y/o recirculación dentro de un proceso industrial que así lo requiera.

La eliminación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales industriales puede ser por dos métodos:

**a) Métodos no destructivos:** Paso previo de concentración antes de pasar a su descomposición química; a continuación se enlistan algunos

- Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes): es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente".
- Desorción: La desorción es el proceso contrario a la adsorción y consiste en separar una molécula o átomo de una superficie a la que estaba adherido.

- Extracción en fase líquida con disolventes: es un proceso químico empleado para separar componentes en disolución mediante su distribución en dos fases líquidas inmiscibles. Involucra transferencia de masa de una fase líquida a una segunda fase líquida inmiscible. El proceso se puede realizar de varias formas. El ejemplo más sencillo involucra la transferencia de un componente de una mezcla de dos compuestos a una segunda fase líquida inmiscible.
- Tecnología de membranas (ultrafiltración, nanofiltración): La ultrafiltración y nanofiltración son técnicas de separación de membranas activadas mediante el uso de presión, en las cuales los solutos de masas moleculares diferentes se separan de la disolución.

**b) Métodos destructivos:** Los métodos destructivos de oxidación se clasifican en directos y avanzados; siendo los directos los que utilizan al oxígeno como agente oxidante. A continuación se enlistan algunos de ellos:

- Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
- Oxidación química
- Incineración: método empleado a altas concentraciones
- Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
- Oxidación húmeda supercrítica
- Procesos avanzados de oxidación
- 

### **Tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas residuales**

No es fácil clasificar los tratamientos convencionales ya que estos pueden dividirse en función del tipo de contaminante presente en el agua residual o en función del tipo de tratamiento que se le puede dar al contaminante (químico, físico o biológico). Una manera de englobar a ambas clasificaciones es considerar que los contaminantes presentes en el agua pueden estar como material en suspensión, materia coloidal o materia disuelta.

#### **a) Tratamientos para la eliminación de material en suspensión**

La eliminación de la materia en suspensión suele hacerse mediante operaciones mecánicas; sin embargo, en muchos casos y para favorecer esa separación se utilizan aditivos químicos denominándose tratamientos físico-químicos. La utilización de una u otra está en función de las características de las partículas presentes (tamaño, densidad, forma, etc.), así como de la

concentración de las mismas. A continuación se enlistan algunas de las operaciones unitarias más usuales.

- **Desbaste:** Esta operación es previa a cualquier otra, y permite eliminar sólidos de mayor tamaño que el que normalmente presentan las partículas arrastradas por el agua con el objetivo de evitar que dañen los equipos subsecuentes del resto del tratamiento.
- **Sedimentación o decantación:** Operación física en la cual por la fuerza de gravedad se hace que una partícula de mayor densidad que la del agua se deposite en el fondo de un sedimentador. El proceso será más eficaz cuanto mayor sea el tamaño y densidad de la partícula a separar del agua.
- **Filtración:** Operación en la que se hace pasar el agua a través de un medio poroso, con el objetivo de retener la mayor cantidad posible de material en suspensión.
- **Flotación:** Operación física que consiste en generar pequeñas burbujas de gas (aire), que se asocian a las partículas presentes en el agua y serán elevadas hasta la superficie, de donde son arrastradas y sacadas del sistema.
- **Coagulación – Floculación:** Una forma de mejorar la eficacia de todos los sistemas de eliminación de material en suspensión es la adición de ciertos reactivos químicos que, en primer lugar, desestabilicen la suspensión coloidal (coagulación) y a continuación favorezcan la floculación de las mismas para obtener partículas fácilmente sedimentables.

#### **b) Tratamientos para la eliminación de materia disuelta**

Al igual que en el caso de la materia en suspensión, la materia disuelta puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades de sales inorgánicas disueltas (salmueras), orgánicas (materia orgánica biodegradable en la industria alimentaria), hasta cantidades extremadamente pequeñas de sustancias inorgánicas (metales pesados) y orgánicas (plaguicidas) pero para las que es necesaria su eliminación dada su elevada toxicidad.

Algunos de los tratamientos generalmente usados para la eliminación de materia disuelta se enlistan a continuación.

**Precipitación:** Consiste en la eliminación de una sustancia disuelta, por medio de la adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo, facilitando así su eliminación por otro método de los de eliminación de materia en suspensión.

**Procesos electroquímicos:** Se basa en la electroquímica, es decir, se hace pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un electrolito) y provocar reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo.

- *Oxidación en ánodo:* Esta oxidación se puede producir directamente por una transferencia de electrones en la superficie del ánodo o bien por la generación de un agente oxidante *in situ*.
- *Reducción en cátodo:* La principal aplicación de esta posibilidad es la reducción de metales tóxicos. Se ha utilizado en situaciones, no poco frecuentes, de reducción de metales catiónicos desde varios miles de ppm de concentración hasta valores incluso por debajo de las ppm. Hay una primera etapa de depósito del metal sobre la superficie del cátodo que ha de continuarse con la remoción del mismo.

**Intercambio iónico:** Para esta operación se utilizan resinas de intercambio iónico; éstas tienen la capacidad de retener selectivamente sobre su superficie los iones presentes en el agua; los mantiene temporalmente unidos a la superficie, y los cede frente a una disolución con un fuerte agente regenerante.

**Adsorción:** Este proceso consiste en la captación de materia soluble en la superficie de un sólido. Una característica importante en este proceso es la superficie específica del sólido, porque el compuesto soluble a eliminar se va a concentrar en su superficie.

**Desinfección:** En este proceso se pretende la destrucción o inactivación de microorganismos (bacterias, virus, protozoos, etc.) en el agua que puedan causar enfermedades. Se pueden utilizar distintos tratamientos como el físico (calor, radiación), ácidos o bases, etc., pero fundamentalmente se utilizan agentes oxidantes como el Cl<sub>2</sub> (o

alguno de sus derivados) o bien procesos avanzados de oxidación como la fotocatalisis heterogénea.

### c) Tratamientos biológicos

En este tipo de tratamiento se aprovecha el metabolismo de microorganismos (bacterias) para la eliminación de componentes indeseables presentes en el agua como materia orgánica biodegradable (soluble o coloidal) y compuestos nutrientes (N y P). Este método es muy usado en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales que contienen contaminantes biodegradables.

La materia orgánica es la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos y es esencial la presencia de los nutrientes para su crecimiento. El metabolismo bacteriano juega un papel fundamental, es elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica [3].

Con base en lo anterior se pueden distinguir tres casos:

- **Sistemas aerobios:** La presencia de  $O_2$  hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen rendimientos energéticos elevados, provocando una importante generación de lodos, debido al “crecimiento” de las bacterias aerobias. Su aplicación a aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua.
- **Sistemas anaerobios:** En este caso el aceptor de electrones puede ser el  $CO_2$  o parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto de esta reducción el carbono es su estado más reducido,  $CH_4$ . La utilización de este sistema tiene como ventaja importante la obtención de un gas combustible.
- **Sistemas anóxicos:** Se denominan así los sistemas en los que la ausencia de  $O_2$  y la presencia de  $NO_3^-$  hacen que este último sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en  $N_2$ . Por tanto, es posible en ciertas condiciones conseguir una eliminación biológica de nitratos (desnitrificación).

## 1.2 Tecnologías emergentes para el tratamiento de aguas residuales

Las tecnologías emergentes pueden ser de dos tipos:

### 1. Membranas

Las membranas se definen como barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo así el contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Esto permite la separación de sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado [3].

### 2. Oxidación

La oxidación, es la reacción química a partir de la cual un átomo, ión o molécula cede electrones; entonces se dice que aumenta su estado de oxidación.

#### a) Oxidación química

- **Incineración:** Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gaseosa y a temperatura elevada. Este método es útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de agua con una concentración elevada de contaminantes oxidables.
- **Oxidación húmeda no catalítica:** En este proceso la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con el oxígeno disuelto, que puede ser procedente del aire o de corrientes gaseosas enriquecidas de O<sub>2</sub>. La química del proceso transcurre de manera que los radicales formados a partir del oxígeno son los que reaccionan con la materia orgánica.
- **Oxidación húmeda catalítica:** En casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos.
- **Oxidación húmeda supercrítica:** En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interfase gas-líquido. Esto impone limitaciones al diseño de reactores puesto que debe tenerse en cuenta una posible limitación a la velocidad de transferencia de materia. Si se rebasa el punto crítico del agua (647.096 K, y 22.064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos



orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650°C con tiempos de residencia muy pequeños (30-90 s).

### b) Tecnologías avanzadas de oxidación (TAO)

En algunos casos, las tecnologías mencionadas anteriormente resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido, por lo que actualmente la mayoría de los países industrializados han recurrido al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAO, PAO), los cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [4]. Las tecnologías avanzadas de oxidación se muestran en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1** Tecnologías avanzadas de oxidación [4]

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>)</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math>)</li> <li>• Procesos Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>) y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica</li> <li>• Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones</li> <li>• Plasma no térmico</li> <li>• Descarga electrohidráulica – Ultrasonido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en agua sub/y supercrítica</li> <li>• Procesos fotoquímicos</li> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío</li> <li>• UV/peróxido de hidrógeno</li> <li>• UV/<math>O_3</math></li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea</li> </ul>

Algunas de las ventajas que presentan estas tecnologías es la de transformar químicamente a los contaminantes. Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) de la materia orgánica. Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento y sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppm). No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración, entre otras ventajas [5].

Los PAO se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias muy reactivas, principalmente el radical hidroxilo ( $HO^\bullet$ ), el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Esta especie es capaz de

atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que agentes oxidantes alternativos como el  $O_3$  [6].

### **Degradación de compuestos orgánicos**

Actualmente, la principal línea de investigación en fotocatalisis heterogénea es la que se refiere a la investigación ambiental aplicada, es decir, al uso de esta técnica para la descontaminación de agua y aire utilizando  $TiO_2$  como fotocatalizador [7]. Se ha probado que el  $TiO_2$  puede degradar a una gran cantidad de compuestos orgánicos como son:

- Compuestos aromáticos, tales como; fenol, catecol y guayacol, 4-nitrofenol, nitrobenzono, anilina, anilinas monosustituidas, resorcinol, ácido benzoico, ácido 1,2,4-benceno tricarbóxico, ácido 2-clorobenzoico, benzamida, dodecibencenosulfonato, benzidrol, fenantreno, ácido p-nitrotolueno-o-sulfónico, 17-beta-oestradiol
- Compuestos aromáticos clorados como son: 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 3,4-diclorofenol, 1,2-diclorobenceno, 4-clorobenzoico, ácido 3,6- dicloro-2-metoxibenzoico
- Ácidos de cadena corta como: Ácido oxálico, ácido acético, ácido butanoico, ácido fórmico, ácido glioxílico, ácido dihidrocínámico y trans-cinámico, ácidos dihidrocafeico y trans-cafeico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido maleico
- Éteres, como son: etil t-butil éter, di-i-propil éter y etil t-butil-éter, t-amil metil éter, t-butil metil éter
- Dioxinas como las p-dibenzodioxinas
- Plaguicidas, tales como los derivados de carbamato, derivados de tiocarbamato, derivados de sulfonilurea, formetanato, varios plaguicidas comerciales, acinatrín, metalaxil, terbacil, 2,4,5-tribromoimidazola, 2,2- diclorovilnilfosfato, pirimetanil

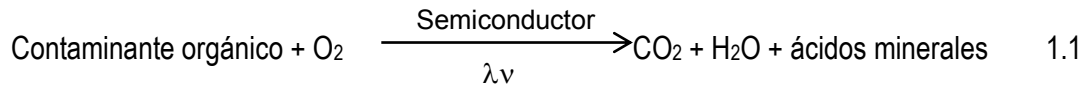
- Colorantes de tipo azo (Reactive Red 15, Reactive Red 24, Cationic Blue X-GRL, Acid Orange 7, Rojo Congo, etc.), de tipo tiazina (azul de metileno, sulforrodamina B) o tipo indigoide (naranja de metilo).
- Hay otros compuestos como son bromoalcanos ( $CBr_4$ ,  $CHBr_3$ ,  $CH_2Br_2$ ), 1,10-diclorodecano, cloruro de vinilo, polivinil alcohol, 1,2-propilenglicol, 4,4-dinitroestilbeno-2,2'-disulfonato, triazina, derivados de triazolidina, ftalocianinas, 9-acetilantraceno, EDTA, ácidos húmicos, petróleo en agua de mar, efluentes de blanqueo de la industria papelera, agua subterránea contaminada.

De los anteriores, muchos de ellos son utilizados en pequeña o gran medida por una gran cantidad de industrias, de ahí que actualmente hay un gran interés por el estudio de la degradación de compuestos tóxicos mediante fotocátalisis heterogénea. Tales estudios consisten en el seguimiento de las cinéticas de degradación de los compuestos y en la detección de los intermediarios de reacción, con el fin de establecer los mecanismos de la degradación y, así, no solamente comprobar que no tiene lugar la generación de productos o subproductos de mayor toxicidad que la de los reactivos iniciales, sino además, modular u optimizar el proceso de degradación.

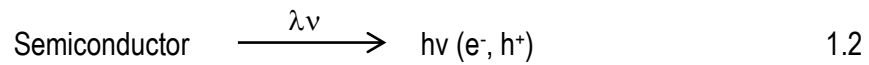
### **1.3 Fotocátalisis heterogénea**

Cuando se habla de fotocátalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato [8] y se habla de fotocátalisis heterogénea porque las fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido).

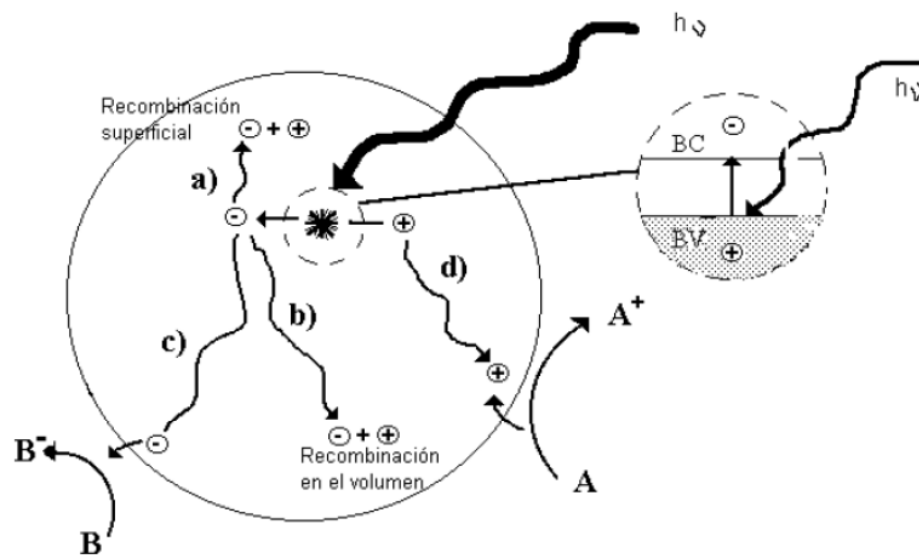
La fotocátalisis heterogénea es una de las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación de tipo fotoquímico, la cual permite la degradación e incluso mineralización de contaminantes orgánicos presentes en el agua o el aire, mediante el uso de un semiconductor (usualmente de banda ancha), una fuente de irradiación (visible o UV) y la presencia de oxígeno en el medio de reacción [7], de acuerdo con la siguiente reacción global:



El proceso de fotocatalisis heterogénea se inicia con la generación de pares electrón – hueco en las partículas del semiconductor, lo cual se logra cuando un fotón con una energía  $h\nu$  que iguala o supera la banda de energía prohibida del semiconductor ( $E_g$ ), incide sobre él y promueve que un electrón,  $e^-$ , migre de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo que genera un hueco,  $h^+$ , en la banda de valencia del mismo [9].

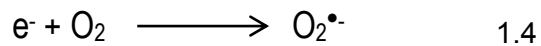


La Figura 1.1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el intervalo de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b) [10]. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo,  $\text{O}_2$  y materia orgánica).



**Figura 1.1** Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación [10]

Particularmente, lo que interesa es que se lleven a cabo los procesos c (generación de electrones que migran a la superficie) y d (migración de huecos fotogenerados), ya que en el proceso c, los electrones que migraron a la superficie son capaces de reducir a un aceptor de electrones, B (usualmente el oxígeno que se encuentra en una solución aireada), generando un anión radical  $B^{\cdot-}$ .



En el proceso d, los huecos fotogenerados pueden aceptar un electrón de una especie A, la cual es oxidada, generando un catión radical  $A^{\cdot+}$ .



Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones  $HO^-$  adsorbidos, generando radicales  $HO^{\cdot}$  y/o otros radicales. La fotocatalisis comparte pues con las otras TAO la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Figura 1.2 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfase: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación

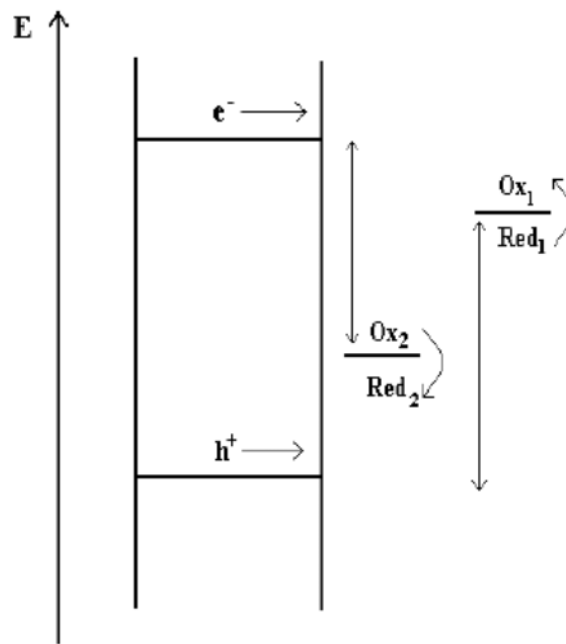


mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso



Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V) [11]. Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea.



**Figura 1.2** Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación [11]

A pesar de que la fotocatalisis heterogénea tiene muchas limitaciones hay muchos factores que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción, los cuales, si se controlan adecuadamente ayudan considerablemente a la eficiencia del proceso. Algunos de estos factores son:

**Valor de pH.** Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degrada. Ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador [12].

**Características del catalizador.** Son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

**Temperatura.** La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

### **Naturaleza y concentración del contaminante**

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$(dC/dt)_{inicial} = -kKC/(1 + KC) \quad 1.8$$

donde  $K$  es la constante de absorción,  $k$  la constante cinética y  $C$  la concentración. Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación 1.8, que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. La ecuación 1.8 es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración  $C$ . Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de  $k$  y  $K$ .

### **1.4 Fotocatalizadores**

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El traslape de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces 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”. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la banda de energía prohibida de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del traslape de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. La Tabla 1.2 muestra los semiconductores de banda ancha prohibida más importantes en fotocatalisis.

**Tabla 1.2** Ancho de banda prohibida,  $E_g$  y energía de Gibbs,  $\Delta G$ , de formación de algunos semiconductores [9,13-15]

Semiconductor	TiO <sub>2</sub> (rutilo)	TiO <sub>2</sub> (anatasa)	ZnO	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ - ZnS	CdS	ZnSe
$E_g, eV$	3.03	3.2	3.35	2.2	3.68	2.43	2.58
$\Delta G, kJmol^{-1}$	889.406	883.406	320.5	743.23	201.3	156.5	163

Todos estos compuestos son del tipo  $MX_n$ , donde M es un metal en estado de oxidación positivo y X es un calcógeno (elemento del grupo 16 de la Tabla Periódica), en estado de oxidación  $-2$ .

Desde el punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la Tabla 1.2 se observa que es alta, como lo indican los valores de las energías de Gibbs de formación.



Existen diversos materiales con propiedades idóneas (óxidos metálicos de banda ancha, químicamente estables, de alta área superficial, de tamaño de poro uniforme, etc.) para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, los compuestos de TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO<sub>3</sub>, ZnS, etc. Por ejemplo, el compuesto de ZnO se ha utilizado para tratar colorantes textiles [13-14] y efluentes del blanqueo de la celulosa [15]. También existen trabajos en los que se describe el uso de catalizadores introducidos en cavidades de zeolitas. Se han introducido iones de Cu(I) o Ag(I) [16] en cavidades de zeolitas para descomponer NO en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, bajo la presencia de luz. Las ftalocianinas de Cu mezcladas con zeolitas (1:1 en masa), también han demostrado



ser catalizadores eficientes en la degradación de n-hexadecano y petróleo [17]. Otro ejemplo es el uso del compuesto  $WO_3$  dopado con el compuesto de  $Nb_2O_5$  para la degradación de colorantes [18].

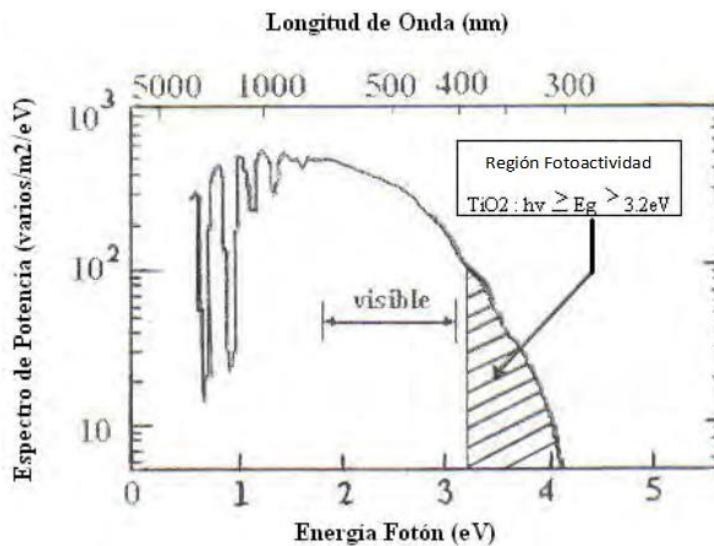
La mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $> 310\text{nm}$ ), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

### 1.5 Óxido de titanio ( $TiO_2$ )

Los fotocatalizadores más investigados y más empleados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $SiO_2$ , entre otros) y particularmente, el compuesto de  $TiO_2$ , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (NUV), ( $400 > \lambda > 300 \text{ nm}$ ).

El compuesto de  $TiO_2$  es el semiconductor más utilizado para aplicaciones ambientales [19], primeramente porque muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del compuesto de  $TiO_2$ , y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el compuesto de  $TiO_2$ . En contraste, son pocos los compuestos orgánicos que pueden reducirse ya que hay pocos que participen de un par redox con un potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del compuesto de  $TiO_2$ . Además, el potencial redox del par  $H_2O/OH$  [ $OH + e^- \rightarrow HO^-$  ( $2.56 \text{ eV}$ )] se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material [7]. El compuesto de  $TiO_2$  es químicamente inocuo y barato [9].

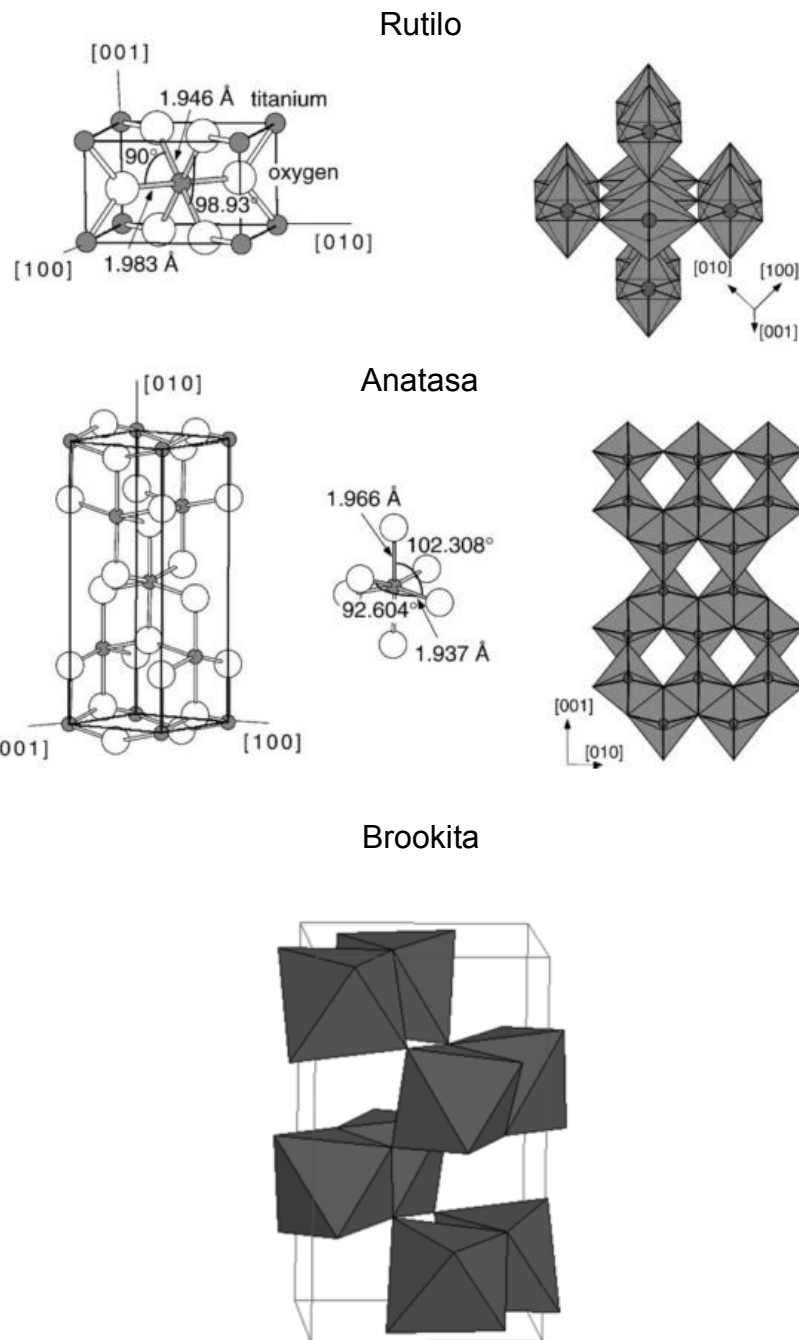
Respecto a la respuesta espectral del compuesto de  $TiO_2$ , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (NUV en inglés) debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.03 y 3.20 eV, según si su estructura cristalina es rutilo o anatasa (Tabla 1.2). Por este motivo, el compuesto de  $TiO_2$  (en su forma anatasa) sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar [20-21], que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de  $\lambda=400 \text{ nm}$  como se muestra en la Figura 1.3.



**Figura 1.3** Espectro de la radiación solar [20].

El dióxido de titanio es utilizado en catálisis heterogénea como fotocatalizador en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como gas sensor, como pigmento blanco (en pinturas y productos cosméticos), como capa protectora contra la corrosión, como capa óptica, en cerámicos, y dispositivos eléctricos. Es importante en ciencias de la tierra, juega un rol importante en la biocompatibilidad de implantes de hueso y como material espaciador en sistemas magnéticos de giro de válvula [22]. El dióxido de titanio se puede encontrar en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, las cuales se muestran en la Figura 1.4 [22], sin embargo las estructuras más utilizadas en fotocatalisis son las estructuras anatasa y rutilo.

Las celdas cristalinas de la anatasa y el rutilo son tetragonales, en tanto que la de la brookita es ortorrómbica. En las tres formas, cada átomo de titanio es coordinado con seis átomos de oxígeno equidistantes en ambiente octaédrico y cada átomo de oxígeno con tres átomos de titanio [23]. La estructura cristalina del compuesto de  $TiO_2$  más estable es la de rutilo [24]. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental [9,20].



**Figura 1.4** Estructura cristalinas y vista poliédrica de anatasa, rutilo y brookita [22]

La anatasa y el rutilo pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas; en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que en la estructura anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el

vértice) [20]. Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen diferentes densidades de masa y estructuras de banda electrónica (3.03<3.20 eV). La superficie de las partículas de estos óxidos metálicos es anfótera. En el caso del compuesto de TiO<sub>2</sub> el principal grupo funcional anfótero es el titanol, TiOH [9]. Los grupos hidroxilo de la superficie del compuesto de TiO<sub>2</sub> presentan el siguiente equilibrio ácido-base:



donde pK<sub>a1</sub> = 4.5 es la constante de acidez de la primera disociación ácida y pK<sub>a2</sub> = 8 es la constante de acidez de la segunda disociación ácida. El pH del punto de carga cero, pH<sub>zpc</sub> viene dado por la mitad de la suma de los dos pK<sub>a</sub> superficiales [9].

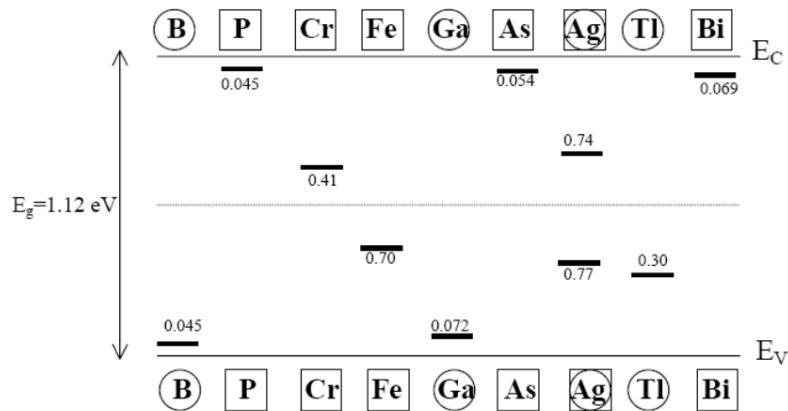
$$\text{pH}_{\text{zpc}} = 1/2 ( \text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} ) = 6.25 \quad 1.12$$

Lo que indica que es un ácido de Bronsted débil.

### **Modificación del compuesto TiO<sub>2</sub>**

Antes de mencionar cómo se lleva a cabo la modificación del compuesto de TiO<sub>2</sub>, es necesario entender que es lo que le sucede a un semiconductor cuando éste es sometido a un proceso de dopaje con algunos metales u óxidos metálicos. La sustitución de algunos átomos del sólido con impurezas (del orden de 1 átomo por cada 10<sup>9</sup> átomos del huésped) introduce niveles localizados cuya energía cae dentro de la banda de energía prohibida como puede verse en la Figura 1.5 [25].

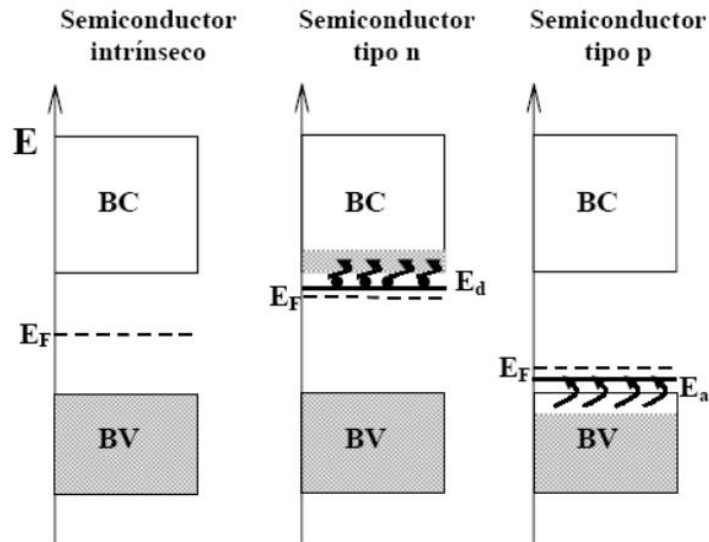
Como puede observarse en la Figura 1.6, los electrones en exceso de átomos donadores se ubican en estados localizados con energía, E<sub>d</sub>, próxima a la banda de conducción, por lo que pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción. La presencia de estas impurezas aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción (BC).



**Figura 1.5** Energía de los estados localizados introducidos por algunos dopantes en silicio ( $E_g = 1.12$  eV).  $E_F$  es la energía de Fermi en el material sin dopar. Los elementos marcados en círculos son aceptores y los recuadrados son donadores. Los números son los valores de energía (en eV) medidos desde  $E_C$  para los donadores y desde  $E_V$  para los aceptores. Notar que Ag actúa como donador ( $E_d = 0.77$  eV) y como aceptor ( $E_a = 0.74$  eV) [25].

En estos semiconductores, de tipo n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones. En tanto, las impurezas aceptoras, deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía,  $E_a$ , próxima a  $E_V$ . Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos (disminuye la concentración de electrones) en la banda de valencia (BV). En estos semiconductores, de tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos [25]. Así también, la posición relativa del nivel de Fermi (potencial químico de los portadores de carga) depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del contenido de impurezas o dopaje en el material semiconductor.

La densidad típica de portadores para los semiconductores varía de  $10^{15}$  a  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ , valores que corresponden a niveles de Fermi,  $E_F$ , ubicados a  $0.04 - 0.25$  eV por encima (semiconductores p) o por debajo (semiconductores n) de la banda de energía más próxima [26]. Mientras que en un semiconductor tipo n con todas las impurezas donadoras ionizadas, la concentración de electrones en la banda de conducción es aproximadamente igual a la concentración de impurezas,  $N_d$  [25].



**Figura 1.6** Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínsecos, tipo n y tipo p [25].

Los defectos en el material, tales como espacios, también introducen estados localizados ionizables. Éste es el caso de varios óxidos ( $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$ ,  $CdS$ ) que son estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de espacios aniónicos alrededor de los cuales el déficit de carga negativa es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. En el caso del compuesto de  $TiO_2$ , que formalmente debiera escribirse  $TiO_{2-x}$ , los espacios del oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones  $Ti^{3+}$  actúan como donadores de electrones y el material es un semiconductor tipo n.

Se han realizado una gran cantidad de estudios con respecto al  $TiO_2$  debido a la gran importancia que ha tenido en aplicaciones industriales. Kamat (2002) [27] reportó que diferentes metales iónicos de transición, depositados en la superficie de semiconductores, podrían mejorar la separación de pares electrón – hueco fotoproducidos, resultando en un aumento en la actividad fotocatalítica del  $TiO_2$ .

## 1.6 Método sol-gel

El método sol-gel es un proceso que se descubrió a finales del siglo XIX, aunque no se estudió de manera intensiva hasta los años 30 del siglo XX. Posteriormente, la técnica perdió interés y no fue hasta principios de los 70 del mismo siglo XX cuando se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas ni fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, porosidad y una buena resistencia térmica a baja temperatura comparado con los métodos tradicionales más energéticos. Posteriormente el método sol-gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvo con un tamaño de partícula nanométrico. También permitió el desarrollo de muchas aplicaciones específicas, entre las cuales se incluyen las ópticas, protección y películas porosas, capas, aislantes de ventanas, dieléctricos y películas de interés electrónico, superconductores de alta temperatura, fibras de refuerzo, rellenos y catalizadores [28].

Básicamente, existen tres tipos de procesos sol-gel dependiendo de la clase de ligandos unidos al metal envuelto en el óxido final. Estos son:

1. Alcóxidos: El ligando es un alcohol desprotonado. Suelen reaccionar con el aire y es por ello que se debe trabajar en atmósfera controlada. Es el sistema más estudiado y se conoce el mecanismo estándar de la reacción.
2. Carboxilatos: El ligando es un ácido orgánico desprotonado. Son compuestos poco volátiles y de difícil descomposición.
3.  $\beta$ -dicetonas: Son compuestos con dos oxígenos resonantes con una gran capacidad polimerizante cuando están coordinadas con un metal.

El proceso sol-gel es una ruta química que involucra la síntesis de una suspensión coloidal de moléculas sólidas o cúmulos en un líquido (sol, que es una suspensión coloidal de moléculas sólidas en una fase líquida, donde las moléculas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano) [29] y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de disolvente

(gel, que es una red de material sólido conteniendo un componente líquido, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso) [29]. El disolvente es separado del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el disolvente y el agua residual de su estructura [30]. Al término del tiempo de envejecimiento por lo general aún se tienen moléculas de disolvente y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable, por lo que el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito o de película delgada.

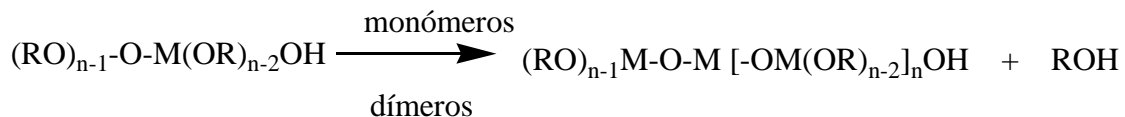
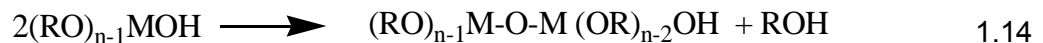
Generalmente se mencionan tres reacciones principales durante el proceso sol-gel:

1. Hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos para formar monómeros reactivos.
2. La policondensación de esos monómeros para formar un oligómero tipo coloide (formación del sol).
3. La hidrólisis adicional para promover la policondensación y el enlazamiento cruzado encaminándose a una matriz tridimensional (formación del gel). Estas reacciones ocurren de manera simultánea después de la etapa inicial:

- Formación del monómero o hidrólisis parcial



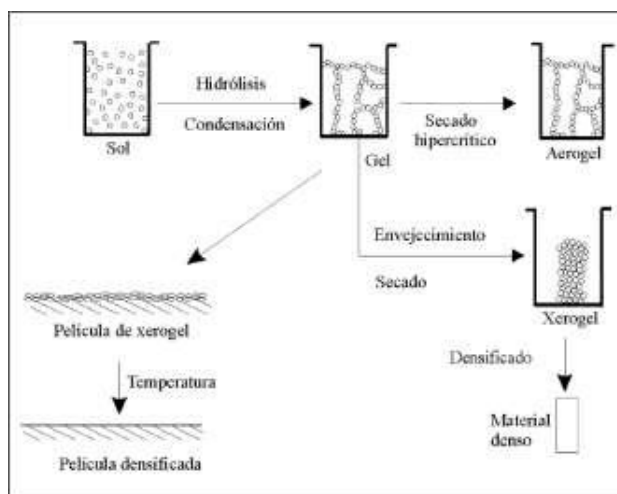
- Formación del sol ó poli-condensación



- Gelación (enlazamiento cruzado)

La Figura 1.7 presenta esquemáticamente este método de preparación.





**Figura 1.7** Proceso sol-gel [30]

Las características y propiedades de cada una de las redes inorgánicas producidas por el proceso sol-gel están relacionadas con diversos factores que pueden afectar la velocidad de hidrólisis y las reacciones de condensación, como son:

- pH
- Temperatura
- Tiempo de reacción
- Concentración de reactivos
- Naturaleza y concentración de los catalizadores
- Relación molar  $H_2O/MOR$
- Tiempo de añejamiento y secado.

De todos ellos, el pH, la naturaleza y la concentración del catalizador, la relación molar  $H_2O/MOR$  y la temperatura han sido identificados como los factores más importantes. Así, mediante el control de estos factores es posible variar la estructura cristalina y las propiedades fisicoquímicas de las redes inorgánicas obtenidas mediante el proceso sol-gel [31].

### 1.7 Modificación superficial de semiconductores con metales nobles

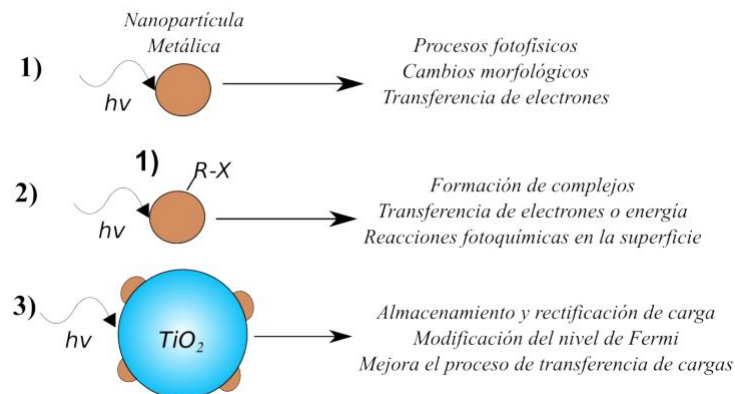
En la actualidad los nanomateriales metálicos son de especial interés por la facilidad con la cual pueden sintetizarse y las propiedades fisicoquímicas que presentan debido a su tamaño. En especial las nanopartículas de Ag y Au, entre otras, presentan una fuerte absorción de

luz, normalmente en la región visible, derivada de la presencia de la resonancia de un “plasmón” de superficie (RPS) [32].

Esta absorción de luz puede ser fácilmente modificada cambiando el tamaño y la forma de las nanopartículas y el medio que las rodea [33-34]. Estas propiedades de estructura cristalina permiten que los nanomateriales tengan aplicaciones en distintos campos como: la biomedicina, la electrónica a nanoescala, en dispositivos fotónicos y fotocatalisis [32].

La actividad fotoquímica de las nanopartículas metálicas puede visualizarse por medio de tres escenarios como se muestra en la Figura 8. Estos incluyen: 1) excitación directa de las nanopartículas metálicas, 2) excitación indirecta a través de un fluoróforo o molécula de colorante (fotosensibilizadores) anclado en la superficie y 3) participando en el proceso fotocatalítico, promoviendo la transferencia interfacial de cargas (electrones) en un sistema semiconductor-metal [27].

El contacto directo entre el metal y el semiconductor influye en la configuración energética del sistema y en el proceso de transferencia de cargas de una manera favorable. Por ejemplo, las nanopartículas de la mayoría de los semiconductores puros tienen una eficiencia fotocatalítica relativamente pobre, debido a que la mayoría de los portadores de carga fotogenerados se recombinan [35].



**Figura 1.8** Actividad fotoquímica de las nanopartículas metálicas [27]

Por otro lado, las nanopartículas metal-semiconductor facilitan la rectificación de cargas, es decir, provocan que el flujo de electrones y huecos (cargas positivas) vayan en direcciones

opuestas y mejoran la eficiencia fotocatalítica [27]. Por lo anterior, el depósito de nanopartículas metálicas sobre un semiconductor es un factor que permite mejorar la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas [36], ya que las nanopartículas actúan como un depósito de portadores de carga fotogenerados, en este caso electrones, y mejoran el proceso interfacial de transferencia de cargas [27]. La aplicación de las nanopartículas metálicas que presentan la resonancia de un plasmón de superficie en la fotocatalisis originó que incluso se acuñara un nuevo término, la fotocatalisis plasmónica [37]. En general, un fotocatalizador plasmónico está compuesto de nanopartículas de algún metal noble depositadas sobre un semiconductor polar, aunque recientemente también se han empezado a usar otros materiales, como carbón, grafeno, óxido de grafeno, y óxidos aislantes como soportes o portadores de carga [38].

### Aplicación de nanopartículas metálicas en fotocatalisis

La aplicación de las nanopartículas de Au y Ag en fotocatalisis aumentó considerablemente durante la última década. Además, los métodos de síntesis usados para su obtención fueron muy variados y se exploraron una cantidad considerable de modificaciones a este tipo de nanopartículas. En la Tabla 1.3 se muestra un resumen de algunos de los estudios de investigación utilizando semiconductores modificados con nanopartículas de Au y Ag para la eliminación de contaminantes en el agua.

**Tabla 1.3.** Algunos estudios utilizando como semiconductor el TiO<sub>2</sub> con nanopartículas de Au y Ag para la eliminación de contaminantes en el agua [39]

Contaminante	Catalizador	Método de preparación	Características del experimento fotocatalítico	Resultado de la fotocatalisis	Referencia
Fenol	Au-TiO <sub>2</sub>	Fotodeposición	Luz-visible (300nm), disolución de fenol 200mM 0.02 g de 1% p/p Au/TiO <sub>2</sub>	Se eliminó el 90% del contaminante después de 250 min, con una mineralización del 25%	[40]
Anaranjado de metilo	Au-TiO <sub>2</sub>	Impregnación	Luz-UV (245 nm) Disolución 10mg/L de anaranjado de metilo	Se eliminó el 100% del compuesto después de 1 hora de irradiación	[41]

Continuación de la Tabla 1.3

Rodamina B	Oro depositado en nanoláminas de TiO <sub>2</sub> con un alto porcentaje de facetas expuestas	Proceso de poliol mediante sulfuro	Luz visible (420 nm) disolución de 20µM de rodamina B, usando una lámpara de 300 W de Xe Concentración 1g/L de fotocatalizador	100% de degradación después de 80 min con 1% de Au, la degradación baja usando de 0.5% a 2.0% de Au	[42]
Ácido oxálico	Au/TiO <sub>2</sub>	Deposición-precipitación	Luz UV Disolución 8mM de ácido oxálico, usando una lámpara de 400W en condiciones anaeróbicas, con 1% p/p de Au	100% de degradación del ácido oxálico después de 150 min de irradiación	[43]
2,4-diclorofenol	Nanopartículas de Au insertadas en cristales de TiO <sub>2</sub>	Infiltración de las nanopartículas de Au en los cristales de TiO <sub>2</sub> por reducción-hidrotermal	Luz visible ( $\lambda > 420$ nm) , disolución 10 mg/L 2,4-diclorofenol, utilizando una lámpara de Xe	Constante de velocidad de fotodegradación 0.57 min <sup>-1</sup>	[44]
p-clorofenol	Esferas de Au-TiO <sub>2</sub>	Tratamiento Hidrotermal	Luz visible ( $\lambda > 360$ nm) Disolución 0.1 mM p-clorofenol, 0.05 g de fotocatalizador	100% de degradación después de 4 horas de irradiación	[45]
Fenol	Au-Cu/TiO <sub>2</sub>	Reducción química	Luz UV-vis, 0.2 mM de disolución de fenol, concentración del catalizador 1g/L	80% de degradación del fenol después de 3 min de irradiación, aumenta la degradación del fenol usando Au-Cu (1:3)/TiO <sub>2</sub>	[46]
Anaranjado de metilo	Au/Fe-TiO <sub>2</sub>	Deposición-Precipitación	UV y luz visible, 20 mg/L de disolución usando alta presión de Hg y lámpara de halógeno de tungsteno	75% de degradación después de 85 min con luz visible, aumenta la degradación usando 2.0 y 3.0 % p/p de Au para luz visible y UV	[47]
4-clorofenol	Au/TiO <sub>2</sub>	Deposito-precipitación	Luz- visible ( $\lambda > 420$ nm), 200 mg/L de disolución 4-clorofenol	90% de degradación después del 4.5 h, la degradación aumenta usando 0.42% p/p de Au	[48]

Continuación de la Tabla 1.3.

3,4-Diclorofenolurea	Au/TiO <sub>2</sub>	Deposito-precipitación	Simulación de irradiación solar, 20 ppm de 3,4 diclorofenolurea, concentración del fotocatalizador 100 ppm y 0.83% p/p de Au, en condiciones aerobicas	degradación del 84% después de 100 min de irradiación de luz solar los subproductos del compuesto fueron eran determinados utilizando cromatografía de líquidos acoplado espectroscopia de masas	[49]
Azul de metileno	Nanopartículas de Au soportadas en TiO <sub>2</sub> mesoporoso	Deposición-precipitación	Solución de azul de metileno 20mg/L, irradiado con luz UV ( $\lambda > 365$ nm) Concentración del fotocatalizador 1g/L	85% de degradación después de 3 horas, con 0.25% p/p de Au	[38]
anaranjado de metilo	Películas de Au/TiO <sub>2</sub>	Evaporación	Luz UV ( $\lambda > 365$ nm) usando lámpara de Hg	13% removido después de 1 hora de irradiación	[50]

Una amplia gama de contaminantes emergentes han demostrado ser resistentes a los sistemas de tratamiento de agua convencionales [51] y, debido a esto, la fotocátalisis heterogénea se considera que es una buena alternativa para eliminar estos contaminantes persistentes a partir de fuentes de agua o efluentes. La investigación sobre la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes de interés utilizando semiconductores modificados con oro acaba de comenzar. Los resultados obtenidos hasta la fecha indican que la eliminación de compuestos farmacéuticos y plastificantes son aceptables y coherentes. Sin embargo, la mineralización no se ha logrado plenamente y los subproductos no se han caracterizado completamente, ya sea en términos de su estructura o de toxicología. El control de la degradación fotocatalítica de los antibióticos también ha llegado a ser importante en la aplicación ambiental usando semiconductores modificados. Para la degradación fotocatalítica de sustancias de uso común, tales como la degradación del antibiótico trimetoprim [52] fueron usados los metales de Au, Ag y Ni en el fotocatalizador Degussa-P25 (2 nm de tamaño de partícula metálica y concentración del metal de 0.5% en masa). Los autores informaron tasas de mineralización de más de 80% utilizando irradiación-UV ( $\lambda = 254$  nm). El oro soportado sobre el compuesto de TiO<sub>2</sub> fue el fotocatalizador más activo en comparación con los otros metales nobles depositados (Ag, Cu y Ni) sobre el compuesto de TiO<sub>2</sub>.

Otro estudio es el del antibiótico ciprofloxacino, para cuya fotocatalisis se han documentado y caracterizado los subproductos [53]. Curiosamente, muchos de estos subproductos conservan sus propiedades antibióticas después de la irradiación con luz UV-Visible durante dos horas.

El estudio con el antiinflamatorio naproxeno [54] mostraron que puede ser degradado utilizando el semiconductor  $\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$  con luz visible ( $\lambda > 420$  nm) proporcionada por una lámpara de 250 W de xenón. En este estudio se observó un aumento potencial en la degradación de naproxeno con la luz visible. Las tasas de eliminación más altas se obtuvieron usando una carga de 0.1% m/m de Au, mientras que conforme aumentaba el % m/m Au los resultados mostraron una disminución de la actividad fotocatalítica.

Como se ha observado, el control de la degradación fotocatalítica de los medicamentos ha llegado a ser importante para la aplicación ambiental de semiconductores modificados con nanopartículas de oro.

### **1.8 Semiconductores mixtos**

En la fotocatalisis heterogénea destinada a tratar el agua, uno de los principales objetivos es utilizar la luz solar en las reacciones fotocatalíticas. Con el fin de lograr este objetivo, ya sea el depósito de nanopartículas de metales nobles en la superficie de los semiconductores o la inclusión de iones de metales (Pt, Au, Ag, Cu, Fe, Ce), óxidos metálicos ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) y no metales (C, N, M, S, P) dentro del semiconductor le confiere la posibilidad de utilizar la energía solar para la degradación de compuestos orgánicos en el agua a través del uso de la luz visible. El dopaje con metales de transición ha dado como resultado efectos tanto positivos como negativos.

Se ha visto que la velocidad fotocatalítica se incrementa cuando se dopa el  $\text{TiO}_2$  puro con Zn(II) aumentando la actividad fotocatalítica para la degradación de cualquier compuesto orgánico respecto al  $\text{TiO}_2$  puro [55].

También se tienen los compuestos ternarios como es el uso del CdS/ TiO<sub>2</sub> que se han utilizado para degradar contaminantes orgánicos en el agua [56].

Una investigación analizó el rendimiento fotocatalítico del semiconductor Au/CdS/TiO<sub>2</sub> mediante la degradación del compuesto anaranjado de metilo usando la luz visible [57]. La eficiencia de la degradación fue del 98% valor más alto en comparación con el de TiO<sub>2</sub> puro, el cual tuvo una degradación del 43%. Con el semiconductor CdS/TiO<sub>2</sub> se obtuvo una degradación del 80%. Además, se observó que el grado más alto de mineralización fue cuando el contenido de Au era de 0.1% m/m.

El dopaje de semiconductores con boro, carbono y nitrógeno también presentan efectos en los semiconductores que pueden inducir la absorción en la región de luz visible. Un ejemplo de ello es la introducción de pequeñas cantidades de nitrógeno en la red cristalina el compuesto de TiO<sub>2</sub> que da como resultado una mejora significativa en la actividad fotocatalítica con respecto a la descomposición de los contaminantes orgánicos. Sin embargo, cantidades excesivas de N dentro de la estructura de los semiconductores pueden actuar como centros de recombinación para los electrones y los huecos foto-inducidos, como ocurre con el dopaje con algunos óxidos metálicos [58].

Por otro lado, una modificación prometedora de semiconductores para evitar la recombinación del par electron-hueco es el uso de semiconductores dopados y el depósito de oro sobre la superficie del semiconductor. Tian y colaboradores reportaron el uso de metales nobles como dopantes y semiconductores con nanopartículas de oro para la descomposición del compuesto azul de metileno y el 2,4-diclorofenol [59].

En otro estudio el fotocatalizador Au/N-TiO<sub>2</sub> a 2% m/m mostró la mayor remoción del azul de metileno utilizando luz visible en comparación con los fotocatalizadores N-TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> puro. Se observó que la mejor actividad fotocatalítica del semiconductor era debido al depósito de oro, lo que llevó al aumento de pares de electrones / huecos foto-inducidos. Esto se evidencia por el mayor número de electrones generados usando Au/N-TiO<sub>2</sub>, en comparación con los semiconductores N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> puro [60]. En el estudio llevado a cabo por Iliiev y colaboradores en 2010 [60] se observó que la tasa de foto-oxidación del ácido oxálico en agua usando la luz-UV disminuye en el siguiente orden: Au/N-TiO<sub>2</sub>> Au/TiO<sub>2</sub>> N-TiO<sub>2</sub>> TiO<sub>2</sub>, mientras que la actividad usando luz visible era: Au/N-TiO<sub>2</sub>> N-TiO<sub>2</sub> >>>

Au/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>. Estos resultados confirmaron que la combinación de Au con el semiconductor dopado con N mejora el rendimiento fotocatalítico.

También se probó el rendimiento fotocatalítico del fotocatalizador Au/Fe-TiO<sub>2</sub> [47] estudiándose la eliminación del anaranjado de metilo con los rayos UV y la irradiación de luz visible. El uso de nanopartículas de oro en el compuesto de TiO<sub>2</sub> dopado con el ion Fe aumentó la fotoactividad del material por un factor de 4.4 en comparación con el compuesto de TiO<sub>2</sub> puro y por un factor de 1.7 en comparación con el fotocatalizador dopado con Fe. A pesar del dopaje con iones de Fe y el depósito de oro, el rendimiento fotocatalítico más alto se logró usando luz UV.

De acuerdo con lo anterior, los efectos inducidos que tiene el ion metálico que se usa como dopante y semiconductores con nanopartículas en la fotoactividad de los materiales depende de muchos factores, tales como: la concentración del mismo, el tamaño de partícula, la distribución del metal, el método de preparación, el tratamiento térmico y el potencial de reducción del metal a utilizar.

La contaminación de aguas con fármacos ha sido considerada como un problema ambiental emergente debido a su presencia y persistencia a bajas concentraciones en el ecosistema acuático. Los antibióticos no suelen ser biodegradables y son diseñados para ser sustancias lipofílicas y biológicamente persistentes, con el objetivo de mantener su actividad terapéutica. Otro problema asociado a la presencia de antibióticos en el medio ambiente es la aparición de mecanismos de resistencia por los microorganismos, lo que constituye una amenaza para la salud humana y animal [39].

En esta investigación se llevó a cabo el estudio de la degradación del compuesto ciprofloxacino en agua usando diferentes tipos de fotocatalizadores. A continuación, se dan algunas generalidades sobre este compuesto

### **1.9 Ciprofloxacino**

El compuesto ciprofloxacino, cuyo nombre desarrollado es 1-ciclopropil-6-fluoro—1,4-dihidro-4-oxo-7-(piperazinil-1-yl)quinolona-3-carboxilo es un antibiótico de segunda generación

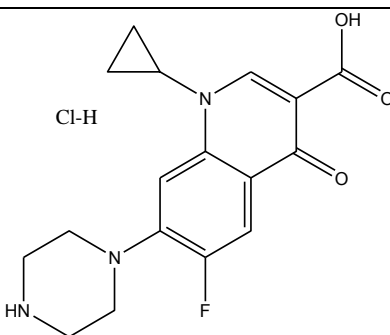


perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas. Este compuesto es un bactericida de amplio espectro, el cual se usa para curar una amplia variedad de infecciones abdominales, respiratorias y oftálmicas ocasionadas por bacterias, tanto Gram positivo como Gram negativo. También se ha reportado su uso como un tratamiento post-exposición de ántrax respiratorio. El ciprofloxacino es un compuesto con muy baja solubilidad en agua (< 10 ppm) por lo que, para garantizar su paso a través de las membranas celulares en los pacientes, su forma terapéutica más usada es la sal hidrociorada. Las propiedades físicas y químicas del ciprofloxacino relevantes en su degradación y destino ambiental se muestran en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4** Algunas propiedades físicas y químicas del ciprofloxacino [61].

**Propiedades**

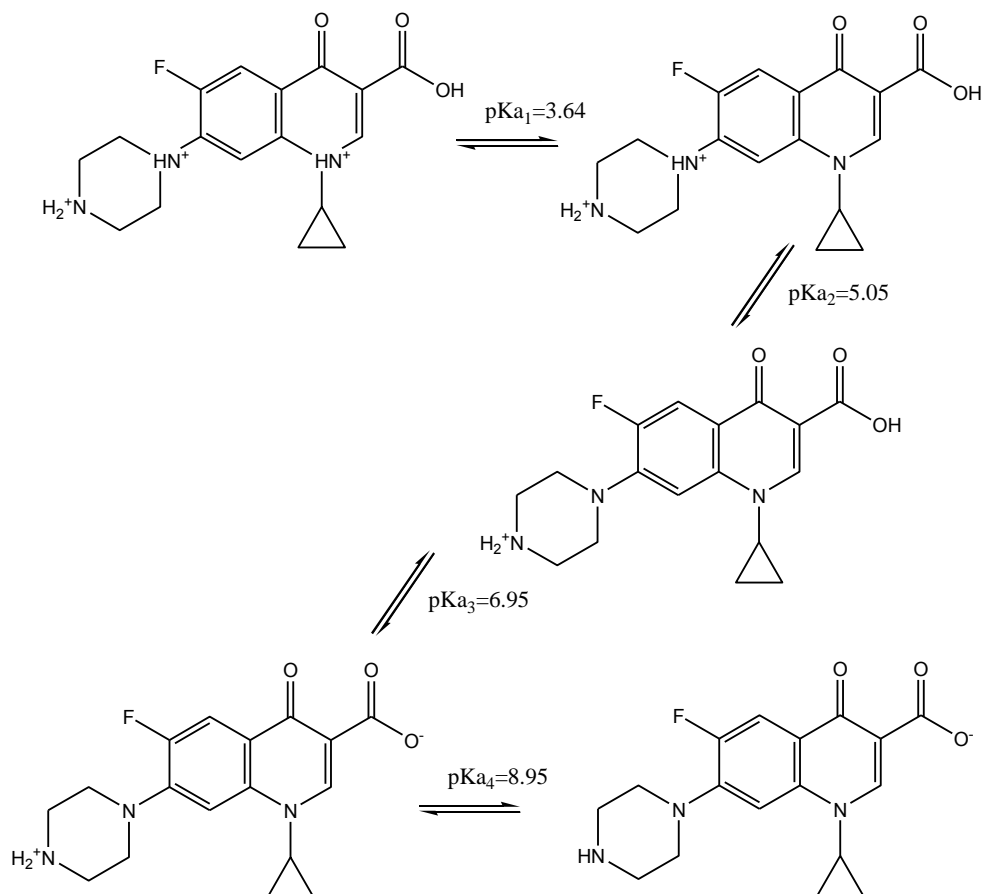
Estructura química



Masa molecular (g/mol)	331.3
Constante de disociación ácida (pK <sub>a</sub> )	6.76 para el grupo carboxilo; 3.64, 5.05 y 8.68 para el grupo amino
Coefficiente de partición octanol-agua	1.24
Presión de vapor (mm Hg)	8×10 <sup>-7</sup>
Biodegradabilidad en agua (d <sup>-1</sup> )	0.277

Al contener dentro de la molécula tanto radicales carboxilo como aminas secundarias y terciarias, el ciprofloxacino puede encontrarse en diferentes formas iónicas dependiendo del pH de la solución en donde esté contenido. Como se muestra en la Figura 1.9, a valores de pH ácidos, la molécula se encuentra en su estado protonado, mostrando una carga parcial positiva tanto en las aminas secundarias como en la terciaria. Conforme el valor de pH de la solución incrementa, el estado de carga cero (zwitterion) aparece a pH neutro, en el que hay un equilibrio de cargas entre el carboxilato y la amina secundaria protonada ubicada en el radical piperazina. En valores de pH francamente básicos, la forma negativamente cargada de la molécula se hace presente, al estar completamente disociado el carboxilato y las aminas desprotonadas. Es sabido que la forma más ionizada de las moléculas orgánicas

tiende a ser más susceptible de ser oxidada, por lo que las remociones de ciprofloxacino por procesos de oxidación avanzada tienden a ser mayores en medios básicos [61].



**Figura 1.9** Patrón de disociación ácido-base de ciprofloxacino [61]

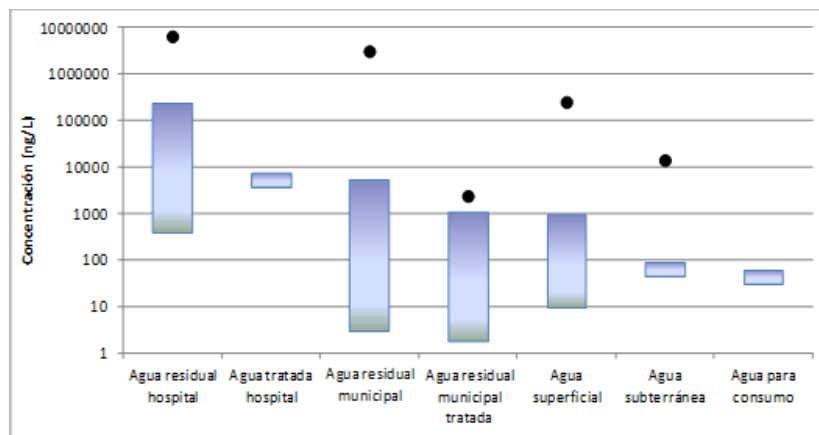
### Patrones de consumo del antibiótico

El ciprofloxacino fue sintetizado por primera vez en 1983 y su uso en humanos comenzó hasta 1989. Aún cuando el uso de este antibiótico estaba restringido, en la década de 1990 – siendo la última opción en casos de fuerte resistencia a antibióticos-, actualmente es comúnmente empleado en hospitales de todo el mundo. Es difícil cuantificar el consumo de este antibiótico a nivel global, en primer lugar, porque en muchos países no se cuenta con un control efectivo de las dosis vendidas al público o las aplicadas a los pacientes y, en segundo lugar, porque dicha información es de carácter confidencial. A pesar de ello, es posible conocer las tendencias de consumo de este antibiótico en algunas zonas en donde tales datos se hacen públicos para fines de investigación. Por ejemplo Lai y colaboradores en 2011, [62] encontraron una tendencia al alza en el consumo de ciprofloxacino en hospitales de Taiwán entre los años 2000 y 2009. El incremento en el suministro del antibiótico fue de

entre el 100 y el 300%, expresado como dosis definida diaria (DDD, por sus siglas en inglés). Por otra parte Miliani y colaboradores también en 2011, [63] encontraron que el ciprofloxacino es la fluoroquinolona más empleada en hospitales de Francia, con el 10% del total de antibióticos consumidos por la población hospitalaria correspondiendo al ciprofloxacino. En lo que respecta a Norteamérica, [64] observaron un incremento del 155% en el consumo de ciprofloxacino en Canadá entre los años 1997 y 2006.

### Presencia del ciprofloxacino en matrices ambientales

Debido al uso difundido de este antibiótico y a su baja tasa de transformación en el cuerpo humano, se han llevado a cabo numerosos estudios de seguimiento para encontrar las concentraciones residuales de ciprofloxacino liberadas al ambiente desde el sistema de drenaje (hospitalario o municipal) hacia las aguas naturales y el suelo. En la Figura 1.10 se muestran las concentraciones de ciprofloxacino encontradas en aguas residuales hospitalarias y municipales, en aguas naturales y en agua para consumo humano alrededor del mundo. Los datos fueron obtenidos a partir de una revisión bibliográfica que abarcó los años 2000 al 2014 [39].

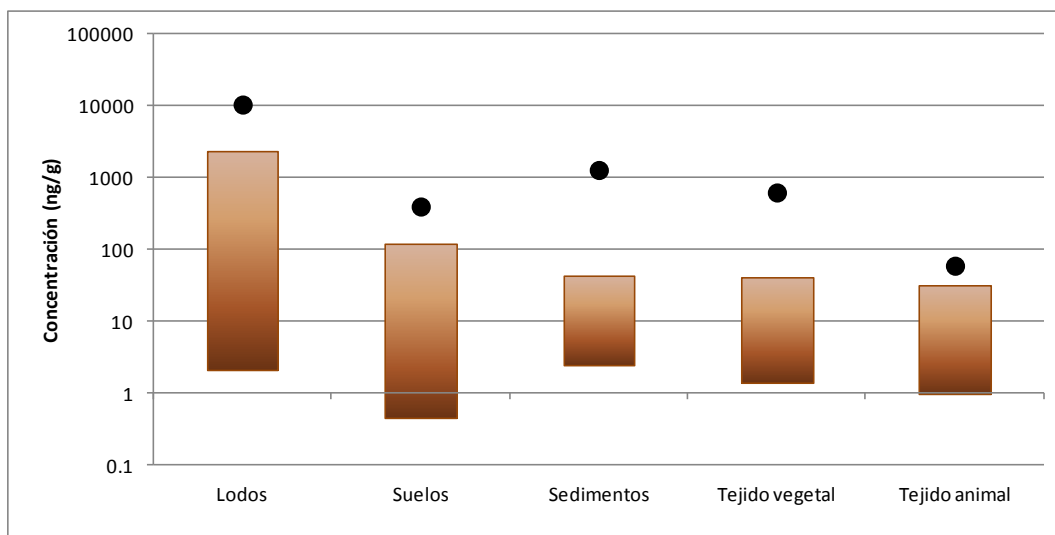


**Figura 1.10** Intervalo de concentración de ciprofloxacino encontrados en diferentes tipos de agua alrededor del mundo. Los cuadros representan los intervalos de concentración encontrados en la revisión bibliográfica, mientras que los puntos representan los valores de concentración disparados fuera de la escala [39].

A partir de la Figura 1.11 es posible inferir que la remoción del ciprofloxacino en los sistemas de tratamiento de aguas residuales es apenas parcial y una cantidad remanente del compuesto llega a los cuerpos de aguas superficiales y subterráneas e incluso al agua

destinada para el consumo humano. Esto último llama la atención, ya que es indicio de que el antibiótico no se remueve totalmente ni siquiera en los sistemas de tratamiento de agua potable, por lo que es importante dilucidar los efectos que trae consigo la ingesta de microdosis de esta sustancia farmacéuticamente activa [39].

En lo que respecta a matrices ambientales sólidas, la Figura 1.11 presenta las concentraciones de ciprofloxacino reportadas en suelo, sedimentos y lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, así como en tejidos de plantas y animales [39].



**Figura 1.11** Intervalos de concentración de ciprofloxacino encontrados en diferentes tipos de material sólido. Los cuadros representan los intervalos de concentración encontrados en la revisión bibliográfica, mientras que los puntos representan los valores de concentración disparados fuera de la escala [39].

Al ser un compuesto orgánico de baja solubilidad y con presencia de anillos aromáticos en su estructura molecular, el ciprofloxacino puede fijarse de manera espontánea en la superficie de los lodos, suelos y sedimentos, aunque con mayor fuerza en los primeros por su alto contenido de materia orgánica.

El ciprofloxacino está diseñado para inhibir el desarrollo de los microorganismos, por lo que su presencia en el ambiente puede representar un riesgo para los ecosistemas microbianos en aguas y suelos. Ello puede darse por la fractura de ciclos naturales en los que el metabolismo microbiano es un eslabón importante o bien al diezmar poblaciones microbianas en agua y suelo que normalmente se encargan de la degradación de los agentes

contaminantes [65]. La masa residual de ciprofloxacino presente en el ambiente puede también ser asimilada por los organismos expuestos, creando con ello el potencial de riesgos a la salud por exposición a dosis sub-terapéuticas del antibiótico; entre ellos, el desarrollo de resistencia a antibióticos por microorganismos patógenos.

### **Desarrollo de resistencia al antibiótico por organismos patógenos**

Hasta ahora, la frecuencia de casos de resistencia a antibióticos por organismos patógenos ha sido ampliamente reportada dentro de hospitales, pero muy poco se sabe acerca del desarrollo de estas resistencias en organismos patógenos presentes en el ambiente por la contaminación con aguas residuales. Antes de la década de 1990, la frecuencia de resistencia a antibióticos de la familia de las fluoroquinolonas en organismos patógenos era menor al 1% del total de casos observados en Europa y los Estados Unidos [66-67]. Sin embargo, debido al extensivo uso que se ha dado a ciprofloxacino en hospitales de todo el mundo, se ha estado observando un incremento en la resistencia de microorganismos tales como *E. coli* en Europa y en otros países en vías de desarrollo [68]. Una revisión publicada por Gu y colaboradores [69] muestra que existe un incremento en la resistencia a ciprofloxacino por parte del microorganismo *Shigella flexneri* observada en todo el mundo causada por el uso generalizado del antibiótico. El incremento en los casos de resistencia al antibiótico llega al 29% cada año desde 2007 en Asia y África, mientras que en Europa y América, los casos de resistencia parecen mantenerse estables entre 2007 y 2009 (incremento menor al 5% por año). La resistencia a fluoroquinolonas se asocia más a la presencia de levofloxacino que a la de ciprofloxacino [69].

En lo que respecta a la presencia de la resistencia al ciprofloxacino en el ambiente, este tema ha sido estudiado en menor medida que en los ambientes intrahospitalarios; no obstante, las investigaciones hasta ahora realizadas arrojan resultados interesantes y, en algunos casos, contrastantes. Existe resistencia para afirmar categóricamente que la presencia de concentraciones residuales de antibióticos en las aguas residuales se correlaciona con la aparición de resistencias a antibióticos en las comunidades bacterianas en agua y suelo. En este respecto, Novo y colaboradores en 2013 [70] encontraron una correlación entre la presencia del ciprofloxacino y la aparición de resistencias a antibióticos en comunidades bacterianas en sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales. Más aún, estos autores reportan que una serie de factores, como la temperatura del agua y la

estación del año tiene efecto sobre la concentración y prevalencia de estas resistencias a antibióticos. Marti y colaboradores en 2014 [71] encontraron la presencia de bacterias resistentes al ciprofloxacino de la familia *Enterobacteriaceae* (bacterias del tracto intestinal) y *Aeromonas* en aguas residuales tratadas, las cuales son posteriormente liberadas al río Ter, en España. En un estudio más profundo, se encontró que diversos géneros de la especie *Aeromonas* spp. presentan resistencia al ciprofloxacino y que éstos se encuentran distribuidos en diferentes sitios del ciclo urbano del agua; por ejemplo, en agua residual *A. punctata* y *A. media* fueron observadas como bacterias poseedoras de genes de resistencia a antibióticos, mientras que otros géneros con resistencia fueron encontrados en aguas superficiales que son usadas para consumo humano [72].

La diseminación de resistencias al ciprofloxacino depende de muchos factores y no solamente de la presencia ambiental del compuesto en dosis sub-terapéuticas. Por ejemplo, cuando el antibiótico alcanza el drenaje junto con heces fecales y orina (es decir, cuando el antibiótico sale del cuerpo humano y llega al drenaje por el sistema sanitario) la aparición y el tiempo de vida de los organismos resistentes al antibiótico son menores que cuando el compuesto llega al cuerpo de agua por descarga directa (en un derrame o por la disposición de medicamento caduco mediante disposición en el drenaje) [73]. Es por ello que resulta estratégico eliminar tanto las concentraciones residuales del antibiótico como a las bacterias que presentan resistencia al antibiótico en las corrientes de agua residual.

## **1.10 Remoción del ciprofloxacino en sistemas de tratamiento de agua**

### **a) Remoción en sistemas convencionales de tratamiento**

Actualmente, se sabe que el ciprofloxacino se remueve solamente de manera parcial en los sistemas convencionales de tratamiento de aguas. Debido a su carácter no polar, este antibiótico puede ser rápidamente adsorbido en filtros de carbón activado [74]. Así también, coagulantes como el sulfato de aluminio pueden remover al compuesto del agua por separación física. No obstante, existe el problema de generación de lodos con altas cargas de antibiótico; además de otros compuestos de características similares. En lo que respecta al tratamiento biológico, la transformación del compuesto no llega a alcanzar altos rendimientos. Esto se debe a que, al ser un biocida, el ciprofloxacino inhibe el desempeño de los microorganismos degradadores en el proceso biológico de remoción de contaminantes. De hecho, se ha observado que un incremento en la concentración de ciprofloxacino en el

agua residual puede inhibir el desarrollo de la biomasa microbiana durante 50 días [75]. No obstante, varios estudios han observado que los microorganismos degradadores pueden adaptarse a degradar el ciprofloxacino, toda vez que se les proporcione tiempo suficiente para su aclimatación. Estudios recientes apoyan la hipótesis de la aclimatación del consorcio bacteriano para la degradación del antibiótico ciprofloxacino. Helt y colaboradores [76], por ejemplo, reportaron en 2012 que, tras la exposición de un consorcio bacteriano al ciprofloxacino durante 7 días, se observó el desarrollo de resistencia no solamente a la fluoroquinolona, sino a otros antibióticos, como cloranfenicol, cefotaxina, ceftriaxona y doxiciclina en microorganismos degradadores de sistemas de tratamiento de aguas residuales, por lo que éstos fueron capaces de degradar a este tipo de antibióticos. González-Martínez y colaboradores [77] reportaron un decaimiento en el tratamiento de agua residual en un sistema de nitrificación parcial debido a la presencia del ciprofloxacino en el agua residual en concentraciones de 350 ng/L. No obstante, el consorcio bacteriano se adaptó paulatinamente a la presencia del antibiótico hasta ser capaz de degradarlo. Una de las vías observadas en la aclimatación de los consorcios bacterianos para la degradación del ciprofloxacino es el incremento en la población bacteriana de especies como *Commamonas sp.*, los cuales son altamente resistentes a este antibiótico; éstos pueden emplear al compuesto como fuente de carbono para sus funciones metabólicas [77].

#### **b) Remoción en procesos de oxidación avanzada**

En lo que respecta a la degradación oxidativa del ciprofloxacino, el proceso de oxidación avanzada más empleado para eliminar al antibiótico en agua es la ozonación. La adición de ozono al agua residual ha mostrado buenas remociones de ciprofloxacino en tiempos muy cortos, los cuales llegan a ser menores a 30 minutos [78]. Se ha observado que la degradación oxidativa del ciprofloxacino depende del pH de la solución; las mayores remociones se han observado a pH mayores a 9 [79]. Aún cuando la degradación del antibiótico (y otros de la misma familia) ha mostrado ser rápida, la mineralización no se alcanza empleando la ozonación. Más aún, la gran cantidad de subproductos generados han mostrado actividad antibiótica remanente para bacterias como *Bacillus coagulans*, *Pseudomonas fluorescens* y *E. coli*, de las cuales la última es un indicador de la presencia de otros patógenos en el agua. De manera común, la ozonación puede ser asistida a través de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a fin de potenciar la generación de radicales oxigenados en el sistema. No obstante, esto no siempre es beneficioso para la oxidación de compuestos orgánicos; De

Witte y colaboradores en 2010 [79] encontraron que la adición de  $H_2O_2$  a un sistema de ozonación disminuye la velocidad de descomposición del antibiótico debido a competencia por los radicales libres formados durante el proceso de oxidación.

En el caso de otros procesos de oxidación en fase homogénea, Yahya y colaboradores en 2014 [80] usaron el proceso electro-Fenton, con una corriente de entre 60 y 500 mA para la degradación de ciprofloxacino en agua pura. Aún cuando los autores observaron una alta producción de radicales  $\cdot OH$  al emplear 400 mA y 0.1 mmol/L de  $Fe^{2+}$ , la mineralización del compuesto no fue total tras 6 horas de tratamiento; además de que la mayoría de los subproductos generados mantuvieron poder antibiótico remanente. Por otra parte, Ji y colaboradores [81] estudiaron la oxidación del antibiótico mediante la adición de persulfato activado con iones de  $Fe^{2+}$  tanto en agua pura como en agua de río. Los autores reportaron no solamente una degradación menor y más lenta que la alcanzada en el proceso Fenton (90% de degradación tras 240 min de tratamiento para ambos tipos de agua) sino, además, una amplia gama de sub-productos de degradación; todos ellos con actividad antibiótica remanente. El uso de ferrato (VI) ha mostrado también ser muy eficiente para la degradación oxidativa del ciprofloxacino, alcanzando remociones totales en tan solo 60 minutos de tratamiento a pH 9 [82].

Cuando se han empleado ultrasonidos para la degradación del ciprofloxacino, las remociones alcanzadas han llegado a ser de solo el 57%, bajo condiciones ácidas (pH 3) con dosis de 92 W/L y 520 kHz. No obstante, a diferencia de lo observado para la ozonación y la oxidación química, los subproductos generados en este proceso mostraron ser más fácilmente biodegradables que el compuesto original y presentaron menor actividad antibiótica [61]. Lo anterior hace a la sonólisis más eficiente para remover al ciprofloxacino, por lo menos desde el punto de vista del efluente producido.

La eficiencia de nuevos métodos de oxidación, tales como reacción con óxido de manganeso biogénico han sido reportados para la degradación del ciprofloxacino con resultados promisorios. Estos resultados incluyen la completa degradación del antibiótico en 12 horas de tratamiento con baja generación de sub-productos, todos ellos sin poder antibiótico [83].

En lo que respecta a la catálisis heterogénea, la remoción del ciprofloxacino empleando fotocátalisis ha sido estudiada desde inicios de la década pasada [84]. De acuerdo con lo



reportado por An y colaboradores en 2010 [85], las principales rutas de degradación del compuesto son la oxidación mediada por los radicales OH y por el ataque directo de los huecos fotoproducidos tras la excitación del TiO<sub>2</sub> con luz UV. Las velocidades de remoción del antibiótico empleando TiO<sub>2</sub> como catalizador y luz UV han mostrado ser menores que aquellas obtenidas en procesos de oxidación avanzada en fase homogénea. Al igual que en aquellos procesos, las mayores remociones son obtenidas a valores de pH ligeramente básicos (entre 7 y 10); la velocidad de reacción cae a medida que el pH se vuelve más básico [86]. Adicionalmente, la adsorción del compuesto en la superficie del compuesto TiO<sub>2</sub> tiene un efecto determinante en su remoción fotocatalítica, pues el proceso de oxidación se lleva a cabo en la superficie del catalizador más que en la solución. Se ha reportado que las especies neutras y positivamente cargadas del ciprofloxacino son adsorbidas en la superficie del óxido de titanio en mayor medida que las otras especies de la molécula, lo que explica las altas degradaciones del compuesto a pH neutro y ligeramente básico [86]. Más aún, Paul en 2007 [87] encontró que tras su adsorción en la superficie del compuesto de TiO<sub>2</sub>, el complejo TiO<sub>2</sub>-ciprofloxacino presenta un ligero incremento en la absorción de luz en el espectro visible, entre los 400 y los 450 nm.

El compuesto de TiO<sub>2</sub> puede ser usado como fotocatalizador con luz UV –debido a su amplia energía de la banda de energía prohibida de 3.2 eV-. Algunos experimentos se han llevado a cabo empleando la fase cristalográfica más activa del semiconductor anatasa y luz solar simulada. Si bien, los estudios hasta ahora publicados en este tema muestran la remoción del compuesto, las velocidades de reacción y tiempos de vida media terminan por ser de 2 a 5 veces mayores que cuando se emplea luz en el espectro UVA. Lo anterior se debe a que el espectro de luz solar contiene entre 4 y 5% de luz UVA, la cual puede excitar a los electrones en la banda de valencia del semiconductor. De hecho, se ha demostrado que la remoción fotocatalítica de ciprofloxacino depende en mayor medida de la formación de los pares hueco-electrón que de la formación de radicales oxidantes [87]. A fin de potenciar el uso de luz solar en la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino y muchos otros compuestos orgánicos, empleando no solamente el compuesto de TiO<sub>2</sub> sino otros semiconductores, es necesario modificar al catalizador mediante dopaje o depósito en superficie de nanopartículas de metales nobles. Jiang y colaboradores en 2014 [82] reportaron incrementos en la velocidad de degradación fotocatalítica del ciprofloxacino empleando luz solar de 2 a 7 veces al comparar el compuesto de TiO<sub>2</sub> modificado en superficie con

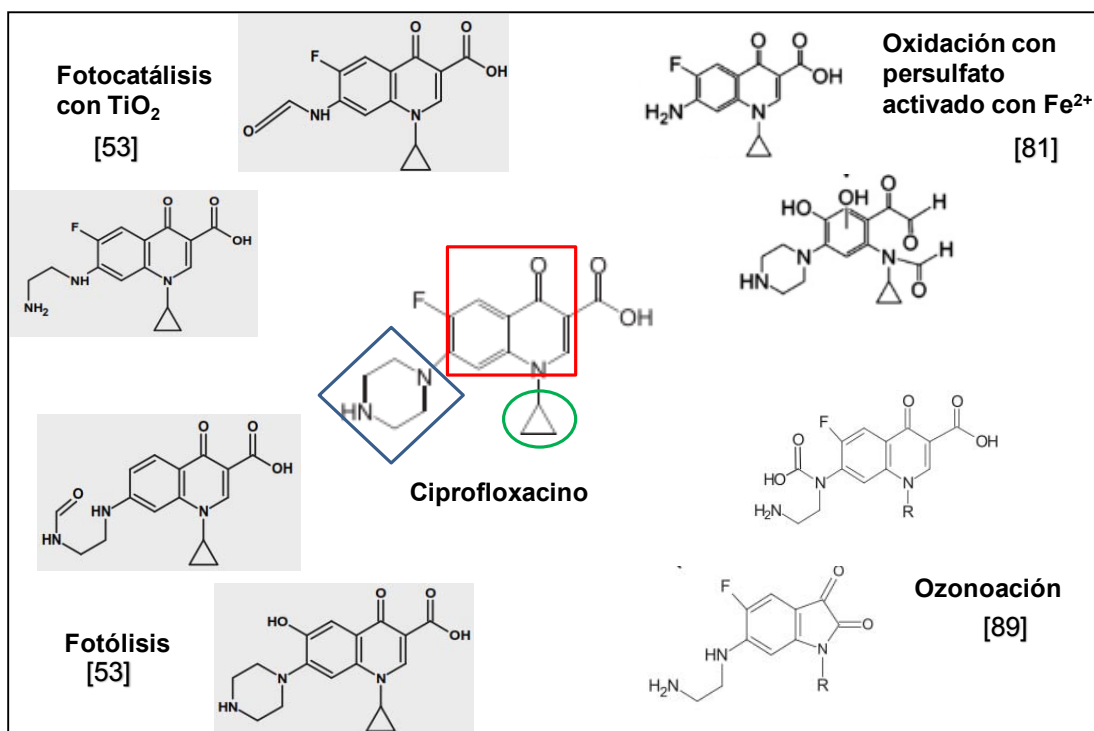
nanopartículas bimetálicas de Pt y Ag con lo observado para el compuesto de TiO<sub>2</sub> sintetizado por reacción sol-gel y el producto comercial Degussa P25, respectivamente. Este resultado halla su explicación en el potencial que tienen las nanopartículas de metales nobles para impedir la recombinación del par hueco-electrón producido en el semiconductor, así como de funcionar como co-catalizadores en el espectro de luz visible debido al efecto de resonancia superficial del plasmón, el cual se ha explicado anteriormente. La modificación del compuesto TiO<sub>2</sub> con nanopartículas metálicas para la degradación de fármacos con luz UV, visible o solar es en si un tema que vale la pena estudiar a fin de desarrollar sistemas de tratamiento sustentables y asequibles para la remoción de contaminantes orgánicos persistentes a nivel de trazas tanto en aguas limpias como en efluentes de sistemas de tratamiento.

### **1.11 Sub-productos de degradación del ciprofloxacino generados en procesos de oxidación avanzada**

En términos generales, los procesos de oxidación avanzada han mostrado una buena degradación del ciprofloxacino, siendo los procesos en matriz homogénea más rápidos que aquellos que se realizan en medios heterogéneos. Aún con esta diferencia, las rutas de degradación terminan por ser muy parecidas para cada uno de los procesos de oxidación avanzada. Tanto en la oxidación producida por los radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\bullet\text{O}_2^-$ , como por ozono o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el rompimiento de la molécula del ciprofloxacino inicia en el anillo piperazina. Esto se observa en la notable cantidad de sub-productos de degradación en los que solamente esta estructura ha sido modificada. La sustitución del fluoruro es observada en procesos de fotólisis y fotocátalisis heterogénea más que en otros procesos de oxidación en fase homogénea [88]. El radical carboxilo/carboxilato es la segunda parte de la molécula que más frecuentemente sufre el ataque de los agentes oxidantes. Menos frecuente es la oxidación de la fracción de quinolona en la molécula, la cual es transformada por los radicales  $\bullet\text{OH}$  producidos en disolución [88]. El radical ciclopropilo en la molécula es una de las secciones de la molécula menos afectada durante los procesos de oxidación avanzada, lo cual representa un problema ya que es este radical el que le confiere el mayor poder bactericida a la molécula. Otro factor que propicia el poder biocida del ciprofloxacino, aunque en menor medida, es la presencia del átomo de flúor, el cual se mantiene a lo largo de la reacción de oxidación. Como se puede observar en la Figura 1.12, muchos de los sub-productos generados en los procesos de oxidación avanzada mantienen al ciclopropano y al flúor, lo

cual explica su poder antibiótico remanente y hace necesario establecer sistemas de tratamiento que lleven a la mineralización del antibiótico o mínimamente a la generación de sub-productos sin poder antibiótico [53,81,89].

En lo que respecta a la toxicidad, está reportado que los sub-productos de degradación del ciprofloxacino generados en procesos de oxidación avanzada presentan mucho menos citotoxicidad y genotoxicidad comparados con el compuesto original; aunque para algunos procesos de oxidación, se observó mayor toxicidad al llevar los ensayos en agua pura que en efluentes de plantas de tratamiento, lo cual sin duda, amerita mayor investigación [88].



**Figura 1.12** Ejemplos de sub-productos de degradación generados por reacciones de oxidación de ciprofloxacino en medios homogéneos y heterogéneos. En la molécula de ciprofloxacino en el círculo está el radical ciclopropano, en el rombo la piperazina y en el cuadrado la parte quinolona de la molécula [53,81,89].

Una vez discutida la problemática que se abordará en esta investigación, a continuación se presentan sus objetivos.

## 1.12 Objetivos

### 1.12.1 Objetivo general

Sintetizar materiales basados en nanopartículas de Au y Ag metálicos soportados sobre óxido de titanio modificado con iones de Cd(II) y Zn(II) para su utilización como fotocatalizadores para la reacción de descomposición del antibiótico ciprofloxacino en disoluciones acuosas.

### 1.12.2 Objetivos particulares

- Sintetizar óxido de titanio puro y dopado con iones de Cd(II) y Zn(II) mediante la técnica sol-gel con distintas cantidades de material dopante.
- Caracterizar los materiales sintetizados usando las técnicas de Espectroscopía Raman (ER), Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS), Espectroscopía UV-Vis y Área específica (BET)
- Modificar los fotocatalizadores superficialmente con nanopartículas de oro y plata utilizando el compuesto TiO<sub>2</sub> P25 y óxido de titanio sol-gel tanto puro como dopado.
- Realizar pruebas de actividad fotocatalítica a los materiales de TiO<sub>2</sub> modificados con Cd(II) y Zn(II), en la degradación del contaminante orgánico ciprofloxacino (CIP) en disoluciones acuosas.
- Realizar pruebas de actividad fotocatalítica al compuesto de TiO<sub>2</sub> dopado con iones de Cd(II) y Zn(II) y modificado superficialmente con nanopartículas de Au<sup>0</sup> y Ag<sup>0</sup>, mediante la degradación del contaminante orgánico ciprofloxacino (CIP) en disoluciones acuosas.

## 2 Parte experimental

### 2.1 Materiales

A continuación se muestra una tabla en donde se encuentran los reactivos usados durante el experimento y sus datos más importantes

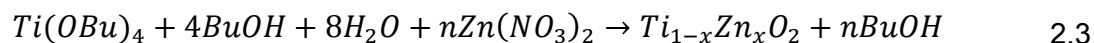
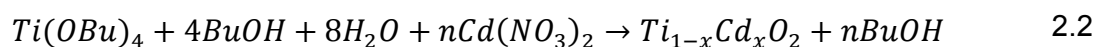
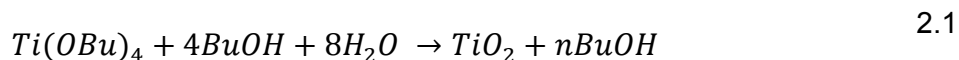
**Tabla 2.1** Estructuras y características principales de los reactivos usados

$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	Butóxido de titanio Aldrich (97%) Masa molar= 340.32 g/mol Densidad= 1 g/mL
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	n-Butanol Aldrich (99.4%) Masa molar= 74.12 g/mol Densidad= 0.81 g/mL
$\text{H}_2\text{O}$	Agua destilada Masa molar= 18 g/mol Densidad= 1 g/mL
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cadmio tetrahidratado Aldrich ( $\geq 99.0\%$ ) Masa molar= 308.48 g/mol
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Zinc hexahidratado Aldrich ( $\geq 99.0\%$ ) Masa molar= 297.49g/mol
$\text{NH}_2\text{CONH}_2$	Urea Aldrich ( $\geq 99.5\%$ ) Masa molar= 60.06 g/mol
$\text{HAuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Tetracloruro de oro Aldrich ( $\geq 99.9\%$ ) Masa molar= 393.83 g/mol

AgNO <sub>3</sub>	Nitrato de plata Aldrich (≥99.0%) Masa molar= 169.87 g/mol
NaOH	Hidróxido de sodio Aldrich (97.0%) Masa molar= 40 g/mol
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ·HCl·H <sub>2</sub> O	Ciprofloxacino Grado reactivo Masa molar= 385.82 g/mol
C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	Levofloxacino Grado reactivo Masa molar= 370.38 g/mol

## 2.2 Síntesis de los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> sol-gel, TiO<sub>2</sub>/CdO y TiO<sub>2</sub>/ZnO por el método sol-gel

Los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>/CdO y TiO<sub>2</sub>/ZnO (cantidad de metal: 0.25, 0.5, 1, 3% m/m) fueron sintetizados mediante el método sol-gel, en el cual se utilizó como precursor el butóxido de titanio, n-butanol como disolvente y el ácido nítrico para catalizar la reacción, agua destilada y como precursores de los metales dopantes los nitratos de cadmio (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) y zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Las reacciones que podrían estar involucradas en estos procesos se representan a continuación:



Para llevar a cabo la síntesis se mezcló primero el n-butanol, el agua y la sal precursora del metal dopante. A ésta mezcla se le agregó en bajas cantidades ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (0.1 M) hasta llevar la mezcla a un pH de 3 con la finalidad de que las moléculas puedan formar estructuras poliméricas. Posteriormente, se adicionó lentamente el butóxido de titanio a la

mezcla que se encontraba en un matraz de bola. Al término de la adición la disolución se sometió a reflujo durante 24 horas en agitación constante a una temperatura de 70°C. Al finalizar el tiempo de reacción el gel se colocó en una estufa a 100°C durante 24 horas con la finalidad de eliminar el disolvente. El sólido obtenido se pulverizó posteriormente en un mortero de ágata y, finalmente, el material se sometió a un tratamiento térmico en aire estático con una velocidad de calentamiento de 2°C/min desde la temperatura ambiente hasta 500°C, permaneciendo durante 4 horas a esta temperatura y dejando enfriar pasado este tiempo.

### 2.2.1 Depósito de las partículas de Au

Los fotocatalizadores de oro fueron preparados por el método de depósito-precipitación utilizando como agente reductor urea (DPU), usando los materiales TiO<sub>2</sub>, CdO/TiO<sub>2</sub> y ZnO/TiO<sub>2</sub> como soporte, los cuales fueron previamente secados a 100°C por un mínimo de 24 horas.

El precursor del metal utilizado fue HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O de pureza ≥99.9%. La síntesis consistió en preparar una solución del precursor del metal con una concentración de 4.2 x 10<sup>-3</sup> M [90]. La cantidad de metal fue determinada por el porcentaje en masa deseado en el fotocatalizador, de acuerdo con trabajos previamente realizados donde se observa que la cantidad de Au óptima para promover la actividad del compuesto de TiO<sub>2</sub> se obtiene con 0.5 % m/m de oro en el óxido de titanio [52]. Para determinar la cantidad de precursor metálico se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{M^{+n}}}{m_{M^{+n}} + m_{sop}} \quad 2.4$$

$$m_{M^{+n}} = \frac{m_{sop}}{1 - x} \quad 2.5$$

$$m_{precursor} = m_{M^{+n}} \left( \frac{MM_{precursor}}{MM_{M^{+n}}} \right) \quad 2.6$$

donde

$x$  = fracción en masa del metal

$m_{M+n}$  = masa del ion metálico (g)

$m_{sop}$  = masa del soporte (g)

$m_{precursor}$  = masa del precursor del metal (g)

$MM_{precursor}$  = masa molecular del precursor del metal (g/mol)

$MM_{M+n}$  = masa molecular del ion metálico (g/mol)

La ecuación 2.6 proporciona la cantidad del precursor a disolver en un volumen de agua destilada necesario para obtener la concentración antes mencionada. En la misma disolución se disolvió la cantidad requerida de urea para obtener una concentración de 0.42 M y mantener una relación de 1:100 de  $Au^{3+}$ :urea, ya que con esta relación se logra el depósito completo del oro y se obtiene un menor tamaño de partícula [91]. La síntesis se llevó a cabo colocando la solución del precursor del metal y la urea en un reactor de doble pared intermitente (tipo *batch*) con agitación constante y a una temperatura de 80°C. El reactor se cubrió de la luz, ya que el precursor de oro es fotosensible. A esta disolución se le agregó el fotocatalizador y se dejó en agitación constante durante 16 horas. La temperatura fue controlada por medio de un recirculador de agua, la cual pasaba por la pared externa del reactor de doble pared, para mantener una temperatura de 80±1°C.

Terminando el tiempo de reacción la suspensión obtenida es separado por medio de centrifugación por 5 minutos a una velocidad de 10500 rpm. El sólido obtenido fue sometido a un proceso de 4 lavados para eliminar las especies de descomposición del precursor y de la urea. Para este proceso se utilizaron 100 mL de agua destilada por cada gramo de fotocatalizador y se dejó en agitación por 10 minutos a una temperatura aproximada de 60°C. Posteriormente, se centrifugó nuevamente para separar al sólido (5 min a 10500 rpm). El sólido del último lavado se secó al vacío a una temperatura de 100°C durante 2 horas. Al final, el material obtenido se muele y se guarda en un desecador al vacío, en ausencia de luz para evitar la reducción del metal.



### 2.2.2 Depósito de las partículas de Ag

Para el depósito de plata sobre los fotocatalizadores se utilizó el método de depósito-precipitación con NaOH (DP NaOH) puesto que en el método DPU, la urea forma un compuesto muy soluble con la plata, haciendo imposible la presencia de un precipitado [92]. La cantidad de plata depositada fue determinada por el porcentaje en masa deseado en el fotocatalizador, lo que corresponde al 0.5% m/m para la Ag. Utilizando la ecuación 2.6 se obtuvo la cantidad necesaria del precursor que, en este caso fue  $\text{AgNO}_3$  y que, a su vez, fue disuelta en el volumen de agua necesario para tener una concentración de  $4.2 \times 10^{-3}$  M. Esta disolución se colocó en un reactor intermitente (tipo *batch*) con agitación y a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Se agregó el fotocatalizador y se añadieron gotas de una disolución 0.5 M de NaOH hasta alcanzar un pH de 9. El reactor se cubrió de la luz y se dejó en agitación por 2 horas. Pasado el tiempo el sólido se separó de la suspensión por medio de una centrifugación de 5 min a 10500 rpm. Posteriormente, se realizaron 4 lavados al sólido obtenido para eliminar las especies de descomposición del precursor, que consistieron en ponerlo de nuevo en suspensión con agua destilada (100 mL de agua por cada gramo de soporte) por 10 minutos a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  seguido por una centrifugación (5 min a 10500 rpm) para separar el sólido. El sólido obtenido en el último lavado se secó a  $80^\circ\text{C}$  con vacío por un tiempo de 2 horas para después recuperarlo y guardarlo en un desecador al vacío cubierto para evitar el contacto con la luz.

### 2.3 Tratamiento térmico

Al término del depósito de los precursores metálicos de oro o de plata, a los materiales se les aplicó un tratamiento térmico lo que provocó que las especies de los iones de  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Ag}^{1+}$  presentes en los fotocatalizadores se redujeran a su forma metálica,  $\text{Au}^0$  y  $\text{Ag}^0$ .

Se colocó la muestra en un reactor en forma de U con un plato poroso, se hizo pasar un flujo de  $\text{H}_2$  proporcional a la masa del material, de 1 mL/min del gas por cada mg de sólido. El fotocatalizador fue calentado hasta  $300^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , hasta alcanzar la temperatura deseada y manteniéndose constante por 2 horas. Posteriormente, la muestra se dejó enfriar continuando en la atmósfera de  $\text{H}_2$  hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los fotocatalizadores tratados térmicamente fueron almacenados en un desecador al vacío en ausencia de luz.

Estas condiciones se mantuvieron constantes para todos los fotocatalizadores debido a que una rapidez de calentamiento baja y una relación grande entre la velocidad de flujo/cantidad de muestra, generará un tamaño de partícula pequeño [91]. La temperatura de tratamiento térmico fue seleccionada de acuerdo con trabajos previos donde se muestra que 300°C es la temperatura óptima para obtener los catalizadores más activos [52]. En Tabla 2.2 se muestran las condiciones para el tratamiento térmico de los catalizadores.

**Tabla 2.2.** Condiciones para el tratamiento térmico de los catalizadores

Tipo de catalizador	Nomenclatura	Tratamiento térmico	Gas Reductor	Flujo de gas (por mg de catalizador)
<b>Zn/TiO<sub>2</sub></b>	0.5% Au / 0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	2°C /min hasta 300°C y 2 horas a 300°C	Hidrógeno	1 mL/min
	0.5% Au/ 0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>			
	0.5% Au/ 1% Zn-TiO <sub>2</sub>			
	0.5% Au/ 3% Zn-TiO <sub>2</sub>			
<b>Ag/TiO<sub>2</sub></b>	0.5% Ag / 0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	2°C /min hasta 300°C y 2 horas a 300°C	Hidrógeno	1 mL/min
	0.5% Ag/ 0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>			
	0.5% Ag/ 1% Zn-TiO <sub>2</sub>			
	0.5% Ag/ 3% Zn-TiO <sub>2</sub>			
<b>Cd/TiO<sub>2</sub></b>	0.5% Au / 0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	2°C /min hasta 300°C y 2 horas a 300°C	Hidrógeno	1 mL/min
	0.5% Au/ 0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>			
	0.5% Au/ 1% Cd-TiO <sub>2</sub>			
	0.5% Au/ 3% Cd-TiO <sub>2</sub>			
<b>Ag/TiO<sub>2</sub></b>	0.5% Ag / 0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	2°C /min hasta 300°C y 2 horas a 300°C	Hidrógeno	1 mL/min
	0.5% Ag/ 0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>			
	0.5% Ag/ 1% Cd-TiO <sub>2</sub>			
	0.5% Ag/ 3% Cd-TiO <sub>2</sub>			

## 2.4 Técnicas de caracterización

Las características de los fotocatalizadores fueron estudiadas para poder relacionarlas con su desempeño en las pruebas fotocatalíticas para la reacción de descomposición del contaminante orgánico ciprofloxacino en disoluciones acuosas.

### 2.4.1 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS, en inglés).

Para conocer la cantidad de los metales depositados sobre los fotocatalizadores, se realizó la caracterización por análisis elemental para conocer en qué proporción del total teórico se

depositó. La cantidad del metal depositado sobre el catalizador indica la efectividad y confiabilidad es el método que se utiliza para la preparación de los catalizadores. Para obtener esta información se utiliza la espectroscopía de dispersión de rayos X.

Mediante el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) se puede explorar la superficie de la muestra punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, los cuales pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios que son retrodispersados. Los electrones secundarios y los retrodispersados son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. El proceso de detección involucra la captura de rayos X a través de un cristal detector, que genera pulsos eléctricos por medio de un preamplificador, las señales se adaptan mediante un amplificador lineal y, finalmente, se hacen pasar a un detector de rayos X, donde los datos se muestran como un gráfico de número de cuentas contra energía en una computadora. Los datos obtenidos reflejan la cantidad de cada elemento en la muestra tanto en % m/m como en % de átomos en la muestra con un error del 6% que se tiene al cuantificar los elementos. El equipo que se utiliza para realizar este análisis es un SEM JEOL Modelo 5900-LV integrado con un sistema de microanálisis EDS marca Oxford Modelo ISIS, del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la USAI (Unidad de Servicios Analíticos para la Investigación) de la Facultad de Química de la UNAM.

#### **2.4.2 Espectroscopía Raman (*RS*, en inglés)**

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico, lo que permite su identificación. La espectroscopía Raman se basa en el efecto Raman, que ha sido importante como un método para la elucidación de la estructura molecular, para la localización de varios grupos funcionales o ligaduras químicas en las moléculas y para el análisis cuantitativo de mezclas complejas, particularmente de componentes principales. El efecto Raman se origina cuando un haz de radiación monocromática excitada pasa a través de un medio transparente que contiene moléculas

capaces de soportar un cambio en su polarizabilidad. Algunos de los fotones incidentes chocan con moléculas de la muestra. La mayoría de las colisiones son elásticas (dispersión de Rayleigh) en el sentido de que la frecuencia de la luz esparcida no cambia con la frecuencia de la radiación incidente. Una pequeña fracción de las colisiones no es elástica e involucra un intercambio de energía entre el dispersor y el fotón incidente. La polarizabilidad, en el efecto Raman, mide el momento dipolar inducido en la dispersión por la radiación electromagnética incidente. Si la polarizabilidad de la molécula cambia con el modo vibracional, la molécula será activa tipo Raman. La observación de un espectro Raman vincula la iluminación de la muestra con la luz monocromática y la observación de la luz dispersada en ángulos rectos para la radiación incidente [93].

Los espectros Raman tienden a mostrar menos picos y ser menos confusos que los espectros de infrarrojo. Por tanto, es menos probable la superposición parcial de los picos en las mezclas y, en consecuencia las mediciones cuantitativas son más sencillas [94]. Para realizar las pruebas de espectroscopía Raman, se utilizó un equipo Raman dispersivo Nicolet-Almega XR. Los espectros son colectados en la zona de frecuencias de 110 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , con resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Como fuente de excitación se usa una longitud de onda de 532 nm (láser de Nd:YVO<sub>4</sub>). Estas mediciones se realizaron en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

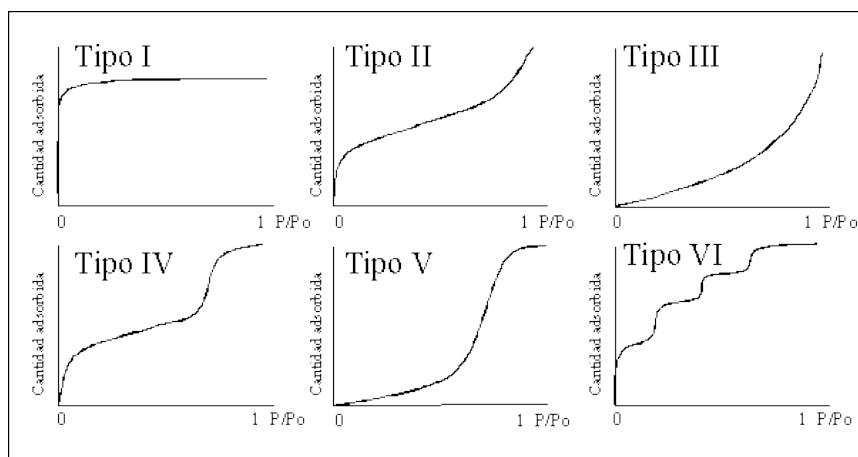
### **2.4.3 Determinación del área específica**

El método de adsorción de nitrógeno BET por *Brunauer-Emmet-Teller* [95] es un método para determinar la superficie específica y el volumen de poro. Está basado en la adsorción física de un gas en la superficie de un sólido. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal. El aparato opera a presiones bajas que pueden variar desde 0.1 mm de Hg hasta 1 atm. El procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de composición conocida sobre la muestra sólida hasta lograr el equilibrio, esto es, hasta que el sólido haya adsorbido una cantidad del componente adsorbible, correspondiente al equilibrio a su presión parcial en la mezcla. Después se desorbe el gas calentando la muestra mientras se hace pasar una corriente de helio puro. La cantidad desorbida se mide con una celda de conductividad térmica u otro tipo de detector.

Esto proporciona un punto en la isoterma. Se repite el proceso con composiciones sucesivamente diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma.

La forma de las isotermas puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc. Para calcular la distribución del tamaño de mesoporos a partir de datos de la isoterma de adsorción se han desarrollado muchos métodos. La mayor parte de los métodos están basados en el modelo BJH desarrollado por Barret y colaboradores en 1951 [95].

La IUPAC [95] reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. El esquema 2.1 muestra cada una de ellas.



**Esquema 2.1** Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción [95].

**Isoterma tipo I** ocurre cuando la adsorción se produce a presiones relativamente bajas y es característica de los sólidos microporosos.

**Isoterma tipo II** es característica de sólidos macroporosos o no porosos y se presenta cuando hay adsorción física en multicapas.

**Isoterma tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es débil sobre sólidos no porosos o macroporosos.

**Isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos, ésta presenta un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas.

**Isoterma tipo V** al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico, se da en sólidos microporosos o mesoporosos.

**Isoterma tipo VI** es poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme, este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en grafito.

La caracterización por el método BET se realizó utilizando un equipo Quantachrome Autosorb, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, en donde las muestras son secadas a vacío *in situ*. Posteriormente, se pesan y se mide el área específica, volumen y distribución de tamaño de poro de los catalizadores por el método de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (BET).

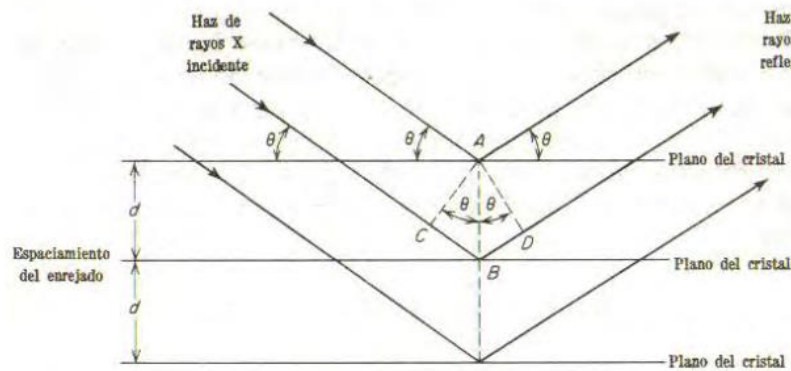
#### 2.4.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transmisiones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos [94]. Esta técnica proporciona información del ordenamiento de los átomos en los compuestos cristalinos, lo cual permite identificar en una muestra dichos compuestos cristalinos, sus parámetros de red así como el tamaño de cristal. Esta técnica se basa en que todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Puesto que aún los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La reflexión de rayos X en los planos de un cristal produce una radiación virtualmente monocromática. La relación que existe entre la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción  $\theta$  y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina  $d$ , está gobernada por la expresión de Bragg:

$$m\lambda = 2d \sin \theta$$

2.7

en donde  $m$  representa el orden de difracción. Las relaciones geométricas se muestran en la Figura 2.1 [94].



**Figura 2.1** Difracción de rayos X por un cristal [94]

Para un rayo “difractado” por el segundo plano del cristal, la distancia  $\overline{CBD}$  representa la distancia adicional de recorrido en comparación con un rayo reflejado procedente de la superficie. Los ángulos CAB y BAD son ambos iguales a  $\theta$ . Por lo tanto:

$$\overline{CB} = \overline{BD} = \overline{AB} \text{sen} \theta \quad 2.8$$

y

$$\overline{CBD} = 2(\overline{AB}) \text{sen} \theta \quad 2.9$$

donde  $\overline{AB}$  es el espacio interplanar  $d$ . A fin de observar un haz en la dirección de los rayos “difractados”,  $\overline{CBD}$  debe ser algún múltiplo de la longitud de onda de los rayos X y así, las ondas “difractadas” estarán en fase. El ángulo entre la dirección del haz incidente y la del haz “difractado” es  $2\theta$  [93]. Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen}\theta = m\lambda/2d$$

2.10

En los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas [94]. Para la determinación del tamaño de cristal, se empleó el análisis de anchura de pico, utilizando la ecuación de Scherrer [96]:

$$L = \frac{\lambda * k}{B \cos \theta} \quad 2.11$$

donde: B es la anchura del pico a la mitad de la altura máxima en radianes,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada, ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  es el ángulo de difracción y k es una constante que varía entre 0.89 y 1. Los patrones de difracción son obtenidos con un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE, empleando radiación CuK, del Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

#### 2.4.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía es el estudio de la radiación electromagnética con la materia. Particularmente, la espectroscopía UV-visible comprende longitudes de onda del espectro electromagnético ultravioleta y visible (190-800 nm). Esta técnica permite el estudio de las transiciones electrónicas entre orbitales o bandas en el caso de átomos, iones y moléculas en estado sólido, líquido o gaseoso, proveyendo información relacionada con [94]:

- a) El estudio de los precursores en solución.
- b) Los cambios químicos que experimentan los precursores causados por pretratamientos, como procesos de oxidación o reducción, etc.
- c) La modificación de la fase activa bajo la exposición con los reactantes, promotores o venenos.
- d) La naturaleza de las especies adsorbidas.

Una de las características importantes de los semiconductores es su energía de banda prohibida ( $E_g$ ), la cual determina la longitud de onda necesaria para lograr la separación de cargas. Los cambios producidos en la absorción, transmisión y reflexión de los fotocatalizadores pueden ser observados por medio de espectroscopía de reflectancia difusa

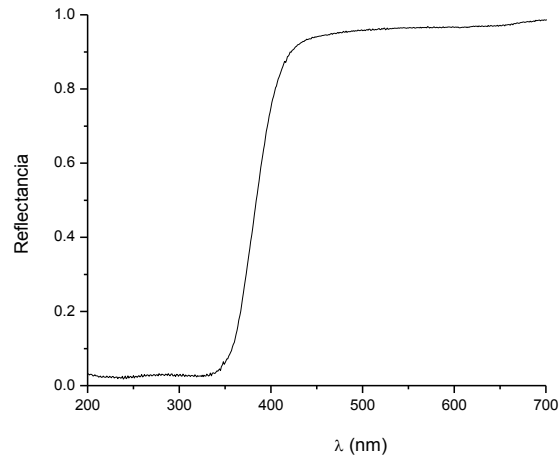


de sólidos UV-Vis, a partir del cual se calcula la  $E_g$ . Los espectros de reflectancia difusa obtenidos se sometieron a un tratamiento matemático para obtener la energía de banda prohibida de los fotocatalizadores. Para esta determinación se construyó una gráfica con la relación de Tauc [97]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad 2.12$$

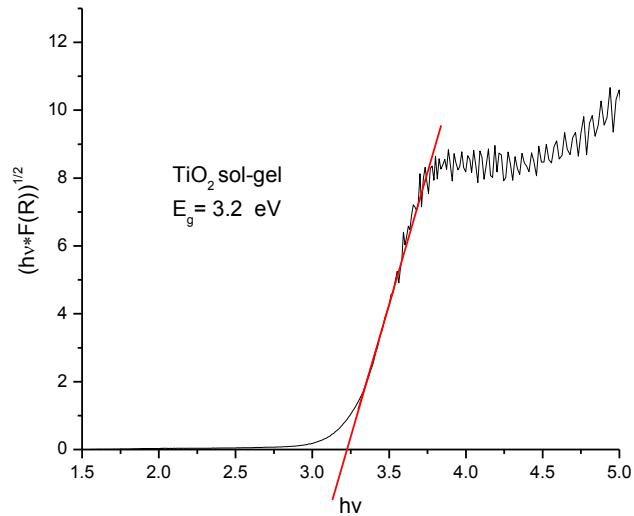
donde  $h\nu$  representa la energía correspondiente a una longitud de onda dada,  $n$  es la transición de las bandas,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $F(R)$ .

La energía de banda prohibida se obtiene al extrapolar la región recta de la curva hasta que  $F(R)$  sea igual a cero. En la Figura 2.2 se presenta el espectro de reflectancia difusa del compuesto de  $TiO_2$  sintetizado por el método sol-gel [97].



**Figura 2.2** Espectro de reflectancia difusa del  $TiO_2$  sol-gel obtenidos experimentalmente por Q. Adriana Resendis Ballesteros en un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM [97].

Después se graficó  $(h\nu * F(R))^{1/n}$  vs  $h\nu$  mediante la relación de Tauc. Se obtuvo una gráfica como la que se observa en la Figura 2.3, donde se obtiene la  $E_g$  del fotocatalizador extrapolando la parte recta de la función. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

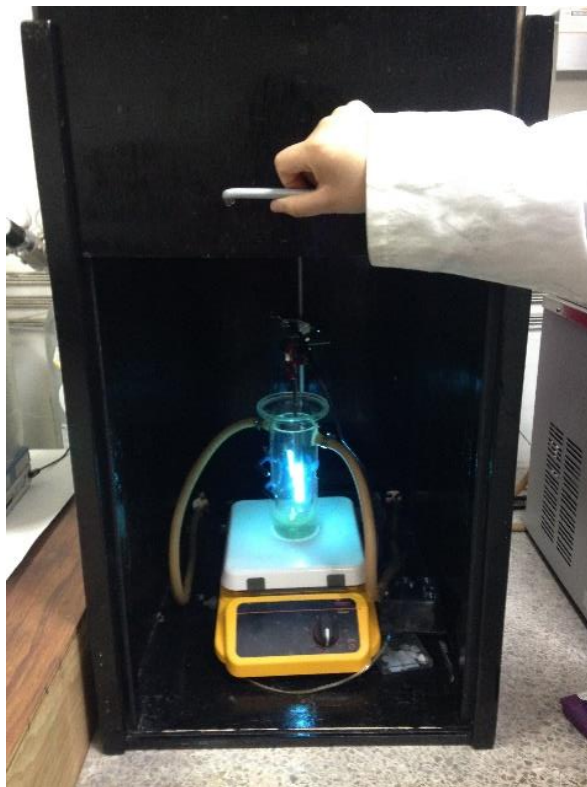


**Figura 2.3** Determinación de  $E_g$  para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub> sol-gel, obtenidos experimentalmente por Q. Adriana Resendis Ballesteros en un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

## 2.5 Pruebas de la actividad fotocatalítica

Los fotocatalizadores se evaluaron en la degradación de disoluciones acuosas de ciprofloxacino (CIP) cuya estructura se mostró en la Tabla 1.4 del capítulo anterior. Las pruebas de actividad fotocatalítica se llevaron a cabo en un reactor de doble pared para mantener una temperatura cercana a la ambiente (25°C), la cual fue controlada por medio de un recirculador de agua (Esquema 2.2). Dentro de este reactor se introdujo un tubo de cuarzo el cual contiene una lámpara UV-Vis Pen-Ray con longitud de onda de emisión primaria de 254 nm. La disolución acuosa del contaminante modelo ciprofloxacino se encuentra rodeando la lámpara. En el reactor se colocaron 0.05 g del fotocatalizador a evaluar por cada 100 mL de solución del contaminante ciprofloxacino a una concentración de 30 ppm ( $8.15 \times 10^{-5}$  M) a pH de 5. A esta suspensión, se le burbujearon 100 mL/min de aire. Esta solución se mantuvo en agitación constante con un agitador magnético para mantener en suspensión el catalizador. Para asegurar un equilibrio de adsorción-desorción entre el ciprofloxacino y la superficie de los fotocatalizadores a estudiar la solución se mantuvo en agitación constante en ausencia de luz durante 1 hora antes de comenzar la reacción. A

intervalos de tiempo (entre 15 y 1h) se tomó una alícuota del medio de reacción y se filtró antes de determinar la concentración de CIP en el medio de reacción.



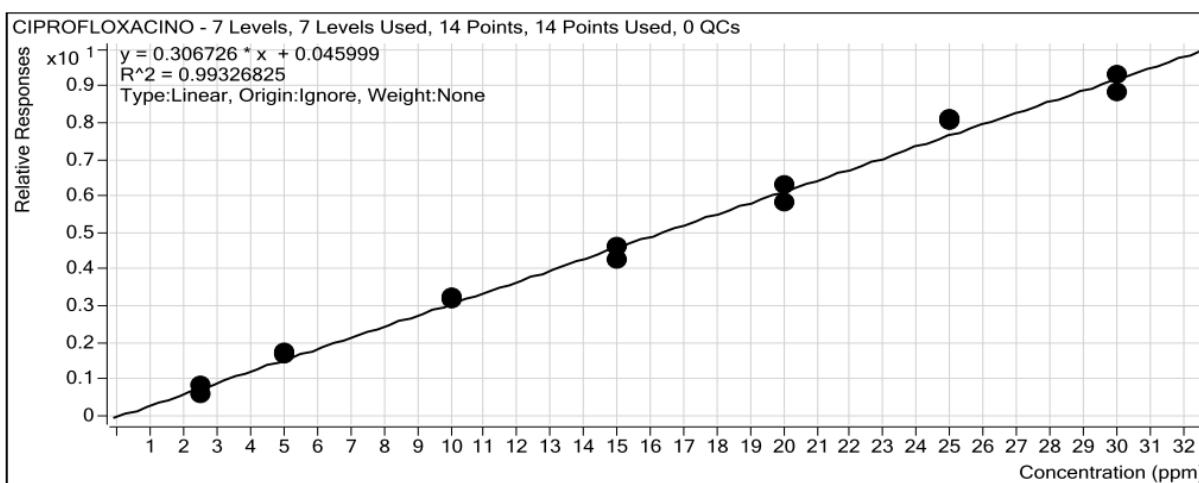
**Esquema 2.2** Equipo donde se llevaron a cabo los experimentos de las pruebas de la actividad fotocatalítica de CIP

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales preparados se estudió durante un periodo de 300 min. Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se siguió por medio de espectroscopía UV-Vis la evolución de la señal del ciprofloxacino como función del tiempo en el medio de reacción con un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies a una longitud de onda de 275 nm.

Para el análisis cuantitativo de las muestras de reacción se utilizó la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución, CLAR (*HPLC* en inglés). Estos análisis se realizaron en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución marca Agilent 1260 Infinity con un detector de masas con triple cuadrupolo Agilent 6420 Infinity. Se usó una columna Eclipse Plus C18 de 150 mm de longitud y 2.1 mm de diámetro interno, una fase estacionaria de octilsilano enlazado químicamente con partículas de sílice totalmente porosa con un tamaño de partícula de 3.5 $\mu$ m y un diámetro de poro de 8 nm. La fase móvil fue una mezcla de

disolventes constituida de 70% acetonitrilo y 30% ácido acético (0.1%) con un flujo de 0.4 mL/min y el volumen de inyección fue de 5 µL.

La identificación del producto de reacción se realizó por CLAR, comparando los tiempos de retención obtenidos con el estándar interno del compuesto a identificar. La Figura 2.4 representa la curva de calibración usando un equipo de CLAR para el ciprofloxacino (CIP) obtenida en esta investigación.

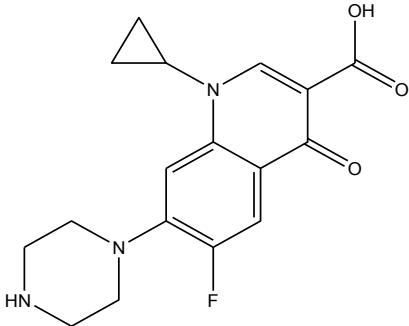
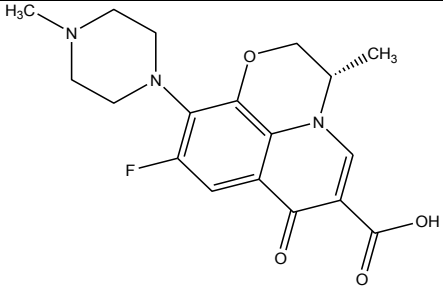


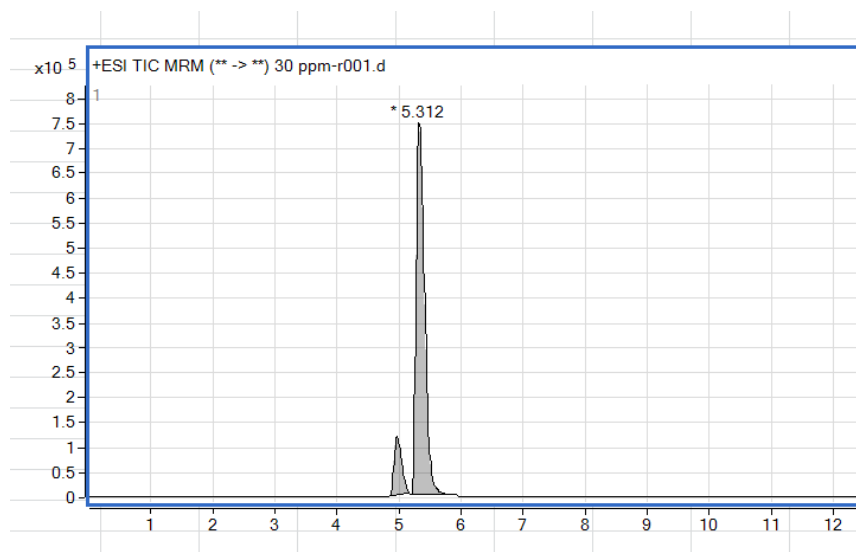
**Figura 2.4** Curva de calibración usando un equipo de CLAR para el ciprofloxacino (CIP) obtenida en esta investigación por Q. Adriana Resendis Ballesteros

Para la identificación por CLAR del compuesto ciprofloxacino se utilizó como estándar interno el compuesto levofloxacino. Para el análisis por CLAR se prepararon disoluciones de los compuestos ciprofloxacino y levofloxacino utilizando agua grado cromatográfico como disolvente.

Estas soluciones se inyectaron varias veces y se tomó el promedio del tiempo de retención de cada uno de los compuestos. En la Tabla 2.3 se muestran los tiempos de retención de los compuestos y en la Figura 2.5 se muestra un cromatograma de una muestra de los compuestos en cuestión.

**Tabla 2.3** Tiempos de retención por HPLC del ciprofloxacino y el estándar interno levofloxacino

Compuesto	Estructura	Tiempo de retención
Ciprofloxacino		5.31 min
Levofloxacin		5.14 min



**Figura 2.5** Cromatograma de una muestra con levofloxacino

## 2.6 Análisis de carbono orgánico total (TOC, en inglés)

La medida de la cantidad de materia orgánica se puede establecer directamente a través del carbono orgánico total (COT). El COT es una medida rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni mide otros enlaces orgánicos, como nitrógeno e hidrógeno o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda de oxígeno medida.

El método para determinar el COT se basa en una oxidación catalítica a 680°C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO<sub>2</sub>.

Este dióxido de carbono se transporta empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojo no dispersivo. De esta forma se calcula el carbono total (CT), el carbono inorgánico total (CIT), que completa básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene incluye la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO<sub>2</sub> y el cual es analizado por el detector de infrarrojo no dispersivo.

El COT se puede establecer por diferencia de las anteriores mediciones de CT-CIT. Una de las aplicaciones del TOC es su uso como parámetro habitual para la evaluación de la contaminación de diferentes tipos de agua tanto superficiales (ríos, lagos, pantanos o mares) como subterráneas (pozos y fuentes).

Las muestras al término de la prueba actividad de fotocatalítica se evaluaron en un analizador de carbono orgánico total TOC-L Shimadzu en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con base en lo presentado en los capítulos anteriores, se dan los resultados y discusión de esta investigación a continuación.

#### 3.1 Análisis elemental

El análisis elemental de los fotocatalizadores sintetizados se realiza mediante la espectroscopía de energía dispersiva, la cual da el porcentaje en masa de los metales contenidos en cada uno de los materiales. En la Tabla 3.1 se compara la cantidad teórica y real del % de los metales oro y plata depositados en los fotocatalizadores así como los metales dopantes cadmio y zinc. Todos los catalizadores fueron sintetizados con base en una carga de oro y plata de 0.5% en masa. En la Tabla 3.1 se observa que, en la mayoría de los catalizadores, la cantidad de estos metales depositada es menor a la teórica. Esto puede ser debido a una pérdida del metal durante la síntesis o también puede ser debido a que con la técnica empleada se realiza el análisis de la muestra de manera puntual en varias zonas, pero no es una técnica de bulto, lo que presenta un error de hasta el 10%. Con lo anterior se puede decir que el método de depósito-precipitación con urea (DPU) para el depósito de oro y el método DP con el compuesto NaOH para el depósito de plata son adecuados para la síntesis de los fotocatalizadores con plata y oro logrando un depósito cercano al 100% o en los casos en que el % de metal depositado es mayor al teórico, éste se encuentra dentro del margen de error de la técnica. Para el caso del zinc, que se usa como metal dopante, el cual se introduce usando el método sol-gel, se observa una buena incorporación del metal en todos los contenidos de zinc (0.25, 0.5, 1, y 3%) debido a que el porcentaje en masa real se acerca al teórico, mostrando que la cantidad de zinc en cada material se encuentra entre el 92 y 95% respecto del que fue agregado teóricamente por el método sol-gel. Para los fotocatalizadores que contienen cadmio como metal dopante, para la carga de cadmio 0.25 y 0.5% el contenido reportado por análisis elemental resultó superior al 100% teórico. Sin embargo, el exceso se encuentra dentro del porcentaje de error de la técnica. En el caso de las muestras de cadmio con 1 y 3% se incorporó entre un 80 y 90% de la carga teórica; es decir, que la cantidad del material dopante real es cercana a la teórica. Con lo anterior se puede decir que el método sol-gel para la incorporación de dichos metales es adecuado, ya que se logran incorporar al compuesto de  $\text{TiO}_2$  cantidades de Zn y de Cd muy cercanas a las teóricas.

**Tabla 3.1** Comparación del % m/m de metal teórico y real de los materiales sintetizados

Fotocatalizador	% m/m Zn		%m/m Au	
	Teórico	Real	Teórico	Real
0.5% Au / 0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.25	0.23	0.5	0.36
0.5% Au/0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.5	0.46	0.5	0.5
0.5% Au/1% Zn-TiO <sub>2</sub>	1	0.79	0.5	0.54
0.5% Au/3% Zn-TiO <sub>2</sub>	3	2.36	0.5	0.5
	% m/m Zn		%m/m Ag	
	Teórico	Real	Teórico	Real
0.5% Ag / 0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.25	0.24	0.5	0.5
0.5% Ag/0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5
0.5% Ag/1% Zn-TiO <sub>2</sub>	1	0.96	0.5	0.51
0.5% Ag/3% Zn-TiO <sub>2</sub>	3	3.22	0.5	0.5
	% m/m Cd		%m/m Au	
	Teórico	Real	Teórico	Real
0.5% Au/ 0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.25	0.28	0.5	0.48
0.5% Au/0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.5	0.59	0.5	0.43
0.5% Au/1% Cd-TiO <sub>2</sub>	1	0.98	0.5	0.49
0.5% Au/3% Cd-TiO <sub>2</sub>	3	2.5	0.5	0.4
	% m/m Cd		%m/m Ag	
	Teórico	Real	Teórico	Real
0.5% Ag/ 0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.25	0.22	0.5	0.58
0.5% Ag/0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.5	0.55	0.5	0.51
0.5% Ag/1% Cd-TiO <sub>2</sub>	1	0.88	0.5	0.31
0.5% Ag/3% Cd-TiO <sub>2</sub>	3	2.5	0.5	0.57



### 3.2 Espectroscopía Raman (RS)

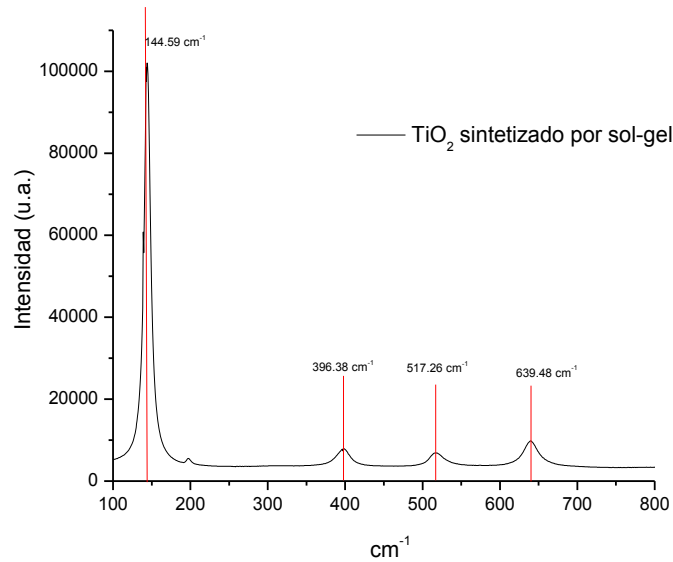
En las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se muestran los espectros Raman correspondientes al compuesto de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel y el compuesto de  $\text{TiO}_2$  dopado con zinc y cadmio a diferentes cantidades de % m/m.

El espectro Raman del fotocatalizador del compuesto de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel Figura 3.1, muestra un pico Raman bien resuelto a  $144 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) y tres picos ensanchados a  $639 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $517 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $396 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) respectivamente. Estos picos corresponden a la fase anatasa del compuesto del compuesto de  $\text{TiO}_2$  de acuerdo con la literatura [98].

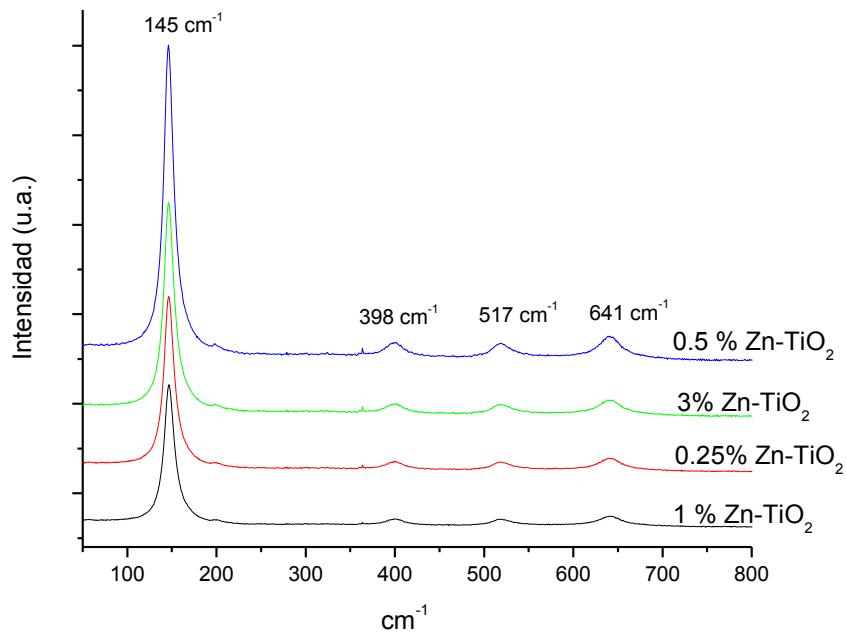
La Figura 3.2 se muestran los espectros Raman correspondientes a los fotocatalizadores  $\text{Zn/TiO}_2$  se pueden observar que para los fotocatalizadores dopados con zinc la intensidad de las bandas decrecen aparentemente a mayor cantidad de material dopante, en este caso el zinc, lo que significa que el número de Ti-O que forma la molécula de anatasa decrece debido a la presencia del metal presente en la red.

Por otra parte se observan un pequeño desplazamiento de las bandas de los fotocatalizadores  $\text{Zn/TiO}_2$  con respecto al compuesto de  $\text{TiO}_2$  esto puede estar relacionado con el dopado sustitucional de iones Zn en la estructura cristalina del compuesto de  $\text{TiO}_2$ .

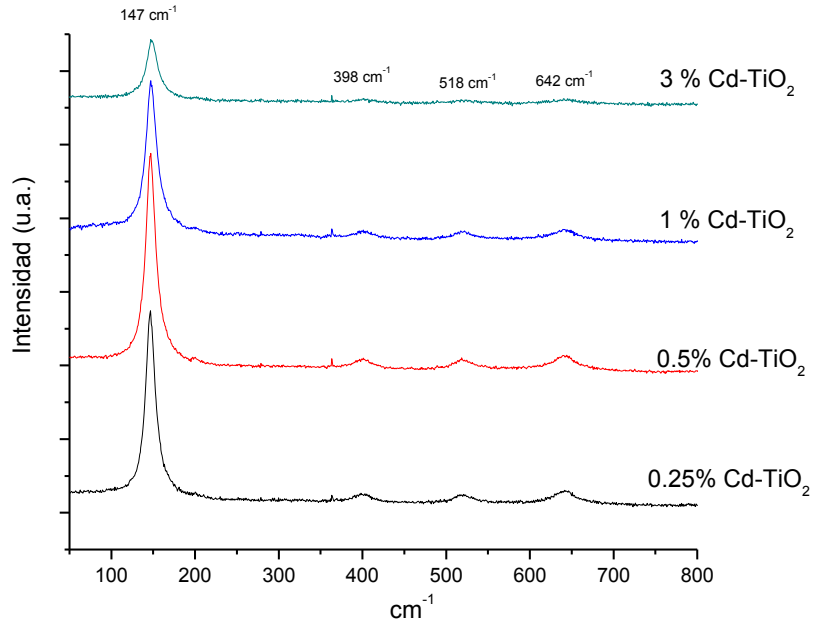
La Figura 3.3 se muestran los espectros Raman correspondientes a los fotocatalizadores  $\text{Cd/TiO}_2$  donde se observan que conforme se aumenta la concentración del material dopante en este caso el cadmio, la intensidad de las bandas decrecen igual que en el caso de los fotocatalizadores con zinc, debido probablemente a una menor cristalinidad y a un menor tamaño de partícula de las muestras dopadas.



**Figura 3.1** Espectro Raman del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel, obtenido experimentalmente en un equipo Raman dispersivo Nicolet-Almega XR, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.



**Figura 3.2** Espectros Raman de los catalizadores  $\text{Zn-TiO}_2$  con diferentes %Zn, obtenido experimentalmente en un equipo Raman dispersivo Nicolet-Almega XR, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.



**Figura 3.3** Espectros Raman de los catalizadores % Cd-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Cd, obtenido experimentalmente en un equipo Raman dispersivo Nicolet-Almega XR, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

### 3.3 Propiedades texturales

En la Tabla 3.2 se muestran los valores obtenidos para el área específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro de los fotocatalizadores sintetizados mediante sol-gel, así como del compuesto TiO<sub>2</sub> P25.

Se observan que el compuesto de TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel tiene un valor de área específica de 25 m<sup>2</sup>/g, el cual es menor que el compuesto de TiO<sub>2</sub> P25 alrededor de 53 m<sup>2</sup>/g.

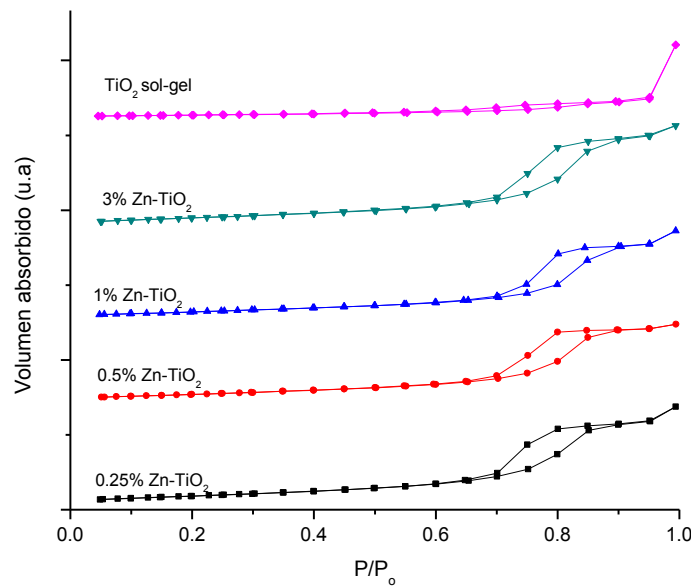
Por otro lado, para los fotocatalizadores que fueron dopados tanto con zinc como con cadmio, en la mayoría de estos fotocatalizadores se obtiene una área específica mayor a 100 m<sup>2</sup>/g a excepción de los fotocatalizadores con zinc conteniendo cargas de 0.5 y 0.25%. Este aumento puede atribuirse a la gradual disminución del tamaño de las partículas del compuesto TiO<sub>2</sub> cuando se incrementa la cantidad de material dopante.

**Tabla 3.2** Propiedades texturales de los materiales sintetizados

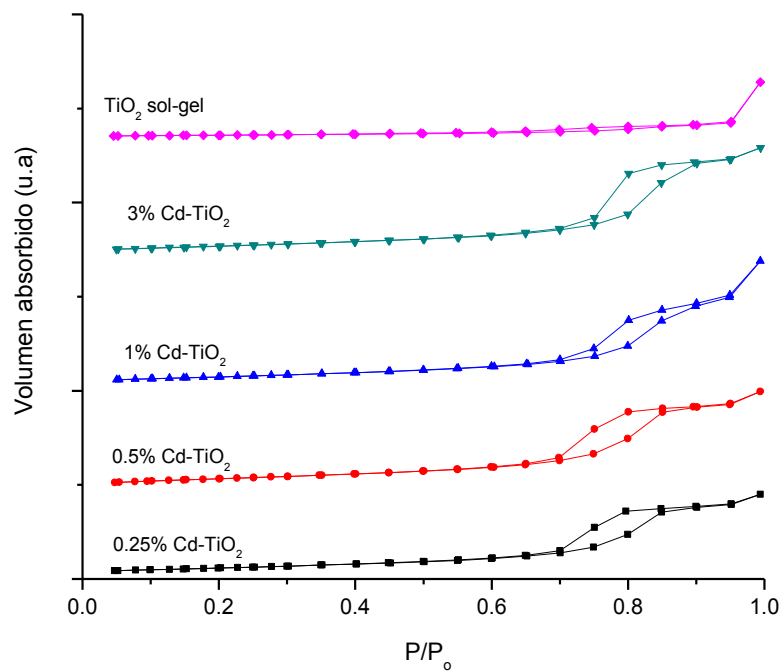
Fotocatalizador	Área (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
TiO <sub>2</sub> P25	53	1.08	--
TiO <sub>2</sub> sol-gel	25	0.02	6.5
Cd 3%	125.4	0.35	9.6
Cd 1%	115.3	0.26	9.6
Cd 0.5%	124.4	0.23	7.8
Cd 0.25%	105.6	0.18	7.8
Zn 3%	100.15	0.14	7.8
Zn 1%	100	0.18	7.8
Zn 0.5%	83.89	0.12	7.8
Zn 0.25%	80.18	0.21	9.5

El compuesto de TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel tiene un volumen de poro de 0.025 cm<sup>3</sup>/g. Los fotocatalizadores que contienen cadmio como material dopante presentaron volúmenes de poro en un intervalo de 0.18 a 0.35 cm<sup>3</sup>/g, se observan que cuando se incrementa la cantidad de cadmio el volumen de poro aumenta. Mientras que para los fotocatalizadores con zinc se presentan volúmenes de poro en un intervalo de 0.12 a 0.21 cm<sup>3</sup>/g, sin alguna tendencia clara. En cuanto al diámetro promedio de poro se observan que el compuesto de TiO<sub>2</sub> P25 no presenta porosidad, mientras que el compuesto de TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel tiene un diámetro promedio de 6.5 nm. Los fotocatalizadores dopados con cadmio al 3 y 1% se presenta un diámetro promedio de 9.6 nm y para los dopados con 0.5 y 0.25 % de cadmio, el diámetro promedio encontrado fue de 7.8 nm. Para los fotocatalizadores dopados con zinc en los porcentajes 3, 1 y 0.5% presentan un diámetro promedio de 7.8 nm mientras que para el fotocatalizador con el 0.25% presenta un diámetro de poro de 9.5 nm. Con lo anterior se puede decir que los fotocatalizadores sintetizados son clasificados como mesoporosos ya que el intervalo de esta clasificación va de 2 nm hasta 50 nm. En las Figuras 3.4 y 3.5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los fotocatalizadores sintetizados mediante la técnica sol-gel y se observan que estas se asemejan a la isoterma tipo IV la cual es característica de sólidos

mesoporos. Esta isoterma presenta un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas.



**Figura 3.4** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los óxidos de titanio con zinc, se realizó utilizando un equipo Quantachrome Autosorb, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.



**Figura 3.5** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los óxidos de titanio con cadmio, se realizó utilizando un equipo Quantachrome Autosorb, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

### 3.4 Difracción de rayos X (XRD)

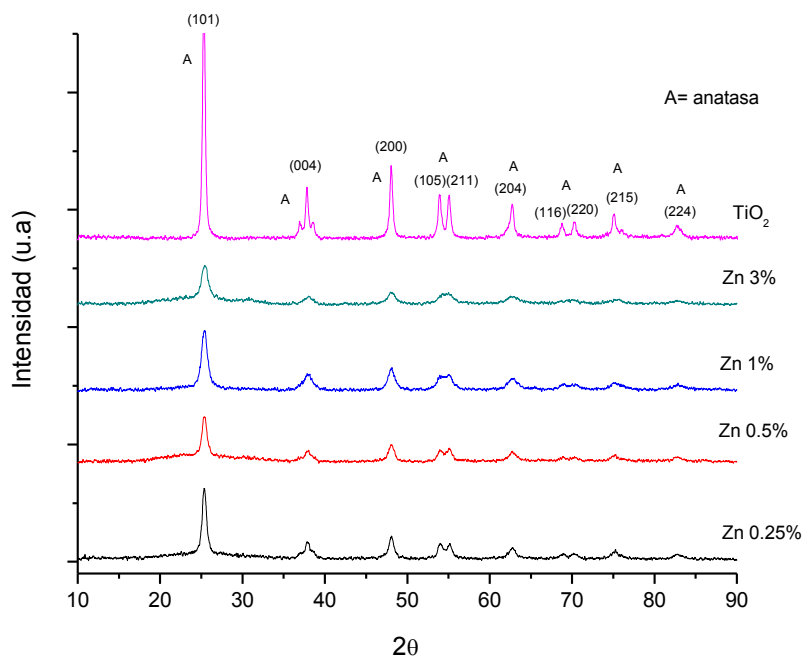
Los estudios de difracción de rayos X se realizaron a los fotocatalizadores sintetizados por el método sol-gel los cuales se muestran en la Figura 3.6 y 3.7. Para este análisis los fotocatalizadores fueron previamente tratados térmicamente con una rampa de calentamiento de 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 300°C durante 2 horas, posteriormente el material se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente.

En las Figuras 3.6 y 3.7 los patrones de difracción de rayos X muestran que para los fotocatalizadores dopados tanto zinc como con cadmio se observaron únicamente las reflexiones difractadas correspondientes a la fase cristalográfica anatasa.

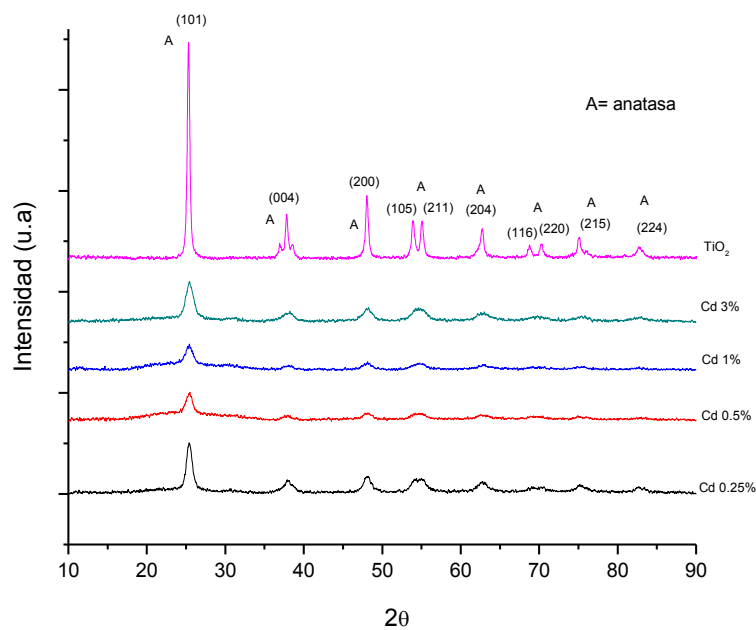
En los cuales se tuvieron una serie de reflexiones de diferente intensidad, estas reflexiones de difracción se corroboran con las reflexiones de difracción característicos a la fase anatasa los cuales fueron: 25°(101), 37°(004), 48°(200), 54°(105), 55°(211) y 63°(204) en escala 2 $\theta$  [99].

Los difractogramas de los fotocatalizadores dopados tanto con zinc como con cadmio mostraron una diferencia, la cual es en la intensidad de las reflexiones de difracción, observándose que a mayor cantidad de material dopante menor intensidad y definición de las reflexiones de difracción.

Mediante este análisis no se logró la detección del zinc o cadmio, sin embargo, el análisis elemental realizado por EDS provee evidencia de la existencia de los metales zinc y cadmio en los fotocatalizadores sintetizados mediante la técnica sol-gel, confirmando la dispersión de éstos metales en el compuesto de TiO<sub>2</sub> formando conglomerados no detectables por difracción de rayos X.



**Figura 3.6** Patrones de difracción de Rayos X de los fotocatalizadores de los óxidos de titanio dopados con zinc, usando un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE, empleando radiación CuK, del Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.



**Figura 3.7** Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores de los óxidos de titanio dopados con cadmio, usando un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE, empleando radiación CuK, del Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Por otra parte se calculó el diámetro de partícula de los fotocatalizadores sintetizados por el método sol-gel utilizando la ecuación de Scherrer [96]. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 3.3** Tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub> (101)

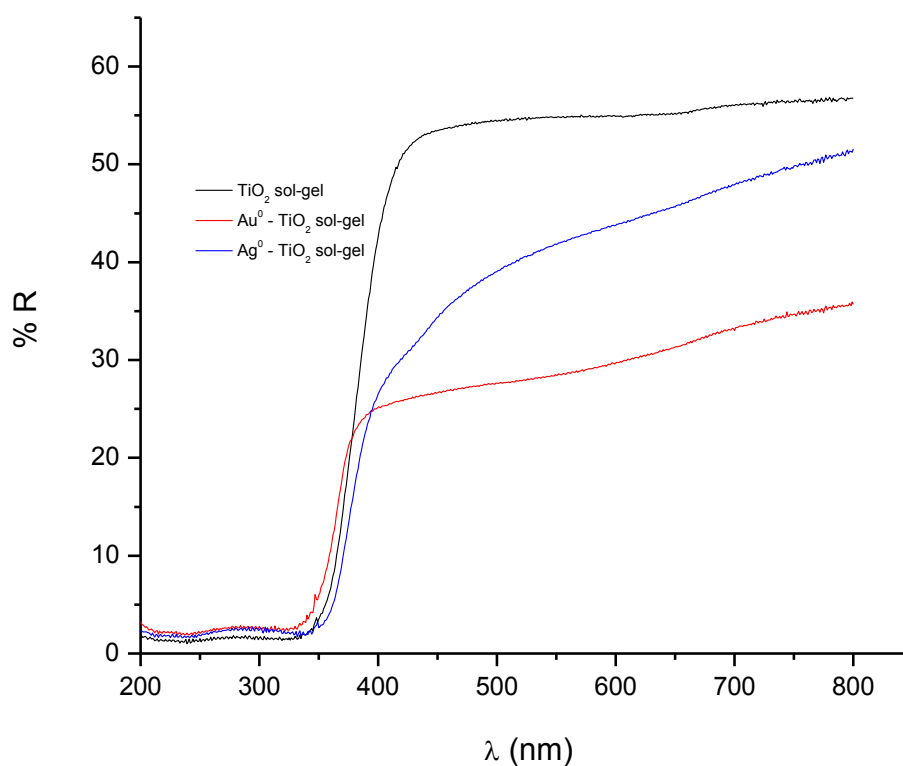
Fotocatalizador	Tamaño de partícula del TiO <sub>2</sub> (101) (nm)
TiO <sub>2</sub> sol-gel	216.79
Cd 3%	66.48
Cd 1%	58.58
Cd 0.5%	61.37
Cd 0.25%	92.97
Zn 3%	77.26
Zn 1%	90.24
Zn 0.5%	99.24
Zn 0.25%	123.13

Los resultados obtenidos muestran que para el compuesto de TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel se tiene un tamaño de partícula de 216.79 nm el cual es mayor en comparación con los fotocatalizadores que contienen el metal dopante. Para los fotocatalizadores que contienen como material dopante zinc presentan un tamaño de partícula menor conforme aumenta la cantidad de metal. Mientras que los resultados obtenidos para los fotocatalizadores que tienen cadmio no se observó alguna tendencia clara sobre el diámetro promedio de la partícula con respecto a la cantidad de material dopante. Sin embargo se observan que en todos los casos el tamaño de partícula de los materiales dopados tanto con iones de Cd como con iones de Zn es menor que el del compuesto de TiO<sub>2</sub> puro, lo que explica las mayores áreas específicas de los materiales dopados comparados con el compuesto de TiO<sub>2</sub> puro.

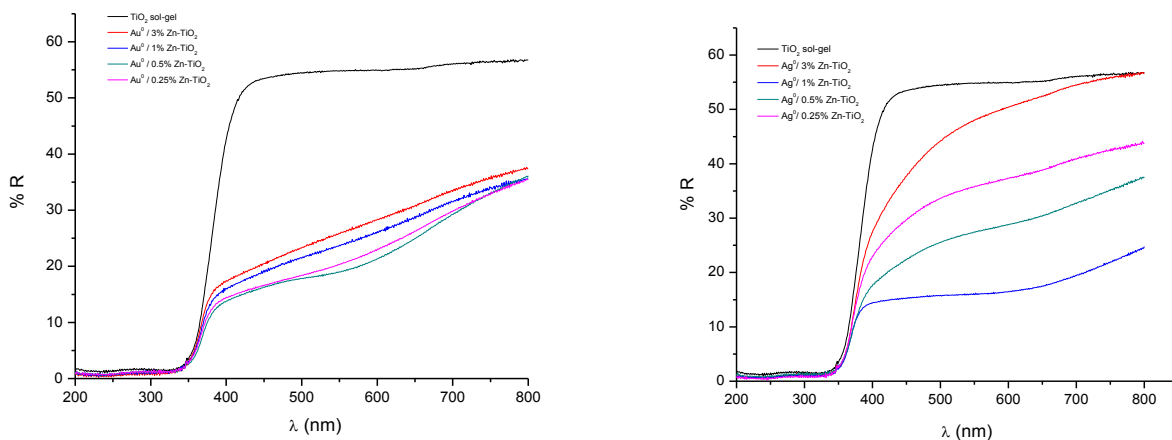


### 3.5 Espectroscopia UV-Visible por reflectancia difusa

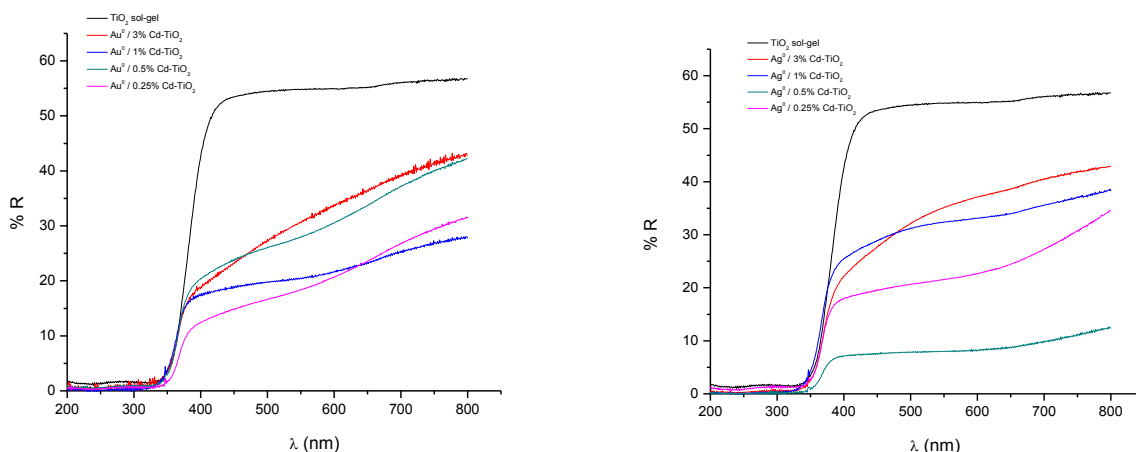
La caracterización de los fotocatalizadores mediante espectroscopia UV-Vis se realizaron para investigar el efecto de los metales que se usaron como dopantes en las propiedades ópticas de los fotocatalizadores. Las Figuras 3.8, 3.9 y 3.10 se muestran los espectros de UV-Vis por reflectancia difusa, en donde se observan que la absorción del fotocatalizador del compuesto de  $\text{TiO}_2$  puro sintetizado por el método sol-gel se encuentra alrededor de  $\lambda \approx 350 - 400 \text{ nm}$ , el cual corresponde a la energía de banda prohibida de la fase anatasa del compuesto de  $\text{TiO}_2$  ( $\approx 3.2 \text{ eV}$ ). Mientras que los espectros de absorción de los demás fotocatalizadores dopados con iones de zinc y cadmio muestran un pequeño cambio en comparación con el compuesto de  $\text{TiO}_2$  sol-gel puro.



**Figura 3.8** Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel, en un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.



**Figura 3.9** Espectros UV-vis de los fotocatalizadores con % Zinc, en un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.



**Figura 3.10** Espectros UV-vis de los fotocatalizadores con % cadmio, en un espectrofotómetro CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

Los valores de la banda de energía prohibida  $E_g$  de los fotocatalizadores fueron obtenidos mediante la relación de Tauc [97]. Estos valores están reportados en la Tabla 3.4. Para los valores de  $E_g$  los fotocatalizadores dopados tanto con zinc como con cadmio se observa un pequeño desplazamiento hacia el rojo para las muestras dopadas en comparación con la referencia de la fase anatasa del semiconductor del compuesto de  $TiO_2$  sol-gel puro (3.2 eV),

con lo que se puede decir que los metales que se usan como dopante ejercen pequeñas variaciones en la banda de energía prohibida, sin embargo dichas variaciones son poco significativas. Los valores de  $E_g$  para los fotocatalizadores a los que se depositaron en la superficie nanopartículas tanto de oro como de plata, también se encuentran cercanos entre sí y es difícil establecer un comportamiento general. Por lo que se puede concluir que prácticamente todas las muestras son iguales, que no se presentan diferencias significativas en el  $E_g$ .

**Tabla 3.4** Valores de la banda de energía prohibida  $E_g$  de los fotocatalizadores sintetizados

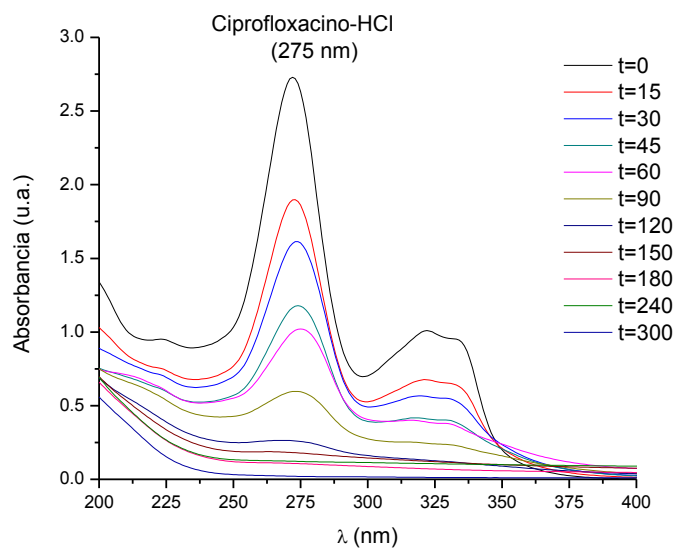
Fotocatalizador	Band –gap (eV)
TiO <sub>2</sub> sol-gel	3.21
0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.24
0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.20
1% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.26
3% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.26
0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.30
0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.30
1% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.29
3% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.29

Fotocatalizador	Band –gap (eV)
Au <sup>0</sup> -0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.20
Au <sup>0</sup> -0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.18
Au <sup>0</sup> -1% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.23
Au <sup>0</sup> -3% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.24
Au <sup>0</sup> -0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.26
Au <sup>0</sup> -0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.30
Au <sup>0</sup> -1% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.20
Au <sup>0</sup> -3% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.21

Fotocatalizador	Band –gap (eV)
Ag <sup>0</sup> -0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.21
Ag <sup>0</sup> -0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.18
Ag <sup>0</sup> -1% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.26
Ag <sup>0</sup> -3% Zn-TiO <sub>2</sub>	3.20
Ag <sup>0</sup> -0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.27
Ag <sup>0</sup> -0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.24
Ag <sup>0</sup> -1% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.30
Ag <sup>0</sup> -3% Cd-TiO <sub>2</sub>	3.26

### 3.6 Pruebas de actividad catalítica

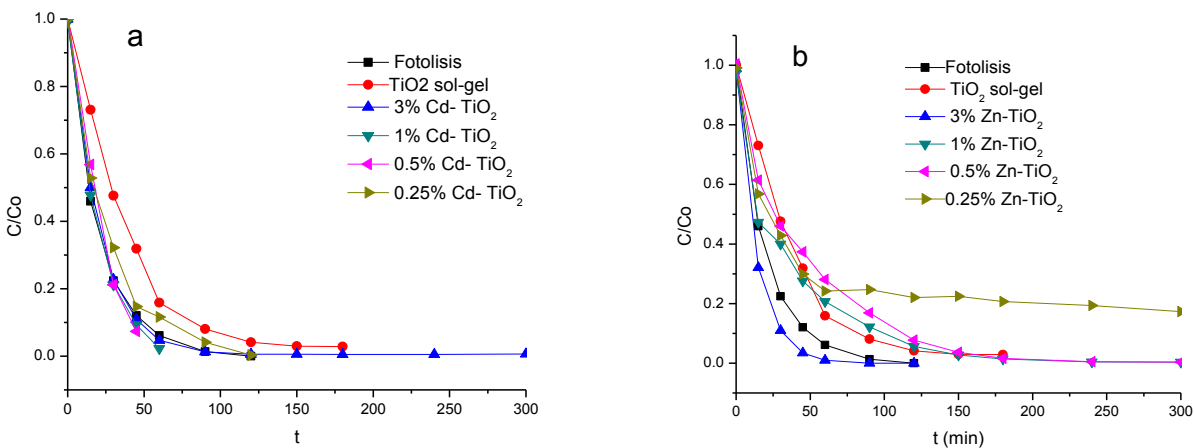
Los fotocatalizadores se evaluaron en la degradación de disoluciones acuosas de ciprofloxacino (CIP) cuya estructura se muestra en la Tabla 1.4. Se utilizaron los equipos y reactores descritos en la sección anterior. En un experimento para observar de manera cualitativa la degradación de CIP se utilizaron como fotocatalizadores los materiales sintetizados, se monitorearon por espectroscopia UV-Vis la disminución de la señal del ciprofloxacino a una longitud de onda de 270 nm. En la Figura 3.11 se muestran un ejemplo de la degradación del ciprofloxacino con el fotocatalizador del compuesto de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel que se usó como referencia; de forma similar esta evaluación se realizó con los demás fotocatalizadores. Sin embargo dado que este método es menos preciso que por CLAR, debido a la posible absorción de otros compuestos orgánicos en la misma región, se prefirió llevar a cabo los análisis utilizando esta última técnica (CLAR).



**Figura 3.11** Espectros UV-Vis de la reacción de degradación del ciprofloxacino (CIP), concentración inicial 30 ppm con 0.5 mg/mL de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel,  $\lambda=275\text{nm}$ ,  $\text{pH}=5$  y  $T=25^\circ\text{C}$ .

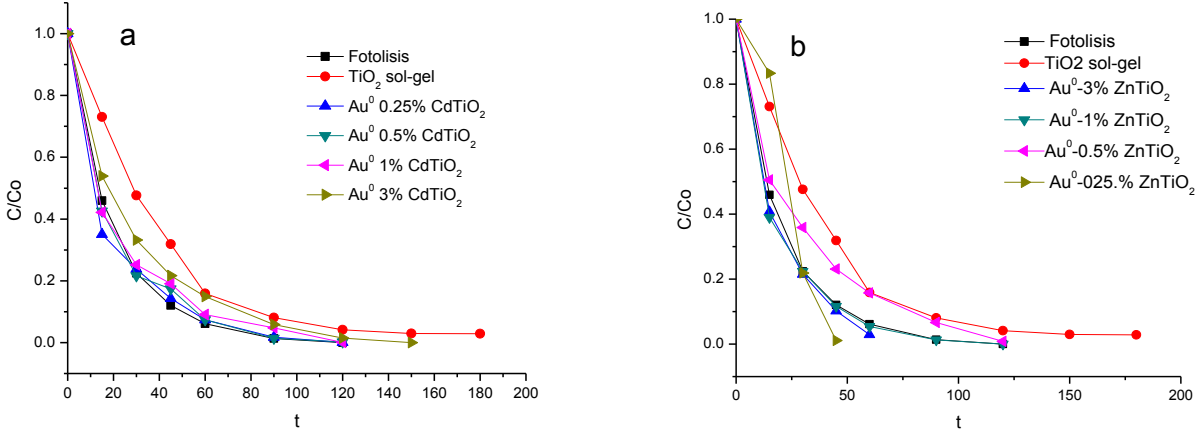
En las siguientes Figuras 3.12 y 3.13 se muestran los resultados de la variación de la concentración del compuesto CIP vs el tiempo de reacción dependiendo del tipo de fotocatalizador obtenidos por análisis CLAP acoplado a un espectrómetro de masas. La degradación de CIP presentó el comportamiento típico de los sistemas fotocatalíticos en la degradación de compuestos orgánicos.

La Figura 3.12 muestra la concentración relativa de la degradación del CIP en función del tiempo, pH= 5.5 a temperatura ambiente (25°C) para la fotólisis, el fotocatalizador del compuesto de TiO<sub>2</sub> sol-gel, así como para los fotocatalizadores de iones de Cd-TiO<sub>2</sub> con diferentes porcentajes de cadmio y los fotocatalizadores de Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes porcentajes de iones zinc. Se observó que la mayoría de los fotocatalizadores presentaron un perfil de reacción similar así como una degradación casi total del ciprofloxacino después de 100 min de reacción. Los espectros de UV-Vis del medio de reacción luego de la degradación, mostraron un pequeño desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, lo que indica una posible formación de intermediarios del compuesto ciprofloxacino durante el proceso de degradación [53].



**Figura 3.12** Concentración relativa del compuesto ciprofloxacino (CIP) vs tiempo, en función de los fotocatalizadores a) Cd-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Cd y b) Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes Zn. Incluye las referencias de la fotólisis y TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.13 se presentan la actividad fotocatalítica de la degradación del CIP en función del tiempo a temperatura ambiente (25°C) para los fotocatalizadores conteniendo oro (Au<sup>0</sup>/Cd-TiO<sub>2</sub> y Au<sup>0</sup>/Zn-TiO<sub>2</sub>). Todos los fotocatalizadores presentaron una velocidad de degradación muy parecida del ciprofloxacino después de los 100 min de reacción fotocatalítica. Como se observa en la Figura 3.13 al agregar oro a los fotocatalizadores de CdTiO<sub>2</sub> y ZnTiO<sub>2</sub> mejora ligeramente la fotoactividad de estos materiales, sin embargo el efecto fotocatalítico observado por la adición de Au es pequeño.



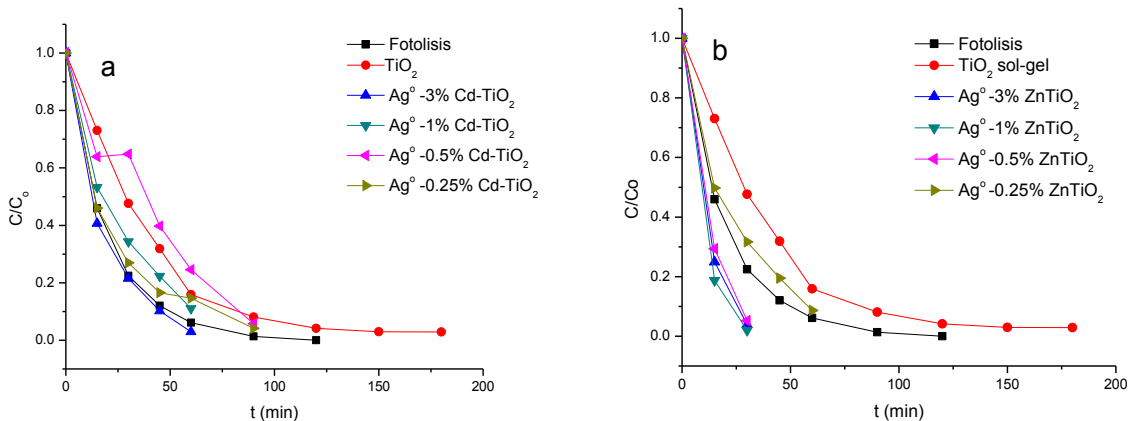
**Figura 3.13** Concentración relativa del compuesto CIP vs tiempo, en función del fotocatalizadores a) Au<sup>0</sup>/Cd-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Cd y b) Au<sup>0</sup>/Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Zn. Incluye las referencias de la fotolisis y TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.14 se presenta la actividad fotocatalítica de la degradación del CIP en función del tiempo a temperatura ambiente (25°C) para los fotocatalizadores con Ag<sup>0</sup>/Cd-TiO<sub>2</sub> y Ag<sup>0</sup>/Zn-TiO<sub>2</sub>.

Todos los fotocatalizadores de igual manera presentaron una degradación casi total del ciprofloxacino después de los 100 min de reacción fotocatalítica.

Sin embargo, se observa en la Figura 3.14 que los fotocatalizadores conteniendo plata presentan una mayor degradación de CIP, que los fotocatalizadores de referencia (TiO<sub>2</sub>, Cd-TiO<sub>2</sub> y Zn-TiO<sub>2</sub>) y también una mayor degradación que la observada para los fotocatalizadores conteniendo oro.

Por tanto, se concluye que los sistemas dopados y modificados en superficie con plata presentan la mayor degradación de CIP.



**Figura 3.14** Concentración relativa del compuesto ciprofloxacino (CIP) vs tiempo, en función de los fotocatalizadores a)  $\text{Ag}^0/\text{Cd-TiO}_2$  con diferentes %Cd y b) Fotocatalizadores  $\text{Ag}^0/\text{Zn-TiO}_2$  con diferentes %Zn. Incluye las referencias de la fotolisis y  $\text{TiO}_2$ .

Además se evaluó la actividad fotocatalítica cuantitativamente utilizando un detector de masas de triple cuadrupolo acoplado a un sistema de cromatografía de líquidos.

En las Figuras 3.15 y 3.16 se presentan los ajustes de los datos cinéticos obtenidos para los fotocatalizadores para la degradación del ciprofloxacino a una cinética de primer orden. De acuerdo con estudios de reacciones fotocatalíticas llevadas a cabo con el compuesto de  $\text{TiO}_2$  modificado con nanopartículas metálicas, estos sistemas pueden ser ajustados al modelo de Langmuir-Hinshelwood ecuación 3.1

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad 3.1$$

En términos de la velocidad inicial  $r_0$  como función de la concentración inicial del compuesto  $C_0$ ,  $k_r$  es la constante de velocidad de reacción,  $K$  es la constante de adsorción del reactivo y  $C_{eq}$  es la concentración del soluto en el equilibrio. Los parámetros  $k_r$  y  $K$  pueden conocerse de la expresión integrada de la ecuación anterior:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + k(C_0 - C) = k_r K t \quad 3.2$$

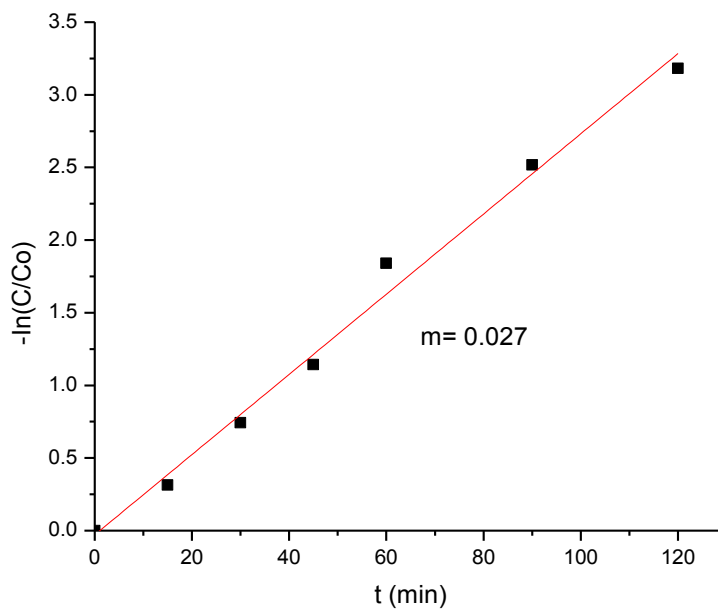
Si consideramos que después del equilibrio no existe adsorción del reactivo en el fotocatalizador,  $KC_e \ll 1$ , entonces la ecuación se reduce a:

$$r = k_r K C \quad 3.3$$

Integrando:

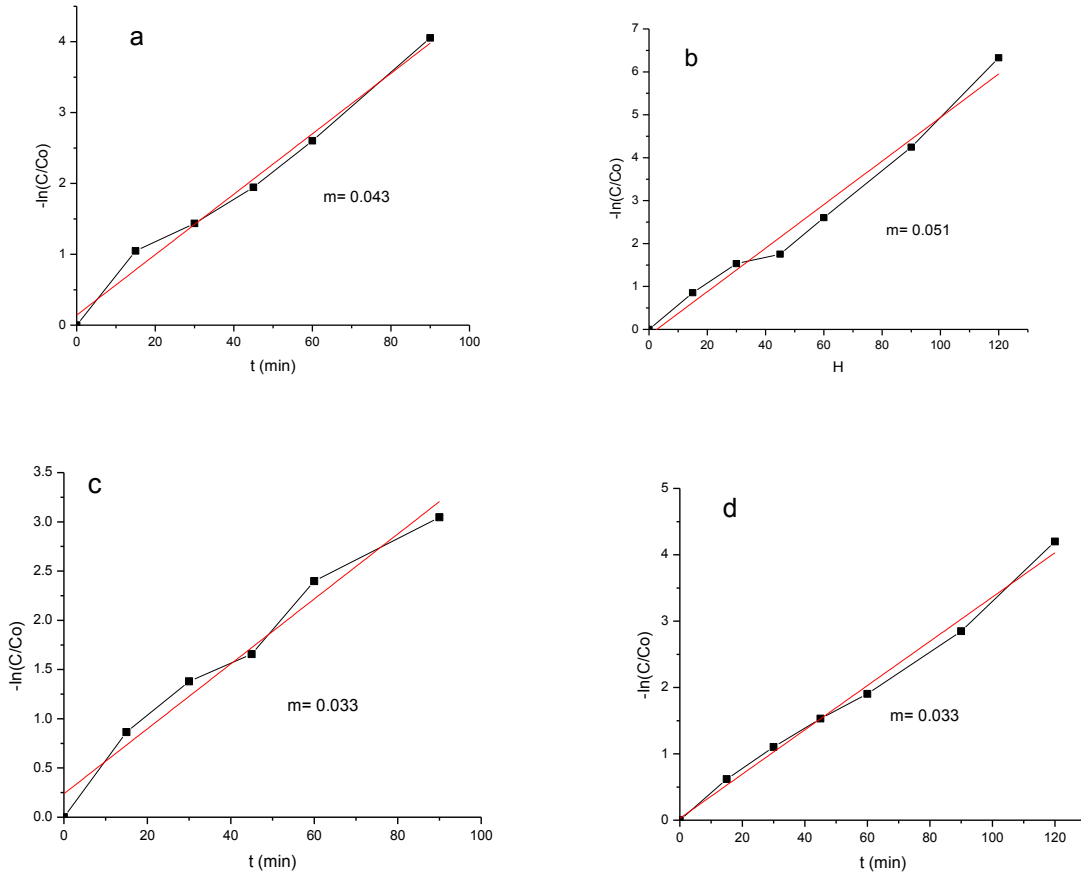
$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 t \quad 3.4$$

que es la ecuación integrada para una reacción de orden uno.



**Figura 3.15** Determinación de la constante de velocidad de la degradación del ciprofloxacino con fotocatalizador  $TiO_2$  sintetizado por el método sol-gel.





**Figura 3.16** Determinación de la constante de velocidad de la degradación del ciprofloxacino con los fotocatalizadores a)  $Au^0 - \%Cd-TiO_2$ , b)  $Au^0-0.5\%CdTiO_2$ , c)  $Au^0-1\%CdTiO_2$  y d)  $Au^0-3\%CdTiO_2$

En las Tablas 3.5, 3.6 y 3.7 se presentan los valores de constante de velocidad obtenidos de la evaluación de los fotocatalizadores en la degradación del ciprofloxacino. Entre mayor sea la constante de velocidad de reacción mayor será la actividad fotocatalítica de degradación del CIP.

**Tabla 3.5** Constantes de velocidad de los fotocatalizadores %Zn-TiO<sub>2</sub> y %Cd-TiO<sub>2</sub> en la degradación del ciprofloxacino

<b>Fotocatalizadores</b>	<b>k (min)</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b>Fotolisis</b>	0.048	0.998
<b>TiO<sub>2</sub> sol-gel</b>	0.027	0.989
<b>Zn/TiO<sub>2</sub></b>		
0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.022	0.996
0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.022	0.995
1% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.026	0.969
3% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.076	0.998
<b>Cd/TiO<sub>2</sub></b>		
0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.032	0.986
0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.059	0.976
1% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.061	0.973
3% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.045	0.981

**Tabla 3.6** Constantes de velocidad de los fotocatalizadores Au - %Zn-TiO<sub>2</sub> y Au-%Cd-TiO<sub>2</sub> en la degradación del ciprofloxacino

<b>Au-%Cd-TiO<sub>2</sub></b>	<b>k (min)</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Au-0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.043	0.984
Au-0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.051	0.978
Au-1% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.033	0.967
Au-3% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.033	0.991
<b>Au-%Zn-TiO<sub>2</sub></b>	<b>k (min)</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Au-0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.144	0.907
Au-0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.029	0.991
Au-1% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.047	0.997
Au-3% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.056	0.980

**Tabla 3.7** Constantes de velocidad de los fotocatalizadores Ag - %Zn-TiO<sub>2</sub> y Ag-%Cd-TiO<sub>2</sub> en la degradación del ciprofloxacino

<b>Ag-%Cd-TiO<sub>2</sub></b>	<b>k (min)</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Ag-0.25% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.034	0.986
Ag-0.5% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.041	0.982
Ag-1% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.025	0.989
Ag-3% Cd-TiO <sub>2</sub>	0.056	0.980
<b>Ag-%Zn-TiO<sub>2</sub></b>	<b>k (min)</b>	<b>r<sup>2</sup></b>
Ag-0.25% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.039	0.986
Ag-0.5% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.098	0.981
Ag-1% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.131	0.986
Ag-3% Zn-TiO <sub>2</sub>	0.108	0.986

En las gráficas anteriores (Figuras 3.12 – 3.14), es posible observar que en la mayoría de los casos hay un intervalo de degradación del CIP muy parecido cuando se maneja un pH<sub>inicial</sub> de 5.5 con 0.05 g de fotocatalizador, sin embargo el que presenta un mayor rango de velocidad de degradación, de los fotocatalizadores de Cd-TiO<sub>2</sub> es el que tiene 1% de cadmio con una k de 0.061 (min) y para los fotocatalizadores de Zn-TiO<sub>2</sub> el que presenta la mayor constante cinética de degradación del ciprofloxacino es el que contiene 3% de Zn con una k de 0.076 (min). Para los fotocatalizadores con Au<sup>o</sup>/Cd-TiO<sub>2</sub> y Au<sup>o</sup>/Zn-TiO<sub>2</sub>, los que presentaron mayor velocidad de degradación del ciprofloxacino fueron 0.5% de Cd y 3% de Zn respectivamente. De igual manera para los fotocatalizadores con Ag<sup>o</sup>/Cd-TiO<sub>2</sub> y Ag<sup>o</sup>/Zn-TiO<sub>2</sub> se observó el mismo comportamiento obteniendo una mayor velocidad de degradación con 3% de Cd (k 0.056 min) y 1% de Zn (k 0.131 min).

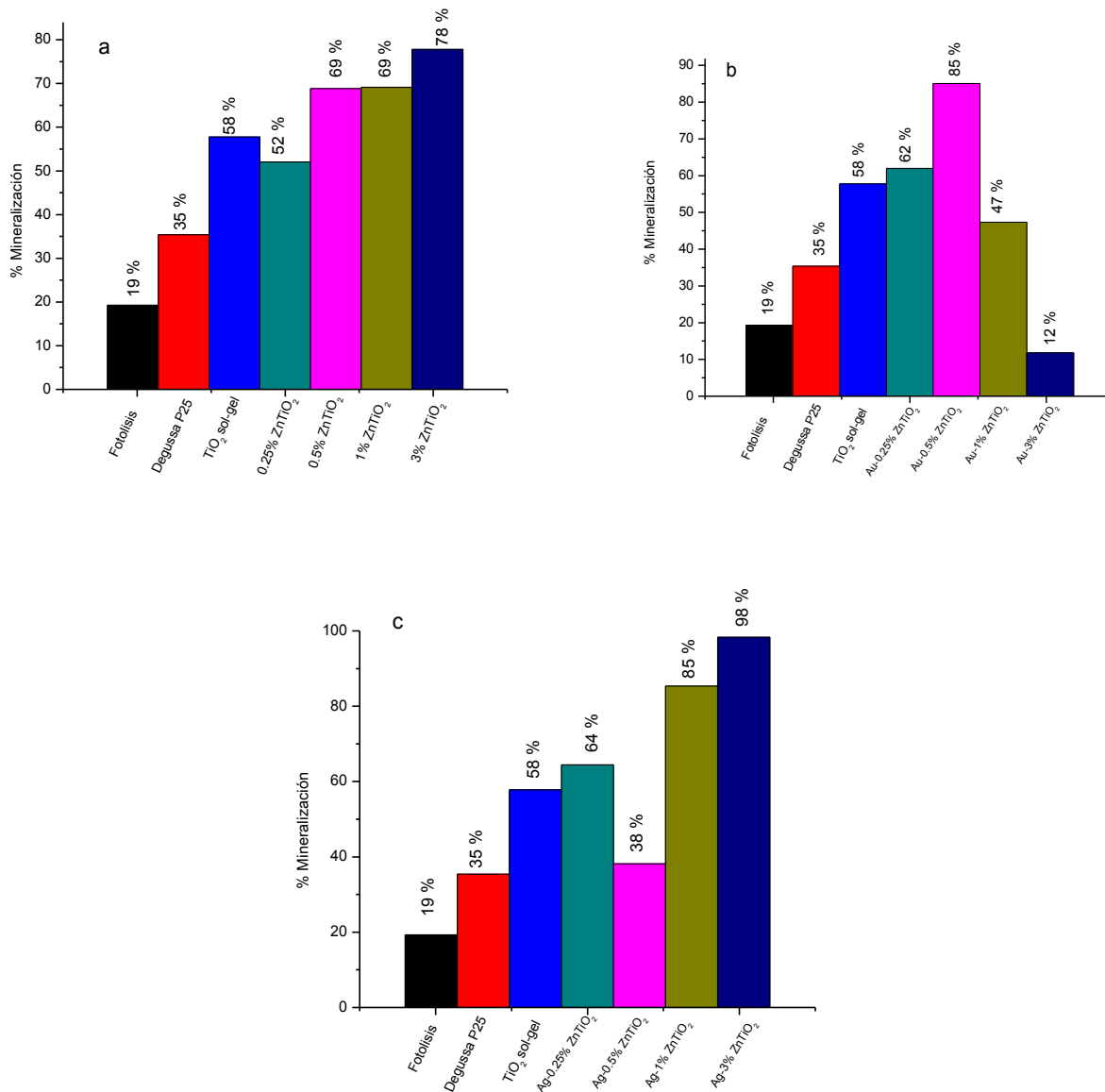
Es importante mencionar que los datos que se presentan en esta investigación solo indican la degradación del CIP, pero no implica que este se halla mineralizado es decir que se haya transformado a CO<sub>2</sub> y que no se encuentren residuos de compuestos orgánicos en la disolución tratada. La información sobre el grado de mineralización del CIP se puede obtener por medio de análisis de carbono orgánico total.

### 3.7 Análisis carbono orgánico total (COT) para determinar la mineralización del CIP

Las muestras luego de haber sido expuestas al proceso de reacción fotocatalítica se analizaron en un analizador de carbono orgánico total TOC-L. En las Figuras 3.17 y 3.18 se muestran las gráficas de mineralización del ciprofloxacino después de 300 min de reacción con los fotocatalizadores Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes porcentajes de iones de Zn y los fotocatalizadores Cd-TiO<sub>2</sub> con diferentes porcentajes de iones de Cd, incluyendo las referencias del compuesto TiO<sub>2</sub>.

Se observan en dichas figuras el caso de los fotocatalizadores dopados con Zn, cuando se agregan cargas de dicho elemento entre 0.5 y 3% m/m se obtienen una mejora en la mineralización del CIP, mientras que en los fotocatalizadores dopados con ese mismo metal y conteniendo oro (Figura 3.17-b) se observan un máximo en la mineralización en el fotocatalizador conteniendo 0.5% Au<sup>0</sup> y 0.5% de iones de Zn. A cargas mayores de iones de Zn la mineralización disminuye.

La Figura 3.17 muestra la mineralización del ciprofloxacino para la fotólisis la cual fue del 19% (5.77 ppm) mientras que para el compuesto de TiO<sub>2</sub> sol-gel se obtuvo una mineralización del 58% (17.4 ppm). Para los fotocatalizadores Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes porcentajes de iones Zn se observan un incremento en la mineralización del ciprofloxacino cuando hay un aumento en el porcentaje de zinc, mientras que para el 0.25% de iones de Zn se obtuvo una mineralización del 52% (15.6 ppm), mientras que con una carga de 3% de iones de Zn se tiene una mineralización del 78% (23.4 ppm), como puede observarse una mayor carga de Zn en el material promueve una mayor mineralización. Para los fotocatalizadores con Au<sup>0</sup>/Zn-TiO<sub>2</sub>, se observó que el fotocatalizador con un 0.5% de iones de Zn presentó un 85% (25.5 ppm) de mineralización, mientras que para el fotocatalizador con un 3% de iones de Zn se obtuvo solo una mineralización del 12% (3.6 ppm), esto coincide con estudios previos llevados a cabo en el grupo de Materiales y Nanotecnología del CCADET [52] en los que se ha mostrado que para la degradación de otros antibióticos como la trimetoprima, una carga de 0.5 g de Au metálicas sobre el compuesto TiO<sub>2</sub> produce mayor degradación del compuesto orgánico.



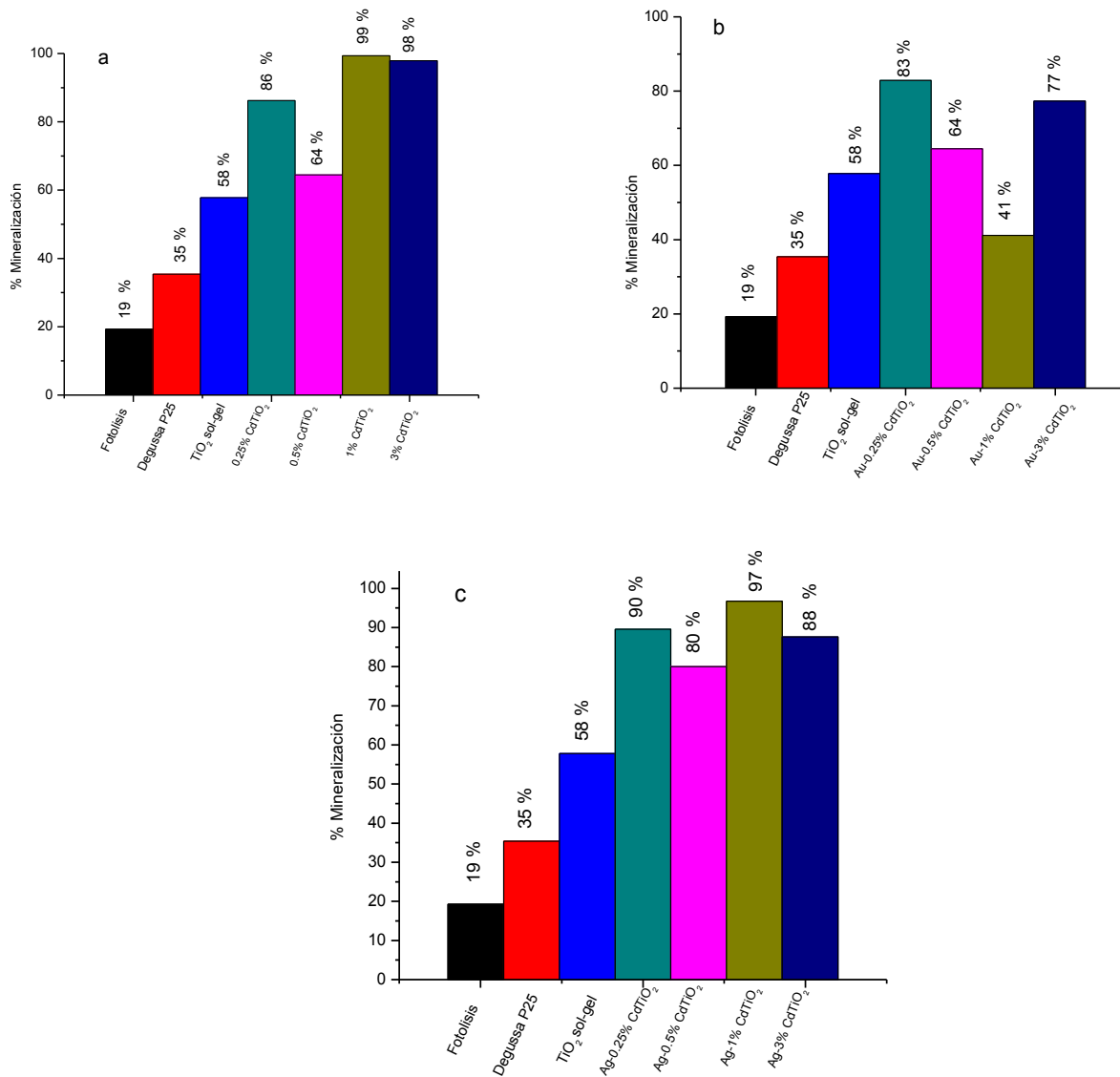
**Figura 3.17** Mineralización del ciprofloxacino después de 300 min de reacción con los fotocatalizadores a) Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Zn, b) Au<sup>0</sup>/Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Zn y c) Ag<sup>0</sup>/Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Zn. Incluye las referencias del compuesto TiO<sub>2</sub>.

Los fotocatalizadores con  $\text{Ag}^0/\text{Zn-TiO}_2$  mostraron que con 3% de iones de Zn hay mayor grado de mineralización del ciprofloxacino del 98% (29 ppm), mientras que con un 0.5% de iones de Zn se presentó una mineralización de solo el 38% (11.4 ppm).

La Figura 3.18-a se muestran la mineralización del ciprofloxacino para la fotólisis después de 300 min de reacción con los fotocatalizadores  $\text{Cd-TiO}_2$  con diferentes porcentajes de cadmio, en la que se observa una buena mineralización en la mayoría de los fotocatalizadores, teniéndose una mineralización total, del 99% (29.7 ppm) con un porcentaje de 1% de cadmio, mientras que para el fotocatalizador que contenía un 0.25% de cadmio la mineralización obtenida fue del 83% (25 ppm).

La Figura 3.18-b se muestra la mineralización del ciprofloxacino correspondiente a los fotocatalizadores  $\text{Au}^0/\text{Cd-TiO}_2$  con diferentes %Cd. En dicha figura se observan que para un porcentaje de 0.25% de cadmio se tiene una mineralización casi del 83%, correspondiente a una mineralización de 25 ppm de CIP.

La Figura 3.18-c muestra la gráfica de mineralización correspondiente a los fotocatalizadores  $\text{Ag}^0/\text{Cd-TiO}_2$  con diferentes %Cd, en la cual se observa que la mayoría de los fotocatalizadores presentaron una buena mineralización, teniendo remociones de hasta 97% de CIP utilizando el fotocatalizador  $\text{Ag}^0/1\% \text{ Cd-TiO}_2$ .



**Figura 3.18** Mineralización del ciprofloxacino después de 300 min de reacción con los fotocatalizadores a) Cd-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Cd, b) Au<sup>0</sup>/Cd-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Cd y c) Ag<sup>0</sup>/Cd-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Cd. Incluye las referencias del compuesto TiO<sub>2</sub>.

## 4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Con base en los objetivos planteados puede considerarse lo siguiente:

### 4.1 Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron fotocatalizadores de óxido de titanio dopados con cadmio y zinc por el método sol-gel, los cuales fueron cristalizados en fase anatasa mediante un tratamiento térmico a 500°C. Posteriormente se utilizaron los métodos de depósito precipitación con urea o con el compuesto de NaOH para depositar nanopartículas de oro y plata sobre dichos semiconductores dopados.

Los métodos utilizados fueron eficientes para preparar los fotocatalizadores debido a que se logró la incorporación de los metales Cd y Zn en el compuesto de TiO<sub>2</sub> teniendo como resultado un aumento en el área específica. Así mismo se logró un depósito de oro y plata en el semiconductor muy similar a las cantidades teóricas de estos metales puestos en disolución.

La respuesta fotocatalítica de los materiales sintetizados fue evaluada a través de la degradación del compuesto ciprofloxacino, observándose que los materiales con mejor comportamiento fotocatalítico fueron los que contenían el 3% de Zn y el 1% de Cd, respectivamente, logrando hasta un 99% de degradación del ciprofloxacino luego de 300 min de reacción.

El comportamiento cinético observado corresponde al de una cinética de orden uno. Los resultados obtenidos muestran claramente que la presencia de las nanopartículas de oro y plata con una carga de 0.5% en masa en la superficie de los fotocatalizadores de Zn-TiO<sub>2</sub> con diferentes %Zn y de Cd-TiO<sub>2</sub> %Cd mejora significativamente su actividad con relación al compuesto de referencia del compuesto de TiO<sub>2</sub> puro, logrando que se disminuya la velocidad de recombinación del par electrón-hueco, facilitando la generación de radicales •OH y, por consecuencia, la degradación del compuesto ciprofloxacino.

Referente a la mineralización del CIP se observó que, en todos los casos, el uso de un fotocatalizador la aumenta en relación con la fotólisis (exposición a la luz UV). En el caso de



los fotocatalizadores dopados con iones de Zn se obtuvieron las mayores mineralizaciones, cuando se depositaron nanopartículas de Ag sobre la superficie del semiconductor dopado ( $\text{Ag}^0 / 1\% \text{ZnTiO}_2$  y  $(\text{Ag}^0 / 3\% \text{ZnTiO}_2)$ ) aunque también el fotocatalizador  $\text{Au}^0 / 1\% \text{ZnTiO}_2$  logró mineralizaciones superiores a las del semiconductor dopado correspondiente.

En el caso de los semiconductores dopados con iones de Cd los materiales que contienen 1 y 3% del dopante presentaron mineralizaciones cercanas al 100% luego de 300 minutos de reacción, por lo que el depósito de Au y Ag no muestra un efecto muy importante sobre esta propiedad propiciando en algunas casos inclusive una mineralización inferior debido posiblemente a una menor dispersión de luz en el fotocatalizador cuando se depositan nanopartículas metálicas.

## **4.2 Perspectivas**

De acuerdo con los resultados de esta investigación se considera que es importante seguir trabajando con estos materiales debido a la capacidad que tienen para la degradación del compuesto ciprofloxacino y realizar estudios más a fondo modificando lo siguiente:

- Estudio del tratamiento térmico
- Modificación de la cantidad del material dopante
- Modificación de la cantidad de depositación de oro y plata en los fotocatalizadores
- Realización de pruebas de actividad fotocatalítica con diferentes tipos de fluoroquinolonas

# Glosario

**Catalizador:** es una sustancia capaz de modificar la velocidad de reacción y/o hacerla más selectiva hacia los productos deseados, el cual puede recuperarse al final sin sufrir modificación.

**Fotocatálisis:** es la transferencia de carga a través de la interfase entre el semiconductor y la disolución acuosa

**Semiconductor:** sólidos cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de los metales y la de los aislantes

**Plasmón superficial:** es la representación de ondas electromagnéticas de superficie cuyo máximo de intensidad se da en la superficie, con un decaimiento exponencial perpendicular a la superficie.

**Método sol-gel:** es una ruta química que involucra la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido.

**Óxido de titanio:** es un compuesto químico cuya fórmula es  $\text{TiO}_2$

**Nanocrystal:** partícula nanoscópica que contiene de unos pocos cientos a decenas de millares de átomos los cuales están dispuestos ordenadamente, siguiendo una estructura cristalina.

**Nanopartícula:** partícula que cuenta con una o más dimensiones en el rango de 0.1 milésimas de milímetro (100 nanómetros) o menos.

**Ciprofloxacino:** es un compuesto cuyo nombre desarrollado es 1-ciclopropil-6-fluoro—1,4-dihidro-4-oxo-7-(piperazinil-1-yl)quinolona-3-carboxilo el cual es un antibiótico de segunda generación perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas.

## Nomenclatura y símbolos

CIP	Ciprofloxacino
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
CLAR	Cromatografía de líquidos de alta resolución
COT	Carbono orgánico total
CT	Carbono total
CIT	Carbono inorgánico total
$x$	fracción en masa del metal (ecuación 2.5)
$m_{M^{+n}}$	masa del ion metálico (ecuación 2.6)
$m_{sop}$	masa del soporte (ecuación 2.5)
$m_{precursor}$	masa del precursor del metal (ecuación 2.6)
$MM_{precursor}$	masa molecular del precursor del metal (ecuación 2.6)
$MM_{M^{+n}}$	masa molecular del ion metálico (ecuación 2.6)
$n$	transición de bandas
$E_g$	Energía de banda prohibida
$r_0$	Velocidad inicial (ecuación 3.1)
$C_0$	Concentración inicial del compuesto (ecuación 3.1)
$k_r$	Constante de velocidad de reacción (ecuación 3.1)
$K$	Constante de adsorción del reactivo (ecuación 3.1)
$C_{eq}$	Concentración del soluto en el equilibrio (ecuación 3.1)
$K$	Constante de absorción (ecuación 1.8)
$k$	constante cinética (ecuación 1.8)
$C$	Concentración (ecuación 1.8)

M	Metal en estado de oxidación positivo (ecuación 1.9)
X	Calcógeno en estado de oxidación -2 (ecuación 1.9)
d	Serie de planos atómicos de la red cristalina (ecuación 2.7)
L	Tamaño de cristal (ecuación 2.11)
B	Anchura del pico a la mitad de la altura máxima en radianes (ecuación 2.11)

### **Letras griegas**

$\lambda$	longitud de onda (ecuación 2.7)
$\theta$	ángulo de difracción (ecuación 2.7)
$\alpha$	coeficiente de absorción (ecuación 2.12)

## Bibliografía

1. Orozco B. C., Pérez S. A., González D. M. N., Rodríguez V. F. J. y Alfayate B. J. M. Contaminación Ambiental. Una visión desde la Química. Ed. Thomson, España, (2003) 63.
2. Pérez W. F. Tesis Licenciatura: Síntesis y caracterización de fotocatalizadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  para la degradación de compuestos orgánicos. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, (2006) 8.
3. Rodríguez A. A., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S. y Sanz J. M. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Universidad de Alcalá: Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME), 18 (2006) 65.
4. Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T. y Braun A. M. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing*, 36 (1997) 397.
5. Domènech X., Jardim W. F. y Litter M. I. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Cap. 1. Editado por Miguel A. Blesa, (2001) 22.
6. Glaze W. H., Kang J.W. y Chapin D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*, 9 (1987) 335.
7. Peiró-M. A. M. Tesis doctoral: "Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde", Universidad de Barcelona, España, Cap. 2 (2003) 24.
8. Braslavsky S. E. y Houk K. N. Glossary of Terms used in Photochemistry., *Photochromism*, 30 (2003) 976.
9. Hoffmann M., Martin S.T., Choi W. y Bahnemann D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis., *Chemical Review*, 95 (1995) 69.
10. Mills A. y Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1.
11. Morrison S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Ed. Plenum Press. Nueva York, EEUU, (1980).
12. Blanco G. J., Malato R. S., Estrada G. C. A., Bandala E. R., Gelover S. y Leal T. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Editado por Miguel A. Blesa., Cap 3 (2001) 57.

13. Neppolian B., Shankar M.V. y Murugesan V. Photocatalytic degradation of textile dye commonly used in cotton fabrics. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 113 (1998) 329.
14. Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M. V., Arabindoo B., Palanichamy M. y Murugesan V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (2003) 65.
15. Yeber M.C., Rodríguez J., Baeza J., Freer J., Zaror C., Duran N. y Mansilla H. D. Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation. *Water Science and Technology*, 40 (1999) 337.
16. Matsuoka M. y Anpo M. Photoluminescence properties and photocatalytic reactivities of Cu<sup>+</sup>/zeolite and Ag<sup>+</sup>/zeolite catalysts prepared by the ion-exchange method., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7 (2003) 451.
17. Aboul-Gheit A. K. y Ahmed S. M. 30-P-20-Zeolite-containing photocatalysts for treatment of waste-water from petroleum refineries Ahmed. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135 (2001) 324.
18. Wang H., Xu P. y Want T. Doping of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO<sub>3</sub> films. *Thin Solid Films*, 388 (2001) 68.
19. Tahiri H., Serpone N. y Le Van Mao R. Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 93 (1996) 199.
20. Linsebigler A., Lu G. y Yates Jr J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Review*, 95 (1995) 735.
21. Wilke K. y Breuer H. D. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121 (1999) 49.
22. Diebold U. The Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53.
23. Clark J. R. H. The Chemistry of Titanium and Vanadium. An introduction to the chemistry of the early transition elements. Ed. Elsevier Publishing Company, (1968) 266.
24. Samsonov G.V. The Oxide Handbook, IFI/Plenum Press, New York, (1982) 685.

25. Candal R. J., Bilmes S. A. y Blesa M. A. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G Editado por Miguel A. Blesa., Cap. 4 (2001) 79.
26. Nozik A. J. y Memming R. Physical chemistry of semiconductor - liquid Interfaces. *Journal Physics and Chemistry*, 100 (1996) 13061.
27. Kamat P. V., Huehn R. y Nicolaescu R. Sense and Shoot Approach for Photophysical Degradation of Organic Contaminants in Water. *Journal Physics and Chemistry B*, 106 (2002) 788.
28. Castaño O. L. Síntesis y caracterización de láminas delgadas superconductoras de altas corrientes críticas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenidas por M.O.D. Barcelona, España, (2004).
29. Terho K. Preparation of Multifunctional Coating Material and Their Application VTT Publication, 499 (2003) 265.
30. Brinker C. J. y Scherer G.W. Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing. Academic Press, Boston, New York, EEUU (1990) 284.
31. Quirozo O. C., Tesis Licenciatura: Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . IPN, México, (2002) 34.
32. Feldheim D. L. y Foss C. A. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications, Ed. Marcel Dekker, (2002).
33. Mulvaney P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir*, 12 (1996) 788.
34. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L. L. y Schatz G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 668.
35. Kamat P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chem. Rev.*, 93 (1993) 267.
36. Linic S., Christopher P. y Ingram D.B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat. Mater.*, 10 (2011) 911.
37. Wang P., Huang B., Qin X., Zhang X., Dai Y., Wei J. y Whangbo M. H.  $\text{Ag}@\text{AgCl}$ : a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 47 (2008) 7931.
38. Wang P., Huang B., Dai Y. y Whangbo M.H. Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 9813.

39. Durán-A. J. C., Zanella R. y Oros-R. S. Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis. Royal Society of Chemistry, Cap 7 (2014) 154.
40. Dobosz A. y Sobczynski A. The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol, *Monatsh. Chem.*, 132 (2001) 1037.
41. Li J. y Zeng H. C. Preparation of monodisperse Au/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts via self-assembly. *Chem. Mater.*, 18 (2006) 4270.
42. Zhu S., Liang S., Gu Q., Xie L., Wang J., Ding Z. y Liu P. Effect of Au supported TiO<sub>2</sub> with dominant exposed {0 0 1} facets on the visible-light photocatalytic activity. *Appl. Catal. B*, 146 (2012) 119.
43. Anderson J. A. Simultaneous photocatalytic degradation of nitrate and oxalic acid over gold promoted titania. *Catal. Today*, 181 (2012) 171.
44. Lu Y., Yu H., Chen S., Quan X. y Zhao H. Integrating plasmonic nanoparticles with TiO<sub>2</sub> photonic crystal for enhancement of visible-light-driven photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 1724.
45. Bian Z., Zhu J., Cao F., Lu Y. y Li H. *In situ* encapsulation of Au nanoparticles in mesoporous core-shell TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced activity and durability. *Chem. Commun.*, 25 (2009) 3789.
46. Hai Z., El Kolli N., Uribe D. B. , Beaunier P., Yacaman M. J., Vigneron J. , Etcheberry A., Sorgues S., Colbeau-Justin C., Chen J. y Remita H. Modification of TiO<sub>2</sub> by bimetallic Au-Cu nanoparticles for wastewater treatment. *Mater. J., Chem. A*, 1 (2013) 10829.
47. Xiao L., Zhang J., Ye C., Tian B., Chen F. y Anpo M. Synergistic effects of doped Fe<sup>3+</sup> and deposited Au on improving the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Catal. Lett.*, 111 (2006) 207.
48. Orlov A., Jefferson D. A., Macleod N. y Lambert R. M. Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> modified with gold nanoparticles in the degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Catal. Lett.*, 92 (2004) 41.
49. Chusaksri S., Lomda J., Saleepochn T. y Sutthivaiyakit P. Photocatalytic degradation of 3,4-dichlorophenylurea in aqueous gold nanoparticles-modified titanium dioxide suspension under simulated solar light. *J. Hazard. Mater.*, 190 (2011) 930.



50. Hou W., Hung W. H., Pavaskar P., Goepfert A., Aykol M. y Cronin S. B. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions. *ACS Catal.*, 1 (2011) 929.
51. Bolong N., Ismail A. F., Salim M. R. y Matsuura T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239 (2009) 229.
52. Oros-Ruiz S., Zanella R., López R., Hernández-Gordillo A. y Gómez R. Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with urea. *J. Hazard. Mater.*, 2 (2013) 263.
53. Paul T., Dodd M. C. y Strathmann T. J. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: transformation products and residual antibacterial activity. *Water Res.*, 44 (2010) 3121.
54. Ye M., Zhou H., Zhang T., Zhang Y. y Shao Y. Preparation of SiO<sub>2</sub>@Au@TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.*, 226 (2013) 209.
55. Vázquez-Cuchillo O., Cruz-López A., Bautista-Carrillo L. M. Bautista H. A, Torres L.M. y Wahn Lee. Synthesis of TiO<sub>2</sub> using different hydrolysis catalysts and dipped with Zn for efficient degradation of aqueous phase pollutants under UV light. *Res Chem. Intermed.*, 36 (2010) 103.
56. Zhu H., Yang B., Xu J., Fu Z., Wen M., Guo T., Fu S., Zuo J. y Zhang S. Construction of Z-scheme type CdS–Au–TiO<sub>2</sub> hollow nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity. *Appl. Catal. B.*, 90 (2009) 463.
57. Lv T., Pan L., Liu X. y Sun Z. Visible-light photocatalytic degradation of methyl orange by CdS–TiO<sub>2</sub>–Au composites synthesized via microwave-assisted reaction. *Electrochim. Acta.*, 83 (2012) 216.
58. Di Valentin C. y Pacchioni G. Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N and F. *Catal. Today*, 206 (2013) 12.
59. Tian B., Li C., Gu F. y Jiang H. Synergetic effects of nitrogen doping and Au loading on enhancing the visible-light photocatalytic activity of nano-TiO<sub>2</sub>. *Catal Commun.*, 10 (2009) 925.

60. Iliev V., Tomova D. y Rakovsky S. Nanosized N-dopedTiO<sub>2</sub> and gold modified semiconductors - photocatalysts for combined UV-Visible light destruction of oxalic acid in aqueous solution. *Desalination*, 260 (2010) 101.
61. De Bel E., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H. y Janssen C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. *Chemosphere*, 77 (2009) 291.
62. Lai C. C., Wang C. Y., Chu C.C., Tan C. K., Lu C. L. y Lee. Correlation between antibiotic consumption and resistance of Gram-negative bacteria causing healthcare-associated infections at a university hospital in Taiwan from 2000 of 2009. *Journal of antimicrobial chemotherapy*, 66 (2011) 1374.
63. Miliani K., L'Hériteau F., Lacavé L., Carbonne A. y Astagneau P. Imipenem and ciprofloxacin consumption as factors associated with high incidence rates of resistant *Pseudomonas aeruginosa* in hospitals in northern France, *Journal of Hospital Infection*, 77 (2011) 343.
64. Adam H. J., Hoban D. J., Gin A. S. y Zhanel G. G. Association between fluoroquinolone usage and a dramatic rise in ciprofloxacin-resistant *Streptococcus pneumoniae* in Canada, 1997–2006. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 34 (2009) 82.
65. Girardi C., Greve J. Lamshöft M., Fetzer I., Miltner A., Schäffer A., Kästner M. Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities., *Journal of Hazardous Materials*, 198 (2011) 22.
66. Baquero F., Martínez J. L. y Cantón. Antibiotics and antibiotic resistance in water environments *Current Opinion in Biotechnology*, 19 (2008) 260.
67. Borrego D., Barceló J. L. y Balcázar J. L.. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Research*, 69 (2015) 234.
68. Gales A. C., Gordon K. A., Wilke W. W., Pfaller M. A. y Jones R.N. Occurrence of single-point *gyrA* mutations among ciprofloxacin susceptible *Escherichia coli* isolates causing urinary tract infections in Latin America. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*, 36 (2000) 61.
69. Gu B., Cao Y., Pan S., Zhuang L., Yu R., Peng Z., Qian H., Wei Y., Zhao L., Liu G. y Tong M. Comparison of the prevalence and changing resistance to nalidixic acid and

- ciprofloxacin of *Shigella* between Europe-America and Asia-Africa from 1998 to 2009. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 40 (2012) 9.
70. Novo A., André S., Viana P., Nunes O. C. y Manaia C. M. Antibiotic resistance, antimicrobial residues and bacterial community composition in urban water. *Water Res.*, 47 (2013) 1875.
71. Marti E., Huerta B., Rodríguez-Mozaz S., Barcelo D., Jofre J. y Balcázar J. L. Characterization of ciprofloxacin-resistant isolates from a wastewater treatment plant and its receiving river. *Water Research*, 61 (2014) 67.
72. Figueira V., Vaz-Moreira I., Silva M. y Manaia M. C. Diversity and antibiotic resistance of *Aeromonas* spp. in drinking and waste water treatment plants. *Water Research*, 45 (2011) 5599.
73. Yu D., Yi X., Ma Y., Yin B., Zhuo H., Li J. y Huang Y. Effects of administration mode of antibiotics on antibiotic resistance of *Enterococcus faecalis* in aquatic ecosystems. *Chemosphere*, 76 (2009) 915.
74. El-Shafey E. I. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution into chemically prepared carbon from date palm leaflets. *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012) 1579.
75. Liu L. S., Liu Q., Wang J., Dong Y. H. y Zhang X. L. Effects of different terrace protection measures in sloping land consolidation project targeting soil erosion at the slope scale *Ecol. Eng.*, 53 (2013) 53.
76. Helt C. D., Weber K. P., Legge R. L. y Slawson R. M. Antibiotic resistance profiles of representative wetland bacteria and faecal indicators following ciprofloxacin exposure in lab-scale constructed mesocosms. *Ecological Engineering*, 39 (2012) 113.
77. Gonzalez-Martinez A., Rodriguez-Sanchez A., Martinez-Toledo M. V., Garcia-Ruiz M. J., Hontoria E., Osorio-Robles F. y Gonzalez-Lopez J. Effect of ciprofloxacin antibiotic on the partial-nitrification process and bacterial community structure of a submerged biofilter. *Science of The Total Environment*, 476 (2014) 276.
78. Vasconcelos T. G., Kummerer K., Henriques D. M. y Martins A. F. Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 1154.

79. De Witte B., Langenhove H. V., Demeestere K., Saerens K., De Wispelaere P. D. y Dewulf J. Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 78 (2010) 1142.
80. Yahya M. S., Oturan N., Kacemi K. E., Karbane M., Aravindakumar C. T. y Oturan M. A. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: Kinetics and oxidation products. *Chemosphere*, 117 (2014) 447.
81. Ji Y., Ferronato C., Arnaud S., Yang X. y Chovelon J. M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of ground water contaminated by antibiotics. *Science of the Total Environment*, 472 (2014) 800.
82. Jiang Z., Zhu J., Liu D., Wei W., Xie J. y Min. *In situ* synthesis of bimetallic Ag/Pt loaded single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> hollow nano-hemispheres and their improved photocatalytic properties *Chem. Cryst. Eng. Comm.*, 16 (2014) 2384.
83. Tu J., Yang Z., Hu C. y Qu J. Characterization and reactivity of biogenic manganese oxides for ciprofloxacin oxidation. *Journal of Environmental Sciences*, 26 (2014) 1154.
84. Tong A. y Braund R. TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of pharmaceuticals. *Eur. J. Chem*, 10 (2012) 989.
85. An T., Yang H., Li G., Song W., Cooper J. W., Nie X. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94 (2010) 288.
86. Van Wieren M. E., Seymour M. D., Jonathan W. y Peterson J. W. Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: Adsorption and breakdown. *Science of the Total Environment*, 441 (2012) 1.
87. Paul T., Miller P. L., y Stratthmann T. J. Visible-Light-Mediated TiO<sub>2</sub> Photocatalysis of Fluoroquinolone Antibacterial Agents. *Environ. Sci. Technol*, 41 (2007) 4720.
88. Sturini M., Speltini A. y Maraschi F. Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental*, 32 (2012) 119.
89. Liu C., Nanaboina V., Korshin G. V. y Jiang W. Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater. *Water Research*, 46 (2012) 5235.

90. Zanella R., Giorgio S., Henry C. R. y Louis C. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634.
91. Zanella R. y Louis C. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples. *Catal. Today*, 107 (2005) 768.
92. Sandoval A., Aguilar A., Louis C., Traverse A. y Zanella R. Bimetallic Au–Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 281 (2011) 40.
93. Willard H. H., Merrit L. L., Dean J. A. y Settle Jr. F. A. *Métodos Instrumentales de análisis*. 7a ed., Editorial Iberoamericana, México. Caps. 12, 13 y 25, (1999) 313.
94. Skoog D. A., Holler F.J. y Nieman T.A. *Principios de análisis instrumental*. 5a ed. Ed. Mc Graw Hill, España. Caps. 12, 18, 21 y 31, (2001) 291.
95. Barrett E., Joyner L. S. y Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
96. Ramón G. L. Ma. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México, Cap 2, (2007) 14.
97. López R. y Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 61 (2012) 1.
98. Toshiaki O., Izumi F. y Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. *Journal of Raman Spectroscopy*, 7 (1978) 321.
99. Wang Z., Jiang T., Du Y, Chen K. y Yin H. Synthesis of mesoporous titania and the photocatalytic activity for decomposition of methyl orange. *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2493.