



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL– AGUA

Degradación de compuestos sulfurados aromáticos por medio de reacciones fotocatalíticas utilizando nano materiales de óxido de zinc.

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALEJANDRA ITZTANI CERVANTES MACÍAS

TUTOR PRINCIPAL:
THANGARASU PANDIYAN,
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO

ENERO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. Bizarro Sordo Monserrat
Secretario: Dr. Monje Ramírez Ignacio
Vocal: Dr. Arenas Alatorre Jesús Ángel
1^{er.} Suplente: Dra. Gelover Santiago Silvia Lucila
2^{do.} Suplente: Dr. Thangarasu Pandiyan

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio 114, Edificio F, Facultad de Química UNAM
Circuito Interior, Ciudad Universitaria, Colonia Copilco Coyoacán,
C.P. 04510 Delegación Coyoacán.

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

DR. THANGARASU PANDIYAN

Dedicatoria

A Dios, ya que sin él nada sería posible.

A mi madre, por todo el apoyo y cariño que me ha brindado, quien siempre ha tenido fe en mí y quién ha sido la constante de mi vida, porque todas las palabras de agradecimiento quedan cortas.

A Norman, por su apoyo incondicional, por estar siempre ahí, por caminar a mi lado en esta aventura que iniciamos juntos hace años.

A Socorro Macías, por su apoyo.

A la familia Rodríguez Pérez, por todo su apoyo y cariño.

A Teresa Medrano (q.e.p.d), por todo el cariño y por ser mi fortaleza.

Al Ing. Agustín Palestino (q.e.p.d), por su ayuda y consejos.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mi director de tesis **Dr. Pandiyan Thangarasu** por los conocimientos transmitidos, su apoyo, paciencia y dedicación para la realización de este trabajo.

Agradezco también a los miembros del jurado por su tiempo y dedicación a la realización de este trabajo.

Un sincero agradecimiento a todos mis compañeros de laboratorio por su ayuda, paciencia y consejos.

Al **CONACYT** por la beca otorgada para realizar este proyecto de tesis.

Al proyecto **DGAPA IN209616** por el apoyo este trabajo de tesis.

ÍNDICE

Resumen

1.0 Introducción	1
2.0 Marco teórico	4
2.1 Contaminación ambiental.....	4
2.2 Distribución ambiental.....	6
2.3 La hidrósfera.....	10
2.3.1. Características de las aguas marinas.....	11
2.3.2 Aguas continentales y sus características.....	11
2.3.3 Disponibilidad, cantidad y calidad del agua.....	11
2.3.4 El agua en México y su distribución.....	12
2.4 Contaminación del agua.....	13
2.4.1 Contaminación industrial.....	17
2.4.2 Contaminación por compuestos orgánicos.....	19
2.3.3 Contaminación por compuestos aromáticos sulfurados.....	19
2.5 Tratamiento industrial del agua.....	22
2.6 Tratamientos biológicos.....	23
2.7 Tratamientos químicos.....	23
2.8 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).....	25
2.9 Fotocatálisis	27
2.9.1 Uso del ZnO como fotocatalizador.....	30
2.10 Uso de luz visible para catalizadores de ZnO	32
2.10.1 Metales de transición en fotocatalizadores de ZnO.....	32
2.10.2 Modificación de catalizadores de ZnO con magnetita.....	33
2.11. Nanociencia y nanotecnología.....	34
3.0 Justificación de la propuesta de investigación	37
3.1 Objetivo general.....	39

3.2	Objetivos particulares.....	39
3.3	Hipótesis.....	40
3.4	Alcances.....	40
4.0	Metodología experimental.....	41
4.1	Materiales y reactivos.....	42
4.2	Técnicas analíticas empleadas.....	42
4.2.1	Descripción de técnicas.....	43
4.3	Síntesis de nanomateriales.....	50
5.0	Resultados y discusión.....	55
5.1	Caracterización.....	55
5.1.2	Difracción de rayos-X por el método de polvos.....	55
5.1.3	Determinación del tamaño de grano teórico mediante la ecuación de Scherrer.....	56
5.1.4	Análisis por TEM y EDS.....	57
5.2	Espectros de absorción UV-Vis y cálculo teórico de la banda prohibida de los catalizadores preparados.....	60
5.3	Microscopía confocal.....	64
5.4	Estudio de la degradación de tioanisol por medio de diferentes nanocatalizadores de ZnO.....	66
5.4.1	Estudio de la influencia de disolventes en la degradación de tioanisol.....	68
5.4.2	Degradación de tioanisol bajo luz UV y visible.....	72
5.5	Análisis de productos mediante GC-MS.....	79
5.6	Condición optimizada del experimento (Diseño 2^k factorial).....	88
6.0	Conclusiones y recomendaciones.....	95
	Bibliografía.....	97
	Apéndice 1.....	107
	Apéndice 2.....	111

Resumen

Los compuestos aromáticos y poli-aromáticos que se encuentran en los efluentes industriales son tóxicos para los sistemas biológicos causando serios problemas ambientales. Por ejemplo, los compuestos aromáticos sulfurados son una familia de aromáticos muy usados en la síntesis de fármacos y en la industria petroquímica así como en la preparación de asfalto. Los sulfuros orgánicos tienen una función importante en muchos materiales tales como polímeros orgánicos, petroquímica, las macromoléculas biológicas y xenobióticos^[1-3]. Dentro de la familia de sulfuros aromáticos se encuentra el tioanisol y sus derivados clorados que afectan a organismos sensibles aún a bajas concentraciones entre 0.1 -1.0 µg/L ^[4]. Debido a su aromaticidad, estos compuestos pueden estar presentes en matrices acuosas o de suelo por periodos prolongados de tiempo lo cual conlleva a alteraciones en los ecosistemas^[5]. Debido a que este tipo de contaminantes son resistentes a la biodegradación, los tratamientos biológicos convencionales no son suficientes para degradarlos^[6], la oxidación de estos compuestos ha sido considerada mediante el empleo de un proceso de oxidación avanzada, la fotocatalisis, que ha demostrado ser efectiva para la oxidación de compuestos aromáticos, debido a que esta puede llegar a producir la total mineralización de los contaminantes o bien transformarlos en especies biodegradables.

El objetivo de este trabajo es lograr la oxidación del tioanisol usando como fotocatalizador nanopartículas de ZnO y el uso de luz visible, esto es para sentar las bases del empleo de energía renovable (tal como la solar), para este fin se propuso una modificación del ZnO que consistió en el depósito de nanopartículas de oro para lograr la activación del nano catalizador bajo luz visible obteniendo el nano catalizador ZnO/Au, además se agregaron nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) para facilitar su recuperación magnéticamente obteniéndose así el nano catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au. Para este estudio, se empleó una solución de tioanisol 2.0 mM en una mezcla de disolventes (metanol: agua) ya que el tioanisol no es soluble en agua, se trabajó al pH de la solución que es de 6.0 y a temperatura ambiente. Además se hicieron las comparaciones del % de eficiencia de la oxidación de tioanisol bajo luz UV y visible, empleando 4 tipos de foto

catalizadores: ZnO, ZnO/Fe₃O₄, ZnO/Au y ZnO/Fe₃O₄/Au, los resultados muestran que el mayor % de eficiencia de oxidación obtenido fue en el empleo de luz visible con el catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au.

El diseño experimental empleado para este caso fue el de un modelo 2^k factorial para considerar la optimización de la degradación de tioanisol evaluando el % de eficiencia de oxidación empleando los nano catalizadores ZnO y ZnO/Fe₃O₄/Au bajo luz UV y visible, obteniéndose el modelo matemático para estas condiciones.

1.0 Introducción

Las nano partículas metálicas o de óxidos metálicos 1-100 nm (Nps) exhiben propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas únicas debido al confinamiento cuántico y los efectos de la relación superficie- volumen^[7, 8]. El desarrollo de catalizadores fotosensibles basados en TiO_2 y ZnO está creciendo considerablemente debido a su buena estabilidad en el medio de reacción a altas temperaturas y su alta función catalítica, su bajo costo, baja toxicidad y sus propiedades para ser reutilizados^[9-11]. Se ha reportado que el ZnO exhibe una alta eficiencia foto catalítica en comparación con el TiO_2 ya que el primero absorbe una mayor fracción del espectro solar que el segundo^[12-14]. Es así que el ZnO (banda prohibida = 3.37 eV) está siendo considerado como un foto catalizador para la remediación ambiental^[15-17]. A pesar de todo, la aplicación del ZnO como catalizador es limitada debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco. Así, los investigadores han explorado varias posibilidades para mejorar la eficiencia foto catalítica; Principalmente mediante la reducción de la recombinación del par electrón-hueco, por ejemplo, dopando el ZnO con metales de transición (Au, Pt, Ag y Cu) lo cual incrementa la eficiencia de su desempeño foto catalítico^[18, 19]. Para que un catalizador sea empleado bajo luz visible,^[20-23] se deben mejorar los parámetros como la separación de cargas, reducción de la banda prohibida (band gap) y la reducción de la velocidad de la recombinación del par electrón-hueco, haciendo modificaciones en los catalizadores. Por lo tanto muchos foto catalizadores basados en óxidos bimetálicos como el ZnO-ZrO_2 ^[24], SnO_2/ZnO ^[25], ZnO/TiO_2 ^[26, 27], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ^[28-30], $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$ ^[31] y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Au}$ ^[32, 33] han sido preparados y se ha estudiado su desempeño foto catalítico; De manera similar, se han preparado varios materiales dopándolos con Ag: ZnO [ZnO/Ag]^[34-46], $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ ^[47-50], $\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$ ^[51], $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{MoOx}$ ^[52], $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ag}$ ^[53], $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}$ ^[54], y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{AgCl}$ ^[55] considerando que el dopaje con Ag puede mejorar la foto sensibilidad.

El dopaje con otros metales/no-metales como el Ce-ZnO^[56, 57], Co-ZnO^[58-60], La-ZnO^[61], ZnO-Pt^[62-64], ZnO/Carbón^[65] también han sido estudiados para mejorar la separación de cargas y la recombinación de los pares electrón-hueco.

En la literatura, en comparación con ZnO-Ag NPs, los estudios de ZnO/Au^[44, 66-73] son limitados a pesar de que las Au NPs exhiben una resonancia de plasmón superficial eficiente en la región visible que puede mejorar la absorción en esta región^[74-78]. Además, el dopaje de AuNPs en las ZnO/Fe₃O₄ NPs para la oxidación de contaminantes orgánicos como el tioanisol bajo luz visible no se ha visto reportada en literatura. Se sabe que las Fe₃O₄ NPs son efectivas para la separación del catalizador del medio de reacción mediante la aplicación de un campo magnético externo^[79, 80]. Por lo tanto el presente trabajo se ocupa de la oxidación de tioanisol mediante el nano catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au, analizando la influencia de Au en la oxidación bajo luz visible, y la determinación de la constante de velocidad de la reacción para los sustratos de oxidación. Además de proponer la vía de oxidación tioanisol como sulfoxidación a través del radical sulfuro que es crucial en el proceso de oxidación^[81-100].

En el capítulo 2, se aborda el tema de la contaminación, del surgimiento de la ecología industrial, se describe de manera breve la distribución ambiental, así como el problema de la contaminación en suelo, aire y agua, y las técnicas empleadas para remediación de estos problemas, el capítulo se centra en la hidrosfera donde se describen sus características, la distribución, calidad y cantidad del agua, así como los contaminantes orgánicos, en particular de los contaminantes aromáticos que se encuentran en las aguas residuales y las fuentes de donde proceden. Principalmente se consideran a los contaminantes aromáticos sulfurados representados por la molécula del tioanisol, se describen los procesos de tratamiento de agua comúnmente empleados en la industria, así como el empleo de nuevas tecnologías tales como los procesos de oxidación avanzada (POAs) y sus ventajas sobre los tratamientos biológicos en la degradación de contaminantes.

En el capítulo 3 se describe la justificación del proyecto de investigación, se hace una breve explicación sobre la ventaja de los POAs sobre los tratamientos biológicos para la degradación de contaminantes aromáticos. Se refiere al uso de nanopartículas de ZnO como fotocatalizador, las ventajas de éstas sobre las NPs de TiO₂, la problemática de la rápida recombinación del par electrón-hueco que presenta el ZnO, las modificaciones que se pueden realizar a este catalizador para que aumente su eficiencia foto catalítica, así como el empleo de luz visible en vez de luz UV para llevar a cabo la oxidación del tioanisol, mediante el depósito de nanopartículas de Au, se propone el empleo de nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) para que el carácter magnético de estas ayude en la recuperación del catalizador del medio así mismo se describe el planteamiento de los objetivos y la metodología a seguir.

En el capítulo 4 se describe las metodologías utilizadas para la preparación, caracterización y modificación de los catalizadores de ZnO, así como el procedimiento para llevar a cabo la degradación del tioanisol, estudios cinéticos y la técnica aplicada para el análisis de productos formados (GC-MS). Finalmente, se describe el proceso de optimización de esta degradación a través de un estudio estadístico 2^k factorial.

En el capítulo 5 se muestran los resultados de la caracterización por diversas técnicas analíticas tales como XRD, TEM, microscopía confocal de los materiales basados en nanopartículas de ZnO, así como el proceso de degradación del tioanisol bajo luz UV y visible, la cinética resultante, y productos obtenidos de la oxidación de tioanisol bajo luz visible, se propone un mecanismo para la oxidación del tioanisol y los productos de reacción obtenidos después de 6 horas.

Por último se muestran los resultados del diseño de experimentos para la degradación de tioanisol.

Finalmente en el capítulo 6 se presentan las conclusiones y recomendaciones generales obtenidas a partir de la realización de este proyecto.

2.0 MARCO TEÓRICO

2.1 Contaminación ambiental

La SEMARNAT define contaminación como: *“La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico”*.

A medida que la población ha crecido, las necesidades de ésta se han incrementado y por tanto, la actividad industrial, y como resultado de esta industrialización, una gran cantidad de contaminantes son vertidos al ambiente, tal es el caso de los gases de efecto invernadero, que son generados por combustión en grandes cantidades de combustibles fósiles, y que contribuyen a la lluvia ácida, partículas suspendidas que generan enfermedades respiratorias crónicas, efluentes de origen industrial o doméstico que contienen una mezcla de diversos tipos de contaminantes que pueden ser orgánicos, inorgánicos o de microorganismos patógenos que llegan a los cuerpos de agua afectando la vida del ecosistema acuático y poniendo en riesgo la salud de la población, derrames de derivados del petróleo, restos de metales pesados, o plaguicidas que alteran la composición del suelo y en algunos casos infiltrándose al subsuelo llegando a los acuíferos.

La sociedad civil ha tomado conciencia de las alteraciones que se han generado en el medio ambiente y han presionado a los gobiernos a aportar soluciones, para remediar y prevenir estos problemas. Para esto, se ha invertido en el desarrollo de nuevas tecnologías que ayuden a la remediación de la contaminación en el ambiente, así mismo existen leyes y normas que regulan descargas de contaminantes y organismos encargados de ver que esta legislación se cumpla, así como proponer cambios en éstas, monitorear y analizar el impacto que la contaminación genere en la población y el entorno.

De acuerdo con estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), cada año se presentan en México un promedio de 550 emergencias ambientales asociadas con materiales y residuos peligrosos. Dentro de los

compuestos peligrosos más comúnmente involucrados en emergencias ambientales, se encuentran el petróleo y sus derivados (gasolinas, combustóleo, diesel), agroquímicos, gas LP y natural, entre otros como se muestra en la figura 2.1.

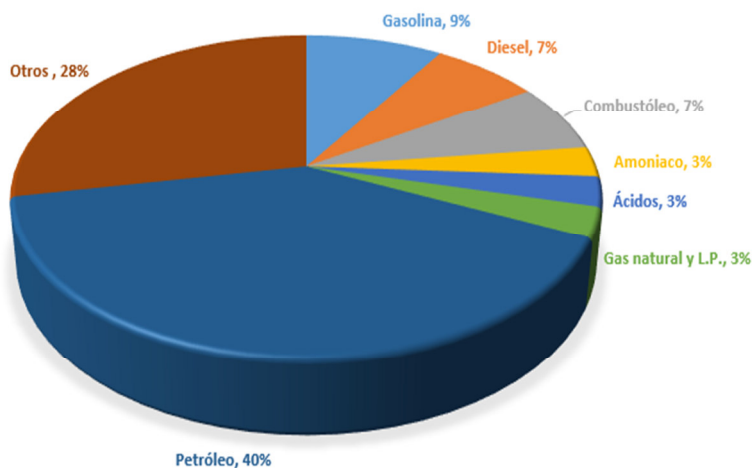


Figura 2.1 Principales sustancias involucradas en emergencias ambientales reportadas a la PROFEPA entre 1997 y 1999 (INECC, 2002)^[101].

Este tipo de emergencias se han presentado no solamente en México sino en todas partes del mundo, por lo que se ha generado el reto de convertir las economías industrializadas en industrias sustentables donde se trata de integrar las actividades humanas con los sistemas físicos, químicos y biológicos del planeta. A partir de ese momento, se introdujeron conceptos como: Prevención de la Contaminación, Reciclaje, Minimización de Residuos, Producción más Limpia o Ecoeficiencia. De esta forma, surge el enfoque de la Ecología Industrial como una alternativa bajo la cual, los sistemas de producción lineal se convierten en cíclicos imitando el comportamiento de los ecosistemas naturales promoviendo el cierre de ciclo de materia, con el objetivo de garantizar el desarrollo sustentable a cualquier nivel, relacionando e impulsando las interacciones entre los sectores económico, ambiental y social. En la Figura 2.2, se muestra la evolución de los conceptos surgidos hasta la concepción de la ecología industrial resaltando la importancia de la sustentabilidad.

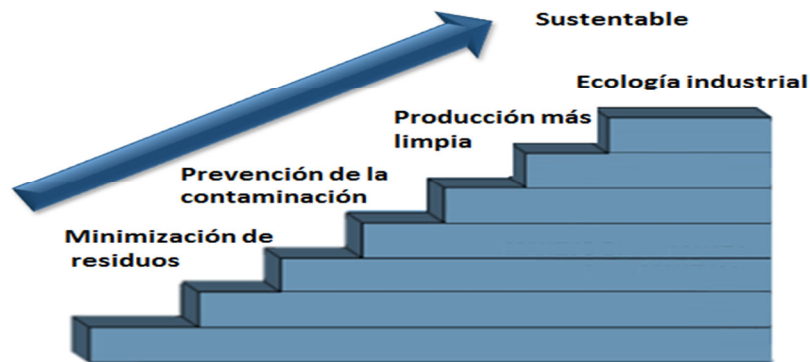


Figura 2.2 Pirámide hacia la sustentabilidad (Basu y Dirk,2006).^[102]

Para poder aplicar estos conceptos y poder desarrollar nuevas tecnologías que nos conduzcan al desarrollo sustentable y conservación del medio ambiente, es necesario conocer los componentes del medio ambiente y las relaciones que existen entre los seres vivos y su entorno.

2.2 Distribución ambiental.

Para la distribución ambiental se consideran cinco esferas:

La **antroposfera** es la que involucra a todas las actividades humanas, como la industria, la agricultura, la minería, etc. Las sustancias consideradas como contaminantes casi siempre se originan en esta esfera y pueden pasar al aire, a la tierra y al agua.

La **atmósfera** es una capa muy delgada conformada por una mezcla de gases, la cual cubre la superficie de la tierra, el aire atmosférico está constituido por 78.1% (en volumen) de nitrógeno, 21.0% de oxígeno, 0.9% de argón y 0.03% de dióxido de carbono y trazas de otros gases 0.002%. La presencia de contaminantes en la atmósfera es un problema que va en aumento, dentro de éstos se encuentran dióxido de carbono (CO₂), óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas suspendidas, etc. Dentro de las medidas de control de la contaminación del aire, se encuentran sistemas de depuración, que deben ser adecuados para el tipo de contaminante a tratar. Dependiendo de la naturaleza del contaminante se emplean

diversos equipos para depurar el aire, por ejemplo, para el caso de las partículas suspendidas, se emplean separadores por velocidad como por ejemplo los ciclones, filtros textiles (mangas), precipitadores electrostáticos y colectores húmedos (torres de lavado “scrubbers”). Para el caso de los contaminantes gaseosos se emplean equipos como colectores húmedos (torres de lavado), unidades de adsorción (lechos adsorbentes), etc.

La **geosfera**, que es la parte de la Tierra comprendida por la corteza y el suelo, en donde se da el crecimiento de las plantas que son base de la alimentación de los seres vivos. El suelo es una mezcla de minerales, materia orgánica, agua y aire, es el producto final de la acción de los procesos físicos, químicos y biológicos del intemperismo sobre las rocas, que produce principalmente minerales de arcilla. La porción orgánica del suelo consiste en biomasa de plantas y animales en descomposición. Los suelos típicos exhiben capas distintivas llamadas horizontes.



Figura 2.3. Horizontes del suelo (US Department of Agriculture).

A causa de las actividades del hombre el suelo sufre de contaminación, esto es que se generan alteraciones en la composición del suelo, en términos generales la superficie de la tierra se daña por efecto de las actividades agrícolas, industriales y domésticas a partir por ejemplo, del uso de pesticidas, ruptura de tanques de almacenamiento, filtraciones desde zonas de rellenos sanitarios o vertederos, acumulación directa de desechos de productos industriales. Dentro de los productos químicos más comunes que son responsables de la contaminación de los suelos son: derivados del petróleo, plaguicidas, solventes y otros metales

pesados. Si la contaminación alcanza un nivel crítico, el equilibrio natural del suelo se ve afectado, lo que genera un cambio en los suelos, las sustancias nocivas que se acumulan se vuelven tóxicas para los organismos que allí habitan, dentro de las consecuencias negativas de la contaminación del suelo están los problemas a la salud humana ya que algunos de estos contaminantes pueden ser asimilados por vegetales destinados a consumo o si los contaminantes del suelo llegan a entrar en contacto con fuentes de agua potable, así mismo la productividad del suelo puede verse pérdida total o parcialmente. Existen dos formas de clasificación generales para los tratamientos de contaminantes en el suelo. La primer clasificación tiene que ver con la localización del sitio donde se realice la remediación, si el tratamiento puede realizarse en el sitio, sin necesidad de realizar una excavación se conoce como “*in situ*” o bien si se requiere excavar y transportar el suelo contaminado para su tratamiento se conoce como “*ex situ*”.

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas tratamientos según la localización (Volke Sepúlveda)^[103].

	In Situ	Ex Situ
Ventajas	Permite tratar el suelo sin necesidad de excavar ni transportar.	Menor tiempo de tratamiento
	Potencial disminución de costos.	Más seguridad en cuanto a la uniformidad: es posible homogenizar y muestrear periódicamente
Desventajas	Mayores tiempos de tratamiento.	Necesidad de excavar el suelo.
	Inseguridad en cuanto a la uniformidad: heterogeneidad en las características del suelo.	Aumento de costos e ingeniería para equipos.
	Dificultad para verificar la eficacia del proceso.	Debe considerarse la manipulación del material y la posible exposición al contaminante.

La otra clasificación para técnicas de remediación en suelo es según el tipo de tratamiento realizado, esta clasificación se basa en el principio de la tecnología empleada y se divide en tres tipos: Tratamientos biológicos, tratamientos fisicoquímicos y tratamientos térmicos. A continuación se enlistan las ventajas y desventajas estos tratamientos^[103].

Tabla 2.2. Ventajas y desventajas tratamientos según la tecnología empleada (Volke Sepúlveda).

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
Biológicos	Efectivos en cuanto a costos.	Requieren mayor tiempo de tratamiento.
	Tecnologías más benéficas para el ambiente.	Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos.
	Los contaminantes son generalmente destruidos.	No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el tratamiento microbiano.
	Se requiere de un mínimo o ningún tratamiento posterior.	
Fisicoquímicos	Efectivos en cuanto a costos.	Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse, aumento en costos.
	Pueden realizarse en periodos cortos.	Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de contaminantes, necesidad de sistemas de recuperación.
	El equipo empleado es accesible y no necesita de mucha energía o ingeniería.	
Térmicos	Destrucción de contaminantes.	Es el grupo de tratamientos más costoso.

La **biosfera** está compuesta por los organismos vivientes que están presentes en el suelo, o debajo de éste, una gran población de organismos también se encuentran dentro de los océanos y otros cuerpos acuáticos^[104].

La mayor parte del planeta Tierra está cubierta por agua, el agua es un recurso vital para los seres que lo habitamos, por esta razón, el presente trabajo de investigación está centrado en la contaminación del agua y para comprender esto, se hará una descripción de la hidrósfera, que es un componente esencial del medio ambiente.

2.3 La Hidrósfera

La hidrosfera es la capa de agua que rodea la Tierra. Se calcula que en la tierra existen aproximadamente 1, 385, 000,000 km³ de agua, de los cuales el 97.3% es salada, el 2.08% se encuentra congelada en los polos y sólo una pequeña parte está disponible para nuestras necesidades.

Tabla 2.3. Reparto del agua sobre la Tierra (Fernández Muñoz 1990).

Tipo de agua	Por ciento de la cantidad total	Por ciento de la cantidad de agua dulce	Por ciento de la cantidad de agua líquida
Salada (mares, océanos, agua subterránea y lagos)	97.3	—	—
Dulce	2.7	100	—
Hielo (glaciares)	2.08	77.20	—
Líquida	0.62	22.80	100
Agua subterránea y humedad del suelo	—	22.40	98.25
Lagos y pantanos	—	0.35	1.54
Ríos y corrientes	—	0.01	0.04
Atmósfera	—	0.04	0.17

Mediante el ciclo hidrológico el recurso se renueva constantemente y también es la causa de la constante transformación de la superficie terrestre, esta renovación se da de la siguiente manera: Por precipitación el 28% del agua cae en la tierra y el 72% en el mar, del agua que cae en la tierra: 7% se percola a los acuíferos, 8% va al mar por escurrimientos y, el 13% restante regresa a la atmósfera por evaporación (de los cuerpos de agua superficiales) y evapotranspiración (de la cubierta vegetal). De tal manera que sólo el 7% del agua de lluvia se recupera en los diversos cuerpos de agua para su posible empleo como agua dulce mientras que el 93% se pierde por medios físicos o biológicos^[105].

2.3.1 Características de las aguas marinas.

La mayoría del agua en la tierra es salada, y se encuentra en los mares y océanos, los elementos principales encontrados de un kilogramo de agua de mar son: 965 g de agua junto con 19.34 g de cloruro, 10.78 g de sodio, 2.71 g de sulfato, 1.283 g de magnesio y cantidades menores de calcio, potasio, estroncio, bicarbonato, bromo y flúor entre otros ^[106]. En los mares y océanos podemos encontrar compuestos contaminantes, tales como fenoles, sulfuros, anilinas, derivados del petróleo, entre otros ^[107]

2.3.2 Aguas continentales y sus características.

Estas aguas, también llamadas aguas dulces, debido a la baja concentración de sales que poseen en comparación con las aguas oceánicas, provienen del hielo o nieve y pueden ser aguas superficiales o subterráneas.

Las aguas superficiales son aquellas contenidas en la superficie de la tierra, se pueden distinguir dos tipos:

Aguas lóxicas o corrientes: Masas de agua que se mueven siempre en una misma dirección como ríos, manantiales, riachuelos, arroyos.

Aguas lénticas: Aguas interiores quietas o estancadas tales como los lagos, lagunas, charcas, humedales y pantanos.

Las aguas subterráneas son la porción del agua que se encuentra en el subsuelo, bajo el nivel freático que se define como la superficie en la cual la presión es igual a la atmosférica (0) ^[108], ésta es de esencial importancia ya que los seres humanos asentados en las grandes ciudades consumen un gran volumen de las mismas. (Estadísticas del agua, SEMARNAT 2011).

2.3.3 Disponibilidad, Cantidad y Calidad del Agua.

La disponibilidad del agua no solo depende de la cantidad sino de la calidad, es decir, ya que aunque la disponibilidad sea suficiente para satisfacer las necesidades de la población, si se encuentra contaminada, entonces su uso se ve limitado. México recibe aproximadamente 1, 489,000 millones de m³ de agua en

forma de precipitación al año, se estima que el 71.6% se evapotranspira y regresa a la atmósfera, el 22.2% escurre por los ríos o arroyos, y el 6.2% restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos. La evaluación de la calidad del agua se lleva a cabo utilizando tres indicadores: la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO₅), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y los Sólidos Suspendidos Totales (SST), como se explicará más adelante^[109].

2.3.4 El Agua en México y su distribución.

El 67% del territorio mexicano es árido o semiárido y solamente el 33% es húmedo o subhúmedo ^[110] La distribución del agua en México es irregular, en donde la zona norte y el altiplano central, regiones que representan más de la mitad del territorio nacional, se registra un 20% precipitación y es ahí donde se encuentran dos terceras partes de la población y la mayor parte de las zonas industriales y agrícolas. La figura 2.4 nos muestra el balance hidráulico nacional.

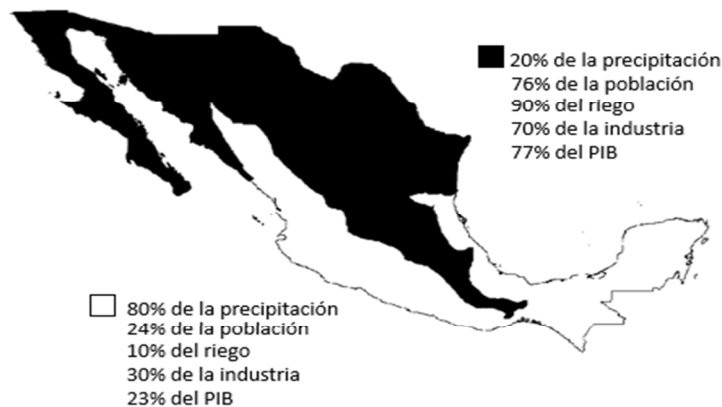


Figura 2.4. Distribución Nacional del Agua (Balance Hidráulico Nacional).

Los usos

Los usos que se le pueden dar al agua son variados y se pueden clasificar en:

- Consumo humano (bebida, cocina y procesamiento de alimentos).
- Limpieza e higiene personal.
- Piscicultura.

- Agricultura.
- Industria.
- Municipales (riego de jardines, lavado de autos, fuentes de ornato, lavado de calles e instalaciones públicas).
- Recreativos (natación, veleo, etc.)
- Transporte de desechos.

2.4 Contaminación del Agua.

La calidad del agua potable ha sido un factor determinante para la salud humana, ya que si se encuentran microorganismos patógenos u otro tipo de contaminantes, su consumo puede generar enfermedades o epidemias ocasionales de enfermedades bacterianas y virales como el cólera la poliomielitis, entre otras. La mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos. Estos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana.

La OMS define la contaminación de agua dulce como *“...Debe considerarse que un agua está polucionada, cuando su composición o su estado están alterados de tal modo que ya no reúnen las condiciones a una u otra o al conjunto de utilizaciones a las que se hubiera destinado en su estado natural...”*.

La OMS ha establecido, también, los límites máximos para la presencia de sustancias nocivas en el agua de consumo humano (Tabla 2.4):

Tabla 2.4. Límites máximos permisibles para sustancias nocivas en agua de consumo humano.

(Fuente: OMS).

Sustancia	Concentración máxima (mg/l)
Sales totales	2000
Cloruros	600
Sulfatos	300
Nitratos	45

Nitritos	No deben estar presentes
Amoniaco	0.5
Mat. Orgánica	3
Calcio	80
Magnesio	50
Arsénico	0.05
Cadmio	0.01
Cianuros	0.05
Plomo	0.1
Mercurio	0.001
Selenio	0.01
Hidrocarburos aromáticos poli cíclicos	0.0002

Podemos encontrar, por ejemplo, en agua de retorno agrícola pesticidas, fertilizantes y sales; el agua de retorno municipal arrastra desechos humanos, farmacéuticos y detergentes; las centrales eléctricas descargan agua a temperaturas elevadas; y la industria contribuye en un amplio rango de contaminantes químicos y residuos orgánicos. La lista de contaminantes presentes en el agua es larga y algunos de los contaminantes orgánicos se describen de manera general a continuación:

Plaguicidas: Se refiere a una a aquellas sustancias químicas que matan a ciertos organismos que los seres humanos consideran indeseables. Los pesticidas pueden entrar en la línea de insecticidas, herbicidas, rodenticidas y fungicidas. Hay tres grupos principales de insecticidas orgánicos sintéticos: los organoclorados, los organofosforados y los carbamatos. El pesticida organoclorado más ampliamente conocido es el DDT, el cual ha sido extensamente usado para control de insectos portadores de enfermedades como la malaria, el tifus y la peste.

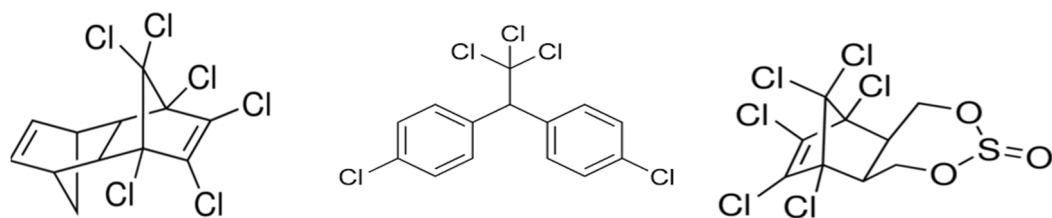


Figura 2.5. Algunos pesticidas organoclorados Aldrin, DDT y Beta Endosulfan.

Contaminantes emergentes: Son todos aquellos que han despertado interés y preocupación debido a que reúnen ciertas características como la medida de su persistencia, su toxicidad relativa e impacto nocivo para los seres vivos, la frecuencia de producción y su concentración, también el impacto que ocasionan y a qué plazo. Los más destacados entre los contaminantes emergentes son los disruptores endócrinos, los polibromodifenil éteres y perfluorocarboxilatos.

Grasas y aceites: Tienen baja densidad y poca solubilidad en agua, debido a esto generan natas que evitan el intercambio gaseoso entre el agua y la atmósfera, disminuyendo la cantidad de oxígeno aumentando el CO₂ repercutiendo en la vida de los sistemas acuáticos, poseen una biodegradabilidad baja o nula.

Compuestos orgánicos: Son moléculas orgánicas que forman parte de una larga lista de contaminantes encontrados en el agua. Se utilizan a menudo como disolventes en numerosos procesos industriales, y varias de éstas moléculas conocidas como presuntas cancerígenas o mutagénicas, al formar parte de los productos fabricados por el hombre y debido a que presentan estructuras moleculares complejas, son difíciles de degradar por los microorganismos, permaneciendo en el agua por largos periodos de tiempo^[111].

Los indicadores de contaminación orgánica en el agua son^[112]:

- Oxígeno disuelto (OD): “El oxígeno es crítico para la supervivencia de plantas y animales acuáticos, una escasez de OD no es únicamente un indicador de contaminación, también es dañino a los peces. Algunas especies acuáticas son más sensibles que otras pero en general se pueden establecer los siguientes parámetros:”

Tabla 2.5. Valores de OD como indicador (La MOTTE Co.)^[113]

Valores de OD [ppm]	Descripción
10 ppm	Agua sin contaminar.
5-6 ppm	Suficiente para la mayoría de las especies.
< 3ppm	Estresante para la mayoría de las especies.
< 2ppm	Fatal para la mayoría de las especies.

- Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅): Es la cantidad en mg de oxígeno por litro de agua necesario para que los microorganismos aerobios descompongan la materia orgánica a 20°C.
- Demanda Química de Oxígeno (DQO): Mide la cantidad en mg de oxígeno por litro de agua necesaria para oxidar todos los componentes orgánicos biodegradables o no, sin la intervención de los seres vivos.

El incremento de la concentración de estos parámetros incide en la disminución del contenido de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua con la consecuente afectación a los ecosistemas acuáticos. Por otro lado, debido al aumento de la DQO se puede notar la presencia de sustancias que provienen de descargas no municipales”.

- Sólidos suspendidos totales (SST) tienen su origen en las aguas residuales y la erosión del suelo. El incremento de los niveles de SST hace que un cuerpo de agua pierda la capacidad de soportar la diversidad de la vida acuática.

2.4.1 Contaminación industrial

La contaminación ambiental ha afectado adversamente en los últimos siglos a la biodiversidad y continua en aumentando globalmente. El efecto más relacionado a ésta es la intrusión de sustancias dañinas, las cuales afectan a los organismos vivos debido a la naturaleza tóxica de varios contaminantes.

La industria juega un papel importante en el proceso del desarrollo económico de los países, mejorando el bienestar económico de los ciudadanos y provee los bienes materiales que estos consumen: El camino por el cual la sociedad se desarrollará en el futuro depende de la distribución del crecimiento que la industria genere.

La industria es la mayor consumidora de recursos naturales y contribuye significativamente de la carga total de contaminación. Basados en las

Estimaciones de la OCDE establecen que alrededor de un tercio del consumo mundial de energía y alrededor del 10 por ciento de la extracción total del agua se da entre sus estados miembros. La contribución relativa del total de la carga de contaminación es evidentemente alto para los contaminantes relacionados a la actividad industrial. Los sectores industriales generan dos tipos de contaminantes: Los contaminantes denominados tradicionales (ej. Sustancias orgánicas, dióxido de azufre, partículas y nutrientes) y los contaminantes recientemente reconocidos (ej. Sustancias tóxicas específicas). Las industrias realizan diversas actividades y como resultado de ellas se ha generado una amplia gama de impactos en los recursos y el medio ambiente.

En consecuencia, la industria tiene responsabilidades ambientales, en términos de tales factores como la localización y diseño de la planta, contaminación ambiental, controles de ruido y vibración, disposición de residuos, aspectos relacionados con la higiene y seguridad industrial.

Podemos encontrar tres tipos principales de contaminantes industriales, sólidos, gases y agua, también existen otros como el ruido y los malos olores.

La siguiente tabla muestra los tipos de contaminantes generados en algunas industrias:

Tabla 2.6. Contaminantes del agua de diferentes industrias (Industrial Pollution, Xianghua)^[114]

Sector Industrial	Contaminantes del agua
Hierro y acero	DBO, DQO, aceite, metales, ácidos, fenoles y cianuros.
Textil y peletera	DBO, sólidos, sulfatos, cromo y colorantes.
Pulpa y papel	DBO, DQO, sólidos y compuestos organoclorados.
Petroquímica y refinerías	DQO, sólidos, amoníaco, aceites, compuestos aromáticos, ácidos.
Química	DQO, sustancias orgánicas, metales pesados, sólidos y cianuros.

El poder distinguir entre todos estos tipos de contaminantes industriales ayuda a evaluar las posibles soluciones a la contaminación industrial, no hay que dejar de lado que en un principio se requiere detectar la fuente puntual que se definen espacial y temporalmente como una fábrica, y las fuentes no puntuales, que son imposibles de localizar o confirmar como emisiones domésticas. Únicamente las fuentes puntuales pueden ser efectivamente reducidas mediante tratamiento. Existen dos aproximaciones mediante las cuales la contaminación puede verse reducida:

1. Reducir el consumo o uso del producto contaminante.
2. El tratamiento de desechos, descargas y disposición del contaminante.

Los gobiernos y consumidores necesitan hacer su parte para exigir a las compañías que hagan su parte por reducir la contaminación. Aunque la prevención de esta puede proporcionar un incentivo financiero para las empresas privadas, la presión de los consumidores es necesaria para desarrollar la conciencia de los problemas con la contaminación. Es importante que los gobiernos implementen regulaciones ambientales que logren reducir los contaminantes generados por la industria.

2.4.2 Contaminación por compuestos orgánicos.

Diferentes tipos de contaminantes orgánicos se han encontrado en los cuerpos de agua. Estos compuestos se caracterizan por tener como base fundamental carbono, y dentro de las estructuras moleculares de algunos de estos compuestos podemos encontrar átomos de azufre (S), fósforo (P), y/o uno o más halógenos, esto es flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I). Este tipo de contaminantes incluyen moléculas alifáticas, aromáticas y poli aromáticas cuyos orígenes pueden ser naturales o bien fruto de las diversas actividades antropogénicas tales como la actividad industrial, descarga de aguas municipales, la agricultura e incluso como subproductos de la desinfección, cabe destacar que algunos de estos contaminantes orgánicos, son causantes de malos olores, tóxicos y algunos son considerados como carcinogénicos. Es de mayor preocupación los contaminantes aromáticos y poli aromáticos, esto es debido a que en la estructura molecular encontramos al anillo aromático el cual da estabilidad a estos compuestos y los hace difícil de degradar con métodos convencionales. En vista de la preocupación mundial que generan dichos compuestos, sobre todo si el agua que los contiene y posterior a su tratamiento o depuración es destinada a consumo o contacto humano surge la necesidad de desarrollar tecnologías innovadoras y eficientes que logren un adecuado tratamiento de estos contaminantes.

Un punto clave para la gestión del tratamiento del agua es precisamente lo concerniente al olor, muchos compuestos que son generados por síntesis en las industrias químicas o bien por el uso de pesticidas y herbicidas en la agricultura generan malos olores, dentro de las moléculas aromáticas que causan malos olores podemos encontrar: Sulfuros, dicitopentadienos y análogos, subproductos de desinfección (fenoles clorados), aldehídos de cadena corta, por mencionar algunos^[115].

2.4.3. Contaminación por compuestos aromáticos sulfurados.

Los compuestos que contienen azufre en su estructura molecular, son los más representativos en cuanto a mal olor se refiere, el olor a “huevo podrido” es característico de estos compuestos y es debido a su bajo umbral olfativo, la

Organización Internacional del Trabajo (OIT) de las Naciones Unidas reporta que los compuestos aromáticos sulfurados pueden causar problemas de salud incluyendo daño al sistema respiratorio aun a bajas concentraciones, y que la exposición a altas concentraciones de compuesto puede ser extremadamente dañino causando pérdida de conciencia y muerte^[116].

Los compuestos aromáticos sulfurados, son una familia de moléculas aromáticas muy utilizadas en la industria, para aplicaciones prácticas, se empleará al tioanisol (Figura 2.6) como molécula modelo de estos contaminantes debido a que tenemos las dos partes que son el anillo aromático y el azufre, el tioanisol presenta un olor desagradable, y muy penetrante, su umbral olfativo es bajo, numéricamente no está definido, pero esto quiere decir que aun que esté presente a bajas concentraciones, su olor será percibido, y en organismos sensibles, este puede causar molestias.

Dentro de la familia de los tioanisoles, existen sus derivados clorados (e. g. 4-clorotioanisol) cuya inadecuada disposición en vertederos y su incineración a bajas temperaturas contribuye significativamente a la contaminación ambiental.

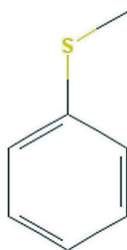
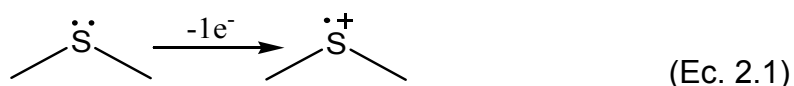


Figura 2.6. Estructura del tioanisol.

El clorotioanisol y sus derivados son los más tóxicos de la familia de los cloro tioanisoles y afectan a organismos sensibles aun a bajas concentraciones entre 0.1 -1.0 µg/L. El tioanisol fue encontrado en las aguas residuales de una industria del giro petroquímico (el nombre de la industria no se reveló debido a confidencialidad) en concentración de 4 µg/L, así mismo se detectó en efluentes provenientes de efluentes de la industria del papel y celulosa, en una concentración de 0.5 µg/L y también en efluentes provenientes de la industria

farmacéutica < 5-130 ng/L ya que éste se emplea para la síntesis de algunos medicamentos. Debido a su aromaticidad, estos compuestos pueden estar presentes en matrices acuosas o de suelo por periodos prolongados de tiempo lo cual conlleva asimismo alteraciones en los ecosistemas^[117].

Los sulfuros orgánicos tiene una función importante en muchos materiales tales como petroquímica, polímeros orgánicos, las macromoléculas biológicas y xenobióticos y no son susceptibles a la oxidación por lo que se han establecido distintas técnicas dependiendo de la especie oxidante a utilizar. Diferentes compuestos aromáticos sulfurados pueden encontrarse en desperdicio de la industria petroquímica como condensados del cracking catalítico así como en la combustión de solventes para la obtención de precursores aromáticos de importancia industrial. La degradación de los sulfuros aromáticos a través de catión radical sulfuro ($S^{\bullet+}$) y la eliminación de la aromaticidad de estos compuestos es un tema de investigación con interés actual, al no ser fácilmente biodegradables. En estas reacciones de oxidación, los oxidantes adecuados pueden remover un electrón de un par libre en el átomo de azufre para producir radicales catiónicos (Ecuación 2.1) que conducen a la formación de un intermediario que se encuentra en gran número de procesos químicos, desde aquellos de importancia industrial hasta aquellos presentes en sistemas biológicos.



Así mismo, la transferencia de electrones desde el sulfuro del anillo aromático a la especie oxidante se ha propuesto en muchas reacciones de oxidación. De igual manera, la formación del catión radical sulfuro han sido confirmados. Después de la formación del catión radical de sulfuro, puede sufrir una desprotonación en un enlace $C\alpha-H$, $C-S$ dando lugar a fragmentación, oxidación, sustitución aromática y en algunos casos, la total mineralización.

Los tratamientos convencionales como los métodos basados en microorganismos son eficientes para tratar aguas residuales contienen moléculas alifáticas sencillas, sin embargo, estos tratamientos son ineficaces para el tratamiento de moléculas aromáticas. Es por esto que se requieren métodos químicos alternativos para resolver el problema de los contaminantes aromáticos.

2.5 Tratamiento industrial del agua.

Al igual que el caso de las aguas residuales urbanas, para el tratamiento de aguas residuales industriales podemos hablar de los mismos procesos generales de tratamiento: Tratamiento primario, secundario y terciario, utilizándose sólo los que sean de aplicación al proceso industrial concreto.

Cada uno de los tratamientos tiene como fin la eliminación de ciertos contaminantes específicos. Por tal razón, para un completo tratamiento de aguas residuales es necesaria la unión de varios procesos en un tren de tratamiento.

Los principales tratamientos para efluentes industriales se enlistan a continuación:

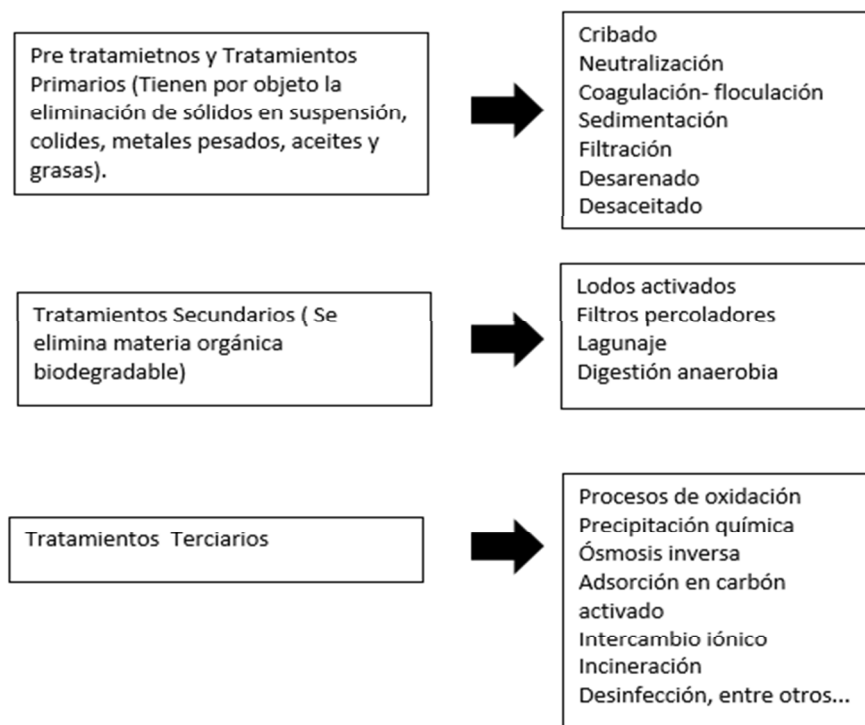


Figura 2.7. Principales tratamientos para efluentes industriales. (Metcalf & Eddy)^[112].

Los tratamientos convencionales como los métodos basados en microorganismos son eficientes para tratar aguas residuales que contienen moléculas alifáticas sencillas, sin embargo, estos tratamientos son ineficaces para el tratamiento de moléculas aromáticas sulfuradas además de generar toxicidad para los microorganismos. Por lo tanto, se requieren métodos químicos alternativos para resolver el problema de este tipo de contaminantes.

2.6 Tratamientos biológicos.

En todo este tipo de procesos, se utilizan las reacciones asociadas a los organismos vivos. Los microorganismos crecen utilizando los contaminantes del agua como fuente de carbono y/o como fuente de energía, convirtiéndolos en nuevos microorganismos (biomasa), dióxido de carbono y otros compuestos inocuos^[118].

Los compuestos aromáticos sulfurados al ser tóxicos, representan un problema para los trenes de tratamiento biológicos, los tratamientos empleados para este caso serían anaerobios, sin embargo, si estos compuestos se encuentran en altas concentraciones pueden afectar a los microorganismos encargados de llevar a cabo este proceso desestabilizando el sistema^[119].

2.7 Tratamientos químicos.

Los procesos químicos son cada vez más empleados en depuración de aguas residuales, cada uno de estos tiene diversos objetivos, a continuación se mencionan los principales procesos químicos:

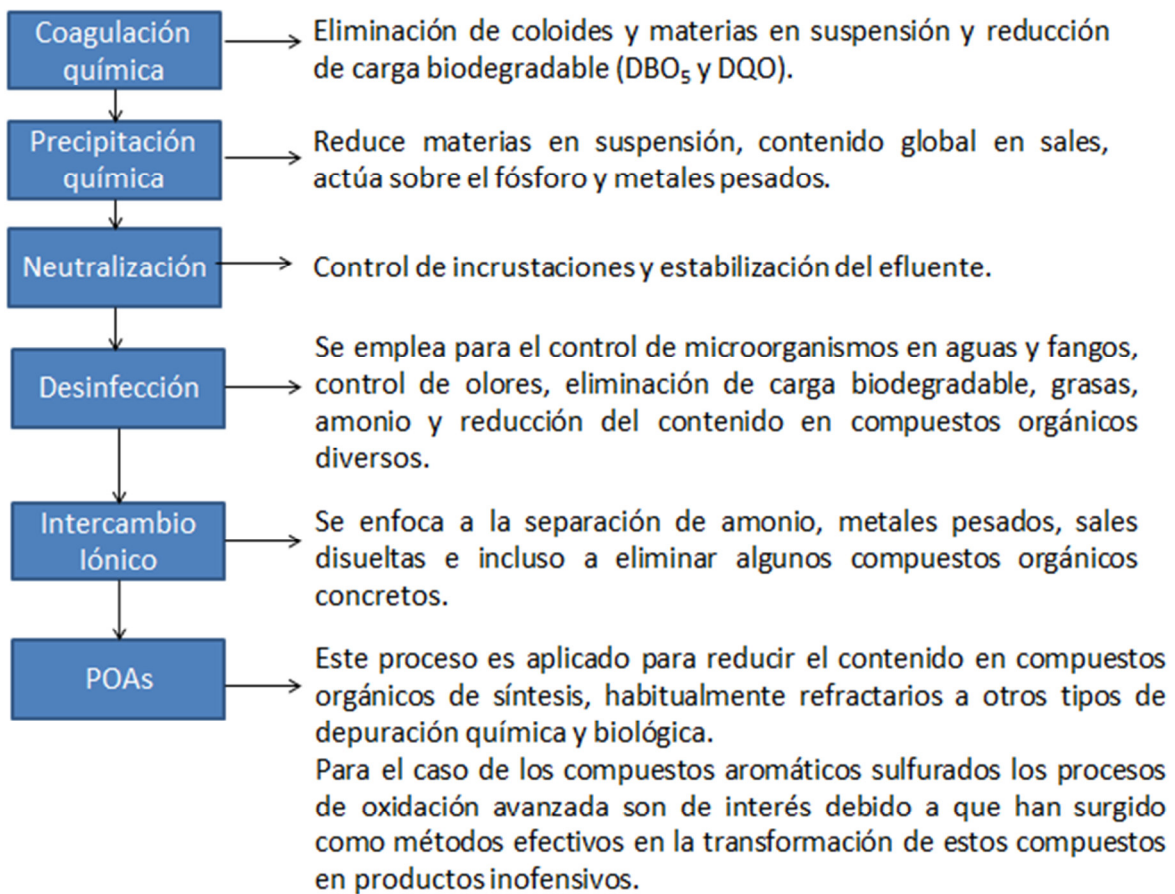


Figura 2.8. Principales tratamientos químicos para aguas residuales.

Tabla 2.7. Diferentes especies oxidantes y su potencial de oxidación (Crittenden John)^[120].

Especie oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor (F)	3.03
Radical hidroxilo (OH•)	2.8
Oxígeno atómico (O ₂)	2.42
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.77
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1.5
Cloro (Cl ₂)	1.36

2.8 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los compuestos orgánicos tales como los compuestos aromáticos sulfurados, son resistentes a los tratamientos biológicos convencionales, por tal motivo es que se consideran los procesos de oxidación avanzada (POAs) como una alternativa para el tratamiento de estos^[121]. Los POAs son considerados tecnologías limpias para tratamiento de aguas contaminadas que se basan en la producción de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), que atacan a los contaminantes orgánicos, la eficiencia de estos, se basa en la generación de estas especies altamente oxidantes. Los radicales hidroxilo, no son especies selectivas lo que hace que degraden los contaminantes indiscriminadamente.

Estos procesos incluyen una serie de tecnologías altamente efectivas para tratamiento de agua y comúnmente implementan radiación ultravioleta (UV), ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno (O_2), entre otros.

Una clasificación los divide en procesos homogéneos o heterogéneos.

Algunos ejemplos de procesos homogéneos son: (i) procesos que emplean O_3 , que incluyen $\text{O}_3 + \text{UV}$, $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$; (ii) oxidación húmeda con peróxido que implementa H_2O_2 como agente oxidante y usualmente opera a temperaturas inferiores a los 373 K; (iii) Los procesos que incluyen reactivos Fenton, como el reactivo Fenton convencional ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$), procesos tipo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$), foto Fenton ($\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$).

Procesos heterogéneos, dentro de estos, los procesos más comúnmente empleados son: (i) catálisis heterogénea; (ii) oxidación catalítica húmeda con peróxido.

De todos los procesos anteriormente mencionados, los más usados y que han demostrado ser efectivos para la degradación de contaminantes aromáticos se muestran en la figura 2.9.

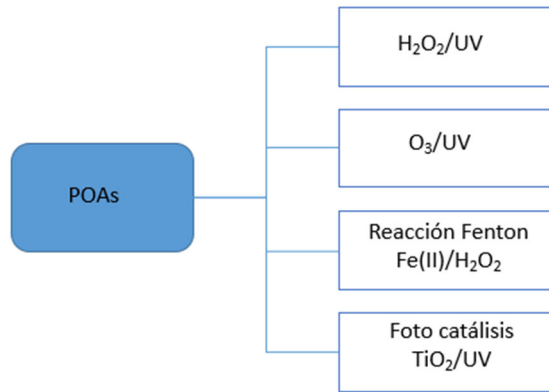


Figura 2.9. Procesos de oxidación avanzada.

Tomando en cuenta los procesos utilizados con mayor frecuencia, las ventajas y desventajas de estos procesos se resumen en la figura 2.10.

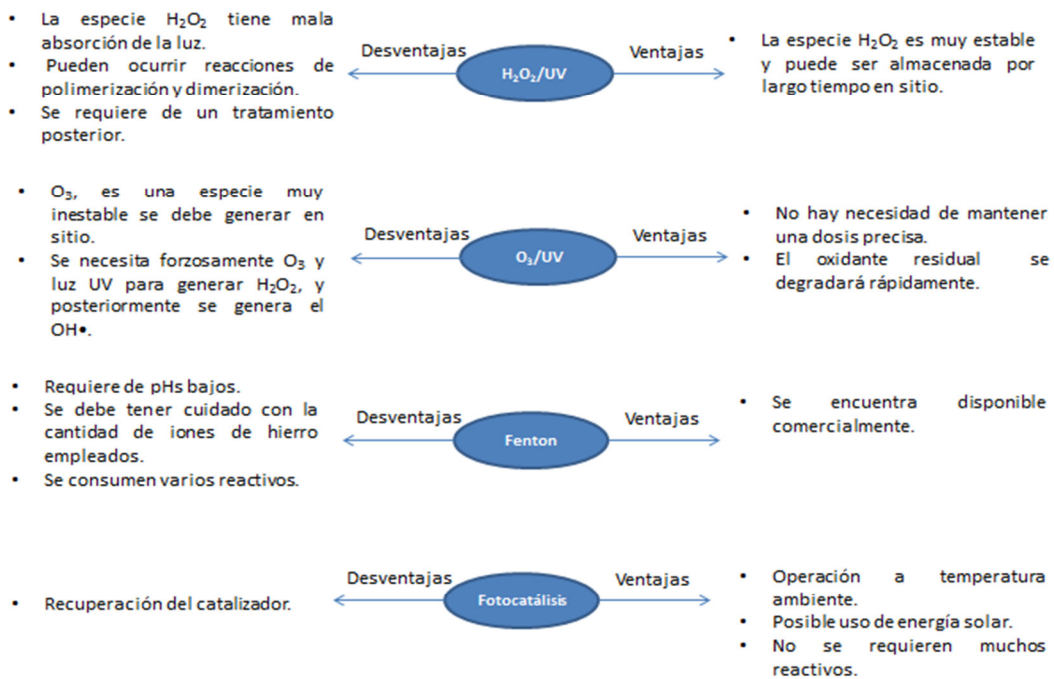


Figura 2.10. Ventajas y desventajas de los POAs ^[120].

Como podemos observar, algunas de las desventajas de los POAs son que en aquellos donde la luz UV es empleada, se traduce un aumento en los costos del proceso debido a utilización de esta fuente de energía.

En el caso del ozono, debido a su inestabilidad, se requieren equipos adicionales en el proceso.

La reacción Fenton, emplea muchos reactivos, además de que hay producción de lodos que requieren de un tratamiento posterior.

Por estas razones, es que los investigadores han centrado su atención en la fotocatalisis, ya que reporta ser efectiva para la degradación de contaminantes y no se requiere de una gran cantidad de reactivos ni existe generación de lodos, además de que se pretende no depender de la luz UV como fuente de energía, sino que, con la adecuada modificación de catalizadores, se puede emplear una energía renovable, como lo es la energía solar para lograr la degradación de contaminantes, además otra ventaja de la fotocatalisis es que llega a ser eficiente a condiciones ambientales. Las desventajas que se señalan para la fotocatalisis es que el debido a su tamaño, el catalizador empleado es de difícil recuperación, por esto es que se requiere realizar una adecuada modificación en los materiales empleados para catalizadores para evitar este tipo de inconvenientes.

2.9 Fotocatalisis.

La fotocatalisis, es un área de investigación que se ha desarrollado rápidamente, y tiene un gran potencial para aplicaciones industriales tales como: Lograr la mineralización de contaminantes aromáticos, desinfección de agua y aire y producción de combustibles renovables. En materia ambiental, este proceso tiene ventajas sobre los otros POAs, que implica la degradación de contaminantes de moléculas complejas a sustancias más simples y no tóxicas. Por tanto, no hay producción de lodos y no se requiere de tratamientos posteriores^[122].

En años recientes la fotocatalisis se ha enfocado en el uso de materiales semiconductores como fotocatalizadores para la remoción de contaminantes orgánicos y especies inorgánicas de sistemas acuosos o sistemas en fase gaseosa para limpieza ambiental, tratamiento para potabilizar el agua y aplicaciones industriales y de salud. Es una herramienta de gran interés y eficiente para degradar contaminantes presentes en el agua, en general los compuestos

más estudiados son los plaguicidas y colorantes, sin embargo, en literatura hay muy poco reportado sobre el uso de este proceso para compuestos aromáticos sulfurados. La fotocatalisis involucra la aceleración de una foto reacción en presencia de un fotocatalizador semiconductor.

Mecanismo general de la fotocatalisis.

La fotocatalisis se basa en el empleo de un fotocatalizador de banda prohibida ancha. Cuando estos materiales son iluminados con fotones cuya energía ($h\nu$) es más alta (o igual) a su banda ancha, un electrón se promueve de la banda de valencia (VB por sus siglas en inglés) a la banda de conducción (CB por sus siglas en inglés) dejando un hueco positivo en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción. Tal como se representa en la siguiente figura:

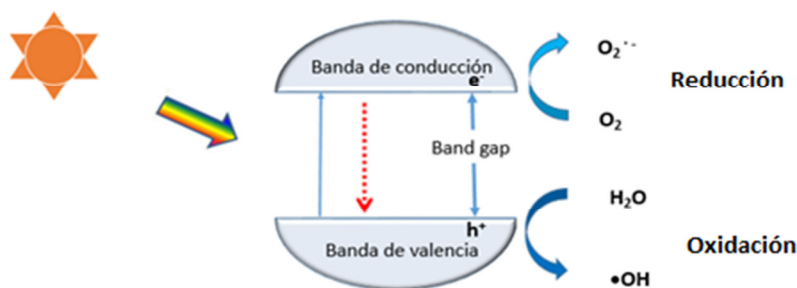
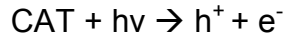


Figura 2.11. Representación general de la fotocatalisis.

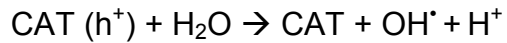
Un catalizador ideal deberá presentar estabilidad tanto química como fotoquímica, debe tener baja o nula toxicidad y preferentemente deberá ser de bajo costo y debe encontrarse fácilmente.

Los primeros pasos de la fotocatalisis son la absorción de la radiación y la foto excitación de los electrones de la banda de valencia, resultando pares electrón-hueco. Posteriormente los electrones (e^-) y los huecos (h^+) se disocian y migran a la superficie del semiconductor. Los huecos generan a las especies reactivas radicales hidroxilo (OH^\bullet) mientras que los electrones reducen el oxígeno disuelto llevando a la formación de radicales superóxido (O_2^\bullet) y posteriormente a radicales hidroxilo, tal como se indica en las siguientes reacciones^[123, 124].

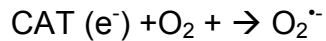
Absorción de los fotones por el catalizador (CAT).



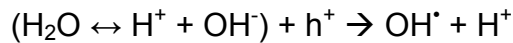
Formación del radical hidroxilo por el hueco.



Producción de radicales superóxido



Neutralización del grupo OH^- a OH^{\cdot} por el hueco:



El catalizador más ampliamente usado y estudiado es el TiO_2 , sin embargo, el ZnO es otro semiconductor que ha llamado mucho la atención para ser empleado en fotocatalisis. Esto es debido a que el ZnO (3.37 eV) tiene una banda prohibida ancha similar a la del TiO_2 (3.2 eV) y por tanto también se espera que el ZnO pueda ser empleado para fotocatalisis y con las adecuadas modificaciones, también se esperaría que fuera activado bajo luz visible.

En la actualidad no hay aplicaciones a gran escala de la fotocatalisis para el tratamiento de los compuestos aromáticos sulfurados específicamente, sin embargo, si hay empresas que han generado sistemas de fotocatalisis para uso comercial, tal es el caso de la empresa Hydroxyl Systems Incorporated, que ha desarrollado un sistema de lecho fluidizado empleando el sistema TiO_2/UV . También la empresa Trojan Technologies también cuenta con un reactor fotocatalítico de TiO_2/UV en donde el catalizador esta adherido a un sustrato^[125].

Se espera que en el futuro se pueda emplear el ZnO por sus características de baja toxicidad, viabilidad económica, y su efecto antibacterial en sustitución del TiO_2 para este tipo de procesos; Así mismo, recientes estudios se han llevado a cabo para encontrar nuevos catalizadores o modificar los catalizadores empleados

comúnmente para lograr la activación de estos con luz visible para evitar el uso de la luz UV y aprovechar la energía solar.

2.9.1 Uso de ZnO como fotocatalizador.

El óxido de zinc (ZnO) exhibe propiedades físicas y químicas únicas tal como su alta estabilidad química, alta foto estabilidad y una amplia gama de absorción de la radiación. El óxido de zinc (ZnO) se clasifica como un semiconductor del grupo II-VI, de banda prohibida ancha (3.37 eV), alta energía de enlace (60 meV). Este material presenta a escala nanométrica una amplia variedad de estructuras que dependen de las condiciones y método de síntesis. Por esta razón el ZnO tiene una gran variedad de aplicaciones que van desde llantas hasta cerámicos, de farmacéutica a químicos y en fotocatálisis^[126]:

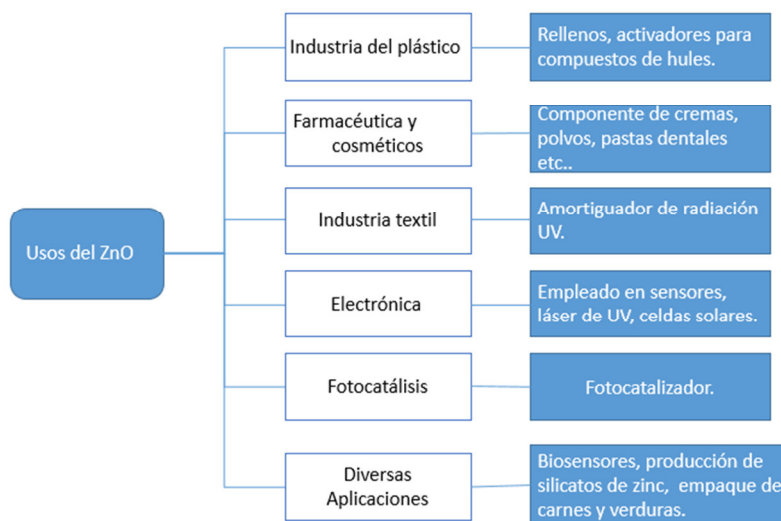


Figura 2.12. Aplicaciones del óxido de zinc (ZnO).

Como se mencionó anteriormente, el foto catalizador más ampliamente utilizado es el TiO_2 ya que reporta una excelente actividad foto catalítica, y alta estabilidad química. La forma cristalina del TiO_2 más estudiada en el campo de la fotocatálisis ha sido la anatasa debido a su estabilidad^[127], sin embargo, en el campo de la fotocatálisis, el ZnO surge como potencial sustituto del TiO_2 , esto es debido a que no es tóxico, es económicamente viable con respecto al TiO_2 , así mismo presenta propiedades antibacteriales^[128, 129]. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO

son: Cloruro de sodio (Rocksalt) (cúbica), blenda de zinc (cúbica) y wurzita (hexagonal).

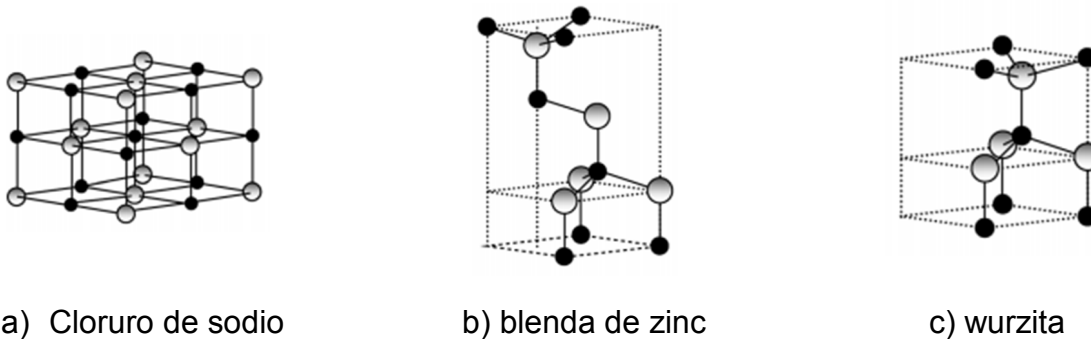


Figura 2.13. Estructuras del ZnO.

De entre todas estas estructuras, la wurzita es la más termodinámicamente estable y presenta actividad fotocatalítica, la estructura de blenda de zinc puede ser estabilizada únicamente mediante crecimiento en sustratos cúbicos y la estructura cristalina de cloruro de sodio (rocksalt) sólo se puede obtener presiones relativamente altas^[130-132]. La energía de banda prohibida del ZnO es cercana a la del TiO₂ (figura 2.13.), y en teoría se puede esperar la misma actividad fotocatalítica.

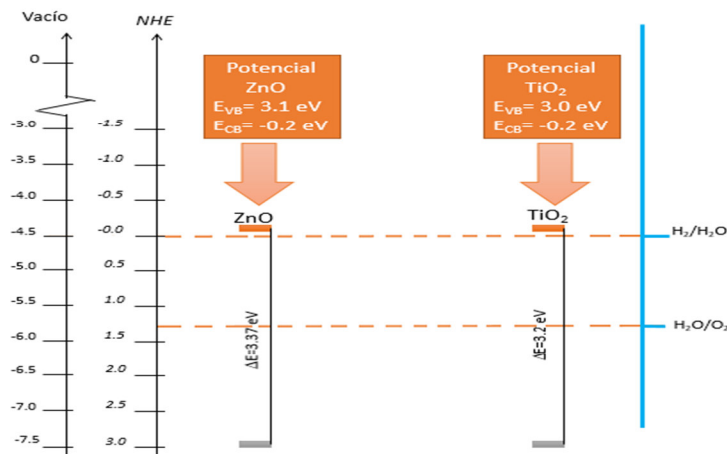


Figura 2.14. Energía de los semiconductores ZnO y TiO₂.

Una de las desventajas del empleo del ZnO como fotocatalizador es que, debido a su banda prohibida 3.37 eV, es necesario el empleo de luz UV, lo cual indica que $\lambda < 380$ nm es necesaria para excitar los electrones y producir $\cdot\text{OH}$, gracias al

empleo de lámparas de luz UV se pueden lograr altos porcentajes de remoción de contaminantes pero este representa un alto coste energético^[133]. Sin embargo, la tendencia actual en ingeniería ambiental para una mayor eficiencia fotocatalítica y otras aplicaciones prácticas, es deseable que el fotocatalizador ZnO prescinda de la luz UV y que pueda llevar a cabo la degradación de contaminantes bajo luz visible^[134].

2.10 Uso de luz visible para catalizadores de ZnO.

Cuando se mencionaron las ventajas de la fotocatálisis, estas incluían la posibilidad de activar los catalizadores bajo luz visible, de manera que se puedan ocupar energías alternativas (como la solar) para hacer el proceso más amigable ambientalmente hablando. El empleo de óxido de zinc como catalizador limita su uso con luz UV (5-7% del total de la luz solar) debido a que posee una banda prohibida ancha (3.37 eV), lo que limita su eficiencia fotocatalítica para aplicaciones prácticas, también presenta una rápida recombinación de electrones y huecos^[135].

Sin embargo, el ZnO nanoestructurado posee un gran número de sitios activos y exhibe una alta reactividad superficial haciendo de este un catalizador eficiente para ser empleado bajo luz visible. La estrategia para lograr que las nanopartículas de ZnO se activen con la luz visible es crear estados adicionales de energía para reducir el valor de la banda prohibida y esto se lograría depositando metales de transición en la superficie de ZnO^[136].

2.10.1 Metales de transición en foto catalizadores de ZnO.

Para lograr que el nano catalizador de ZnO sea activado bajo luz de baja energía $\lambda > 400$ nm (luz visible o solar) se realizó una modificación en la superficie de las nanopartículas de ZnO se depositó un metal de transición. En este caso en particular se emplearon nanopartículas de Au, éstas exhiben una banda visible alrededor de 560 nm, al depositar dichas impurezas metálicas se adicionan estados de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción del catalizador. Debido a la presencia de estos estados, se inhibe la recombinación

del par electrón hueco, y como consecuencia incrementa la eficiencia de la formación de los radicales $\text{OH}\cdot$ ^[137-140].

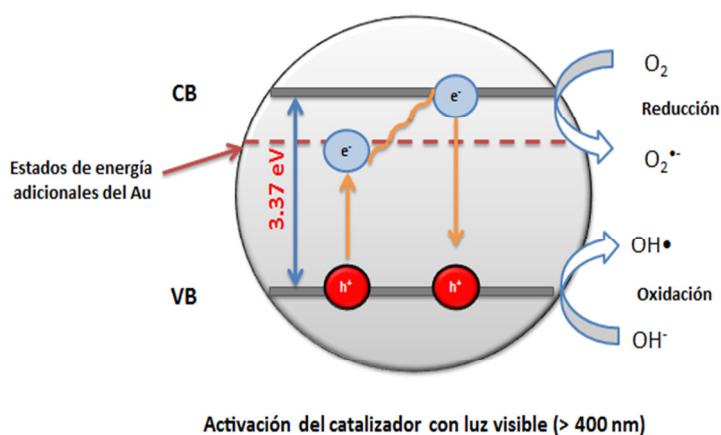


Figura 2.15. Estados de energía adicionales.

2.10.2 Modificación de catalizador de ZnO con magnetita.

La desventaja principal que presenta la fotocatalisis es precisamente la baja eficiencia de recuperación del catalizador empleado debido a que son partículas finas, usualmente para su recuperación se emplean la filtración y la centrifugación pero esto supone procesos adicionales que impactarán en el costo y gasto de energía, también puede resultar en una contaminación secundaria debida a la pérdida de catalizador^[141]. Los portadores magnéticos proveen métodos eficientes y convenientes de separación y para su reutilización, empleando campos magnéticos externos. Por esta razón se plantea la síntesis de un nano catalizador híbrido a base de ZnO que contenga nanopartículas con carácter magnético, en este caso se emplea la magnetita (Fe_3O_4), de esta manera es posible separar al catalizador de la matriz acuosa evitando uso de energía y procesos adicionales. Debido a que el óxido de zinc presenta aglomeración es difícil lograr una estructura tipo núcleo-coraza (core-shell) bien definida, por lo tanto se tiene que encontrar la proporción adecuada entre el componente magnético y el componente foto catalítico^[142].

2.11. Nanociencia y nanotecnología

La nanotecnología ha tenido gran impacto en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, se enfoca en el control de la estructura de la materia en escalas por debajo de los 100 nm ^[143]. En estos tamaños, los materiales tienen comportamientos distintos, y esto hace que se generen diversas aplicaciones.



Figura 2.16. Escala de la nanotecnología.

La nanotecnología no pretende únicamente llegar a una miniaturización, sino ir más allá, sobre todo porque las nuevas tecnologías requieren nuevos materiales que tengan propiedades físicas, químicas y mecánicas superiores y se pueden clasificar conforme a la dimensionalidad del componente nanoestructurado del material. Se dice que una nanoestructura tiene dimensión uno o 1D, si por ejemplo, tuviese una longitud mayor a 100 nm únicamente en una dirección, de acuerdo a esta definición, las nanopartículas que tienen dimensión cero o 0D no tienen dimensiones mayor a 100 nm. Una nanofibra o un nanoalambres serían clasificados como 1D, y una nanopelícula delgada es considerada una nanoestructura 2D. En resumen, los nanomateriales 0D incluyen esferas o clusters consideradas partículas puntuales, nanomateriales 1D incluyen nanofibras, nanoalambres, nanotubos, etc...los nanomateriales 3D consisten en granos equiaxiales de tamaño nanométrico, esto se visualiza en la figura:



Figura 2.17. Dimensiones en nanotecnología.

Los materiales que se encuentran dentro de la escala nanométrica, exhiben diferentes propiedades químicas, físicas y mecánicas únicas comparadas con los materiales en bruto (bulk). Por ejemplo el oro bajo condiciones ordinarias, es un metal amarillo e inerte capaz de conducir electricidad, una hojuela de oro de un centímetro de longitud puede tomarse y romperse en docenas de piezas iguales, estas piezas aun conservaran el color amarillo oro, sin embargo, cuando esas piezas se rompen un millón de veces hasta que queden de solo unos nanómetros de ancho, casi todas sus características cambian, el oro en tamaño nanométrico ya no posee el brillo amarillo metálico. La luz reflejada de las nanopartículas de oro varía en color dependiendo de sus dimensiones. Las partículas que tienen aproximadamente 50 nm en diámetro muestran un color azul o púrpura, a 25 nm de radio son rojas y a 1 nm son naranjas^[144]. Este es solo un pequeño ejemplo de como las propiedades de los materiales cambian al reducir el tamaño, actualmente existen muchas áreas donde estos materiales son aplicados (figura 2.18). En cuestión ambiental, también existen aplicaciones para la nanotecnología, usualmente estas aplicaciones caen dentro de alguna de estas tres categorías: (i) productos benignos y/o sustentables (química verde o prevención de la contaminación), (ii) remediación de materiales contaminados con sustancias tóxicas y (iii) sensores. Estas tres categorías usualmente están dadas en términos de sustancias químicas pero es importante mencionar que también aplica a

agentes microbianos y materiales biológicos, en particular la nanotecnología juega un papel importante en los esfuerzos actuales para generar mejores métodos de detección y descontaminación. Dentro de las aplicaciones ambientales se busca generar menos contaminación durante la manufactura de materiales, por ejemplo el empleo de nanoclusters de plata en la reducción de los sub productos generados en el proceso de la manufactura de óxido de propileno, producción de celdas solares que generen electricidad, limpieza de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, remoción de compuestos orgánicos volátiles del aire, etc [145-147].

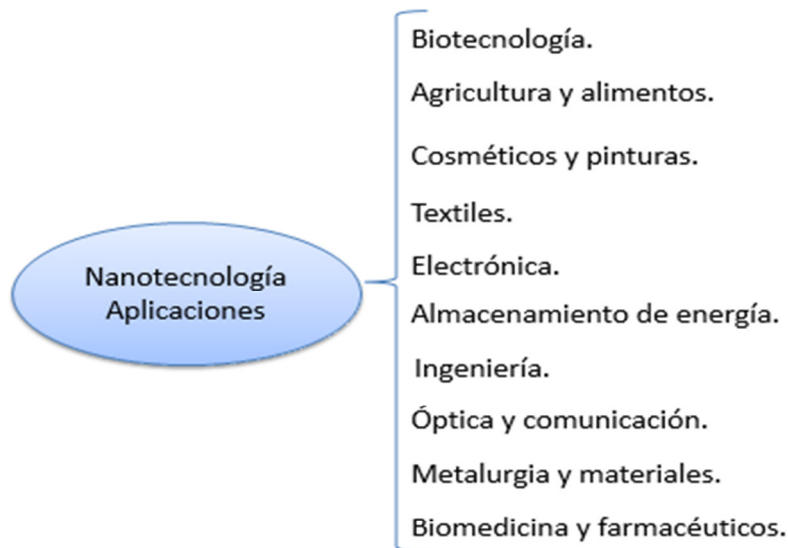


Figura 2.18. Aplicaciones de la nanotecnología.

3.0 Justificación de la propuesta de investigación

El tioanisol es un compuesto aromático sulfurado que presenta un olor desagradable, es resistente a la biodegradación y se ha encontrado a bajas concentraciones en efluentes industriales. Para poder lograr la degradación del tioanisol, es necesario el empleo de procesos de oxidación avanzada tal como la fotocatalisis. Como se mencionó anteriormente, la fotocatalisis emplea luz UV, para activar el catalizador, pero en la actualidad, se busca el uso de energías renovables (como la solar). Recientemente, se han hecho estudios sobre la degradación del tioanisol bajo luz visible, estos trabajos de investigación, se encuentran enlistados a continuación:

Tabla 3.1. Revisión bibliográfica de proyectos que incluyen degradación de tioanisol bajo luz visible.

Artículo	Año	Autores	Resumen
Visible-light-driven selective oxidation of benzyl alcohol and thioanisole by molecular ruthenium catalyst modified hematite.	2016	Lichen Bai, Fei Li, Yong Wang, Hua Li, Xiaojuan Jiang y Licheng Sun	Se emplea un catalizador de Rutenio con hematita para lograr la oxidación de tioanisol, bajo luz visible, se logra un buen porcentaje de oxidación.
Tertiary amine mediated aerobic oxidation of sulfides into sulfoxides by visible-light photoredox catalysis on TiO ₂ .	2015	Xianjun Lang , Wei Hao , Wan Ru Leow , Shuzhou Li	Plantean la oxidación del tioanisol y otros sulfuros orgánicos bajo luz visible empleando TiO ₂ y O ₂ .
A nanotree-like CdS/ZnO nanocomposite with spatially branched hierarchical structure for photocatalytic fine-chemical synthesis.	2014	Siqi Liu, Min-Quan Yang, Zi-Rong Tang y Yi-Jun Xu	Plantean la oxidación del tioanisol bajo luz solar artificial empleando en nanocomposito Cds/ZnO.
BODIPY photocatalyzed oxidation of thioanisole under visible light.	2011	Wenliang Li, Zhigang Xiea, Xiabin Jinga	Se utilizan colorantes orgánicos (BODIPY) para lograr la oxidación de tioanisol bajo luz visible.

Algunos de los trabajos encontrados sobre este tema, tratan de la oxidación de tioanisol bajo luz visible, sin embargo, se observa que dos de estos emplean catalizadores de CdS/ZnO y complejos de rutenio con, siendo que el cadmio es tóxico y cancerígeno; Así mismo en los complejos de rutenio, el rutenio tiene cierta toxicidad y en este caso se debe asegurar que los ligantes encapsulen al rutenio para evitar descomposición térmica y fotoquímica ; En el caso del TiO₂ y O₂ aunque el TiO₂ no es tóxico en este proceso se emplea oxígeno, el cual debe manejarse con cuidado y genera costos adicionales, y en el caso de los colorantes BODIPY, su estructura es aromática, lo cual requeriría de un tratamiento posterior para su eliminación. En el caso del uso de aminas terciarias, la separación de los productos puede resultar difícil, además de que la poca estabilidad de las aminas terciarias en estas reacciones.

Por estas razones, es necesario desarrollar un nuevo tipo de catalizador basado en composites de nano materiales de ZnO y sus derivados para ser aplicados bajo luz solar y formar de manera eficiente radicales •OH así como para minimizar los reactivos y energía utilizada. Las nanopartículas de ZnO, han atraído gran interés debido a sus propiedades químicas y físicas únicas^[148-151]. En particular, se ha demostrado que el ZnO puede tener un mejor rendimiento foto catalítico para la degradación de contaminantes en comparación con el TiO₂, que actualmente es el foto catalizador más estudiado. El ZnO también es biocompatible y no tóxico para aplicaciones medioambientales.

La eficacia fotocatalítica de los fotocatalizadores de ZnO aún no es lo suficientemente alta para aplicación práctica debido a la recombinación rápida de pares electrón-hueco. Recientes investigaciones revelaron que la modificación con metales nobles, como Ag y Au es una manera eficaz para inhibir la recombinación de los portadores de carga y para mejorar el rendimiento fotocatalítico de los fotocatalizadores de ZnO en la degradación de contaminantes orgánicos tóxicos. Los electrones fotoinducidos en la banda de conducción de ZnO pueden ser transferidos a las superficies metálicas, que actúan como receptores de electrones y tienen como consecuencia la producción de los radicales hidroxilo, que son una

de las principales especies oxidantes^[152]. Además, con la adición de nanopartículas de Fe_3O_4 para obtener el nano catalizador híbrido $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se buscará la separación del catalizador del medio. Se sabe que el nano catalizador ZnO tiene una buena eficiencia de degradación bajo luz UV, pero hay poca literatura sobre la degradación de compuestos aromáticos sulfurados bajo luz visible, se espera que con la adición de nanopartículas de Au tanto al ZnO como al material híbrido $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se logre reducir la velocidad de recombinación del par electrón-hueco, así como la reducción de la banda prohibida para que, de esta manera, se puedan activar los catalizadores empleando luz visible. El presente trabajo está enfocado en aplicar estos nano catalizadores para degradar tioanisol el cual se emplea como modelo para los contaminantes aromáticos sulfurados. Se analizó la influencia del depósito de nanopartículas de Au en los catalizadores empleando luz UV y visible, se hicieron comparaciones de la eficiencia de degradación de los diferentes catalizadores con base de ZnO , se estudió la cinética y los productos de reacción formados.

3.1 Objetivo general

- Sintetizar, obtener y aplicar el nano catalizador híbrido $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ para lograr la degradación del tioanisol (molécula modelo de contaminante aromático sulfurado) en presencia de luz visible.

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar el nano catalizador híbrido $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ para la foto oxidación del tioanisol en presencia de luz visible.
- Realizar la caracterización de los nanos materiales sintetizados mediante el empleo de métodos analíticos tales como XRD, TEM, Microscopía Confocal (fluorescencia) y absorción UV-Vis.
- Estudiar de la foto oxidación del tioanisol bajo luz visible mediante $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ y comparar la foto eficiencia con el nano material,

ZnO/Au para verificar si se logra la degradación del tioanisol bajo estas condiciones.

- Analizar los productos formados de la oxidación del tioanisol empleando el nanocatalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au en presencia de luz visible.
- Evaluar el desempeño de los catalizadores ZnO y ZnO/Fe₃O₄/Au irradiados bajo luz UV o visible respectivamente, bajo una condición optimizada.

3.3 Hipótesis

Es posible realizar la modificación del ZnO/Fe₃O₄, mediante la adición de nanopartículas de oro, para obtener un fotocatalizador (ZnO/Fe₃O₄/Au) capaz de utilizar luz visible, comprobando esta modificación mediante Microscopía Confocal (fluorescencia) y absorción UV-Vis y utilizarlo para oxidar contaminantes aromáticos sulfurados, como el tioanisol. Y a su vez se espera recuperar el catalizador a través de la propiedad magnética de la magnetita (Fe₃O₄) para ser reutilizado.

3.4 Alcances

- El nano catalizador ZnO/Fe₃O₄/Au será sintetizado para degradar tioanisol bajo luz visible, y posteriormente, esta técnica será considerada como una alternativa para degradar contaminantes aromáticos sulfurados en efluentes industriales.
- La adición de magnetita (Fe₃O₄), podría favorecer la recuperación de este catalizador para ser reutilizado en degradación de contaminantes aromáticos sulfurados mediante fotocatalisis.

4.0. Metodología experimental

La metodología utilizada en el presente trabajo se muestra en el diagrama, ésta fue diseñada para cumplir con los objetivos planteados.

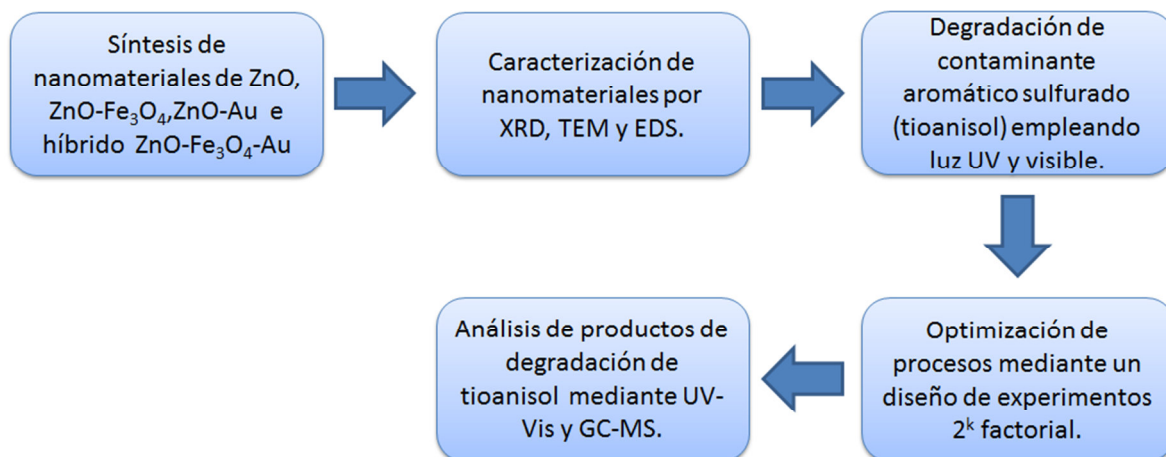
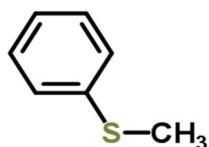


Diagrama de la metodología experimental de este trabajo.

Sobre la metodología, en un principio se revisaron diversas rutas de síntesis para los nano materiales de ZnO, de todas ellas se eligieron, la síntesis solvotermal y la síntesis por precipitación simple, que se describirán más adelante. Posteriormente, se realizó la caracterización de estos materiales mediante las técnicas analíticas XRD por el método de polvos, TEM y EDS. Una vez caracterizados se plantearon las condiciones para la oxidación del compuesto aromático sulfurado (tioanisol), se realizó la degradación de tioanisol bajo luz UV y visible, los cambios de la absorbancia, fueron monitoreados mediante la técnica de UV-Vis. Es de interés conocer los productos de reacción obtenidos de la degradación bajo luz visible empleando los nano catalizadores ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au, para poder determinar si la degradación bajo luz visible se logra y también para conocer qué tipo de productos de reacción se obtienen.

4.1 Materiales y reactivos:

A lo largo de la experimentación, se utilizaron diferentes materiales y reactivos. Para la preparación de catalizadores de ZnO se emplearon, acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloruros de hierro (FeCl_3 y FeCl_2), los cuales fueron adquiridos de Sigma Aldrich, los solventes etanol y etilenglicol fueron obtenidos de J.T. Baker y Sigma Aldrich. En los estudios de degradación de contaminante, se empleó tioanisol $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$ (Sigma Aldrich).



Tioanisol

4.2 Técnicas analíticas empleadas:

Difracción de rayos-X (XRD): Para la difracción de rayos-X por el método de polvos, se utilizó un difractómetro Rigaku RU300 (radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$). El tamaño promedio de grano se calculó según la fórmula de Scherrer^[153].

Espectrofotometría de UV-Vis: Este análisis se realizó para obtener estudios cinéticos de la degradación del tioanisol, útil, y para la determinación del rango de absorción de los diferentes catalizadores empleados, se utilizó un equipo Perkin Elmer Lambda 2.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM): Por medio de TEM, se determinó la morfología y el tamaño de los catalizadores, Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010 con una potencia de aceleración de 200.0 kV equipado con detector de EDS para la determinación del contenido elemental.

Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).

GC-MS se utilizó para el análisis de la oxidación del tioanisol. GC con una columna capilar (30 m, 0.25 mm, I.D.), conteniendo una película de 0.5 μm de RTX-5MS (50% Fenil, 95% Metil lauril siloxano). Para la columna, la temperatura de horno fue programada a 100°C por un minuto, después, incrementaron 160°C por 30 minutos, posteriormente, 15°C por minuto a 210°C, finalmente la temperatura alcanza 270°C a 3.5 °C por minuto; Para la inyección de muestras (0.5 μL) con 150 s de tiempo de espera 7 min para evitar el pico del solvente en GC. La velocidad de flujo de helio en la columna fue de 1.0 mL.

Microscopía Confocal.

Esta técnica se empleó para ver cómo se modificó la fluorescencia al agregar a los catalizadores nanopartículas de Au. Este análisis se llevó a cabo en un microscopio Olympus FV1000, espectro de emisión de 400-700nm, objetivos: 4X, 10X, 20X, 40X inmersión, 60X inmersión y 100X inmersión, zoom digital de 1-50 y software para procesar imágenes FV10-ASW Ver. 01.07c e.

4.2.1 Descripción de las técnicas

Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción ocurre cuando la luz es dispersada por un arreglo periódico, produciendo interferencias constructivas en ángulos específicos. Los átomos en un cristal tienen arreglos periódicos, en consecuencia, difractan la luz. La longitud de onda de los rayos-X es similar a la distancia entre los átomos, la técnica de difracción de rayos-X por el método de polvos usa este principio para elucidar la naturaleza cristalina de los materiales, la muestra es pulverizada antes del análisis para lograr obtener conos de difracción uniformes y líneas continuas. La dispersión de rayos-X de los átomos produce los patrones de difracción que contiene información acerca del arreglo atómico en el cristal.

El difractómetro de rayos-X

El difractómetro de rayos-X es un instrumento que se utiliza para poder llevar a cabo estudios estructurales de muestras de polvos y registrar la información de las reflexiones obtenidas en un dispositivo electrónico. Normalmente posee una geometría Bragg-Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta=3^{\circ}-110^{\circ}$) con el haz incidente de rayos-X.

Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ , este movimiento $\theta-2\theta$ es el que hace que el difractómetro se denomine “difractómetro de dos círculos”, como se muestra en la siguiente figura:



Figura 4.1. Difractómetro de rayos-X (USAI).

Ley de Bragg

Los rayos-X que son reflejados de la superficie de una sustancia viajan menores distancias que los rayos que se reflejan de un plano de átomos dentro de un cristal. Los rayos-X que penetran, viajan hacia las capas internas del cristal, son reflejados y viajan de regreso sobre la misma distancia antes de llegar a la superficie. La distancia recorrida depende de la separación de las capas y en ángulo en el que los rayos-X entren en el material. Para que esta onda este en fase con la onda reflejada de la superficie, necesita viajar un número entero de longitudes de onda mientras se encuentre dentro del material, a esto se le conoce como ley de Bragg.

Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen}(\theta)$$

Donde:

λ Es la longitud de onda de los rayos

θ Es el ángulo entre los rayos incidentes y la superficie del cristal

d Es el espacio entre las capas de los átomos

y la interferencia constructiva ocurre cuando n es un número entero

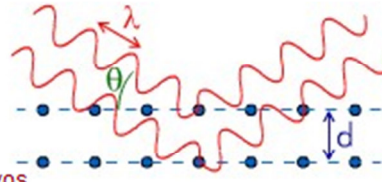


Figura 4.2. Ley de Bragg

Cuando n es un número entero las ondas reflejadas de las diferentes capas están perfectamente en fase entre sí y producen un punto brillante en la superficie de una película fotográfica. De lo contrario las ondas que no estén en fase no se apreciarán^[154].

Espectroscopía de UV-Vis

La luz visible se encuentra en el rango de longitud de onda entre 400-700 nm. Cuando la luz es absorbida por un material, los electrones de valencia son promovidos de su estado basal a uno de mayor energía o estado excitado.

La energía de la luz visible depende de su frecuencia, y es aproximadamente equivalente a 170 kJ mol^{-1} para luz roja y de 300 kJ mol^{-1} para luz azul. La promoción de electrones a diferentes niveles de energía no se restringe a la radiación electromagnética en la parte visible del espectro; también puede ocurrir en la región ultra violeta. La espectroscopia UV-Vis (figura 4.3) se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. La técnica supone que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia. La proporcionalidad entre intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito (especie absorbente) viene definida por la ley de Lambert-Beer.

Ley de Lambert-Beer

De acuerdo con esta ley, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración de especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación en el medio absorbente y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde:

I_0 Representa la intensidad de la luz incidente.

I La intensidad de la luz que atraviesa la celda.

a Constante de proporcionalidad llamada absortividad.

b Longitud de la trayectoria de la radiación.

c Concentración de la especie absorbente.

Cuando la concentración se expresa en la ecuación anterior en moles por litro y b en centímetros, la constante de proporcionalidad se denomina absortividad molar y se expresa con el símbolo ϵ . Por lo tanto:

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Donde ϵ tiene unidades de litros por mol centímetro ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)^[155].



Figura 4.3. Espectrofotómetro de UV-Vis.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El primer microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado entre 1931 y 1933 por Max Knoll (1897-1969) y Ernst Ruska (1906-1988). El primer microscopio electrónico de transmisión comercial lo construyó Siemens en 1939.

Con el TEM el material bajo estudio debe tener un espesor muy delgado (≤ 0.1) y sobre él se hace incidir un haz de electrones con energías entre 20 y 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen otros fenómenos como por ejemplo rayos-X característicos. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra a analizar y la emisión de rayos-X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS)

Es una técnica analítica empleada para análisis elemental de una muestra, ésta se basa en la interacción de una fuente de excitación rayos-X y una muestra, esta técnica parte del principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única permitiendo un conjunto de picos específico en su espectro de emisión de rayos-X. Para estimular la emisión característica de rayos-X de una muestra un haz de alta energía de partículas con carga como electrones o protones, o un haz de rayos-X, se enfoca a la muestra de estudio. En reposo un átomo dentro de la muestra contiene electrones en estado basal, en niveles discretos de energía o capas de electrones ligadas al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón de la capa interna, expulsándolo del orbital creando un hueco. Un electrón de la capa externa de mayor energía llena el hueco y la diferencia de energía de entre la capa de alta y baja energía puede liberar rayos-X. El número y la energía de los rayos-X que se emiten de la muestra se pueden medir en un espectrómetro de energía dispersa. Como se mencionó la energía de los rayos-X es característica de la diferencia de energías entre dos capas de

electrones y de la estructura atómica del elemento emisor, el EDS permite la medición de la composición elemental de la muestra ^[156].



Figura 4.4. Microscopio electrónico de transmisión (USA).

Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)

La cromatografía de gases es empleada para separar compuestos volátiles en una muestra. Los compuestos separados pueden ser identificados y cuantificados. Se distinguen tres pasos en cromatografía de gases-masas para conseguir la identificación de los diferentes compuestos:

Inyección: Dependiendo de la muestra (sólida, líquida o gaseosa), los compuestos de una mezcla se deben volatilizar o extraer de la matriz mediante inyección.

Tabla 4.1. Técnicas de inyección (Philips).

Técnicas de Inyección	Empleada en:
Split	Muestras altamente concentradas (líquido/gas). Se requieren pequeñas cantidades de muestra
Split less	Análisis de trazas (líquido/gas)
Desorción térmica	Análisis de trazas (gas) y muestras sólidas. Desorción de compuestos volátiles en matrices sólidas.
Headspace	Compuestos volátiles en matrices complejas. Colectar vapores sobre muestras «sucias».
Mico extracción en fase sólida	Compuestos volátiles en matrices complejas.

Separación: Después de la inyección, la separación se logra en la columna capilar, la cual está cubierta con fase estacionaria que puede ser sólida o líquida. Un gas inerte, también llamado fase móvil fluye a través de la columna. Dependiendo del equilibrio que hay entre la fase móvil y la fase estacionaria, los compuestos viajan a diferentes velocidades a través de la columna. La mezcla se separa, y como resultado los compuestos llegan al detector de manera individual con diferente tiempo de retención, mediante la elección de la columna que puede separar por punto de ebullición, polaridad, tamaño o estereoquímica, una amplia gama de compuestos pueden ser separados.

Detección: Existen varios detectores que pueden ser empleados, para la detección de los compuestos separados. El espectrómetro de masas combina alta sensibilidad con la propiedad única de ser capaz de determinar la composición molecular.

Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas es una técnica para el estudio de las masas de los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas.

El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas:

- Ionización de la muestra.
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
- Dispersión de los iones según su masa/carga.
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica^[157].



Figura 4.5. Cromatógrafo de gases acoplado a masas (USAI).

Microscopia confocal

En la microscopia confocal (figura 4.6) se emplea un sistema láser que aplica el haz de luz en forma de barrido, en una pequeña parte del espécimen. El láser aplicado a una longitud de onda determinada en la muestra, hace que moléculas excitadas de la misma, emitan fluorescencia a una longitud de onda mayor a la aplicada. La fluorescencia en una muestra puede ser debida a moléculas que se encuentran de forma natural o puede ser producida por moléculas aplicadas artificialmente a la muestra llamadas fluorocromos^[158].



Figura 4.6. Microscopio confocal (USAI).

4.3. Síntesis de nano materiales

Se sintetizaron los catalizadores de ZnO, ZnO/Fe₃O₄, ZnO/Au e híbrido ZnO/Fe₃O₄, ZnO/Fe₃O₄/Au mediante las técnicas que se describen a continuación:

Preparación de nano partículas de ZnO.

La preparación del catalizador de ZnO nano estructurado, se llevó a cabo de acuerdo a la bibliografía^[159] por medio de la técnica solvotermal.

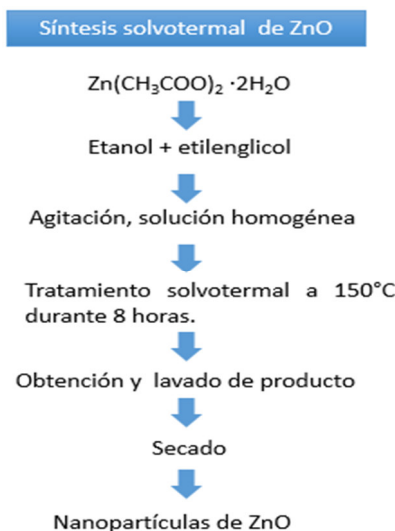


Figura 4.7. Diagrama de la síntesis para la obtención de nanopartículas de ZnO.

Para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de ZnO, se emplearon 3mmol de acetato de zinc di hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el cual fue disuelto en una mezcla de etanol y etilenglicol (60:40). Esta mezcla se mantuvo en agitación por 20 min; Posteriormente se transfirió a un vaso de teflón, el cual, se colocó dentro de un reactor y se introdujo a una mufla, se llevó a 150 °C por 8 h. El producto obtenido (0.237 g) se recolectó y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol para secarlo posteriormente a 80°C por 3 h.

Preparación de nanopartículas de Fe_3O_4 .

Las nanopartículas de Fe_3O_4 se sintetizaron conforme lo reportado en la literatura^[160] empleando la técnica de precipitación simple.

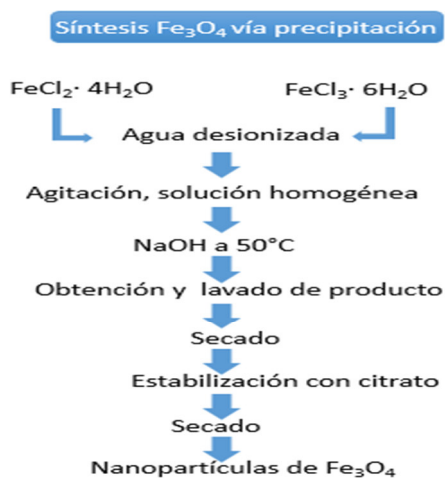


Figura 4. 8. Diagrama de la síntesis para la obtención de nanopartículas de Fe_3O_4 vía precipitación.

En 25 ml de agua desionizada se disolvieron 198.81 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 270.3 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, posteriormente, se preparó una solución de hidróxido de sodio NaOH con una concentración de 1.5 M, la solución que contiene los iones de hierro se agregaron poco a poco a la solución de NaOH, se observó un precipitado negro, el producto se recolectó y se lavó tres veces con agua desionizada y etanol, el material resultante se secó a 50°C por 24 h.

Modificación y estabilización de las nanopartículas de Fe_3O_4 con grupo citrato.

Se utilizó citrato de sodio para estabilizar la magnetita; La presencia de citrato hace que las partículas tengan mayor dispersión en agua, también estabiliza la superficie y proporciona sitios para promover modificaciones en esta.

El Fe_3O_4 obtenido (0.502 g), se dispersó en una solución de citrato de sodio con una concentración de 0.5 M mediante sonicación durante 30 minutos, la dispersión resultante se agitó magnéticamente por 8h a 80°C , el precipitado magnético se recolectó y se lavó 3 veces con agua desionizada, el producto resultante se secó a 50°C por 24 h.

Preparación de nanopartículas híbridas $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

A continuación se muestra la figura 4.9 sobre la preparación de nanopartículas de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

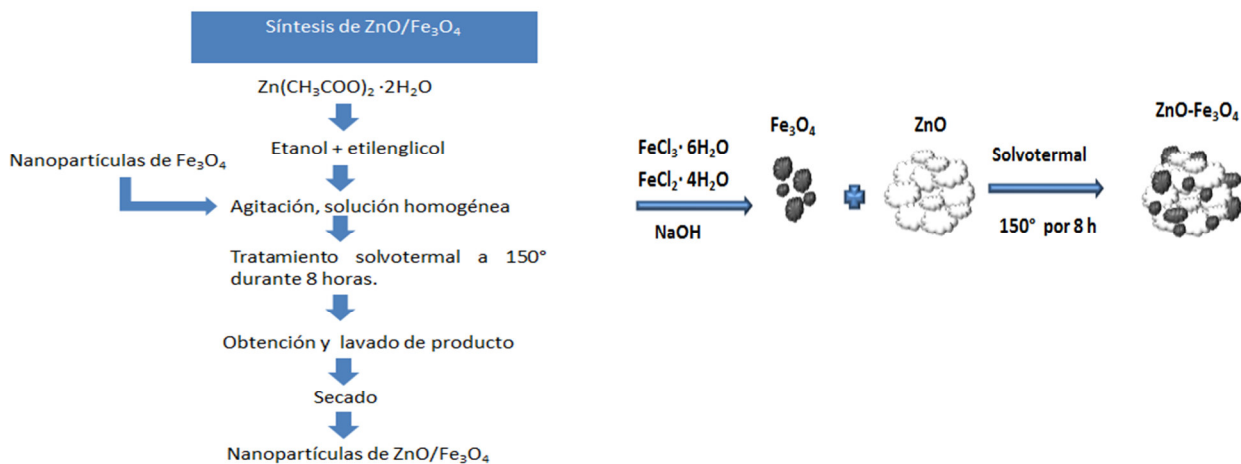


Figura 4.9. Diagrama de la síntesis para la obtención de nanopartículas de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Primero se realizó la síntesis de nanopartículas de ZnO tal como se mencionó anteriormente, cuando se llegó al punto de tener la solución homogénea de $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ en etanol y etilenglicol se añadieron 0.0326 g de nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas por el método de precipitación, posteriormente la mezcla de acetato de zinc y nanopartículas de magnetita se agregó dentro de un reactor, se llevó a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 h. El producto se enfrió, se recolectó y se secó a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h.

Preparación de nanopartículas $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$.

La ruta a seguir para la preparación de las nanopartículas híbridas se muestra en la figura 4.10:

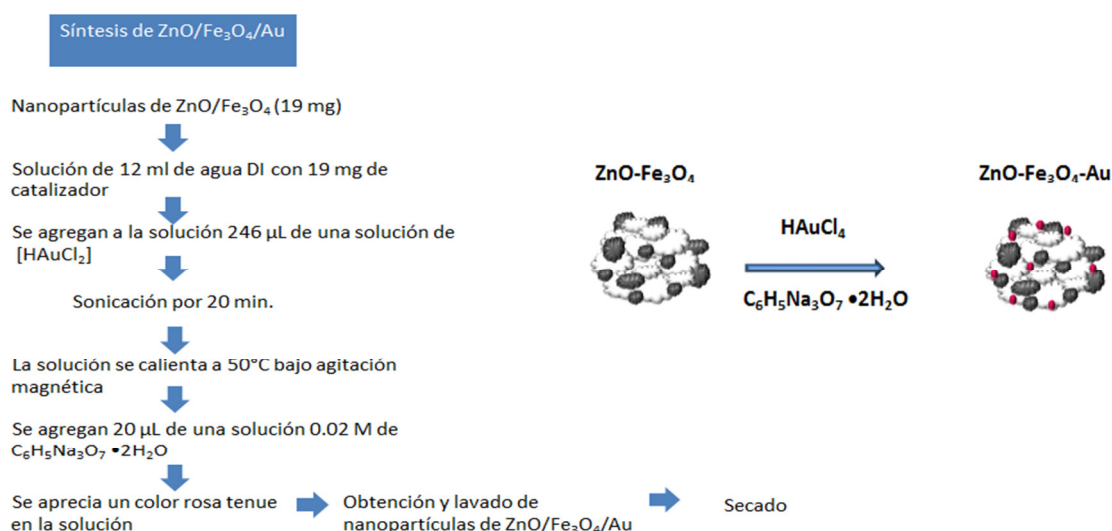


Figura 4.10. Diagrama de la síntesis para la obtención de nanopartículas de $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$.

Se tomó una determinada cantidad (19 mg) de las nano partículas $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ obtenidas anteriormente y se colocaron en una solución de agua desionizada (12 ml) con 246 μl de $[\text{HAuCl}_4]$ (el color de esta solución fue amarillo claro), esta solución se calentó a $50\text{ }^\circ\text{C}$, una vez que alcanzó esta temperatura se fue agregando poco una solución de citrato de sodio 0.02 M hasta que se observó un

cambio de color de amarillo claro a rosa tenue, posteriormente las nano partículas fueron recolectadas, y secadas a 50°C por 24 h.

De manera similar, ocurrió con las nanopartículas de ZnO/Au, el procedimiento empleó las mismas condiciones descritas anteriormente sólo que en este caso al inicio se toman 19 mg del catalizador ZnO.

5.0 Resultados y discusión.

5.1 Caracterización

Las nanopartículas de ZnO e híbridos, fueron caracterizadas mediante las técnicas de DRX por el método de polvos y TEM. Los resultados de muestran a continuación:

5.1.2. Difracción de Rayos-X por el método de polvos.

La figura 5.1 muestra los patrones de difracción de ZnO puro, mostrando las reflexiones características de la wurzita a $2\theta = 32.5^\circ$ (100), 34.3° (002), 36.3° (101), 47.5° (102), 56.7° (110), 63.5° (103), 66.4° (200), 68.4° (112) and 69.4° (201); como el estándar de la magnetita, las nanopartículas de Fe_3O_4 puro fueron analizadas y se encontraron picos a $2\theta = 30.1^\circ$ (220), 35.6° (311), 44.2° (400), 54.4° (422), 56.4° (511) y 59.5° (440)^[161]. Una mezcla de fases de las estructuras cristalinas de la wurzita y la magnetita se observaron en los materiales modificados ZnO/ Fe_3O_4 and ZnO/ Fe_3O_4 /Au. En el caso de las nanopartículas de Au depositadas en el catalizador ZnO/ Fe_3O_4 /Au, fue posible observar un leve corrimiento (“shift”) a valores mayores en los grados, esto es característico de materiales cristalinos que contienen impurezas de metales de transición. En el caso del ZnO con depósito de nanopartículas de oro ZnO/Au, se pueden observar los picos característicos de la wurzita, sin embargo, no se observa ningún pico característico de oro, esto es posiblemente debido a que hay poca cantidad de oro, además esto indica que posiblemente el metal noble está disperso uniformemente en la superficie de las nanopartículas (Liqiang J., Dejun W), podemos confirmar la presencia de oro en el análisis EDS de este material. Los difractogramas de XRD concuerdan con aquellos señalados en la base de datos (JCPDS), JCPDS 36-1451 para ZnO con estructura hexagonal wurzita, y JCPDS 19-0629 para Fe_3O_4 magnetita^[162]. En el caso de las nanopartículas híbridas y de la magnetita, fue posible observar un ensanchamiento en los picos lo que indica un tamaño de grano pequeño^[163].

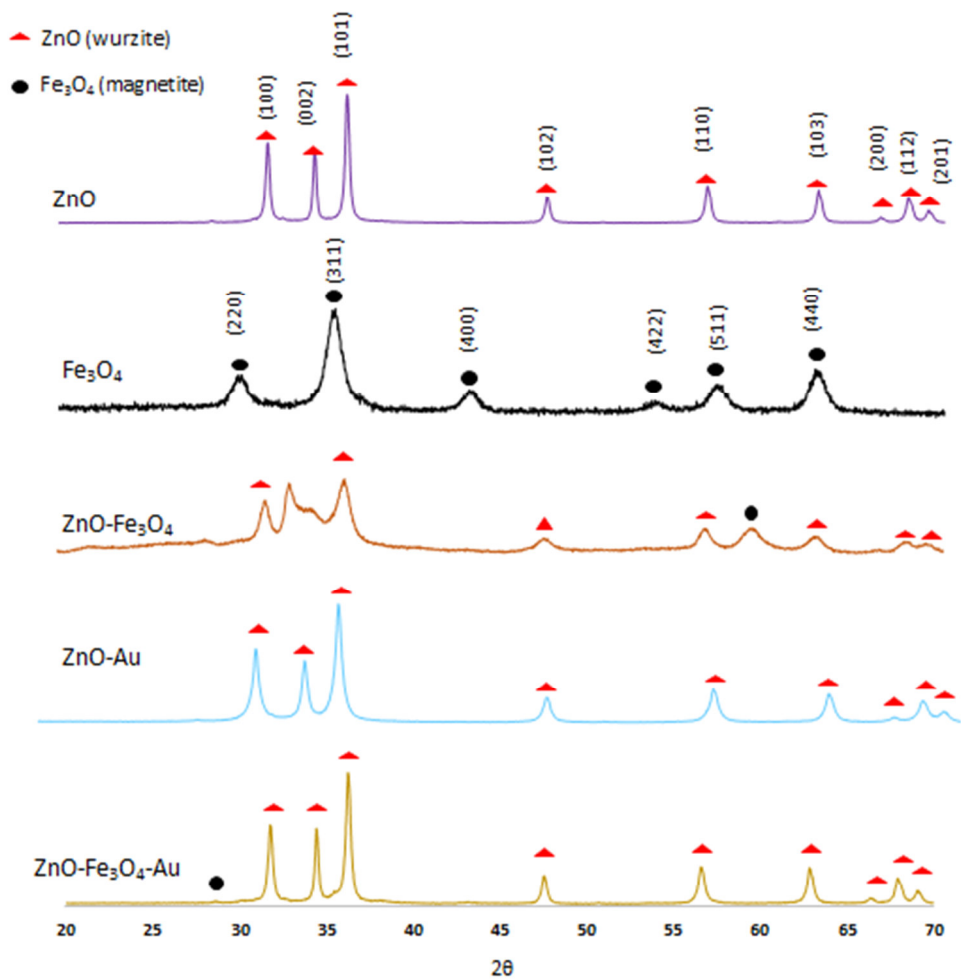


Figura 5.1. XRD para ZnO, Fe₃O₄, ZnO/Fe₃O₄, ZnO/Au y ZnO/Fe₃O₄/Au.

5.1.3 Determinación del tamaño de grano teórico mediante la ecuación de Scherrer.

El tamaño de grano se muestra en la tabla 5.1, este se calculó empleando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde:

D Es el tamaño medio de grano cristalino (Å);

λ La longitud de onda de la radiación incidente (1.5406 Å);

k Es una constante de calibración medida a partir de muestras patrón de tamaño conocido de partícula y que toma el valor de 0.9;

β Es la anchura del pico a la mitad de su intensidad máxima (en radianes) y θ es el ángulo de difracción para dicha intensidad.

Tabla 5.1. Diferentes tamaños de grano de los nanomateriales de ZnO.

Nanomaterial	Tamaño de grano [nm]
ZnO	20.16
Fe ₃ O ₄	22.75
ZnO/Fe ₃ O ₄	15.00
ZnO/Fe ₃ O ₄ /Au	22.50
ZnO/Au	22.60

El tamaño de grano de los catalizadores con base de ZnO es menor a 30 nm para todos los casos, esto entra dentro del rango de las nanopartículas (menores a 100 nm).

5.1.4 Análisis por TEM y EDS.

Los materiales con base de ZnO fueron analizados por TEM para determinar el tamaño y morfología de las nanopartículas, (figura 5.2); un detector EDS acoplado al microscopio permitió la cuantificación de diferentes elementos para determinar la composición química (figura 5.3) Se puede observar en la figura 5.2 a) que el ZnO puro está presente en forma de partículas cuasi esféricas que van del rango de los 8 a los 30 nm como unidades individuales; sin embargo, de manera panorámica se observa que la aglomeración de estas partículas en flóculos tiene valores por encima de los 100 nm. Por otro lado, las nanopartículas de Fe₃O₄ se encuentran dispersadas y con formas redondeadas y tamaños individuales menores a 50 nm (figura 5.2 b)), en contraste con las NPs de ZnO, no se observa aglomeración, es por esto que asumimos que dentro de la matriz de ZnO, las Fe₃O₄ NPs actuarán como agente secuestrante de electrones que podría reducir la

energía de superficie de las pequeñas nanopartículas de ZnO. Esta suposición se confirmó cuando se hizo en análisis de TEM a los composites de ZnO/Fe₃O₄; en la figura 5.2 c) es posible observar que las nanopartículas híbridas ZnO/Fe₃O₄ están presentes como partículas individuales no se observó la aglomeración que presentaron las NPs de ZnO puro, en el caso de los materiales a los que se les depositaron NPs de Au, ZnO/Fe₃O₄ (figura 5.2 d)) y ZnO/Au (figura 5.2 e) y f)) la presencia de oro, se confirma mediante la observación de partículas densas distribuidas a lo largo de la matriz de ZnO.

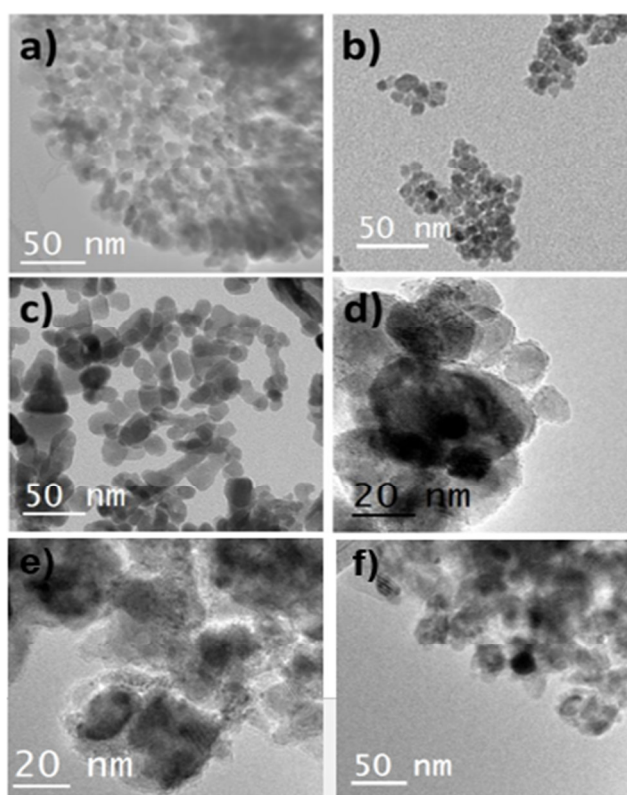


Figura 5.2. Análisis TEM: a) ZnO NPs; b) Fe₃O₄ NPs; c) ZnO/Fe₃O₄; d) ZnO/Fe₃O₄/Au NPs; e), f) ZnO/Au NPs.

Los análisis EDS se llevaron a cabo mientras se realizaban los análisis de TEM; la composición promedio de las muestras fue obtenida midiendo 15 diferentes puntos a lo largo de la rejilla de cobre de TEM (figura 5.2).

En el espectro EDS del catalizador ZnO/Au (5.3 a)) es posible observar las energías de transición que corresponden a los átomos de Zn, O y Au; por otra parte el catalizador ZnO/Fe₃O₄/Au (5.3 b)) se observan picos adicionales que corresponden a la transición de Fe que confirman la presencia de óxido de hierro

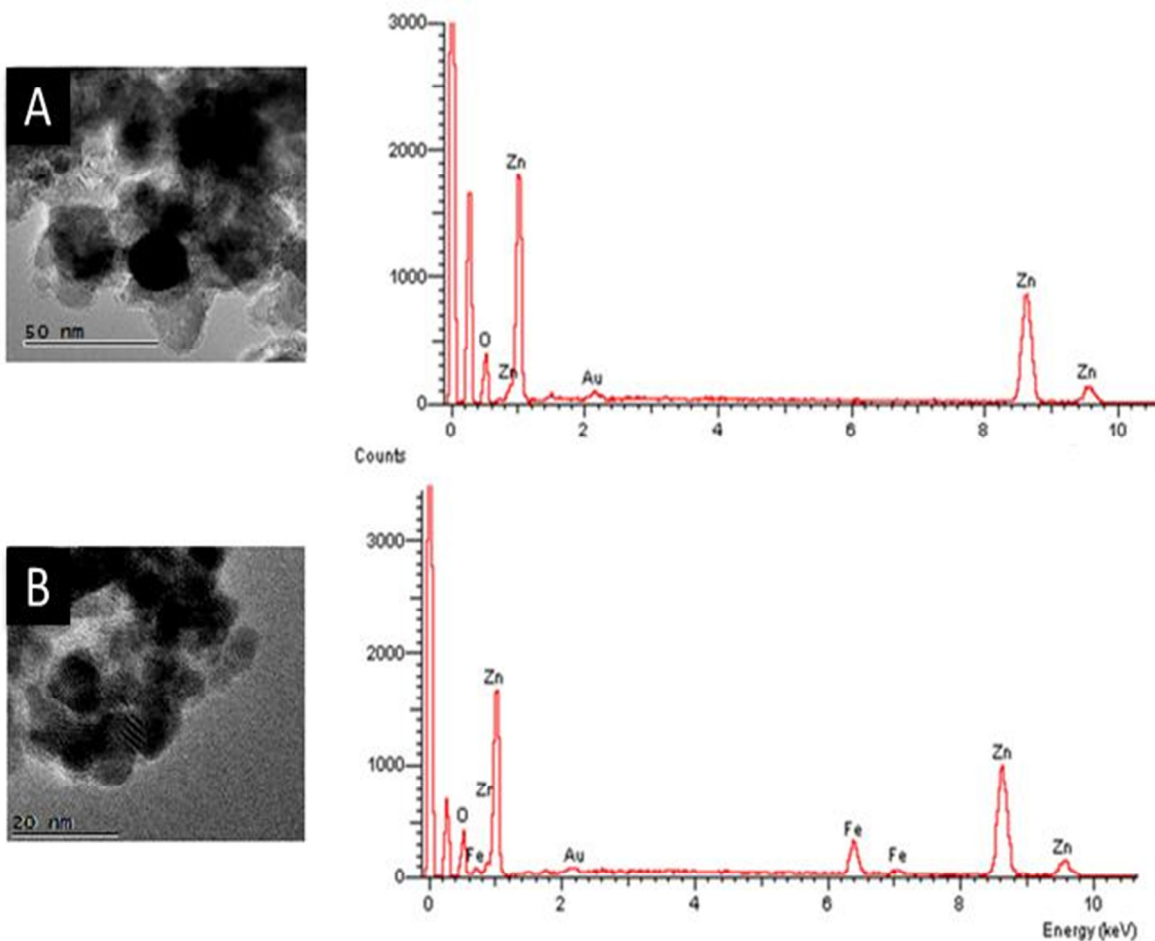


Figura 5.3. Caracterización por TEM y EDS de los nanomateriales: a) ZnO/Au; b) ZnO/Fe₃O₄/Au.

Los porcentajes atómicos y moleculares de los catalizadores ZnO/Au y ZnO/Fe₃O₄/Au, obtenidos del análisis EDS, se muestran en la tabla 5.2:

Tabla 5.2. Porcentaje atómico y molecular obtenido mediante EDS.

Catalizadores	Elementos	% Peso	% Atómico
ZnO	Zn	85.46	59.72
	O	14.54	40.28
	TOTAL	100	100
ZnO/Fe₃O₄	Zn	57.96	39.2
	Fe	24.97	17.85
	O	16.93	42.79
	TOTAL	100	100
ZnO/Fe₃O₄/Au	Zn	64.83	42.98
	Fe	14.96	11.06
	O	17.35	45.35
	Au	2.86	0.61
	TOTAL	100	100
ZnO/Au	Zn	80.26	45.39
	O	17.10	54.04
	Au	2.64	0.57
	TOTAL	100	100

La tabla 5.2 muestra los datos composicionales de los catalizadores ZnO, ZnO/Fe₃O₄, ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au, se puede apreciar que el Zn está presente en mayor proporción que el hierro, mientras que en el caso de los nanomateriales con depósito de nanopartículas de oro, se puede apreciar que hay poca cantidad de NPs de oro presentes en los materiales.

5.2. Espectros de absorción UV-Vis y cálculo teórico de la banda prohibida

Se realizaron estudios de foto actividad de los catalizadores empleados mediante la técnica UV-visible en estado sólido con el fin de obtener el espectro de absorción (figura 5.4) para calcular la energía de banda prohibida utilizando la ecuación Einstein-Planck (Ecuación 5.2).

$$E = h\nu \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Donde:

E Energía ($J= 1.602 \times 10^{-19}$ eV);

h Constante de Planck (6.626×10^{-34} J/s);

v Frecuencia (Hz = 1.0 c/s).

Se sabe que:

$$v = c/\lambda \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Donde:

c Velocidad de la luz (3.0×10^8 m/seg)

λ Longitud de onda (m)

La ecuación 5.3 es una correlación para la radiación electromagnética viajando a través del aire tomando un factor de corrección para la luz viajando a través de la atmósfera

Si sustituimos la ecuación 5.3 en la ecuación 5.2 obtenemos la ecuación 5.4:

$$E = h c/\lambda \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Con esta ecuación es posible calcular los valores de la energía de banda prohibida de los diferentes catalizadores de ZnO^[164].

Los valores de la medición de energía de la banda prohibida se obtuvieron considerando el borde de absorción identificado por el punto de inflexión de los espectros de la figura 5.4, posteriormente estos se sustituyeron en la ecuación 5.4 y se obtuvieron los valores de energía de banda prohibida para cada uno de los nanomateriales utilizados y cuyos resultados se encuentran en la tabla 5.3.

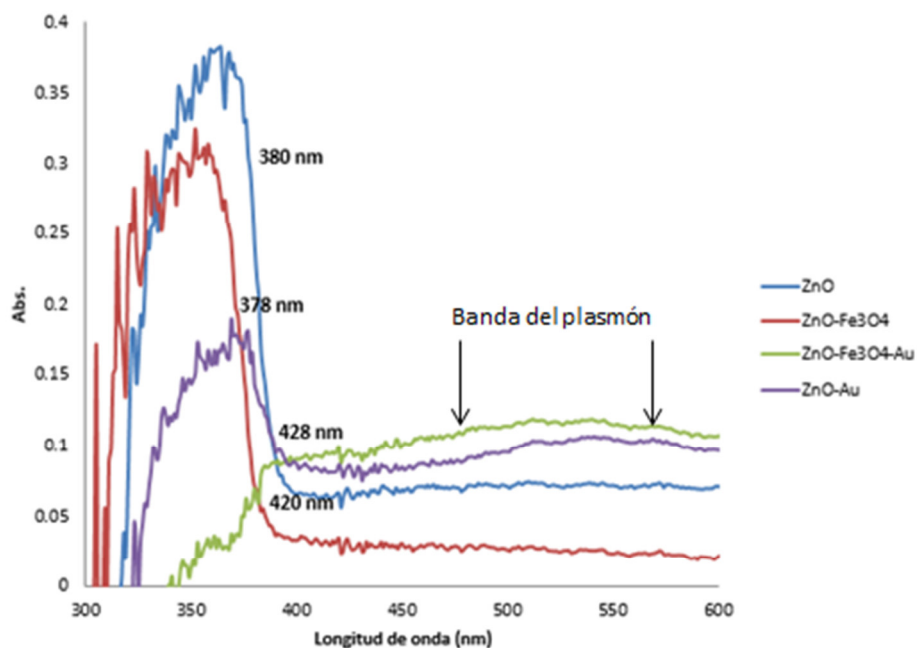


Figura 5.4. Espectros de absorción UV-Vis de ZnO y nano-híbridos de ZnO.

Tabla 5.3. Cálculo la energía de la banda prohibida obtenido mediante la ecuación de Einstein-Planck.

Material	ZnO	ZnO-Fe ₃ O ₄	ZnO-Fe ₃ O ₄ -Au	ZnO-Au
Longitud de onda (λ_{Corte} nm)	389	378	420	428
Band-gap (eV)	3.27	3.28	2.95	2.90

Al analizar los espectros de absorción de los catalizadores tanto de ZnO como de los catalizadores modificados, se observa que en el caso del catalizador de ZnO puro se aprecia una única banda de absorción alrededor de 389 nm que corresponde a la región UV, en el caso del catalizador ZnO/Fe₃O₄, también es

posible observar una sola banda de absorción alrededor de 378 nm, se puede ver que hay un corrimiento de la banda de absorción, esto puede ser a causa de los defectos de la superficie de ZnO debido a la incorporación de impurezas, en este caso de Fe₃O₄. En el caso del nano material híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au, se aprecia que surge una banda en la región visible de alrededor de 450 nm, esto es debido al efecto de resonancia de plasmón de superficie como consecuencia del depósito de nanopartículas de oro en la superficie del ZnO/Fe₃O₄, en el caso del ZnO/Au muestra una banda de absorción, en la región visible, de aproximadamente 428 nm, también es debido al efecto de resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de oro.

Se puede observar que al adicionar nanopartículas de Au a los nano materiales provoca un corrimiento al rojo (redshift) de las bandas de absorción, pasando de la región ultravioleta ($\lambda < 400$) a la región visible ($\lambda > 400$), con esto se puede esperar que los catalizadores a los cuales se depositaron nanopartículas de oro puedan ser activados bajo luz visible y por tanto se espera que logren la degradación de tioanisol sin la necesidad de luz UV.

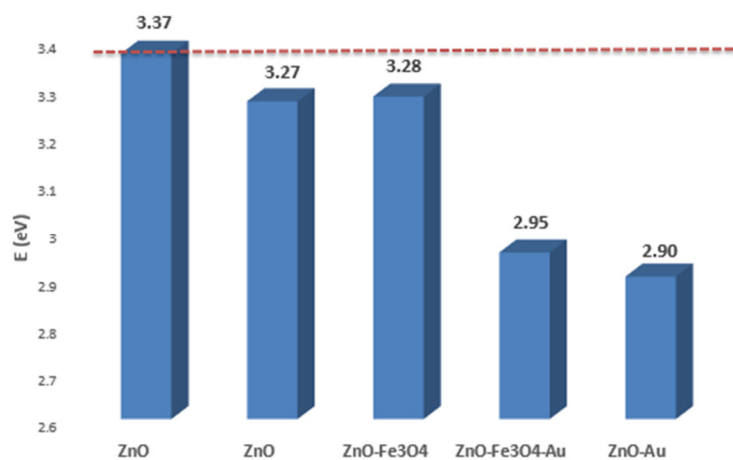


Figura 5.5. Banda prohibida de los catalizadores (cálculo teórico vs experimental).

En la figura 5.5 se muestra un análisis comparativo de los catalizadores sintetizados con respecto al valor teórico del ZnO puro (3.37 eV). En el caso del catalizador ZnO se obtiene un valor calculado de 3.27 eV cercano al valor teórico,

la adición de nanopartículas de Au en los catalizadores reduce el valor de la energía de banda prohibida, esto es debido a que se generan estados de energía adicionales entre la banda de valencia y la banda de conducción a través de los orbitales d de los átomos de Au.

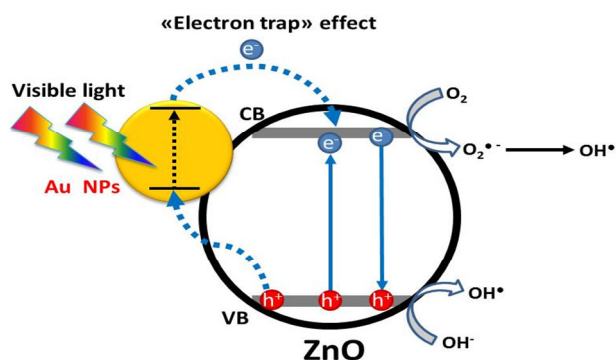


Figura 5.6. Formación del radical OH• en las nanopartículas de ZnO con depósito de Au NPs.

La figura 5.6 muestra el mecanismo concerniente a la interacción de metales nobles, en este caso del Au, con el ZnO lo que involucra ciertos procesos como que las nanopartículas de oro pueden actuar como trampa de electrones facilitando la separación del electrón-hueco mejorando la transferencia de electrones y también proporcionando electrones a la banda de conducción lo que mejorará la eficiencia en la formación de radicales •OH. Por otro lado, los espectros de absorción muestran que menores energías de transición son posibles debido a los clusters metálicos unidos a la superficie del ZnO que dan lugar a niveles de energía localizados dentro de la banda prohibida de ZnO.

5.3 Microscopia Confocal

La figura 5.7 representa la respuesta de los catalizadores sintetizados al ser iluminados por láser de 405 nm, 473 nm y 559nm. La adición de un metal de transición con orbitales d como Au, Pt, Ru y Sm pueden modificar la fluorescencia de las muestras debido a la resonancia plasmónica superficial^[165]. Las propiedades de emisión de la luz de los catalizadores se analizaron haciendo un mapeo de la respuesta de los nano catalizadores a través de la irradiación de diferentes longitudes de onda. Con este propósito se llevaron a cabo estudios de microscopia

confocal. Se puede observar en la figura 5.7 a) que el nano material ZnO no mostró respuesta visible tras la irradiación con láser por sobre los 400 nm debido a la falta de absorción en la región visible del espectro ^[166].

En el caso del nano material híbrido ZnO/Fe₃O₄, se observa una fluorescencia débil cuando el material se irradia con un láser de 473 nm. Se ha reportado que la adición de nano partículas de Fe₃O₄ a la matriz del ZnO genera una fluorescencia débil aun a altas longitudes de onda como 473 nm como se observa en la figura 5.7 b). Aunque las nano partículas de Fe₃O₄ pueden actuar como agente quelante de electrones, la presencia de este material en concentración menor al 1% puede conducir a una mejora en la absorción de la luz visible ^[166].

Los materiales modificados a los que se les adicionaron nano partículas de oro ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au la respuesta de la fluorescencia fue mayor, y se puede observar en longitudes de onda mayores a 559 nm (figura 5.7 c) y d)). Aunque en ambos casos la concentración de Au fue la misma; En el caso del nano material ZnO/Fe₃O₄/Au la magnetita exhibe una banda de absorción en la región visible generada por la transferencia de carga de electrones del O al Fe, la cual se traslapa con el efecto de plasmón de superficie las nanopartículas de oro lo que afecta considerablemente las bandas de excitación y emisión, por este motivo no es tan notable la fluorescencia en la figura 5.7 c) de confocal. Pero para el caso del ZnO/Au , debido a la configuración electrónica d¹⁰ del Zn²⁺ , no hay una banda de absorción en la región visible, por tanto esto no influye en la excitación y emisión del efecto de plasmón superficial del Au resultando así un incremento en la fluorescencia (figura 5.7 d).

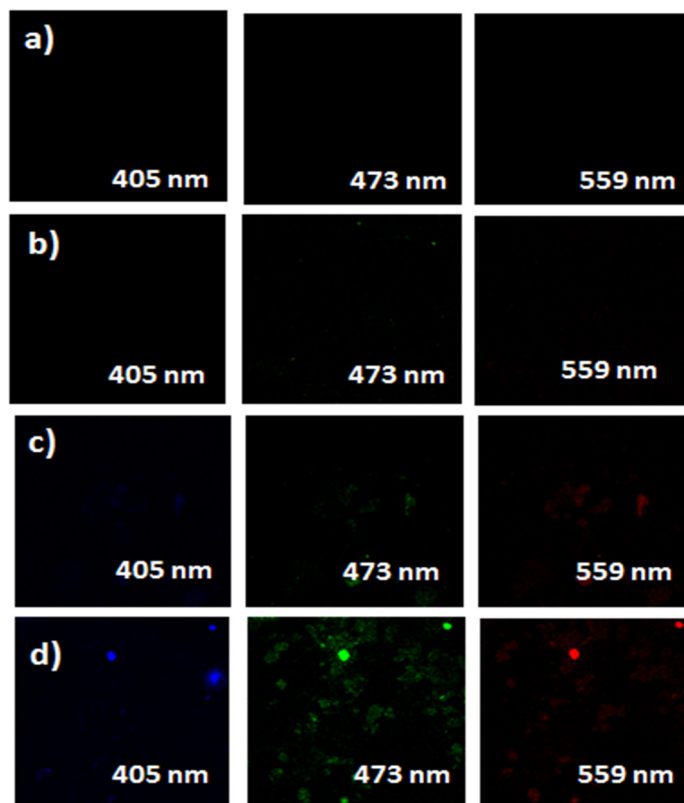
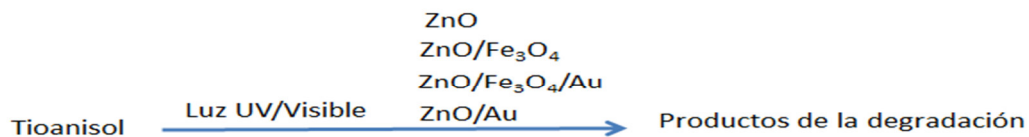


Figura 5.7. Imagen de microscopia confocal para a) ZnO, b) ZnO/Fe₃O₄, c) ZnO/Fe₃O₄/Au y d) ZnO/Au.

5.4. Estudios de la degradación de tioanisol por medio de diferentes nano catalizadores de ZnO.

De acuerdo con la metodología establecida, se llevaron a cabo los estudios de la degradación de tioanisol con diferentes nano catalizadores de ZnO bajo luz UV y luz visible.



Para poder llevar a cabo la degradación de tioanisol, es importante tener el conocimiento de que el tioanisol prácticamente no es soluble en agua, por lo que

fue necesario considerar una mezcla de disolventes, se eligió la mezcla metanol: agua la cual es sugerida en la literatura^[167].

Para dicho efecto se preparó una solución de tioanisol 2.0 mM, con una relación de disolventes metanol:agua (25:75), a un pH= 6.0, se prepararon 8 sistemas que consistían de 50 mL de la solución de tioanisol, a los cuales se les agregaron cada uno de los catalizadores de ZnO con una concentración de 0.01 mg/mL. Los cuatro sistemas se colocaron bajo radiación UV utilizándose una lámpara de 120V Hg, marca *Ace Glass* y los otros 4 sistemas se colocaron bajo luz visible, se utilizó una lámpara de halógeno *Surtek* de 500 W y 78 mm.

El espectro de emisión de la lámpara de halógeno (figura 5.8) fue proporcionado por el proveedor y se muestra a continuación:

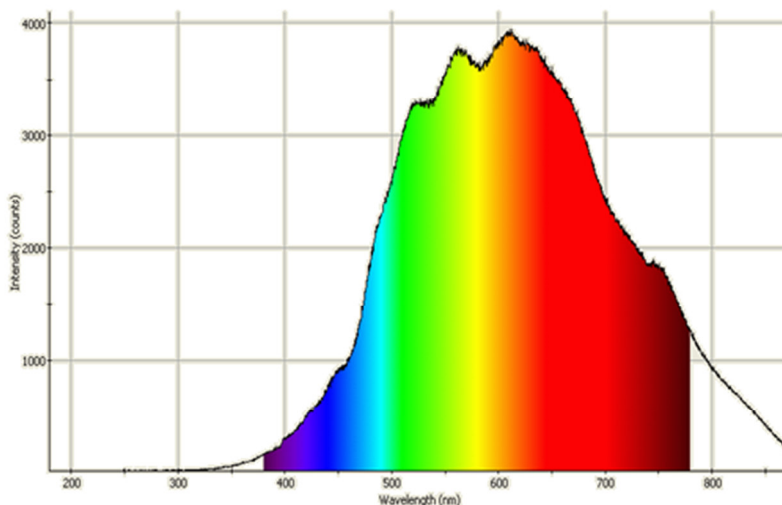


Figura 5.8. Espectro de emisión lámpara de halógeno.

La eficiencia de oxidación del tioanisol se determinó conforme a la siguiente ecuación:

$$C_{\%} = 100 - \left(\frac{C_t \times 100}{C_0} \right) \quad (\text{Ec. 5.5})$$

C_t Concentración del tioanisol en diferentes momentos;

C_0 Concentración inicial del tioanisol.

5.4.1. Estudios de la influencia de disolventes en la degradación de tioanisol.

Oxidación de tioanisol bajo luz UV

Para realizar estos experimentos se preparó una solución de tioanisol [2.0 mM] y se depositó en 4 vasos de precipitado cada uno con 50 mL a los cuales se les adicionaron los catalizadores correspondientes ZnO, ZnO/Fe₃O₄, ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au, a la misma distancia de las lámpara UV ($\lambda=254$ nm), posteriormente se depositaron dentro de un reactor que contiene un agitador magnético y está recubierto con aluminio a fin de aprovechar la luz UV emitida por la lámpara.

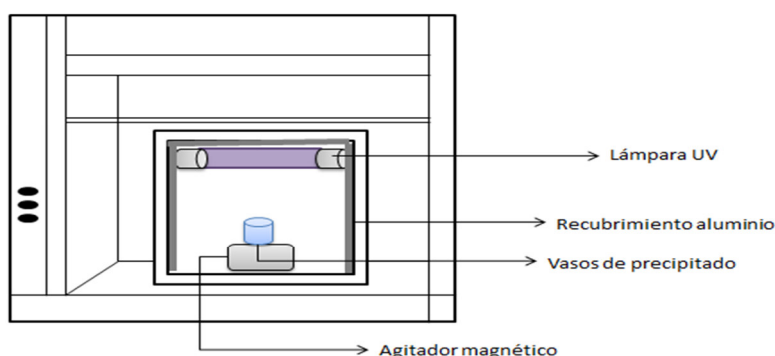


Figura 5.9. Diagrama de arreglo experimental para fotocátalisis bajo luz UV.

Oxidación de tioanisol bajo luz visible.

Los sistemas para la degradación de tioanisol bajo luz visible, fueron preparados de la misma forma que se mencionó anteriormente, en este caso, se colocaron a la misma distancia de una lámpara de halógeno para ser irradiados con luz visible, los vasos de precipitado se colocaron sobre un agitador magnético, y para evitar la evaporación del disolvente, los vasos se cubrieron con vidrios de reloj.

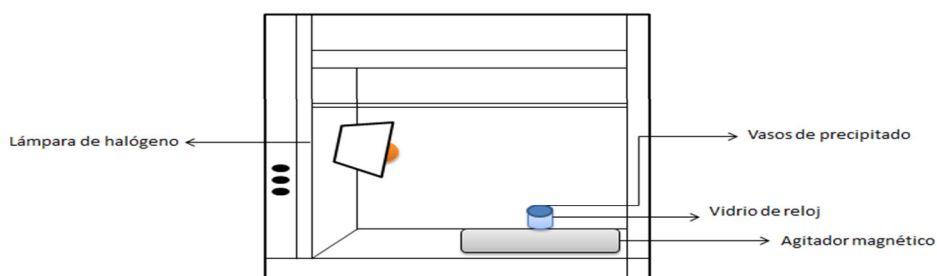


Figura 5.10. Diagrama de arreglo experimental para fotocátalisis bajo luz visible.

Como se mencionó en el apartado anterior, el tioanisol no es soluble en agua por tanto, se hicieron pruebas para dos proporciones de disolventes, i) 10:90, metanol:agua; (ii) 25:75, metanol:agua, se consideraron estas proporciones debido a que se requiere la mayor cantidad de agua para que se pueda generar adecuadamente el radical hidróxilo $\text{OH}\cdot$, la prueba fue realizada bajo luz UV, las condiciones empleadas fueron las siguientes: tioanisol 2.0 mM, tiempo de degradación 1.0 hora, concentración del catalizador 0.01 mg/mL a pH= 6.0, cada sistema de 50 mL.

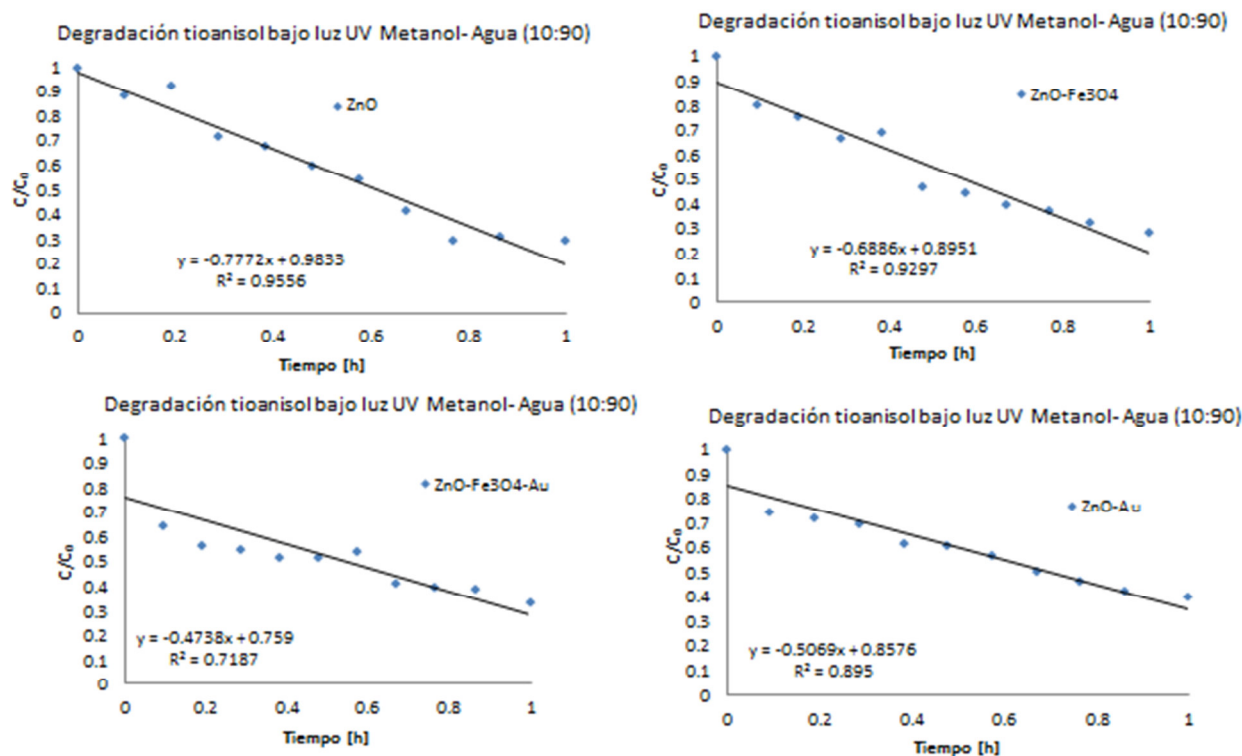


Figura 5.11. Gráficas de C/C_0 de la degradación de tioanisol en Metanol- Agua (10:90).

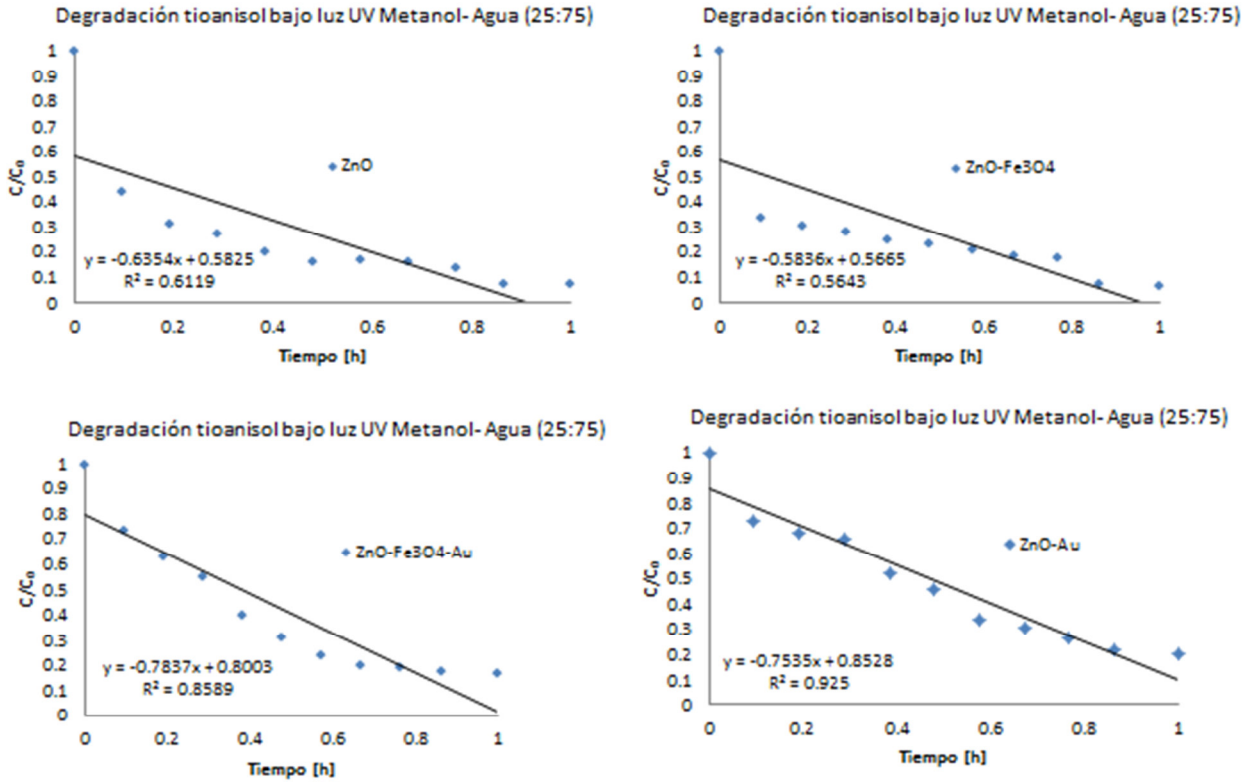
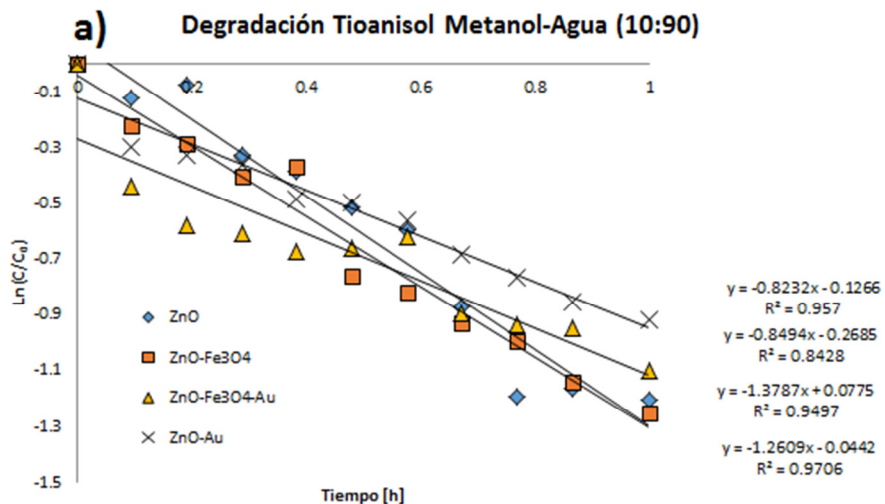
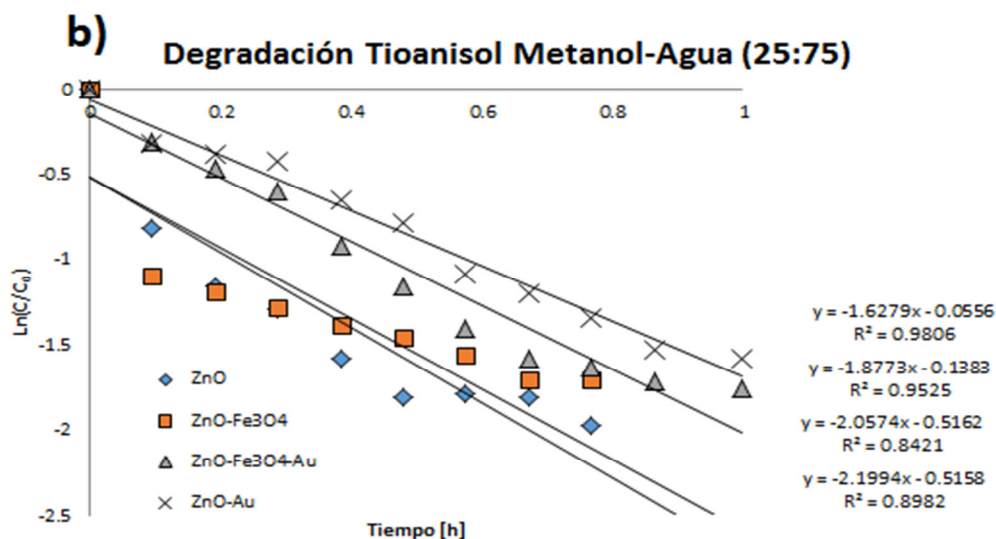


Figura 5.12. Gráficas de C/C_0 de la degradación de tioanisol en Metanol-Agua (25:75).

Las gráficas de las figuras 5.11 y 5.12 muestran que hay una mayor disminución de la concentración en el sistema Metanol-Agua (25:75). A continuación de muestran las gráficas de $\ln(C/C_0)$ de la figura 5.13 a) y b).





Figuras 5.13. Degradación de tioanisol por 1 h. diferentes sistemas a) Metanol-Agua (10:90) y b) Metanol-Agua (25:75).

La solubilidad y la polaridad juegan un papel importante en la velocidad de reacción; En el caso del tioanisol en 10% de metanol, la solubilidad es menor y genera menos degradación; Por lo tanto se incrementó el porcentaje de metanol a 25% el cual, es adecuado para la degradación de tioanisol a través de los foto catalizadores empleados.

Tabla 5.4. Velocidades de reacción para cada catalizador de ZnO en los dos sistemas.

Catalizador	Porcentaje de metanol en el sistema (%)	
	10	25
	Vel. De reacción , k (mmol/h)	
ZnO	-1.3787 ± 0.0003	-2.1994 ± 0.0001
ZnO/Fe ₃ O ₄	-1.2609 ± 0.0004	-2.0574 ± 0.0001
ZnO/Fe ₃ O ₄ /Au	-0.8494 ± 0.0002	-1.8773 ± 0.0001
ZnO/Au	-0.8232 ± 0.0002	-1.6279 ± 0.0001

Todos los experimentos se hicieron por triplicado para análisis de desviación estándar.

En la figura 5.13 se puede ver que, debido a que esta degradación se realizó bajo luz UV, los catalizadores ZnO y ZnO/Fe₃O₄, tienen un mejor comportamiento en la degradación de tioanisol que los catalizadores que tienen depósito de nanopartículas de oro, además para ambos casos, se realizó una gráfica de Ln [Tioanisol] contra el tiempo, lo que sugiere una reacción de pseudo primer orden con respecto al tioanisol, debido a que esta reacción depende únicamente del reactante. La oxidación del tioanisol se lleva a cabo cuando los radicales •OH están presentes.

La velocidad de reacción está dada por la siguiente ecuación:

$$-kt = \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \text{ (Ec. 5.6)}$$

Donde:

k Es la constante de reacción.

C Es la concentración de tioanisol a diferentes tiempos.

C₀ Es la concentración inicial de tioanisol.

En la tabla 5.4 se pueden ver las velocidades de reacción (mmol/h) donde se ve aumento de ésta en el sistema metanol: agua (25:75), por tanto este sistema será empleado para realizar la degradación de tioanisol bajo luz visible y UV, la concentración de tioanisol 2.0 mM, la concentración de catalizadores 0.01 mg/mL y el pH =6.0 permanecerán iguales para este propósito, pero el tiempo de reacción aumentará a 6.0 horas.

5.4.2. Degradación de tioanisol bajo luz UV y visible.

Se llevaron a cabo los estudios cinéticos de la degradación de tioanisol bajo luz UV, para este efecto se preparó una solución de 2.0 mM de tioanisol en un sistema metanol/agua (25:75) con un pH de 6.0, ésta se repartió en 4 vasos de precipitado, en cada uno de ellos se colocaron 50 ml de la solución de tioanisol, y

se colocaron 0.01 mg/mL de los catalizadores ZnO, ZnO/Fe₃O₄, ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au respectivamente, los sistemas estuvieron bajo agitación magnética constante y fueron mantenidos en oscuridad por 1 h, las mediciones se realizaron cada hora por un total de 6.0 horas, se monitorearon los cambios de absorbancia de los sistemas mediante UV-Vis. Los experimentos se realizaron por triplicado.

Se analizaron los cambios en la absorbancia, el pico correspondiente al tioanisol fue observado en una longitud de onda máxima de 252 nm (figura 5.11), la velocidad de la reacción se obtuvo de las gráficas que se presentan más adelante.

La figura 5.14 muestra los espectros de absorción del tioanisol bajo luz UV se puede observar que a medida que pasa el tiempo, la absorbancia disminuye. A partir de estos gráficos, se pudo conocer la concentración tomando como referencia la absorbancia a tiempo 0, se calculó el cambio de la concentración en cada momento.

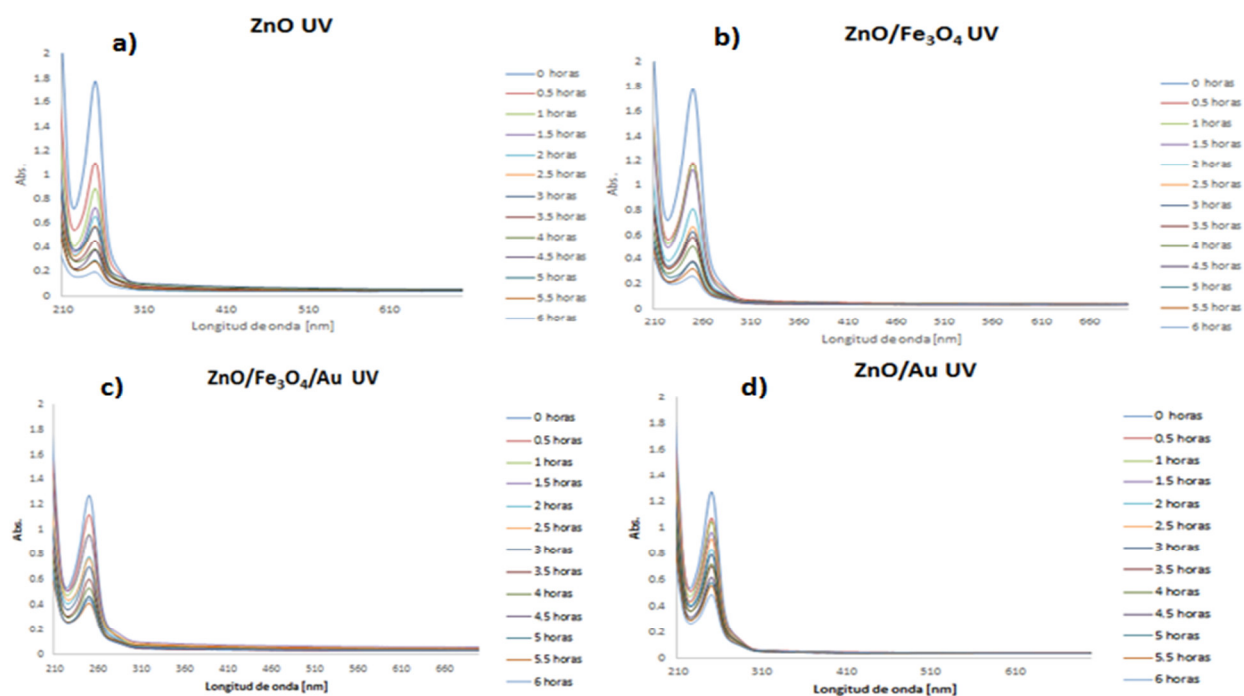


Figura 5.14. Espectros de absorción del tioanisol bajo luz UV empleando los nanocatalizadores

a) ZnO; b) ZnO/Fe₃O₄; c) ZnO/Fe₃O₄/Au y d) ZnO/Au.

A continuación se muestran las gráficas de C/C_0 (figura 5.15) del estudio de la degradación de tioanisol, en ellas se observa que, la concentración disminuye con respecto al tiempo.

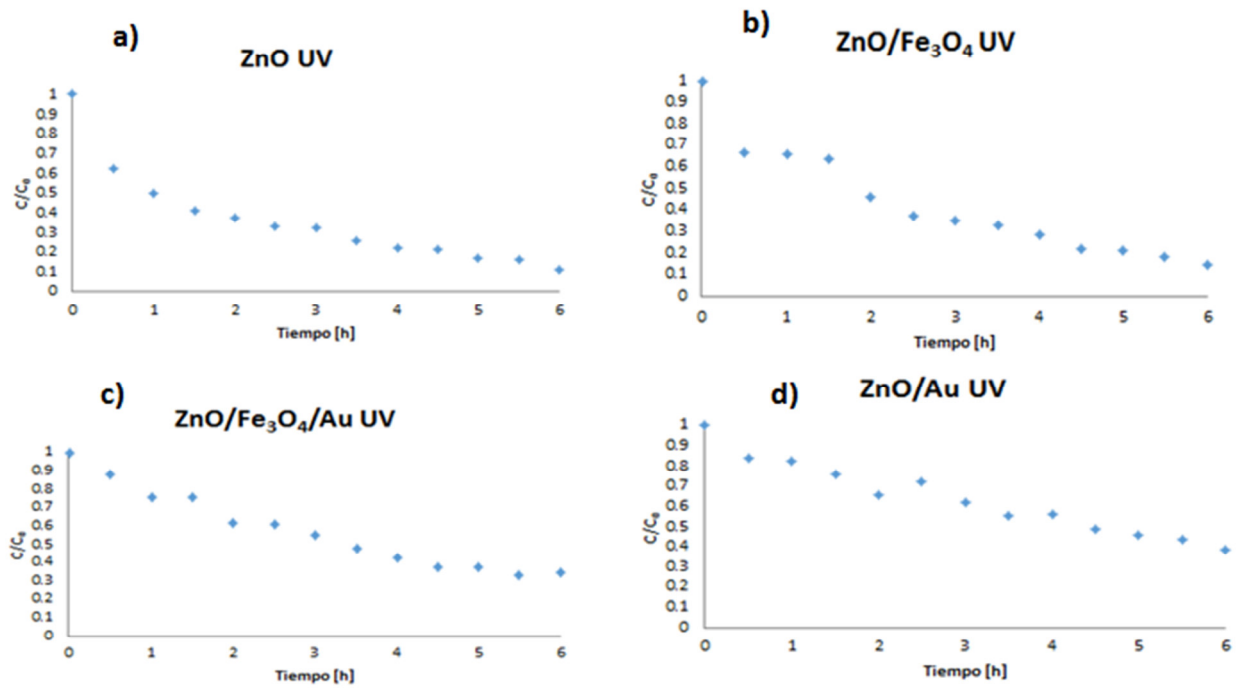


Figura 5.15. Gráficos de C/C_0 para los nanocatalizadores a) ZnO; b) ZnO/Fe₃O₄; c) ZnO/Fe₃O₄/Au y d) ZnO/Au.

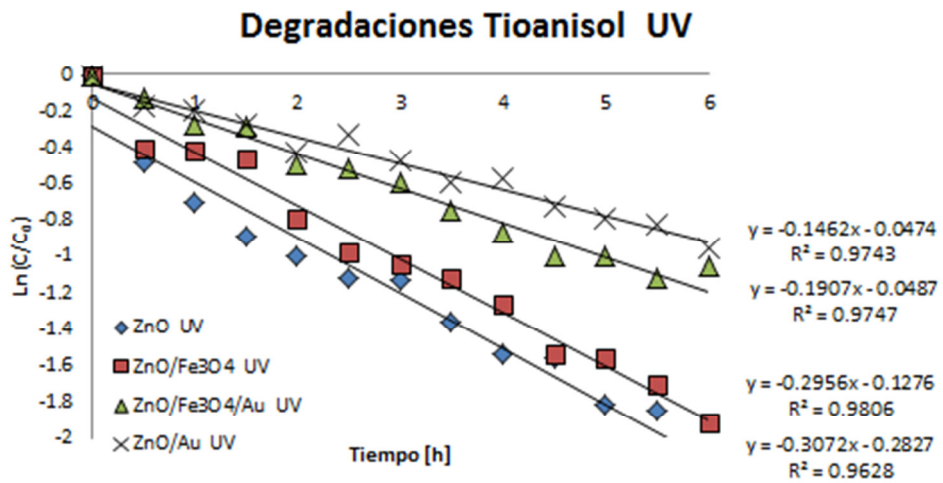


Figura 5.16 Gráfica de la degradación de tioanisol por 6.0 h bajo luz UV.

La figura 5.16 muestra la gráfica para la degradación de tioanisol bajo luz UV durante 6.0 horas empleando como mezcla de disolventes 25% de metanol y 75% de agua ; Como se esperaba, la mayor velocidad de reacción -0.3072 mmol/hr (tabla 5.5) se obtuvo con el catalizador de ZnO lo que indica que hay una mayor eficiencia en la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ para este catalizador. En la tabla 5.6 se observa el % de eficiencia de la degradación de tioanisol bajo estas condiciones. La gráfica no se ajustó a una cinética de segundo orden, la mejor linealidad se logró para una cinética de primer orden, además la reacción solo depende del reactante, porque el radical $\cdot\text{OH}$ es estable y tiene mayor abundancia, y esta no es determinante en la reacción, como se reporta en algunos artículos^[168].

Tabla 5.5. Velocidades de reacción para degradación de tioanisol bajo luz UV.

Catalizador	Vel. De reacción , k (mmol/hr)
ZnO	-0.3072
ZnO/Fe ₃ O ₄	-0.2956
ZnO/Fe ₃ O ₄ /Au	-0.1907
ZnO/Au	-0.1462

Tabla 5.6. % de eficiencia de oxidación del tioanisol bajo luz UV.

Catalizador	Eficiencia [%]
ZnO	89.06
ZnO/Fe ₃ O ₄	85.26
ZnO/Fe ₃ O ₄ /Au	65.20
ZnO/Au	61.63

Se observa en la tabla 5.6 que los porcentajes de eficiencia para este caso son más altos en los catalizadores ZnO y ZnO/Fe₃O₄ lo que puede considerarse que en presencia de estos catalizadores existe un buen porcentaje de degradación de tioanisol para el sistema donde se empleó luz UV.

Sin embargo, nuestro interés es poder lograr la degradación de este compuesto bajo luz visible, que sería la base para lograr el uso de una energía renovable como lo es la solar y para este efecto realizamos un depósito de nano partículas de oro en la superficie de los catalizadores, se espera que conforme a los resultados obtenidos de UV-Vis en estado sólido para los catalizadores y de microscopía confocal, la adición de nanopartículas de oro, que generan un efecto de resonancia de plasmón de superficie, logren la activación de los catalizadores ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au. Para este caso al igual que en el anterior se prepararon los cuatro sistemas de 50 mL cada uno conteniendo la solución de tioanisol 2.0 mM, estos también se mantuvieron bajo agitación magnética constante y se colocaron bajo la lámpara de luz visible, obteniéndose los siguientes resultados:

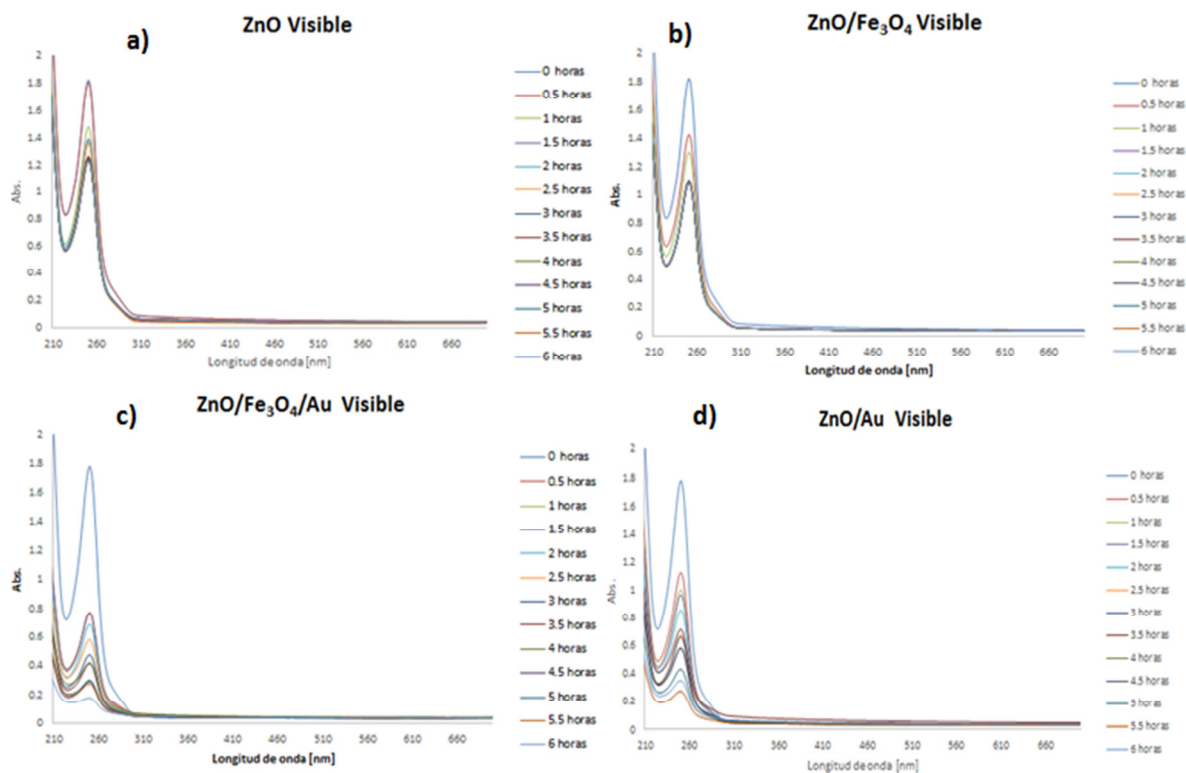


Figura 5.17. Espectros de absorción del tioanisol bajo luz UV empleando los nanocatalizadores

a)ZnO;b)ZnO/Fe₃O₄;c) ZnO/Fe₃O₄/Au y d) ZnO/Au.

La figura 5.17 muestra los espectros de absorción de la degradación de tioanisol bajo luz visible, se puede ver que a medida que pasa el tiempo, la absorbancia va disminuyendo.

Las gráficas de C/C_0 (figura 5.18) del estudio de la degradación de tioanisol, se muestran a continuación, en ellas se observa que, la concentración disminuye con respecto al tiempo.

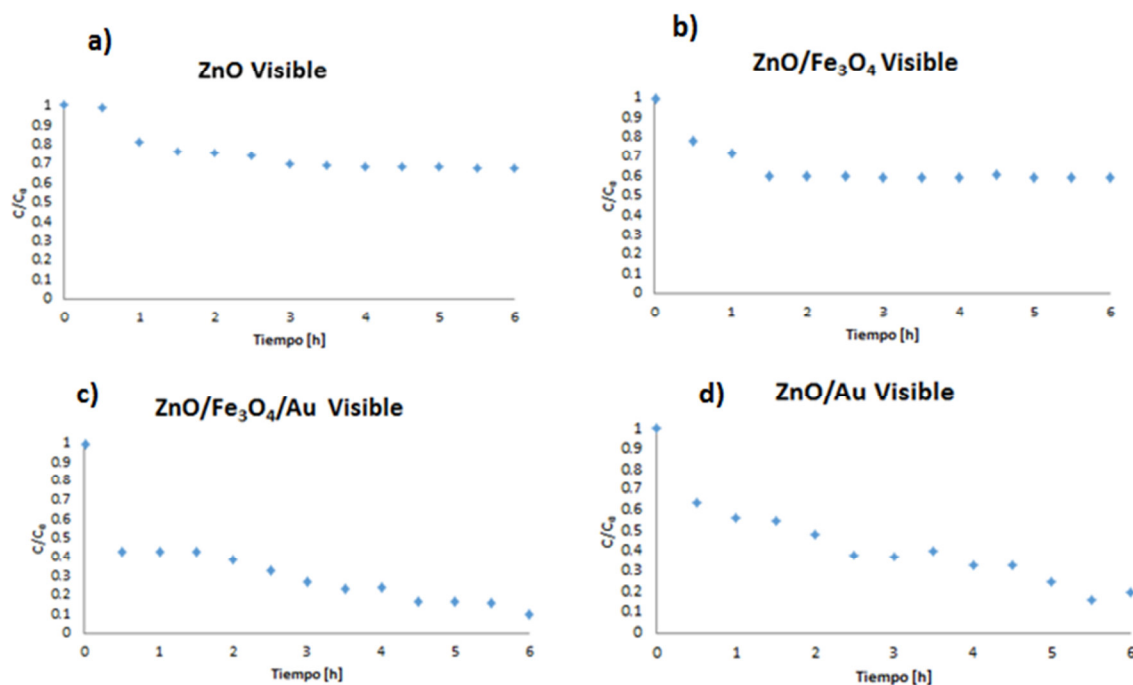


Figura 5.18. Gráficos de C/C_0 para los nanocatalizadores a) ZnO; b) ZnO/Fe₃O₄; c) ZnO/Fe₃O₄/Au y d) ZnO/Au.

De la misma manera que en el caso anterior las gráficas de $\ln [Tioanisol]$ contra tiempo (figura 5.19) sugiriendo que la reacción es de pseudo primer orden para el tioanisol. En la literatura, la oxidación de compuestos aromáticos sulfurados por complejos metálicos y por dióxido de cloro se obtienen como resultado reacciones de pseudo primer orden, lo cual concuerda con el resultado obtenido para la degradación del tioanisol^[169].

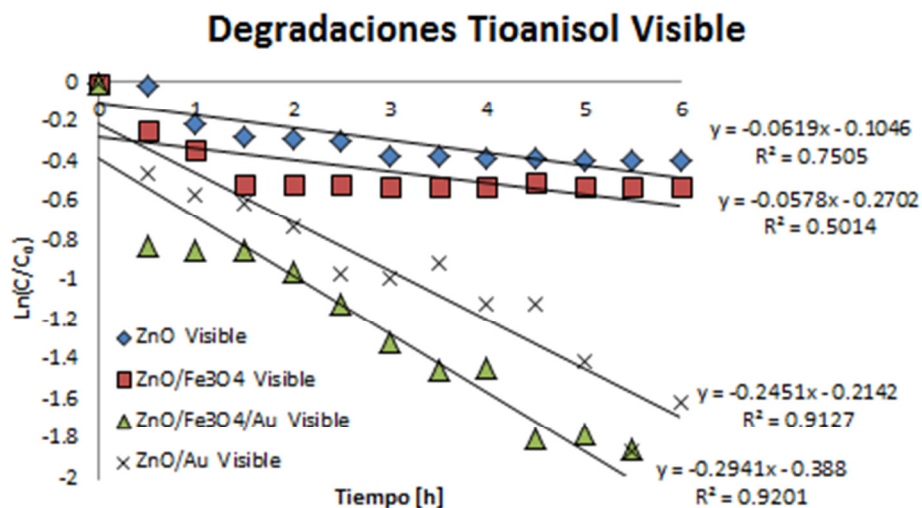


Figura 5.19. Degradación de tioanisol bajo luz visible

Se observa en la figura 5.19 que tal como se esperaba, la mayor velocidad de reacción se presentó para el nano catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au (-0.2941mmol/hr), el catalizador ZnO/Au también registro una buena velocidad de reacción (-0.2451 mmol/hr), mientras que, para el caso de los catalizadores a los que no se les adicionó las nano partículas de oro ZnO y ZnO/Fe₃O₄, las velocidades de reacción fueron mínimas, esto confirma que la adición de nanopartículas de oro en la superficie de los catalizadores, hace que estos se activen bajo luz visible. En la tabla 5.7 se pueden observar las velocidades de reacción para la degradación de tioanisol bajo luz visible.

Tabla 5.7. Velocidades de reacción para degradación de tioanisol bajo luz visible.

Catalizador	Vel. De reacción , k (mmol/hr)
ZnO	-0.0619
ZnO/Fe ₃ O ₄	-0.0578
ZnO/Fe ₃ O ₄ /Au	-0.2941
ZnO/Au	-0.2451

Tabla 5.8. % de eficiencia de oxidación del tioanisol bajo luz visible.

Catalizador	Eficiencia [%]
ZnO	32.77
ZnO/Fe ₃ O ₄	40.76
ZnO/Fe ₃ O ₄ /Au	89.94
ZnO/Au	80.17

En la tabla 5.8 se puede observar que el % de la eficiencia de degradación de tioanisol bajo luz visible es mejor para el nano catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au (89.94%), siendo inclusive mejor que el % de eficiencia obtenido para el catalizador ZnO bajo luz UV (89.06%). Lo cual nos indica que es posible realizar la oxidación de tioanisol bajo luz visible. La mayor velocidad de reacción obtenida para el caso de luz UV fue de -0.3072 mmol/hr para el catalizador ZnO y para el caso de luz visible la mayor velocidad de reacción fue de -0.2941 mmol/hr para el ZnO/Fe₃O₄/Au.

Se realizó un ajuste de estos estudios a 3 horas, los cuales se muestran en el apéndice 1.

Para poder demostrar que si ocurre una degradación y cuáles son los productos de esta, se obtuvieron los espectros de GC-MS reacción para los sistemas donde fueron empleados los nano catalizadores ZnO/Au y ZnO/Fe₃O₄/Au bajo luz visible.

5.5 Análisis de Productos mediante GC-MS

El objetivo del presente trabajo es probar que con la adecuada modificación el catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au pueda llegar a degradar al tioanisol bajo luz visible, esto es debido a que se quiere evitar la dependencia a la luz UV, y de esta manera poder plantear las bases para lograr el uso de una energía renovable como sería la solar. La degradación de tioanisol bajo irradiación con luz visible fue

confirmada mediante la técnica GC-MS (cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas).

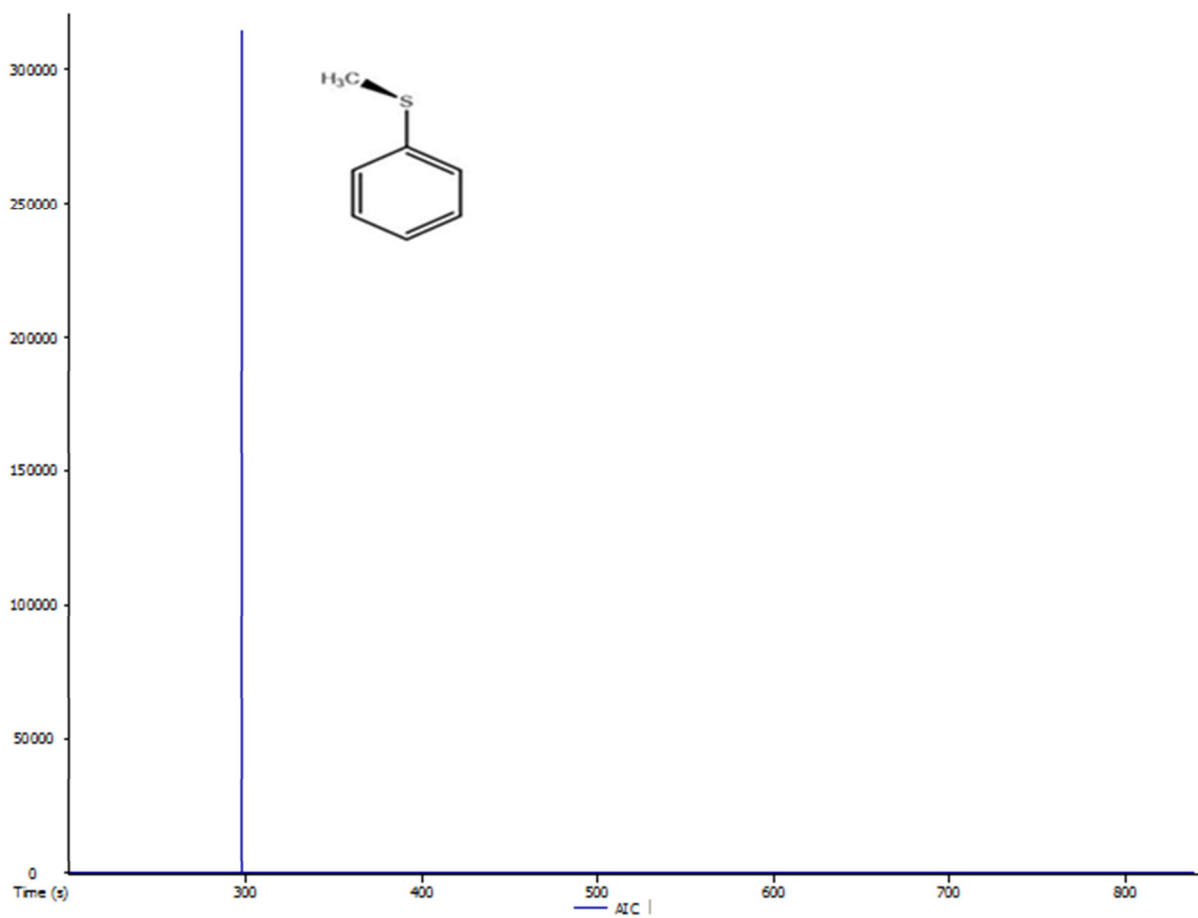


Figura 5.20. Cromatograma del tioanisol.

La figura 5.20 muestra el cromatograma del tioanisol, el cual muestra un pico prominente con tiempo de retención $T_R = 297$ s que corresponde a este compuesto.

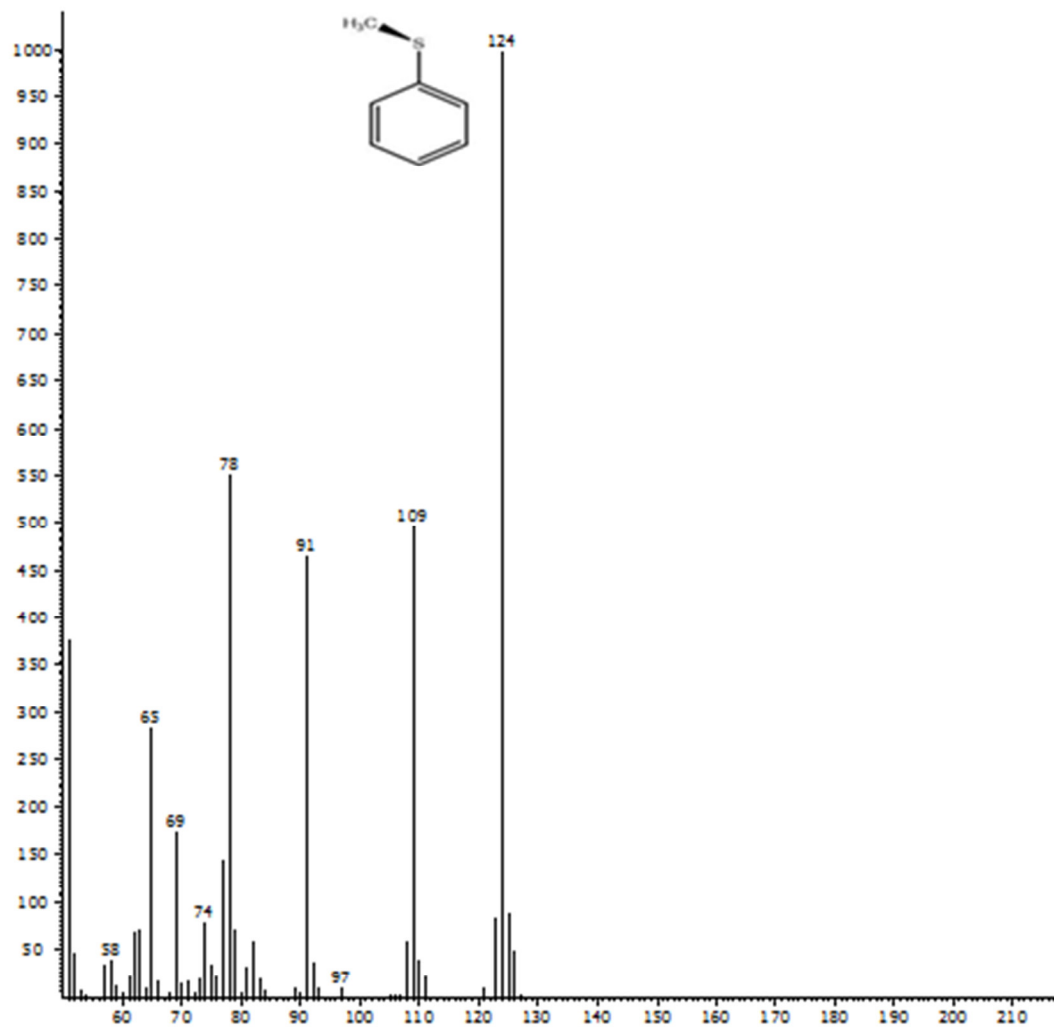


Figura 5.21. Espectro de masas del tioanisol.

En el espectro de masas (figura 5.21) se observa el patrón de fragmentación se observa el pico con peso molecular $m/z= 124$ g/mol que corresponde al PM del tioanisol $[C_6H_5SCH_3]$, así como al pico a $m/z= 109$ g/mol que corresponde a la pérdida del grupo CH_3 .

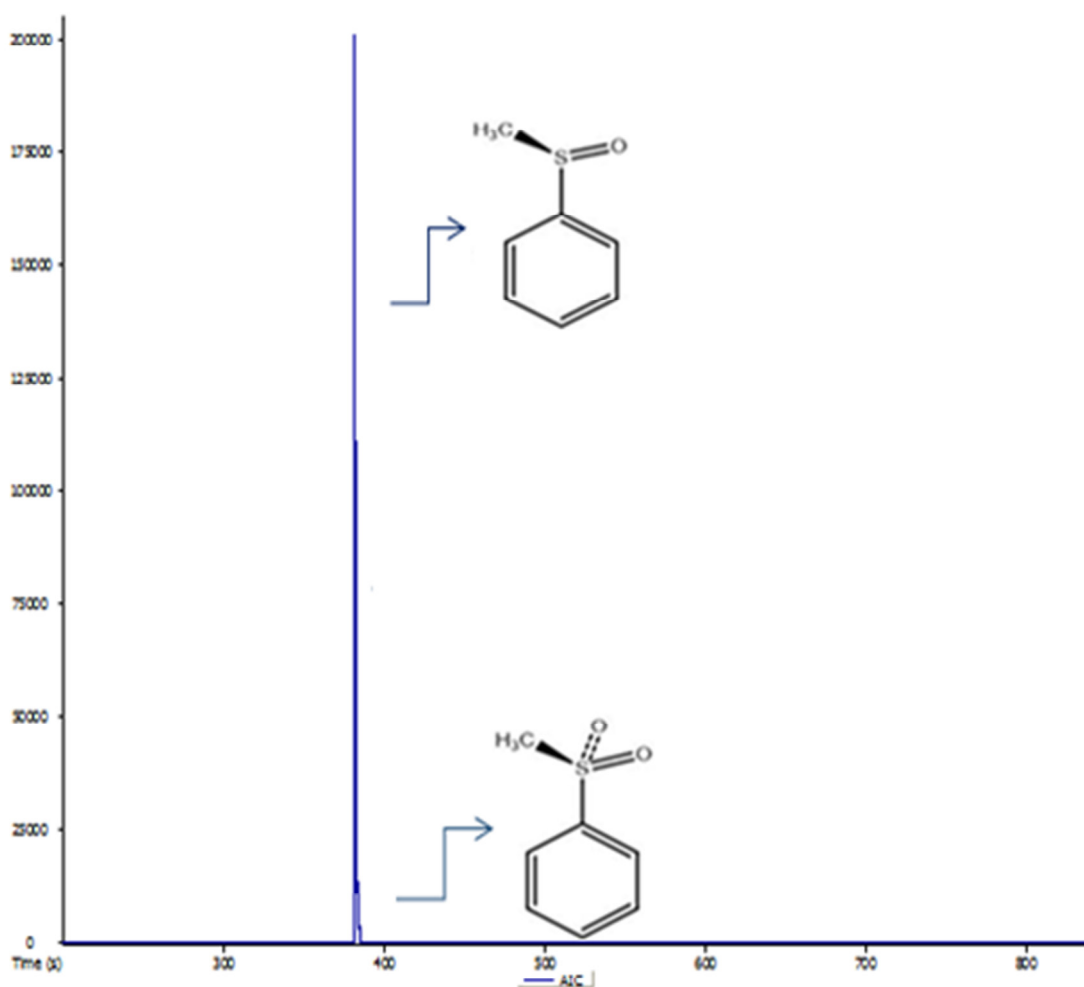


Figura 5.22. Cromatograma de productos de la oxidación de tioanisol empleando en nanocatalizador ZnO/Fe₃O₄/Au.

La figura 5.22 muestra el cromatograma de los productos de la oxidación del tioanisol después de 6.0 horas de irradiación con luz visible empleando el nanocatalizador ZnO/Fe₃O₄/Au, el cual muestra dos picos con tiempo de retención $T_R = 381$ s y 385 s que corresponden al metil fenil sulfóxido y metil fenil sulfona respectivamente.

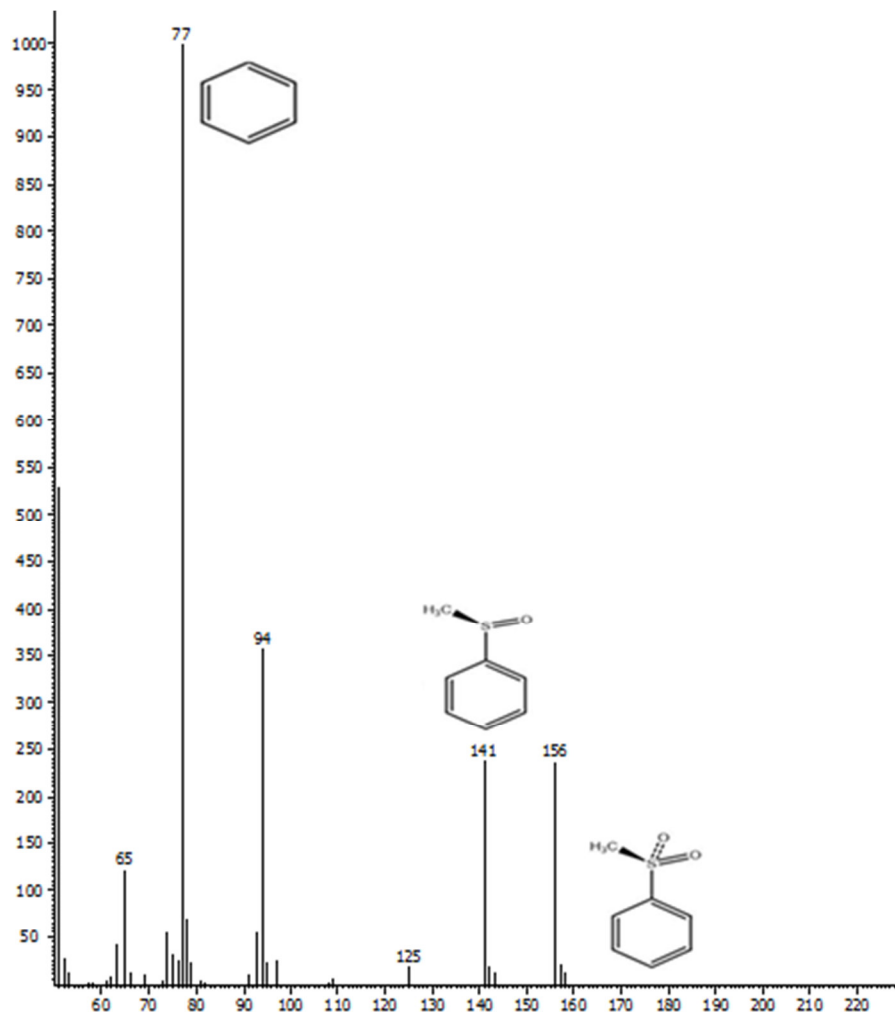


Figura 5.23. Espectro de masas de la señal cromatográfica a 381s de la mezcla de productos de oxidación de tioanisol.

La figura 5.23 muestra el patrón de fragmentación de uno de los productos de la oxidación del tioanisol ($T_R=381$ s) donde se observan los picos $m/z=141$, $m/z=156$ y $m/z=77$ correspondiente ion molecular del metil fenil sulfoxidohipótesis $[\text{CH}_3\text{SOC}_6\text{H}_5]^+$, al ion $[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ y al ion $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$.

Así mismo, en la figura 5.24 se muestra el cromatograma correspondiente a los productos de la oxidación del tioanisol después de 6.0 horas de irradiación con luz visible empleando el catalizador ZnO/Au, el cual también muestra dos picos con tiempo de retención $T_R = 381$ s y 385 s que corresponden al metil fenil sulfóxido y metil fenil sulfona.

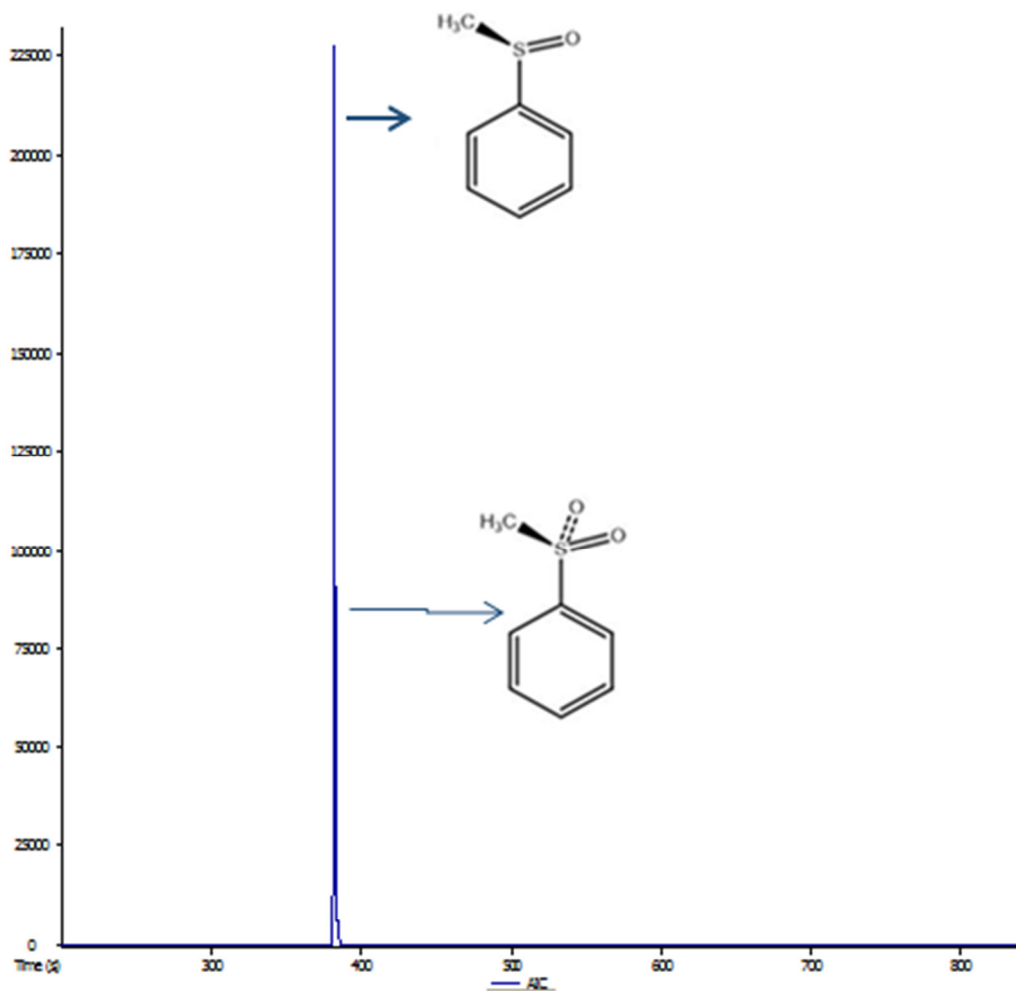


Figura 5.24. Cromatograma de productos de la oxidación de tioanisol empleando el nanocatalizador ZnO/Au.

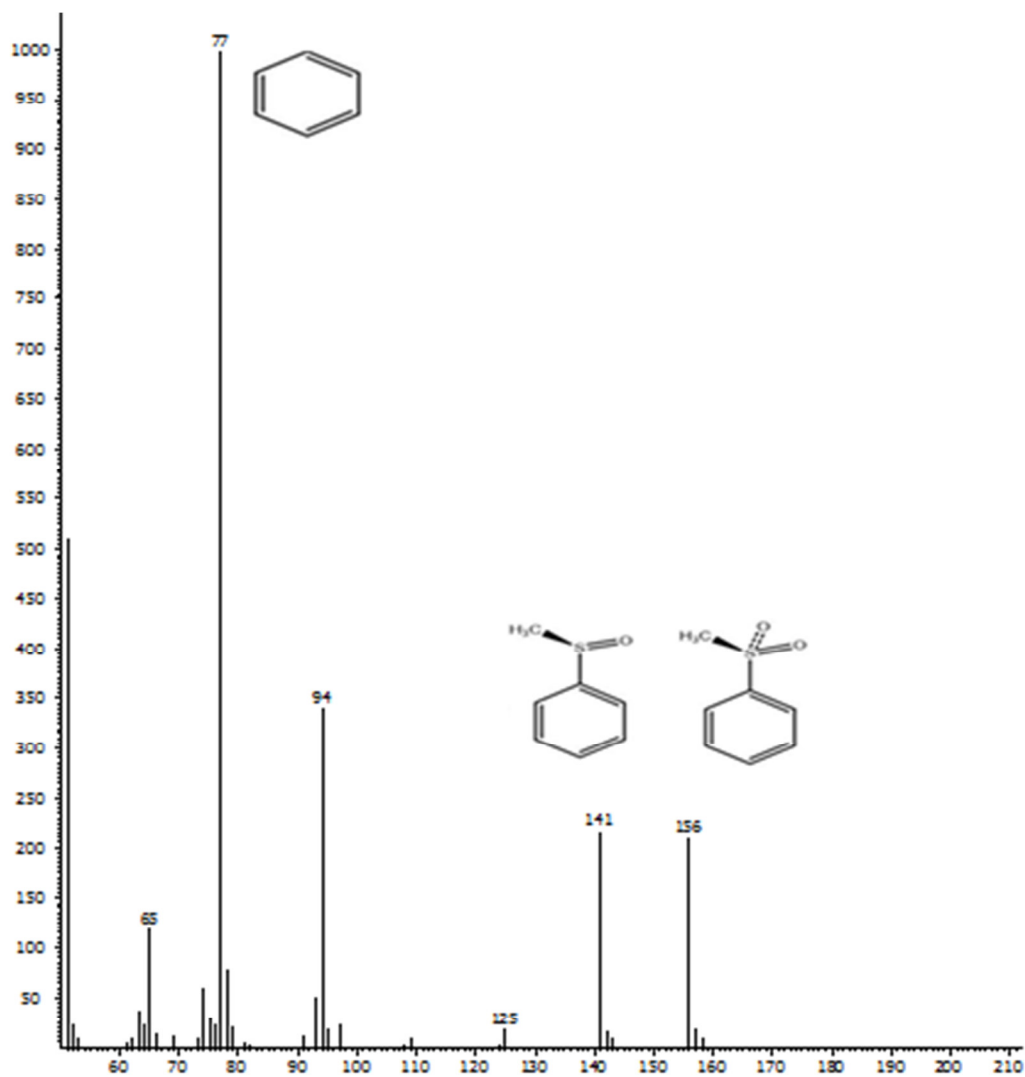


Figura 5.25 Espectro de masas de la señal cromatográfica a 381s de la mezcla de productos de oxidación de tioanisol.

La figura 5.25 muestra el patrón de fragmentación a $T_R=381$ s donde se observan los picos mismos picos $m/z=141$, $m/z=156$ y $m/z=77$.

Vale la pena mencionar que el olor característico que presenta el tioanisol desaparece a las 6 horas de tratamiento con los catalizadores.

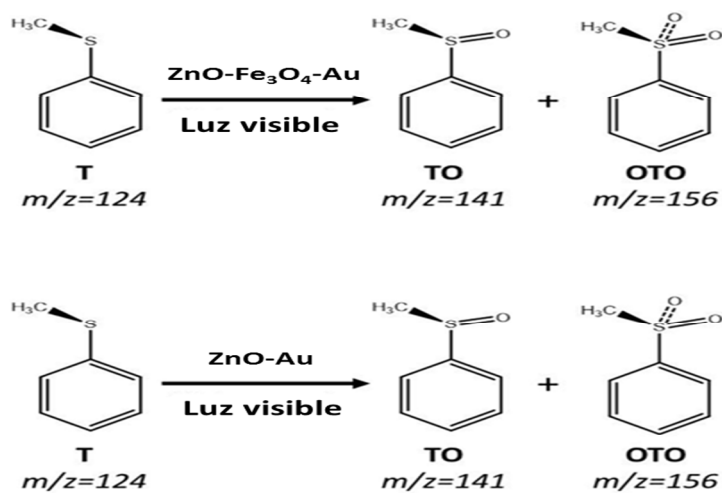


Figura 5.26. Productos principales formados durante la oxidación de tioanisol bajo luz visible.

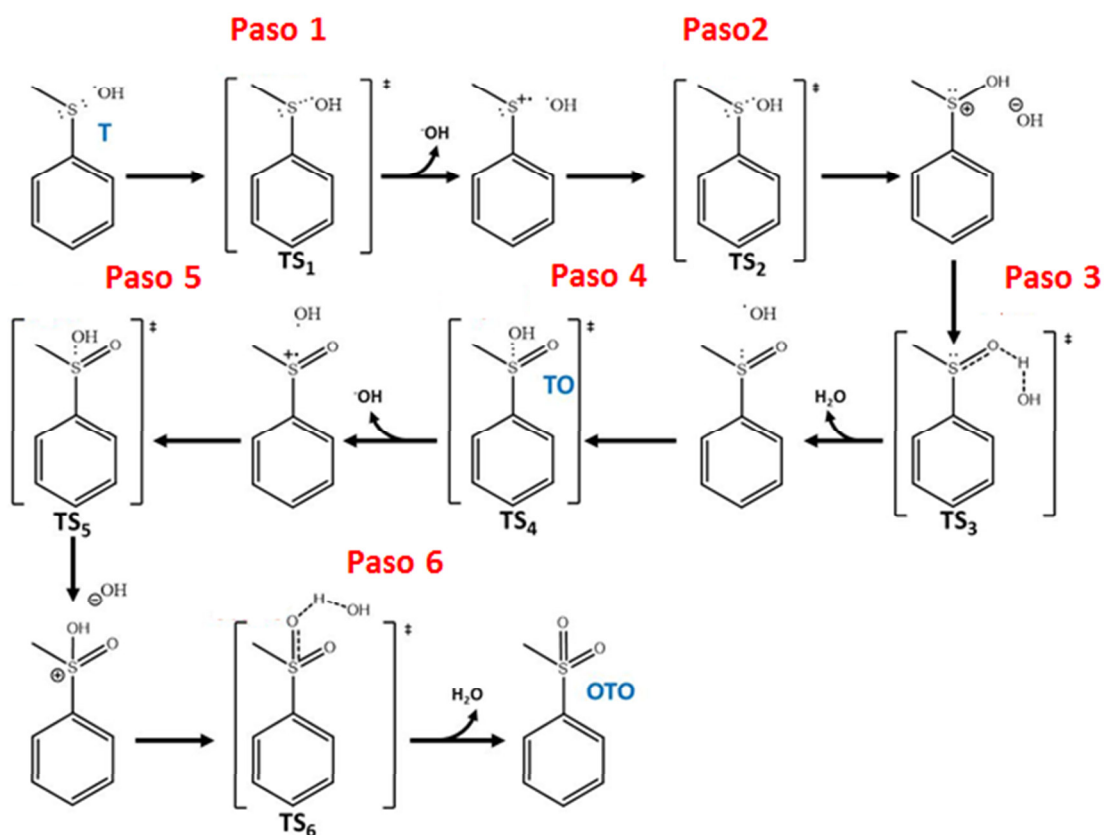


Figura 5.27 Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de tioanisol bajo luz visible.

La figura 5.27 representa el mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de tioanisol bajo luz visible, para este mecanismo se ha considerado lo reportado en literatura ^[170] y en los resultados obtenidos de GC-MS.

La oxidación de tioanisol (T) genera dos productos principales: Metil fenil sulfóxido (TO) y Metil fenil sulfona (OTO). La reacción comienza con el ataque del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) al átomo de azufre del tioanisol, el producto obtenido sería el anión OH^- y un radical positivo formado en el átomo de azufre, en el paso 2, el radical formado, reacciona nuevamente con $\bullet\text{OH}$ y como resultado se genera un enlace covalente entre ambos radicales, en el paso 3 hay eliminación de un hidrógeno del grupo OH unido al azufre por un anión hidroxil de manera que se forma una molécula de agua y un doble enlace entre O y el azufre del tioanisol, el producto formado fue Metil fenil sulfoxido TO. Para la formación de Metil fenil sulfona OTO como producto final, el OTO parece sufrir una oxidación involucrando dos $\bullet\text{OH}$ radicales, en el paso 4 un radical $\bullet\text{OH}$ toma un electrón del átomo de azufre en TO para formar un radical positivo en el azufre, en el paso 5 el radical positivo recién formado reacciona con otro $\bullet\text{OH}$ y un enlace covalente S-OH se forma entre la adición de O_2 al centro del azufre. Esta especie sulfonilo protonada puede someterse a una deshidrogenación durante el paso 6 mediante un anión hidroxilo para formar el producto final OTO más la liberación de otra molécula de agua.

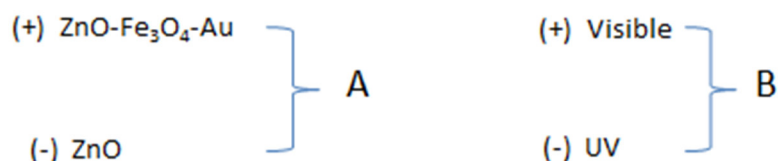
5.6 Condición optimizada del experimento (Diseño 2^k factorial).

El diseño factorial, es ampliamente utilizado en experimentos para poder observar el efecto de los factores que intervienen sobre una variable de interés, se emplea en los casos en donde se tienen k factores, cada uno maneja dos niveles, los cuales son denominados “alto” y “bajo” o “superior” e “inferior”.

Estos niveles pueden ser cuantitativos o bien cualitativos, que al ser tratados con herramientas matemáticas adecuadas se obtienen resultados que permiten seleccionar la estrategia experimental óptima^[171].

Para llevar a cabo el diseño 2^k factorial y como se mencionó anteriormente, se evaluaron dos factores A y B; A corresponde al tipo de catalizador empleado ya sea ZnO o ZnO/Fe₃O₄/Au y B corresponde al tipo de luz, para estos casos se evaluaron con los valores de las eficiencias de la degradación de tioanisol obtenidas experimentalmente.

La tabla muestra el factor A que representa el tipo de catalizador empleado con nivel alto (+) para el catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au y nivel bajo (-) representado por el catalizador ZnO; así mismo el factor B representa la luz empleada en el tratamiento siendo el nivel alto (+) la luz visible y el nivel bajo la luz (-) UV, I representa la eficiencias de degradación obtenidas en el experimento.



A continuación se muestra una representación esquemática del experimento:

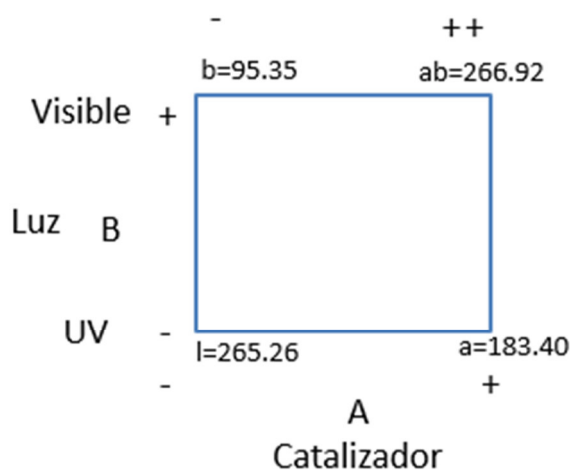


Figura 5.28. Representación esquemática del diseño 2^k factorial donde $k=2$.

En la tabla 5.9 se muestran los resultados de las eficiencias de degradación obtenidas del experimento:

Tabla 5.9. Combinaciones de tratamientos y resultado de experimentos.

Factor							
A	B	Combinación		I	II	III	Respuesta Total
-	-	A(-)	B(-)	87.23	88.97	89.06	265.26
+	-	A(+)	B(-)	58.97	59.18	65.25	183.40
-	+	A(-)	B(+)	30.85	31.73	32.77	95.35
+	+	A(+)	B(+)	87.83	89.15	89.94	266.92
TOTAL							810.93

En el diagrama (figura 5.28) se observa que las cuatro combinaciones están representadas por las letras minúsculas las cuales son la combinación de los niveles altos y bajos; por ejemplo la letra **a** corresponde a la combinación del nivel alto (+) del factor A representado por el catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au y el nivel bajo (-) del factor B que es la luz UV es decir, que para este caso seleccionaremos el valor de la eficiencia de degradación correspondiente al ZnO/Fe₃O₄/Au bajo luz UV.

Tabla 5.10. Combinaciones del tratamiento:

Combinaciones	A	B	Respuesta Total
A	+	-	183.40
B	-	+	95.35
Ab	+	+	266.92
(l)	-	-	265.26

Se calcularon la suma de cuadrados con las siguientes ecuaciones:

$$SSA = \frac{[ab + a - b - (l)]^2}{4(n)} \quad Ec. (5.7)$$

$$SSB = \frac{[ab + b - a - (l)]^2}{4(n)} \quad Ec. (5.8)$$

$$SSAB = \frac{[ab + (l) - a - b]^2}{4(n)} \quad Ec. (5.9)$$

Donde n representa el número de repeticiones, en este caso 3.

Para calcular la suma de cuadrados del error, se lleva a cabo con la siguiente ecuación:

$$SSE = SST - SSA - SSB - SSAB \quad Ec. (5.10)$$

Donde SST:

$$SST = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^3 y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{4(n)} \quad Ec. (5.11)$$

Tabla 5.11. ANOVA.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A	670.6570083	1	670.6570083	169.30	< 0.00001
B	621.9360083	1	621.9360083	157.00	< 0.00001
AB	5352.230408	1	5352.230408	1351.10	< 0.00001
Error	31.691	8	3.96		
Total	6676.514425	11			

En este tipo de diseño factorial donde se tienen dos niveles, definimos que el efecto promedio de un factor es el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel de dicho factor.

Cálculo del efecto principal de A y B:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{2n} \{[ab - b] + [a - (l)]\} = \frac{1}{2n} [ab + a - b - (l)] \\
 &= \frac{1}{2(3)} [266.92 + 185.35 - 95.35 - 265.26] = \mathbf{14.95}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{1}{2n} \{[ab - a] + [b - (l)]\} = \frac{1}{2n} [ab + b - a - (l)] \\
 &= \frac{1}{2(3)} [266.92 + 95.35 - 183.35 - 265.26] = \mathbf{-14.39}
 \end{aligned}$$

Cálculo del efecto de la interacción AB:

$$\begin{aligned}
 AB &= \frac{1}{2n} \{[ab - b] - [a - (l)]\} = \frac{1}{2n} [ab + (l) - a - b] \\
 &= \frac{1}{2(3)} [266.92 + 265.26 - 183.35 - 95.35] = \mathbf{42.23}
 \end{aligned}$$

Para obtener el modelo matemático de este diseño de experimentos, estos datos se trataron en un programa llamado **Minitab** de donde se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla 5.12. Resultados obtenidos en minitab.

PtCentral	Bloques	A	B	Índice	AJUSTES1	RESI1	COEF1	EFFE1
1	1	-1	-1	87.23	88.42	-1.19	67.5775	14.9516667
1	1	1	-1	58.97	61.1333333	-2.16333333	7.47583333	-14.3983333
1	1	-1	1	30.85	31.7833333	-0.93333333	-7.19916667	42.2383333
1	1	1	1	87.83	88.9733333	-1.14333333	21.1191667	
1	1	-1	-1	88.97	88.42	0.55		
1	1	1	-1	59.18	61.1333333	-1.95333333		
1	1	-1	1	31.73	31.7833333	-0.05333333		
1	1	1	1	89.15	88.9733333	0.17666667		
1	1	-1	-1	89.06	88.42	0.64		
1	1	1	-1	65.25	61.1333333	4.11666667		
1	1	-1	1	32.77	31.7833333	0.98666667		
1	1	1	1	89.94	88.9733333	0.96666667		

En ese mismo programa y con los datos obtenidos en la tabla 5.12 se obtuvieron las siguientes gráficas:

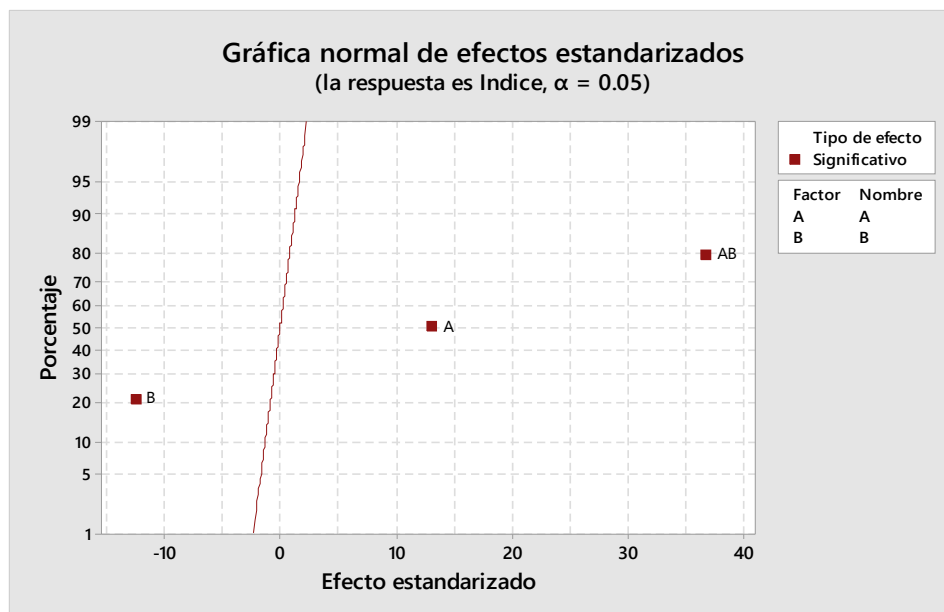


Figura 5.29. Gráfica normal de efectos.

La gráfica muestra que, los dos efectos principales A: Catalizador y B: Luz, así como su interacción AB se han determinado como significativos.

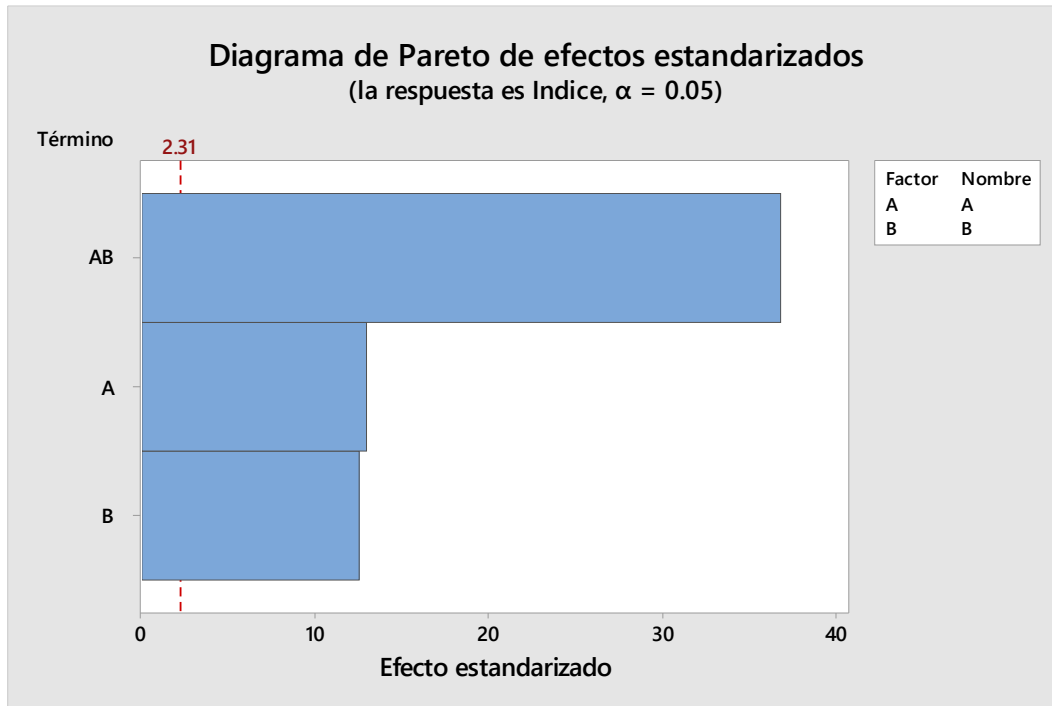


Figura 5.30. Diagrama de Pareto.

El diagrama de Pareto, muestra el valor absoluto de los efectos. Como los efectos se extienden más allá de la línea de referencia son significativos, en este caso, la interacción de AB muestra ser el efecto más significativo.

El modelo matemático para este experimento se representa con la siguiente ecuación:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon$$

Sustituyendo con los valores obtenidos en minitab (tabla 5.12), se tiene que el modelo matemático queda:

$$y = 67.57 + 7.47A + 7.19 B + 21.11 AB$$

En el presente trabajo de tesis, se requiere hacer la comparación de la oxidación de tioanisol bajo luz UV y visible, para este caso comparamos las eficiencias de degradación realizadas empleando el catalizador ZnO bajo luz UV y el nano catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au bajo luz visible, para las condiciones evaluadas que son: cantidad de catalizador 0.01 mg/mL, pH de 6.0, luz UV y luz visible. La condición con más significativa es AB, tal como se ve reflejado en la figura 5.30, el diagrama de Pareto y esa interacción corresponde a los niveles altos (tabla 5.10) de luz y catalizador, correspondientes a luz visible y catalizador híbrido ZnO/Fe₃O₄/Au, esta combinación muestra la mejor eficiencia en la oxidación del tioanisol.

6.0 Conclusiones y recomendaciones.

- Los foto catalizadores ZnO, ZnO/Fe₃O₄, ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au, fueron sintetizados y caracterizados completamente mediante diferentes técnicas analíticas.

En los análisis de DRX, las nanopartículas de ZnO exhiben los picos característicos de la wurzita, correspondientes con la base de datos JCPDS 36-1451 (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, por sus siglas en ingles), de manera similar para las nanopartículas de Fe₃O₄, se observaron los picos que coinciden con la magnetita correspondientes a la JCPDS No. 19-0629 con fase cristalina espinela inversa. Para las nanopartículas de ZnO/Fe₃O₄/Au, se observa la presencia de ambas fases cristalinas (wurzita y magnetita). El depósito de nanopartículas de oro con ZnO/Fe₃O₄ se confirmó observando un desplazamiento del pico a grados mayores que es característico en presencia de impurezas debidas a un metal de transición en la fase cristalina. En TEM, el tamaño de las nanopartículas de los catalizadores sintetizados fueron menores a 100 nm. El análisis EDS mostró la presencia de Au en el material ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au; Además, la presencia de Au en estos fue confirmada por los estudios de fluorescencia en confocal.

- Después de los análisis de foto actividad bajo el espectro de absorción de UV-Visible de los nano materiales, se encontró que el ZnO/Fe₃O₄/Au, y el ZnO/Au exhibieron un espectro de absorción en la región visible indicando que los materiales pueden ser considerados como un foto catalizador para luz visible. En consecuencia el ZnO/Fe₃O₄/Au y el ZnO/Au fueron empleados para la foto oxidación del tioanisol bajo luz visible. La cinética de la oxidación de tioanisol es de pseudo primer orden con respecto al tioanisol.
- El análisis de productos: Para la oxidación de tioanisol mediante ZnO/Fe₃O₄/Au bajo luz visible, se analizaron los productos de reacción después de 6.0 horas mediante GC-MS y los resultados muestran la

formación de metil fenil sulfona ($C_7H_8O_2S$), y metil fenil sulfóxido (C_7H_8OS), confirmando la oxidación del azufre mediante el nano catalizador híbrido bajo luz visible. Además se propuso el mecanismo de reacción probable para la oxidación.

- Se determinó una condición optimizada del experimento evaluando los parámetros: De tipo de catalizador empleado (ZnO o $ZnO/Fe_3O_4/Au$) y el tipo de luz empleada UV o Visible. Para este caso se obtuvo que el uso del nano catalizador híbrido $ZnO/Fe_3O_4/Au$ bajo luz visible logró un mayor rendimiento de oxidación del tioanisol, que concuerda con los resultados experimentales ya que para las condiciones empleadas para este experimento, la mayor eficiencia en la oxidación de tioanisol se logró bajo luz visible empleando el catalizador híbrido $ZnO/Fe_3O_4/Au$.

Recomendaciones:

- Como se mostró en los resultados experimentales, la oxidación del tioanisol fue posible bajo luz visible empleando los catalizadores ZnO/Au y $ZnO/Fe_3O_4/Au$. Se recomienda variar parámetros como pH, concentración de catalizador y concentración de contaminante para evaluar el comportamiento de los sistemas y determinar mediante un diseño de experimentos las condiciones óptimas.
- Se recomienda hacer estudios a fin de conocer la concentración mínima de magnetita (Fe_3O_4) para realizar una efectiva recuperación magnética.

BIBLIOGRAFÍA

1. Miller, B.L., K. Kuczera, and C. Schöneich, *One-Electron Photooxidation of N-Methionyl Peptides. Mechanism of Sulfoxide and Azasulfonium Diastereomer Formation through Reaction of Sulfide Radical Cation Complexes with Oxygen or Superoxide*. Journal of the American Chemical Society, 1998. **120**(14): p. 3345-3356.
2. Baciocchi, E., O. Lanzalunga, and B. Pirozzi, *Oxidations of benzyl and phenethyl phenyl sulfides. Implications for the mechanism of the microsomal and biomimetic oxidation of sulfides*. Tetrahedron, 1997. **53**(36): p. 12287-12298.
3. Giacco, T.D., F. Elisei, and O. Lanzalunga, *Photoinduced hydrogen- and electron-transfer processes between chloranil and aryl alkyl sulfides in organic solvents. Steady-state and time-resolved studies*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(8): p. 1701-1708.
4. Giwa, A., et al., *Photocatalytic Decolourization and Degradation of C. I. Basic Blue 41 Using TiO₂ Nanoparticles*. Journal of Environmental Protection, 2012. **Vol.03No.09**: p. 7.
5. Crosby, D.G. and A.S. Wong, *Photolysis of Pentachlorophenol in Water*, in *Pentachlorophenol: Chemistry, Pharmacology, and Environmental Toxicology*, K.R. Rao, Editor. 1978, Springer US: Boston, MA. p. 19-25.
6. Cesaro, A., V. Naddeo, and V. Belgiorno, *Wastewater treatment by combination of advanced oxidation processes and conventional biological systems*. Journal of Bioremediation & Biodegradation, 2013. **2013**.
7. Alivisatos, A.P., *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. Science, 1996. **271**(5251): p. 933-937.
8. Shaw, D.J., *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*. 1999, Oxford, UK Butterworth-Heinemann.
9. Jing, L.Q., et al., *Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(24): p. 9509-9549.
10. Chen, C.C., W.H. Ma, and J.C. Zhao, *Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(11): p. 4206-4219.
11. Subash, B., et al., *Synthesis and characterization of cerium-silver co-doped zinc oxide as a novel sunlight-driven photocatalyst for effective degradation of Reactive Red 120 dye*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013. **16**(4): p. 1070-1078.
12. Behnajady, M.A., N. Modirshahla, and R. Hamzavi, *Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **133**(1-3): p. 226-232.
13. Daneshvar, N., D. Salari, and A.R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2004. **162**(2-3): p. 317-322.
14. Muruganandham, M. and J.J. Wu, *Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles*. Applied Catalysis B-Environmental, 2008. **80**(1-2): p. 32-41.
15. Wang, Y.X., et al., *Highly oriented 1-D ZnO nanorod arrays on zinc foil: Direct growth from substrate, optical properties and photocatalytic activities*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(19): p. 7332-7336.

16. Wang, Y.X., et al., *Synthesis and photo-catalytic degradation property of nano structured-ZnO with different morphology*. Materials Letters, 2008. **62**(16): p. 2359-2362.
17. Wang, Y.X., et al., *Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities*. Separation and Purification Technology, 2008. **62**(3): p. 727-732.
18. Ahmad, M., et al., *Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis*. Current Applied Physics, 2013. **13**(4): p. 697-704.
19. Welderfael, T., et al., *Synthesis, characterization and photocatalytic activities of ag-n-codoped zno nanoparticles for degradation of methyl red*. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 2013. **27**(2): p. 221-232.
20. Patil, S.S., et al., *Green approach for hierarchical nanostructured Ag-ZnO and their photocatalytic performance under sunlight*. Catalysis Today, 2016. **260**: p. 126-134.
21. Ahmad, M., et al., *Effect of fuel to oxidant molar ratio on the photocatalytic activity of ZnO nanopowders*. Ceramics International, 2013. **39**(3): p. 3007-3015.
22. Cai, Y., et al., *Rapid photocatalytic activity and honeycomb Ag/ZnO heterostructures via solution combustion synthesis*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **436**: p. 787-795.
23. Nehru, L.C., V. Swaminathan, and C. Sanjeeviraja, *Rapid synthesis of nanocrystalline ZnO by a microwave-assisted combustion method*. Powder Technology, 2012. **226**: p. 29-33.
24. Ibrahim, M.M., *Photocatalytic activity of nanostructured ZnO-ZrO₂ binary oxide using fluorometric method*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **145**: p. 487-492.
25. Min, B.S., Y.H. Park, and C.S. Lee, *Fabrication and Characterization of SnO₂/ZnO Gas Sensors for Detecting Toluene Gas*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014. **14**(11): p. 8495-8501.
26. Chakma, S. and V.S. Moholkar, *Synthesis of bi-metallic oxides nanotubes for fast removal of dye using adsorption and sonocatalysis process*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **37**: p. 84-89.
27. Naimi-Joubani, M., et al., *Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO₂ composite*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **22**: p. 317-323.
28. Li, Y.M., et al., *Synthesis of highly permeable Fe₂O₃/ZnO hollow spheres for printable photocatalysis*. Rsc Advances, 2015. **5**(107): p. 88277-88286.
29. Wu, J.G., et al., *Fabrication of an Ag/Fe₂O₃/ZnO ternary composite with enhanced photocatalytic performance*. Rsc Advances, 2016. **6**(5): p. 4145-4150.
30. Wang, J., et al., *Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe₃O₄@ZnO core/shell nanoparticles*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 2016. **75**: p. 66-71.
31. Kalpana, K. and V. Selvaraj, *A novel approach for the synthesis of highly active ZnO/TiO₂/Ag₂O nanocomposite and its photocatalytic applications*. Ceramics International, 2015. **41**(8): p. 9671-9679.
32. Kaneti, Y.V., et al., *Hydrothermal synthesis of ternary alpha-Fe₂O₃-ZnO-Au nanocomposites with high gas-sensing performance*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015. **209**: p. 889-897.
33. Tao, S., et al., *Continuous synthesis of hedgehog-like Ag-ZnO nanoparticles in a two-stage microfluidic system*. Rsc Advances, 2016. **6**(51): p. 45503-45511.

34. Lupan, O., et al., *Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2016. **223**: p. 893-903.
35. Azizi, S., et al., *ZnO-Ag core shell nanocomposite formed by green method using essential oil of wild ginger and their bactericidal and cytotoxic effects*. Applied Surface Science, 2016. **384**: p. 517-524.
36. Jadhav, J. and S. Biswas, *Surface plasmon enhanced near-UV emission in monodispersed ZnO:Ag core-shell type nanoparticles synthesized by a wet chemical method*. Superlattices and Microstructures, 2016. **91**: p. 8-21.
37. Feng, Y., et al., *The preparation and optical properties of Ag and Ag/ZnO composite structure*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016. **79**(1): p. 98-106.
38. Zhao, K.Y., J. Lin, and L. Guo, *ZnO/Ag porous nanosheets used as substrate for surface-enhanced Raman scattering to detect organic pollutant*. Rsc Advances, 2015. **5**(66): p. 53524-53528.
39. You, S., et al., *Fabrication of ZnO/Ag Nanowire/ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2015. **622**(1): p. 134-139.
40. Rad, M.S., et al., *The effect of silver concentration and calcination temperature on structural and optical properties of ZnO: Ag nanoparticles*. Modern Physics Letters B, 2015. **29**(1).
41. Mosquera, E., et al., *Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties*. Applied Surface Science, 2015. **347**: p. 561-568.
42. Li, Z.J., et al., *ZnO/Ag micro/nanospheres with enhanced photocatalytic and antibacterial properties synthesized by a novel continuous synthesis method*. Rsc Advances, 2015. **5**(1): p. 612-620.
43. Huang, Q.L., et al., *Selective synthesis of different ZnO/Ag nanocomposites as surface enhanced Raman scattering substrates and highly efficient photocatalytic catalysts*. Rsc Advances, 2015. **5**(34): p. 27075-27081.
44. Yuan, J.Q., et al., *Synthesis of ZnO-Pt nanoflowers and their photocatalytic applications*. Nanotechnology, 2010. **21**(18).
45. Bouzid, H., et al., *Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity*. Catalysis Today, 2015. **252**: p. 20-26.
46. Liu, X., et al., *Ag-ZnO heterostructure nanoparticles with plasmon-enhanced catalytic degradation for Congo red under visible light*. Rsc Advances, 2015. **5**(43): p. 34456-34465.
47. Sahu, D.R. and J.L. Huang, *Design of ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive films*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2006. **130**(1-3): p. 295-299.
48. Yan, J.L., et al., *ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature - art. no. 662413*, in *International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2007: Optoelectronic System Design, Manufacturing, and Testing*, L. Zhou, Editor. 2008. p. 62413-62413.
49. Zhang, D.Y., et al., *Effect of an interface charge density wave on surface plasmon resonance in ZnO/Ag/ZnO thin films*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(23).
50. Kim, Y.H., et al., *The Study of Transmittance and Conductivity by Top ZnO Thickness in ZnO/Ag/ZnO Transparent Conducting Oxide Films*. Advanced Science Letters, 2011. **4**(4-5): p. 1570-1573.
51. Neghabi, M., et al., *The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ZnS/Ag/ZnS films*. Thin Solid Films, 2011. **519**(16): p. 5662-5666.

52. Das, S., H.W. Choi, and T.L. Alford, *Effect of Ag layer thickness on the electrical transport and optical properties of ZnO/Ag/MoO_x transparent composite electrodes and their use in P3HT:PC61BM-based organic solar cells*. Materials Letters, 2014. **133**: p. 183-185.
53. Kim, S.M., et al., *Preparation of Al doped ZnO/Ag/Al doped ZnO multilayer thin films by using Facing Target Sputtering*. Idw '07: Proceedings of the 14th International Display Workshops, Vols 1-3. 2007. 537-540.
54. Manujlov, E., et al., *Mesoporous TiO₂ and TiO₂/ZnO/Ag films: Sol-gel synthesis, photoelectrochemical and photocatalytic properties*, in *Sol-Gel Methods for Materials Processing: Focusing on Materials for Pollution Control, Water Purification, and Soil Remediation*, P. Innocenzi, Y.L. Zub, and V.G. Kessler, Editors. 2008. p. 427-434.
55. Shekofteh-Gohari, M. and A. Habibi-Yangjeh, *Novel magnetically separable Fe₃O₄@ZnO/AgCl nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activities under visible-light irradiation*. Separation and Purification Technology, 2015. **147**: p. 194-202.
56. Du, F.L., et al., *Preparation, characterization and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films*. Journal of Rare Earths, 2010. **28**(3): p. 391-395.
57. Ahmad, M., et al., *Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method*. Journal of Rare Earths, 2015. **33**(3): p. 255-262.
58. Sutka, A., et al., *Co doped ZnO nanowires as visible light photocatalysts*. Solid State Sciences, 2016. **56**: p. 54-62.
59. Wang, B.Q., et al., *Influences of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal route*. Solid State Sciences, 2009. **11**(8): p. 1419-1422.
60. Mohamed, R.M., et al., *Cobalt/zinc oxide hollow spheres: Visible light nanophotocatalysts*. Ceramics International, 2016. **42**(2): p. 2299-2305.
61. Hemalatha, P., et al., *La-doped ZnO nanoflower as photocatalyst for methylene blue dye degradation under UV irradiation*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2016. **27**(3): p. 2367-2378.
62. Munoz-Fernandez, L., et al., *Solvothermal synthesis of Ag/ZnO and Pt/ZnO nanocomposites and comparison of their photocatalytic behaviors on dyes degradation*. Advanced Powder Technology, 2016. **27**(3): p. 983-993.
63. Lee, B., et al., *Dependence of photocurrent on UV wavelength in ZnO/Pt bottom-contact Schottky diode*. Current Applied Physics, 2015. **15**(1): p. 29-33.
64. Gu, H., et al., *Photochemical Synthesis of Noble Metal (Ag, Pd, Au, Pt) on Graphene/ZnO Multihybrid Nanoarchitectures as Electrocatalysis for H₂O₂ Reduction*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(14): p. 6762-6768.
65. Zhang, X.Y., et al., *Carbon-Doped ZnO Nanostructures: Facile Synthesis and Visible Light Photocatalytic Applications*. Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(35): p. 20544-20554.
66. Perumal, V., et al., *A new nano-worm structure from gold-nanoparticle mediated random curving of zinc oxide nanorods*. Biosensors & Bioelectronics, 2016. **78**: p. 14-22.
67. Nuryadi, R. and R.D. Mayasari, *ZnO/Au-based surface plasmon resonance for CO₂ gas sensing application*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2016. **122**(1).
68. Fernando, J.F.S., et al., *Controlling Au Photodeposition on Large ZnO Nanoparticles*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. **8**(22): p. 14271-14283.
69. Bao, Z.J., et al., *Constructing n-ZnO@Au heterogeneous nanorod arrays on p-Si substrate as efficient photocathode for water splitting*. Nanotechnology, 2016. **27**(30).
70. Wang, L.Y., et al., *Surface plasmon resonance biosensor based on water-soluble ZnO-Au nanocomposites*. Analytica Chimica Acta, 2009. **653**(1): p. 109-115.

71. Wang, L.Y., et al., *Water-soluble ZnO-Au nanocomposite-based probe for enhanced protein detection in a SPR biosensor system*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **351**(2): p. 392-397.
72. Hou, X.M., *Nonaqueous fabrication of ZnO/Au nanohybrids with enhanced photocatalytic activity*. Materials Letters, 2014. **137**: p. 319-322.
73. Lu, J., et al., *Synthesis and properties of Au/ZnO nanorods as a plasmonic photocatalyst*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 2016. **78**: p. 41-48.
74. Warren, S.C. and E. Thimsen, *Plasmonic solar water splitting*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(1): p. 5133-5146.
75. Seh, Z.W., et al., *Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation*. Advanced Materials, 2012. **24**(17): p. 2310-2314.
76. Kamat, P.V., M. Flumiani, and G.V. Hartland, *Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation*. Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(17): p. 3123-3128.
77. Ozga, K., et al., *Photoinduced absorption of Ag nanoparticles deposited on ITO substrate*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**: p. S424-S426.
78. Linsebigler, A.L., G.Q. Lu, and J.T. Yates, *Photocatalysis on tio₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
79. Liu, W., W. Zhong, and Y.W. Du, *Magnetic Nanoparticles with Core/Shell Structures*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008. **8**(6): p. 2781-2792.
80. Tran, H.V., L.D. Tran, and T.N. Nguyen, *Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution*. Materials Science and Engineering: C, 2010. **30**(2): p. 304-310.
81. Ganesan, T.K., et al., *Oxygenation reaction of organic sulfides with oxochromium(V) ion*. Journal of Organic Chemistry, 1998. **63**(1): p. 21-26.
82. Ganesan, T.K., S. Rajagopal, and J.B. Bharathy, *Comparative study of chromium(V) and chromium(VI) oxidation of dialkyl sulfides*. Tetrahedron, 2000. **56**(32): p. 5885-5892.
83. Baciocchi, E., et al., *Oxidation of sulfides by peroxidases. Involvement of radical cations and the rate of the oxygen rebound step*. Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(37): p. 8973-8974.
84. Ioele, M., S. Steenken, and E. Baciocchi, *Generation and reactivity of aromatic thioether radical cations in aqueous solution as studied by pulse radiolysis*. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(16): p. 2979-2987.
85. Balakumar, S., et al., *Electron-Transfer Reactions of Iron(III)-Polypyridyl Complexes with Organic Sulfides*. Tetrahedron, 1995. **51**(16): p. 4801-4818.
86. Acquaye, J.H., J.G. Muller, and K.J. Takeuchi, *Oxidation of Thioanisoles and Methyl Phenyl Sulfoxides by Oxo(Phosphine)Ruthenium(IV) Complexes*. Inorganic Chemistry, 1993. **32**(2): p. 160-165.
87. Chatgalialoglu, C. and K.D. Asmus, *Sulfur Centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology*. 1990: Plenum: New York.
88. Yoon, U.C. and P.S. Mariano, *Mechanistic and Synthetic Aspects of Amine Enone Single Electron-Transfer Photochemistry*. Accounts of Chemical Research, 1992. **25**(5): p. 233-240.
89. Harris, R.Z., S.L. Newmyer, and P.R.O. Demontellano, *Horseradish Peroxidase-Catalyzed 2-Electron Oxidations - Oxidation of Iodide, Thioanisoles, and Phenols at Distinct Sites*. Journal of Biological Chemistry, 1993. **268**(3): p. 1637-1645.

90. Savenkova, M.I., J.M. Kuo, and P.R.O. de Montellano, *Improvement of peroxygenase activity by relocation of a catalytic histidine within the active site of horseradish peroxidase*. *Biochemistry*, 1998. **37**(30): p. 10828-10836.
91. Garcia, H., et al., *2,4,6-Triphenylpyrylium Tetrafluoroborate Sensitized Photolysis as a Novel Method for the Hydrolytic Cleavage of Acetals and Thioacetals*. *New Journal of Chemistry*, 1989. **13**(12): p. 805-806.
92. Epling, G.A. and Q.X. Wang, *Photosensitized Cleavage of the Dithioprotecting Group by Visible-Light*. *Tetrahedron Letters*, 1992. **33**(40): p. 5909-5912.
93. Baciocchi, E., et al., *Stereochemistry of the C-S Bond-Cleavage in 1-Phenylethyl Phenyl Sulfide Radical-Cation - Evidence for a Unimolecular Pathway*. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1993. **32**(7): p. 1071-1073.
94. Kamata, M., et al., *Pyrylium Salt Sensitized Photochemical Deprotections of Dithioacetals and Ketals*. *Tetrahedron*, 1994. **50**(45): p. 12821-12828.
95. Deng, Y., et al., *Definitive Investigation of the Gas-Phase 2-Center 3-Electron Bond in [H2s-Therefore-Sh2](+), [Me(2)S-Therefore-Sme(2)](+), and [Et(2)S-Therefore-Set(2)](+)- Theory and Experiment*. *Journal of the American Chemical Society*, 1995. **117**(1): p. 420-428.
96. Oelke, K., et al., *Overexpression of CD70 and overstimulation of IgG synthesis by lupus T cells and T cells treated with DNA methylation inhibitors*. *Arthritis and Rheumatism*, 2004. **50**(6): p. 1850-1860.
97. Schoneich, C., K.D. Asmus, and M. Bonifacic, *Determination of Absolute Rate Constants for the Reversible Hydrogen-Atom Transfer between Thiyl Radicals and Alcohols or Ethers*. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1995. **91**(13): p. 1923-1930.
98. Chaudhri, S.A., et al., *Three-electron bonded sigma/sigma* radical cations from mixedly substituted dialkyl sulfides in aqueous solution studied by pulse radiolysis*. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, 1996(3): p. 383-390.
99. Adam, W., J.E. Arguello, and A.B. Penenory, *Photochemical electron-transfer reactions between sulfides and tetranitromethane. Oxidation vs fragmentation of the sulfide radical-cation intermediate*. *Journal of Organic Chemistry*, 1998. **63**(12): p. 3905-3910.
100. Yokoi, H., et al., *Formation of sigma- and pi-type dimer radical cations by the photochemical one-electron oxidation of aromatic sulfides*. *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(49): p. 12728-12733.
101. *Fuentes de contaminación en México*. 2002, Instituto Nacional de Ecología.
102. Basu, A.J. and D.J.A. van Zyl, *Industrial ecology framework for achieving cleaner production in the mining and minerals industry*. *Journal of Cleaner Production*, 2006. **14**(3-4): p. 299-304.
103. Volke Sepúlveda Tania, V.T.J.A., *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. 2002, México DF: Jiménez Editores e Impresores, S.A. de C.V. 64.
104. E., M.S., *Introducción a la Química Ambiental 2013*, México DF: Editorial Reverté. 725.
105. E., J.C.B., *La Contaminación Ambiental en México*. 2001, México DF: Editorial Limusa. 925.
106. A., W.D., *A Synopsis of the Chemical/Physical Properties of Seawater*. *Ocean Physics and Engineering*, 1988. **12**(3): p. 127-165
107. R., P.P., *Invitation to Oceanography*. 7th ed. 2016, USA: Jones & Bartlett Learning. 661.
108. Rosario, I.A., *Suelos y Acuíferos Contaminados Evaluación y Limpieza*. 2014, México DF: Editorial Trillas. 206.
109. Agua, C.N.d., *Estadísticas del agua en México*. 2014, CONAGUA-SEMARNAT. : México DF. p. 242.

110. H., G., *La protección de la Calidad y el Suministro de los recursos de agua dulce. Notas de la diplomacia ambiental; México y la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio ambiente y Desarrollo*. 1992, ONU.
111. Masters Gilbert W. , W.E.P., *Introducción a la ingeniería ambiental*. 3rd ed. 2009, España: Pearson Educación. 737.
112. Metcalf & Eddy, T.G., *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*. 5th. ed. 2013, New York, USA: McGraw-Hill Higher Education. 2048
113. LaMotteCompany. *Manual de instrucciones para ensayo de agua*. n.d. June 10th, 2016]; Available from: <http://www.lamotte.com/en/>.
114. Wen, X., *Industrial pollution*, D.o.E.S.a. Engineering, Editor. 2003, Eolss Publishers: UK.
115. Tobien, T., et al., *Odor control in wastewater treatment: The removal of thioanisole from water a model case study by pulse radiolysis and electron beam treatment*. Environmental science & technology, 2000. **34**(7): p. 1286-1291.
116. Khalilian F., R.M., *Extraction and determination of organosulfur compounds in water samples by using homogenous liquid-liquid micro extraction via flotation assistance-gas chromatography flame ionization detector*. Chemical Society of Ethiopia. , 2014. **28**(2): p. 195-204.
117. Botalova, O., et al., *Identification and chemical characterization of specific organic constituents of petrochemical effluents*. Water research, 2009. **43**(15): p. 3797-3812.
118. Ferrer Polo José, S.T.A., *Tratamientos biológicos de aguas residuales*. 2008, Valencia, España: Alfaomega. 184.
119. Pandiyan, T., et al., *Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002. **146**(3): p. 149-155.
120. Crittenden John C. , T.R.R., *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. 2012, USA: John Wiley & Sons. 1920.
121. Esplugas, S., et al., *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water research, 2002. **36**(4): p. 1034-1042.
122. Cheng Chee Kaan, A.A.A., Shaliza Ibrahim, Manickam Matheswaran and Pichiah Saravanan, *Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review*, in *Studies on Water Management Issues*, D.M. Kumarasamy, Editor. 2012, InTech. p. 274.
123. Haque, M.M., D. Bahnemann, and M. Muneer, *Photocatalytic degradation of organic pollutants: Mechanisms and Kinetics*. 2012: INTECH Open Access Publisher.
124. Ribeiro, A.R., et al., *An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU*. Environment International, 2015. **75**: p. 33-51.
125. Michael Kavanaugh, Z.K.C.a.S.K., *Removal of MTBE with Advanced Oxidation Processes*. 2003, London, UK: IWA Publishing. 236.
126. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, *Zinc oxide—from synthesis to application: a review*. Materials, 2014. **7**(4): p. 2833-2881.
127. Yoshihiko Ohama, D.V.G., *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. RILEM State of the Art Reports, ed. Y. Ohama, Van Gemert, Dionys. Vol. 5. 2011, Netherlands: Springer Netherlands. XII, 48.
128. Tian, C., et al., *Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation*. Chemical Communications, 2012. **48**(23): p. 2858-2860.

129. Hariharan, C., *Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited*. Applied Catalysis A: General, 2006. **304**: p. 55-61.
130. Morkoç, H. and Ü. Özgür, *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. 2008: John Wiley & Sons.
131. Dixit, H., et al., *The quasiparticle band structure of zincblende and rocksalt ZnO*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010. **22**(12): p. 125505.
132. Ashrafi, A. and C. Jagadish, *Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(7): p. 071101.
133. Tian, H., et al., *Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a highly crystallized mesoporous TiO₂ electrode modified by boron doping*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(3): p. 863-868.
134. Elamin, N. and A. Elsanousi, *Synthesis of ZnO nanostructures and their photocatalytic activity*. Journal of Applied and Industrial Sciences, 2013. **1**(1): p. 32-35.
135. Wang, J., et al., *Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **192**: p. 8-16.
136. Baruah, S., et al., *Photoreactivity of ZnO nanoparticles in visible light: Effect of surface states on electron transfer reaction*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(7): p. 074308.
137. Unlu, I., et al., *Photocatalytic Activity and Fluorescence of Gold/Zinc Oxide Nanoparticles Formed by Dithiol Linking*. Langmuir, 2015. **31**(31): p. 8718-8725.
138. Pearton, S.J., et al., *ZnO doped with transition metal ions*. IEEE Transactions on Electron Devices, 2007. **54**(5): p. 1040-1048.
139. Fageria, P., S. Gangopadhyay, and S. Pande, *Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light*. RSC Advances, 2014. **4**(48): p. 24962-24972.
140. Liqiang, J., et al., *Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **244**(1-2): p. 193-200.
141. Hong, R., et al., *Preparation, characterization and application of Fe₃O₄/ZnO core/shell magnetic nanoparticles*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(8): p. 2457-2468.
142. Wang, J., et al., *Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe₃O₄@ ZnO core/shell nanoparticles*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2016. **75**: p. 66-71.
143. Jr., P.P.C., *Introducción a la Nanotecnología*. 2003, Barcelona, España: Editorial Reverté. 417.
144. Murty, B., et al., *Textbook of nanoscience and nanotechnology*. 2013: Springer Science & Business Media.
145. Tratnyek, P.G. and R.L. Johnson, *Nanotechnologies for environmental cleanup*. Nano Today, 2006. **1**(2): p. 44-48.
146. Qu, X., P.J. Alvarez, and Q. Li, *Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment*. Water research, 2013. **47**(12): p. 3931-3946.
147. Mansoori, G.A., et al., *Environmental application of nanotechnology*. Vol. 2. 2008: World Scientific Publishing Company Singapore.
148. Sau, T.K., et al., *Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles*. Advanced Materials, 2010. **22**(16): p. 1805-1825.
149. Sau, T.K. and A.L. Rogach, *Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control*. Advanced Materials, 2010. **22**(16): p. 1781-1804.

150. Patzke, G.R., et al., *Oxide nanomaterials: synthetic developments, mechanistic studies, and technological innovations*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(4): p. 826-859.
151. Ko, S.H., et al., *Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell*. Nano letters, 2011. **11**(2): p. 666-671.
152. Li, P., et al., *Au– ZnO hybrid nanopyrramids and their photocatalytic properties*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(15): p. 5660-5663.
153. Alexander, L. and H.P. Klug, *Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer*. Journal of Applied Physics, 1950. **21**(2): p. 137-142.
154. R., W.A., *Solid State Chemistry and its Applications*. 2nd. ed. 2014, USA: Wiley. 584.
155. Scientific, T. *Basic UV-Vis Theory, Concepts and Applications*. n.d.; Available from: http://www.uni-salzburg.at/fileadmin/oracle_file_imports/359201.PDF.
156. Morán López José L., R.L.J.L., *Los materiales nanoestructurados*. 2012, México: Fondo de Cultura Económica. 151.
157. Sojic, D.V., et al., *Kinetics and the mechanism of the photocatalytic degradation of mesotrione in aqueous suspension and toxicity of its degradation mixtures*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2014. **392**: p. 67-75.
158. Enrique, S.E., *La Microscopía Confocal*, in *Elementos*. 1993, Universidad Autónoma de Puebla: Puebla, México. p. 35-39.
159. Lian, J., et al., *Template-free solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles with controllable size and their size-dependent optical properties*. Materials Letters, 2012. **66**(1): p. 318-320.
160. Ahadpour Shal, A. and A. Jafari, *Study of Structural and Magnetic Properties of Superparamagnetic Fe₃O₄–ZnO Core–Shell Nanoparticles*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2014. **27**(6): p. 1531-1538.
161. Peng, S. and S. Sun, *Synthesis and Characterization of Monodisperse Hollow Fe₃O₄ Nanoparticles*. Angewandte Chemie, 2007. **119**(22): p. 4233-4236.
162. Jenkins R., S.D.K., *Crystallographic Databases*. 1987, Eds. International Union of Crystallography,: UK. p. 158-177.
163. Rahdar, H.A.E.A. and H. Arabi, *Preparation of Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles and Investigation their Magnetic Properties*.
164. Jayant, D. *Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer*. 2009; Available from: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_UVVISNIRMeasureBandGapEnergyValue.pdf.
165. Lee, Y.H., D.H. Kim, and T.W. Kim, *Enhanced current efficiency of organic light-emitting devices due to a broad localized surface plasmonic resonance of Au–ZnO nanocomposites*. Applied Surface Science, 2015. **355**: p. 359-363.
166. Becheri, A., et al., *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(4): p. 679-689.
167. Bommarius, A.S. and B.R. Riebel-Bommarius, *Biocatalysis: fundamentals and applications*. 2004: John Wiley & Sons.
168. Huerta Aguilar, C.A., et al., *Oxidation of phenols by TiO₂Fe₃O₄M (M = Ag or Au) hybrid composites under visible light*. Separation and Purification Technology, 2015. **149**: p. 265-278.
169. Ganesan, M., et al., *Electron transfer reactions of tris(polypyridine)ruthenium(III) complexes with organic sulfides: importance of hydrophobic interaction*. Tetrahedron, 2005. **61**(20): p. 4863-4871.

170. Bennett, D.A., H. Yao, and D.E. Richardson, *Mechanism of Sulfide Oxidations by Peroxymonocarbonate*. *Inorganic Chemistry*, 2001. **40**(13): p. 2996-3001.
171. Medina Varela Pedro D., L.R.Á.M., *Análisis Crítico del Diseño 2k Factorial Sobre Casos Aplicados*. *Scientia Et Technica* 2011. **XVII**(47): p. 101-106.

Apéndice 1.

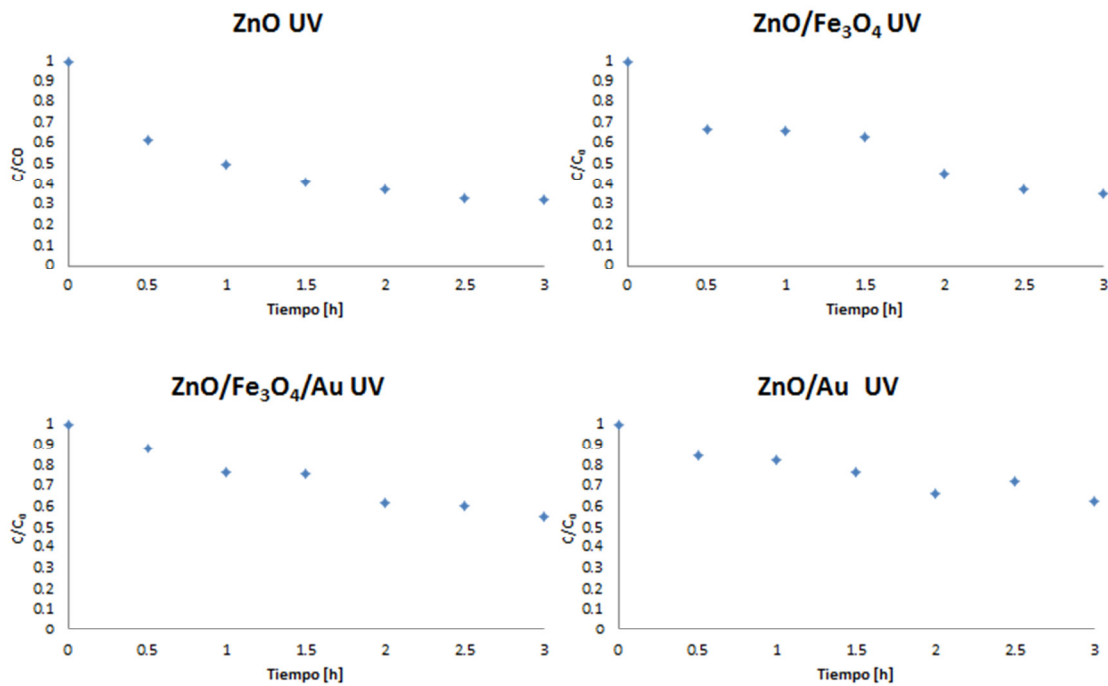


Figura 1.0. Gráficas de C/C_0 para degradación de tioanisol bajo luz UV.

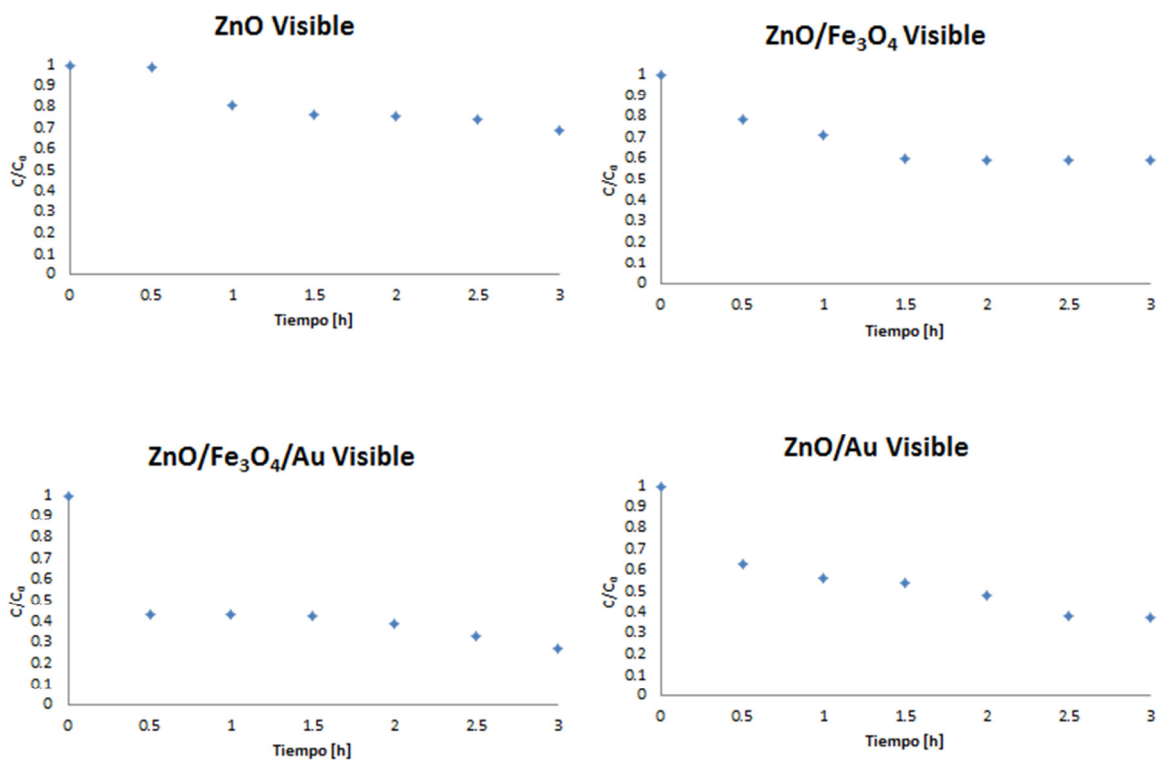


Figura 2.0. Gráficas de C/C_0 para degradación de tioanisol bajo luz visible.

La figura 1.0 y 2.0. Muestran las gráficas de la degradación de tioanisol bajo luz UV y visible respectivamente, empleando los diferentes nano materiales se puede observar el avance de la degradación dentro de las 3 primeras horas, es en su mayoría del 50%.

A continuación se muestran las gráficas de $\ln(C/C_0)$:

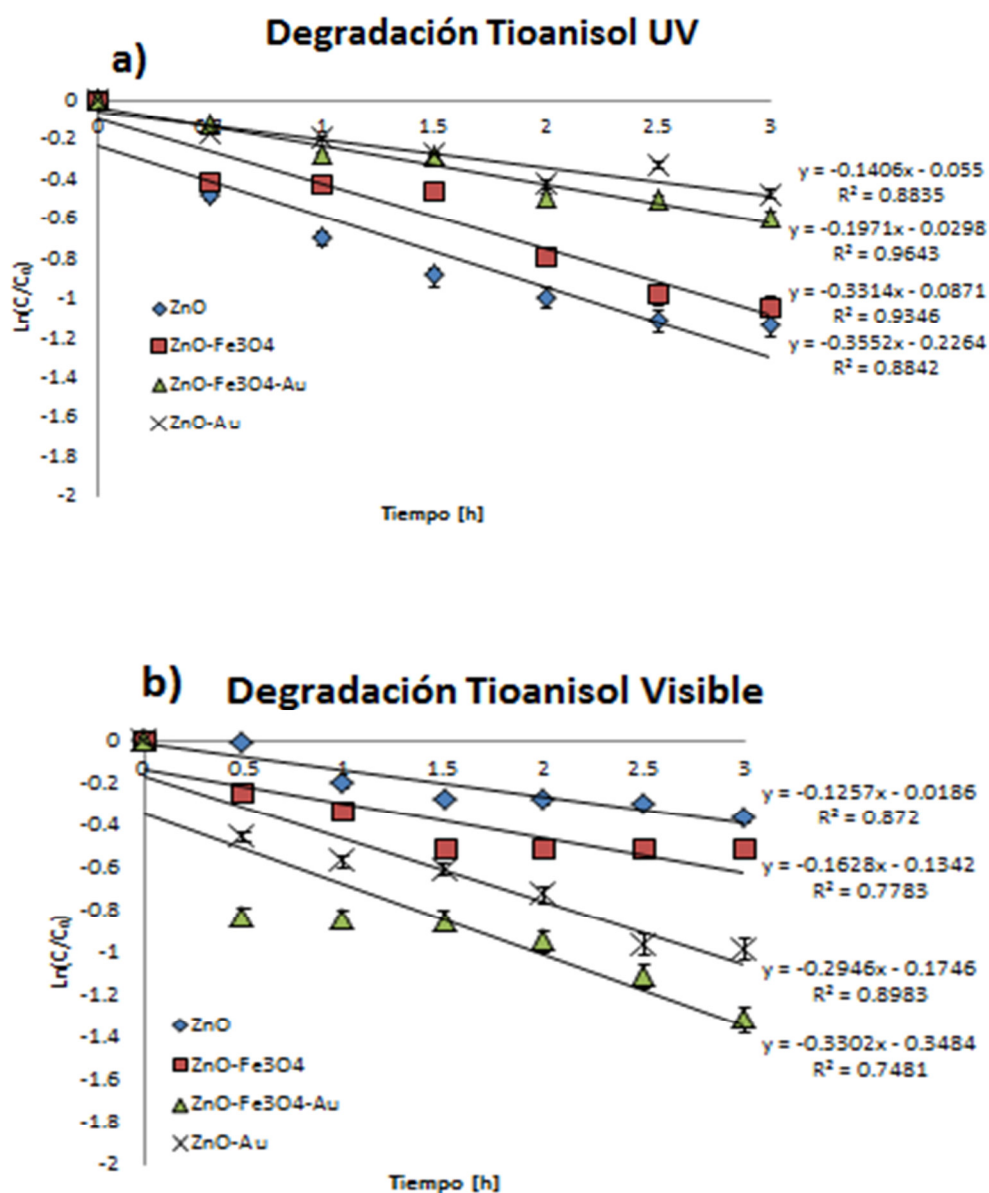


Figura 3.0. Degradación de tioanisol bajo a) luz UV; b) luz visible.

Para todos los nano materiales las gráficas se ajustan mejor a una cinética de pseudo primer orden con respecto al tioanisol, en el caso de los estudios realizados bajo luz UV se ve que las mejores velocidades de reacción son para el ZnO y el ZnO/Fe₃O₄, mientras que, para el caso de los estudios realizados bajo luz visible, las mejores velocidades de reacción se obtienen de los catalizadores con depósito de nanopartículas de oro ZnO/Fe₃O₄/Au y ZnO/Au.

Apéndice 2.

Hoja de seguridad del

tioanisol

1.0 IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO Y DE LA COMPAÑÍA

- ✚ Identificadores del producto Nombre del producto : Tioanisol
- ✚ Referencia : 88470
- ✚ Marca : Sigma-Aldrich
- ✚ No. CAS : 100-68-5
- ✚ Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias
- ✚ Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Quimica, S. de R.L. de C.V Parque Industrial Toluca
2000 Calle 6 Norte No. 107 50200 TOLUCA MEXICO Teléfono : +52 (0)1-800-
007-5300 Fax : +52 (0)1-800-712-9920 1.4 Teléfono de emergencia Teléfono de
Urgencia :

2.0 IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla Clasificación SGA de acuerdo con
29 CFR 1910 (OSHA HCS).

- ✚ Líquidos inflamables (Categoría 4), H227
- ✚ Toxicidad aguda, Oral (Categoría 4), H302
- ✚ Irritación cutáneas (Categoría 2), H315
- ✚ Irritación ocular (Categoría 2A), H319
- ✚ Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3), Sistema respiratorio, H335

Para el texto integro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase
la Sección 16. 2.2

Elementos de las etiquetas del SGA, incluidos los consejos de prudencia
Pictograma Palabra de advertencia

Atención Indicación(es) de peligro

H227 Líquido combustible

H302 Nocivo en caso de ingestión.

H315 Provoca irritación cutánea.

H319 Provoca irritación ocular grave.

H335 Puede irritar las vías respiratorias.

Declaración(es) de prudencia

P210 Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. - No fumar.

P261 Evitar respirar el polvo/ el humo/ el gas/ la niebla/ los vapores/ el aerosol.
Sigma-Aldrich - 88470 Pagina 2 de 8

P264 Lavarse la piel concienzudamente tras la manipulación.

P270 No comer, beber ni fumar durante su utilización.

P271 Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado. P280 Llevar guantes/ prendas/ gafas/ máscara de protección.

P301 + P312 EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico si se encuentra mal.

P302 + P352 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

P304 + P340 EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la víctima al exterior y mantenerla en reposo en una posición confortable para respirar.

P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto

cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
P312 Llamar a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico en caso de malestar.

P321 Se necesita un tratamiento específico (véase las instrucciones suplementarias de primeros auxilios en esta etiqueta).

P330 Enjuagarse la boca.

P332 + P313 En caso de irritación cutánea: Consultar a un médico.

P337 + P313 Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico.

P362 Quitarse las prendas contaminadas y lavarlas antes de volver a usarlas.

P370 + P378 En caso de incendio: Utilizar arena seca, polvo químico seco o espuma resistente al alcohol para apagarlo.

P403 + P233 Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener el recipiente cerrado herméticamente.

P403 + P235 Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener en lugar fresco.

P405 Guardar bajo llave.

P501 Eliminar el contenido/ el recipiente en una planta de eliminación de residuos aprobada.

Peligros no clasificados de otra manera hedor