



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SULFAMETOXAZOL
UTILIZANDO TiO₂ DOPADO CON B Y MODIFICADO SUPERFICIALMENTE
CON NANOPARTÍCULAS DE ORO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ANA LAURA SANTIAGO RAMÍREZ

Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO DE 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: | Dr. José Ricardo Gómez Romero |
| Vocal: | Dra. Silvia Elena Castillo Blum |
| Vocal: | Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro |
| Vocal: | Dr. José Manuel Saniger Blesa |
| Secretario: | Dra. Elizabeth Chavira Martínez |

Lugar donde se realizó la tesis:

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (LUNA-CCADET).

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM IN105416 “Modificación superficial de semiconductores con nanopartículas metálicas para producción de hidrógeno y degradación de contaminantes orgánicos.”

Al proyecto CONACYT 1216 “Nanocatalizadores para el control de la contaminación en ambientes cerrados” de la convocatoria Atención a Problemas Nacionales 2015.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por el apoyo financiero otorgado.

A mi tutor el Dr. Rodolfo Zanella Specia por dirigir esta tesis y por todo su apoyo.

Al Dr. Juan Carlos Durán Álvarez por la colaboración y por la ayuda que me dio durante todo el desarrollo de este trabajo.

A los miembros de mi jurado por la revisión de esta tesis y por sus aportaciones.

Al Dr. José Manuel Saniger Blesa por su ayuda en el uso del equipo Raman, por todas sus atenciones y enseñanzas.

A la M. en C. Selene R. Islas Sánchez por compartir su experiencia en el uso de la técnica de reflectancia difusa y por su tiempo.

Al Dr. José Ocotlán Flores por su apoyo en el uso del equipo de IR.

A la M. en C. Viridiana Maturano Rojas por los análisis BET y por todas sus atenciones.

A los técnicos:

- Fis. Roberto Hernández Reyes del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física por las micrografías obtenidas.
- M. en C. Adriana Tejeda Cruz del Instituto de Investigaciones en Materiales por los análisis de DRX.
- Q. Iván Puente Lee de la Facultad de Química por los análisis EDS.
- M. en C. Javier Tadeo León del Instituto de Geología por los análisis de ICP.

A las estudiantes de servicio social Abril Hernández, Guadalupe Rodríguez y Norma Acosta, y a los estudiantes de estancia corta Brenda Vargas, Leslie Caballero, Daniel Mejía y Aurora Sainz, por su apoyo en la preparación de muestras.

A la Q. Raquel del Ángel por su ayuda y por el apoyo que me dio durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Felipe Castellón Barraza y a los técnicos M. en C. Eloísa Aparicio Ceja, Ing. Israel Gradilla, Francisco Ruiz Medina, Jaime Mendoza y M. en C. David Domínguez, del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, por su ayuda en las técnicas de caracterización, por compartir sus conocimientos y por todas las atenciones que tuvieron conmigo durante mi estancia en Ensenada.

A la Dra. Beatriz de la Mora por su tiempo y por el apoyo que me ha dado desde que nos conocimos.

Finalmente quiero agradecer a la Dra. Adela Rodríguez y al Posgrado en Ciencias Químicas por ayudarme a agilizar los trámites.

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 1 |
| 1. Introducción | 3 |
| 1.1 Contaminantes emergentes..... | 3 |
| 1.2 Tipos de contaminantes emergentes..... | 4 |
| 1.3 Antibióticos..... | 4 |
| 1.4 Sulfametoxazol..... | 6 |
| 1.5 Procesos de oxidación avanzada..... | 8 |
| 1.5.1 Fotocatálisis heterogénea..... | 12 |
| 1.5.2 Óxido de titanio (TiO ₂)..... | 13 |
| 1.5.3 Dopado de TiO ₂ con no metales..... | 15 |
| 1.5.4 Depósito de nanopartículas de oro en la superficie de TiO ₂ | 18 |
| 1.5.5 Efecto de la modificación superficial de TiO ₂ con nanopartículas de oro..... | 18 |
| 1.6 Técnicas de caracterización..... | 20 |
| 1.6.1 Difracción de rayos X..... | 20 |
| 1.6.2 Espectroscopía Raman..... | 22 |
| 1.6.3 Espectroscopía UV-Visible..... | 23 |
| 1.6.4 Espectroscopía infrarroja..... | 24 |
| 1.6.5 Método de Braunauer-Emmett-Teller (BET) para la determinación del área superficial..... | 25 |
| 1.6.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... | 27 |
| 2. Objetivos | 29 |
| 2.1 Objetivo general..... | 29 |
| 2.2 Objetivos particulares..... | 29 |

| | |
|---|----|
| 3. Metodología experimental | 30 |
| 3.1 Síntesis de TiO ₂ dopado con boro..... | 30 |
| 3.2 Depósito de nanopartículas de oro..... | 31 |
| 3.3 Técnicas de caracterización de los materiales..... | 33 |
| 3.3.1 Difracción de Rayos X..... | 33 |
| 3.3.2 Espectroscopía Raman..... | 33 |
| 3.3.3 Área superficial específica..... | 33 |
| 3.3.4 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier..... | 34 |
| 3.3.5 Espectroscopía UV-Visible..... | 34 |
| 3.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... | 35 |
| 3.4 Pruebas fotocatalíticas..... | 35 |
| 3.4.1 Pruebas de actividad catalítica utilizando luz solar simulada..... | 35 |
| 3.4.2 Determinación de la degradación medida por espectroscopía UV-visible..... | 36 |
| 3.4.3 Determinación de la degradación medida por HPLC-MS/MS..... | 37 |
| 3.4.4 Determinación de la mineralización medida por análisis de carbono orgánico total..... | 39 |
| 4. Resultados y discusión | 41 |
| 4.1 Caracterización de TiO ₂ dopado con boro..... | 41 |
| 4.1.1 Análisis elemental por ICP..... | 41 |
| 4.1.2 Difracción de rayos X..... | 42 |
| 4.1.3 Espectroscopía Raman..... | 44 |
| 4.1.4 Propiedades texturales: área específica, tamaño y volumen de poro..... | 47 |
| 4.1.5 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)..... | 49 |
| 4.1.6 Espectroscopía UV-Visible..... | 51 |
| 4.1.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... | 59 |
| 4.2 Pruebas de actividad catalítica utilizando luz solar simulada..... | 62 |
| 4.2.1 Degradación medida por espectroscopía UV-Visible..... | 63 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 4.2.2 | Degradación medida por HPLC-MS/MS..... | 64 |
| 4.2.3 | Mineralización medida por análisis de carbono orgánico total..... | 68 |
| 5. | Conclusiones..... | 76 |
| 6. | Referencias..... | 77 |

Una de las principales causas de la resistencia a antibióticos por microorganismos patógenos es la presencia de estas sustancias en las aguas residuales. Por ello resulta prioritario desarrollar procesos de tratamiento de aguas contaminadas que garanticen la degradación de estos compuestos, sin la generación de subproductos peligrosos. La fotocatalisis es un método prometedor para alcanzar este fin. El TiO_2 ha mostrado un buen desempeño en la oxidación fotocatalítica de contaminantes en agua utilizando luz UV. El TiO_2 puede activarse en el espectro de luz visible cuando se dopa con átomos de no metales y es modificado en superficie con nanopartículas metálicas. El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado con átomos de boro (B) y modificado en superficie con nanopartículas de oro, para la degradación del antibiótico sulfametoxazol (SMX) utilizando luz solar simulada.

Los fotocatalizadores se sintetizaron por el método sol-gel utilizando butóxido de titanio como precursor de TiO_2 . Como agente dopante de B se utilizó ácido bórico (H_3BO_3). La superficie de los fotocatalizadores dopados se modificó mediante el depósito de nanopartículas de oro por el método de depósito-precipitación con urea. Los catalizadores se caracterizaron para conocer su área superficial específica (BET), su cristalografía (por DRX y Raman) y el tamaño de las nanopartículas de oro depositadas (TEM). Propiedades ópticas como la absorción en el espectro UV-visible y el *band-gap* también fueron determinados.

La actividad fotocatalítica de los materiales se evalúa como función de la degradación y mineralización del antibiótico SMX con luz solar simulada, empleando técnicas de análisis como espectroscopía UV-visible, cromatografía de líquidos acoplado a masas (HPLC-ESI-MS/MS) y análisis de carbono orgánico por combustión total.

Los resultados obtenidos muestran que la cinética de degradación del antibiótico SMX disminuye cuando se utilizan los fotocatalizadores dopados con boro, no

obstante, la presencia de átomos de boro en el TiO_2 aumenta la mineralización del antibiótico para cargas de B de 0.25 % y 0.5%, con respecto al fotocatalizador puro. Además de esto, cuando se depositan nanopartículas metálicas de oro (cargas de Au de 0.5% y 1%) en la superficie de estos fotocatalizadores se incrementa aún más la mineralización de SMX.

1.1 Contaminantes emergentes

En el siglo pasado se descubrió que los productos químicos y farmacéuticos de uso común son un tipo de contaminantes con riesgos potenciales en la salud humana y en el medio ambiente. Estos contaminantes se conocen como contaminantes emergentes. La Agencia de Protección Ambiental, EPA por sus siglas en inglés, define a un contaminante emergente como una sustancia presente en el medio ambiente que no se encuentra regulada en materia de disposición y tratamiento, que se encuentra en concentraciones muy bajas (generalmente en partes por millón o partes por trillón) y cuyo impacto sobre el medio ambiente y la salud humana son poco entendidos.¹ Otra particularidad de estos compuestos es que, debido a su elevada producción y consumo, y a la como consecuente continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos.

Los contaminantes emergentes son sustancias que no se incluían en programas de monitoreo rutinario y que pueden ser candidatos para futuras regulaciones dependiendo de su ecotoxicidad, efectos potenciales sobre la salud y frecuencia de aparición en el medio ambiente. Estos contaminantes incluyen aquellos que han estado presentes en el medio ambiente, pero cuya presencia y significancia no habían sido evaluadas.

Este tipo de contaminantes entran al medio ambiente a través de diferentes vías, como son: los residuos de las plantas de tratamiento de aguas, las cuales no están diseñadas para tratar estos compuestos por lo que no son removidos completamente, las aguas residuales de tipo doméstico e industrial que no reciben ningún tratamiento,² a través de efluentes hospitalarios, y de las actividades agrícolas y ganaderas.

Existe una amplia variedad de sustancias químicas de uso común que son consideradas contaminantes emergentes, éstas se presentan en la siguiente sección.

1.2 Tipos de contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes se han clasificado como:

- ❖ Contaminantes orgánicos persistentes (POPs): son contaminantes orgánicos tales como ácidos orgánicos perfluorados, polibromodifenil éteres usados como plásticos y retardantes de llama.
- ❖ Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs): incluyen un amplio número de drogas humanas prescritas (como antidepresivos), medicamentos (ibuprofeno), bactericidas (triclosan), protectores solares, entre otros.
- ❖ Medicinas veterinarias como antimicrobianos, antibióticos, antifúngicos, promotores del crecimiento y hormonas.
- ❖ Disruptores endocrinos. Estrógeno sintético, andrógenos y otros capaces de modular las funciones hormonales normales.

En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio del efecto de los contaminantes emergentes sobre el medio ambiente. Entre los contaminantes de mayor interés se encuentran los fármacos, los cuales representan un riesgo potencial sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres, y sobre la salud humana, debido a su alta actividad biológica.³

1.3 Antibióticos

Los antibióticos son fármacos empleados comúnmente en el tratamiento de infecciones debido a que matan o retardan el crecimiento de bacterias. Los antibióticos suelen ser agrupados de acuerdo a su mecanismo de acción o a su estructura. Pueden dividirse en β -lactámicos, quinolonas, tetraciclinas, macrólidos, sulfamidas, aminoglucósidos, glicopéptidos, quinolonas, entre otros.⁴

La introducción de los antibióticos en la década de 1940 representó uno de los mayores avances médicos de todos los tiempos. En la actualidad, las enfermedades infecciosas siguen siendo la causa más frecuente de consulta en atención primaria

donde se realiza el 92% de la prescripción de antibióticos.⁵ No obstante, la preocupación sobre la liberación de antibióticos hacia el medio ambiente ha aumentado debido a sus consecuencias a largo plazo sobre la salud humana y los ecosistemas.

La preocupación principal hacia la incorporación de los antibióticos al medio ambiente, incluso en niveles bajos, está relacionada con el hecho de que representan una fuente para el desarrollo y la propagación de genes de resistencia en bacterias, reduciendo así la capacidad de los antibióticos de uso común de hoy en día para combatir las infecciones bacterianas en humanos.⁶

Un ejemplo de este fenómeno es la resistencia de los neumococos a la penicilina. En los años cuarenta, al introducirse la penicilina, era posible inhibir el crecimiento de la mayoría de los neumococos con concentraciones de 0.008 mg/L de este fármaco; 50 años después, más de la mitad de los neumococos aislados en España requerían concentraciones de 0.1 mg/L y, aproximadamente, el 20% de 1 mg/L. Es decir, hay que multiplicar la concentración de penicilina 12.5-125 veces para conseguir el mismo efecto, y son pocas las cepas que conservan la antigua sensibilidad.⁷

Los antibióticos usados en humanos y de uso veterinario se han detectado en diferentes lagos, ríos y arroyos alrededor del mundo.^{8,9} Numerosos estudios^{10,11} han demostrado la presencia de estos compuestos en aguas residuales urbanas, aguas residuales de hospitales, aguas superficiales y subterráneas, así como en agua potable.^{12,13} Las plantas de tratamiento de aguas residuales son una de las mayores fuentes de fármacos y antibióticos en efluentes de agua, debido a que la mayoría de las moléculas son muy estables y no se biodegradan. En su lugar, estos compuestos sólo pasan a través de las plantas de tratamiento y de ahí al medio ambiente. Adicionalmente, las plantas de tratamiento usan cloro que puede tener la consecuencia no intencionada de propiciar la formación de otros antibióticos en las descargas de agua que, además, muestran un incremento en la actividad antibacteriana.⁶

Estos compuestos también se han detectado en suelos, lugar al que llegan por el uso de aguas residuales para irrigación.¹⁴

Los compuestos farmacéuticos identificados en el medio ambiente pertenecen a varias clases de drogas humanas como antibióticos, analgésicos, beta-bloqueadores, antiepilépticos, reguladores de lípidos, agentes de contraste, agentes anticancerígenos, hormonas, entre otros.¹⁵

Las sulfonamidas son de los antibióticos más ampliamente utilizados y de los que comúnmente se encuentran en medios acuosos. Este trabajo analiza la degradación fotocatalítica de sulfametoxazol por lo que a continuación se presentan brevemente sus propiedades más relevantes.

1.4 Sulfametoxazol

El sulfametoxazol (SMX) o 4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil)-bencenosulfonamida, es un antibiótico efectivo contra bacterias tanto Gram-positivas (cocos y bacilos) como Gram-negativas (*Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Klepsiella*, *Salmonella* y *Shigella*). En la tabla 1.1 se presentan las propiedades físicas y químicas de SMX.

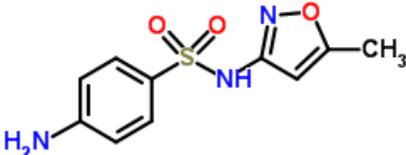
Este antibiótico frecuentemente es combinado con trimetoprima en relación 1:5 para el tratamiento de una amplia variedad de infecciones bacterianas, tales como infecciones en el oído, intestinales, en el tracto urinario y en las vías respiratorias, además de que se usa en medicina veterinaria.¹⁶ El SMX es completamente absorbido vía oral y aproximadamente del 80 al 90% de la dosis administrada es excretada en 24 h a través del riñón.¹⁷ Tanto SMX como trimetoprima inhiben la síntesis de ácidos nucleicos y de proteínas esenciales para las bacterias, por lo que inhiben su crecimiento.

En 2006 se consumieron en España 7.8 toneladas de SMX en combinación con trimetoprima,¹⁸ mientras que en 2000 el consumo en Estados Unidos fue de 309 100 kg¹⁹

El SMX es un fármaco altamente persistente en los efluentes de agua. La concentración de SMX en aguas superficiales se ha detectado en niveles de 6.9 a 1 900 ng/L.²⁰ Luo y colaboradores²¹ analizaron el agua superficial de varios sitios

del río Haiher en China y encontraron una concentración promedio de 180 ng/L de SMX, la concentración más alta detectada fue de 340 ng/L. De manera semejante Heberer y colaboradores²² determinaron una concentración promedio de SMX, en el lago Wannsee en Alemania, de 169 ng/L y una concentración máxima de 326 ng/L. Choi y colaboradores²³ encontraron una concentración de 26.9 ng/L en el Río Han en Korea del Sur, mientras que en el río Nairobi en Kenia, Ngumba y colaboradores²⁴ determinaron una concentración media de 1 800 ng/L con una concentración máxima de 13 800 ng/L.

Tabla 1.1. Propiedades físicas y químicas de sulfametoxazol.

| Formula molecular | C₁₀H₁₁N₃O₃S |
|--|---|
| Estructura |  |
| Solubilidad | Soluble en etanol (1g/50 mL); soluble en cloroformo y en éter (1 g/L); poco soluble en agua (29.4 mg/L) |
| Peso molecular (g/mol) | 253.27 |
| Constante de disociación ácida (pK_a) | pK _{a1} = 1.85±0.03, pK _{a2} = 5.6±0.04 |
| Presión de vapor | 6.93x10 ⁻⁸ mmHg a 25 °C |
| Coefficiente de partición octanol-agua | Log K _{ow} = 0.89 |

En los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales también se ha detectado este antibiótico. En un estudio realizado en 2013 por Loos y colaboradores²⁵ se analizaron los efluentes de 90 plantas de tratamiento de aguas residuales de diferentes partes de Europa. El SMX se detectó en el 83% de las

plantas analizadas. La concentración promedio medida fue de 280 ng/L, mientras que la concentración máxima detectada fue de 1 691 ng/L.

La remoción parcial de SMX, y en general de moléculas orgánicas contaminantes, en las plantas de tratamiento de aguas residuales ha propiciado el desarrollo de diferentes procesos químicos, físicos y biológicos para incrementar la remoción de estos compuestos. La biodegradación es un proceso en el cual diferentes microorganismos utilizan como fuente de carbono y energía moléculas orgánicas. En el caso de SMX se ha aislado una bacteria llamada *Pseudomonas psychrophila* con la que después de 8 días de operación se ha conseguido degradar el 34.3% de SMX. El tiempo de operación depende, entre otras cosas, del tipo de microorganismo que se emplee para la biodegradación. Una de las desventajas de la biodegradación es que es un proceso que consume mucho tiempo, aunque éste puede disminuir utilizando celdas de combustible microbianas.²⁰

La degradación de SMX mediante lodos activados es un proceso poco eficiente por lo que se obtienen niveles bajos de degradación, a menos que se combine con otras técnicas como osmosis inversa, ultrafiltración y electrooxidación.²⁶

1.5 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada se propusieron por primera vez en la década de 1980 para el tratamiento de agua potable,^{27,28} son procesos de oxidación efectivos en la remoción de contaminantes recalcitrantes. La característica principal de estos procesos es que se generan intermediarios altamente reactivos, como los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). Los radicales $\text{OH}\cdot$ atacan a las moléculas orgánicas contaminantes a través de cuatro caminos básicos: adición de radicales, abstracción de hidrógeno, transferencia de electrones y combinación de radicales. Las reacciones de los radicales $\text{OH}\cdot$ con compuestos orgánicos produce radicales $\text{R}\cdot$ o $\text{R}\cdot\text{OH}$, que con O_2 se transforman en radicales $\text{ROO}\cdot$. Todos los radicales promueven reacciones en las que se forman especies más reactivas, como H_2O_2 y superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), que ayudan en la degradación química e incluso en la mineralización de los contaminantes orgánicos. En contraste con los radicales

hidroxilo, los radicales sulfato tienden a remover electrones de moléculas orgánicas que son subsecuentemente transformadas en radicales catiónicos.²⁹

Los procesos de oxidación avanzada más comunes incluyen aquellos que usan ozono (O_3), ozono en combinación con H_2O_2 (O_3/H_2O_2) o luz ultravioleta (O_3/UV), ultrasonido, fotocátalisis heterogénea con óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO , $BiVO_4$, CeO_2 , Al_2O_3), reacción Fenton y foto-Fenton, entre otros.

En un estudio realizado por Ji y colaboradores³⁰ sobre la degradación de SMX utilizando Fe (II) y persulfato activado (PS), se encontró que utilizando una relación molar SMX:PS:Fe(II) de 1:80:80 es posible degradar el 74.7% del antibiótico después de 240 min de reacción. La presencia de agentes quelantes como ácido cítrico y EDTA aumentan la degradación de SMX. En el mismo estudio se encontró que es posible remover completamente el antibiótico utilizando la reacción de Fenton, para esto se empleó una relación molar SMX: H_2O_2 :Fe(II) de 1:5:5 con un tiempo de reacción de 30 min.

El uso de ozono en la degradación de SMX ha dado buenos resultados, sin embargo, aunque es posible degradarlo casi por completo se ha detectado una baja mineralización. Dantas y colaboradores³¹ analizaron la degradación de SMX con ozono a diferentes valores de pH y encontraron que después de 15 min de reacción se degradó el 98.6% del antibiótico, no obstante, después de 60 min de reacción se removió solamente el 18% de carbono orgánico total (TOC por sus siglas en inglés). Ante esto, la ozonización se ha combinado con el uso de catalizadores, ultrasonido y H_2O_2 con la finalidad de incrementar la eficiencia en la degradación y mineralización de SMX.³²⁻³⁴

Otro de los procesos comúnmente empleados en la degradación y mineralización de SMX es la fotocátalisis heterogénea con TiO_2 .³⁵⁻⁴⁰ El TiO_2 se activa con luz UV debido a que tiene una energía de banda prohibida o *band-gap* (E_g) de 3.2 eV.⁴¹ En la siguiente sección se describirán con más detalle los procesos involucrados en la fotocátalisis heterogénea por su importancia para este trabajo.

Abellán y colaboradores³⁶ evaluaron la fotodegradación del antibiótico SMX utilizando luz UV y TiO₂ como fotocatalizador. En este caso el SMX se degradó completamente después de 6 h de reacción y sólo se mineralizó el 40% de éste. Xekoukoulotakis⁴⁰ y colaboradores estudiaron la degradación de SMX con diferentes muestras comerciales de TiO₂ y luz UV-A. El TiO₂ Degussa P25 fue la muestra más activa al mineralizar el 90% del antibiótico después de 120 min de reacción, así mismo, se encontró que el O₂ tiene un efecto determinante en la mineralización de SMX.

Una de las limitantes más sobresalientes del uso de TiO₂ como fotocatalizador es que tiene una energía de banda prohibida en la región del UV, lo que aumenta el costo de los procesos de tratamiento de aguas. Lo anterior es de vital importancia para aplicaciones prácticas en el aprovechamiento de luz solar, debido a que ésta sólo posee el 4% de luz UV y un alto porcentaje de la energía es emitida en la región visible.⁴² Es por esto que se han desarrollado diferentes métodos que permitan disminuir el *band-gap* de TiO₂ para que sea posible activarlo con luz visible. Entre los métodos empleados para lograr lo anterior, se encuentra el dopado con no metales y la modificación superficial con nanopartículas metálicas.

El TiO₂ se ha dopado con boro (TiO₂-B) para mejorar su desempeño fotocatalítico en la degradación de numerosos contaminantes orgánicos y utilizando luz solar simulada o luz visible. El TiO₂-B generalmente se sintetiza por el método sol-gel y se utiliza H₃BO₃ como agente dopante en diferentes cargas y a diferentes temperaturas de calcinación. Mediante esta síntesis se ha obtenido TiO₂-B con diferentes propiedades tales como tamaño de cristal, área superficial específica, estructura cristalina, composición de fases y *band-gap*. Entre las moléculas contaminantes que se han estudiado se encuentran los β-bloqueadores,⁴³ colorantes orgánicos como azul de metileno⁴⁴ y anaranjado de metilo,⁴⁵ tolueno,⁴⁶ fenol,⁴⁷ bisfenol A,⁴⁸ benceno,⁴⁹ entre otros.

Kuo y colaboradores⁴⁸ informaron sobre la remoción de bisfenol A utilizando TiO₂-B y luz solar, y encontraron que con TiO₂ sin dopar sólo se remueve el 65% de bisfenol A, mientras que con TiO₂-B se remueve el 88%. Además de esto, fue posible utilizar

el fotocatalizador hasta diez veces más, lo cual es de destacarse debido a que muestra que el fotocatalizador es estable y que se puede reciclar. De manera semejante, Cavalcante⁴³ y colaboradores analizaron la remoción del β -bloqueador metoprolol con TiO_2 sin dopar y $\text{TiO}_2\text{-B}$, encontraron que con el primero es posible remover el 48% del contaminante, mientras que con el segundo se remueve el 70% del mismo.

El depósito de nanopartículas metálicas en la superficie de semiconductores también ha favorecido la eficiencia fotocatalítica y el uso de luz visible. Una de las ventajas prometedoras de estos materiales es que es posible obtener no sólo altos niveles de degradación sino también la completa mineralización de los contaminantes.⁵⁰ En particular el depósito de nanopartículas de Au sobre TiO_2 (Au/TiO_2) ha ganado mucho interés debido a que presenta actividad fotocatalítica en la generación de hidrógeno, decoloración de colorantes, descomposición de fenol y degradación de ácidos carboxílicos, entre otros.⁴² En numerosos artículos^{42,50-54} se ha visto que cuando el fotocatalizador de Au/TiO_2 se activa con luz visible o UV-visible incrementa la eficiencia fotocatalítica de éste con respecto a TiO_2 sin depósito de nanopartículas. Se ha encontrado que la eficiencia fotocatalítica de Au/TiO_2 es de 1.1 a 14.5 veces mayor con respecto a la presentada por TiO_2 puro. El caso del colorante anaranjado de metilo es de resaltarse ya que después de 24 h de irradiación se removió el 87% de éste y fue 14.5 veces mayor con respecto a TiO_2 sin depósito de nanopartículas.

Oros-Ruiz y colaboradores⁵⁴ informaron que utilizando TiO_2 modificado con nanopartículas de Au, Ag, Cu y Ni, y después de 6 h de irradiación, es posible mineralizar el 80% del antibiótico, mientras que Duran y colaboradores⁵³ encontraron que utilizando una carga de Au de 1.5 (% p/p) fue posible remover casi el 100% del antibiótico ciprofloxacino después de 360 min de irradiación, además de que el fotocatalizador mostró ser estable después de tres ciclos de reuso.

La eficiencia fotocatalítica de estos materiales depende de las propiedades del nanocrystal de Au como son: tamaño de cristal, carga de Au y área superficial, entre otras. Existen diferentes métodos de síntesis de estos materiales, entre ellos la

adsorción de nanopartículas coloidales de Au, fotodeposición, depósito precipitación, impregnación y adsorción de iones.^{42,50}

1.5.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis involucra una reacción catalítica por absorción de luz a través de un catalizador o un substrato. Cuando se habla de fotocatálisis heterogénea las reacciones ocurren en la superficie del catalizador, en la interfaz líquido-sólido o gas-sólido.⁵⁵ La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada de tipo fotoquímico, la cual permite la degradación y la mineralización, conversión a CO₂ y H₂O, de moléculas orgánicas presentes en el agua o en el aire. En este tipo de reacciones suelen emplearse semiconductores (TiO₂, ZnO, CeO₂, WO₃, Bi₂O₃, Cu₂O),⁵⁰ una fuente de irradiación y un suministro de O₂ en el medio de reacción.

La reacción de fotocatálisis inicia con la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) del semiconductor hacia la banda de conducción (BC). Esta excitación se lleva a cabo cuando incide sobre el semiconductor un fotón de energía $h\nu$ de igual o mayor energía que la energía de su banda prohibida, generando así un par electrón-hueco que migra hacia la superficie del semiconductor. El par electrón hueco tiene una vida media de nanosegundos, tiempo en el cual debe migrar a la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies ahí presentes (figura 1.1). En la superficie, los huecos reaccionan con sustancias adsorbidas, como iones OH⁻ y moléculas de agua, generando radicales OH[•] u otros radicales. Las moléculas orgánicas contaminantes adsorbidas en la superficie del semiconductor también pueden ser oxidadas por los huecos. Por otro lado, los electrones presentes en la banda de conducción reaccionan con moléculas de O₂ para general el radical superóxido O₂^{-•}, a su vez, éste puede reaccionar con los protones para producir radicales peróxido.⁴⁰ Los pares electrón-hueco que no reaccionan se recombinan y la energía se disipa.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la interfaz, los huecos fotogenerados dan lugar a reacciones de oxidación, mientras que los electrones generados en la banda de

conducción llevan a cabo reacciones de reducción. Los semiconductores más empleados presentan bandas de valencia con potenciales de oxidación de +1 a +3.5 V, y bandas de conducción moderadamente reductoras de +0.5 a -1.5 V. Es por esto que en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

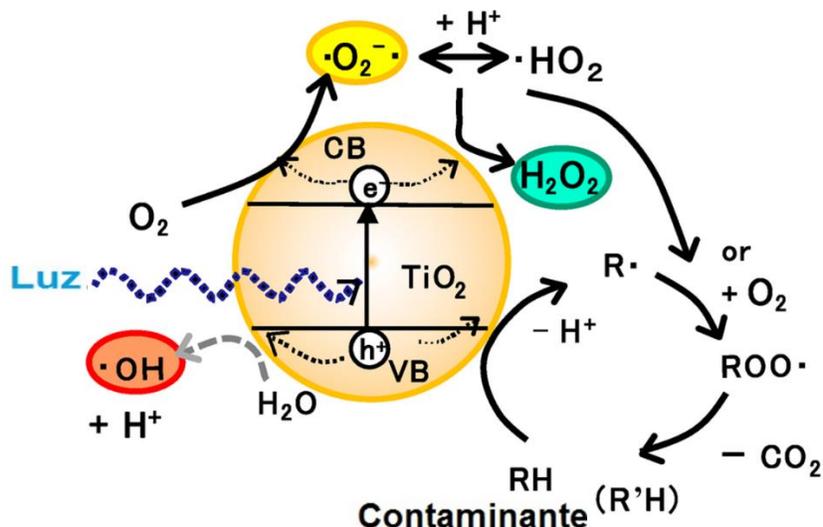


Figura 1.1 Proceso fotocatalítico para la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos.⁵⁶

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de ellos es la alta probabilidad de recombinación del par electrón-hueco, que compite con la separación de las cargas fotogeneradas.

1.5.2 Óxido de titanio (TiO₂)

El óxido de titanio (TiO₂) es utilizado en catálisis heterogénea como fotocatalizador para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Se utiliza también en celdas solares, para la producción de hidrógeno y de energía eléctrica, como pigmento blanco, como capa protectora contra la corrosión, se ha utilizado para la síntesis selectiva de compuestos orgánicos, purificación del aire; juega un rol importante en biocompatibilidad de implantes de hueso y como material espaciador en sistemas magnéticos de giro de válvula.⁵⁷

El dióxido de titanio presenta tres polimorfos: anatasa, rutilo y brookita, como se muestra en la figura 1.2.

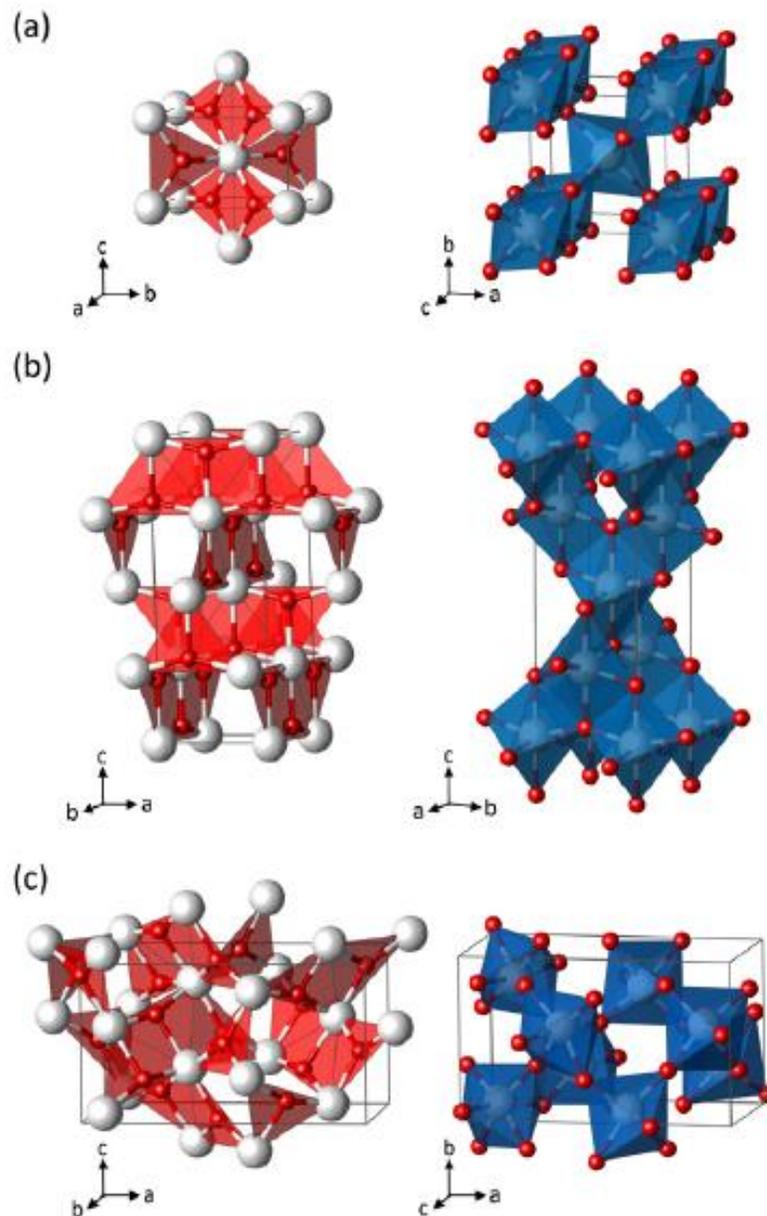


Figura 1.2 Estructura cristalina de a) rutilo, b) anatasa y c) brookita (Ti blanco; O rojo).

Tanto la anatasa como el rutilo tienen una estructura cristalina tetragonal mientras que la brookita es ortorrómbica. El rutilo es la fase más estable, mientras que la anatasa y la brookita son estructuras cristalinas metaestables y pueden

transformarse rápidamente a rutilo cuando se calientan. En la síntesis de TiO_2 por el método sol-gel normalmente se obtiene la fase cristalina anatasa, sin embargo, cuando la precipitación se lleva a cabo en medio ácido a baja temperatura se obtiene la brookita como subproducto.⁴¹

En los tres polimorfos, el titanio está coordinado con seis átomos de oxígeno equidistantes, formando octaedros; cada átomo de oxígeno con tres átomos de titanio⁵⁷. La anatasa y el rutilo pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas. En el caso de rutilo, cada octaedro está en contacto con diez octaedros más, donde dos de ellos comparten los oxígenos de las aristas y ocho comparten los oxígenos de los vértices. Por otro lado, en anatasa, cada octaedro está en contacto con ocho vecinos, cuatro comparten una arista y cuatro comparten el vértice.⁵⁸

Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras cristalinas de red, el rutilo y la anatasa tienen diferentes densidades de masa y estructura de bandas electrónica diferente. La anatasa tiene una energía de banda prohibida de 3.2 eV, el rutilo de 3.03 eV y la brookita de 3.14 eV.⁴¹

1.5.3 Dopado de TiO_2 con no metales

El dopado consiste en la adición de trazas de elementos químicos en la red del semiconductor. En primera instancia, se esperaría que esto disminuyera la energía de banda prohibida, por lo que el material sería activo con luz visible. Al dopar con otros elementos, TiO_2 mejora su actividad fotocatalítica y es posible su activación en la región del espectro visible.

El TiO_2 se ha dopado con elementos de transición como Fe, Cr o Ni, que pueden sustituir al Ti, sin embargo, la actividad fotocatalítica de estos materiales se ve afectada por la estabilidad térmica y por un aumento en la recombinación del par electrón-hueco. Es por esto que se ha optado por dopar con no metales. Dopar TiO_2 con no metales tales como F, I y P usando átomos de Cl y Br como codopantes,

muestra una alta actividad empleando luz UV. De forma semejante cuando se dopa con N, C y S, pero utilizando luz visible.⁵⁹

Al dopar con no metales se tienen dos casos posibles, uno de ellos es que el agente dopante se incorpore a la red cristalina a través de la sustitución de uno de los átomos de la red y el otro es que se incorpore en una posición intersticial. En las figuras 1.3 y 1.4 se muestran ambos casos para el caso de no metales de la familia del B.

La sustitución de átomos de oxígeno con elementos como N, C o B, tiene dos efectos principales: la banda de valencia es despoblada por uno, dos, o tres electrones respectivamente, pero también se espera que nuevos estados estén progresivamente menos enlazados dada la carga nuclear efectiva más pequeña. Así, entre más pequeño es el número atómico, más alta es la energía de los estados 2p. Es decir, la presencia de agentes dopantes sustitucionales genera estados energéticos intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción debido a los orbitales 2p de los mismos, y la posición de estos niveles de energía está en función del número atómico del elemento en cuestión.

La otra posibilidad que se tiene es que el agente dopante entre en una posición intersticial, en tal caso, se forman enlaces híbridos debido al enlace que se crea entre el agente dopante (B y C) y el oxígeno. Además de esto, también se forma la especie Ti^{3+} debido a que el no metal dona tres de sus electrones en el caso de B, y dos electrones en el caso de C, a Ti^{4+} , generando así tres Ti^{3+} para el caso de B y dos para el caso de C. Los niveles energéticos híbridos se encuentran por debajo de la banda de valencia, mientras que los electrones asociados a la especie Ti^{3+} están por debajo del mínimo de la banda de conducción.

La presencia de estados localizados entre la banda de valencia y la banda de conducción del TiO_2 , permite que se lleven a cabo transiciones en la región del espectro visible, lo que trae como consecuencia que estos materiales puedan ser usados para degradación de contaminantes orgánicos por fotocatalisis.

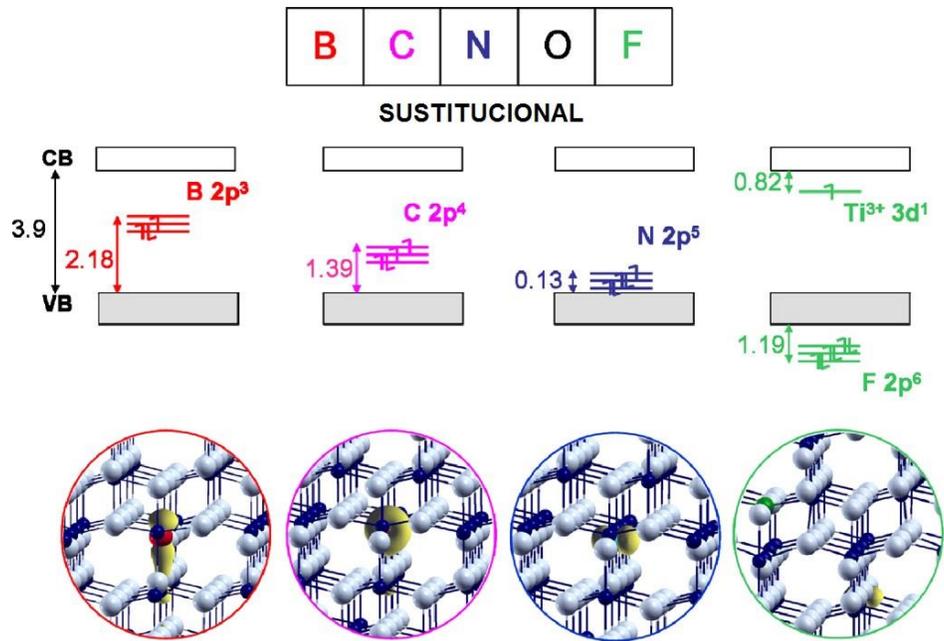


Figura 1.3 Representación esquemática del efecto de dopar con no metales TiO_2 al sustituir un átomo de O por un no metal.⁵⁹

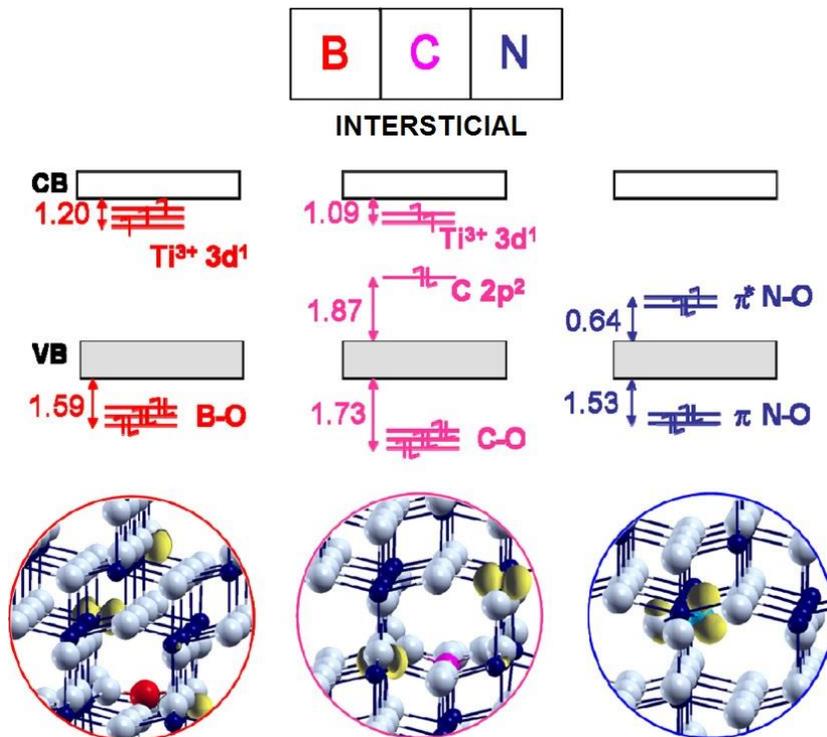


Figura 1.4 Representación esquemática del efecto de dopar con no metales TiO_2 en una posición intersticial.⁵⁹

1.5.4 Depósito de nanopartículas de oro en la superficie de TiO₂

Otro método para mejorar la actividad fotocatalítica de óxidos metálicos con luz visible, es la modificación en superficie de TiO₂ con nanopartículas metálicas, como Au, Ag, Cu y Ni.⁵⁴

En 1987 Haruta y colaboradores⁶⁰ desarrollaron un método de co-precipitación para realizar el depósito de nanopartículas de Au sobre óxidos de metales de transición del grupo VIII (Fe, Co y Ni). Los autores de este trabajo encontraron que utilizando este método de síntesis era posible obtener nanopartículas de Au de alrededor de 5 nm, además de que eran muy estables y presentaban actividades catalíticas muy altas en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas. El método desarrollado por Haruta y colaboradores presentó el inconveniente de que sólo el 35% del Au se depositaba sobre la superficie del óxido metálico.

Es por esto que Zanella y colaboradores⁶¹ desarrollaron un método de síntesis por depósito precipitación utilizando urea como agente precipitante. Con este método el medio de reacción aumenta su pH de forma gradual y homogénea debido a la descomposición de la urea al exponerse a temperaturas por arriba de 60 °C. La liberación de grupos OH⁻ se da por medio de la siguiente reacción:



Este método de síntesis permite depositar todo el Au presente en la disolución de partida, sobre la superficie del óxido metálico, (titanio, aluminio y cerio), siempre y cuando se mantenga una relación Au:urea de 1:100. Es estas condiciones es posible obtener tamaños de partícula de entre 2 y 3 nm. Para el caso específico de nanopartículas de oro, la concentración óptima es de 4.2x10⁻³ M, con esta concentración se encontró que se forma un complejo de oro que precipita en un tiempo aproximado de una hora y para obtener diámetros pequeños de partícula se debe dejar madurar un tiempo de 16 h.

1.5.5 Efecto de la modificación superficial de TiO₂ con nanopartículas de oro

Como mencionamos anteriormente, el depósito de nanopartículas de oro sobre la superficie de TiO₂ permite la activación fotocatalítica de estos materiales con luz

solar. Entre los mecanismos que se han propuesto para explicar este comportamiento se encuentra la transferencia de electrones de las nanopartículas metálicas de oro hacia TiO_2 , a través de la resonancia de plasmón de superficie (RPS).

La RPS es una oscilación colectiva de los electrones de conducción en la interfaz entre un conductor y un aislante, y surge cuando una onda electromagnética incide sobre una nanopartícula metálica cuyo tamaño es más pequeño que la longitud de onda de la luz, el campo eléctrico de la onda provoca que los electrones de conducción oscilen coherentemente, desplazando la nube de electrones con respecto a las cargas positivas de los núcleos, es decir, se crea una distribución de carga dipolar que altera su dirección con el cambio en el campo eléctrico (figura 1.5). La atracción Coulombiana entre las cargas positivas y negativas genera una fuerza restauradora caracterizada por una frecuencia de oscilación de la nube electrónica con respecto al fondo positivo. Esta oscilación es un modo resonante cuya frecuencia está determinada por la densidad de electrones, la masa efectiva, la forma y el tamaño de la nanopartícula.^{62,63} Las nanopartículas de oro exhiben una banda de absorción en la región del espectro visible alrededor de 560 nm debida a la RPS.⁵⁰

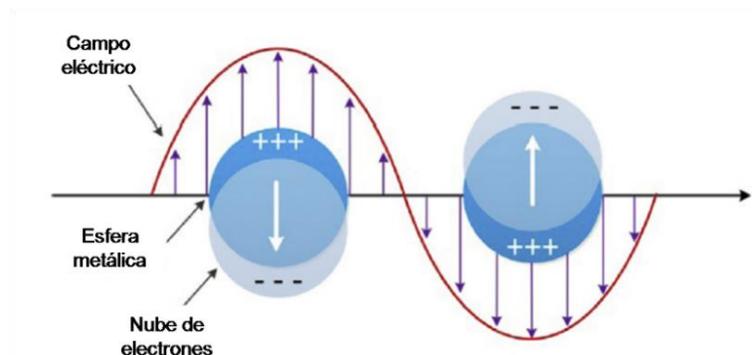


Figura 1.5 Esquema de la interacción de una onda electromagnética con una nanopartícula esférica.

Otra de las ventajas que presenta el depósito de nanopartículas en la superficie de TiO_2 , es que ayuda a evitar la recombinación del par electrón-hueco debido a que se forma una trampa de electrones (barrera Schottky). Bajo irradiación UV, los electrones fotogenerados migran al nivel de Fermi de la nanopartícula de Au. Al

mismo tiempo, la barrera de Schottky impide la migración inversa y, por lo tanto, evita la recombinación de cargas (figura 1.6).^{42,50}

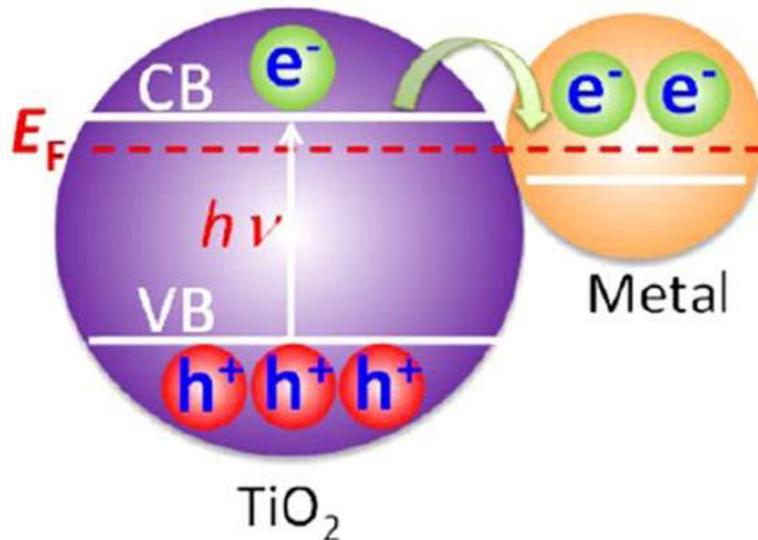


Figura 1.6 Transferencia de electrones de TiO₂ hacia una nanopartícula metálica.

Adicionalmente, a través de la RPS de las nanopartículas de oro el fotocatalizador aumenta la absorción de los fotones incidentes, por lo que su actividad fotocatalítica empleando luz visible se ve favorecida.⁵⁰

1.6 Técnicas de caracterización

En esta sección se presentan algunas de las técnicas de caracterización que suelen emplearse para caracterizar los fotocatalizadores utilizados en reacciones de fotocatalisis. Estas técnicas permiten conocer la estructura cristalina, el entorno químico, así como su energía de banda prohibida (E_g) y el tamaño de partícula de los materiales.

1.6.1 Difracción de Rayos X

La caracterización por rayos X es una técnica que nos da información sobre el ordenamiento de los átomos en un cristal, su estructura cristalina, tamaño de cristal y parámetros de la celda unitaria, mediante el fenómeno de difracción al incidir un haz de rayos X sobre la muestra.

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta, de alrededor de 1 Å que es aproximadamente el tamaño de un átomo, y que se producen por la desaceleración de electrones de alta energía o por transiciones electrónicas que involucran electrones de orbitales internos de los átomos.

La difracción de rayos X ocurre cuando la luz encuentra un obstáculo y la longitud de onda de la radiación es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causa la difracción, por lo que para obtener patrones de difracción de capas de átomos debemos emplear longitudes de onda comparables con los espacios entre las capas.⁶⁴ El patrón de difracción resultante muestra áreas de interferencia constructiva, cuando dos ondas están en fase, y áreas de interferencia destructiva, cuando dos ondas no están en fase.

La difracción de un haz de rayos X ocurre cuando la luz interactúa con la nube de electrones que rodean a los átomos de un sólido cristalino. Debido a la estructura cristalina periódica del sólido, es posible describir una serie de planos con igual distancia interplanar. Algunos de los rayos de luz se difractan en el mismo ángulo θ , mientras que el resto, viajan dentro del cristal y algunos interactúan con el segundo plano de átomos (figura 1.7). Este proceso se repite para muchos planos en el cristal. El haz de rayos X viaja con diferentes caminos ópticos antes de golpear los diferentes planos del cristal, así, después de la difracción, los haces interactúan constructivamente sólo si la diferencia en el camino óptico es igual o un número entero de la longitud de onda (λ) del haz incidente. La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por átomos en planos adyacentes es $2d \sin \theta$, donde d es la distancia interplanar.

Para que haya difracción de rayos X en un ángulo 2θ , se debe satisfacer la ecuación 1.2.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1,2,3, \dots \quad (1.2)$$

La ecuación 1.2 es conocida como Ley de Bragg, y relaciona la distancia entre dos planos en un cristal y el ángulo de reflexión con la longitud del rayo X. Por razones

históricas, el patrón de difracción resultante se representa como intensidad contra 2θ .

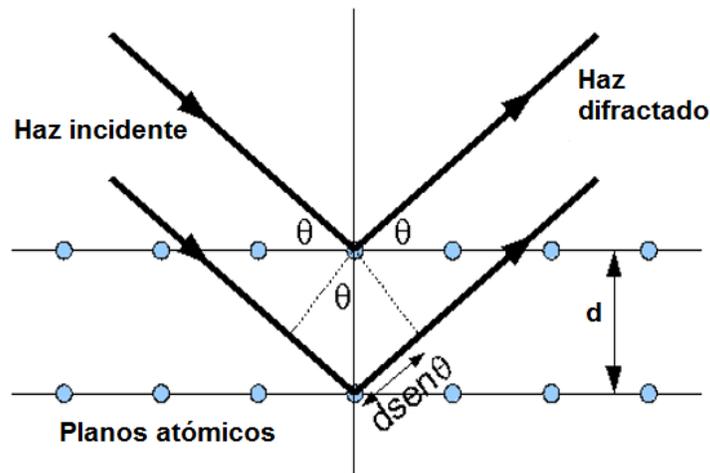


Figura 1.7 Difracción de rayos X por un cristal.

1.6.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona información sobre los grupos funcionales presentes en un material, así como tensiones o deformaciones en su red cristalina. La espectroscopía Raman mide el movimiento vibracional de una molécula, semejante a la espectroscopia de infrarrojo. Sin embargo, el método físico para observar las vibraciones es diferente. En espectroscopia Raman se mide la dispersión de la luz mientras que la espectroscopia de infrarrojo está basada en la absorción de fotones.

El fenómeno Raman fue detectado en 1928 por los físicos hindús Raman y Krishnan^{65,66}, aunque el fenómeno ya había sido predicho teóricamente⁶⁷. El fenómeno fue olvidado por varias décadas debido a que la señal era muy débil. Sin embargo, la espectroscopía Raman resurgió en los sesenta con el invento del láser, el cual fue usado como fuente de radiación.

La espectroscopía Raman es un evento de dispersión inelástica de la luz en el que la muestra es irradiada con un rayo láser y la luz dispersada es observada generalmente en la dirección perpendicular al rayo incidente. La luz puede ser dispersada como dispersión Rayleigh, dispersión Raman Stokes o Raman anti-

Stokes. En el primer caso, la frecuencia del fotón dispersado tiene la misma frecuencia que el fotón incidente (ν_0). En la dispersión Raman Stokes el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del fotón incidente, por lo que hay transferencia de energía del fotón a la molécula, mientras que en la dispersión Raman anti-Stokes el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor al incidente (figura 1.8). En espectroscopia Raman se mide la frecuencia vibracional ν_m como un cambio de la frecuencia del rayo incidente ν_0 .

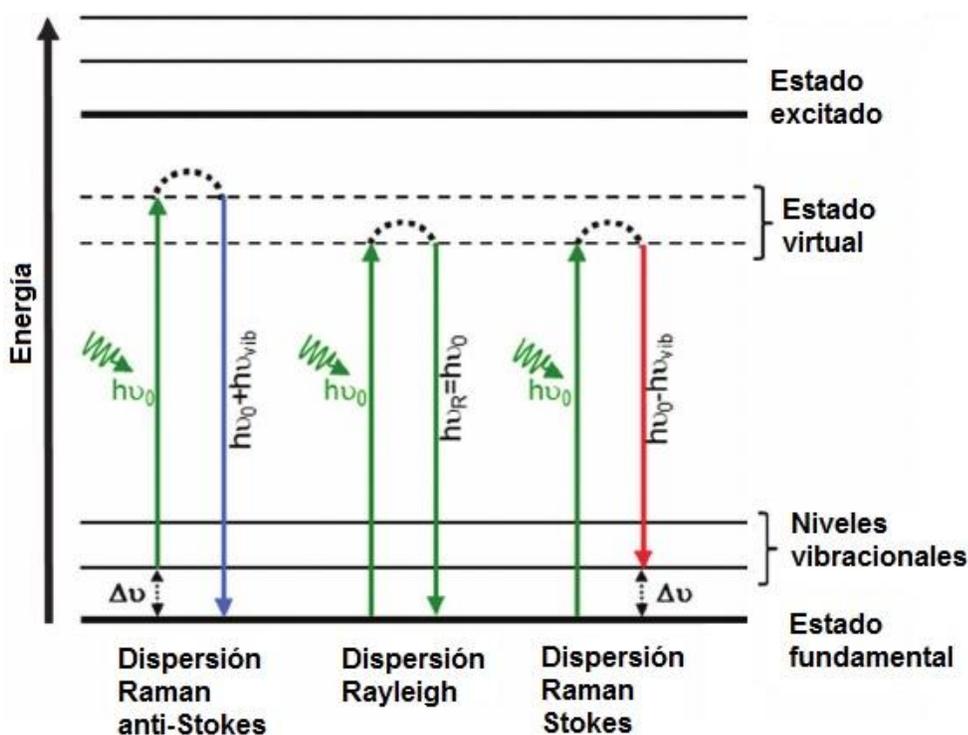


Figura 1.8 Diagrama de niveles de energía para la dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.

1.6.3 Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible consiste en irradiar una muestra con radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra en un intervalo de 200 a 800 nm. Esta técnica permite el estudio de las transiciones electrónicas en orbitales en el caso de átomos o moléculas, o bandas en el caso de sólidos.

Una característica muy importante en los semiconductores es su energía de banda prohibida (E_g), esta energía indica la diferencia en energía entre el borde superior

de la banda de valencia llena de electrones, y el borde inferior de la banda de conducción desprovista de electrones. E_g está relacionada con la conductividad eléctrica de los materiales. Los metales no tienen E_g debido a que en este caso la banda de valencia y la banda de conducción se traslapan, mientras que para el caso de aislantes el valor de E_g es muy grande. Los semiconductores presentan un valor de E_g intermedio entre los dos anteriores.

Con los espectros obtenidos de reflectancia difusa se calcula E_g utilizando el modelo de Kubelka-Munk

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (1.3)$$

donde α es el coeficiente de extinción, n es la transición entre bandas, A es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y E_g es la energía de banda prohibida en eV.

Los espectros de absorción UV-Visible de nanopartículas metálicas se caracterizan por una banda intensa que no se observa en el material a granel. Esta banda surge de un efecto electrodinámico complejo debido a las excitaciones de los electrones libres del metal, provocadas por la interacción de estos sistemas con una onda electromagnética externa. La principal excitación óptica que surge en nanopartículas metálicas es la resonancia de plasmón de superficie^{68,69} mencionada en secciones anteriores.

La espectroscopía de absorción UV-Visible nos permite caracterizar la banda de absorción debida a la resonancia de plasmón, debido a que ésta depende del tamaño de las nanopartículas, del medio en el que se encuentran, y de la distribución de tamaños y formas de las nanopartículas.

1.6.4 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) provee información sobre las vibraciones fundamentales características de los grupos funcionales presentes en las moléculas y es empleada para la elucidación de estructuras moleculares⁷⁰. Involucra energías mucho más pequeñas que las necesarias para llevar a cabo transiciones

electrónicas. La radiación infrarroja se divide en tres regiones: infrarrojo lejano ($400-10\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($4\ 000-400\text{cm}^{-1}$) e infrarrojo lejano ($14\ 000-4\ 000\text{ cm}^{-1}$). El IR medio es el que se utiliza para el estudio de las vibraciones fundamentales.

Esta espectroscopía mide las transiciones entre niveles energéticos vibracionales de la molécula como resultado de la absorción de la radiación infrarroja. Si la frecuencia de la radiación IR se acopla al momento dipolar de la molécula, ésta comenzará a vibrar de una manera determinada debido a la energía suministrada por la radiación incidente. Por lo que una vibración infrarroja se activa únicamente si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal.

Las bandas que se observan en el IR se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter polar), y forma de la banda (medio ambiente de los enlaces). Dado que los niveles energéticos vibracionales son únicos para cada molécula, el espectro IR proveen una “huella dactilar” de una molécula en particular. La frecuencia de estas vibraciones moleculares depende de la masa del átomo, del arreglo geométrico, y de la fuerza de sus enlaces químicos. Es decir, el espectro provee información de la estructura molecular, dinámica y entorno químico⁷⁰.

Existen dos diferentes enfoques que son usados para la interpretación de espectros y elucidación de estructuras moleculares, una de ellas es el uso de teoría de grupos con cálculos matemáticos de las formas y frecuencias de las vibraciones moleculares, y la otra usa las frecuencias características empíricas de los grupos funcionales. En general, muchos problemas de identificación se resuelven usando en enfoque empírico.

1.6.5 Método de Braunauer-Emmett-Teller (BET) para la determinación del área superficial

El área superficial específica se define como la relación entre el área superficial absoluta A de un sólido y su masa m_s (A/m_s). El área superficial incluye todas las partes de la superficie interior accesibles (principalmente las superficies de las paredes de los poros).

El área superficial generalmente se determina midiendo la adsorción de N₂ gas (el adsorbato) a temperatura cercana al punto de ebullición del N₂ líquido (196°C) en un intervalo de presiones menores a 1 atm. El análisis del área superficial se basa en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), en la que se mide el volumen de nitrógeno adsorbido a las diferentes presiones⁷¹.

El método BET consiste en que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa, y el número de moléculas que forman una monocapa, es posible conocer el área del sólido sabiendo el área que ocupa cada molécula adsorbida. En un experimento de fisisorción Braunauer y colaboradores partieron de la ecuación de Langmuir y la aplicaron a una adsorción en capas múltiples y llegaron a la ecuación lineal

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_m c} \right) + \left[\left(\frac{c - 1}{V_m c} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (1.4)$$

donde P es presión (Pa) de un gas en equilibrio con un sólido, P_0 es la presión del gas requerido para la saturación en la temperatura experimental, V es el volumen del gas adsorbido a la presión P , V_m es el volumen (m³) de gas requerido para que una monocapa cubra completamente la superficie adsorbente, y $c = \exp[E_1 - E_2]/RT$, donde E_2 es el calor de licuefacción del gas, E_1 es el calor de adsorción de la primera capa de adsorbato, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Si uno grafica $P/V(P_0 - P)$ vs P/P_0 se obtiene una gráfica linearizada, donde la pendiente es igual a $c - 1/V_m c$ y la ordenada al origen es igual a $1/V_m c$. Conociendo V_m se puede calcular el área específica mediante la siguiente ecuación

$$E = N_a \sigma V_m / V_0 \quad (1.5)$$

Donde E es el área específica en m², N_a es el número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol), σ es el área de sección transversal en m² del adsorbato y V_0 es el volumen molar en m³.

Además del área específica, también puede conocerse la porosidad y el tamaño de poro de un sólido. La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para

distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Existen seis tipos de isothermas de adsorción de gases en sólidos, las cuales se muestran en la figura 1.9.

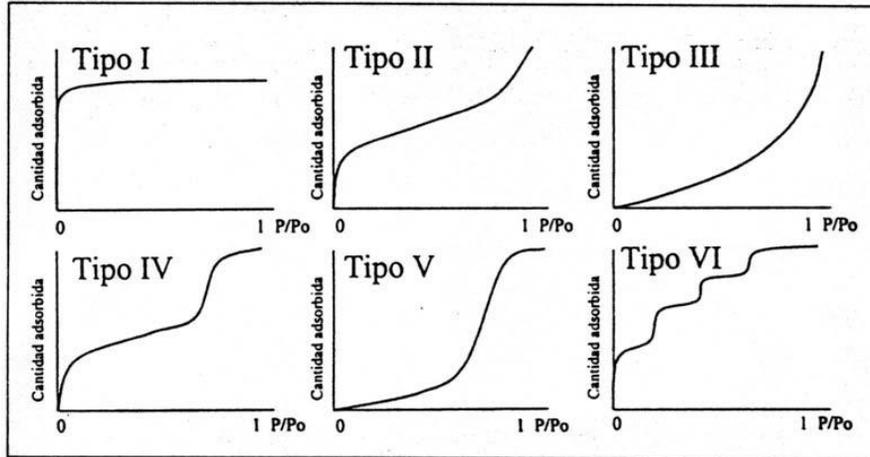


Figura 1.9 Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma tipo I es característica de materiales microporosos como zeolitas y carbón activado, y se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. La isoterma tipo II corresponde a materiales macroporosos o no porosos. La isoterma tipo III corresponde a materiales no porosos y materiales que tienen interacción débil entre el adsorbato y el adsorbente como en el caso de la adsorción de agua en grafito. La isoterma tipo IV corresponde a materiales mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V es característica de materiales porosos y materiales que tienen una interacción débil entre el adsorbato y el adsorbente. Finalmente, la isoterma tipo VI se presenta en materiales con superficies no porosas muy homogéneas.

1.6.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de formación de imágenes donde un haz de electrones es enfocado sobre un espécimen produciendo una

versión amplificada de éste sobre una pantalla fluorescente o sobre una placa fotográfica. El microscopio electrónico de transmisión opera bajo los mismos principios básicos que el microscopio óptico, con la diferencia de que usa electrones en lugar de luz.

El poder de resolución de un microscopio está limitado por la longitud de onda de la radiación empleada. Los microscopios electrónicos al usar electrones, cuya longitud de onda es mucho más corta, logran una resolución miles de veces mejor que con la luz utilizada en un microscopio óptico. En un microscopio electrónico los electrones son acelerados entre 20 y 400 kV y presenta una amplificación de hasta 3 000 000 y una resolución máxima de 0.07nm.

El microscopio electrónico de transmisión consta de una columna en donde se integra el sistema de iluminación: cañón de electrones, lentes electromagnéticas, pantalla de proyección y una cámara fotográfica. El cañón de electrones tiene la función de producir un haz fino de electrones de energía controlada. Las lentes enfocan los haces paralelos hacia un punto en el plano focal de la lente. La muestra se coloca entre la lente condensadora y el lente objetivo y debe ser muy delgada para que los electrones puedan atravesarla

El haz de electrones es dirigido hacia la muestra con ayuda de las lentes, y al interactuar con el material, algunos electrones son dispersados o absorbidos y otros son atenuados al pasar a través de la muestra formando una imagen de la muestra que se registra en la pantalla fluorescente.

Una de las técnicas utilizadas en microscopía de transmisión electrónica para generar imágenes es por medio del llamado contraste Z (High Angle Angular Dark Field, HAADF), en el cual, la señal varía como $\rho T Z^{3/2}$, donde T es el espesor de la muestra, ρ es la densidad y Z es el número atómico. Con esta técnica es posible obtener imágenes que muestran contraste espesor-masa, donde la señal es proporcional al número de átomos, o imágenes en contraste Z donde la señal es proporcional al número atómico.

2.1 Objetivo general

Evaluar la actividad fotocatalítica de TiO_2 dopado con boro ($\text{TiO}_2\text{-B}$) y modificado en superficie con nanopartículas metálicas de oro ($\text{Au/TiO}_2\text{-B}$) para la degradación y mineralización del antibiótico sulfametoxazol utilizando luz solar simulada.

2.2 Objetivos particulares

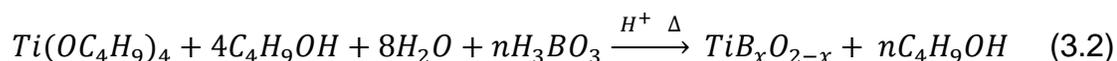
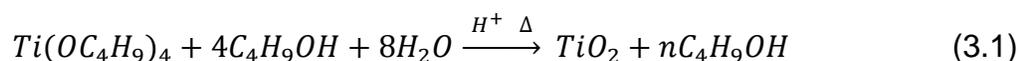
- ❖ Sintetizar materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 dopado con boro con diferentes cargas (0.25 a 4% en peso) y modificado en superficie con nanopartículas de oro con cargas de 0.5, 1 y 1.5% en peso.
- ❖ Caracterizar los materiales sintetizados mediante las diferentes técnicas espectroscópicas para conocer los cambios en la estructura cristalina, las propiedades texturales, químicas y ópticas por efecto del agente dopante.
- ❖ Estudiar la degradación y mineralización fotocatalítica del antibiótico sulfametoxazol utilizando luz solar simulada en presencia de los materiales sintetizados.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología seguida para cumplir con los objetivos arriba planteados. La metodología se dividió en los siguientes pasos: a) la síntesis de los fotocatalizadores; b) la caracterización de los materiales sintetizados; y c) la evaluación del potencial fotocatalítico en función de la degradación del antibiótico sulfametoxazol (SMX).

3.1 Síntesis de TiO₂ dopado con B.

La obtención del TiO₂ y del material dopado con boro se llevó a cabo a través de la reacción sol-gel que se representa mediante las siguientes ecuaciones.



Los reactivos utilizados fueron los siguientes: butóxido de titanio (Ti(OC₄H₉)₄) al 97%, butanol (C₄H₉OH) al 99.8%, ácido nítrico (HNO₃) al 70%, agua tridestilada, y como precursor de B ácido bórico (H₃BO₃) al 99.5% de pureza. Todos los reactivos fueron de la marca Sigma-Aldrich.

En un matraz bola de tres bocas acoplado a un refrigerante se mezclaron 26.3 mL de butóxido de titanio y 22 mL de butanol (disolución A), la mezcla se mantuvo en agitación constante a 25 °C. Por otro lado, en un vaso de precipitados se disolvió una cantidad apropiada de H₃BO₃ con 9 mL de agua tridestilada, esta disolución se mantuvo en agitación y se ajustó el pH a 3 con HNO₃ (disolución B). La hidrólisis de butóxido de titanio se llevó a cabo mediante la adición de la disolución B en la disolución A, después de esto la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante 24 h a 25 °C.

El producto obtenido se centrifugó a 10 500 rpm durante 5 minutos para lograr la separación de fases; el sólido se secó a 100 °C durante 12 h. El polvo seco se pulverizó en un mortero de ágata. La formación de cristales de anatasa fue

promovida mediante un tratamiento térmico a 450 °C durante 4 horas, empleando una rampa de temperatura de 2 °C/min. Pasado este tiempo, el material se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Los materiales preparados fueron TiO₂ sin dopar y TiO₂ dopado con diferentes cargas de B, a saber B 0.25, 0.5, 1, 2 y 4% en peso. Los materiales sintetizados se almacenaron al vacío en un desecador.

3.2 Depósito de nanopartículas de oro

El depósito de nanopartículas metálicas de oro (Au) en TiO₂ dopado con B se llevó a cabo por el método de depósito precipitación con urea (DPU), desarrollado por Zanella y colaboradores⁶¹. Como precursor de las nanopartículas de Au se utilizó el ácido tetracloroáurico (HAuCl₄·3H₂O) al 99.9% y como agente precipitante se utilizó urea al 99%. Las cargas de Au probadas fueron 0.5, 1 y 1.5% en peso. Es importante mencionar que la relación de Au³⁺:urea se mantuvo siempre en 1:100, debido a que bajo estas condiciones se logra el depósito completo de Au³⁺ en la superficie del soporte y el menor tamaño de partícula ⁶¹.

Para llevar a cabo el depósito-precipitación se utilizó un reactor de doble pared conectado a un recirculador de agua, como el que se muestra en la figura 3.1.

Inicialmente, el reactor se cubrió con papel aluminio, debido a que el HAuCl₄ es fotosensible, y se estabilizó su temperatura en 80 °C. Al mismo tiempo, en un vaso de precipitados se disolvió la sal de oro con agua tridestilada y se vertió en el reactor. Posteriormente se agregó el soporte TiO₂-B y la suspensión formada se mantuvo en agitación vigorosa para finalmente adicionar la urea. Esta suspensión se mantuvo en agitación constante durante 16 h a 80 °C.

La suspensión obtenida al término de la reacción se separó por ultracentrifugación a 10 500 rpm durante 5 min. El sólido se lavó cuatro veces con agua tridestilada, (100 mL de agua por gramo de producto) con el fin de eliminar los iones en la superficie del material. El sólido se secó en una estufa a 80 °C en vacío por 2 horas.

Una vez seco el material, se colocó en un reactor tubular como el que se muestra en la figura 3.2.

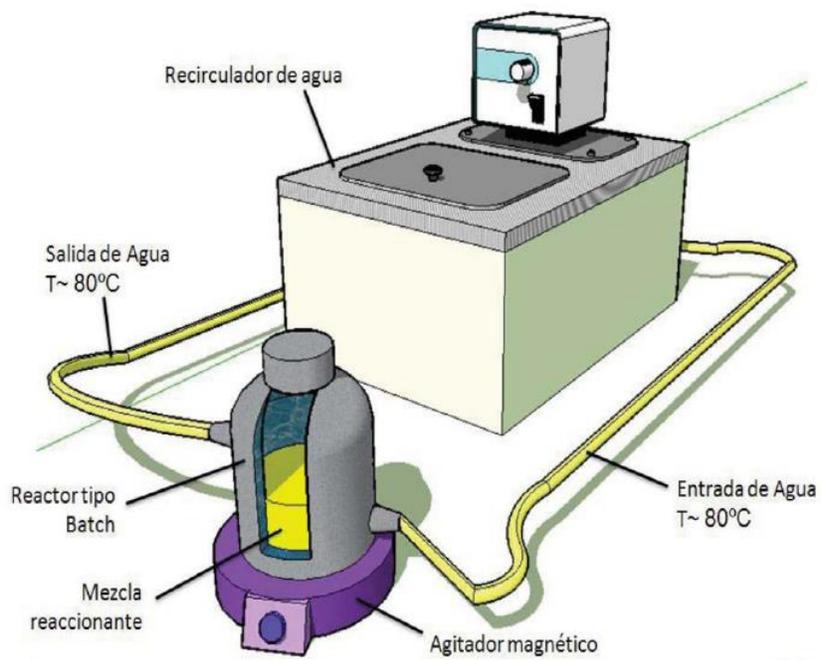


Figura 3.1 Reactor de doble pared utilizado para el depósito precipitación con Urea.

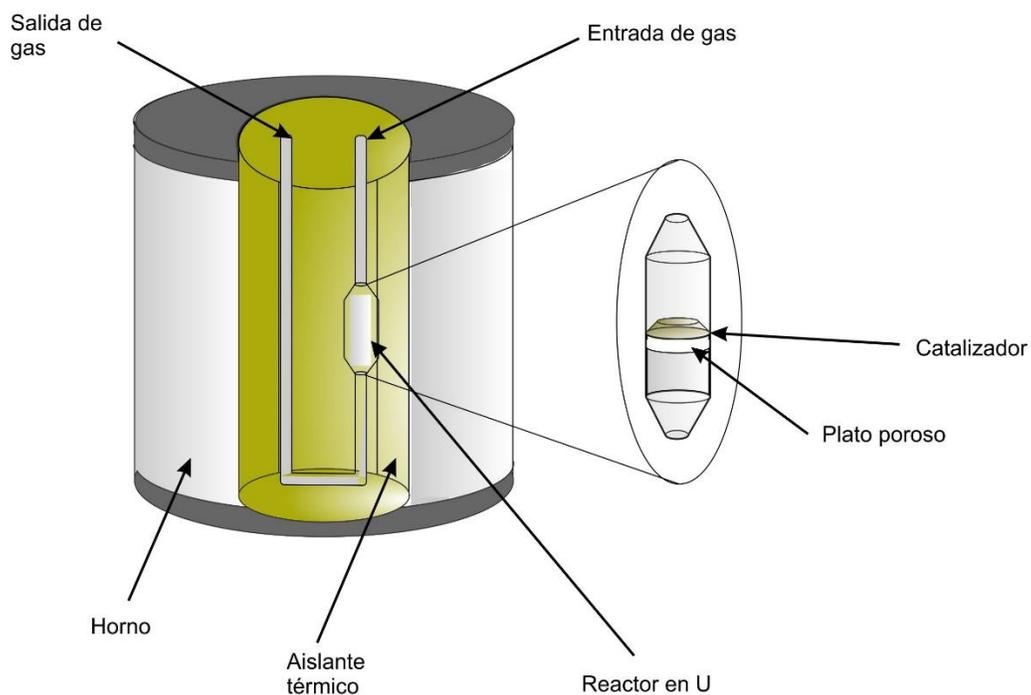


Figura 3.2 Sistema experimental empleado para el tratamiento térmico de los catalizadores.

El material fotocatalítico se trató térmicamente con una rampa de temperatura de 2 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 350 °C, en la cual se mantuvo durante 3 horas. El tratamiento térmico se llevó a cabo en atmósfera reductora de H₂ con un flujo de 1 mL/min por miligramo de catalizador.

3.3 Técnicas de caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados se caracterizaron para conocer sus propiedades físicas, químicas y ópticas. A continuación se detallan las técnicas empleadas para dichas determinaciones.

3.3.2 Difracción de rayos X

Para determinar la estructura cristalina de los materiales, así como posibles cambios estructurales presentes en los fotocatalizadores dopados con B, se llevó a cabo un análisis por difracción de rayos-X. Los difractogramas se midieron en el laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en un instrumento BRUKER AXS Modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). El análisis de las muestras se llevó a cabo entre 10 y 90° (2 θ) con un tamaño de paso de 0.02.

Con los difractogramas obtenidos se calculó también el tamaño del cristal de TiO₂.

3.3.3 Espectroscopía Raman

Además de utilizar la técnica de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina de los materiales, se obtuvieron sus espectros Raman. Los espectros se obtuvieron en un equipo Witec que cuenta con un microscopio Raman Confocal CMI Witec y fueron colectados en la zona de números de onda de 100 a 3 000 cm⁻¹. Como fuente de excitación se utilizó un láser de Nd:YVO₄ (longitud de onda de 532 nm) utilizando una potencia de 22.6 mV. Para enfocar el láser se utilizó una lente objetiva de 20X.

3.3.4 Área superficial específica

Este parámetro, junto con el volumen y tamaño de poro se determinó por el método de Braunauer, Emmet y Teller (BET) en un equipo Quantachrome Autosorb-1. Las

muestras del material probado se secaron a vacío *in situ* y posteriormente se pesaron para llevar a cabo la determinación. El análisis de adsorción-desorción de N₂ se llevó a cabo a -196 °C.

3.3.5 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Para conocer el entorno químico del material se obtuvo el espectro infrarrojo de las muestras de TiO₂ sin dopar y TiO₂ dopado con B. Para esto, se utilizó un equipo Nicolet Nexus 670FT-IR. El espectro se midió en un intervalo de 400 a 4 000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y un total de 100 escaneos.

Para esta medición se prepararon pastillas de las muestras del material en una proporción del 1% con KBr aplicando una presión de 3 000 psi durante un minuto y medio.

3.3.6 Espectroscopía UV-Visible.

Para calcular la energía de banda prohibida (E_g) de los diferentes materiales fotocatalíticos se obtuvo el espectro de absorción en el modo de reflectancia difusa para cada uno de ellos. Para esto se utilizó un espectrofotómetro Cary UV-Visible-NIR de la marca Agilent en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm.

Con los espectros obtenidos y con ayuda de la ecuación de Kubelka-Munk (ecuación 3.3) se calculó E_g .

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (3.3)$$

donde α es el coeficiente de extinción, n es la transición entre bandas, A es el coeficiente de absorción, h es la constante de Plank, ν es la frecuencia de la luz y E_g es la energía de banda prohibida en eV.

Además de esto, se determinó la longitud de onda de la resonancia de plasmón de superficie (RPS) para aquellos materiales en donde se depositaron nanopartículas de oro.

3.3.7 Microscopía electrónica de transmisión

Para conocer el tamaño promedio de las nanopartículas metálicas de oro depositadas sobre los fotocatalizadores de TiO₂ dopados con B se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión de la marca JEOL, modelo JEM 2010F, el cual se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física, de la UNAM.

Para llevar a cabo el análisis se preparó una suspensión de la muestra en etanol y se depositó una gota en una rejilla de Cu. Con la muestra así preparada se obtuvieron micrografías por la técnica de contraste Z.

Con ayuda del software Particule2, el cual permite visualizar las imágenes obtenidas y medir directamente cada partícula, se determinó la distribución de tamaños de las nanopartículas, para esto, se midieron entre 500 y 800 partículas de cada muestra.

3.4 Pruebas fotocatalíticas

El desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados fue evaluado como función de la degradación y mineralización del antibiótico sulfametoxazol, empleando para ello luz solar simulada. Para esto, se evaluaron todos los materiales de TiO₂ dopados con B (0.25, 0.5, 1, 2 y 4% en peso) y con depósito de nanopartículas de oro; adicionalmente, se evaluó el TiO₂ sin dopar sintetizado bajo las mismas condiciones que los materiales dopados para fines comparativos. La degradación de sulfametoxazol por efecto de la fotólisis fue probada empleando luz solar simulada en ausencia de catalizador.

3.4.1 Pruebas de actividad catalítica utilizando luz solar simulada

Con el propósito de evaluar el desempeño fotocatalítico de los materiales en el espectro de luz solar, se utilizó un simulador solar SUNTEST CPS+ de la marca ATLAS (Figura 3.3). Este equipo cuenta con una lámpara de xenón de 1 500 W que emite en un intervalo de longitudes de onda de 290 a 800 nm, en un área irradiada de 560 cm². El experimento se llevó a cabo durante 8 h, resultando en una dosis total de 14 400 kJ/m² a una intensidad de 500 W/m². El medio de reacción se mantuvo en agitación constante con un agitador orbital a una velocidad de 200 rpm.

La temperatura de la reacción no fue mayor a 40 °C y se reguló con el sistema de ventilación automático con el que cuenta el equipo.

Para estos ensayos, se prepararon 200 mL de una disolución de SMX de 30 ppm, la cual se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se tomó una muestra de la disolución para conocer la concentración inicial y posteriormente se adicionaron 0.1 g de catalizador para mantener una concentración de éste de 0.5 g/L. La suspensión se agitó durante 30 min en ausencia de luz y una vez transcurrido este tiempo se tomó una muestra (tiempo 0). Se encendió la luz y se muestreó después de 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 y 480 min.



Figura 3.3 Equipo SUNTEST CPS para la simulación de luz solar.

3.4.2 Determinación de la degradación medida por espectroscopía UV-Visible

Se llevó a cabo un análisis cuantitativo de la degradación de sulfametoxazol, la cual se siguió por espectroscopía UV-Visible debido a que SMX presenta una banda de absorción en 266 nm. Para esto se utilizó un espectrofotómetro Cary 5000 de la marca Agilent.

Se obtuvieron los espectros de absorción de las muestras tomadas en los diferentes tiempos de reacción en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm. Se preparó una curva de calibración con disoluciones de SMX cuya concentración se encontraba en un intervalo de 0 a 30 ppm. Se hizo un ajuste lineal y con la ecuación de la recta se calculó la concentración del fármaco.

3.4.3 Determinación de la degradación medida por HPLC-MS/MS

Con la finalidad de tener un análisis más fino de la concentración de SMX se llevó a cabo el análisis por cromatografía de líquidos acoplado a masas. Estos análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del CCADET utilizando un cromatógrafo de líquidos de alto desempeño acoplado a un ionizador de electrospray seguido por un espectrómetro de masas con triple cuadrupolo (HPLC-ESI-MS/MS) modelo 6420, de la marca Agilent (Figura 3.4).

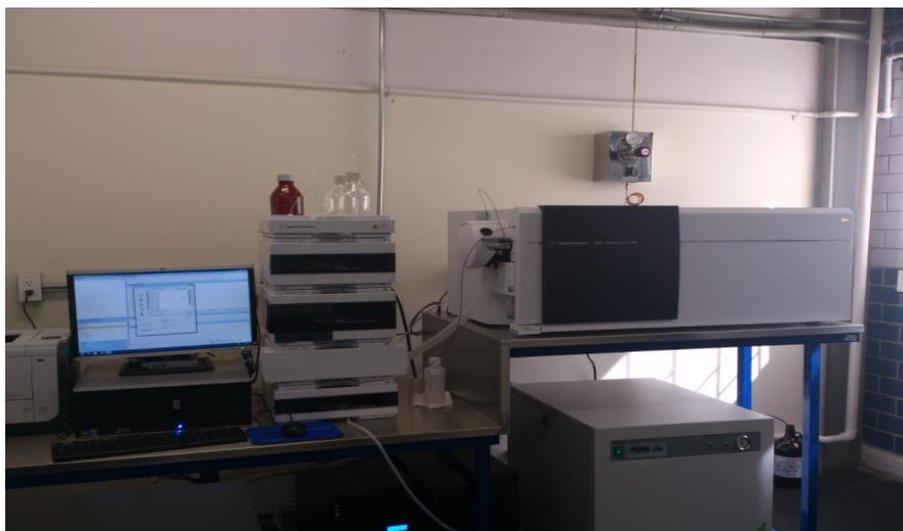


Figura 3.4 Cromatógrafo de líquidos acoplado a un espectrómetro de masas HPLC-ESI-MS/MS

Se utilizó una columna ZORBAX SB-C18, con diámetro interno de 4.6 mm, grosor de 5 μm y una longitud de 150 mm. La separación cromatográfica se llevó a cabo a temperatura ambiente y se inyectaron 5 μL de muestra. El tiempo de retención de SMX es de 11.9 minutos.

Como fase móvil se utilizó (A) ácido fórmico al 0.1% y (B) acetonitrilo. El tiempo de análisis fue de 21 minutos. Los gradientes que se utilizaron se muestran en la tabla 3.1.

Para la cuantificación de SMX se preparó una curva de calibración en un intervalo de 0.01 a 3.0 mg/L. Para la cuantificación se utilizó como estándar interno sulfamerazina en una concentración de 1 ppm.

Tabla 3.1 Gradiente utilizado en el análisis cromatográfico

| Tiempo (min) | Gradiente |
|--------------|-----------|
| 0 a 7 | 70% A |
| | 30% B |
| 7 a 10 | 100% B |
| 10 a 21 | 70% A |
| | 30% B |

A partir de los resultados obtenidos por HPLC-MS/MS, se calcularon las constantes cinéticas de degradación de SMX con cada uno de los fotocatalizadores probados, para esto, los datos obtenidos se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden, el cual se describe mediante la ecuación 3.4.

$$C_t = C_o e^{-kt} \quad (3.4)$$

donde C_o es la concentración inicial de SMX, C_t es la concentración del compuesto en el tiempo t y k es la constante aparente de degradación fotocatalítica.

3.4.4 Determinación de la mineralización medida por análisis de carbono orgánico total

Para conocer la tasa de mineralización de SMX en los ensayos ya descritos, se llevó a cabo un análisis de carbono orgánico total (TOC¹), en un equipo de análisis de carbono y nitrógeno total en muestras líquidas TOC-LCSH/CPH de la marca Shimadzu (Figura 3.5).

El equipo está diseñado para que lleve a cabo el análisis de carbono total y de carbono inorgánico, tal que, de la diferencia entre estos se obtiene de forma indirecta la concentración de carbono orgánico total:

$$TOC = TC - IC \quad (3.5)$$

La determinación de carbono total se lleva a cabo por medio de la combustión directa de la muestra a 700 °C en presencia de un catalizador de platino; mientras que la determinación de carbono inorgánico se lleva a cabo al disminuir el pH de la muestra con HCl 1N y burbujear aire, en tal caso, se libera el CO₂ presente en la muestra. Tanto el CO₂ generado por combustión como el liberado de la muestra se cuantifican en un detector infrarrojo con el que cuenta el equipo.



Figura 3.5 Equipo para análisis de carbono orgánico total (TOC-LCSH/CPH).

¹ TOC, por sus siglas en inglés (Total Organic Carbon)

Para llevar a cabo el análisis de las muestras se montó un método de análisis, el cual consistió en la preparación de una curva de calibración de carbono total utilizando como estándar biftalato de potasio, y una curva de calibración de carbono inorgánico utilizando como estándares carbonato y bicarbonato de sodio. Una vez establecido el método, se vertieron 7 mL de cada una de las muestras tomadas a lo largo de la reacción de degradación de SMX en tubos de ensayo perfectamente limpios. Estos tubos de ensayo se colocaron en el automuestreador del equipo para su análisis.

Con los datos obtenidos se calculó el porcentaje de mineralización mediante la ecuación 3.6.

$$\% \text{ mineralización} = \frac{TOC_{inicial} - TOC_{final}}{TOC_{inicial}} * 100 \quad (3.6)$$

4.1 Caracterización de TiO₂ dopado con boro

4.1.1 Análisis elemental por ICP

El análisis elemental de los catalizadores de TiO₂ dopados con boro se llevó a cabo mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), esta técnica fue útil para detectar la presencia de B y de Au en los materiales dopados, proporcionando el porcentaje en peso real. Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 4.1 para el caso de B y en la tabla 4.2 para Au. De la tabla 4.1 podemos ver que para las muestras con carga de 0.5 y 1% de B, se incorporó el 90% de éste, mientras que para el 2 y 4% fue del 78 y 86% respectivamente.

Los resultados obtenidos muestran que el método sol-gel es adecuado para la incorporación de B al TiO₂ debido a que se logran asimilar cantidades de B muy cercanas a las nominales.

Tabla 4.1 Carga real de B de los catalizadores dopadas con boro.

| Muestra | Carga nominal de B (% p/p) | Carga real de B (% p/p) |
|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| TiO ₂ 0.5% B | 0.5 | 0.45 |
| TiO ₂ 1% B | 1 | 0.91 |
| TiO ₂ 2% B | 2 | 1.57 |
| TiO ₂ 4% B | 4 | 3.44 |

En la tabla 4.2 podemos ver que en la mayoría de las muestras sintetizadas con depósito de nanopartículas metálicas de Au, se incorporó alrededor del 100% del metal, en algunos casos se midió un valor mayor lo cual se puede atribuir al error

de la técnica. El único caso dónde se midió una menor carga real de Au (87% del oro utilizado en la síntesis) fue para el catalizador con 4% B y 1.5% Au.

Tabla 4.2 Carga real de Au de los catalizadores dopados con B y con depósito de nanopartículas metálicas de Au.

| Carga real de Au (% p/p) | | | |
|---------------------------------|----------------|--------------|----------------|
| | Au 0.5% | Au 1% | Au 1.5% |
| TiO₂ 0.5% B | 0.6 | 0.9 | 1.5 |
| TiO₂ 0.5% B | 0.55 | - | - |
| TiO₂ 1% B | 0.5 | 1.0 | - |
| TiO₂ 2% B | 0.5 | - | 1.6 |
| TiO₂ 4% B | 0.6 | 1.0 | 1.3 |

4.1.2 Difracción de rayos X

Los catalizadores de TiO₂ dopados con B se caracterizaron por difracción de rayos X para conocer su estructura cristalina e identificar los posibles cambios en ésta debido a la presencia de B en la red. En la figura 4.1 se muestran los patrones de difracción de estos materiales.

En todos los casos los patrones de difracción presentan una serie de reflexiones en 25° (101), 37° (004), 48° (200), 54° (015), 55° (211), 63° (204), 68° (116), 70° (220), 75° (215) y 82° (224), correspondientes a la fase anatasa del semiconductor TiO₂. Lo anterior es importante para aplicaciones en fotocatalisis debido a que está reportado que la fase anatasa es la más activa entre los diferentes polimorfos de TiO₂⁷².

En la figura 4.1 podemos ver que cuando la cantidad de B aumenta hasta 2% comienza a aparecer una reflexión en 27.7° que corresponde a la presencia de óxido de boro (B₂O₃)⁷³, la cual es de mayor intensidad cuando se tiene una cantidad de B del 4%. Cuando se emplean altas cargas del precursor H₃BO₃ los iones de boro

pueden ser expulsado de la estructura de TiO_2 durante la descomposición, formando aglomerados, y posteriormente una película, de B_2O_3 que inhibe el crecimiento del cristal y estabiliza la fase anatasa. Mientras que a bajas cargas del agente dopante la formación de vacancias de oxígeno inducida por la presencia de un dopante⁷² puede favorecer la transformación de anatasa hacia rutilo⁷³.

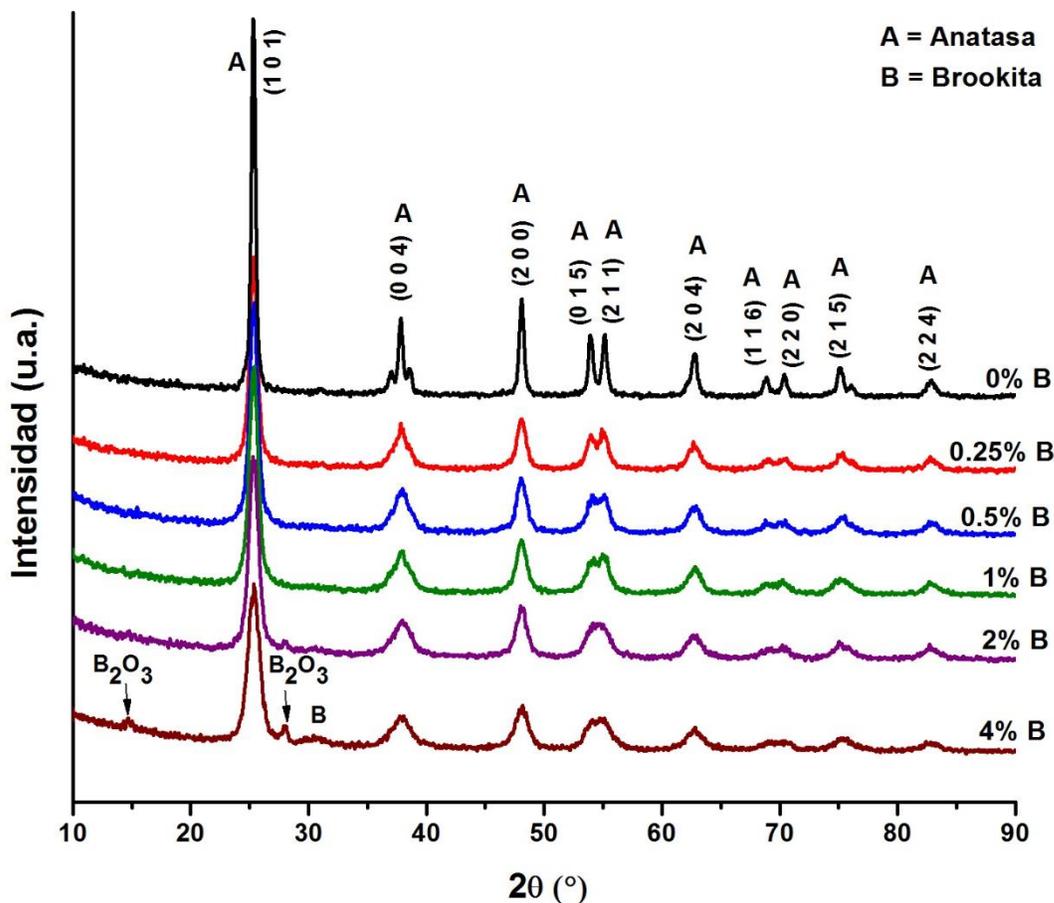


Figura 4.1 Patrones de difracción de los materiales dopados y sin dopar con boro tratados térmicamente a 450 °C.

Adicionalmente para el material dopado con 4% de B se observa una reflexión en 30° que podría corresponder a la formación de la fase brookita.

Los patrones de difracción también muestran que a medida que incrementa la cantidad de B disminuye la intensidad de los máximos de difracción correspondientes a la fase anatasa, además de observar un ensanchamiento y pérdida de definición en los mismos. Lo anterior se puede deber a una disminución

en la cristalinidad del material, aunado a una disminución del tamaño de los cristales de TiO₂ debido a la presencia de B, como se mencionó anteriormente.

Para conocer el tamaño de partícula de los materiales dopados y sin dopar, se empleó la ecuación de Scherrer utilizando la reflexión (101), los resultados se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Tamaño de partícula de TiO₂ sin dopar y dopado con B

| Muestra | Tamaño (nm) |
|---------|-------------|
| 0% B | 13.5 |
| 0.25% B | 11.7 |
| 0.5% B | 10.9 |
| 1% B | 10.0 |
| 2% B | 9.3 |
| 4% B | 7.9 |

Los resultados mostrados en la tabla 4.3 muestran que efectivamente el tamaño de cristal disminuye por el dopaje con el no metal. Se observa una tendencia clara en la que al aumentar la cantidad de B disminuye el tamaño, lo cual concuerda con lo reportado en trabajos previos sobre síntesis de TiO₂ dopado con este elemento ^{45,47} y confirma que la presencia de B inhibe el crecimiento de los cristales de TiO₂.

4.1.3 Espectroscopía Raman

La figura 4.2 muestra los espectros Raman de TiO₂ y TiO₂ dopado con B. En todos los casos se observan las bandas características de la fase anatasa del TiO₂, las cuales se encuentran en 141, 196, 396, 516, 639 y 796 cm⁻¹. ^{74,75} En la tabla 4.4 se presenta la asignación de bandas. Los espectros Raman concuerdan con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, al mostrar que la fase principal en todos los materiales sintetizados es anatasa.

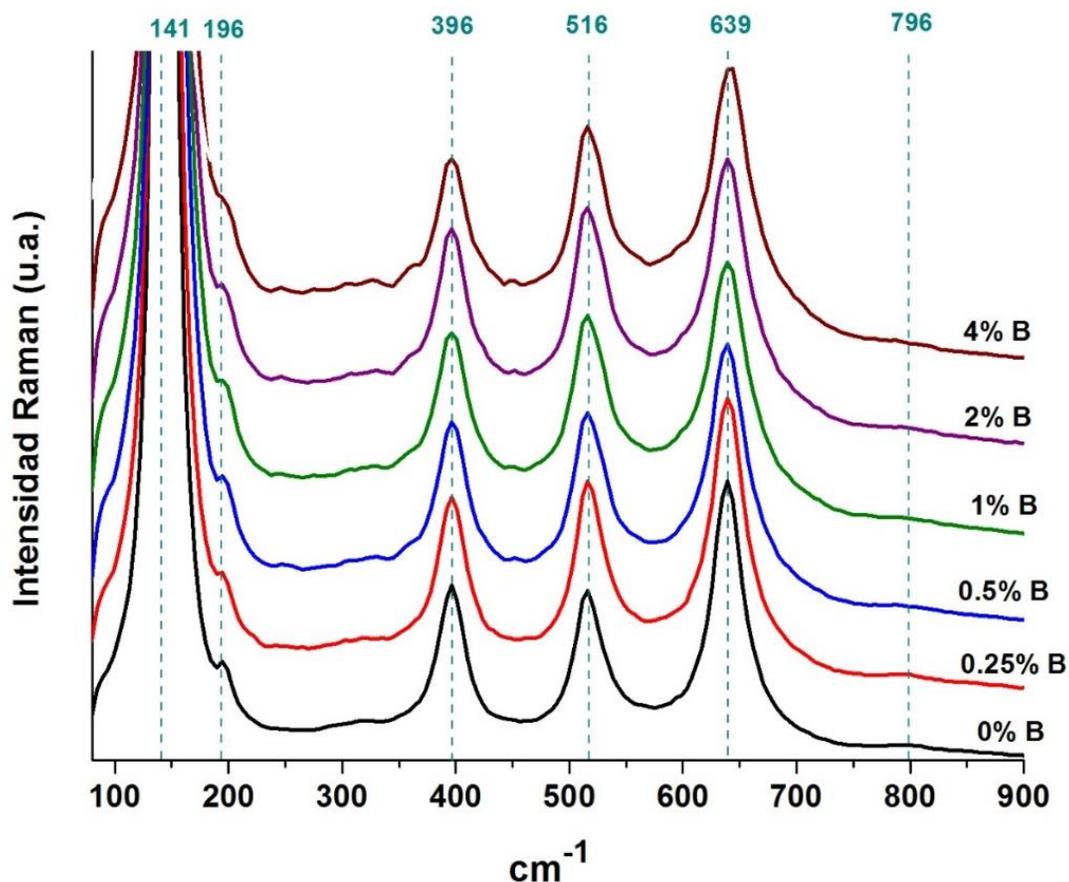


Figura 4.2 Espectros Raman de los catalizadores de TiO_2 sin dopar y dopados con diferentes cantidades de B y tratados térmicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4.4 Asignación de bandas Raman en anatasa.^{74,75}

| $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) | Característica (Intensidad) | Asignación |
|----------------------------------|-----------------------------|--|
| 141 | Intensa | E_g |
| 196 | Hombro, media | E_g |
| 396 | Media | B_{1g} |
| 516 | Media | A_{1g} |
| 516 | Media | B_{1g} |
| 639 | Media | E_g |
| 796 | Débil | Primer sobretono de B_{1g} en 396 cm^{-1} |

Por otro lado, en la tabla 4.5 se muestra el ancho de las bandas medido para 639 cm^{-1} , en términos generales, es posible ver un aumento en el ancho de las bandas a medida que incrementa la carga de B. Esto es más evidente cuando se compara TiO_2 sin dopar y TiO_2 con 4% B. De acuerdo con lo reportado en la literatura⁷⁶ el ancho de las bandas aumenta cuando el tamaño de partícula del óxido de titanio disminuye. Lo anterior concuerda con la disminución de tamaño calculada con la ecuación de Scherrer.

Tabla 4.5 Ancho de banda a 639 cm^{-1} de los catalizadores de TiO_2 sin dopar y dopados con B. El ancho de banda se obtuvo del ajuste de las bandas a una función Lorentziana.

| Muestra | Ancho de banda en 639 cm^{-1} |
|----------------|--|
| 0% B | 36.13 |
| 0.25% B | 41.07 |
| 0.5% B | 46.4 |
| 1% B | 48 |
| 2% B | 48 |
| 4% B | 50 |

En la figura 4.2 se observa que el TiO_2 sin dopar presenta una banda ancha y débil centrada en 320 cm^{-1} la cual se ha reportado en la fase rutilo del TiO_2 , debido a desórdenes inducidos dentro de la red cristalina.⁷⁵ A medida que incrementa la carga de boro, en la región de 210 a 370 cm^{-1} comienzan a aparecer una serie de bandas que podrían corresponder a un incremento en el desorden dentro de la red debido a la presencia del B en la misma.

La espectroscopía Raman permite detectar la presencia de fases adicionales incluso en niveles muy bajos, por lo que también existe la posibilidad de que las bandas en la región de 210 a 370 cm^{-1} se deba a la formación de brookita, la cual se detectó por difracción de rayos X para el fotocatalizador con 4% B. El perfil espectral de brookita es relativamente complejo cuando se compara con los otros

polimorfos del TiO₂ y se caracteriza por una banda muy intensa en 153 cm⁻¹ y un grupo de bandas más débiles y con números de onda más altos. En comparación, el espectro de anatasa es relativamente simple en concordancia con su mayor simetría cristalina.^{41,77} Específicamente, las bandas en 247, 326 y 366 cm⁻¹ han sido asociadas a la presencia de brookita en materiales dopados con B.⁴⁵ La banda en 366 cm⁻¹ se observa claramente para los materiales dopados con cargas de boro de 0.5 a 4%,

4.1.4 Propiedades texturales: área específica, tamaño y volumen de poro

Los resultados de las determinaciones de área superficial específica mostrados en la tabla 4.6, indican que al incrementar la cantidad del agente dopante aumenta el área específica del material, lo cual está relacionado con la disminución de tamaño de las partículas de TiO₂ dopado calculado por difracción de rayos X.

Tabla. 4.6 Propiedades texturales de TiO₂ sin dopar y dopado con B.

| Muestra | Área específica (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Diámetro de poro (nm) |
|---------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| 0% B | 48.4 | 1.49 x10 ⁻² | 4.86 |
| 0.25% B | 75.6 | 2.35 x10 ⁻² | 5.63 |
| 0.5% B | 81 | 2.51x10 ⁻² | 5.62 |
| 1% B | 92.4 | 2.96x10 ⁻² | 6.56 |
| 2% B | 112 | 3.66x10 ⁻² | 5.61 |
| 4% B | 152 | 4.98x10 ⁻² | 6.57 |

Por otro lado, en la misma tabla se observa que al incrementar la cantidad de boro aumenta el volumen de poro. Para el material no dopado se tiene un volumen de poro de 1.49x10⁻² cm³/g, mismo que aumenta hasta 2.35 x 10⁻² cm³/g cuando se dopa con 0.25% B, dicho volumen aumenta gradualmente hasta 4.98 x 10⁻² cm³/g

cuando se dopa con 4% B. Las diferencias que se observan en el volumen de poro están relacionadas con la distribución del diámetro de poro.

La figura 4.3 muestra la distribución de tamaño de poro, de la cual es posible concluir que los materiales obtenidos son mesoporosos debido a que el diámetro de poro se encuentra en un intervalo de 2 a 10 nm.

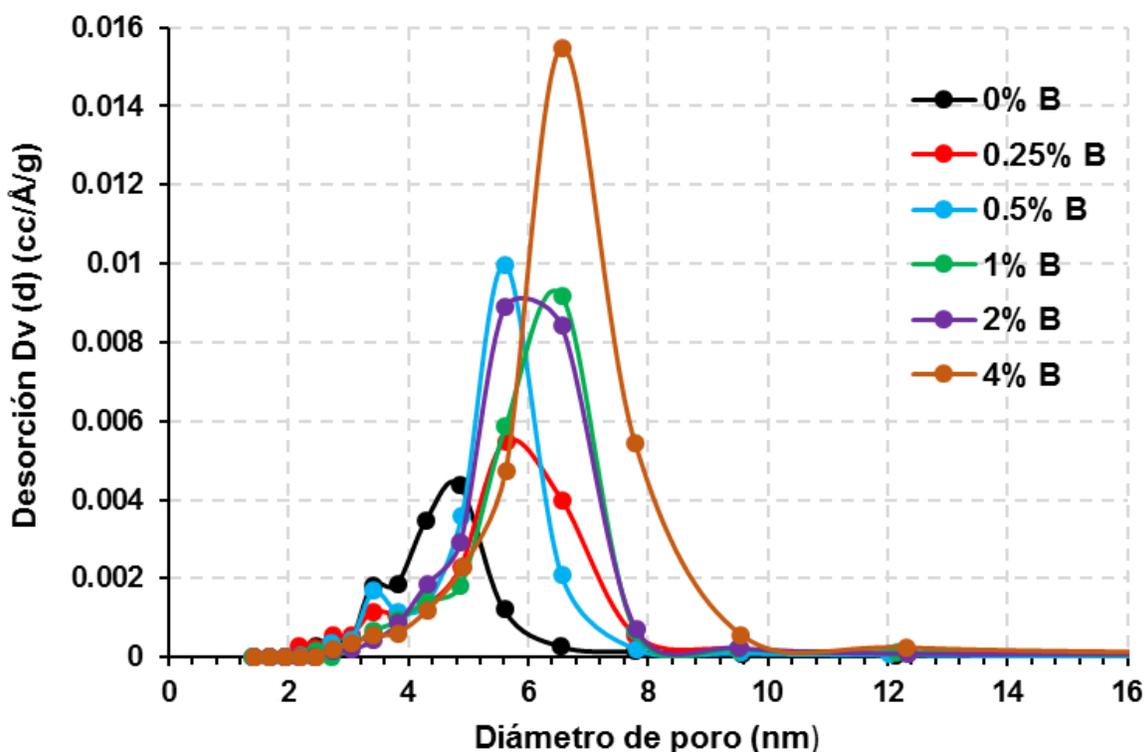


Figura 4.3 Distribución de tamaño de poro para los materiales de TiO₂ sin dopar y dopados con boro.

De la misma figura y de la tabla 4.6 se observa que el TiO₂ sin dopar tiene un diámetro promedio de poro de 4.86 nm y éste incrementa hasta 6.57 nm para la muestra con cargas de boro de 4% en peso, por lo que es posible decir que al dopar TiO₂ con boro, el diámetro promedio de poro del material incrementa con respecto al TiO₂ sin dopar, sin mostrar una tendencia clara.

Las isotermas de adsorción-desorción del material prístino y los materiales dopados se muestran en la figura 4.4. Lo primero que salta a la vista es que en todos los casos se trata de isotermas tipo IV que corresponden a materiales mesoporosos.

Las isothermas presentan un incremento en la cantidad de N₂ adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas.

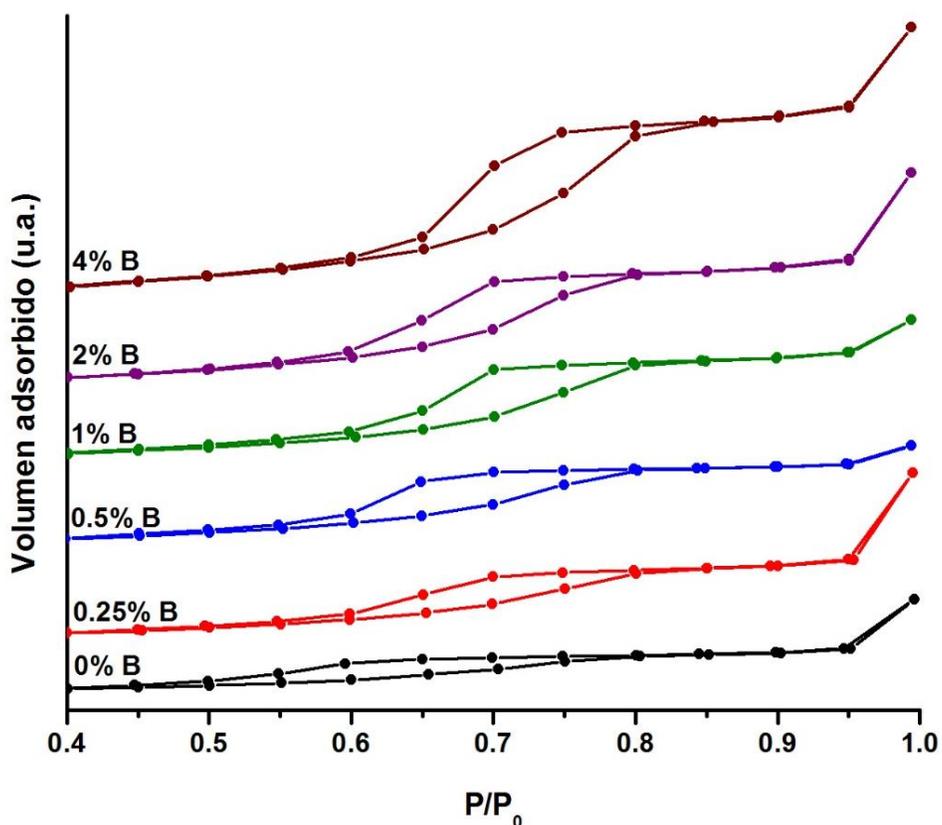


Figura 4.4 Isothermas de adsorción- desorción de N₂ para los materiales de TiO₂ sin dopar y dopadas con boro.

4.1.5 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 4.5 se muestran los espectros de infrarrojo de TiO₂ sin dopar y dopado con B en diferentes cargas. Las bandas que se encuentran alrededor de 1630 y 3430 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de flexión y estiramiento de los grupos OH del agua adsorbida en la superficie de TiO₂, respectivamente⁷⁸.

Además de éstas, en los materiales dopados se observan dos bandas entre 1400 y 1200 cm⁻¹ que incrementan en intensidad a medida que aumenta la carga de boro. Estas bandas que están presentes en el TiO₂ dopado corresponden a vibraciones del enlace B-O. Moon y colaboradores⁷⁹ han reportado dos bandas en esta región

para películas de B_2O_3 , la primera de ellas una banda intensa alrededor de $1\ 190\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a un modo vibracional de deformación del enlace B-O y la otra, una banda intensa y ancha, alrededor de 1460 cm^{-1} relacionada con el modo de vibración de estiramiento del enlace B-O. Tanto Zhao⁷⁸ como Chen⁷³ han asignado la banda cercana a $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ al estiramiento del enlace B-O debido a la presencia de B en forma intersticial, con el B enlazado a tres átomos de oxígeno. Mientras que la banda cercana a $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ se atribuye al estiramiento del enlace B-O en B_2O_3 que se encuentra en la superficie de las partículas de TiO_2 . En este caso, el B estaría enlazado a tres átomos de oxígeno.

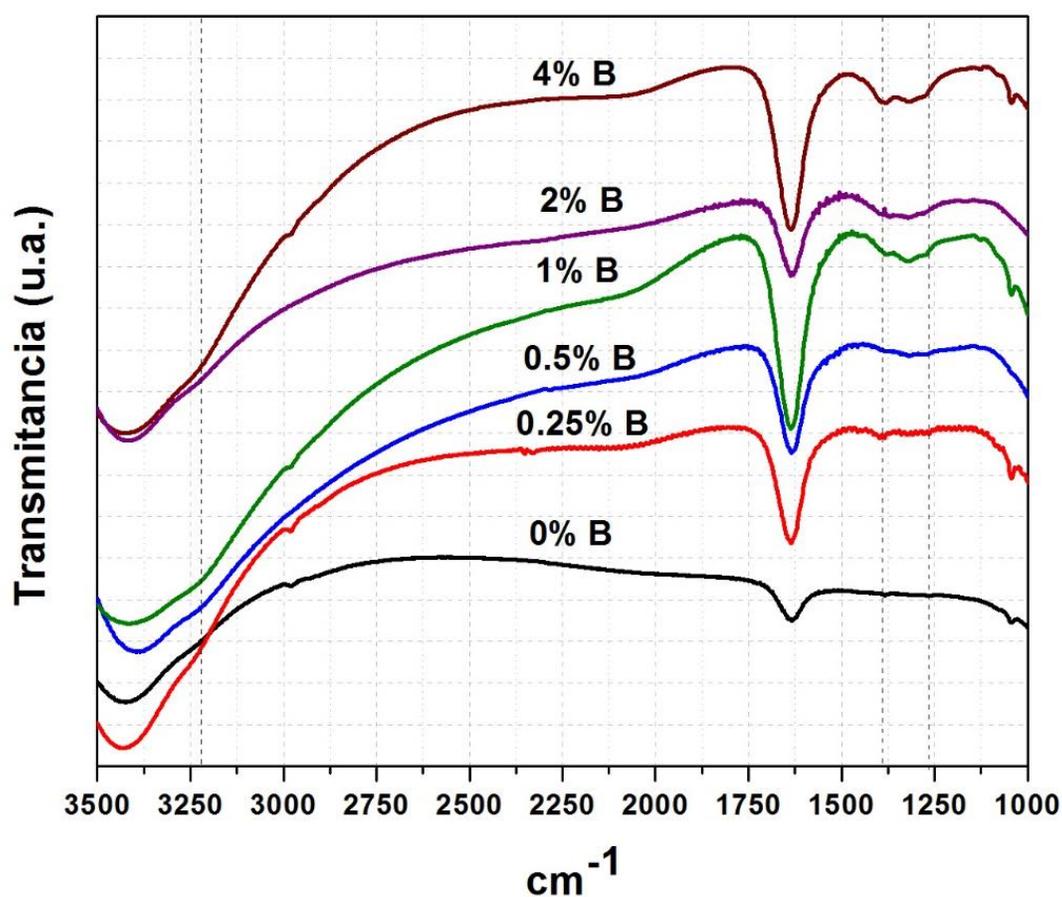


Figura 4.5 Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier de TiO_2 puro y dopado con B tratados térmicamente a 450 °C .

Moon y colaboradores también reportan una banda en $3\ 230\text{ cm}^{-1}$ debida a una vibración del enlace B-OH, la cual se observa como un hombro de la banda que se encuentra en $3\ 430\text{ cm}^{-1}$, en todos los materiales que fueron dopados con B.

4.1.6 Espectroscopia UV-Visible

Los espectros UV-visible de reflectancia difusa para cada uno de los fotocatalizadores sintetizados se muestran en la Figura 4.6. Estos espectros se obtuvieron con la finalidad de determinar el efecto que tiene la presencia de B y de nanopartículas metálicas de Au sobre la energía de banda prohibida (E_g) del TiO_2 puro.

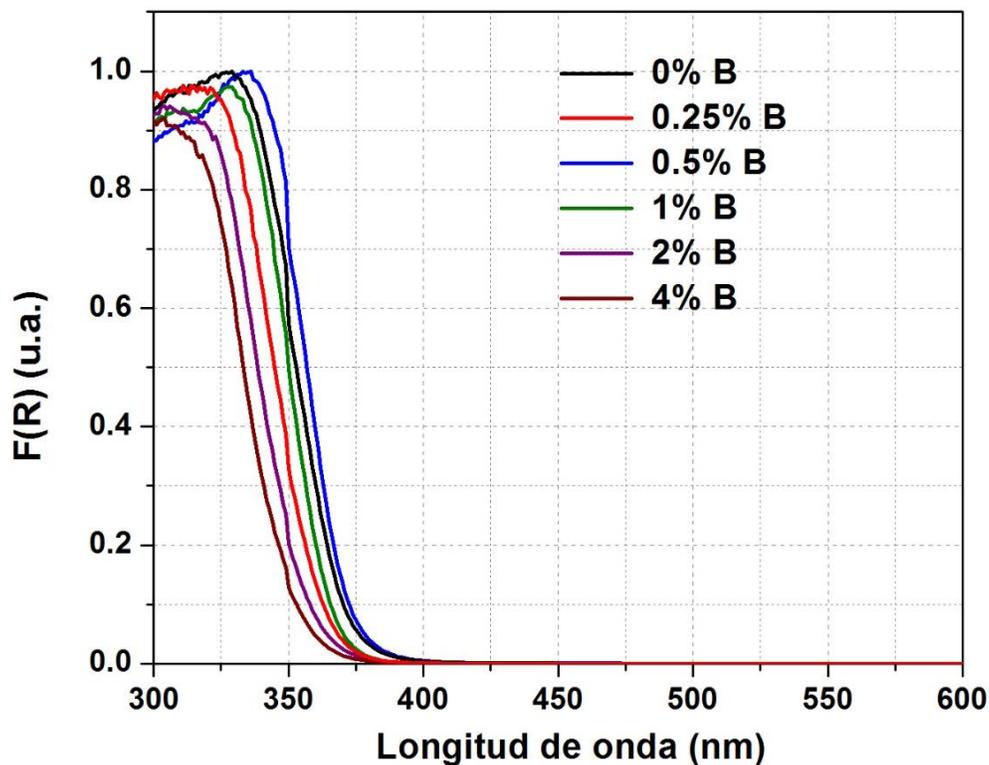


Figura 4.6 Espectros UV-visible de reflectancia difusa de TiO_2 puro y dopado con B, sintetizado por el método sol-gel a 25 °C.

En los espectros mostrados en la figura 4.6 se observa que todas las muestras presentan una fuerte absorción en la región del ultravioleta, misma que se atribuye a las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción de los materiales. Comparado con el TiO_2 puro, se observa que hay un ligero corrimiento hacia el infrarrojo para el fotocatalizador con 0.5% B, mientras que para el resto de las muestras el límite de absorción se desplaza hacia el ultravioleta, siendo mayor

para la muestra con 4% B, aunque no se observa una tendencia clara en el corrimiento.

Con los espectros obtenidos y utilizando el modelo de Kubelka-Munk⁸⁰ (ecuación 3.3) se determinó E_g . Los resultados se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Energía de banda prohibida de TiO₂ sin dopar y dopado con B

| Muestra | Band-gap (eV) |
|----------------|--------------------------|
| 0% B | 3.22 |
| 0.25% B | 3.24 |
| 0.5% B | 3.21 |
| 1% B | 3.27 |
| 2% B | 3.30 |
| 4% B | 3.35 |

Para el caso de TiO₂ puro se obtuvo un valor de E_g de 3.2 eV, el cual corresponde al E_g reportado para la fase anatasa. De acuerdo con la tabla 4.7, la energía de banda prohibida de los materiales dopados con B, aumenta ligeramente con respecto al TiO₂ sin dopar. E_g aumenta hasta 3.35 eV a medida que incrementa la carga de B, es decir hay un corrimiento en la activación del material hacia el espectro UV.

Existe una controversia sobre el efecto del B en las propiedades ópticas del TiO₂. Algunos autores han reportado corrimientos hacia la región del espectro UV^{73,81}, mientras que otros encuentran un corrimiento del borde de absorción hacia la región visible⁸²⁻⁸⁴.

Se han sugerido varias explicaciones para tratar de entender el comportamiento de las propiedades ópticas de TiO₂ dopado con B. Entre ellas se encuentra la propuesta por Yang⁸⁵ y colaboradores, la cual considera las modificaciones en la estructura

cristalina de TiO_2 debido a que el B puede incorporarse a la estructura cristalina de éste como boro sustitucional o intersticial. Los resultados teóricos de Yang y colaboradores utilizando teoría de funcionales de la densidad (DFT), indican que el B sustitucional ocasiona la reducción de la energía de transición electrónica y un corrimiento del borde de absorción hacia el infrarrojo, mientras que el B intersticial resulta en un corrimiento hacia el azul debido a un mecanismo de llenado de banda.

Otra de las propuestas que se han sugerido para explicar el corrimiento hacia la región UV, es que dicho corrimiento se debe a la disminución de tamaño de los nanocristales de óxido de titanio⁷³ observado cuando se dopa con B. La disminución de tamaño de las partículas de TiO_2 conlleva a la cuantización de los estados energéticos de la estructura de bandas de Ti, en TiO_2 dopado con B. Por otro lado, Zaleska y colaboradores⁸¹ proponen que el corrimiento hacia el UV se debe a que los estados de las bandas de B 2p no se mezclan o se mezclan poco con los estados 2p del oxígeno debido a la diferencia de electronegatividades de estos elementos.

Finalmente, es importante mencionar que el B_2O_3 presenta un band-gap tan alto como 6.3 eV^{83,86} por lo que es de esperarse que también contribuya al corrimiento del borde de absorción de los materiales sintetizados hacia el UV, sobre todo por el hecho de que este corrimiento se presenta en las muestras con mayor carga de B donde se detectó la presencia de B_2O_3 , como se indicó en secciones anteriores.

Las figuras 4.7, 4.8 y 4.9, muestran los espectros de absorción de TiO_2 dopado con B y con depósito de nanopartículas metálicas de oro. En estas figuras, se observa que, para una misma carga de Au, los materiales con 0.25% y 1% B no muestran corrimiento del borde de absorción con respecto al TiO_2 puro, la única diferencia que se observa es la absorción debida a la resonancia de plasmón de superficie (RPS) que se explicará más adelante.

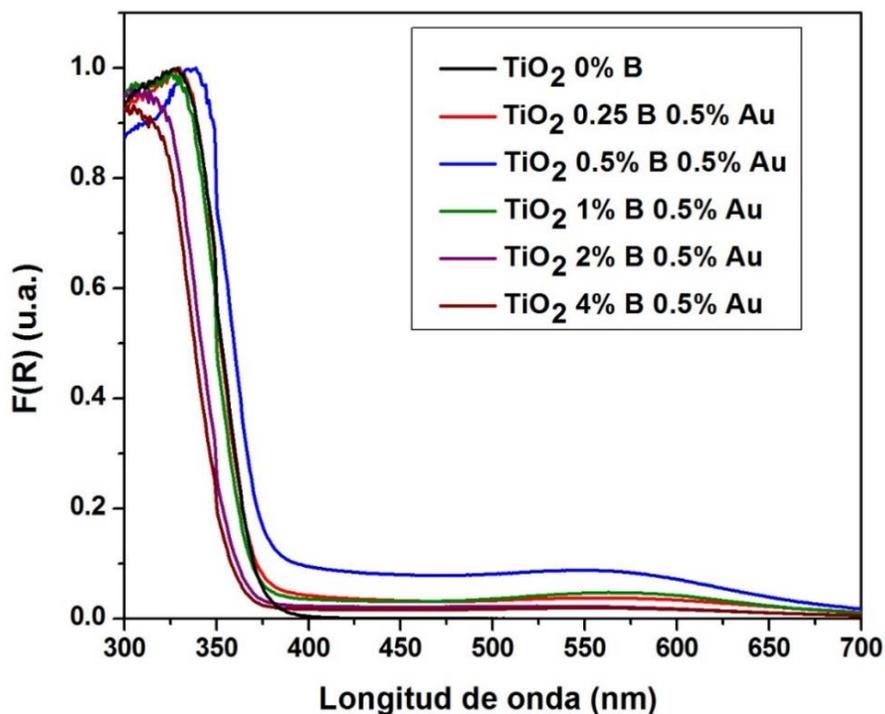


Figura 4.7 Espectros UV-visible de TiO₂ puro y dopado con B, y con depósito de nanopartículas de Au. La carga de Au es de 0.5% p/p.

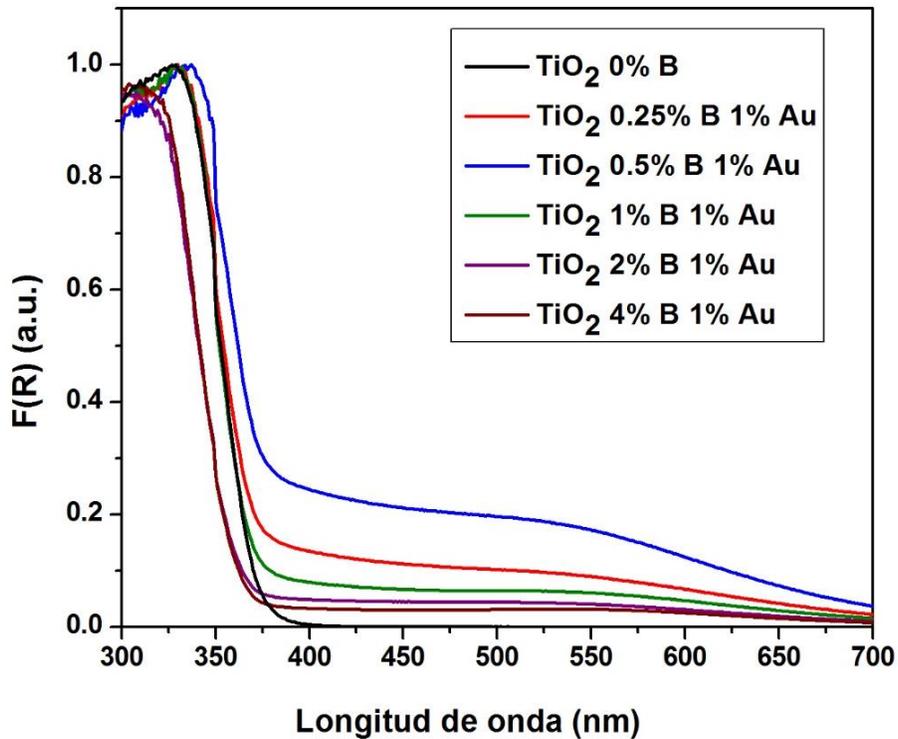


Figura 4.8 Espectros UV-visible de TiO₂ puro y dopado con B, y con depósito de nanopartículas de Au. La carga de Au es del 1% p/p.

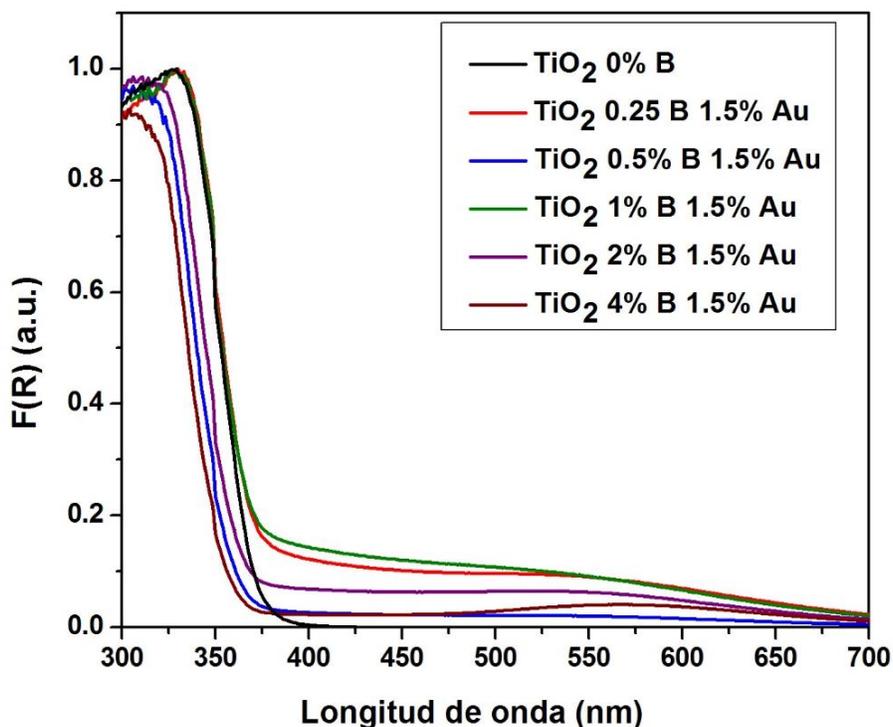


Figura 4.9 Espectros UV-visible de TiO_2 puro y dopado con B, y con depósito de nanopartículas de Au. La carga de Au es del 1.5% p/p.

Cuando la cantidad de boro es de 0.5%, el borde de absorción del material se corre hacia el visible para cargas de Au de 0.5% y 1%, mientras que cuando se tiene 1.5% de Au hay un corrimiento hacia el UV, además de que la intensidad de la resonancia de plasmón decae. En las mismas figuras podemos ver que cuando se tiene una proporción mayor de boro, 2% y 4%, hay un corrimiento hacia el UV con respecto al TiO_2 puro, de la misma forma que se observó en los materiales sin nanopartículas de oro.

Nuevamente, para los materiales con depósito de nanopartículas de Au, se determinó la energía de banda prohibida utilizando el modelo de Kubelka-Munk. Los resultados se presentan en la tabla 4.8.

La energía de banda prohibida nuevamente muestra un corrimiento hacia el UV a medida que aumenta la carga de B, sin embargo, este corrimiento es ligeramente menor cuando se tienen nanopartículas de Au en la superficie del material con respecto a los materiales sin depósito de nanopartículas.

Tabla 4.8 Energía de banda prohibida de TiO₂ sin dopar, y dopado con B y con depósito de nanopartículas de Au.

| Muestra | Band-gap |
|------------------------|-----------------|
| 0.25% B 0.5% Au | 3.20 |
| 0.5%B 0.5% Au | 3.13 |
| 1%B 0.5% Au | 3.21 |
| 2%B 0.5% Au | 3.23 |
| 4%B 0.5% Au | 3.27 |

De los resultados anteriores se puede decir que se esperaría que el TiO₂ dopado con 0.5% de B y con 0.5% y 1% de Au presenten una alta actividad fotocatalítica utilizando luz visible.

En la figura 4.10 se presentan los espectros de reflectancia difusa en la región del espectro visible para cargas de B de 0.25%, 1%, 2% y 4%. En estos espectros se observa claramente la banda correspondiente a la resonancia de plasmón de superficie (RPS), debida a la formación de nanopartículas metálicas de Au en la superficie de los fotocatalizadores.

Resulta interesante ver que a pesar de que se tiene la misma carga de Au y los materiales fueron tratados térmicamente bajo las mismas condiciones de temperatura, atmósfera reductora y flujo de H₂, la intensidad de las RPS cambia sustancialmente, lo que nos indica que la presencia de B en el material, ya sea como B dentro de la red de TiO₂ o en forma de B₂O₃ tiene un efecto significativo en las propiedades ópticas de los catalizadores.

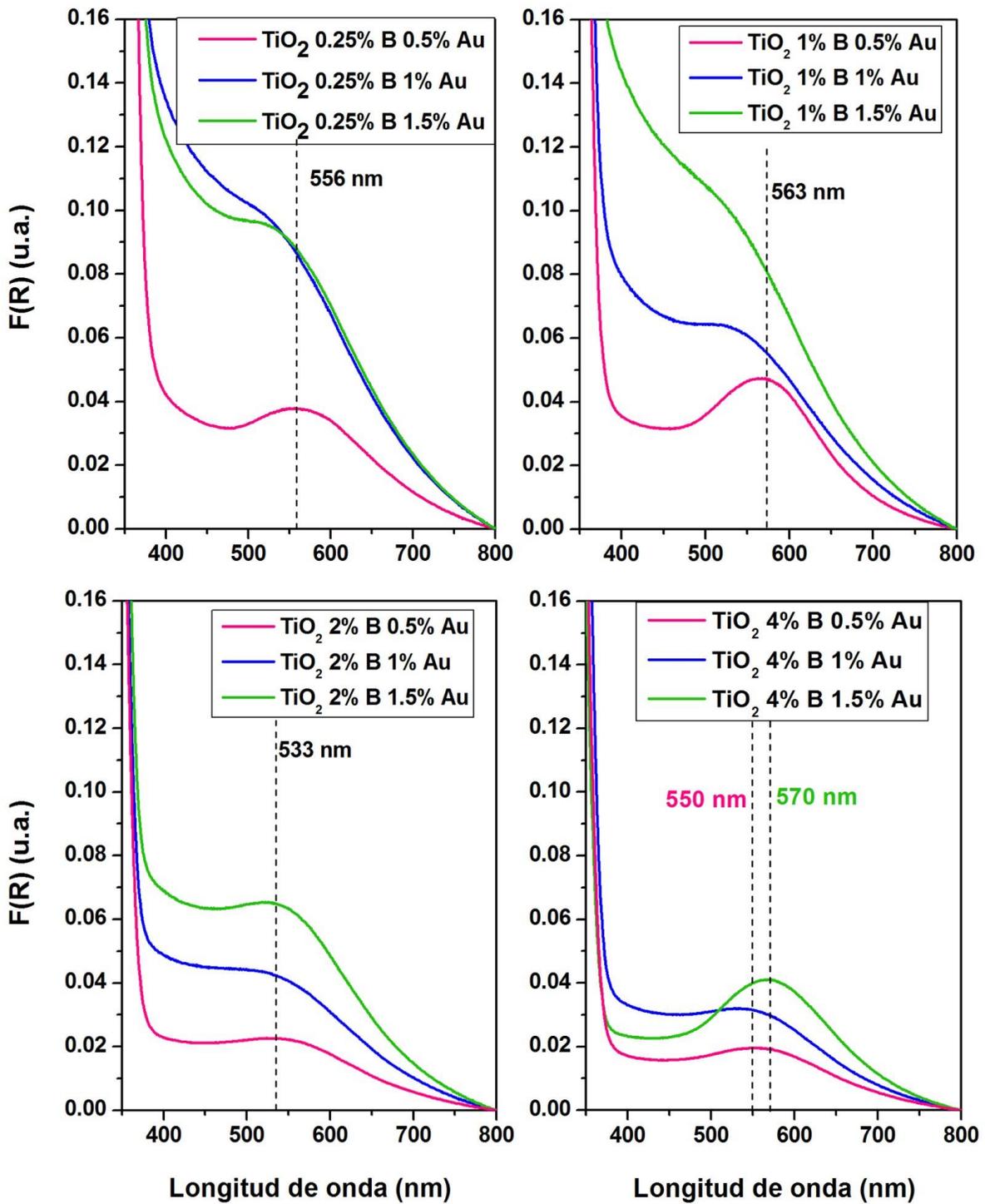


Figura 4.10 Resonancias de plasmón de superficie (RPS) para las muestras dopadas con B y con depósito de nanopartículas de Au.

En la figura 4.10 vemos que a medida que incrementa la carga de Au aumenta la intensidad de la RPS. Lo anterior se puede deber a un aumento en el tamaño de las nanopartículas metálicas de oro o a un mayor número de éstas.

Otro aspecto importante que no se puede pasar por alto es la disminución en la intensidad de la resonancia de plasmón para cargas de B de 2% y 4%. De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis elemental de Au (tabla 4.2), se depositó todo el oro utilizado en la síntesis (excepto para 4% B 1.5% Au, en este caso se depositó el 87%), por lo que la disminución de la intensidad de la resonancia de plasmón no se debe a una menor cantidad de nanopartículas depositadas.

Los cambios observados en la intensidad de la RPS pueden estar relacionados con la presencia de B_2O_3 que, como vimos por difracción de rayos X, se forma a partir de 2% B. Aunque no sabemos cómo se encuentra distribuido B_2O_3 en el nanocrystal de TiO_2 , éste modifica el índice de refracción del medio que rodea a las nanopartículas de oro. Cuando incrementa el índice de refracción del medio en el que se encuentran las nanopartículas metálicas, es posible que aumente la intensidad de la resonancia de plasmón.⁸⁷ El índice de refracción para B_2O_3 es de 1.61,⁸⁸ mientras que para TiO_2 se encuentra entre 2.6 y 2.9⁸⁹ por lo que esto podría explicar las observaciones ya descritas.

La tabla 4.9 muestra la posición de la RPS para los materiales sintetizados. De esta tabla vemos que cuando se tiene una carga de Au de 0.5%, la posición del máximo de la resonancia de plasmón no muestra una tendencia clara cuando se incrementa la carga de B. Cuando la carga fue mayor no fue posible determinar el máximo de absorción por lo que no es posible establecer una tendencia. Lo que sí es evidente, es el corrimiento en la resonancia de plasmón para el material con 4% en peso de B al aumentar la cantidad de Au. Vemos que hay un corrimiento hacia el infrarrojo, lo cual podría deberse a un aumento en el tamaño de las nanopartículas.^{63,68}

Tabla 4.9 Posición de la RPS de TiO₂ sin dopar, y dopado con B y con depósito de nanopartículas metálicas de Au.

| Carga de B | Resonancia de plasmón de superficie (RPS) (nm) | | |
|------------|--|-------|---------|
| | 0.5% Au | 1% Au | 1.5% Au |
| 0.25% | 553 | - | - |
| 0.5% | 550 | - | - |
| 1% | 563 | - | - |
| 2% | 533 | 534 | - |
| 4% | 553 | - | 571 |

4.1.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los materiales de TiO₂ dopados con boro y con depósito de nanopartículas de oro en superficie, se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) mediante la técnica de contraste Z (STEM-HAADF). Con esta técnica se obtuvieron micrografías con las que se determinó el tamaño promedio (\bar{d}) de las nanopartículas metálicas de oro y su distribución de tamaños (σ).

El tamaño promedio de las nanopartículas metálicas de oro se determinó mediante la ecuación 4.1

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i n_i}{N}, \quad (4.1)$$

donde \bar{d} es el diámetro promedio de las nanopartículas en nm, d_i es el diámetro de cada partícula, n_i es el número de partículas con diámetro d_i y N es el número total de partículas. La desviación estándar (σ) se calculó mediante la ecuación 4.2.

$$\sigma = \left[\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{N} \right]^{1/2} \quad (4.2)$$

La figura 4.11 muestra algunas de las imágenes obtenidas por contraste Z para los materiales dopados con B en cargas de 0.25, 1, 2 y 4% y con 1.5% de Au p/p.

Con esta técnica se obtienen imágenes cuyo contraste depende del número atómico de los átomos presentes en la muestra, siendo los más pesados los que se ven más brillantes. Es por esto que en la figura 4.11 se observan círculos más brillantes que corresponden a las nanopartículas de oro.

Con ayuda del software Comptage de particule v2 se determinó el tamaño promedio de las nanopartículas de oro y la distribución de tamaños de las mismas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.12. En todos los casos se midieron entre 500 y 800 nanopartículas.

En la figura 4.12 se observa que el tamaño promedio de las nanopartículas metálicas de Au es de 2.5 nm para cargas bajas de boro, y aumenta hasta 3.3 nm con el aumento en la carga de boro. Para el caso de los materiales dopados con cargas de 0.25% y 1% en peso de B se tiene que el 71% y el 59% de las partículas tienen un tamaño de entre 2 y 3 nm. Este porcentaje disminuye hasta 46 y 42% para los materiales dopados con cargas de 2% y 4% en peso de B, respectivamente. Para cargas de boro bajas el tamaño de las nanopartículas se encuentra entre 1 y 3 nm, 83% y 81%, para 0.25% de B y 1% de B respectivamente. Mientras que para el caso de 2% y 4% el tamaño de las partículas se encuentra entre 2 y 4 nm, 69% y 76% respectivamente. A medida que incrementa la cantidad de boro en los materiales, la proporción de nanopartículas con diámetros mayores a 4 nm aumenta gradualmente, siendo de 0.23% (0.25% B), 2.5% (1% B), 9.74% (2% B) y 21% (4% B).

Lo anterior hace ver que la distribución de tamaños aumenta con la carga de boro, es decir, a bajas cargas de boro se tiene un material más homogéneo, esto puede deberse a que con el incremento en la carga de boro y con ello la formación de B_2O_3 es posible que haya más de un mecanismo de formación de las nanopartículas metálicas. Es posible que el Au se haya depositado sobre el B_2O_3 y que este sistema sea menos estable que el Au-TiO₂, por lo que aumentaría el tamaño de las nanopartículas.

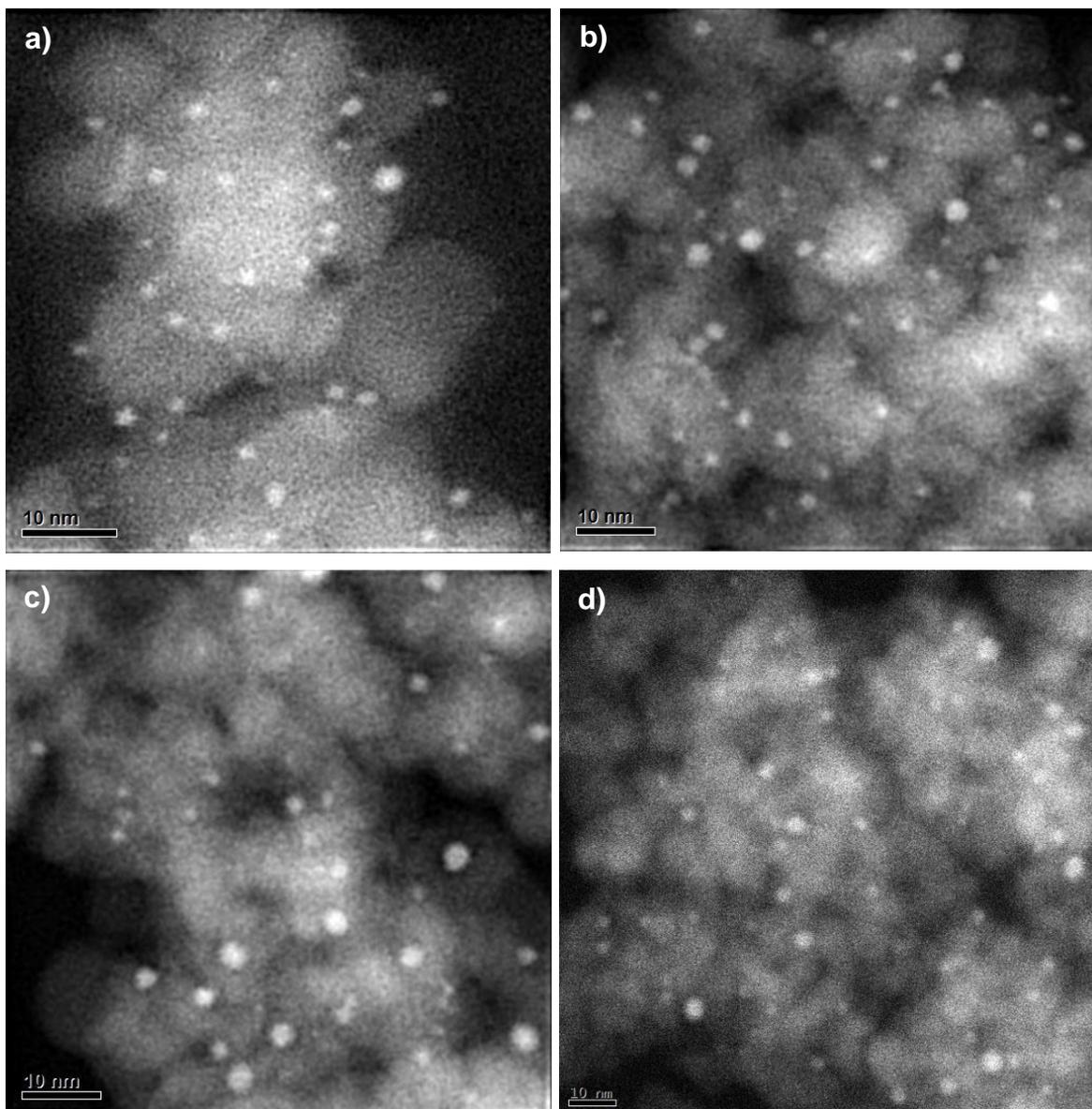
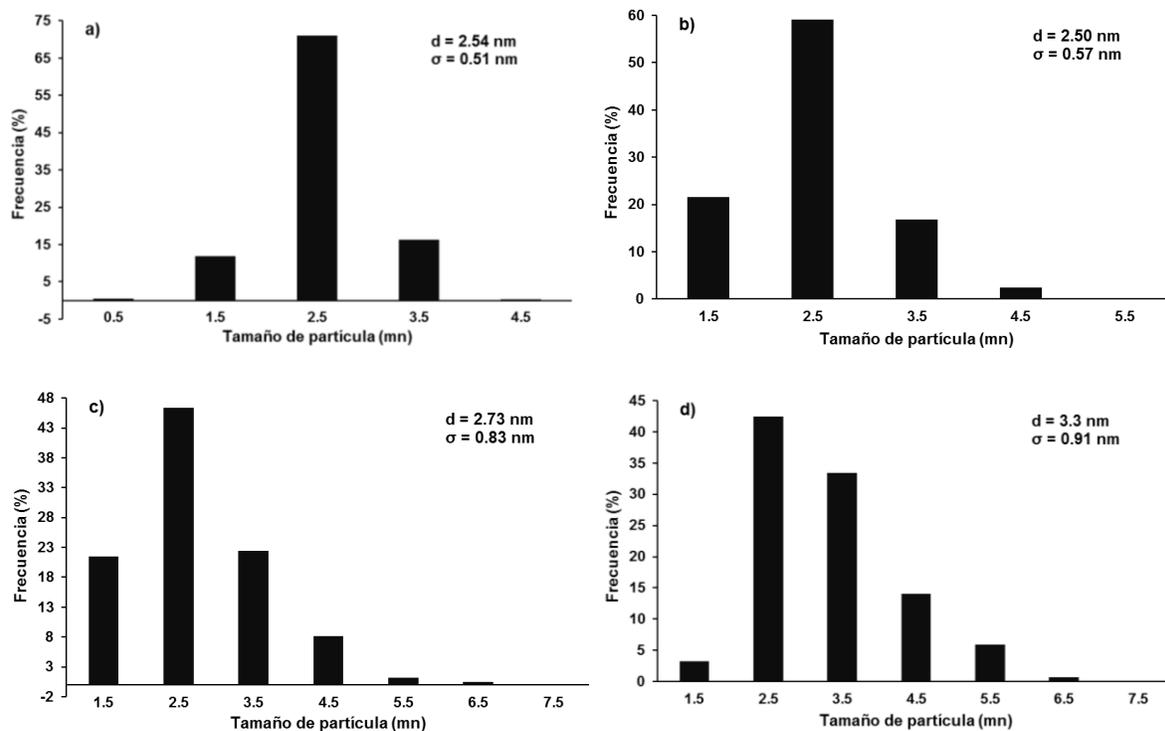


Figura 4.11 Imágenes de TEM obtenidas por contraste Z de los catalizadores dopados con boro con 1.5% p/p de Au y con cargas de boro de a) 0.25%, b) 1%, c) 2% y d) 4%.

Tanto la formación de B_2O_3 como el aumento en la distribución de tamaños de las nanopartículas metálicas de oro pueden relacionarse con las diferencias mostradas en la actividad fotocatalítica de los materiales. Podemos decir que la cantidad de agente dopante tiene un efecto directo sobre el tamaño y la distribución de tamaños de las nanopartículas metálicas de oro, y esto llega a afectar la actividad fotocatalítica de los materiales como se verá en la siguiente sección.



d = diámetro promedio de partícula

σ = desviación estándar

Figura 4.12 Distribución de tamaño de partícula de los catalizadores de TiO_2 dopados con B con cargas de a) 0.25%, b) 1%, c) 2% y d) 4%. Todos los catalizadores presentan cargas de Au del 1.5%.

4.2 Pruebas de actividad fotocatalítica utilizando luz solar simulada

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados fue evaluada mediante la reacción de degradación y mineralización fotocatalítica de sulfametoxazol en medio acuoso empleando luz solar simulada. El seguimiento cualitativo de la reacción de degradación de sulfametoxazol se hizo mediante espectroscopía UV-Visible. El seguimiento cuantitativo para determinar la concentración de sulfametoxazol a lo largo de la reacción, se llevó a cabo por cromatografía de líquidos acoplado a espectrometría de masas. La mineralización se determinó mediante un análisis de carbono orgánico total. Los resultados de estas pruebas se presentan a continuación.

4.2.1 Degradación medida por espectroscopía UV-Visible

En la figura 4.13 se presentan los espectros de absorción que se tomaron en los diferentes tiempos de la reacción de degradación fotocatalítica de sulfametoxazol, utilizando el catalizador de TiO_2 con 0.25% de B y 0.5% de Au. Todos los catalizadores sintetizados muestran un perfil de degradación muy parecido. Los espectros de absorción muestran que a medida que se lleva a cabo la reacción de degradación disminuye la intensidad de la banda en 266 nm, la cual corresponde a la banda de absorción de sulfametoxazol. La disminución de esta banda se da rápidamente, de tal forma que para un tiempo de reacción de 10 minutos la intensidad de absorción disminuye casi a la mitad.

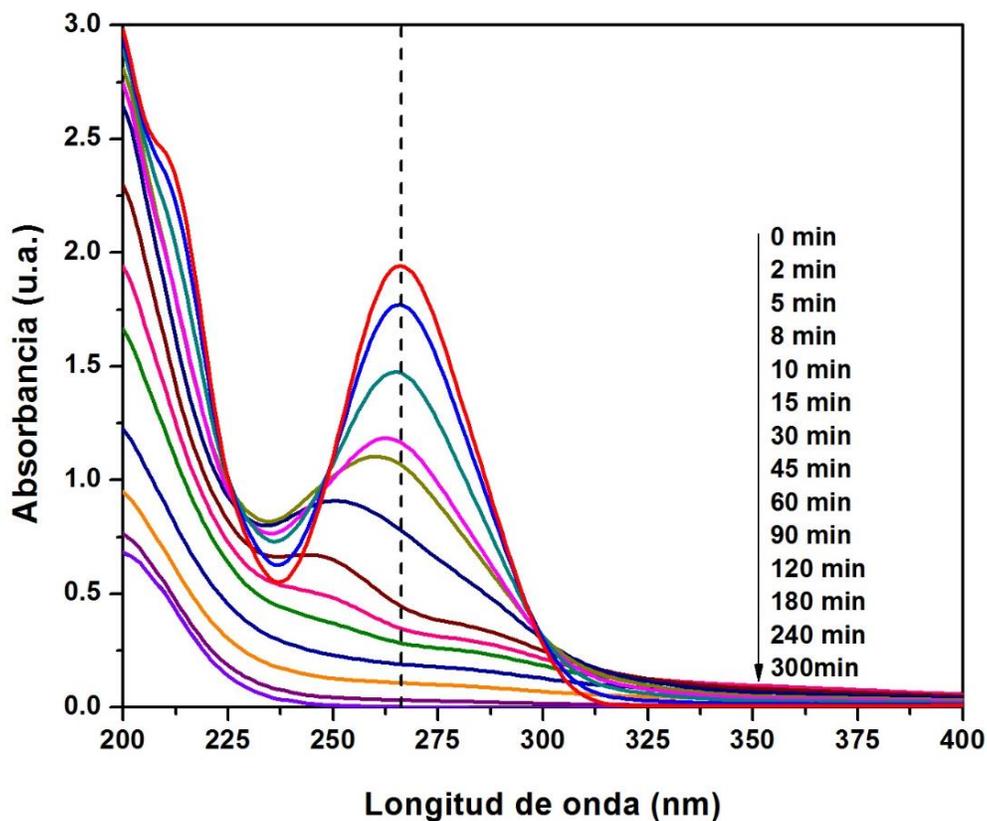


Figura 4.13 Espectros UV-vis de la reacción de degradación de sulfametoxazol a diferentes tiempos de reacción.

Otro aspecto importante en la figura 4.13 es que a medida que aumenta el tiempo de reacción el máximo de absorción se desplaza a menores longitudes de onda, lo cual puede deberse a que a medida que se va degradando el sulfametoxazol se forman subproductos que absorben a menores longitudes de onda. Esto es más evidente para tiempos de reacción de 15 y 30 minutos, donde, en el primer caso la banda de absorción se corre a menores longitudes de onda, mientras que para el segundo caso se observan dos bandas de absorción no muy definidas. Como podemos ver, esta técnica no es muy precisa en cuanto a la detección de la degradación de sulfametoxazol porque, aunque nos da un buen análisis cualitativo, no permite conocer la concentración exacta de sulfametoxazol debido a que en la misma zona absorben los subproductos de degradación. Es por esto que se empleó cromatografía de líquidos de alta resolución, la cual es una técnica más adecuada y de mayor precisión, para el llevar a cabo el análisis cuantitativo.

4.2.2 Degradación medida por HPLC-MS/MS

En la figura 4.14 se muestran los resultados de la degradación de sulfametoxazol obtenidos por cromatografía de líquidos de alta resolución utilizando los catalizadores de TiO_2 dopados con boro. Se incluye fotólisis, es decir, la degradación debida sólo a la luz solar simulada, y fotocátalisis con TiO_2 puro con fines comparativos. En esta figura podemos observar que el sulfametoxazol se degrada completamente con todos los fotocatalizadores, incluso sólo con fotólisis. Sin embargo, es importante notar que el tiempo en el que se degrada completamente el sulfametoxazol no es el mismo en todos los casos.

Los catalizadores que logran degradar al antibiótico más rápidamente, después de 180 minutos, son TiO_2 sin dopar y TiO_2 con 2% de boro, seguidos de TiO_2 con 0.5% B y 1% B con un tiempo de 240 minutos. El catalizador con 0.25% de B y la fotólisis degradan completamente al fármaco después de 300 minutos y el que tiene 4% de B después de 360 minutos de reacción.

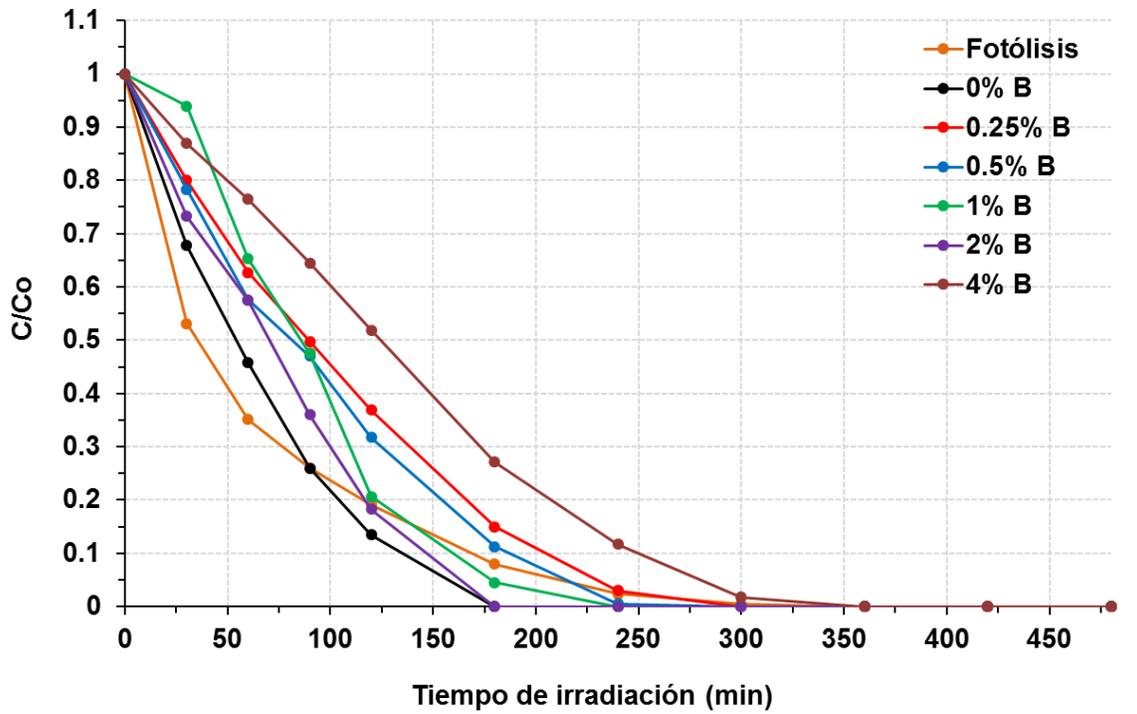


Figura 4.14 Cinética de degradación fotocatalítica de sulfametoxazol empleando los fotocatalizadores de TiO₂ dopado con boro.

En la tabla 4.10 se muestran los resultados de las constantes cinéticas ajustadas a un modelo de pseudo-primer orden, para la reacción de degradación de sulfametoxazol utilizando luz solar simulada. En esta tabla se observa que el catalizador con la menor constante cinética es el que tiene 4% de B. Es probable que el abatimiento de su actividad fotocatalítica esté relacionado con la presencia de B₂O₃, como se vio por DRX. La presencia de B₂O₃ en la superficie del catalizador podría interferir en la actividad de éste al cubrir los sitios activos. La menor actividad fotocatalítica de este material también puede estar relacionada con el hecho de que el borde de absorción de éste se corre hacia el UV por lo que no es activo con luz visible.

De acuerdo con lo descrito anteriormente, los catalizadores dopados con B no mejoran la rapidez de la reacción de degradación de sulfametoxazol, sin embargo, esto no significa que no sean adecuados para emplearse como fotocatalizadores en

la eliminación de SMX, como se mostrará en la siguiente sección al comparar con el grado de mineralización.

Tabla 4.10 Constantes de velocidad ajustadas a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, utilizando los fotocatalizadores de TiO₂ dopado con B.

| | k_{app} (min⁻¹) | R² |
|------------------|---|----------------------|
| Fotólisis | 0.0133 | 0.987 |
| 0% B | 0.0148 | 0.99 |
| 0.25% B | 0.0082 | 0.997 |
| 0.5% B | 0.0094 | 0.99 |
| 1% B | 0.0086 | 0.94 |
| 2% B | 0.011 | 0.98 |
| 4% B | 0.0054 | 0.987 |

La figura 4.15 muestra la cinética de degradación de sulfametoxazol para algunos de los fotocatalizadores dopados con B y modificados en superficie con nanopartículas de oro. En esta figura se puede ver que los fotocatalizadores que muestran una mejor cinética de degradación son TiO₂ sin dopar, TiO₂ con 0.25% B/ 1.5% Au, y TiO₂ con 0.5% B/1% Au. Para estos catalizadores el tiempo en el que se degradó completamente la molécula fue de 180 minutos. Mientras que para el resto de los fotocatalizadores aquí mostrados fue de 240 y 300 minutos.

En la figura 4.15 se puede ver de forma cualitativa que para el caso de los fotocatalizadores con 4% B y con depósito de nanopartículas, la rapidez de degradación disminuye ligeramente para 1.5% Au con respecto a cargas de Au de 0.5% y 1%. Esto podría deberse a que a medida que aumenta la carga de Au el tamaño de las nanopartículas de Au aumenta, como se ve por el corrimiento en la

resonancia de plasmón en la figura 4.10, provocando que el catalizador sea menos activo.

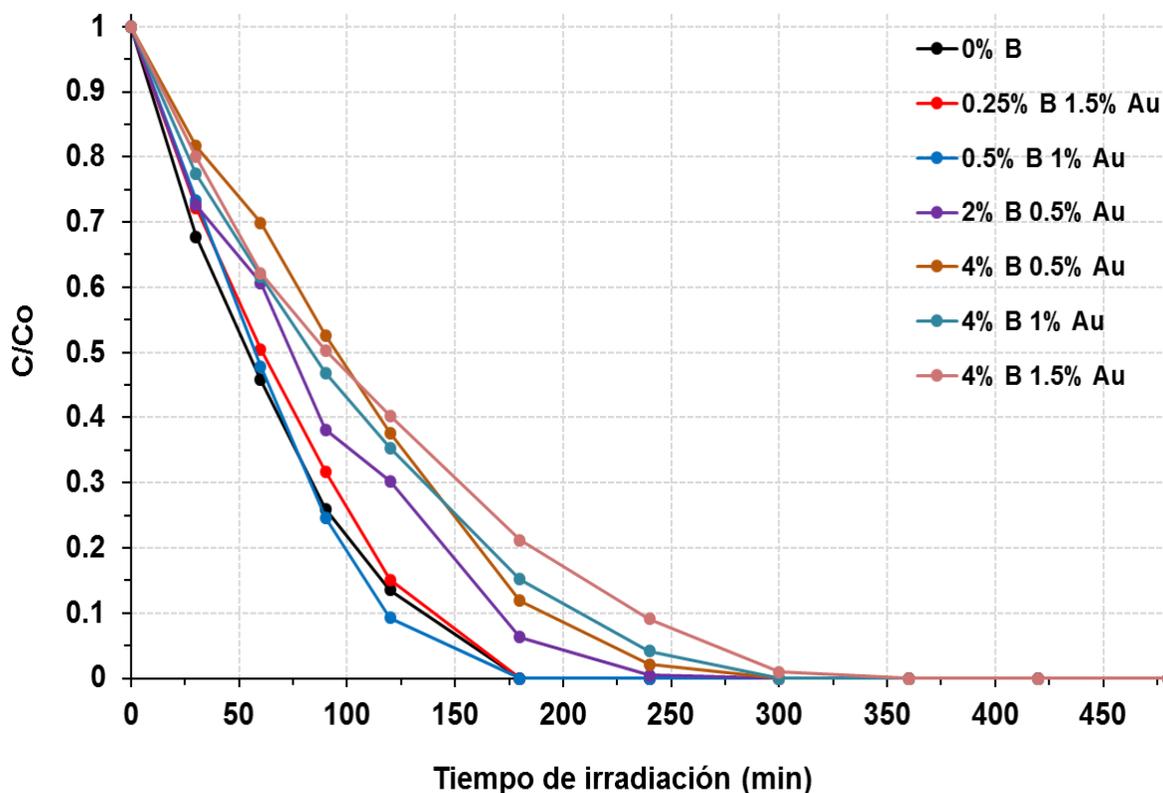


Figura 4.15 Cinética de degradación fotocatalítica de sulfametoxazol empleando los fotocatalizadores de TiO_2 dopado con boro y con depósito de nanopartículas de oro.

En la tabla 4.11 se muestran los resultados de las constantes cinéticas calculadas con un ajuste de pseudo-primer orden para los catalizadores dopados con B y con nanopartículas metálicas de oro en superficie.

Comparando los resultados de la tabla 4.11 con los de la tabla 4.10 se observa que la presencia de nanopartículas de oro en los materiales dopados con B, mejora la rapidez de degradación de sulfametoxazol con respecto a aquellos que no tienen nanopartículas. En la tabla 4.11 podemos ver que el catalizador con 4% B y 1.5% Au presenta la menor constante cinética, lo cual concuerda con lo observado de forma cualitativa con en la figura 4.15.

Tabla 4.11 Constantes de velocidad ajustadas a una cinética de degradación de pseudo-primer orden, en la reacción de degradación de sulfametoxazol, utilizando los fotocatalizadores de TiO₂ dopado con B y con depósito de nanopartículas de Au.

| | k_{app} (min⁻¹) | R² |
|------------------------|---|----------------------|
| 0% B | 0.0148 | 0.99 |
| 0.25% B 0.5% Au | 0.0094 | 0.987 |
| 0.25% B 1% Au | 0.0115 | 0.992 |
| 0.25% B 1.5% Au | 0.0127 | 0.0968 |
| 0.5% B 0.5% Au | 0.0094 | 0.99 |
| 0.5% B 1% Au | 0.0154 | 0.97 |
| 0.5% B 1.5% Au | 0.0112 | 0.993 |
| 1% B 0.5% Au | 0.0087 | 0.99 |
| 1% B 1% Au | 0.011 | 0.097 |
| 1% B 1.5% Au | 0.0094 | 0.99 |
| 2% B 0.5% Au | 0.01 | 0.99 |
| 2% B 1% Au | 0.0095 | 0.99 |
| 2% B 1.5% Au | 0.01 | 0.98 |
| 4% B 0.5% Au | 0.008 | 0.97 |
| 4% B 1% Au | 0.0083 | 0.99 |
| 4% B 1.5% Au | 0.0076 | 0.99 |

4.2.3 Mineralización medida por análisis de carbono orgánico total.

Los resultados del análisis de carbono orgánico total para la reacción de degradación del antibiótico SMX utilizando los materiales dopados con B se presentan en la figura 4.16. Los resultados muestran el porcentaje de mineralización a diferentes tiempos de reacción.

Podemos ver que cuando se utiliza TiO_2 puro y se irradia con luz solar simulada durante 180 min, se mineraliza el 33.1% del antibiótico SMX. La tasa de conversión aumenta a 50.8% cuando se dopa con 0.25% B, y sigue aumenta con el incremento en la carga de boro hasta 2% (excepto para 0.5% de B donde disminuye). Para una carga de B del 2% se mineraliza el 63.8% del antibiótico. Una carga de boro del 4% no mejora la mineralización del antibiótico con respecto al resto de los catalizadores, en este caso la mineralización es ligeramente mayor (36.8%) que para TiO_2 sin dopar. Para un tiempo de irradiación de 240 min se observa un comportamiento más o menos semejante al descrito anteriormente. Sin embargo, para un tiempo de irradiación de 480 min se obtiene la mayor mineralización para los catalizadores dopados con 0.25%, 0.5% y 4% de B. Se observa que con 0.25% B se logra mineralizar completamente el antibiótico. A medida que aumenta la carga de B hasta 2%, la mineralización decae hasta el 81%, para nuevamente aumentar con 4% B, cuyo porcentaje de mineralización es del 98%.

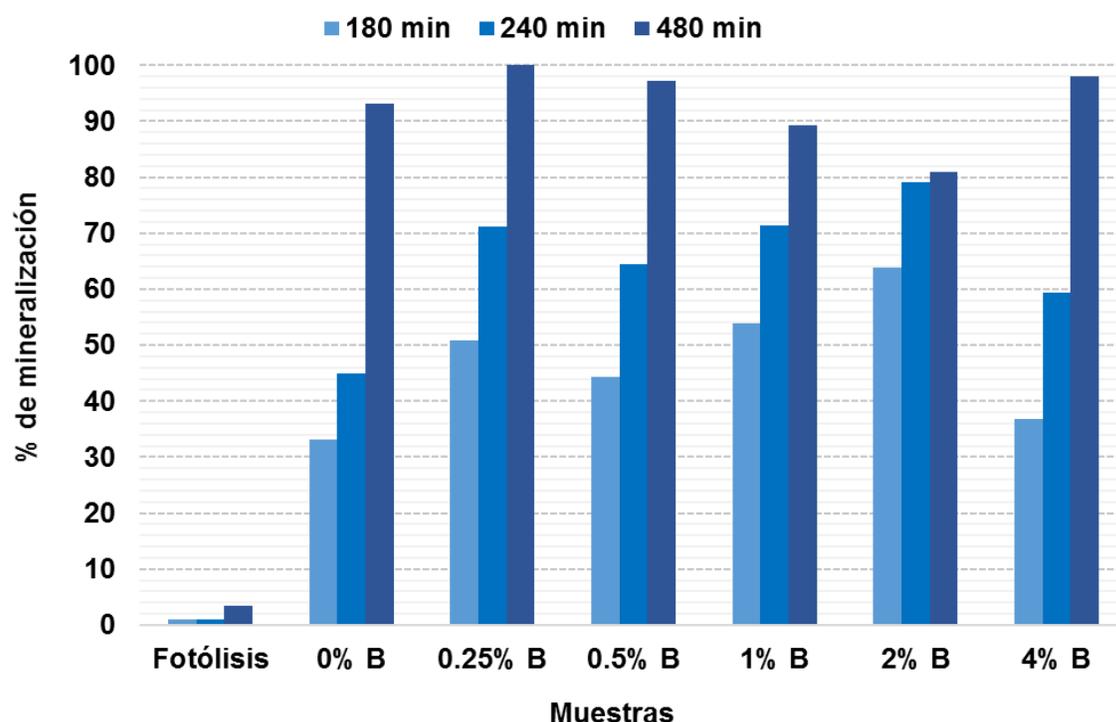


Figura 4.16 Mineralización de sulfametoxazol a diferentes tiempos de reacción empleando los catalizadores de TiO_2 dopados con boro.

Por otro lado, todos los fotocatalizadores dopados con B muestran un incremento en la mineralización del 15 al 20% al aumentar el tiempo de irradiación de 180 a 240 min, mientras que para TiO_2 puro aumenta el 11%. Para 480 min de irradiación la mineralización con TiO_2 aumenta el doble con respecto a 240 min de irradiación, sin embargo, no logra mineralizar el 100% del antibiótico.

Los resultados descritos anteriormente indican que el mejor catalizador de TiO_2 dopado con B para mineralizar el antibiótico SMX es el que tiene 0.25% B. El aumento en el desempeño fotocatalítico de este material puede deberse a la formación de dos enlaces químicos nuevos (B-O-Ti y B-O-B) que beneficia la fotodegradación o a la formación de Ti(III) que reduce la recombinación de los electrones y huecos fotoexcitados.⁴³ La reducción de Ti en la superficie de TiO_2 puede ser el sitio para la activación de las especies superóxido y se ha sugerido que estos son los responsables del aumento en la actividad fotocatalítica. Además, en bajas concentraciones de boro, el Ti^{3+} formado en la superficie o en las capas subsuperficiales de la fase anatasa puede facilitar la separación de los pares electrón-hueco y disminuir su recombinación.⁴⁵

Tomando en cuenta lo anterior y de manera complementaria, se obtuvieron los espectros de catodoluminiscencia de algunos de los fotocatalizadores sintetizados (figura 4.17). La catodoluminiscencia es una técnica en la cual la muestra es bombardeada con electrones altamente energéticos, de esta forma, se excita un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción generando el par electrón-hueco que al recombinarse emite un fotón de longitud de onda característica. La disminución en la intensidad de los espectros obtenidos por catodoluminiscencia indican una disminución en la recombinación del par electrón-hueco. En los espectros de la figura 4.17 es posible ver una disminución en la intensidad de la catodoluminiscencia para TiO_2 dopado con 0.25% B, seguido por 4%, 1% y 2% B. Lo anterior concuerda con lo observado en la figura 4.16 por lo que es posible que el desempeño fotocatalítico de estos materiales esté íntimamente relacionado con la recombinación del par electrón-hueco. El caso de los fotocatalizadores con depósito de nanopartículas se comentará más adelante.

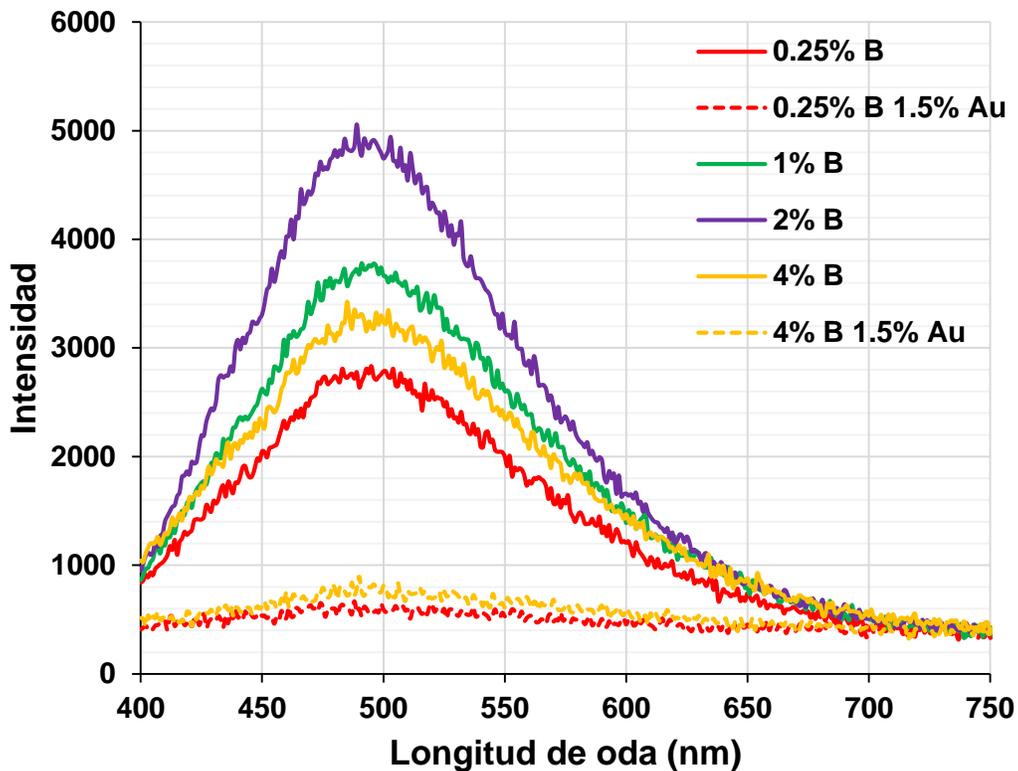


Figura 4.17 Espectros de catodoluminiscencia obtenidos para algunas de los fotocatalizadores sintetizados.

En la figura 4.18 se presentan los resultados del análisis de carbono orgánico total para la reacción de degradación de SMX utilizando los fotocatalizadores dopados con B y con depósito de nanopartículas de oro. Igual que en el caso anterior se presentan los resultados para tres tiempos diferentes de irradiación con luz solar simulada. En esta figura se incluyen los fotocatalizadores sin depósito de nanopartículas de oro y de TiO₂ sin dopar, esto con fines comparativos.

En esta figura es posible observar que para un tiempo de irradiación de 180 min la mayor mineralización de SMX se obtiene con el fotocatalizador de TiO₂ 0.25% B/0.5% Au. Para este tiempo de irradiación vemos que al depositar nanopartículas en la superficie del catalizador de TiO₂ con 0.25% B, la actividad fotocatalítica incrementa en un 23%, sin embargo, al seguir incrementando la carga de Au la mineralización de SMX disminuye.

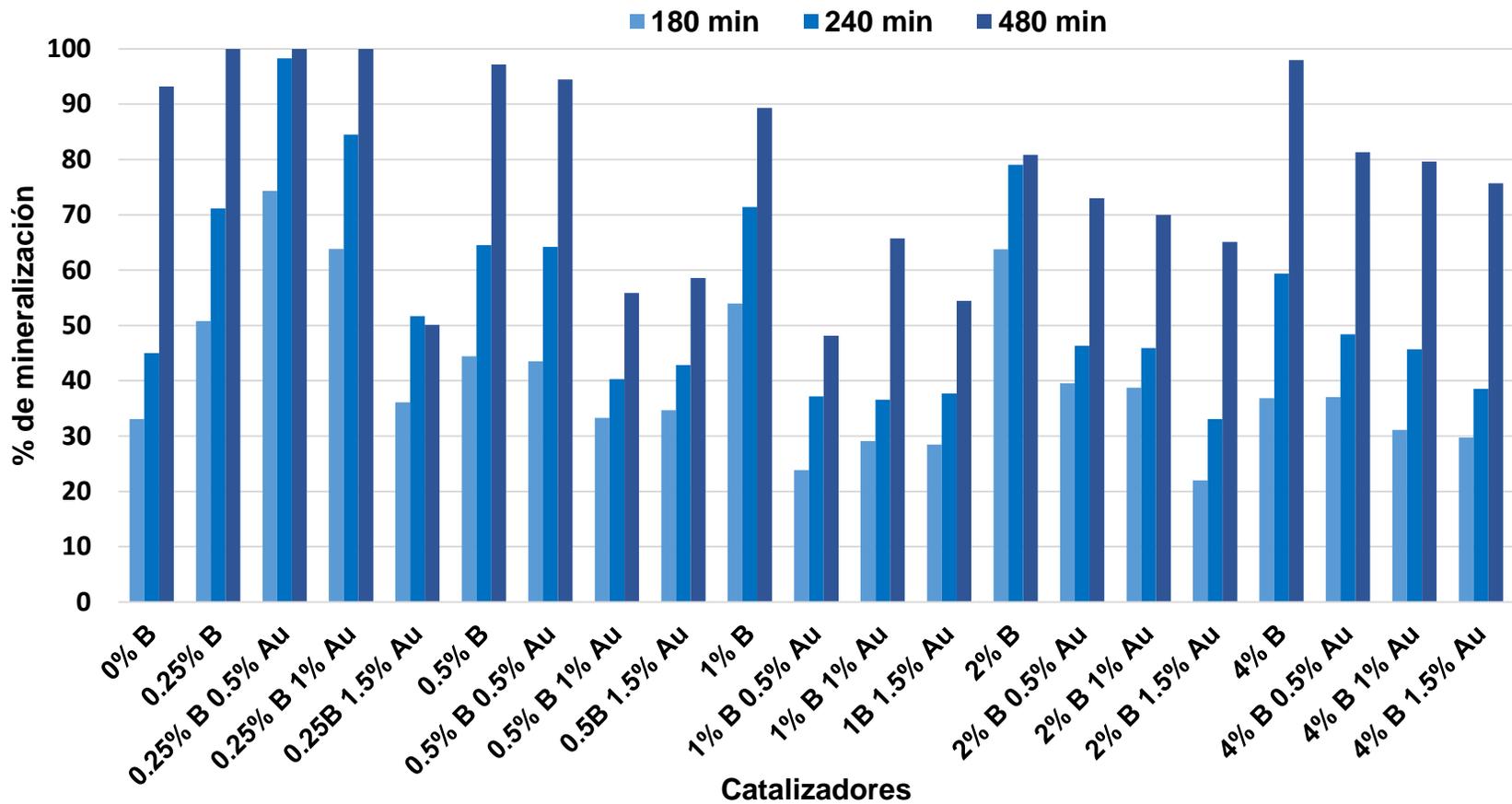


Figura 4.18 Mineralización de sulfametoxazol a diferentes tiempos de reacción empleando los fotocatalizadores de TiO₂ dopado con boro y con depósito de nanopartículas de oro.

Para el catalizador de TiO_2 con 0.5% B vemos que la mineralización con 0.5% Au es semejante a la mineralización obtenida con el catalizador sin depósito de nanopartículas. Para cargas de 1% y 1.5% de Au la mineralización disminuye en aproximadamente 10% con respecto a 0.5% de Au.

En el caso de los catalizadores con 1% B y 2% B se observa que el depósito de nanopartículas menoscaba el desempeño fotocatalítico de los materiales. Para 2% B y cargas de Au de 0.5% y 1% la mineralización disminuye un 24%, mientras que para 1.5% de Au la disminución es del 41.8%. En los catalizadores con 4% B hay una menor disminución en la actividad fotocatalítica para cargas de Au de 1% y 1.5%. Para un tiempo de irradiación de 240 min se observa un comportamiento semejante al observado para 180 min.

El antibiótico SMX se mineraliza por completo después de 480 min de irradiación utilizando los catalizadores de TiO_2 con 0.25% B, 0.25% B/0.5% Au y 0.25% B/1% Au. En el caso de 0.25% B hay una mejora importante cuando la carga de Au es del 0.5 y 1%, mientras que con carga de 1.5 se inhibe la mineralización de sulfametoxazol. Para 0.5% B la mineralización disminuye ligeramente cuando se tiene 0.5% de Au, pero para cargas mayores la mineralización decae en un 50%. Cuando la carga de B es del 1% la mineralización decae a la mitad para todos los casos con depósito de nanopartículas de Au. Para 2% y 4% B, la mineralización también disminuye, pero en menor medida que para en los casos ya mencionados.

De acuerdo con los resultados de catodoluminiscencia mostrados en la figura 4.17 la recombinación del par electrón-hueco disminuye con el depósito de nanopartículas de oro, esto debido a que las nanopartículas pueden actuar como trampa de electrones, no obstante, para TiO_2 dopado con 4% B pese a una disminución en la recombinación del par electrón-hueco no hay un incremento en la mineralización de SMX. La disminución en la actividad fotocatalítica de los materiales observada para muchos casos al incrementar la carga de Au, como es el caso de 4% B, se puede deber al efecto pantalla o sombra de la luz cuando una gran cantidad de nanopartículas metálicas cubre la superficie del TiO_2 .⁹⁰ En tal caso hay una disminución en la radiación que pasa a través del catalizador por lo que

una parte de la superficie del catalizador no está disponible para la absorción de fotones.

Considerando los resultados mostrados anteriormente es de notar que el depósito de nanopartículas metálicas de oro sólo mejora el porcentaje de mineralización para bajas cargas de B y de Au. La figura 4.19 muestra la mineralización del antibiótico SMX a diferentes tiempos de reacción para tres diferentes fotocatalizadores: TiO_2 puro, TiO_2 con 0.25% B y TiO_2 con 0.25% B/0.5% Au. Lo más sobresaliente en esta figura es la disminución en el tiempo de irradiación necesario para la completa mineralización de SMX, que se obtiene al dopar con 0.25% B y al depositar nanopartículas metálicas de oro. En este sentido, mientras que con TiO_2 sin dopar no se mineralizo el 100% del SMX después de 480 min de irradiación, con TiO_2 dopado con 0.25% B se consiguió después de 420 min de irradiación y este tiempo fue menor (240 min) para TiO_2 con 0.25% B/0.5% Au.

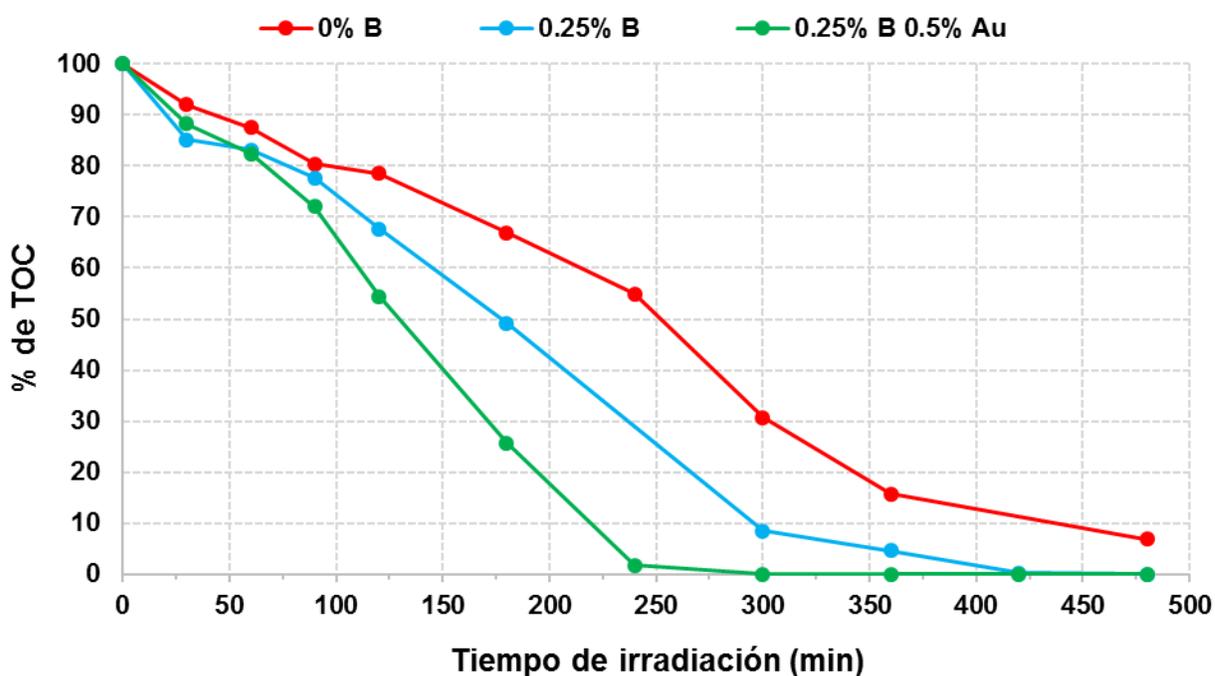


Figura 4.19 Mineralización de sulfametoxazol a diferentes tiempos de reacción utilizando tres catalizadores diferentes.

Finalmente es importante mencionar que se han identificado algunos de los subproductos de degradación.^{35,91} La degradación de la molécula de SMX produce ácido sulfanílico y 3-amino-5-metilisoxazol; los siguientes rompimientos implican posiblemente la formación de compuestos como anilina, fenol, aminas primarias de cadena corta y la subsecuente oxidación de estas moléculas puede involucrar la formación de ácidos minerales y de los aniones SO_4^- , NH_4^+ , así como CO_2 y H_2O .

5. CONCLUSIONES

Los átomos de boro son eficientemente asimilados en la red atómica del TiO_2 sólo en cargas menores al 1% en peso, indicando una baja solubilidad del boro en el TiO_2 . Cargas de boro mayores al 1% promueven la formación de B_2O_3 en la superficie del cristal de TiO_2 .

Los resultados obtenidos tanto por DRX como por espectroscopía Raman indican que la fase principal obtenida para todos los fotocatalizadores fue anatasa, sin embargo, para una carga de 4% B, además de que se forma B_2O_3 , es posible obtener brookita.

El dopado de TiO_2 con átomos de boro resultó en el desplazamiento del *band-gap* hacia el UV. Lo anterior se puede deber a que el boro se incorporó en la red cristalina de TiO_2 en una posición intersticial y a la disminución en el tamaño de los cristales promovida por el mismo boro. No obstante, para una carga de 0.25% de B se obtuvo una mayor actividad fotocatalítica en la mineralización del antibiótico sulfametoxazol con respecto a TiO_2 puro, empleando luz solar simulada. Lo anterior fue resultado de una disminución en la recombinación del par electrón-hueco posiblemente por la formación de Ti^{3+} .

La actividad fotocatalítica de TiO_2 con 0.25% B aumenta cuando se depositan nanopartículas metálicas de oro en la superficie del material, logrando el 100% de mineralización de sulfametoxazol con un menor tiempo de irradiación, con respecto al TiO_2 puro y a TiO_2 con 0.25% B sin depósito de nanopartículas. Lo anterior debido a que las nanopartículas de oro pueden actuar como trampas de electrones inhibiendo la recombinación del par electrón-hueco.

La disminución en la actividad fotocatalítica de los materiales con cargas mayores de B y de oro, está relacionada con diferentes factores como son: la presencia de B_2O_3 en la superficie de TiO_2 , el incremento en el tamaño de las nanopartículas de oro depositadas, el efecto sombra observado para altas cargas de oro y una menor separación de cargas.

6. REFERENCIAS

1. Beaman, J., Co-chair, W., Eignor, D. & Huff, L. Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern. *US-EPA* (2008).
2. Dougherty, J. A., Swarzenski, P. W., Dinicola, R. S. & Reinhard, M. Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *J. Environ. Qual.* **39**, 1173 (2010).
3. Barber L.B. *Comprehensive Water Quality and Purification*. **1**, (Elsevier, 2014).
4. Kümmerer, K. Antibiotics in the aquatic environment--a review--part II. *Chemosphere* **75**, 435–441 (2009).
5. Palop Larrea, V., Melchor Penella, A. & Martínez Mir, I. Reflexiones sobre la utilización de antibióticos en atención primaria. *Atención Primaria* **32**, 42–47 (2003).
6. Werner, J. J. *et al.* Photochemical transformation of antibiotics in Minnesota waters. *Univ. Minnesota CURA Report*. **35**, 1–5 (2005).
7. Gérvas, J. La resistencia a los antibióticos, un problema de salud pública. *Atención Primaria* **25**, 589–596 (2000).
8. Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R. & Loge, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *J. Hazard. Mater.* **122**, 195–204 (2005).
9. Ternes, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* **32**, 3245–3260 (1998).
10. Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J. & Snyder, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* **41**, 1013–21 (2007).
11. Roberts, P. H. & Thomas, K. V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci. Total Environ.* **356**, 143–53 (2006).
12. Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M. & Fanelli, R. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet (London, England)* **355**, 1789–90 (2000).
13. Jones, O. A., Lester, J. N. & Voulvoulis, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol.* **23**, 163–7 (2005).
14. Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B. & Andersen, H. R. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere* **66**, 894–904 (2007).
15. Garric, J. & Ferrari, B. Les substances pharmaceutiques dans les milieux

- aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : que savons nous? *Rev. des Sci. l'eau* **18**, 307 (2005).
16. Gong, H. & Chu, W. Photodegradation of Sulfamethoxazole with a Recyclable Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54 (51)**, 12763–12769 (2015).
 17. Eric, S. Sulfamethoxazole. *xPharm Compr. Pharmacol. Ref.* 1–5 (2007).
 18. Hijosa-Valsero, M. *et al.* Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. *Chemosphere* **83**, 713–9 (2011).
 19. Schwab, B. W. *et al.* Human pharmaceuticals in US surface waters: a human health risk assessment. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **42**, 296–312 (2005).
 20. Wang, L. *et al.* Efficient degradation of sulfamethoxazole and the response of microbial communities in microbial fuel cells. *RSC Adv.* **5**, 56430–56437 (2015).
 21. Luo, Y. *et al.* Trends in antibiotic resistance genes occurrence in the Haihe River, China. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 7220–5 (2010).
 22. Heberer, T., Massmann, G., Fanck, B., Taute, T. & Dünnebier, U. Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration. *Chemosphere* **73**, 451–60 (2008).
 23. Choi, K. *et al.* Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Sci. Total Environ.* **405**, 120–128 (2008).
 24. Ngumba, E., Gachanja, A. & Tuhkanen, T. Occurrence of selected antibiotics and antiretroviral drugs in Nairobi River Basin, Kenya. *Sci. Total Environ.* **539**, 206–213 (2016).
 25. Comero, S. *et al.* EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* **47**, 6475–6487 (2013).
 26. Urtiaga, A. M., Pérez, G., Ibáñez, R. & Ortiz, I. Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination* **331**, 26–34 (2013).
 27. Glaze, W. H. Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 224–230 (1987).
 28. Glaze, W. H., Kang, J.-W. & Chapin, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng.* **9**, 335–352 (1987).
 29. Deng, D. & Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollut. Rep* **1**, 167–176 (2015).
 30. Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X. & Chovelon, J.-M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci.*

- Total Environ.* **472**, 800–808 (2014).
31. Dantas, R. F., Contreras, S., Sans, C. & Esplugas, S. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mater.* **150**, 790–794 (2008).
 32. Guo, W. Q. *et al.* Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways. *Ultrason. Sonochem.* **22**, 182–187 (2015).
 33. Hou, L. *et al.* Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution by sono-ozonation in the presence of a magnetic catalyst. *Sep. Purif. Technol.* **117**, 46–52 (2013).
 34. Martins, R. C., Dantas, R. F., Sans, C., Esplugas, S. & Quinta-ferreira, R. M. Ozone/H₂O₂ Performance on the Degradation of Sulfamethoxazole. *J. Int. Ozone Assoc.* **37**, 509–517 (2015).
 35. Abellán, M. N., Bayarri, B., Giménez, J. & Costa, J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **74**, 233–241 (2007).
 36. Abellán, M. N., Giménez, J. & Esplugas, S. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Catal. Today* **144**, 131–136 (2009).
 37. Chun, S. Y., An, S. W., Lee, S. J., Kim, J. T. & Chang, S. W. Optimization of sulfamethoxazole degradation by TiO₂/hydroxyapatite composite under ultraviolet irradiation using response surface methodology. *Korean J. Chem. Eng.* **31**, 994–1001 (2014).
 38. Długosz, M. *et al.* Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* **298**, 146–153 (2015).
 39. Miranda-García, N. *et al.* Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Appl. Catal. B Environ.* **103**, 294–301 (2011).
 40. Xekoukoulotakis, N. P. *et al.* Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catal. Today* **161**, 163–168 (2011).
 41. Di Paola, A., Bellardita, M. & Palmisano, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts* **3**, (2013).
 42. Primo, A., Corma, A. & García, H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 886–910 (2011).
 43. Cavalcante, R. P. *et al.* Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. *Catal. Today* **252**, 27–34 (2015).
 44. Bettinelli, M. *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ doped with boron and vanadium. *J. Hazard. Mater.* **146**, 529–534 (2007).

45. Gombac, V. *et al.* TiO₂ nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications. *Chem. Phys.* **339**, 111–123 (2007).
46. Khan, R., Kim, S. W., Kim, T.-J. & Nam, C.-M. Comparative study of the photocatalytic performance of boron–iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **112**, 167–172 (2008).
47. Zaleska, A., Grabowska, E., Sobczak, J. W., Gazda, M. & Hupka, J. Photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under visible light: The effect of boron content, calcination temperature and TiO₂ matrix. *Appl. Catal. B Environ.* **89**, 469–475 (2009).
48. Kuo, C. Y., Syu, S. E. & Lin, S. R. Photodegradation of aqueous bisphenol A using boric acid-doped titanium dioxide. *Water Sci. Technol. Water Supply* **16**, 1410–1416 (2016).
49. Zhang, M., Dai, Y., Zhang, S. & Chen, W. Highly efficient photocatalytic activity of boron-doped TiO₂ for gas phase degradation of benzene. *Rare Met.* **30**, 243–248 (2011).
50. Duran, J. C., Zanella, R. & Oros, S. in *Heterogeneous gold catalysis and catalysis* (eds. Ma, Z. & Dai, S.) 154–228 (Royal Society of Chemistry, 2014).
51. Khan, M. M., Ansari, S. A., Lee, J. & Cho, M. H. Enhanced optical, visible light catalytic and electrochemical properties of Au@TiO₂ nanocomposites. *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 1845–1850 (2013).
52. Iliev, V. *et al.* Photocatalytic properties of TiO₂ modified with gold nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Appl. Catal. A Gen.* **313**, 115–121 (2006).
53. Durán-Álvarez, J. C., Avella, E., Ramírez-Zamora, R. M. & Zanella, R. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight. *Catal. Today* **266**, 175–187 (2016).
54. Oros-Ruiz, S., Zanella, R. & Prado, B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *J. Hazard. Mater.* **263 Part 1**, 28–35 (2013).
55. Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition. *Pure Appl. Chem.* **79**, 293–465 (2007).
56. Nosaka, Y., Nishikawa, M. & Nosaka, A. Y. Spectroscopic investigation of the mechanism of photocatalysis. *Molecules* **19**, 18248–67 (2014).
57. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53–229 (2003).
58. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
59. Di Valentin, C. & Pacchioni, G. Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B, C, N and F. *Catal. Today* **206**, 12–18 (2013).

60. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. & Yamada, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0° C. *Chem. Lett.* 405–408 (1987).
61. Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R. & Louis, C. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7634–7642 (2002).
62. Bohren, Craig F., H. D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles Wiley Online Library. J. Wiley* (1998).
63. Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3806–3819 (2007).
64. Atkins, P., Jones, L. *Principios de química: los caminos del descubrimiento.* (Médica Panamericana, 2006).
65. Raman, C. V., K. K. S. A new class of spectra due to secondary radiation. *Indian J. Phys.* **2**, 399–419 (1928).
66. Raman, C. V., Krishnan, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature* **121**, 501–502 (1928).
67. Smekal, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften* **11**, 873–875 (1923).
68. Liz-Marzán, L. M. Nanometals : formation and color. 26–31 (2004).
69. Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M. & Armstrong, F. *Química inorgánica.* (McGraw-Hill, 2008).
70. Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation.* (Elsevier, 2011).
71. Sparks, D. L. *Environmental Soil Chemistry.* (Elseviere Science, 2012).
72. Carp, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **32**, 33–177 (2004).
73. Chen, D., Yang, D., Wang, Q. & Jiang, Z. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 4110–4116 (2006).
74. Ma, H. L. *et al.* Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7497–7500 (2007).
75. Balanchandra, U. and Eror, N. G. Raman Spectra of Titanium Dioxide. *J. Solid State Chem.* **42**, 276–282 (1982).
76. Choi, H. C., Jung, Y. M. & Kim, S. Bin. Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. *Vib. Spectrosc.* **37**, 33–38 (2005).
77. Xie, J., Lü, X., Liu, J. & Shu, H. Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. *Pure Appl. Chem.* **81**, 2407–2415 (2009).

78. Zhao, D. *et al.* The existing states of doped B³⁺ ions on the B doped TiO₂. *Appl. Surf. Sci.* **345**, 67–71 (2015).
79. Moon, O. M., Kang, B.-C., Lee, S.-B. & Boo, J.-H. Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method. *Thin Solid Films* **464–465**, 164–169 (2004).
80. López, R. & Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 1–7 (2012).
81. Zaleska, A., Sobczak, J. W., Grabowska, E. & Hupka, J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. *Appl. Catal. B Environ.* **78**, 92–100 (2008).
82. Deng, L. *et al.* Synthesis, characterization of B-doped TiO₂ nanotubes with high photocatalytic activity. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **53**, 535–541 (2009).
83. In, S. *et al.* Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO₂ photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13790–1 (2007).
84. Yu, C. *et al.* Synthesis and characterization of Ag/TiO₂-B nanosquares with high photocatalytic activity under visible light irradiation. *Mater. Sci. Eng. B* **178**, 344–348 (2013).
85. Yang, K., Dai, Y. & Huang, B. Origin of the photoactivity in boron-doped anatase and rutile TiO₂ calculated from first principles. *Phys. Rev. B* **76**, 195201 (2007).
86. Li, D. & Ching, W. Y. Electronic structures and optical properties of low- and high-pressure phases of crystalline B₂O₃. *Phys. Rev. B* **54**, 13616–13622 (1996).
87. González Ronquillo, A. L. Propiedades ópticas de Nanopartículas metálicas. (Instituto de Física, UNAM, 2007).
88. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Boric_oxide#section=Top. Consultada en enero de 2017.
89. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26042#section=Chemical-Vendors>. Consultada en enero de 2017.
90. Xu, J. *et al.* Photocatalytic inactivation effect of gold-doped TiO₂ (Au/TiO₂) nanocomposites on human colon carcinoma LoVo cells. *Int. J. Photoenergy* **2007**, 1–7 (2007).
91. Avella Fernández, E. Uso de TiO₂ modificado en superficie con nanopartículas mono y bimetalicas de Au, Ag y Cu para la remoción fotocatalítica de ciprofloxacino y sulfametoxazol en agua. (Facultad de Química, UNAM, 2015).