



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA SOSTENIBILIDAD
RESTAURACIÓN AMBIENTAL

Nanotecnología auxiliada con energía solar como método sostenible
Para la degradación de contaminantes aromáticos

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA SOSTENIBILIDAD

PRESENTA:
VIVIANA PALOS BARBA

Director de Tesis:
Dr. Pandiyan Thangarasu
Facultad de Química

Miembros del Comité Tutor:
Dr. Gian Carlo Delgado Ramos
Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades
Dr. Rodolfo Omar Arellano Aguilar
Facultad de Ciencias

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Noviembre 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.

Coordinación de Estudios de Posgrado
Ciencias de la Sostenibilidad
Oficio: CEP/PCS/330/17
Asunto: Asignación de Jurado

Lic. Ivonne Ramírez Wence
Directora General de Administración Escolar
Universidad Nacional Autónoma de México
Presente

Me permito informar a usted, que el Comité Académico del Programa de Posgrado en Ciencias de la Sostenibilidad, en su vigésimo séptima sesión del 8 de agosto del presente año, aprobó el jurado para la presentación del examen para obtener el grado de **MAESTRA EN CIENCIAS DE LA SOSTENIBILIDAD**, de la alumna **PALOS BARBA VIVIANA** con número de cuenta **516017600** con la tesis titulada "Nanotecnología auxiliada con energía solar como método sostenible para la degradación de contaminantes aromáticos", bajo la dirección del Dr. Pandiyan Thangarasu.

PRESIDENTE:	DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
VOCAL:	DR. JUAN CARLOS DURÁN ÁLVAREZ
SECRETARIO:	DR. RODOLFO OMAR ARELLANO AGUILAR
SUPLENTE 1:	DR. GIAN CARLO DELGADO RAMOS
SUPLENTE 2:	DR. PANDIYAN THANGARASU

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria, Cd. Mx., 16 de octubre de 2017.


Dra. Marisa Mazari Hiriart
Coordinadora
Posgrado en Ciencias de la Sostenibilidad, UNAM

Resumen

En un método sostenible se deben considerar tres factores cruciales: el ambiente, la sociedad y la economía. De esta manera, podemos examinar todos los nuevos métodos y líneas de investigación que tengan la capacidad de cambiar el futuro. La nanotecnología es potencialmente considerada, a través de un grupo multidisciplinario de investigadores, como un camino adecuado para desarrollar un método sostenible para la producción de energía limpia en beneficio de la sociedad. Por ejemplo, el desarrollo de la nanotecnología sostenible produce mejoras en nuestra sociedad, el ambiente y la salud humana, lo cual conduce a una sostenibilidad integral, ya que aborda las implicaciones de la ciencia moderna para la salud y el ambiente. Por lo tanto, la comprensión de los efectos adversos a la sociedad y a los ecosistemas, permite protegerlos de posibles daños. En estos aspectos, desarrollamos catalizadores altamente fotosensibles basados en TiO_2 y ZnO para la degradación de un colorante orgánico. Estas nanopartículas de óxidos metálicos (1-100 nm) son adecuadas debido a su confinamiento cuántico, el cual exhibe extraordinarias propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas. Asimismo, estas nanopartículas poseen buenas actividades fotocatalíticas y gran estabilidad con alta fotosensibilidad a temperaturas elevadas; además, no son tóxicas para los sistemas biológicos y son económicamente viables para su aplicación. Se sabe que el dopaje de nanopartículas de Au, Ag y Cu en la superficie de TiO_2 ha sido mejorado para extender su absorción de luz a la región visible, y esto se considera como un método sostenible para aplicaciones ambientales. En particular, existen varios estudios sobre nanopartículas de ZnO-TiO_2 , pero existe muy poco trabajo disponible en la literatura con nanopartículas de plata $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$, aunque las nanopartículas de Ag presentan una eficiente Resonancia de Plasmón de Superficie en la región visible, lo cual puede mejorar la absorción visible. Asimismo, la oxidación de contaminantes orgánicos, como rojo Congo, bajo luz visible utilizando nanopartículas de $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$ no ha sido reportada. Por lo tanto, el presente trabajo aborda la oxidación de rojo Congo por el nano-híbrido $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$ y se analizó la influencia de Ag en la oxidación bajo luz visible. Adicionalmente, se estudió la toxicidad del nano-fotocatalizador, así como las características sociales y económicas del material en términos de sostenibilidad.

Abstract

In the sustainability method, three crucial factors such environment, society, and economy are to be considered. In this manner, we can examine all new methods and research lines capable to lead those paths to change the future. Nanotechnology is potentially considered, through a multidisciplinary group of researchers, as a suitable pathway to develop a sustainable method for clean energy production to the benefit of society. For example, the development of sustainable nanotechnology improves our society, the environment, and human health, leading to overall sustainability since it addresses the implications of modern science to health and the environment. Therefore, it gives an understanding of possible adverse effects to the public and ecosystems to protect them from harm. In these aspects, we developed highly photosensitive catalysts based on TiO_2 and ZnO for degradation of organic dye. These metal oxide nanoparticles (1-100 nm) are suitable due to their quantum confinement that exhibit unique electronic, magnetic and optical properties. Moreover, these nanoparticles possess good photo-catalytic activities, high stability with high photosensitivity at elevated temperature; importantly, they are non-toxic to biological systems and economically viable for the application. It is known that the doping of Au, Ag and Cu nanoparticles in the surface of TiO_2 has been improved to extend its light absorption to visible region, and it is considered as sustainable method for environmental applications. Notably, there are several studies on ZnO-TiO_2 nanoparticles, but there is very little work available in the literature for the material with silver nanoparticles $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$, although Ag nanoparticles exhibit efficient Surface Plasmon Resonance in the visible region, which can enhance visible absorption. Furthermore, the oxidation of organic pollutants, such as Congo red, under visible light using $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$ nanoparticles is not reported in the literature. Thus, the present work deals with the oxidation of Congo red by nano-hybrid $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$, and the influence of Ag on the oxidation under visible light has been analyzed. Additionally, the toxicity of the nano-photo-catalyst was studied, as well as the social and economic features of the material, in terms of sustainability.

Agradecimientos

Al Dr. Pandiyan Thangarasu por su dirección en este proyecto de investigación.

Al Dr. Carlos Alberto Huerta Aguilar por su asesoría, dedicando tiempo y paciencia para contribuir en mi formación, además de haber sido un ejemplo como persona.

Al equipo técnico de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química por su apoyo con la caracterización de mis materiales.

A los doctores Rodolfo Omar Arellano y Gian Carlo Delgado Ramos por su asesoría en temas de sostenibilidad.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) de la UNAM por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría en mi primer año.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría en mi segundo año.

“There is no limit to the amount of good you can do
if you don't care who gets the credit.”

- Ronald Reagan

Índice de Contenido

Resumen	i
1 Introducción	1
2 Antecedentes	3
2.1 El tránsito hacia la sostenibilidad	3
2.2 Contaminación del agua.....	6
2.2.1 Huella hídrica	8
2.2.2 Contaminación generada por la industria textil.....	10
2.2.3 Proceso de Oxidación Avanzada (POAs).....	12
2.2.4 POA homogéneos	13
2.2.5 POA heterogéneos	14
2.3 Nanociencia y nanotecnología	18
2.3.1 Aplicaciones de la nanotecnología	20
2.3.2 Evaluaciones de riesgo	24
2.3.3 Toxicología de los nanomateriales	27
2.3.4 Economía	28
2.3.5 Legislación para el desarrollo de nanotecnologías	29
3 Justificación.....	35
4 Objetivos.....	38
4.1 Objetivo general.....	38
4.2 Objetivos específicos	38
5 Metodología.....	39
5.1 Síntesis de los nanocatalizadores	39

5.1.1	Nanopartículas de TiO ₂ mesoporoso	39
5.1.2	Nanopartículas de ZnO.....	40
5.1.3	Nanopartículas híbridas ZnO-TiO ₂	40
5.1.4	Modificación de superficie con nanopartículas de Ag	41
5.2	Caracterización de los catalizadores	42
5.2.1	Dispersión dinámica de luz.....	42
5.2.2	Microscopía electrónica de transmisión	42
5.2.3	Difracción de rayos X.....	43
5.2.4	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	44
5.3	Foto-oxidación del rojo Congo empleando diferentes nanomateriales.....	44
5.3.1	Análisis de sub-productos.....	45
5.3.2	Estudios de toxicidad.....	46
5.4	Análisis multicriterio	46
5.4.1	Criterios físico-químicos	47
5.4.2	Criterios económicos	47
5.4.3	Criterios de ecotoxicología.....	48
5.4.4	Criterios sociales	48
6	Resultados y Discusión	49
6.1	Propiedades físicas y químicas de los catalizadores	49
6.1.1	Difracción de rayos X (XRD).....	49
6.1.2	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	50
6.1.3	Dispersión dinámica de luz (DLS)	52
6.1.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)	53
6.1.5	Absorción de luz UV-Vis	55

6.1.6	Activación de los foto-catalizadores.....	56
6.1.7	Cinética de foto-oxidación de la degradación de rojo Congo	57
6.1.8	Análisis de sub-productos de la degradación	60
6.1.9	Estudios de toxicidad de los catalizadores	64
6.2	Análisis Multicriterio	65
6.2.1	Evaluación de la sostenibilidad	77
7	Conclusiones.....	80
8	Referencias	82

Índice de Figuras

Figura 2.1 Muertes en 2012 causadas por contaminación vs varias enfermedades a nivel mundial [24].	5
Figura 2.2 Tipos de contaminantes en aguas de residuos industriales.	6
Figura 2.3 Ejemplos típicos de azo colorantes.	11
Figura 2.4 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada [45].	13
Figura 2.5 Proceso de fotocátalisis empleando nanopartículas semiconductoras.	16
Figura 2.6 Retraso en la recombinación de pares electrón-hueco mediante una combinación de óxidos metálicos con la modificación en su superficie con metales nobles.	18
Figura 2.7 Comparación de tamaños de diferentes cuerpos en la escala métrica.	19
Figura 2.8 Diagrama de confinamiento teórico de electrones en los nanomateriales: a) 0D NPs, b) 1D NPs, c) 2D NPs, y d) 3D NPs.	20
Figura 2.9 Aplicaciones de la nanotecnología.	21
Figura 2.10 Liberación de fármacos encapsulados en nanopartículas en el citoplasma [80].	22
Figura 2.11 Posible mecanismo de toxicidad de nanomateriales a bacterias [106].	28
Figura 5.1 Preparación de las nanopartículas de TiO ₂ vía sol-gel.	39
Figura 5.2 Preparación de nanopartículas de ZnO por método hidrotermal.	40
Figura 5.3 Preparación de las nanopartículas híbridas ZnO-TiO ₂	41
Figura 5.4 Analizador de tamaño de partícula (DLS).	42
Figura 5.5 Microscopio de transmisión electrónica (TEM).	43
Figura 5.6 Difractómetro de rayos X (XRD).	44
Figura 5.7 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS).	44
Figura 5.8 Espectrómetro de masas con cromatógrafo de gases acoplado (GC-MS).	45
Figura 6.1 Difractogramas para los catalizadores en 2θ: a) TiO ₂ , b) ZnO, c) ZnO-TiO ₂ , y d) ZnO-TiO ₂ /Ag.	49
Figura 6.2 Composición elemental del catalizador híbrido ZnO-TiO ₂ /Ag a partir de espectroscopía de XPS: a) rango completo del espectro, b) emisión del oxígeno O1s, c) emisión del titanio Ti2p, d) emisión del zinc Zn2p, y e) emisión de la plata Ag3d.	51

Figura 6.3 Distribución de tamaño para los diferentes nano-catalizadores: a) TiO ₂ ; b) ZnO; c) híbrido ZnO-TiO ₂ , y d) híbrido ZnO-TiO ₂ modificado en superficie con Ag.	53
Figura 6.4 Microscopías de transmisión electrónica de los catalizadores sintetizados: a) TiO ₂ anatasa, b) ZnO wurtzita, c) híbrido ZnO-TiO ₂ , y d) ZnO-TiO ₂ /Ag.	54
Figura 6.5 Foto-actividad de los catalizadores estudiados en la región UV-Visible: a) absorción en estado sólido, b) determinación indirecta del band gap por el método de Tauc.	56
Figura 6.6 Cinética de primer orden para la degradación de rojo Congo por fotocatalisis (0.5 mg/ml): a) bajo luz UV, b) bajo luz visible.	59
Figura 6.7 Cinética de primer orden para la degradación de rojo Congo por fotocatalisis (1.0 mg/ml): a) bajo luz UV, b) bajo luz visible.	59
Figura 6.8 Velocidad de degradación de rojo Congo: a) luz visible, b) radiación UV.	60
Figura 6.9 Espectro de masas: a) rojo Congo, b) productos de oxidación de rojo Congo después de ser irradiado con luz visible en presencia de nanopartículas de ZnO-TiO ₂ /Ag.	61
Figura 6.10 Efecto de inhibición de los nano-catalizadores estudiados para: a) Escherichia coli, b) Bacillus cereus, c) Staphylococcus aureus, y d) Salmonella typhi.	64
Figura 6.11 Pesos de los criterios considerados para el análisis multicriterio.	78
Esquema 6.1 Descripción del par e ⁻ /h ⁺ y la formación de radical •OH en una nanopartícula de Ag depositada de una nanopartícula de ZnO vía "trampa de electrones" (Elaboración propia).....	57
Esquema 6.2 Formación de productos por la oxidación de rojo Congo bajo luz visible en presencia del catalizador ZnO-TiO ₂ /Ag.	62
Esquema 6.3 Propuesta del mecanismo de oxidación de rojo Congo por radicales •OH ...	63

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Límites máximos permisibles (promedio mensual) para contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (Adaptado de la NOM-001-SEMARNAT-1996).	8
Tabla 2.2 Externalización de la huella hídrica de la cadena C&A [30]	9
Tabla 2.3 Principales contaminantes generados en los procesos de la industria textil [31].10	
Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de los métodos no-biológicos para el tratamiento de aguas de desecho textiles [40].	12
Tabla 2.5 Normas Mexicanas en materia de nanotecnología.	33
Tabla 5.1 Criterios elegidos para valorar la sostenibilidad de la tecnología propuesta.....	46
Tabla 6.1 Tamaños de grano calculados para los diferentes catalizadores.....	50
Tabla 6.3 Composición elemental de los catalizadores por EDS.	55
Tabla 6.5 Criterios físico-químicos de las tecnologías para el tratamiento de colorantes... 67	
Tabla 6.6 Costo de los reactivos utilizados en las síntesis de los diferentes nanocatalizadores.	70
Tabla 6.7 Costo de la energía eléctrica empleada en las síntesis de los diferentes nanocatalizadores.	71
Tabla 6.8 Importancia relativa de los procesos de transformación para el modelado de destino ambiental de nanomateriales [277].	74
Tabla 6.9 Daño a la población y a las actividades económicas por la contaminación del río Atoyac en la región de escurrimiento de la presa Valsequillo en el 2005 [294].	76
Tabla 6.10 Expresiones verbales para escala numérica en el análisis multicriterio.	77
Tabla 6.11 Análisis multicriterio para evaluar la sostenibilidad de la propuesta.	79

Introducción

La protección y conservación de los recursos naturales se manifiestan como una prioridad a nivel mundial debido a que el deterioro de los ecosistemas genera diversos problemas como el cambio climático, extinción de especies, etc. La deforestación, la urbanización y la industrialización son actividades cotidianas que tienen gran impacto en la alteración de los ecosistemas [1], incluyendo afectaciones en el campo agrícola para el abastecimiento de alimentos frescos [2]. Por este motivo, el desarrollo sostenible es una estrategia para conservar los sistemas de la Tierra, relacionando equilibradamente la economía, sociedad y el ambiente.

La contaminación es uno de los principales problemas derivados del crecimiento y metabolismo de las ciudades, especialmente la derivada de los desechos de residencias y la industria. Las ciudades dependen y perturban a otros sistemas, afectando en múltiples situaciones a los cuerpos de agua [3]. Por lo tanto, la alteración del ciclo hidrológico, la distribución desigual del recurso y sus consumos son asuntos especialmente importantes, ya que no sólo tienen implicaciones al ambiente, sino también afectaciones a los sistemas biológicos, por lo que se han desarrollado políticas de manejo del recurso hídrico específicamente para el tratamiento de aguas residuales.

La demanda de recursos vitales requiere de tecnologías que minimicen los impactos negativos al medio ambiente. El planteamiento de un nuevo método sostenible debe incluir las responsabilidades de un posible deterioro secundario. En este sentido, las características que se buscan en un proyecto innovador en un contexto de sostenibilidad son: (i) la creación de materiales con oportunidades de regeneración [4-6]; (ii) la capacidad de asimilación de residuos que tienen los ecosistemas [7, 8]; (iii) la eficiencia en el uso de los recursos [9, 10]; (iv) la implementación de fuentes de energía limpias [11-13]; (v) la prevención y tratamiento de enfermedades [14]; y (vi) la regeneración o restauración de los ecosistemas, orientando el trabajo a la satisfacción de las necesidades básicas que reduzcan la vulnerabilidad y las situaciones de desigualdad. Un escenario de desarrollo sostenible

plantea la satisfacción de las necesidades actuales de la sociedad sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades [15].

2.1 El tránsito hacia la sostenibilidad

La urbanización e industrialización a nivel global han producido un incremento en la demanda de recursos y energía que comienza a transgredir las fronteras planetarias que soportan la vida en la Tierra. De acuerdo con el Informe de Brundtland, una mejor gestión de la organización social y el desarrollo de tecnologías son acciones importantes para preservar los recursos ambientales y amortiguar los efectos de la actividad humana. De esta manera, se puede transitar hacia un desarrollo sostenible e impulsar el crecimiento económico.

La correlación observada entre los aumentos en la población, la economía, el consumo de energía y materiales, y la generación de residuos, se ha identificado en un periodo denominado la “Gran Aceleración”. En dicho periodo, las ciudades concentran la mayor parte de la riqueza mundial y cuentan con un extenso flujo de recursos que les han permitido crecer, aunque a costa de una marcada desigualdad social. Erróneamente, se había creído que una fuerte movilización de recursos impulsada por el uso de combustibles fósiles llevaría a la sociedad a un crecimiento económico infinito, por lo que ahora se identifica una nueva época en la historia de la humanidad, “el Antropoceno”. En este periodo, se han hecho notar los fuertes impactos de las actividades humanas sobre el planeta, alterando ecosistemas y los procesos que los interconectan. Con el reconocimiento de esta nueva Era se hace un llamado a todos los seres humanos para transformar sus patrones de consumo, actualizar sus políticas ambientales y reconstruir planes de acción que logren reducir las afectaciones al ambiente [16].

Los factores relacionados con los cambios globales son: (i) la afectación a la biodiversidad, al ciclo de los nutrientes, a las propiedades del suelo y al clima debido a la transformación de casi la mitad de la superficie terrestre; (ii) el agotamiento de las reservas de petróleo en un 40% desde los últimos 150 años; (iii) el aumento en la cantidad de nitrógeno que se fija en los ecosistemas por el uso de fertilizantes y combustibles; (iv) el agotamiento de los

cuerpos subterráneos de agua; (v) una extraordinaria concentración de CO₂ en la atmósfera; (vi) el consumo de la superficie de manglares; (vii) la sobreexplotación de las pesquerías marinas; y (viii) la extinción de una gran cantidad de especies [17].

Considerando dichos factores, la calidad del agua y del aire son aspectos que han sido afectados negativamente como consecuencia del acelerado crecimiento demográfico [18, 19]. Algunos ejemplos de acciones que causan alteraciones al ambiente son: (i) las emisiones de fuentes fijas y móviles; (ii) las descargas de desechos industriales, urbanos y agrícolas; (iii) los vertederos de basura en las ciudades; (iv) el uso de agentes químicos agresivos en la agricultura; (v) las malas prácticas de la actividad minera y (vi) la extracción del agua subterránea [20]. Las actividades cotidianas y los grandes movimientos industriales han hecho uso del agua a tasas que han convertido este recurso renovable en uno prácticamente no renovable [21]. Por lo anterior, el abastecimiento del recurso hídrico, su distribución y saneamiento representan un reto particular para la humanidad [22].

De acuerdo con el informe sobre los Objetivos de Desarrollo del Milenio, en el año 2015 se han alcanzado importantes metas para garantizar la sostenibilidad del medio ambiente, sin embargo, aún hace falta tomar medidas para garantizar el acceso al agua potable y su saneamiento [23]. La contaminación del agua, además de representar un problema ambiental con repercusiones directas en los ecosistemas acuáticos, generan un problema social, pues un cuerpo de agua contaminada inutiliza el recurso para llevar a cabo otras actividades, como la pesca o actividades recreativas. Además, el consumo de aguas contaminadas puede provocar enfermedades a la población que tiene contacto con ellas. Lo anterior se vio reflejado en un reporte de la Alianza Global sobre Salud y contra la Contaminación, quien informó en 2014 que la exposición a suelos, agua y aire contaminados causaron más muertes en los países en desarrollo que enfermedades como el VIH y el cáncer (Figura 2.1).

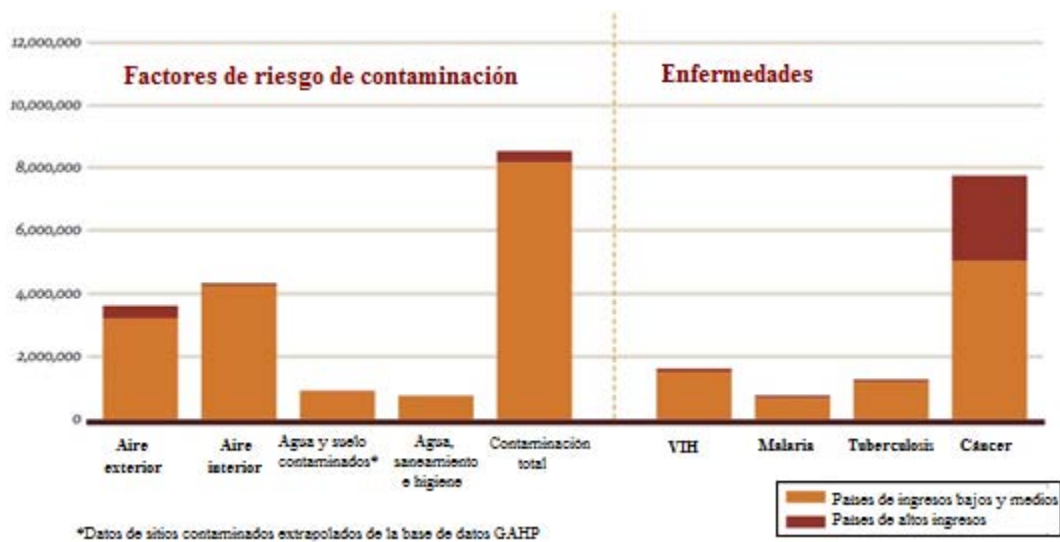


Figura 2.1 Muertes en 2012 causadas por contaminación vs varias enfermedades a nivel mundial [24].

La contaminación del agua conduce una serie de problemas que se relacionan con la presencia de padecimientos, deterioros a los ecosistemas y otros perjuicios. *“La salud es tanto un recurso como el resultado del desarrollo sustentable. No se podrán alcanzar los objetivos de un desarrollo sustentable cuando prevalecen enfermedades debilitantes y pobreza, y no se puede conservar la salud de la población sin un sistema de salud responsable y un medio ambiente saludable. La degradación ambiental, la mala administración de los recursos naturales, los estilos de vida y los patrones de consumo inseguros impactan a la salud. Una salud que se enferma obstaculiza el alivio de la pobreza y el desarrollo económico”* señala la Dra. Brundtland [25]. De igual manera, se reconoce que el desarrollo sostenible proyecta integrar el crecimiento económico con la protección al ambiente para velar por la salud humana y del ambiente. Por lo tanto, conviene impulsar la eficiencia en la conservación de los recursos a través de mejoras tecnológicas [26].

La producción de conocimiento transdisciplinario es importante en un marco sostenible para construir un entendimiento más completo de la relación naturaleza-hombre desde diversas perspectivas [27]. *“Las Ciencias de la Sustentabilidad analizan las interacciones entre los sistemas naturales y sociales y cómo esas interacciones afectan el reto de la construcción de un futuro justo, social, económica y ambientalmente viable”* [26].

2.2 Contaminación del agua

El campo, las ciudades y las industrias son tres entes que contaminan de manera particular los cuerpos de agua, descargando principalmente fertilizantes y plaguicidas, materia orgánica y metales pesados, respectivamente. La contaminación del agua adquirió principal atención cuando comenzaron a presentarse sus efectos en la salud de las poblaciones. La aparición de enfermedades como el cólera se asociaron a gérmenes hallados en las aguas superficiales como consecuencia de las descargas incontroladas, por lo que se impulsó la construcción y operación de plantas de tratamiento [28]. El agua proveniente de las ciudades y las actividades agrícolas tiene una mayor facilidad de tratamiento que aquella que proviene de las fábricas, por lo tanto, es importante analizar con detalle su composición y las alternativas para su saneamiento.

El agua residual de los procesos industriales como las industrias cosméticas, textiles y petroquímicas contiene una gran cantidad de compuestos que poseen anillos aromáticos, cuya toxicidad impacta negativamente a los sistemas biológicos y genera afectaciones ambientales graves. Un ejemplo de ello son los compuestos fenólicos, los cuales se utilizan para la producción de colorantes en la industria textil; estos compuestos no son biodegradables por métodos convencionales y se han convertido en un contaminante muy frecuente en el agua. Los principales contaminantes que son arrojados por esta clase de fábricas se pueden clasificar en seis grupos (Figura 2.2).

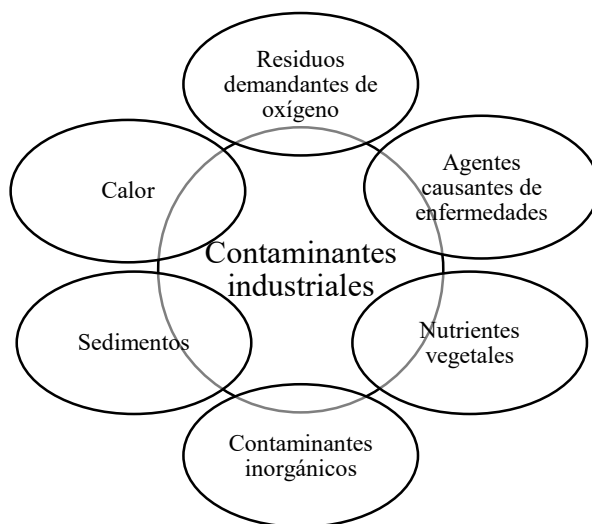


Figura 2.2 Tipos de contaminantes en aguas de residuos industriales.

Los contaminantes demandantes de oxígeno (O_2) son las típicas sustancias orgánicas que consumen el oxígeno utilizado en los cuerpos de agua para el crecimiento de bacterias y hongos; esta contaminación se mide con la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Los agentes patógenos son aquellos organismos que cuando están presentes en aguas superficiales o subterráneas provocan infecciones o padecimientos. El término “nutrientes vegetales” se refiere a los elementos esenciales para el crecimiento y desarrollo de las plantas, tales como como carbono, nitrógeno y fósforo. Los contaminantes inorgánicos consisten en metales pesados como arsénico, cadmio, cromo, mercurio, plomo y zinc. Los sedimentos son materia sólida que se expulsa a las aguas residuales y que sedimenta en los ríos y lagos. Por último, el agua que las plantas industriales descargan a altas temperaturas complica la vida de los sistemas acuáticos [29].

En México, la legislación oficial para controlar la naturaleza y las cantidades de desechos que emite la industria hacia los cuerpos de agua es promovida por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) y la Secretaría de Salud (SSA), quienes han establecido una serie de normas al respecto. La norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes presentes en las descargas de aguas residuales hacia aguas y bienes nacionales. Los parámetros y agentes tóxicos más relevantes (Tabla 2.1) establecen concentraciones máximas dependiendo del cuerpo receptor. Además, la NOM-002-SEMARNAT-1996 regula los mismos parámetros, pero para los sistemas de alcantarillado urbano o municipal; mientras que la NOM-003-SEMARNAT-1997 establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas tratadas que se reúsen en servicios al público. Otras regulaciones en materia de contaminación del agua son la NOM-004-SEMARNAT-2002, que describe las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes en lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final, y la NOM-003-CONAGUA-1996 que establece los requisitos para construcción de pozos para prevención de contaminación de acuíferos.

No obstante, las normas anteriores se encuentran limitadas en tanto que no contemplan una gama específica para contaminantes acuáticos, lo cual provoca que muchos tipos de industria descarguen volúmenes de agua de manera incontrolada. Además, el insuficiente

monitoreo de las descargas industriales dificulta los intentos por reducir la carga de contaminantes en las plantas de tratamiento.

Tabla 2.1 Límites máximos permisibles (promedio mensual) para contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (Adaptado de la NOM-001-SEMARNAT-1996).

Parámetro	Ríos			Embalses naturales y artificiales		Aguas costeras		
	Uso en riego agrícola	Uso público urbano	Protección de vida silvestre	Uso en riego agrícola	Uso público urbano	Explotación pesquera, navegación y otros usos	Recreación	Estuarios
Temperatura (°C)	N.A.	40	40	40	40	40	40	40
Grasas y aceites (mg/ml)	15	15	15	15	15	15	15	15
Sólidos sedimentables (ml/L)	1	1	1	1	1	1	1	1
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	150	75	40	75	40	150	75	75
Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/L)	150	75	30	75	30	150	75	75
Nitrógeno Total	40	40	15	40	15	No aplica	No aplica	5
Arsénico (mg/L)	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
Cadmio (mg/L)	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
Cromo (mg/L)	1	1.5	0.5	1	0.5	0.5	1	0.5
Mercurio (mg/L)	0.01	0.005	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01
Plomo (mg/L)	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2
Zinc (mg/L)	10	10	10	10	10	10	10	10

2.2.1 Huella hídrica

El agua que se usa para diluir los contaminantes se conoce como huella hídrica gris. La huella hídrica se refiere a la cantidad total de agua utilizada para la producción de bienes y servicios; la huella hídrica azul se refiere a la cantidad de agua extraída de un cuerpo de

agua e incorporada a un producto; y la huella hídrica verde es la cantidad de agua que se evapora durante los procesos de producción [17].

La huella hídrica azul y gris se externaliza cuando los productos se fabrican en un país y luego se exportan a otros. Un proceso productivo que genera especial atención es la industria textil, pues consume grandes cantidades de agua para la obtención de la materia prima (sector agrícola) y para la elaboración de las telas (sector industrial). Un ejemplo de lo anterior lo demuestra el reporte de Water Footprint Network [30] sobre la cadena internacional de ropa “C&A”, donde se expone la huella hídrica en los países de donde obtiene la materia prima y aquellos en donde se encuentran las fábricas textiles (Tabla 2.2), externalizando los volúmenes de agua utilizados.

Tabla 2.2 Externalización de la huella hídrica de la cadena C&A [30]

País	Agrícola		Industrial	
	Huella hídrica azul (m ³ /año)	Huella hídrica gris (m ³ /año)	Huella hídrica azul (m ³ /año)	Huella hídrica gris (m ³ /año)
Australia	3.91*10 ⁷	6.83*10 ⁵		
Bangladesh			1.40*10 ³	1.12*10 ⁹
China	4.85*10 ⁷	1.28*10 ⁸	1.04*10 ³	8.34*10 ⁸
Egipto	2.95*10 ⁷	4.24*10 ⁶		
España	6.96*10 ⁵	3.23*10 ²		
EUA	3.09*10 ⁷	7.29*10 ⁶		
India	5.08*10 ⁸	2.63*10 ⁸	4.84*10 ²	3.88*10 ⁸
Indonesia	4.97*10 ³	3.55*10 ⁶	2.74*10 ²	2.19*10 ⁸
Pakistán	6.79*10 ⁷	2.24*10 ⁷	9.40*10 ¹	7.55*10 ⁷
Sri Lanka			6.60*10 ¹	5.31*10 ⁷
Tailandia	1.29*10 ³	2.67*10 ⁶	3.50*10 ¹	2.79*10 ⁷
Taiwán			2.00*10 ⁰	1.50*10 ⁶
Turquía	1.15*10 ⁸	1.07*10 ³	3.32*10 ²	2.66*10 ⁸
Vietnam	1.74*10 ³	1.31*10 ⁶	7.10*10 ¹	5.69*10 ⁷

2.2.2 Contaminación generada por la industria textil

La industria textil genera contaminantes a partir de sus procesos y los descarga al ambiente, dichos procesos requieren de una gran cantidad de agua y sustancias químicas auxiliares (Tabla 2.3).

Tabla 2.3 Principales contaminantes generados en los procesos de la industria textil [31].

Contaminante	Proceso	Compuestos químicos utilizados
Carga orgánica	Desencolado, lavado, teñido	Almidón, enzimas, grasas, ceras, surfactantes, ácido acético
Color	Teñido, lavado	Colorantes, impurezas de agentes limpiadores
Nutrientes (N, P)	Teñido	Sales de amonio, urea, amortiguadores y secuestradores basados en fosfatos
Sales y pH	Lavado, desencolado, blanqueamiento, mercerización, teñido, neutralización	Hidróxido de sodio, ácidos minerales/orgánicos, silicatos, sulfato, carbonatos
Sulfuros	Teñido	Sulfatos, sulfuros, ácido sulfúrico
Agentes tóxicos	Desencolado, blanqueamiento, teñido, acabado	Metales pesados, agentes reductores, biocidas, sales de amonio, agentes oxidantes
Orgánicos refractarios	Desencolado, lavado, blanqueamiento, teñido, acabado	Surfactantes, colorantes, resinas, compuestos orgánicos clorados, solventes orgánicos

El proceso de teñido es una de las etapas que requieren de más agua y productos químicos. Como resultado, se generan grandes cantidades de agua contaminada que son descargadas a los cuerpos de agua receptores, creando una fuente de contaminación. La industria textil utiliza más de 10,000 tipos de colorantes [32-34] y entre un 60 y 70% corresponden a tintes tipo “azo” (colorantes cuyas moléculas presentan al menos un doble enlace de nitrógeno y unidos a grupos aromáticos) debido a que ofrecen una amplia gama de colores y son económicamente viables (Figura 2.3). Además, estos colorantes tienen una alta absorción a las telas, además de una buena estabilidad que les hacen atractivos para su aplicación en textiles. Sin embargo, su alta solubilidad les permite ingresar fácilmente a los cuerpos de agua y su resistencia a sustancias químicas, temperatura y ataques microbianos dificulta el tratamiento de las aguas residuales.

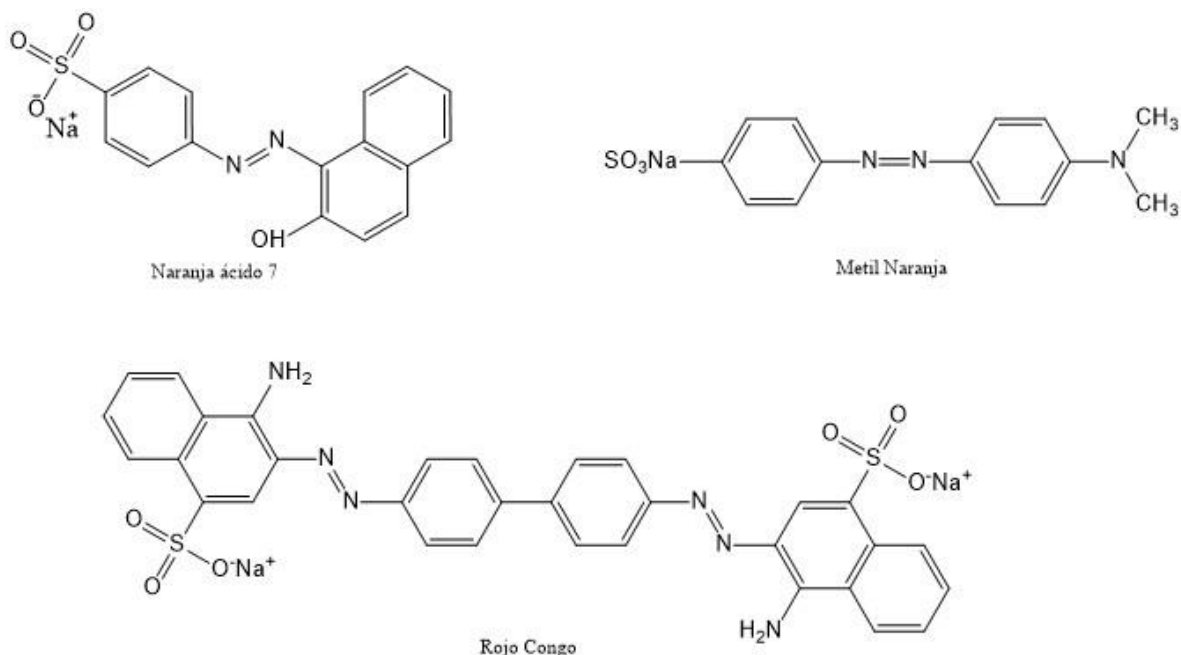


Figura 2.3 Ejemplos típicos de azo colorantes.

El rompimiento de las moléculas de los compuestos azoicos por medios biológicos, químicos o fotoquímicos puede derivar en la formación de aminas aromáticas, tales como bencidinas, anilinas, nitrosaminas y dimetilaminas, que son conocidas por inducir procesos cancerígenos en animales y humanos. La calidad del agua en acuíferos se ve deteriorada incluso con pequeñas cantidades de colorante, y casos como el del tinte azul de metileno [35], negro directo 38, rojo Congo y café directo 95 han demostrado provocar daños a la salud en humanos y la vida acuática debido a su potencial mutagénico y carcinógeno [36].

Los principales efectos de las aminas aromáticas a las funciones biológicas consisten en: (i) intoxicaciones por la inhibición del funcionamiento de la hemoglobina en la sangre, (ii) padecimiento de cáncer por contacto con bencidina y β-naftilamina, principalmente en animales, y (iii) dermatitis, alergias y deterioros en el funcionamiento de diversos órganos [37, 38]. Asimismo, el exceso de color en los ríos bloquea la luz que incide sobre el cuerpo de agua provocando afectaciones a la cadena trófica [39].

Debido a los peligros asociados a los azo contaminantes en la industria textil, estos residuos deben degradarse antes de ser desechados en los cuerpos de agua. Generalmente, los tratamientos biológicos son eficientes y económicos para la degradación de estructuras alifáticas. Sin embargo, los azo compuestos tienen anillos aromáticos que los hacen estables

y tóxicos en los sistemas biológicos. Esto hace que la eficiencia de degradación sea baja, por lo que actualmente varios investigadores se han dedicado a desarrollar métodos químicos para degradar azo contaminantes (Tabla 2.4).

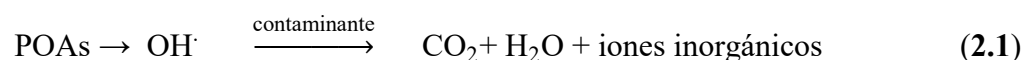
Tabla 2.4 Ventajas y desventajas de los métodos no-biológicos para el tratamiento de aguas de desecho textiles [40].

Métodos físico/químicos	Descripción del método	Ventajas	Desventajas
Carbón activado	Remoción de colorantes por adsorción	Buena remoción de una gran variedad de colorantes	Muy costoso Transferencia del contaminantes de la fase líquida al sólido sin haber remoción.
Filtración por membrana	Separación física	Remoción de todo tipo de colorantes	Producción de lodos concentrados
Intercambio de iones	Resina de intercambio de iones	Regeneración: no hay pérdida de adsorbente	No es efectivo en todos los tipos de colorantes
Coagulación electrocinética	Adición de sulfatos ferrosos y cloruro férrico	Económicamente factible	Alta producción de lodos

Los métodos químicos para remover a esta clase de contaminantes requieren diversos reactivos, algunos de ellos de alta peligrosidad, y generan productos intermedios y lodos tóxicos, además de que su eficiencia de degradación es baja, y por consecuencia su capacidad de mineralización [40]. Por estas razones, se buscan otros métodos que puedan generar un oxidante con alto potencial, como los obtenidos en los procesos de oxidación avanzada, los cuales sean capaces de transformar a estos contaminantes en sustancias no tan recalcitrantes en el ambiente [41-43].

2.2.3 Proceso de Oxidación Avanzada (POAs)

El principal objetivo de los procesos de oxidación avanzada es generar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (2.8 eV) (Ecuación 2.1), los cuales son oxidantes muy reactivos y presentan ventajas contra otro tipo de oxidantes. Los radicales $\cdot\text{OH}$ tienen la capacidad de oxidar compuestos orgánicos, generando especies que son capaces de mineralizar a los contaminantes a través de una serie de reacciones [44]. Éstos pueden clasificarse en diferentes procesos (Figura 2.4).



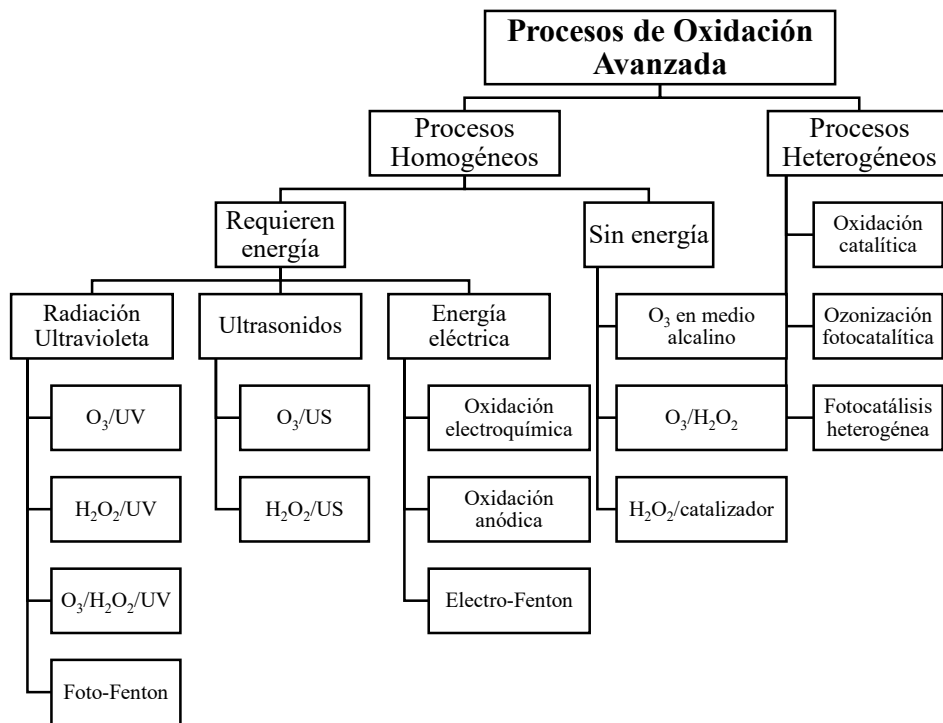
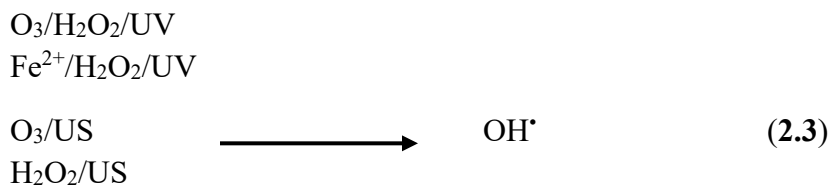
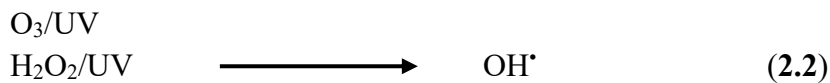


Figura 2.4 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada [45].

2.2.4 POA homogéneos

La generación de radicales hidroxilo se lleva a cabo en la misma fase, utilizando radiación ultravioleta (UV) con ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), iones de Fe (II), conocido como Fenton, o un mecanismo híbrido de foto-Fenton en presencia de H_2O_2 (Ecuación 2.2). Además, otros procesos emplean ultrasonidos (US) con ozono y peróxido de hidrógeno (Ecuación 2.3) [45, 46].



Por ejemplo, los procesos de foto-Fenton son utilizados para remover contaminantes recalcitrantes de manera sencilla. La adición del catalizador Fe(II) a soluciones que contienen H_2O_2 genera radicales hidroxilo que oxidan a ciertas moléculas orgánicas. El

Fe^{2+} en presencia de peróxido de hidrógeno produce radicales hidroxilo y Fe^{3+} (Ecuación 2.4), el cual a su vez reacciona con la molécula de agua, formando nuevamente Fe^{2+} (Ecuación 2.5). Asimismo, el peróxido de hidrógeno al ser irradiado con luz produce radicales hidroxilo (Ecuación 2.6). Estos iones forman sales que producen lodos de hierro, residuos que se convierten en la principal desventaja de este mecanismo [47, 48].



De manera general, las limitaciones de los POA en fase homogénea consisten en (1) su dependencia al pH de la solución, (2) la necesidad de una gran cantidad de energía para su operación, (3) la utilización de diversos reactivos, algunos de ellos peligrosos, (4) el requerimiento de instrumentos especiales, (5) la generación de productos secundarios y lodos y (7) un costo elevado para algunos de ellos [49, 50].

2.2.5 POA heterogéneos

En los procesos de la fotocatalisis heterogénea se emplean semiconductores sólidos en un medio acuoso o gaseoso para producir los radicales hidroxilo tras ser irradiados con luz. Los semiconductores son materiales que tienen una conductividad eléctrica ubicada entre la de un aislante y un conductor y cuyas resistividades son sensibles a la temperatura y al contenido de impurezas [51]. La conductividad en los semiconductores se rige por sus portadores de carga, que son los huecos y electrones existentes en sus bandas de valencia y bandas de conducción [52]. Cuando se desea mejorar la conductividad eléctrica de estos materiales se les añaden impurezas, las cuales los convierten en semiconductores tipo p (si el material resultante tiene cargas positivas disponibles) y semiconductores tipo n (cuando el material resultante tiene un exceso de electrones) [53].

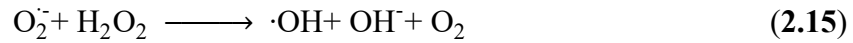
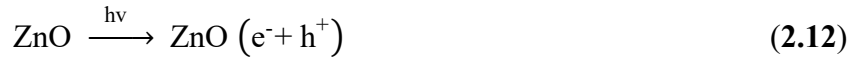
El TiO_2 ha sido ampliamente utilizado como fotocatalizador debido a su gran poder oxidante, alta estabilidad, viabilidad económica y a los márgenes de su brecha energética [43, 54-58]. Cuando el TiO_2 absorbe fotones con una energía mayor a la de su *band gap* (diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción), promueve un electrón e^- a su banda de conducción, produciendo un hueco h^+ en su banda de valencia

(Ecuación 2.7). La producción de este par electrón-hueco origina una separación de cargas que les permite migrar a la superficie del material. Entonces, el electrón promovido se convierte en un donador de electrones para las especies que se adsorban a la superficie del TiO_2 , como el oxígeno y el peróxido de hidrógeno, produciendo radicales hidroxilo y superóxido (Ecuaciones 2.8-2.9). Por otro lado, el hueco foto-generado reacciona con el H_2O y/o con OH^- , produciendo radicales hidroxilo (Ecuaciones 2.10-2.11), los cuales interactúan con el contaminante en reacciones subsecuentes que llegarán a los productos de la degradación [59].

Durante este proceso,



El ZnO también ha atraído atención para emplearse como fotocatalizador para la degradación de diferentes contaminantes, debido a su alta fotosensibilidad, gran estabilidad, alta movilidad de electrones, amplio tiempo de vida, costos de producción económicos, fácil producción y ancho de banda de energía situado de manera muy similar al TiO_2 [60, 61]. El ZnO se ha utilizado para degradar compuestos orgánicos de manera eficiente en soluciones que contienen agua, oxígeno disuelto y son irradiadas con luz UV [62]. El catalizador ZnO produce pares electrón-hueco cuando se irradia con una energía de 3.37 eV, favorecido por su fase cristalina wurtzita, como sucede con otros catalizadores (Ecuación 2.12). En el siguiente paso, el electrón foto-generado reduce el oxígeno disuelto para producir un superóxido (Ecuación 2.13) y permitirá la formación de H_2O_2 (Ecuación 2.14). El superóxido reacciona con el H_2O_2 y entonces genera un radical hidroxilo (Ecuación 2.15), aunque también el electrón puede reducir al H_2O_2 para generarlo (Ecuación 2.16). Mientras tanto, el hueco foto-generado reacciona con el agua y las especies OH^- para la formación de hidroxilos (Ecuaciones 2.17-2.18).



Los radicales hidroxilo, el peróxido de hidrógeno y el superóxido son especies altamente reactivas y las responsables de la oxidación. Sin embargo, la eficiencia de los procesos de fotocatalisis heterogénea se ve afectada por la recombinación de los pares e^-/h^+ , la cristalinidad del catalizador y el tamaño de partícula. Cuando el electrón promovido a la banda de conducción (electrón excitado) regresa a su estado basal, es decir, a su banda de valencia, se le conoce como recombinación del par electrón-hueco (Figura 2.6). La cristalinidad en el catalizador juega un papel importante para permitir el movimiento de los electrones y las partículas pequeñas de catalizadores reducen la tasa de recombinación del par e^-/h^+ [63].

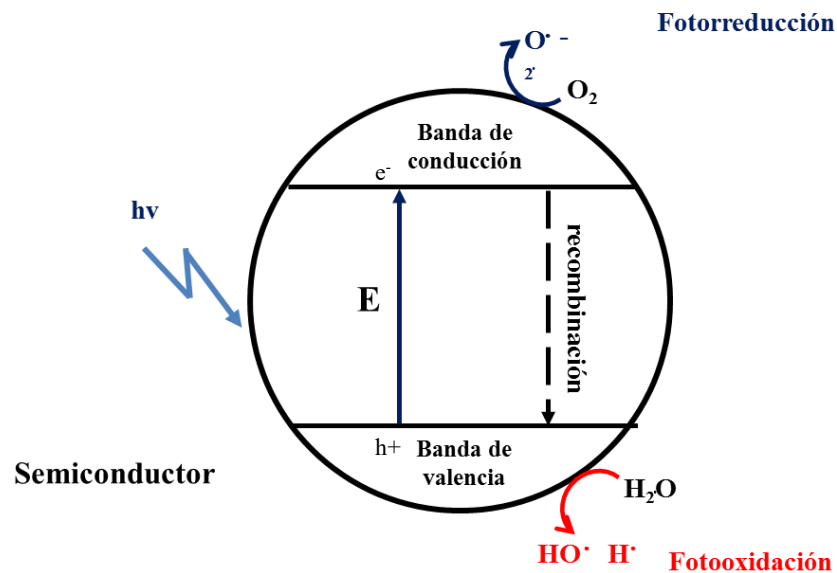


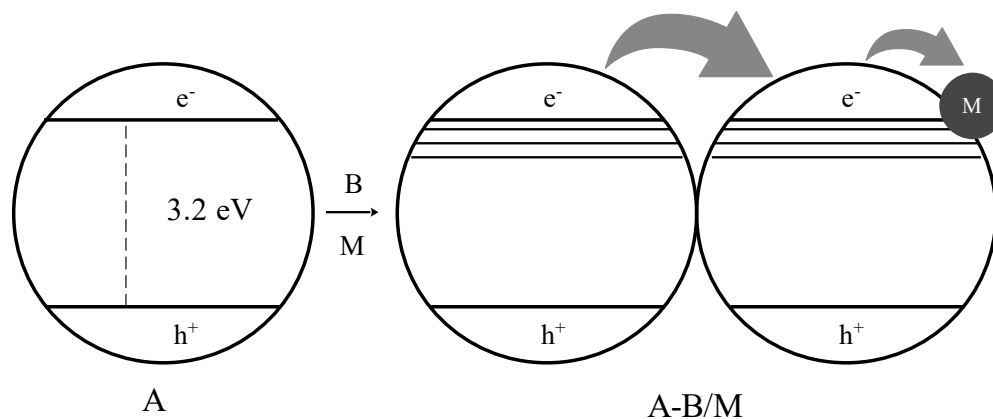
Figura 2.5 Proceso de fotocatalisis empleando nanopartículas semiconductoras.

A pesar de ser buenas opciones para procesos de fotocatalisis, el TiO_2 y el ZnO son materiales que presentan desventajas para su aplicación, debido a la rápida recombinación de sus pares electrón-hueco [64] y su banda prohibida de energía de que les hace demandar 3.2 eV [65-67], lo cual requiere de radiación UV-A (<400 nm), además de tener una relación área/volumen baja que disminuye su rendimiento. El empleo de lámparas UV eleva los costos energéticos para llevar a cabo estos procesos, no obstante, la energía requerida se puede sustituir por energía solar, acercando este proceso a la sostenibilidad. La clave está en desarrollar catalizadores eficientes que sean activos en la región de luz visible, a través de modificaciones en su estructura.

Modificación de catalizadores

Una alternativa para reducir los costos y aprovechar los beneficios de la fotocatalisis consiste en sustituir la energía UV por energía solar. Por lo tanto, el diseño de materiales híbridos de óxidos metálicos representa una opción para reducir la velocidad de recombinación del electrón, gracias a la presencia de niveles de energía adicionales por la interacción de los materiales (Figura 2.6). Además, la extensión de la respuesta a la luz hacia la región visible es posible mediante la modificación en superficie de los semiconductores con metales nobles como el oro (Au) y la plata (Ag). [68]. Dicha modificación proporciona a los materiales una trampa de electrones que hará a las partículas más fotosensibles, ya que las partículas metálicas pueden almacenar electrones y disipar la transferencia de carga interfacial. La transferencia de electrones entre un semiconductor de tipo n en contacto con un metal, se produce debido a la diferencia de energía de los niveles de Fermi y los valores de la función trabajo entre los dos materiales, lo cual se conoce como barrera de Schottky [69]. La luz que incide sobre los materiales es responsable de la producción de los plasmones superficiales que originan un campo eléctrico optimizado en la superficie [70]. Este confinamiento de plasmones en la superficie de las nanopartículas produce un efecto resonante, lo cual implica que se presente en la superficie el máximo de intensidad de las ondas electromagnéticas de superficie [71]. Por lo tanto, se puede aprovechar la resonancia de plasmones superficiales de metales nobles sobre materiales semiconductores para modificar ligeramente su *band gap* y mejorar la actividad fotocatalítica. Otra alternativa consiste en emplear los semiconductores en tamaño

de nanopartículas, debido a que éstas exhiben un gran potencial para ser utilizadas en procesos de catálisis gracias a sus grandes áreas superficiales [72] y sus propiedades ópticas y electrónicas.



A = óxido metálico “A”, B = óxido metálico “B”, M = metal noble

Figura 2.6 Retraso en la recombinación de pares electrón-hueco mediante una combinación de óxidos metálicos con la modificación en su superficie con metales nobles.

2.3 Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia se refiere al estudio de materiales que se encuentran en una escala nanométrica (Figura 2.7), es decir, que tengan un tamaño entre 1 y 100 nm ($1\text{nm}=1*10^{-9}\text{m}$) [73]. Los nanomateriales se han encontrado en objetos que datan de cientos de años y fueron desarrollados gracias al conocimiento empírico de artesanos. Por ejemplo, la copa de Licurgo que presentaba propiedades ópticas especiales debido a la incorporación de nanopartículas de oro y plata en el vidrio, o los vitrales de las catedrales europeas que mostraban colores vibrantes gracias a las nanopartículas de óxidos metálicos y cloruros. Sin embargo, en la época moderna, los primeros discursos acerca de estos materiales se presentaron alrededor de los años 60's, cuando el Dr. Richard Feynman habló sobre la posibilidad de manipular los objetos átomo por átomo. A partir de entonces se comenzaron a estudiar las propiedades de los materiales nanoestructurados para evaluar sus posibles aplicaciones.



Figura 2.7 Comparación de tamaños de diferentes cuerpos en la escala métrica.

La disminución de las dimensiones de los materiales hacia la nano-escala genera un comportamiento diferente de las propiedades que estos tienen a mayores tamaños, pues se origina un confinamiento de los electrones, lo cual resulta en un comportamiento cuántico que tiene efectos sobre la densidad de los estados electrónicos de los materiales [74]. Los nanomateriales que tienen sus tres dimensiones en la escala nanométrica se conocen como 0D, en ellos los electrones no pueden moverse libremente y se encuentran completamente confinados. Los nanomateriales 1D cuentan con una dimensión fuera del rango nanométrico y los electrones se confinan en sólo dos dimensiones. En los nanomateriales 2D dos de sus dimensiones son mayores a 100 nm. Los nanomateriales 3D son aquellos que cuentan con sus tres dimensiones en la escala micrométrica, permitiendo a sus electrones moverse libremente (Figura 2.8). Esto genera propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y eléctricas distintas a las de los materiales de mayor tamaño. Además, en los materiales a nano-escala, la separación de cargas en la superficie disminuye, pues los átomos se encuentran más cercanos a la superficie, lo cual se traduce en una mayor reactividad.

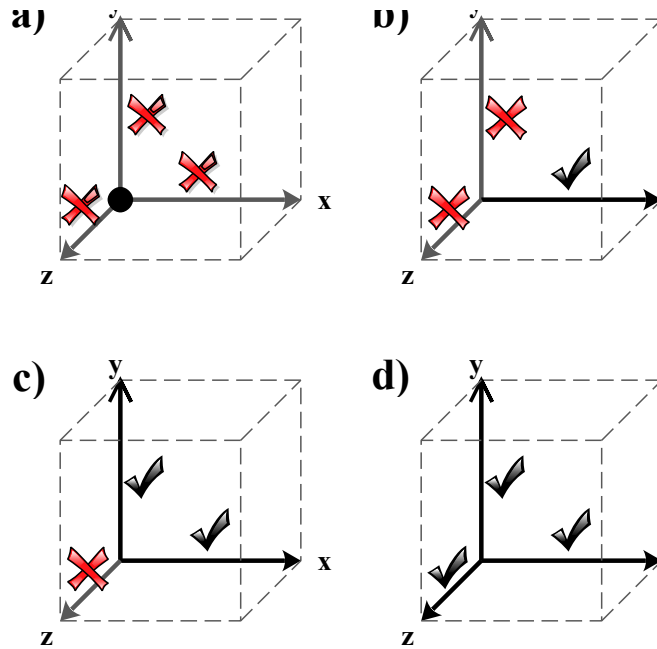


Figura 2.8 Diagrama de confinamiento teórico de electrones en los nanomateriales: a) 0D NPs, b) 1D NPs, c) 2D NPs, y d) 3D NPs.

La nanotecnología, por su parte, se refiere al diseño, síntesis y manipulación de los materiales en la nano-escala para la fabricación de materiales innovadores que contribuyan a la mejora en la calidad de vida de la sociedad a través de diversas aplicaciones [75]. La construcción de nanopartículas con características deseables en su tamaño y forma implica la comprensión de conceptos avanzados de química, física, ingeniería, entre otras disciplinas. Por lo tanto, la nanotecnología se ha convertido en una tecnología habilitadora que involucra grupos de trabajo multidisciplinarios.

2.3.1 Aplicaciones de la nanotecnología

La meta principal de la nanotecnología consiste en desarrollar mecanismos y técnicas que sean prácticos y económicamente viables para el diseño de materiales con nuevas estructuras y con aplicaciones en diversos campos (Figura 2.9). Por ejemplo, se han desarrollado nanomateriales como suplementos alimenticios, plaguicidas, circuitos electrónicos miniaturizados, cosméticos, y cementos especiales, entre otros. Los principales atractivos de estos materiales son sus propiedades fisicoquímicas y el incremento de su área superficial debido a su relación área-volumen.

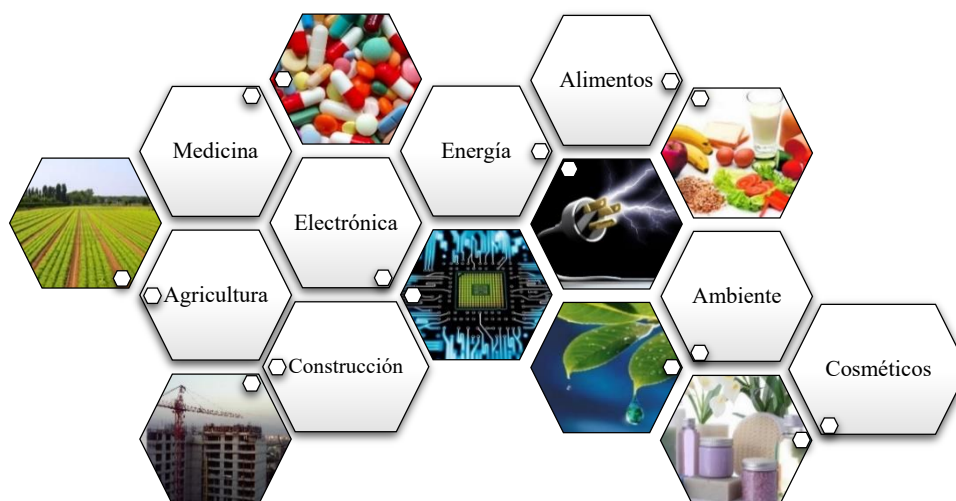


Figura 2.9 Aplicaciones de la nanotecnología.

Medicina

Las nanopartículas ofrecen la posibilidad de encapsular ingredientes farmacéuticos activos poco solubles, proteger moléculas terapéuticas y atacar células específicas para tratamientos contra el cáncer, entre otras aplicaciones para promover la eficacia en terapias [76, 77]. La nanotecnología ha sido empleada para la liberación de fármacos maximizando la respuesta inmune, ha eliminado el uso de agujas y no requiere de personal entrenado para su aplicación. El desarrollo de métodos terapéuticos ha recurrido a la nanotecnología con el uso de nanotubos para concentrar calor que incinere tumores para el tratamiento de cáncer; nano-esponjas que son liberadas en el torrente sanguíneo para remover toxinas. Además, se ha estudiado el uso de nanopartículas como óxido de grafeno y sensores de nanotubos de carbono para el monitoreo y detección de enfermedades mediante la introducción de nanopartículas en el torrente sanguíneo [78, 79].

Otro ejemplo son los nanomateriales que pueden aplicarse en cirugías para el tratamiento de tumores de manera no-invasiva mediante el suministro de energía focalizada protegiendo los tejidos sanos (Figura 2.10). En dicho proceso, las nanopartículas son diseñadas colocando en ellas receptores especiales que les permiten romper la membrana de la célula y entrar al citoplasma, de manera que los fármacos encapsulados en las nanopartículas se liberan y se fijan en organelos determinados, como la mitocondria o el núcleo [80].

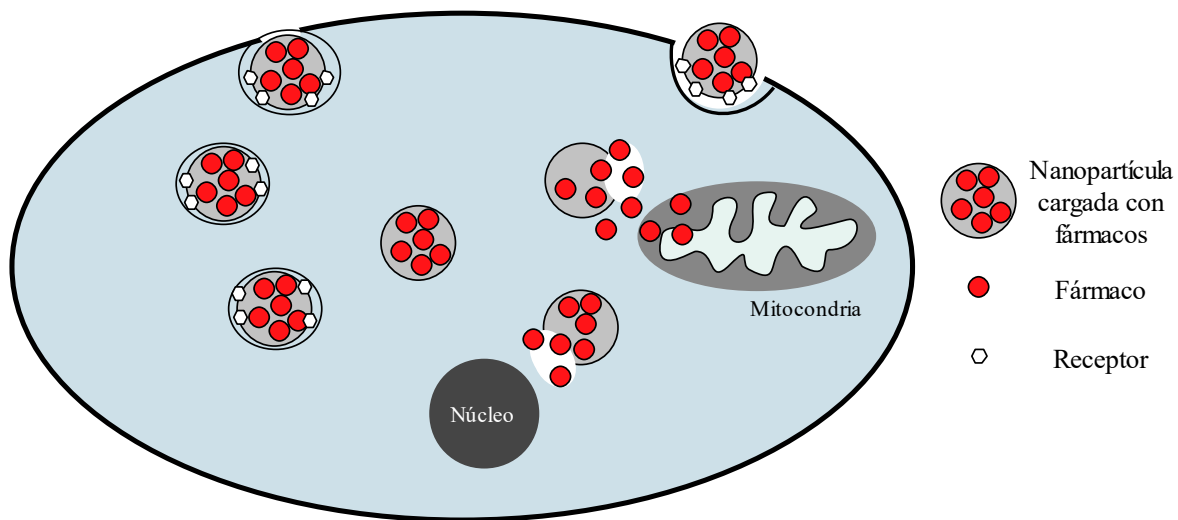


Figura 2.10 Liberación de fármacos encapsulados en nanopartículas en el citoplasma [80].

Las nanopartículas de oro (Au) han sido ampliamente estudiadas para aplicaciones médicas debido a sus propiedades ópticas, gracias al efecto plasmón. Además, se han aprovechado los comportamientos biocompatibles de estas nanopartículas para utilizarse como agentes terapéuticos foto-térmicos debido a su alta eficiencia en la conversión de calor. Por lo anterior, estas nanopartículas son utilizadas para atacar a células cancerígenas [81-83].

Las propiedades antimicrobianas de algunas nanopartículas como Ag y Au y el diseño de otras que contengan antibióticos han sido aprovechadas en diversos hospitales para la limpieza y desinfección de instrumentos quirúrgicos, además de utilizarse para el tratamiento de heridas e infecciones [84].

Energía

La nanotecnología ha desarrollado aplicaciones en el campo energético mediante el uso de foto-catalizadores, la separación de moléculas de agua y la conversión de energía solar en electricidad. Además, se han sintetizado compositos que optimizan el funcionamiento de baterías y nanopartículas de TiO₂ para fotosíntesis artificial [85].

La producción de hidrógeno a partir del rompimiento de las moléculas de agua es un desarrollo tecnológico que se ha acompañado por nano-catalizadores. La generación de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) por medio de la separación catalítica de la molécula de agua se lleva a cabo con las reacciones de reducción y oxidación de los pares electrón-hueco

generados en la superficie del catalizador empleado (Ecuación 2.19). En primera instancia, el nano-catalizador absorbe fotones con una energía mayor a la de su *band gap* y produce los pares e^-/h^+ , luego las especies adsorbidas en la superficie son reducidas y oxidadas por los electrones y huecos foto-generados, produciendo el H_2 y el O_2 (Ecuaciones 2.20-2.21). Lo anterior puede convertirse en una fuente de energía alternativa que minimiza la emisión de contaminantes [86].



Los desarrollos en energía solar están empleando materiales nano-estructurados para producir delgadas películas fotovoltaicas. Además, se están estudiando nuevos semiconductores para construir celdas solares orgánicas moleculares más eficientes [87]. Una de las principales limitaciones de las celdas solares consiste en la baja tasa de conversión de luz a energía eléctrica. Por lo anterior, se han adicionado nanopartículas metálicas en la superficie de las películas de sílice en las celdas solares, de modo que cuando las nanopartículas sean irradiadas con luz generen un efecto plasmónico de resonancia, ya que estos metales tienen una capacidad para dispersar la luz en diferentes direcciones haciendo que la luz viaje a través de la celda solar permitiendo que la celda absorba más luz [88].

Ambiente

La nanotecnología es una alternativa para la purificación del agua, la generación de energía limpia, el tratamiento de gases de efecto invernadero, el desarrollo de nuevos materiales y el desarrollo de la química verde para resolver problemas de la sostenibilidad [89]. Además, la nanotecnología contribuye a detectar contaminantes en el ambiente a través de la producción de sensores de contaminantes basados en nanopartículas [90].

Específicamente, para el tratamiento de aguas, se estudia la aplicación de nanomateriales como adsorbentes y fotocatalizadores. Los nanomateriales adsorbentes, como los nanotubos de carbono [91], el grafeno y los óxidos metálicos han sido ampliamente utilizados debido a su alta porosidad, tamaño pequeño y superficie activa, lo cual les confiere una gran área

superficial y alta relación área-volumen, además de que pueden ser regenerados [92]. Las nanopartículas de TiO_2 en su fase cristalina anatasa y otros materiales como ZnCdS y ZnO han sido aplicadas para tratar, depurar y desodorizar agua a través de procesos de fotocatalisis heterogénea, en donde los nanocatalizadores son utilizados en un medio acuoso para producir radicales hidroxilo y degradar compuestos orgánicos como plaguicidas, compuestos fenólicos, entre otros [93].

El tratamiento de aguas contaminadas con colorantes también ha desarrollado diversos procesos con el uso de nanomateriales. Algunos ejemplos de la utilización de nanocatalizadores son: la degradación de Rodamina B con nanocristales de ZnO [94] y TiO_2 soportado en alúminas cubiertas de carbono [91], la degradación del colorante rojo ácido 88 mediante un fotocatalizador de ZnO modificado con cobre (Cu) [95], y la decoloración y degradación del colorante rojo Congo mediante un composito de quitosano con sulfuro de cadmio (CdS) particulado [96]. Otros colorantes han sido tratados mediante sistemas de nano-filtración, como es el caso de colorantes reactivos en Asia [97].

La limpieza de derrames petroleros también ha hecho uso de nanopartículas para romper los enlaces de las moléculas de aceites mediante fotocatalisis [98]. Además, se han degradado compuestos orgánicos volátiles a temperatura ambiente utilizando nanomateriales como fotocatalizadores [99]. Las aplicaciones de la nanotecnología contribuyen a la reducción de la huella ecológica y a abastecer las necesidades básicas de los países en desarrollo. No obstante, es necesario analizar los potenciales beneficios y perjuicios en los aspectos ambiental, económico y social.

2.3.2 Evaluaciones de riesgo

Con la finalidad de contar con herramientas que faciliten la toma de decisiones en temas de tecnologías emergentes, resulta útil construir aproximaciones en las que se analicen tanto los potenciales beneficios como los posibles perjuicios en los aspectos ambiental, económico y social. Así que, conforme esta nueva tecnología se va desplegando, también lo harán sus evaluaciones, pues al aplicar una u otra aproximación se encuentran huecos debido a la incompleta información que se tiene sobre los nuevos materiales.

Una tecnología deberá aportar beneficios, pocos riesgos a corto y a largo plazo y aceptación social para considerarse como “sostenible” [100]. Por ello es importante conjuntar en el curso de los nanomateriales el desarrollo técnico, las evaluaciones toxicológicas y las gestiones políticas para entender a las nuevas tecnologías como posibles alternativas.

Evaluación tecnológica

En la construcción de la nanotecnología como una tecnología para el desarrollo sostenible, se analizan las contribuciones esperadas de modo que se estudien a fondo las posibles premisas para su realización, sus obstáculos y riesgos, entre ellos los retos para la aceptación de la tecnología por parte de los consumidores, las cuestiones sociales y éticas y los posibles riesgos a la salud y en seguridad laboral. Debido a que la nanotecnología es también vista como una tecnología habilitadora [101] (que será parte de un conjunto “macro” de otras tecnologías), en muchas ocasiones es difícil evaluar sus aportaciones en materia de desarrollo sostenible. A pesar de las aplicaciones prometedoras de las nanotecnologías, si no se considera el contexto social difícilmente se podrá hablar del tránsito a un desarrollo sostenible.

Las principales preocupaciones de la nanotecnología son su aceptación y los posibles riesgos en cuestión de salud y seguridad laboral. La evaluación tecnológica para la nanotecnología en sostenibilidad representa una herramienta para la generación de datos acerca de la introducción de la tecnología en la sociedad y sus interacciones [102], de modo que pueda convertirse en un valioso elemento político que brinde información clara para la toma de decisiones. De esta manera, se podría construir un marco social en el que se pueda trabajar en la difusión, innovación y regulación de la tecnología [103].

Análisis del ciclo de vida

El análisis del ciclo de vida examina el consumo de energía y materiales, los residuos generados y los beneficios ambientales en la fabricación de nanopartículas. Estos análisis son evaluaciones relativas que comparan las nuevas tecnologías o productos con otras que serían sustituidas, pero los nanomateriales aún se encuentran en fase de desarrollo. La escasa información sobre el comportamiento de los nanomateriales y su interacción con el ambiente complica la realización de sus análisis del ciclo de vida [103]. Entonces, diversos

enfoques deberían analizarse en un análisis de ciclo de vida en aras de la sostenibilidad: implicaciones a la salud (considerando diferentes factores sociales para identificar poblaciones específicas en riesgo) y al ambiente, patrones de producción y consumo, desarrollos futuros de mercados, marco económico y político, etc. [103].

Destino final de los nanomateriales

Los nanomateriales pueden entrar al ambiente como agentes contaminantes de diversas formas:

- Derrames durante su fabricación. El uso de productos que contengan nanomateriales pueden convertirse en un vector de contaminación.
- El empleo de nanomateriales en procesos de remediación de suelos o aguas. Las nanopartículas pueden migrar hasta aguas subterráneas e interactuar con la biota para luego transportarse a otros ecosistemas [104].

Se ha estimado que entre un 63 y 91% de los nanomateriales que se descargan terminarán en rellenos sanitarios, siendo el TiO_2 , ZnO , SiO_2 y la alúmina los principales nanomateriales en los procesos industriales. [104]. Un análisis de los modelos de flujo de nanomateriales [105] identificó que:

- Durante la fase de producción, las emisiones estarán determinadas por el tipo de procesos y tecnología empleados, las regulaciones ambientales a las que están sujetas las fábricas y los procesos de depuración con que se cuente.
- En la fase de uso, las emisiones se rigen de acuerdo a la forma en que los nanomateriales están incorporados a los productos.
- Durante la fase de disposición final la liberación de nanopartículas dependerá de las tecnologías de tratamiento de residuos que se empleen [105].

Otros modelos para los flujos de materiales se han basado en (1) la evaluación de la cantidad máxima de nanomateriales que pueden ser liberados al ambiente, (2) evaluaciones cualitativas, (3) categorización por aplicación de los nanomateriales, (4) evaluación para los mecanismos que controlan la emisión de nanomateriales y (5) la evaluación de la evolución de los materiales con el tiempo cuando son liberados al ambiente [105].

Después de identificar el destino ambiental, es importante evaluar de manera cuantitativa la respuesta de organismos ante ciertas dosis del contaminante y finalmente realizar una caracterización del riesgo reconocido. Un ejemplo es el análisis del comportamiento de las nanopartículas en ecosistemas acuáticos, las cuales forman agregados debido a la interacción entre estas y los coloides presentes [106].

2.3.3 Toxicología de los nanomateriales

La incertidumbre sobre los efectos secundarios o dañinos que los nanomateriales puedan tener hacia el ambiente y la salud humana generan múltiples preocupaciones. Un ejemplo de lo anterior es la bioacumulación y biotransformación de nanopartículas de TiO₂ y Ag en organismos marinos [107].

Además, existe el peligro de que las nanopartículas puedan ingresar al cuerpo humano debido a su diminuto tamaño. La interacción de estas partículas con las células puede generar especies reactivas que desencadenen una serie de problemas mayores. A pesar de que aún no se han descubierto los mecanismos de toxicidad para todos los nanomateriales presentes en el mercado, se cree que se pueden llegar a presentar procesos (Figura 2.11) [106] que consisten en:

- Daño a la integridad de la membrana mediante la generación de especies reactivas de oxígeno, que con un proceso de peroxidación de lípido aumenta la permeabilidad y fluidez de la membrana.
- Desestabilización y oxidación de las proteínas, que puede ocurrir por la interacción física entre los nanomateriales y las proteínas, o por la producción de especies reactivas de oxígeno.
- Daño al ADN, ocasionado también por la presencia de especies reactivas que causan el rompimiento de la cadena de ADN.
- Interrupción del transporte de electrones si la membrana está dañada.
- Liberación de agentes tóxicos como metales pesados o iones.

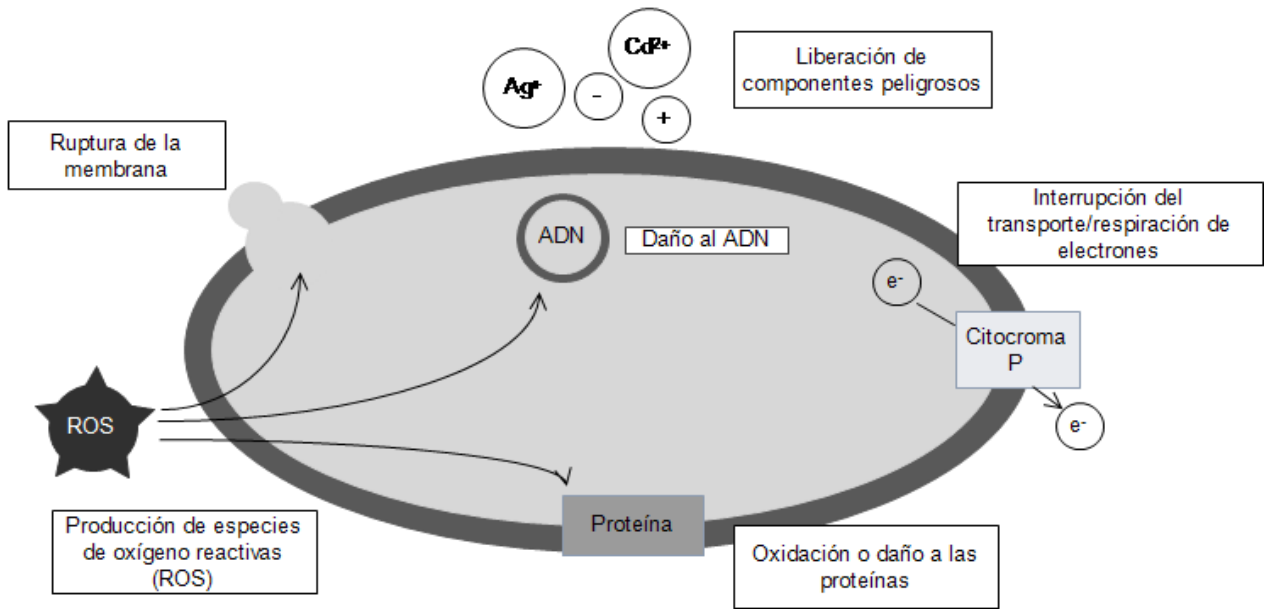


Figura 2.11 Posible mecanismo de toxicidad de nanomateriales a bacterias [106].

Se han publicado múltiples artículos demostrando los efectos dañinos de los nanomateriales, específicamente a algas y microbios, lo cual genera efectos negativos como la inhibición del crecimiento, interferencia en la reproducción, irritación en la piel y daño celular [108, 109]. No obstante, existen intereses económicos que impulsan el desarrollo de estas nuevas tecnologías, pues los beneficios que ofrece la aplicación de las nanotecnologías le han alcanzado el título de “la nueva revolución tecnológica”.

2.3.4 Economía

En términos de desarrollo sostenible, el Programa Ambiental de las Naciones Unidas establece que la economía verde es “aquella que resulta en una mejora del bienestar humano y equidad social, mientras se reducen significativamente los riesgos ambientales y las carencias ecológicas” [110]. De acuerdo con la división para el desarrollo sostenible de las Naciones Unidas [111], los 11 principios de economía verde que proponen establecen que:

- 1) Es un medio para conseguir el desarrollo sostenible
- 2) Crea trabajos decentes
- 3) Mejora la gobernanza y la ejecución de la ley siendo inclusiva, democrática, participativa, responsable, transparente y estable

- 4) Es equitativa, justa e imparcial
- 5) Reduce la pobreza, eleva la calidad de vida, los vecindarios, la protección social y el acceso a los servicios básicos
- 6) Protege la biodiversidad y los ecosistemas
- 7) Es eficiente en cuestiones de materiales y energía
- 8) Respeta los límites planetarios
- 9) Usa una toma de decisiones integrada
- 10) Internaliza las externalidades
- 11) Utiliza otras métricas e indicadores para el desarrollo social

Los principios de economía verde aplicados a la nanotecnología, especialmente en los temas del agua, generan una mejora inmediata en la calidad de vida de las personas, reducen la pobreza, contribuyen a la creación de políticas públicas y defienden el derecho humano al agua [93].

La creación de empleos en el área de la nanotecnología ayuda a mejorar la calidad de vida de la sociedad. Sin embargo, se necesita de personal especializado en el manejo de estos materiales y que sea capaz de identificar posibles riesgos laborales para manejar apropiadamente las situaciones [112].

Actualmente, se ha optado por aplicar el principio precautorio para muchos productos que pudieran contener nanopartículas debido a la gran incertidumbre que aún existe sobre sus efectos tóxicos. Es esencial recordar que una sana comunicación a la sociedad con términos comprensibles de los impactos tanto positivos como negativos significa un paso más en la aceptación de la nanotecnología. Lo anterior es importante desde el punto de vista de la sostenibilidad, pues si el uso de nanotecnología para remediación ambiental no representa una opción económicamente viable, difícilmente se podrá considerar la tecnología propuesta como un método sostenible.

2.3.5 Legislación para el desarrollo de nanotecnologías

El progreso de la nanotecnología depende en gran medida de las facilidades y obstáculos que enfrenten los centros de investigación y las industrias que la desarrollen. La aplicación de nanomateriales en áreas como los alimentos, el ambiente y la medicina, requiere de un

desarrollo controlado y responsable. La regulación de las nanotecnologías ha adquirido el interés de comercios, aseguradoras y gobiernos [113]. Sin una regulación, el estudio de nanotecnologías para la depuración de aguas, por mencionar una aplicación, podría verse entorpecido.

Uno de los principales obstáculos en la creación de leyes y normas ha sido la estandarización de los conceptos básicos de esta tecnología emergente. Para ello, se han llevado a cabo múltiples conferencias internacionales con la intención de unificar significados de los términos de la nanociencia y la nanotecnología.

Además, es necesario construir una regulación orientada a la manufactura, uso y disposición de los nanomateriales para reducir los riesgos asociados a ellos [114]. Por tal motivo, la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD), creó grupos de trabajo dedicados a la nanotecnología para aconsejar en las cuestiones de política emergente en ciencia, tecnología e innovación relacionada con el desarrollo responsable de la nanotecnología y para promover la cooperación internacional en la protección a la salud humana y al ambiente [115].

Trabajos internacionales

La Comisión Europea, a través de su área de investigación, ha formulado un Código de conducta para la investigación en nanociencias y nanotecnologías, en la cual destacan puntos como la sustentabilidad, la precaución, la inclusión (en términos de gobernanza) y la innovación en sus principios generales [116]. Es de suma importancia regular las actividades desarrolladas por la industria y promover la divulgación del conocimiento.

La OECD en 2012 desarrolló un cuestionario en el que participaron 25 delegaciones respondiendo acerca de las políticas nacionales o regionales y los programas de investigación que pudieran estar trabajando en el desarrollo responsable de la nanotecnología. De acuerdo con este cuestionario, el desarrollo responsable de la nanotecnología se entendería como: “acciones para impulsar las aplicaciones de la nanotecnología en el sector económico, al mismo tiempo que se atienden sus posibles riesgos y retos éticos y sociales” [117].

En los Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental (EPA) se encuentra trabajando en la construcción de una base de datos que describa la identificación química de los materiales nano-estructurados, su caracterización, propiedades físico-químicas, usos comerciales, volumen de producción, datos de exposición y destino ambiental, y toxicidad [118].

Además de la Organización Internacional de Normalización ISO, entidades como la *American Society for Testing and Materials* ASTM y el Instituto de Ingeniería Eléctrica y Electrónica IEEE, han creado comités especiales para el diseño de guías que contengan material útil en temas de nomenclatura, caracterización, salud, seguridad y legislación para nanotecnologías.

En Argentina, las políticas en temas de nanotecnología están a cargo del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva con el apoyo de la Fundación Argentina de Nanotecnología desde el año 2007. Asimismo, en colaboración con la Unión Europea, promueven un programa de NanoPyMES para fortalecer la competitividad y crear empleos en el área nanotecnología [119].

En España se reconoció la importancia de impulsar a la nanotecnología como una tecnología facilitadora esencial para llevar a cabo actividades de Investigación, Desarrollo e Investigación I+D+I en el Plan Estatal De Investigación Científica, Técnica y de Innovación 2013-2016 [120]. Además, se han creado laboratorios, centros de investigación y agencias con la finalidad de atender temas relacionados con la nanotecnología en sitios como Andalucía, Aragón, el país vasco y Cataluña, así como el Laboratorio Ibérico Internacional de Nanotecnología.

En los Países Bajos, en el año 2011 inició el programa nacional de investigación en nanotecnología en el que se dedicó in 15% del presupuesto para la evaluación de riesgos y de la tecnología [121].

Trabajos en México

En el año 2012 se crearon los “Lineamientos para regulaciones sobre nanotecnologías para impulsar la competitividad y proteger al medio ambiente, la salud y la seguridad de los consumidores”, como parte de las actividades del Consejo de Alto Nivel para la

Cooperación Regulatoria entre los Estados Unidos de América y México. En dichos lineamientos se estableció que se debía impulsar la innovación y competitividad de la industria nacional; cuidar la salud de los trabajadores; llevar a cabo actividades para el manejo de riesgos; requerir y mantener información de los fabricantes de nanomateriales; impulsar la investigación y el desarrollo de las nanotecnologías; mantener a la sociedad (particularmente a los consumidores) informada sobre los contenidos de nanomateriales en productos; y promover y considerar la opinión de la sociedad sobre los aspectos técnicos, ambientales, sociales, económicos, éticos y legales que conciernen a las regulaciones en nanotecnología [122].

El Comité Técnico de Normalización Nacional de Nanotecnologías presidido por el Centro Nacional de Metrología, con el trabajo conjunto de diversas instituciones y empresas, elaboraron las primeras Normas Mexicanas sobre vocabulario, terminología y definiciones desde el año 2013 [123]. A pesar de que las Normas Mexicanas no confieren obligaciones a las empresas, son éstas pioneras en la legislación nacional. Posteriormente, se publicaron otra serie de normas con especificaciones técnicas para la medición de estos materiales y otra en un esfuerzo por ofrecer información a los consumidores de productos que contienen nanomateriales (Tabla 2.5).

Tabla 2.5 Normas Mexicanas en materia de nanotecnología.

Clave de la norma	Fecha última actualización	Descripción	Entidades participantes	Etapas
NMX-R-27687-SCFI-2013	20/10/2014	Terminología y definiciones para nano-objetos-nanopartícula, nanofibra y nanoplaca	• CIMAV • CIDEDEC • CNyN-UNAM • CENAM • DGN-SE • UNSIS • UAM • Viretec Gestión y Desarrollo S.A. de C.V	Publicada
NMX-R-80004-1-SCFI-2013	20/10/2014	Vocabulario Parte 1: Conceptos básicos	• CIMAV • CENAM • CIDEDEC • Viretec Gestión y Desarrollo S.A. de C.V.	Publicada
NMX-R-80004-3-SCFI-2014	20/10/2014	Vocabulario Parte 3: Nano-objetos de carbono	• CIMAV • CIDEDEC • CINVESTAV • CENAM • Viretec Gestión y Desarrollo S.A. de C.V.	Publicada
NMX-R-10867-SCFI-2014	20/10/2014	Caracterización de nanotubos de carbono de una capa (NTCUC) mediante Espectroscopia de Fotoluminiscencia en el Infrarrojo Cercano (EFL-IRC)	• CIMAV • CIDEDEC • CENAM • UNSIS • UAM • Viretec Gestión y Desarrollo S.A. de C.V.	Publicada
NMX-R-10929-SCFI-2014	20/10/2014	Caracterización de muestras de nanotubos de carbono de múltiples capas (NTCMC)	• CIMAV • CENAM • CINVESTAV • CIDETEQ • Clúster de Nanotecnología de Nuevo León, A.C. • IMP • Nanoethics	Publicada
NMX-R-62622-SCFI-ANCE-2014	13/04/2015	Descripción, medición y descripción de parámetros de calidad dimensional de rejillas artificiales	• ANCE • CIDEDEC • CINVESTAV • CENAM	Publicada
NMX-R-13830-SCFI-2014	11/08/2015	Guía para el etiquetado de nano-objetos manufacturados y de productos que contengan nano-objetos manufacturados	• ANCE • CIMAV • CIDEDEC • CENAM • CANIPEC • Gresmex • IMP • Mícra Nanotecnología S.A. de C.V. • Viretec Gestión y	Publicada

Clave de la norma	Fecha última actualización	Descripción	Entidades participantes	Etapas
			Desarrollo S.A. de C.V	
NMX-R-80004-5-SCFI-2015	01/02/2017	Vocabulario Parte 5: Interfaz Nano/Bio		Declaratoria de vigencia desde 2017
NMX-R-12901-1-SCFI-2015	01/02/2017	Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 1: Principios y Enfoques		Declaratoria de vigencia desde 2017
PROY-NMX-R-12901-2-SCFI-2016	24/03/2017	Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 2: Uso del enfoque de control por bandas		Aviso de consulta pública
PROY-NMX-R-80004-6-SCFI-2015	24/03/2017	Vocabulario Parte 6: Caracterización de Nano-objetos		Aviso de consulta pública
PROY-NMX-R-10798-SCFI-2016	24/03/2017	Caracterización de nanotubos de carbono de una capa por Microscopía de Barrido de Electrones y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X		Aviso de consulta pública

* CIMAV: Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., CIDECA: Centro de Investigación y Desarrollo CARSO, CNYN: Centro de Nanociencias y Nanotecnología-Universidad Nacional Autónoma de México, CENAM: Centro Nacional de Metrología, DGN-SE: Dirección General de Normas-Secretaría de Economía, UNSIS: Universidad de la Sierra Sur, UAM: Universidad Autónoma Metropolitana, CINVESTAV: Centro de Investigación y Estudios Avanzados, CIDETEQU: Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico en Electroquímica S.C., IMP: Instituto Mexicano del Petróleo, ANCE: Asociación de Normalización y Certificación, CANIPEC: Cámara Nacional de la Industria de Productos Cosméticos.

Justificación

Debido a que las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos (1-100 nm) presentan propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas únicas, se está gestando un notable incremento en el desarrollo de catalizadores altamente fotosensibles a base de TiO_2 y ZnO [72, 124]. El ZnO exhibe una mayor eficacia foto-catalítica que el TiO_2 , ya que el ZnO absorbe una mayor fracción del espectro solar [125-127]. Sin embargo, su aplicabilidad como catalizador es limitada, ya que posee una mayor tasa de recombinación de los pares electrón-hueco. No obstante, tanto el ZnO (3.37 eV) como el TiO_2 (3.20 eV) están siendo considerados como los fotocatalizadores más prometedores para la remediación ambiental [128-130], debido a que poseen (i) altas actividades fotocatalíticas, (ii) alta estabilidad con gran fotosensibilidad a bajas temperaturas, (iii) naturaleza no tóxica a los sistemas biológicos, y (iv) bajo costo y viabilidad económica [64, 131-133]. Ambos óxidos metálicos exhiben propiedades fisicoquímicas similares, y éstas se pueden adecuar controlando la estructura y superficie cristalina de los materiales [72, 125, 126]; sin embargo, su absorción óptica está limitada sólo a la región de luz UV (con variaciones en las fases cristalinas del TiO_2 : 3.2 eV para anatasa [65-67] y 3.0 eV para rutilo [134, 135]), lo cual resulta en una baja actividad catalítica cuando se irradia con luz visible ($\lambda > 400$ nm). Además, existen otros inconvenientes que reducen su eficacia, como la rápida recombinación de los pares electrón-hueco foto-generados [64] y la baja relación superficie/volumen. A pesar de lo anterior, la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 anatasa puede ser mejorada [136] mediante el depósito de metales o no metales [137-139]. Por ejemplo, se ha mejorado el depósito de nanopartículas metálicas de Au, Ag y Cu en la superficie de TiO_2 para extender su absorción de luz a la región visible, retardando la recombinación del par electrón-hueco [140, 141]. Del mismo modo, la modificación de superficie de ZnO con metales de transición (Au, Pt, Ag y Cu) aumenta su rendimiento fotocatalítico [142, 143], pues sus propiedades foto-físicas y electrónicas son mejores para la fotocatálisis en el espectro de luz visible, cuando se compara con el ZnO sin dopar [144-147].

Diversos estudios están desarrollando modificación de superficie de TiO₂ mediante el uso de metales o iones metálicos (molibdeno [148, 149], manganeso [150, 151], lantano [152, 153], samario [154, 155], zirconio [156-158], platino [159, 160], hierro [161], vanadio [162], cromo [163], zinc [164], cobre [165-168], metales alcalinos [169]) para aumentar el tiempo de vida de los portadores de carga. Sin embargo, estos materiales han conseguido mínimas mejoras, debido a que la absorción de luz visible no está directamente relacionada con la velocidad de reacción.

Por lo tanto, se cree que un acoplamiento de dos semiconductores (heteroestructuras p-n) puede incrementar la eficiencia fotocatalítica en comparación con sus componentes individuales, ya que la combinación de óxidos metálicos genera un efecto sinérgico que modifica los estados electrónicos y aumentar la separación entre pares electrón-hueco. Ejemplos de lo anterior son los trabajos reportados en la literatura para los materiales ZnO-ZrO₂ [170], SnO₂/ZnO [171], ZnO/TiO₂ [172, 173], Fe₂O₃/ZnO [174-176], ZnO/TiO₂/Ag₂O [177] y Fe₂O₃-ZnO-Au [178, 179]. De forma similar, se han publicado trabajos sobre diversos materiales con plata depositada en su superficie: ZnO [ZnO/Ag] [180-192], ZnO/Ag/ZnO [193-196], ZnS/Ag/ZnS [197], ZnO/Ag/MoOx [88], ZnO/Ag/Ag [198], TiO₂/ZnO/Ag [199] y Fe₃O₄/ZnO/AgCl [200] y otros metales/no metales como Ce-ZnO [201, 202], Co-ZnO [203-205], La-ZnO [206], ZnO-Pt [207-209], ZnO/Carbono [210], con el fin de mejorar la separación de cargas y la recombinación de los pares electrones-hueco. Esto demuestra que las propiedades físicas y químicas del material ZnO-TiO₂ serían muy diferentes de las de los materiales individuales, transfiriendo fácilmente los electrones foto-generados desde la banda de conducción de ZnO a la banda de conducción de TiO₂; de la misma manera los huecos foto-generados son transferidos de la banda de valencia del TiO₂ a la banda de valencia del ZnO, dando lugar a una mejora de la separación y vida útil de los pares electrón-hueco [211]. En la literatura, los estudios comparativos de nanopartículas de ZnO-TiO₂ con nanopartículas de ZnO-TiO₂-Ag [191, 212-219] son limitados, a pesar de que las nanopartículas de Ag exhiben un efecto de resonancia plasmónica de superficie en la región visible, lo cual puede mejorar su absorción en esa región del espectro electromagnético [220-224]. De esta manera, se espera que la modificación en superficie de nanopartículas de Ag sobre el TiO₂ pueda aumentar la separación de carga, disminuir la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco y

reducir la banda de energía del dióxido de titanio [220-224]. Además, no se ha reportado la oxidación de contaminantes orgánicos como el rojo Congo bajo luz visible utilizando nanopartículas de ZnO-TiO₂/Ag.

Por lo tanto, el presente trabajo se ocupa de la oxidación del colorante rojo Congo por un material nanohíbrido de ZnO-TiO₂/Ag. Se analiza la influencia de la Ag sobre la oxidación bajo luz visible y se determina la velocidad de reacción para la oxidación del colorante.

Hipótesis

La mezcla de óxidos metálicos de titanio y zinc modificada en superficie con plata producirá un fotocatalizador de alta eficiencia catalítica para la degradación de compuestos aromáticos en la región de luz visible.

Objetivos

4.1 Objetivo general

Degradar contaminantes aromáticos de tipo azo empleando nanotecnología auxiliada con energía solar como método sostenible para el tratamiento de efluentes textiles.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas híbridas de ZnO-TiO₂/Ag como material sostenible para la degradación de contaminantes tóxicos
- Evaluar la fotoactividad de NPs de ZnO-TiO₂/Ag en presencia de luz UV y visible considerando un método sostenible que resulte en la degradación de contaminantes tóxicos en el ambiente
- Evaluar la toxicidad del catalizador (ZnO-TiO₂/Ag) en bacterias como un factor determinante de la sostenibilidad
- Analizar la formación de productos generados durante la degradación de azo compuestos usando el fotocatalizador ZnO-TiO₂/Ag
- Desarrollar un análisis multicriterio para la tecnología propuesta involucrando indicadores físicos, sociales y económicos a través de un proceso de análisis jerárquico.

5.1 Síntesis de los nanocatalizadores

5.1.1 Nanopartículas de TiO₂ mesoporoso

Las nanopartículas de TiO₂ fueron preparadas de acuerdo a la literatura por el método sol-gel [225] (Figura 5.1). En este procedimiento, tetraisopropóxido de titanio (TTIP, 97% Aldrich) (2.5 ml) fue disuelto en propanol (47.5 ml) (Sigma-Aldrich), para luego añadir agua desionizada (450 ml). A la mezcla se le adicionó ácido nítrico (HNO₃, 70% Sigma-Aldrich) para ajustar el pH a 2 y la solución se mantuvo en agitación constante durante 12 h, para posteriormente secar a 75°C durante la noche para evaporar el solvente, luego la muestra fue calcinada a 450°C por 2 h. Las nanopartículas de TiO₂ obtenidas fueron caracterizadas por Rayos-X, TEM, DLS Y EDS.

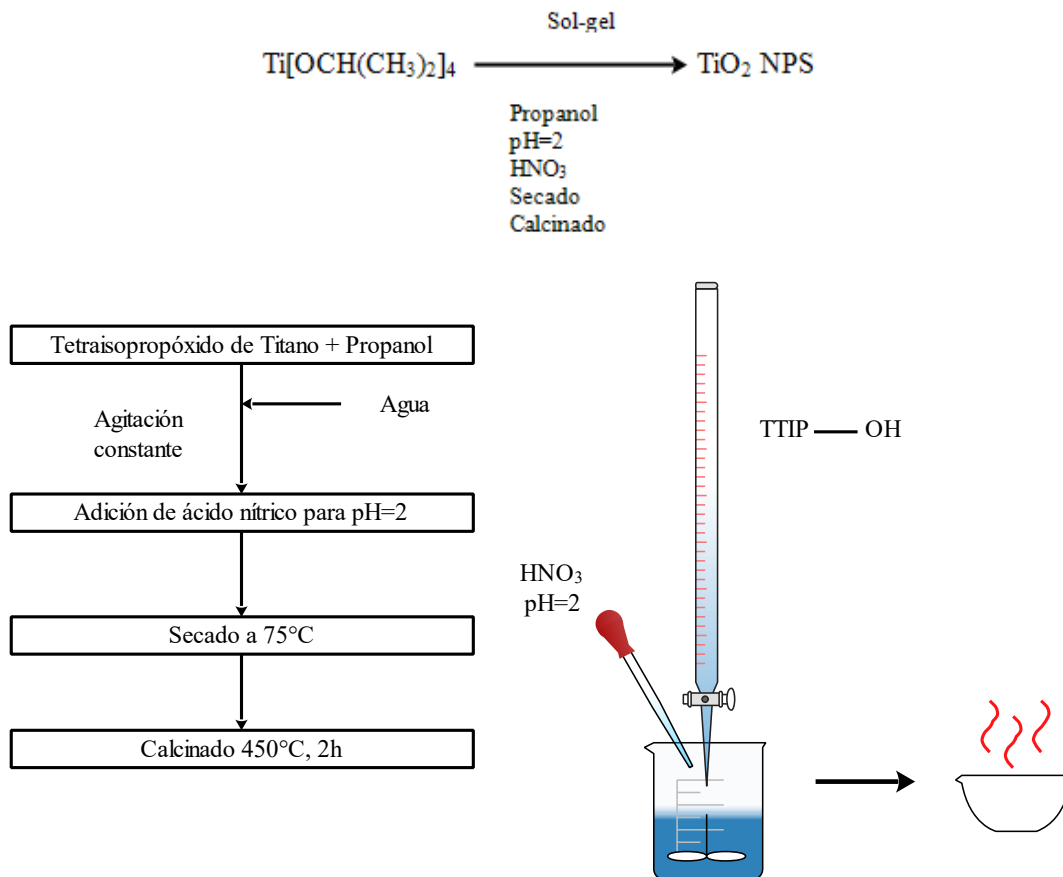


Figura 5.1 Preparación de las nanopartículas de TiO₂ vía sol-gel.

5.1.2 Nanopartículas de ZnO

Las nanopartículas de ZnO se prepararon a través de un proceso hidrotérmal, según método publicado previamente [226] (Figura 5.2). En este procedimiento, acetato de zinc dihidratado $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3 mmol) (grado reactivo, Sigma-Aldrich) fue añadido a una mezcla de etanol y etilenglicol (anhidro 99.8%, Sigma-Aldrich), con una relación de volumen de 2:1. La mezcla resultante fue agitada por 20 min para formar una solución homogénea y finalmente transferida a una autoclave de acero inoxidable, para ser calentada a una temperatura de 150°C por 8 h. El producto fue recuperado, enfriado y lavado tres veces con etanol, luego fue secado en horno a 80°C por 12 h.

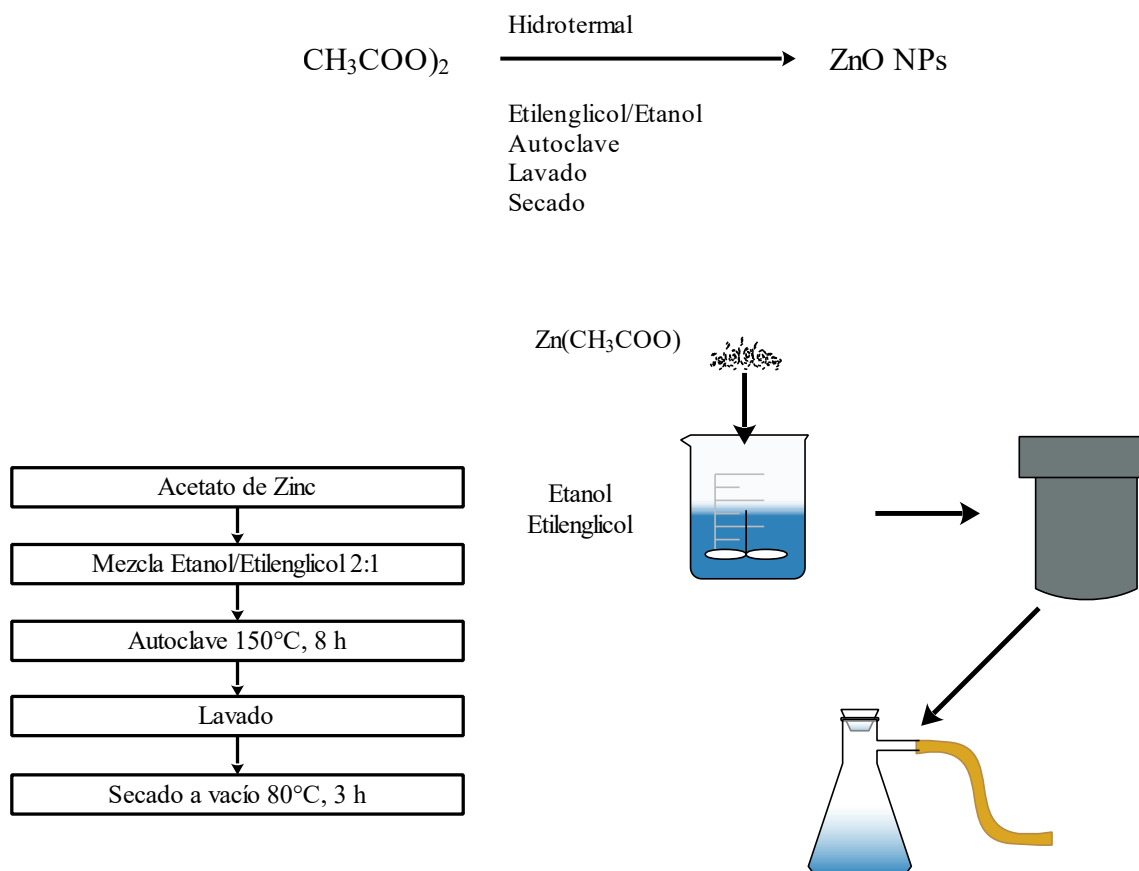


Figura 5.2 Preparación de nanopartículas de ZnO por método hidrotérmal.

5.1.3 Nanopartículas híbridas ZnO-TiO₂

La síntesis del material híbrido se llevó a cabo de acuerdo con un método reportado en la literatura [227] (Figura 5.3). En este proceso, el tetraisopropóxido de titanio (2.5 g) se añadió por goteo a una mezcla 1:1 molar de ácido acético ($\geq 99.7\%$ Sigma-Aldrich) y

etanol. Luego, se adicionaron las nanopartículas de ZnO sintetizadas previamente (0.5 g) con ácido sulfúrico (0.15 g) (95-98% Sigma-Aldrich) y la mezcla se mantuvo en agitación por 20 horas. La suspensión resultante se sometió a un baño ultrasónico para luego centrifugarse y lavarse con etanol. Finalmente, el precipitado se secó durante la noche a 100°C y después se calcinó por 3 h a 500°C.

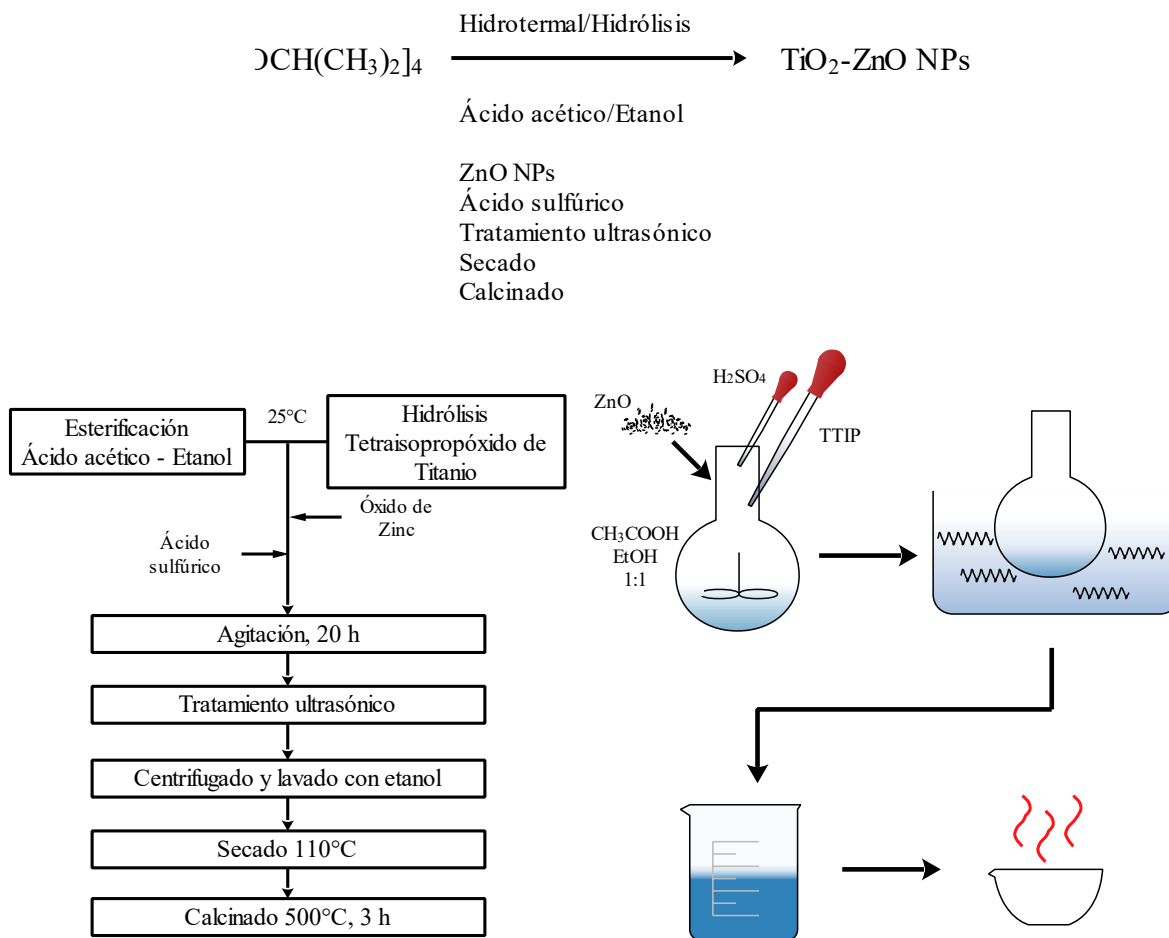


Figura 5.3 Preparación de las nanopartículas híbridas ZnO-TiO₂.

5.1.4 Modificación de superficie con nanopartículas de Ag

El depósito de nanopartículas de plata se llevó a cabo con la finalidad de incrementar la actividad fotocatalítica del material híbrido ZnO-TiO₂ gracias al efecto de plasmón expresado por este metal noble. La incorporación de plata se realizó al 2% en peso, utilizando nitrato de plata (AgNO₃ ≥99% Sigma-Aldrich). En una solución conteniendo el

material híbrido con el nitrato de plata, se adicionó borohidruro de sodio (NaBH_4 , 98% Aldrich) con una relación 1:1.5 de Ag/NaBH_4 con un ligero exceso estequiométrico para asegurar la reacción; el cambio de color en el primer minuto reveló la formación de partículas coloidales. La mezcla fue sonicada por 30 minutos y el precipitado se recuperó para secarse a 80°C durante la noche.

5.2 Caracterización de los catalizadores

5.2.1 Dispersión dinámica de luz

Los materiales preparados se analizaron mediante dispersión dinámica de luz (DLS) para conocer la distribución de tamaño de las nanopartículas y verificar que el material sintetizado tenga un tamaño uniforme. El instrumento utilizado fue un Zetasizer nano ZS90 Malvern (Figura 5.4), gracias a las facilidades otorgadas por el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM. Las muestras de los catalizadores se prepararon suspendiéndolos en una solución con etanol homogenizada con un baño ultrasónico.



Figura 5.4 Analizador de tamaño de partícula (DLS).

5.2.2 Microscopía electrónica de transmisión

Con la finalidad de conocer la morfología y el tamaño de las nanopartículas, se analizaron los catalizadores por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un

equipo JEOL JEM-1230 de 100 kV (Figura 5.5). Una pequeña cantidad de las muestras fue depositada en rejillas de cobre, recubiertas con carbón para obtener las imágenes. Con los datos de TEM se realizó una espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) con un instrumento Oxford INCA X-Sight 7558 para identificar los elementos que se encuentran en los materiales.



Figura 5.5 Microscopio de transmisión electrónica (TEM).

5.2.3 Difracción de rayos X

Las fases cristalinas de las nanopartículas de TiO_2 , ZnO y el catalizador híbrido $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ se analizaron por medio de difracción de rayos X (XRD), usado un instrumento Bruker D8 Advance Davinci (Figura 5.6) y haciendo un escaneo en 2θ de 5 a 75° , con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm). Además, con los datos de los difractogramas de rayos X se calculó el tamaño de grano teórico de los catalizadores preparados mediante el método de Scherrer-Debye.



Figura 5.6 Difractómetro de rayos X (XRD).

5.2.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

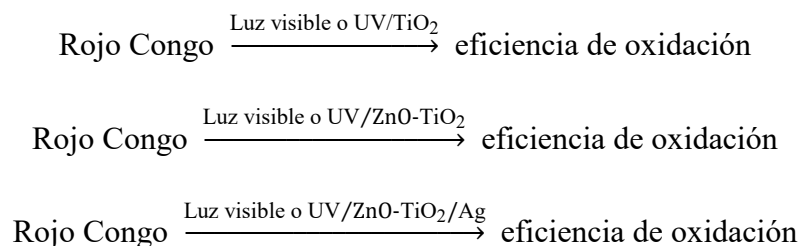
Para identificar la composición elemental y las especies químicas presentes en la superficie de los catalizadores se les realizó un análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), empleando un equipo K-alpha Thermo Fisher Scientific (Figura 5.7), con un monocromador Al K α (1486.6 eV).



Figura 5.7 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS).

5.3 Foto-oxidación del rojo Congo empleando diferentes nanomateriales

El tinte rojo Congo fue utilizado para probar la eficiencia fotocatalítica de los materiales. Para esto, se determinó la cinética para la foto oxidación del azo colorante bajo diferentes condiciones, como se muestra a continuación:



La oxidación del rojo Congo fue estudiada en la presencia de TiO₂, ZnO-TiO₂ y ZnO-TiO₂/Ag (0.5 y 1.0 mg/L) bajo luz UV y luz visible. En cada experimento, a la solución de rojo Congo disuelto en agua destilada (50 ml) a una concentración de 50 ppm se le adicionó el catalizador, luego la suspensión fue agitada por 30 minutos. Posteriormente, la suspensión fue expuesta a luz visible y luz UV durante 70 minutos, utilizando un reactor con una lámpara de halógeno (350-700 nm) de 150 W (C-type R7s) y una lámpara de mercurio de 120 W (Ace Glass), respectivamente. La concentración del rojo Congo durante la degradación fue determinada midiendo la intensidad de absorbancia a 495 nm con un espectrofotómetro (Perkin Elmer, Lambda 25) y la eficiencia de oxidación se calculó de acuerdo a la Ecuación 5.1.

$$C_{\%} = 100 - \frac{C_t * 100}{C_0} \quad (5.1)$$

C_t = concentración de rojo Congo; C_0 = concentración inicial de rojo Congo

5.3.1 Análisis de sub-productos

Se llevó a cabo un análisis de cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS) para conocer los productos formados durante y después de la oxidación de rojo Congo, mediante un equipo Jeol GCMate II (Figura 5.8). La muestra analizada corresponde a la degradación efectuada con el fotocatalizador híbrido ZnO-TiO₂/Ag.



Figura 5.8 Espectrómetro de masas con cromatógrafo de gases acoplado (GC-MS).

5.3.2 Estudios de toxicidad

Con el fin de conocer la toxicidad de los nano-materiales se estudiaron los efectos antibacteriales utilizando un medio Muller Hinton modificado con la adición de catalizador a 4×10^3 $\mu\text{g/ml}$. A este medio le fueron inoculadas cuatro bacterias: *Salmonella typhi*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* y su cinética de crecimiento fue registrada durante 36 h.

5.4 Análisis multicriterio

Como método para evaluar la sostenibilidad de la tecnología propuesta para la degradación de contaminantes aromáticos provenientes de la industria textil, se elaboró un análisis multicriterio del material desarrollado en comparación con otras alternativas que tienen la misma finalidad. En el análisis se evalúan 11 criterios categorizados en cuatro grupos: 1) Propiedades físico-químicas del material, 2) Economía, 3) Ecotoxicología y 4) Sociedad, para establecer una aproximación del nivel de sostenibilidad que representa la tecnología propuesta de nanomateriales irradiados con luz solar. En la Tabla 5.1 se muestra un listado de los criterios que enseguida se definen para evaluar el nivel de sostenibilidad que representa la tecnología propuesta en el presente trabajo, considerando las perspectivas socioeconómicas, y se hace una comparación con otros tipos de tratamientos que actualmente se llevan a cabo para la degradación de colorantes azo.

Tabla 5.1 Criterios elegidos para valorar la sostenibilidad de la tecnología propuesta.

Criterios Físico-químicos	
FQ1	Área superficial
FQ2	Eficiencia en la remoción del contaminante
FQ3	Generación de lodos
FQ4	Vida útil del material
Criterios Económicos	
EC1	Reactivos empleados
EC2	Costo de la energía utilizada para la elaboración del material
EC3	Emisiones de GEI
Criterios de Ecotoxicología	
ET1	Destino ambiental

ET2	Efectos tóxicos en bacterias
ET3	Efectos tóxicos en vertebrados
Criterios Sociales	
SO1	Impacto de la industria textil

5.4.1 Criterios físico-químicos

FQ1. Área superficial. Se ha demostrado que los materiales en su escala macroscópica cuentan con propiedades particulares que se modifican cuando pasan a la escala nanométrica y aumentan su área superficial. Generalmente, los catalizadores con altas áreas superficiales tienen un desempeño químico elevado [73]. Además, lo anterior también supone la necesidad de menores cantidades de material para llevar a cabo la fotocatalisis.

FQ2. Eficiencia en la remoción del contaminante. Para la valoración de este criterio se consideró la velocidad de reacción para la degradación del contaminante debido a la actividad fotocatalítica de los materiales con diferentes tipos de radiación.

FQ3. Generación de lodos. Las tecnologías de tratamiento para contaminantes en el agua producen en muchas ocasiones lodos que posteriormente requerirán también de un manejo adecuado para su disposición final. Sin embargo, existen procesos que involucran materiales que pueden ser regenerados o reactivados, minimizando la cantidad de lodos que se pueda producir.

FQ4. Vida útil del material. Es de suma relevancia conocer la capacidad de regeneración y/o el tiempo de vida útil de los materiales usados en las tecnologías de tratamiento, pues también son indicadores de viabilidad económica.

5.4.2 Criterios económicos

EC1. Reactivos empleados. Para este indicador económico se consideraron los precios de los reactivos necesarios para la elaboración de los nanocatalizadores y los costos estimados de otras tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas.

- EC2. Costo de la energía necesaria para la elaboración del material. La síntesis de los materiales genera un consumo de energía eléctrica, por lo que en este punto se calculó el costo de esa energía considerando la cantidad de kiloWatts-hora (kWh) consumidos y su precio.
- EC3. Emisiones de GEI. Los métodos de síntesis para los materiales tienen requerimientos de instrumentos de laboratorio particulares, con tiempos de reacción específicos, lo cual da como resultado un consumo total de energía eléctrica que se traduce en emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera.

5.4.3 Criterios de ecotoxicología

- ET1. Destino ambiental. En este criterio se consideró el valor del medio natural que está siendo afectado por la contaminación con base en los estudios publicados a la fecha enfocados en afectaciones a los ecosistemas y a la salud.
- ET2. Efectos tóxicos en bacterias. Se analizaron las propiedades antibacteriales de los nanomateriales que se proponen en el presente trabajo, pues es importante conocer el nivel de toxicidad que pueden representar si fuesen liberados al ambiente.
- ET3. Efectos tóxicos en vertebrados. Se evaluó de manera teórica la toxicidad del colorante rojo Congo (concentración letal 50 y valores crónicos) en especies de vertebrados acuáticos con la información que proporciona el método predictivo de relaciones con la actividad de las estructuras ecológicas ECOSAR®. Este método consiste en un programa computarizado publicado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos [228]. Además, se consultó la literatura sobre los efectos tóxicos en vertebrados de nanopartículas de TiO₂ y ZnO.

5.4.4 Criterios sociales

- SO1. Impacto de la industria textil. Este criterio considera las afectaciones socioeconómicas de la contaminación de los ríos en México generada por la industria textil. Se estableció este criterio para destacar la importancia de aplicar tecnologías para la remoción de colorantes textiles en cuerpos de agua y abatir los problemas sociales que esto ocasiona.

Resultados y Discusión

6.1 Propiedades físicas y químicas de los catalizadores

6.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

Se analizó el patrón de difracción de rayos X de las muestras preparadas. Los patrones de difracción típicos correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 fueron observados en $2\theta = 24.5$ [101], 36.9 [004], 48.8 [200], 53.2 [105], 55.1 [211], 62.6 [204] y 68.5 [116] (JCPDS 84-1286). Para el ZnO , la presencia de la fase wurtzita fue confirmada por las señales en $2\theta = 32.5$ [100], 34.3 [002], 36.1 [101], 47.6 [102], 57.0 [110], 63.5 [103], 66.1 [200], 68.9 [112] y 69.0 [201], de acuerdo con JCPDS 36-1451. Para el material ZnO-TiO_2 hubo una mezcla de ambos materiales, pues los patrones XRD de los dos materiales están presentes en una forma mixta (Figura 6.1b y 6.1c), confirmando la unión efectiva de las nanopartículas de TiO_2 con las de ZnO . Para las nanopartículas de $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$ hubo un ligero corrimiento a ángulos mayores para las señales correspondientes a la anatasa, confirmando pequeñas partículas de Ag integradas a la matriz de TiO_2 [229].

Figura 6.1 Difractogramas para los catalizadores en 2θ : a) TiO_2 , b) ZnO , c) ZnO-TiO_2 , y d) $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$.

Basándose en los patrones de XRD, se calculó el tamaño medio del grano para todos los catalizadores usando la ecuación de Debye Scherrer (Tabla 6.1), tal y como se ha reportado en otros estudios. Se encontró que el TiO₂ tenía 44.5 nm de diámetro, mientras que el tamaño teórico de grano del ZnO fue de 73.94 nm. En el caso de materiales híbridos, se encontraron tamaños teóricos de grano de 16.90 nm y 17.12 nm para ZnO-TiO₂ y ZnO-TiO₂/Ag respectivamente.

Tabla 6.1 Tamaños de grano calculados para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Tamaño de grano (nm)
TiO ₂	44.51
ZnO	73.94
ZnO-TiO ₂	16.90
ZnO-TiO ₂ /Ag	17.12

6.1.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los resultados del espectro confirman la presencia de los elementos Zn, Ti, Ag, O y C, provenientes de los compuestos ZnO, TiO₂ y Ag (Figura 6.2). El pico de carbono a 287.08 eV corresponde al carbón residual que se presenta por los grupos de acetato e isopropóxido utilizados como precursores del ZnO y TiO₂ respectivamente, y también por la posible contaminación común de la cámara; esto es consistente con reportes publicados previamente [230].

a)

b)

c)

d)

e)

Figura 6.2 Composición elemental del catalizador híbrido ZnO-TiO₂/Ag a partir de espectroscopía de XPS: a) rango completo del espectro, b) emisión del oxígeno O1s, c) emisión del titanio Ti2p, d) emisión del zinc Zn2p, y e) emisión de la plata Ag3d.

La existencia del compuesto TiO_2 se confirma en las nanopartículas de $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$, pues se observaron los picos en 464.5 y 459 eV, los cuales corresponden a $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Ti^{4+} , respectivamente. Debido a la diferencia de energía observada equivalente a 5.5 eV entre los picos del $\text{Ti } 2p_{1/2}$ and $\text{Ti } 2p_{3/2}$, se confirma la presencia de Ti^{4+} , indicando la formación de TiO_2 con el pico a 530.10 eV, el cual corresponde al oxígeno unido al TiO_2 . La aparición de los dos picos característicos para $\text{Zn } 2p_{3/2}$ a 1022.08 eV y $\text{Zn } 2p_{1/2}$ a 1044.08 eV certifica que el Zn está presente en un estado de oxidación +2, debido a que la diferencia de la energía de unión entre esos dos picos es de alrededor de 22.0 eV, originada por la división de la órbita de giro del ion Zn^{2+} ; esto concuerda con lo previamente reportado [231-235]. En el espectro de alta resolución para Ag , se observaron picos asimétricos con energía de unión inferior (368 eV y 374 eV), correspondientes a $\text{Ag } 3d_{1/2}$ y $\text{Ag } 3d_{3/2}$, confirmando que la Ag se presenta como plata metálica depositada en la superficie de TiO_2 a través de su reducción por NaBH_4 [236-240]. La asignación de nanopartículas de plata metálica (368 eV y 374 eV), lo cual coincide con estudios reportados [241]. La electronegatividad mayor de las nanopartículas de Ag (2.4), cuando se compara con Zn (1.7), facilita el depósito de Ag sobre TiO_2 a través de una transferencia de carga desde ZnO a las nanopartículas de Ag .

6.1.3 Dispersión dinámica de luz (DLS)

Los histogramas de distribución de tamaño muestran que todos los materiales se encuentran en tamaños por debajo de 250 nm (Figura 6.3). Los comportamientos afinados sugieren una estrecha distribución del tamaño del material. El TiO_2 se encontró en tamaños entre 45 y 55 nm de diámetro; en el caso del ZnO preparado por método hidrotermal, los tamaños se encontraron a 235 nm (72%) con variaciones que iban desde 189 (20%) a 315 nm (8.0%). La formación del material híbrido ZnO-TiO_2 reveló la presencia de partículas alrededor de 190 nm, con una amplia distribución de tamaños desde 122 hasta 295 nm, lo cual demuestra que la síntesis del catalizador híbrido reduce la aglomeración de las partículas. Este aumento en la heterogeneidad de las muestras se explica debido a la formación de una capa de TiO_2 irregular sobre la superficie de núcleos de ZnO previamente formados. En el caso de los catalizadores modificados en superficie con Ag , es posible observar pequeñas partículas dispersas que podrían ser identificadas como nanopartículas de Ag que crecieron a partir de la superficie híbrida.

Figura 6.3 Distribución de tamaño para los diferentes nano-catalizadores: a) TiO_2 ; b) ZnO ; c) híbrido ZnO-TiO_2 , y d) híbrido ZnO-TiO_2 modificado en superficie con Ag.

6.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Las imágenes TEM (Figura 6.4) muestran la morfología de las nanopartículas. El TiO_2 (Figura 6.4a) se presenta en pequeñas partículas, con tamaños de aproximadamente 20 nm en aglomerados, y las nanopartículas de ZnO muestran una forma redonda con un tamaño entre 8 y 30 nm, las partículas son mayormente irregulares (Figura 6.4b). Sin embargo, para el híbrido ZnO-TiO_2 (Figura 6.4c) donde la mezcla de TiO_2 con ZnO reduce la aglomeración, resultaron partículas de un tamaño aproximado de 14 nm. Para el $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$ (Figura 6.4d), la presencia de nanopartículas de Ag se confirmó al observar la presencia de partículas densas distribuidas en la matriz de TiO_2 .

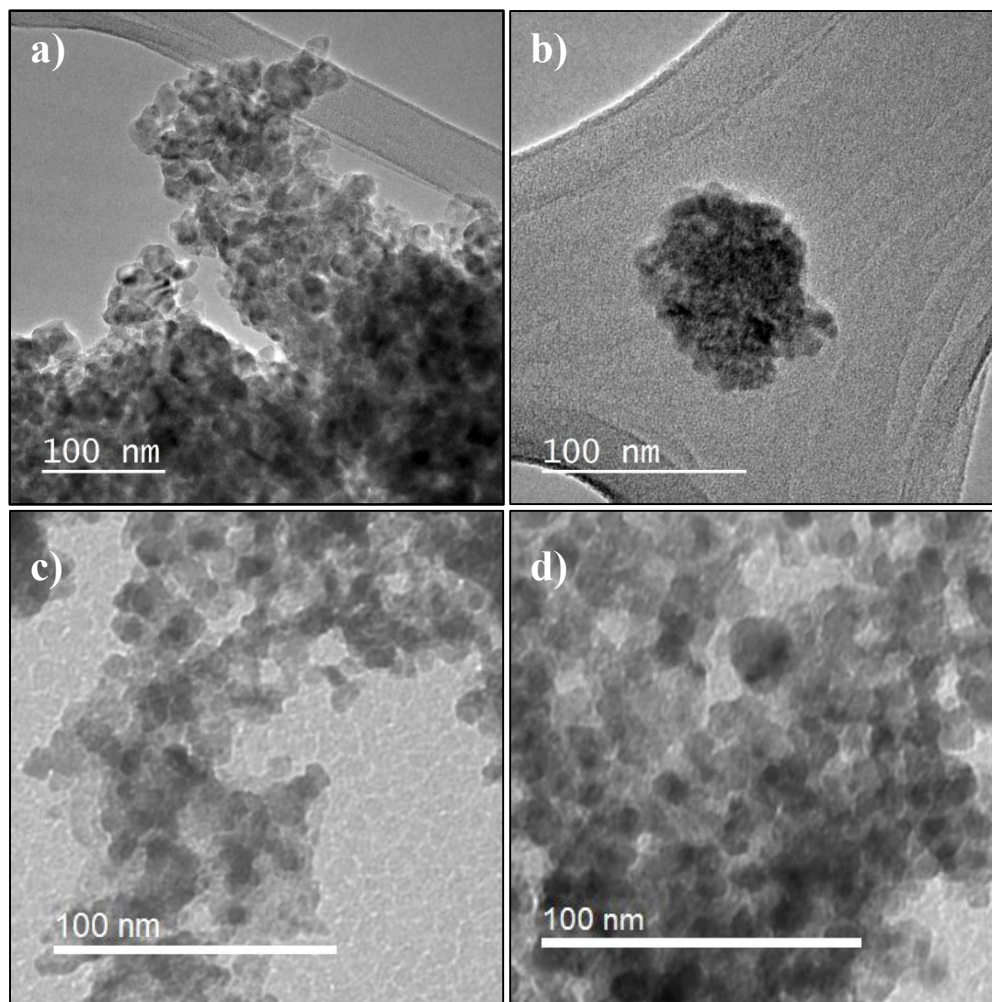


Figura 6.4 Microscopías de transmisión electrónica de los catalizadores sintetizados: a) TiO_2 anatasa, b) ZnO wurtzita, c) híbrido ZnO-TiO_2 , y d) $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$.

En el análisis EDS, la composición promedio de cada muestra fue determinada usando 15 puntos diferentes sobre la rejilla de cobre del TEM (Tabla 6.2), en el que se comprueba que para el material híbrido ZnO-TiO_2 y el híbrido modificado en superficie $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$ la mayor composición elemental corresponde al ZnO , el cual está en el núcleo y, en el último caso, una menor cantidad de Ag debido a que ésta sólo se encuentra depositada en la superficie del TiO_2 como nanopartículas. No obstante, la cantidad de plata encontrada en este análisis es mayor al porcentaje considerado en su diseño, lo cual indica que no se logró una dispersión eficiente de las nanopartículas metálicas sobre la superficie del nanomaterial híbrido.

Tabla 6.2 Composición elemental de los catalizadores por EDS.

Catalizador	Peso elemental (%)			
	Ti	Zn	O	Ag
TiO ₂	82.51	-	17.49	-
ZnO	-	96.54	3.46	-
ZnO-TiO ₂	30.51	50.45	19.04	-
ZnO-TiO ₂ /Ag	21.25	57.25	13.01	8.49

6.1.5 Absorción de luz UV-Vis

Se evaluó la absorción lumínica de los materiales nano (ZnO, TiO₂, ZnO-TiO₂ y ZnO-TiO₂/Ag) para comprender el aumento de la actividad fotocatalítica para ZnO-TiO₂ debido a las hetero-uniones creadas por acoplamiento de dos catalizadores (TiO₂ y ZnO) (Figura 6.5a). En los espectros de reflectancia difusa, tanto las nanopartículas de ZnO, como las de TiO₂ muestran su señal típica en la región UV, definiendo que son adecuados sólo para materiales que colectan radiación UV (por debajo de 400 nm). Sin embargo, se observó una señal débil alrededor de 420 nm para el TiO₂ acoplado con ZnO, esto implica que la interfaz ZnO/TiO₂ probablemente disminuye la energía de excitación debido a la formación de una hetero-unión, misma que mejora la transferencia de electrones de los estados basales a los excitados [242]. En el caso del catalizador modificado en superficie con nanopartículas de plata (ZnO-TiO₂/Ag), se observó claramente una nueva banda en la región visible, misma que se extiende hasta 570 nm con un máximo de alrededor de 480 nm. Este comportamiento se ha encontrado típicamente en los semiconductores modificados en superficie con nanopartículas del metal noble, debido al efecto de resonancia de plasmón superficial, el cual produce una disminución de la brecha de banda efectiva del material [243]. Para conocer el valor teórico de la *band gap* para cada uno de los materiales, se aplicó la función de Kubelka-Munk a los espectros de reflectancia difusa obtenidos previamente y se obtuvo el gráfico de Tauc (Figura 6.5b). A partir de este estudio, se observó que el valor más amplio de *band gap* fue para el material ZnO (3.26 eV), mientras que el TiO₂ mostró un *band gap* indirecta de alrededor de 3.17 eV. Ambos valores están en buena concordancia con los valores previamente informados [244], mientras que el material híbrido mostró un valor intermedio para la banda de energía prohibida a 3.19 eV, que confirma la efectiva heteroestructura de ZnO-TiO₂. En el caso del

híbrido ZnO-TiO₂/Ag hubo una disminución importante en el valor de *band gap* hasta 2.86 eV. Esta energía es lo suficientemente pequeña como para hacer que estos catalizadores estén activos bajo irradiación con luz visible (~440 nm).

a)

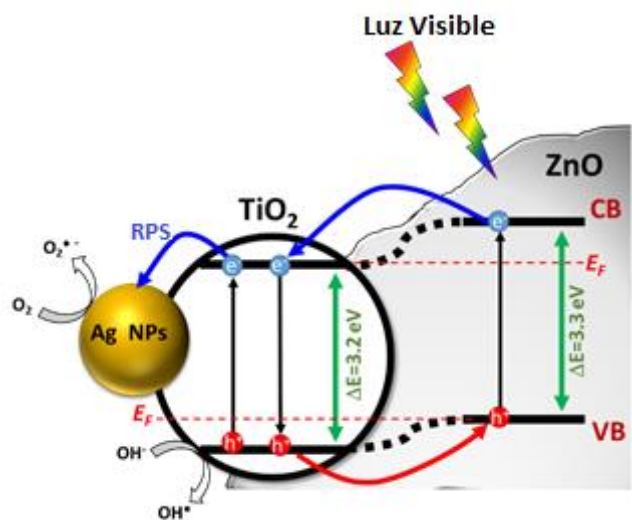
b)

Figura 6.5 Foto-actividad de los catalizadores estudiados en la región UV-Visible: a) absorción en estado sólido, b) determinación indirecta del *band gap* por el método de Tauc.

6.1.6 Activación de los foto-catalizadores

Las hetero-uniones formadas entre ZnO-TiO₂ son factores clave para la actividad de recolección de luz visible, ya que ambos semiconductores se encuentran cerca de su energía de banda (V vs. NHE), el potencial de la banda de valencia (Vb) del TiO₂ (-0.29 eV) está por debajo del ZnO (-0.31 eV), lo que permite la formación de una corriente que podría transportar electrones excitados de la Vb_{ZnO} a la Cb_{TiO₂} [245]. El nivel de Fermi o la región de aceptación de electrones del TiO₂ permite la transferencia efectiva de electrones a través de la interfaz de materiales y, de la misma manera, la energía más baja (2.91 eV) de la banda de valencia (Vb) Vb_{TiO₂} produce una transferencia de huecos a la Vb_{ZnO} (2.88 eV). El acoplamiento de estos dos foto-catalizadores crea una hetero-unión n-p, donde el ZnO actuará como semiconductor tipo n, ya que es capaz de inyectar e⁻ al TiO₂, mientras que el material p, TiO₂, inyecta h⁺ en la Vb_{TiO₂} a ZnO [211]. Estos dos fenómenos se producen al mismo tiempo dentro del material híbrido y, por tanto, la tasa de recombinación disminuye proporcionando una colecta mejorada de luz visible, resultando en una mayor foto-actividad [246]. Además, las nanopartículas de Ag metálica añadidas a la superficie del ZnO-TiO₂ también podrían promover la eficiencia de la colecta de luz de baja energía

debido a que éstas tienen una gran barrera de Schottky, misma que podría actuar como aceptor de electrones. Así, los electrones tomados del ZnO, pasan a través de la anatasa para ser finalmente tomados por las nanopartículas metálicas de Ag, donde el O₂ puede ser reducido a O₂^{•-}; la prolongación del tiempo de vida del par de excitones permite entonces la interacción efectiva de las moléculas de agua con las Vb de los catalizadores para formar radicales OH[•] (Esquema 6.1). La unión de estos tres materiales permite la formación de un proceso en cascada que transporta electrones foto-generados del ZnO a las nanopartículas metálicas de Ag, en donde el exceso de electrones puede ser mantenido debido a la naturaleza electrofílica de las nanopartículas del metal de transición [87]. Dado que la formación de radicales [•]OH implica un solo paso, desde la formación de excitones hasta la división de la molécula de H₂O, el último proceso de oxidación es principalmente regido por el radical hidroxilo. A través de esta modificación del catalizador, se logró la utilización de luz visible $\lambda > 370$ nm para activar el fotocatalizador estudiado [243, 247-250].



Esquema 6.1 Descripción del par e^-/h^+ y la formación de radical [•]OH en una nanopartícula de Ag depositada de una nanopartícula de ZnO vía "trampa de electrones" (Elaboración propia).

6.1.7 Cinética de foto-oxidación de la degradación de rojo Congo

La cinética de foto-oxidación del colorante rojo Congo (50 mg/L) se estudió en presencia de los catalizadores TiO₂, ZnO-TiO₂ y ZnO-TiO₂/Ag, bajo luz UV y luz visible. La concentración del colorante en función del tiempo se midió a través de la absorbancia a 495 nm por espectrofotometría UV-Visible. Se observó que la concentración del colorante

cambiaba con respecto al tiempo y que los datos experimentales obtenidos mostraban un comportamiento exponencial decreciente. Por lo tanto, se calcularon los logaritmos naturales de los datos para convertir el gráfico en uno que obedeciera un comportamiento lineal, lo cual permitió conocer la velocidad de reacción a través de un método gráfico (Figura 6.6) mediante la determinación de la pendiente del gráfico dado por la relación establecida en la Ecuación 6.1:

$$-kt = \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (6.1)$$

La pendiente del gráfico indica que la constante de velocidad de reacción es de pseudo primer orden, debido a que sólo se evaluó el cambio en la concentración del colorante, considerando que la concentración de las especies reactivas de oxígeno permanece constante por su continua formación en el proceso de fotocatalisis.

Se observó que bajo luz UV, existe una degradación considerable del colorante para todos los casos TiO_2 , ZnO-TiO_2 y $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$ (UV-A 3.6 eV y UV-B 4.36 eV) [251], ya que la fuente de energía UV es suficiente para la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción para todos los catalizadores. Sin embargo, bajo luz visible, el TiO_2 sencillo no mostró ninguna degradación significativa de la molécula de colorante, lo cual significa que la energía luminosa visible no es suficiente para la excitación del electrón para llevar a cabo la oxidación del colorante rojo Congo.

Por otra parte, con la variación de la concentración de catalizadores (Figura 6.6 Figura 6.7) se observó que el contenido del agente oxidante formado en la interfase H_2O -semiconductor (principalmente OH) está directamente relacionado con la concentración del fotocatalizador [252], cambiando la velocidad de reacción de la oxidación. Por ejemplo, bajo luz UV, la velocidad de degradación para el catalizador TiO_2 (0.5 mg/ml) se encontró a $7.96 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}^{-1}$, la cual incrementó a $8.07 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}^{-1}$ cuando la concentración de catalizador se aumentó a 1.0 mg/ml.

Para el catalizador ZnO-TiO_2 se observó el mismo comportamiento al aumentar su concentración, pues su velocidad de reacción incrementó de $4.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}^{-1}$ a $4.84 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}^{-1}$ bajo luz UV; y bajo luz visible el cambio fue de 3.48 a $3.63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}\cdot\text{s}^{-1}$. En el caso del híbrido modificado en superficie, la velocidad de reacción disminuyó al realizar el

experimento con una mayor cantidad de catalizador, una posible razón se debe a que el catalizador opacó la suspensión, impidiendo que la luz interactuara con todo el material. En todos los casos, la presencia de luz UV produjo mayores tasas de reacción ya que su energía es suficiente para activar ambos catalizadores independientemente.

a)

b)

Figura 6.6 Cinética de primer orden para la degradación de rojo Congo por fotocátalisis (0.5 mg/ml): a) bajo luz UV, b) bajo luz visible.

a)

b)

Figura 6.7 Cinética de primer orden para la degradación de rojo Congo por fotocátalisis (1.0 mg/ml): a) bajo luz UV, b) bajo luz visible.

Para los materiales híbridos, se analizó la fotoeficiencia de la oxidación del rojo Congo bajo luz visible y UV (Figura 6.8), mostrando que la tasa de degradación del rojo Congo bajo luz visible se logró utilizando ZnO-TiO₂/Ag como fotocatalizador y se sugiere que las

nanopartículas metálicas de Ag depositadas sobre la superficie de ZnO-TiO₂ pueden inyectar efectivamente electrones a la banda de conducción para formar estados adicionales, conduciendo a la formación de heterouniones y facilitando la formación de los radicales OH con aumento de la vida media del par de excitación (e⁻/h⁺), como resultado, se observó un incremento en la velocidad de reacción [253].

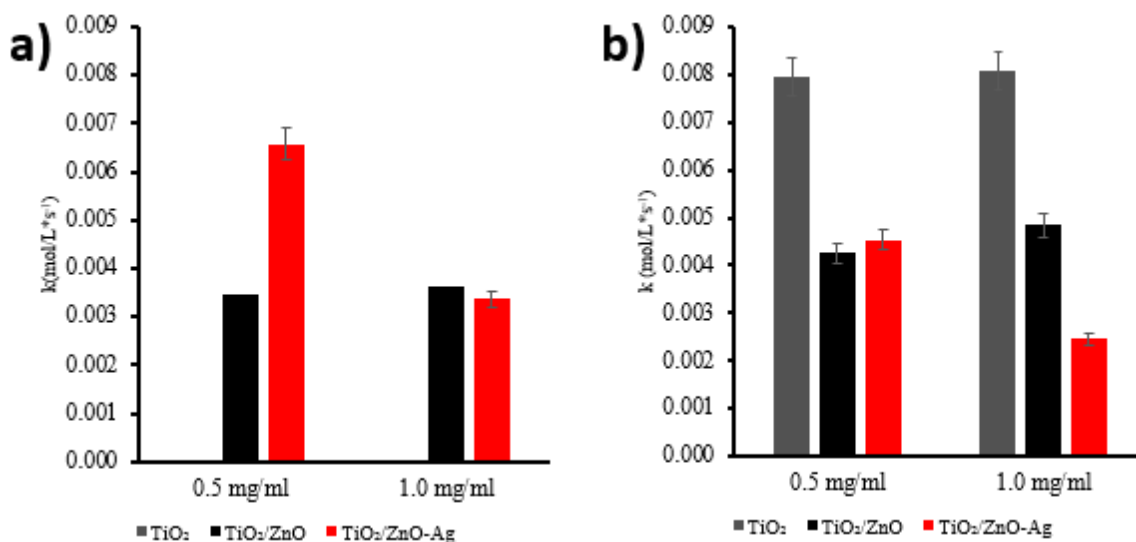


Figura 6.8 Velocidad de degradación de rojo Congo: a) luz visible, b) radiación UV.

6.1.8 Análisis de sub-productos de la degradación

La oxidación de rojo Congo (50 mg/L) en presencia de ZnO-TiO₂/Ag (0.5 mg/ml) bajo irradiación con luz visible fue confirmada por GC-MS (Figura 6.9). Los productos identificados después de 2 h corresponden a: IE-MS (m/z%) 377 [C₁₄H₇N₃O₈S]⁺, 207 [C₁₂H₇N₄]⁺, 18 [CO₂]⁺.

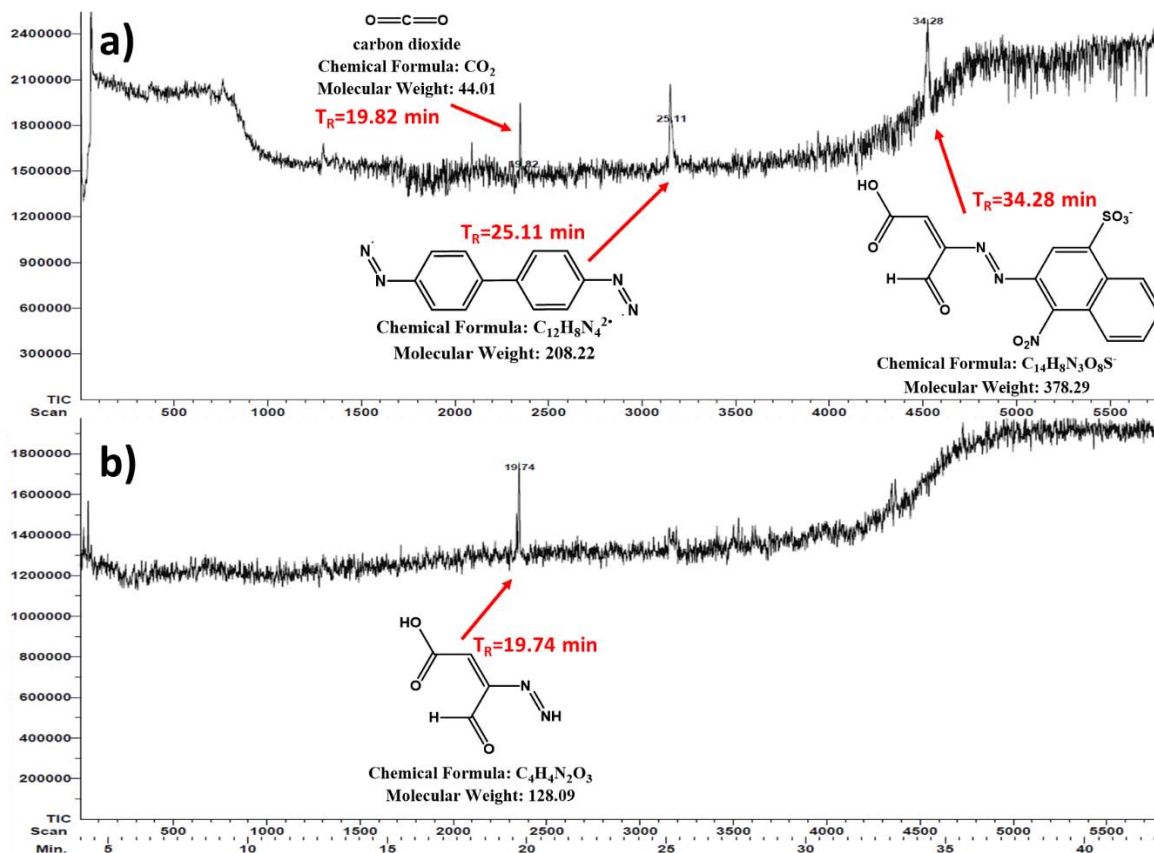
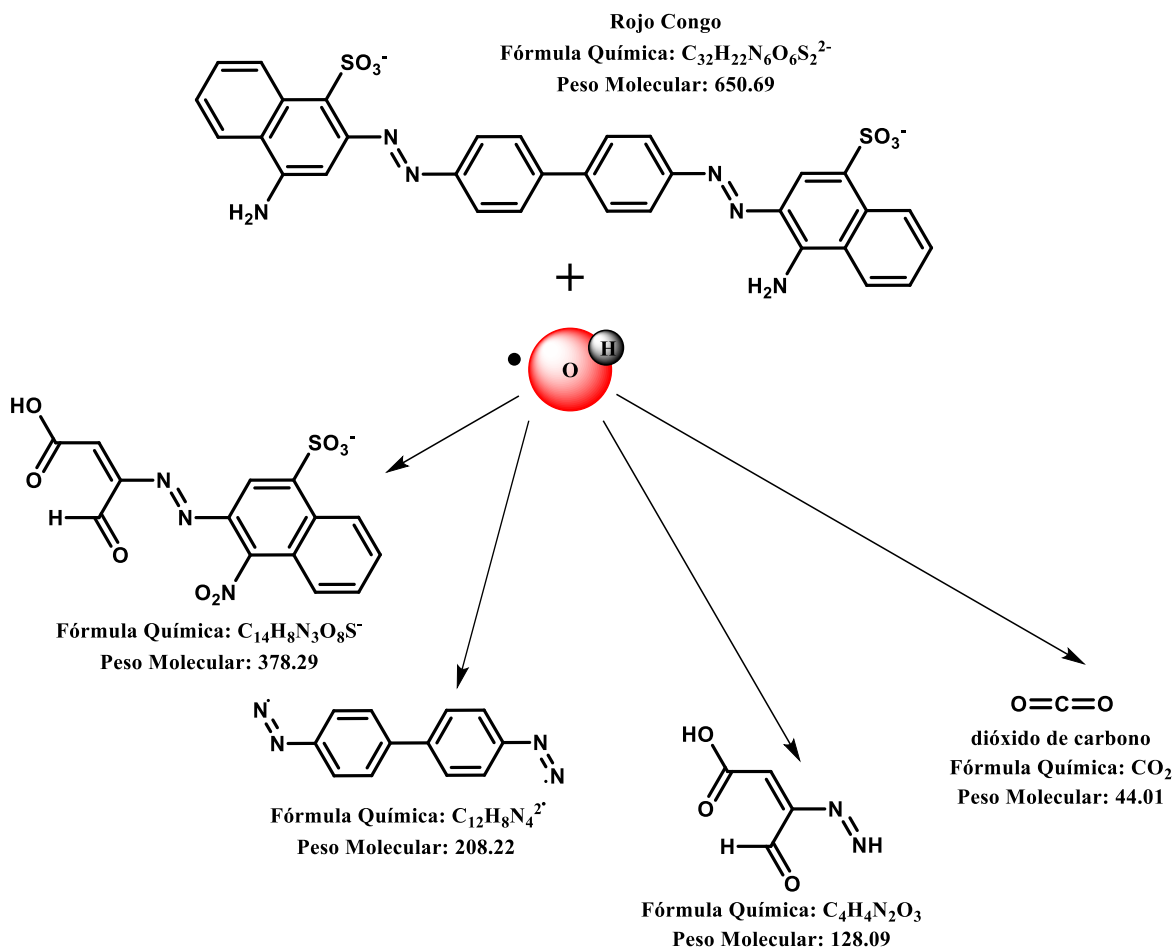


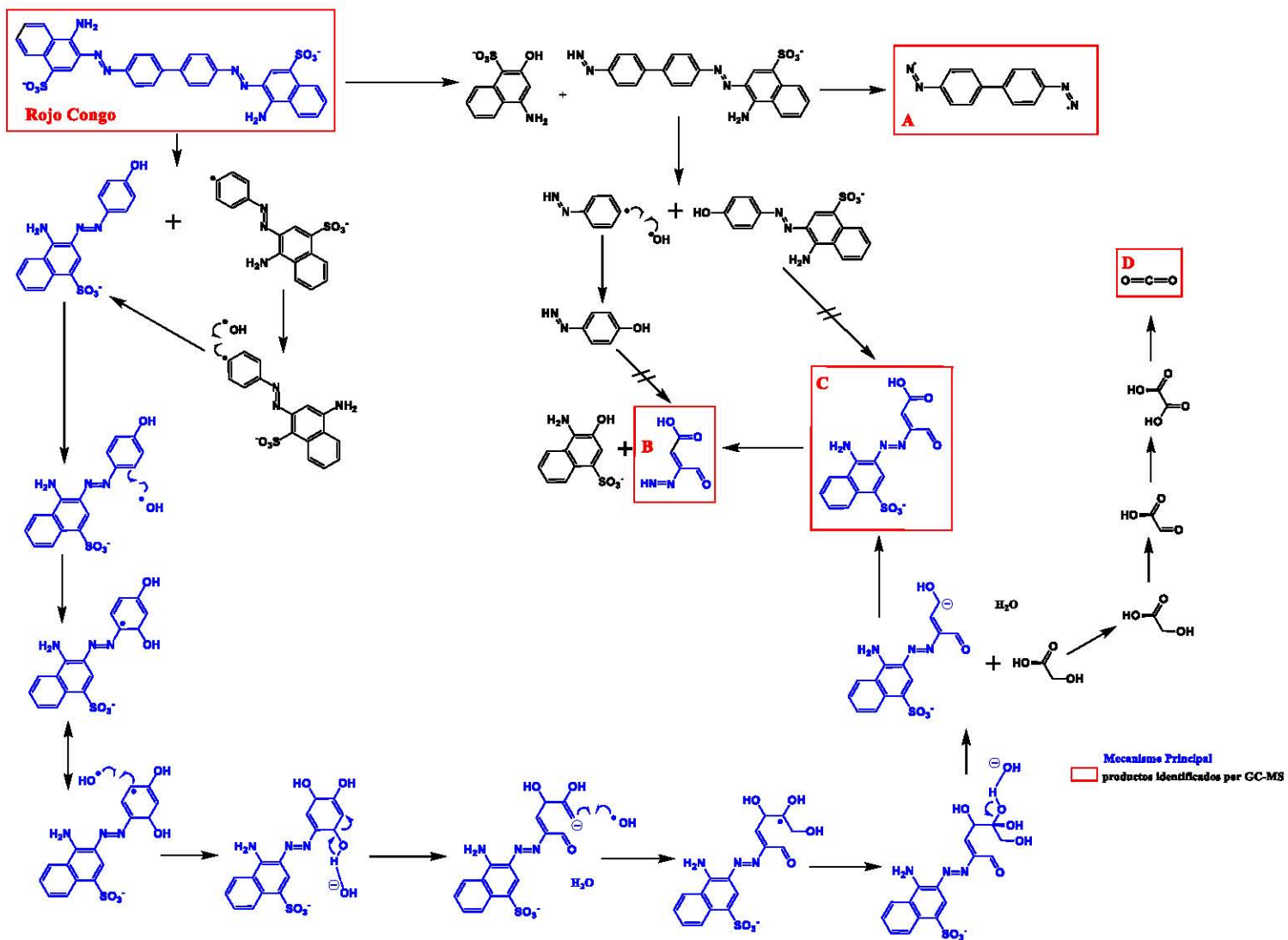
Figura 6.9 Espectro de masas: a) rojo Congo, b) productos de oxidación de rojo Congo después de ser irradiado con luz visible en presencia de nanopartículas de ZnO-TiO₂/Ag.

Después de irradiar la muestra con luz visible durante 12 horas en presencia de ZnO-TiO₂/Ag, los productos formados se analizaron por GC-MS. En el GC, se observó un pico alrededor de los 19 min, correspondiente a (m/z%) 127 [C₄H₃N₂O₃]⁺. Por lo anterior, en el Esquema 6.2 se presenta un posible mecanismo de reacción para la oxidación del rojo Congo con el nano-catalizador ZnO-TiO₂/Ag bajo luz visible gracias a la producción de radicales hidroxilo.



Esquema 6.2 Formación de productos por la oxidación de rojo Congo bajo luz visible en presencia del catalizador ZnO-TiO₂/Ag.

Considerando las cinéticas y los resultados obtenidos en la espectroscopia de masas, se propone en el Esquema 6.3 un mecanismo de reacción para la oxidación del colorante rojo Congo. Durante este mecanismo, los radicales $\cdot OH$ formados por fotocatalisis con los nanocatalizadores reaccionando con la molécula de rojo Congo hasta formar los productos A ($C_{12}H_8N_4^{2+}$), B ($C_4H_4N_2O_3$), C ($C_{14}H_8N_3O_8S^-$) y D (CO_2).



Esquema 6.3 Propuesta del mecanismo de oxidación de rojo Congo por radicales $\cdot\text{OH}$.

6.1.9 Estudios de toxicidad de los catalizadores

Se puede observar que la presencia de las nanopartículas de TiO₂, ZnO, ZnO-TiO₂ y ZnO-TiO₂/Ag tiene un efecto negativo en cada una de las tasas de crecimiento bacteriano. Para todos los casos, los nano-catalizadores mostraron inhibición en el crecimiento de las bacterias, especialmente el TiO₂, cuyos porcentajes de inhibición son de 38.48, 52.31, 48.85 y 24.83 % para *E. coli*, *B. cereus*, *S. aureus* y *S. typhi*, respectivamente. La menor inhibición se encontró en las bacterias *E. coli* y *S. typhi*, que corresponden al grupo gram positivo. Lo anterior concuerda con que las bacterias Gram positivas poseen una pared celular más gruesa que las Gram negativas, lo cual las hace más resistentes. El nano-catalizador híbrido dopado con plata ZnO-TiO₂/Ag no presentó altos niveles de inhibición, posiblemente por el tamaño de las nanopartículas y porque el porcentaje de Ag era muy pequeño.

Figura 6.10 Efecto de inhibición de los nano-catalizadores estudiados para: a) *Escherichia coli*, b) *Bacillus cereus*, c) *Staphylococcus aureus*, y d) *Salmonella typhi*.

6.2 Análisis Multicriterio

Criterios Físico-químicos

El área superficial del nanomaterial otorgó al catalizador una mayor superficie de sitios para la interacción con las especies reactivas en la solución. Lo anterior se tradujo en un mejor desempeño del catalizador para la degradación del contaminante con una cantidad mínima del material.

Las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por varios métodos han reportado áreas superficiales de entre 80 y 225 m^2/g [254-257], mientras que las de ZnO alcanzan áreas superficiales que van desde los 89 hasta los 202 m^2/g [258-260]. Por otro lado, el TiO_2 comercial en polvo tiene un área superficial de 14 m^2/g [261] y el ZnO presenta áreas superficiales entre 15 y 25 m^2/g [262].

La eficiencia en la remoción del contaminante (FQ2), generación de lodos (FQ3) y vida útil de los materiales (FQ4) para diversos métodos para el tratamiento de colorantes textiles, incluyendo la propuesta de este trabajo, se muestran en la Tabla 6.3. En este análisis se observan diferencias entre criterios, debido a las particularidades de cada método, pues no todos logran la degradación del contaminante.

Los métodos físicos para el tratamiento de colorantes no degradan el contaminante, en cambio, hacen una remoción dando como resultado una decoloración de la solución. Otras limitaciones de estos procesos son la generación de lodos, en el caso de coagulantes/floculantes, la reutilización de los materiales adsorbentes y su alto precio [263].

Los principales factores que afectan la degradación mediante métodos biológicos consisten en la cantidad de oxígeno disuelto, la temperatura, el pH, la concentración del colorante, la estructura del contaminante, la concentración de las fuentes de carbono y nitrógeno, y la cantidad de donadores de electrones [264]. Además, la toxicidad de los compuestos azoicos afecta a las colonias de microorganismos, por lo cual en muchos casos se requiere de procesos previos al tratamiento biológico [265]. El costo de estos métodos también se eleva por el tiempo que requieren para tratar o degradar los colorantes, por ejemplo, la

degradación por colonias de Bjerkandera BOL 13 tiene apenas un 87% de decoloración después de 8 días de tratamiento [266].

Los métodos de oxidación, como los procesos de Fenton generan lodos que requieren un posterior tratamiento. Los tratamientos con ozono tienen un tiempo de vida de alrededor de 10 minutos, por lo que se requiere de una constante inyección de ozono que hace que se eleven sus costos. Además, la estabilidad del ozono se ve afectada por el pH, la presencia de sales, y la temperatura [267, 268]. De acuerdo con los resultados de este trabajo, el nanocatalizador híbrido ZnO-TiO₂/Ag presenta una alta eficiencia de degradación del colorante azoico rojo Congo sin generar lodos y con la posibilidad de reutilizarse debido a que su proceso se basa en la fotocatalisis. Para la recuperación y reúso de los catalizadores se podrá requerir de procesos complementarios, por ejemplo la adición de agentes magnéticas [269, 270]

Tabla 6.3 Criterios fisico-químicos de las tecnologías para el tratamiento de colorantes.

Método de tratamiento	Colorante tratado	FQ2	FQ3	FQ4	Referencia
MF-Coagulación. Suelo laterita	Naranja ácido 7	98.43%	21.703 ml/g	Reusable. Después de 8 veces la efectividad disminuye un 60%	[271]
MF-Adsorción. Carbón mesoporoso	Negro reactivo 5	18 mg/g	-	Bajo porcentaje de utilización: 41%	[272]
MO-Fenton	Negro reactivo 5	53%	Lodos	-	[267]
MO-Ozono	Amarillo directo 4	0.2655/min	-	Constante generación de radicales	[268]
MB-Cultivos de hongos Bjerkandera BOL 13	Amarillo brillante Remazol	87%	-	Las colonias mueren después de cierto tiempo por contaminación	[266]
MB-Bacterias. B. cereus y B. megaterium	Rojo 3BN	93.64%	-	-	[273]
MO-Fotocatálisis/energía solar. ZnO-TiO ₂ /Ag	Rojo Congo	4.86*10 ⁻³ mmol L ⁻¹ min ⁻¹	-	El catalizador tiene el potencial de reutilizarse mediante procesos complementarios	

FQ2-Eficiencia en la remoción del contaminante, FQ3-Generación de lodos, FQ4-Vida útil del material, MF-Método Físico, MO-Método de Oxidación, MB-Método Biológico

Criterios Económicos

El costo de los reactivos empleados para la obtención de los nanocatalizadores (EC1) y el costo de la energía eléctrica necesaria para la elaboración de los mismos (EC2) se calculó considerando las cantidades de reactivos utilizados para cada síntesis, así como su costo total por gramo obtenido, teniendo en cuenta los rendimientos. Además, los reactivos se cotizaron de acuerdo con el precio preferencial que se otorga a instituciones educativas, ya que este análisis considera la producción de los nano-catalizadores a escala de laboratorio. En la Tabla 6.4, la columna “Precio” indica el precio de los reactivos cotizado en Sigma-Aldrich. La columna “Unidad” muestra el valor equivalente de la columna “Presentación” en la unidad de medida que le corresponde (mililitro o gramo). La columna “Precio por unidad” (Ecuación 6.2) se calculó dividiendo el “Precio” entre la “Unidad”. El “Costo reactivo por síntesis” (Ecuación 6.3) se obtuvo multiplicando el “Precio por Unidad” por la cantidad de gramos o mililitos utilizados durante la síntesis del material en cuestión “Material utilizado”. Finalmente, se consideró la cantidad de nano-catalizador obtenido al final de cada síntesis (Ecuación 6.4) para calcular el costo total de los reactivos:

$$\text{Precio} / \text{Unidad} = \text{Precio por unidad} \quad (6.2)$$

$$\text{Precio por unidad} * \text{Material utilizado} = \text{Costo reactivos por síntesis} \quad (6.3)$$

$$\text{Costo reactivos por síntesis} / \text{gramos obtenidos} = \text{Costo reactivos por gramo} \quad (6.4)$$

El consumo de energía eléctrica de los equipos utilizados para las síntesis de los materiales también se calculó considerando que fueron preparados en laboratorios de una institución educativa, por lo que la tarifa de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) que aplica corresponde a la tarifa H-M [274], que es una tarifa horaria para servicio general en media tensión, con demanda de 100 kW o más. El cargo por kWh para este análisis fue el de la Región Central en una hora de energía intermedia para agosto de 2017. En la Tabla 6.5 se muestran los equipos utilizados y su función para cada nano-catalizador preparado. Las columnas “Potencia” y “Tiempo de operación” contienen las especificaciones eléctricas y el tiempo requerido para cada proceso, respectivamente. Para calcular la columna del “Consumo” total de kWh de cada equipo (Ecuación 6.5), se multiplicó la “Potencia” por el “Tiempo de operación”, y se dividió entre 1,000 para obtener el dato final en kiloWatts-

hora. Posteriormente, se obtuvo el “Costo de energía por síntesis” (Ecuación 6.6), considerando el “Precio kWh” y el “Consumo” calculado anteriormente. Finalmente, se estimó el “Costo de la energía por gramo” de catalizador obtenido en la síntesis (Ecuación 6.7), aunque esto sea sólo para fines de cálculo *grosso modo*, pues la producción a gran escala de estos materiales permite utilizar la misma cantidad de energía para generar mayores cantidades del material.

$$(\text{Potencia} * \text{Tiempo de operación}) / 1000 = \text{Consumo} \quad (6.5)$$

$$\text{Precio kWh} * \text{Consumo} = \text{Costo energía por síntesis} \quad (6.6)$$

$$\text{Costo energía por síntesis} / \text{gramos obtenidos} = \text{Costo energía por gramo} \quad (6.7)$$

El costo total para la síntesis por gramo de catalizador fue de \$205.81, \$115.42, \$1,362.14 y \$1,908.25 para el TiO₂, ZnO, ZnO-TiO₂ y ZnO-TiO₂/Ag respectivamente. Estos costos son un aproximado, pues pueden reducirse si se optimizan las horas en que se utilizan los equipos eléctricos y se realizan síntesis para mayores cantidades de material.

Las emisiones de CO₂ equivalente que se generan por la cantidad de energía que consumieron los equipos eléctricos para la síntesis de los nano-catalizadores (EC3) fueron calculadas a través de la Calculadora de Emisiones para el Registro Nacional de Emisiones de la SEMARNAT, en el que se considera un factor de emisión de electricidad de 0.454 kg CO₂/kWh. Se entiende como CO₂ equivalente a “*la cantidad de dióxido de carbono que podría causar el mismo grado de forzamiento radiativo que una mezcla determinada de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero*” [275]. Para el caso del TiO₂ las emisiones corresponden a 0.02 tCO₂e (toneladas de CO₂ equivalente) por el consumo total de 51.11 kWh. Para el ZnO, los 53.63 kWh consumidos equivalen a 0.02 tCO₂e. En el caso del híbrido ZnO-TiO₂ se emiten 0.05 tCO₂e por los 108.55 kWh consumidos; y el material híbrido modificado en superficie ZnO-TiO₂/Ag requiere 140.96 kWh, los cuales emiten 0.06 tCO₂e.

Tabla 6.4 Costo de los reactivos utilizados en las síntesis de los diferentes nano-catalizadores.

Reactivo	Presentación	Precio (MXN \$)	Unidad	Precio por unidad	Material utilizado	Costo reactivos en síntesis	Costo reactivos por gramo
TiO₂							
Tetraisopropóxido de Titanio	500 ml	\$ 1,271.60	500 ml	\$ 2.54 /ml	2.50 ml	\$ 6.36	
Propanol	500 ml	\$ 884.00	500 ml	\$ 1.77 /ml	47.50 ml	\$ 83.98	
Ácido nítrico	2.5 L	\$ 1,643.05	2500 ml	\$ 0.66 /ml	0.50 ml	\$ 0.33	
Agua destilada	20 L	\$ 140.00	20000 ml	\$ 0.007 /ml	450.00 ml	\$ 3.15	
						<u>\$ 93.82</u>	\$ 125.09
ZnO							
Acetato de Zinc dihidratado	500 g	\$ 997.05	500 g	\$ 1.99 /g	4.94 g	\$ 9.85	
Etanol	18 L	\$ 816.00	18000 ml	\$ 0.045 /ml	165.00 ml	\$ 7.48	
Etilenglicol	2 L	\$ 2,227.00	2000 ml	\$ 1.11 /ml	30.00 ml	\$ 33.41	
						<u>\$ 50.74</u>	\$ 51.25
ZnO-TiO₂							
Acetato de Zinc dihidratado	500 g	\$ 997.05	500 g	\$ 1.99 /g	2.50 g	\$ 4.97	
Etanol	18 L	\$ 816.00	18000 ml	\$ 0.045 /ml	319.32 ml	\$ 14.48	
Etilenglicol	2 L	\$ 2,227.00	2000 ml	\$ 1.11 /ml	15.15 ml	\$ 16.87	
Tetraisopropóxido de Titanio	500 ml	\$ 1,271.60	500 ml	\$ 2.54 /ml	2.60 ml	\$ 6.61	
Ácido acético	2.5 L	\$ 1,569.10	2500 ml	\$ 0.63 /ml	63.05 ml	\$ 39.57	
Ácido sulfúrico	2.5 L	\$ 1,312.40	2500 ml	\$ 0.52 /ml	0.08 ml	\$ 0.04	
						<u>\$ 82.55</u>	\$ 532.56

Reactivo	Presentación	Precio (MXN \$)	Unidad	Precio por unidad	Material utilizado	Costo reactivos en síntesis	Costo reactivos por gramo
ZnO-TiO₂/Ag							
Acetato de Zinc dihidratado	500 g	\$ 997.05	500 g	\$ 1.99 /g	2.41 g	\$ 4.81	
Etanol	18 L	\$ 816.00	18000 ml	\$ 0.045 /ml	309.02 ml	\$ 14.01	
Etilenglicol	2 L	\$ 2,227.00	2000 ml	\$ 1.11 /ml	14.66 ml	\$ 16.33	
Agua destilada	20 L	\$ 140.00	20000 ml	\$ 0.007 /ml	108.00 ml	\$ 0.76	
Tetraisopropóxido de Titanio	500 ml	\$ 1,271.60	500 ml	\$ 2.54 /ml	2.52 ml	\$ 6.40	
Ácido acético	2.5 L	\$ 1,569.10	2500 ml	\$ 0.63 /ml	61.02 ml	\$ 38.40	
Ácido sulfúrico	2.5 L	\$ 1,312.40	2500 ml	\$ 0.52 /ml	0.08 ml	\$ 0.04	
Nitrato de plata	25 g	\$ 2,059.55	25 g	\$ 82.38 /g	0.005 g	\$ 0.40	
Borohidruro de sodio	100 g	\$ 1,483.25	100 g	\$ 14.83 /g	0.004 g	\$ 0.06	
						\$ 81.10	\$ 623.82

Tabla 6.5 Costo de la energía eléctrica empleada en las síntesis de los diferentes nano-catalizadores.

Operación/Equipo	Potencia (W)	Precio kWh (MXN \$)	Tiempo de operación (h)	Consumo (kWh)	Costo energía (por síntesis)	Costo energía (por gramo)
TiO₂						
Agitación/Parrilla	858	\$ 1.18	13	11.154	\$ 13.21	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	14	36.96	\$ 43.78	
Calcinado/Mufla	1500	\$ 1.18	2	3	\$ 3.55	
					\$ 60.54	\$ 80.73

Operación/Equipo	Potencia (W)	Precio kWh (MXN \$)	Tiempo de operación (h)	Consumo (kWh)	Costo energía (por síntesis)	Costo energía (por gramo)
ZnO						
Agitación/Parrilla	858	\$ 1.18	0.33	0.28314	\$ 0.34	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	8	21.12	\$ 25.02	
Centrifugado/Centrífuga	550	\$ 1.18	1	0.55	\$ 0.65	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	12	31.68	\$ 37.52	
					\$ 63.53	\$ 64.17
ZnO-TiO₂						
Agitación/Parrilla	858	\$ 1.18	0.33	0.28314	\$ 0.34	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	8	21.12	\$ 25.02	
Centrifugado/Centrífuga	550	\$ 1.18	1	0.55	\$ 0.65	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	12	31.68	\$ 37.52	
Agitación/Parrilla	858	\$ 1.18	21	18.018	\$ 21.34	
Ultrasonido/Sonicador	350	\$ 1.18	0.5	0.175	\$ 0.21	
Centrifugado/Centrífuga	550	\$ 1.18	1	0.55	\$ 0.65	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	12	31.68	\$ 37.52	
Calcinado/Mufla	1500	\$ 1.18	3	4.5	\$ 5.33	
					\$ 28.58	\$ 829.58
ZnO-TiO₂/Ag						
Agitación/Parrilla	858	\$ 1.18	0.33	0.28314	\$ 0.34	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	8	21.12	\$ 25.02	
Centrifugado/Centrífuga	550	\$ 1.18	1	0.55	\$ 0.65	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	12	31.68	\$ 37.52	
Agitación/Parrilla	858	\$ 1.18	21	18.018	\$ 21.34	
Ultrasonido/Sonicador	350	\$ 1.18	0.5	0.175	\$ 0.21	
Centrifugado/Centrífuga	550	\$ 1.18	1	0.55	\$ 0.65	

Operación/Equipo	Potencia (W)	Precio kWh (MXN \$)	Tiempo de operación (h)	Consumo (kWh)	Costo energía (por síntesis)	Costo energía (por gramo)
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	12	31.68	\$ 37.52	
Calcinado/Mufla	1500	\$ 1.18	3	4.5	\$ 5.33	
Agitación/Parrilla	858	\$ 1.18	0.25	0.2145	\$ 0.25	
Ultrasonido/Sonicador	350	\$ 1.18	0.25	0.0875	\$ 0.10	
Agitación/Parrilla	858	\$ 1.18	0.5	0.429	\$ 0.51	
Secado/Horno	2640	\$ 1.18	12	31.68	\$ 37.52	
					\$ 66.98	\$ 1,284.43

Criterios de Ecotoxicología

Destino ambiental (ET1)

Recientemente se han encontrado diversas formas de nanomateriales en corrientes de agua derivados de ciertos productos desechados por los consumidores, las aguas residuales de las aplicaciones médicas e industriales y los residuos de los procesos de plantas de tratamiento de aguas [276]. Un estudio previamente realizado para analizar las emisiones de nanomateriales al ambiente por su ciclo de vida global estimó que la mayoría de los materiales nanoestructurados (63-91%) serían destinados en vertederos o rellenos sanitarios, con una parte que terminaría en suelos (8-28%), agua (0.4-7%) y aire (0.2-1.5%) [104]. No obstante, es difícil cuantificar y caracterizar los nanomateriales liberados al ambiente debido a que sus concentraciones pueden ser pequeñas y sufren transformaciones diversas en el medio en que se encuentren (Tabla 6.6). De los procesos de transformación mencionados en la tabla, algunos tienen una mayor relevancia cuando se trata de construir modelos para estudiar el destino ambiental de los nanomateriales.

Tabla 6.6 Importancia relativa de los procesos de transformación para el modelado de destino ambiental de nanomateriales [277].

Transformación	Medio	Agua	Suelo	Aire
Procesos químicos y fotoquímicos	Fotoquímico	□	○	●
	Redox	● *	● *	○
	Disolución	○ / ● *	○ / ● *	○
Procesos físicos	Agregación	–	□	□
	Aglomeración			
	Sedimentación	●	○	□
Interacciones con superficies/sustancias	Adsorción de material orgánico natural	□	●	○
	Sorción en otras superficies / retención en el suelo	□	●	○
Procesos biológicos	Biodegradación	○ / ● *	○ / ● *	○
	Biomodificación	□ / ○	□ / ○	○

● Alta relevancia
 □ Relevancia moderada
 ○ Baja o nula relevancia
 * Altamente dependiente de la composición química del material

Efectos tóxicos en bacterias (ET2)

La comprensión de los efectos tóxicos de los nanomateriales en bacterias ha sido evaluada por diversos investigadores [278]. Las nanopartículas de TiO₂ han sido de las más estudiadas y se ha concluido que interactúan a través de especies reactivas de oxígeno (ROS) y oxidan especies como *E. coli*, *Micrococcus luteus*, *B. subtilis* y *Aspergillus niger* [279-281]. El ZnO nanoparticulado también ha demostrado actividad antibacteriana contra *E. coli* y *B. subtilis* [282, 283], y las nanopartículas metálicas de Ag tienen efectos bactericidas [284]. A pesar de estos resultados, es necesario evaluar la toxicidad de las nanopartículas en cultivos complejos de bacterias y evaluar la respuesta del híbrido ZnO-TiO₂/Ag.

Efectos tóxicos en vertebrados (ET3)

La toxicidad reportada por la EPA a través de su modelo ECOSAR® para el colorante rojo Congo muestra valores de LC₅₀ = 5.445 mg/L para peces, 43.465 mg/L para *Daphnia magna*, una concentración efectiva media de EC₅₀ = 12.818 mg/L para algas; y valores crónicos ChV = 0.025 mg/L para peces, 0.089 mg/L para *Daphnia magna* y 31.895 mg/L para algas [228]. Su solubilidad en agua es de 7.435×10^{-7} y su coeficiente octanol-agua de Log K_{ow} = 5.206.

Se ha encontrado que los nanomateriales basados en TiO₂ con una concentración de 10 mg/ml causan el 100% de mortalidad en *Daphnia magna*, además de causar estrés respiratorio en trucha arcoíris [285]. Se ha observado que las nanopartículas de Ag con tamaños entre 5 y 46 nm se transportan dentro de peces cebra y su exposición ha originado anomalías en sus embriones en concentraciones de 0.19 nM [286]. Asimismo, nanopartículas de TiO₂ con un tamaño aproximado de 35 nm llegan al intestino de peces cebra, incluso a bajas concentraciones [108]. Esto indica que es de suma importancia que se realicen estudios toxicológicos en vertebrados para el nano-catalizador sintetizado ZnO-TiO₂/Ag.

Criterios Sociales

Impacto ambiental de la industria textil en México (SO1)

La industria textil en México ha ocasionado fuertes problemas ambientales en regiones tales como Tehuacán y Teziutlán, Puebla; en Tepetitla de Lardizábal, Tlaxcala [287], por

las fábricas de mezclilla que contaminan al río Atoyac, así como sucede en el río San Pedro en Aguascalientes. En Tehuacán existe una gran cantidad de fábricas legales y clandestinas que descargan sus aguas de desecho en los ríos sin un tratamiento adecuado, por esta razón los ríos aparecen coloreados incluso a kilómetros de distancia, ocasionando problemas diversos [288]. Además, esa agua es utilizada para regar suelos agrícolas, por lo que muchos poblados vecinos se hallan expuestos a los contaminantes de las descargas textiles. En Teziutlán, las maquiladoras vierten sus desechos a los ríos Xoloatl y Chorrorro, mismos que desembocan posteriormente en otros ríos afectando a más poblados [289]. Es posible que los residuos descargados por estas fábricas y otras establecidas en el Corredor Industrial Quetzalcóatl estén dañando la calidad del agua [290] y causando afectaciones en la salud de las poblaciones aledañas [291, 292]. En Tlaxcala también hay presencia 51 industrias dedicadas a los textiles y otras 26 que confeccionan prendas de vestir, mismas que vierten sus residuos a los ríos Zahuapan y Atoyac [293]. La contaminación del río afecta a los ecosistemas de este y otros cuerpos de agua, además de dañar las áreas agrícolas y ganaderas, impactar en las actividades de pesca y afectar al turismo de la zona. Los costos sociales por la contaminación del río Atoyac han sido calculados [294], considerando su impacto en la salud, en los ingresos, la recreación y la migración, así como las externalidades de las fábricas por verter sus aguas sin tratamiento y los daños que se producen en las actividades económicas, siendo la población quien enfrenta la mayor afectación (Tabla 6.7).

Tabla 6.7 Daño a la población y a las actividades económicas por la contaminación del río Atoyac en la región de escurrimiento de la presa Valsequillo en el 2005 [294].

Tipo de impacto	Impacto en	Costo total del daño, 2005	%
En la población	Salud	\$-117,997,714	
	Ingresos	\$-181,859,208	
	Recreación	\$-8,082,701	
	Migración	\$-5,665,315	
	Externalidades de la industria	\$-108,279,268	
			\$-421,884,206
Económico	Agricultura	\$-23,840,895	
	Turismo	\$-35,772,768	
	Ganadería	\$1,619,543	
	Pesca	\$-244,011	
			\$-61,477,217
Total		\$-483,361,423	100

Ante tal problemática la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) clausuró temporalmente en el 2015 a 27 industrias establecidas en la cuenca del río Atoyac por sus descargas contaminantes y por no realizar un manejo adecuado de los residuos peligrosos [295].

En el estado de Aguascalientes, la calidad del agua se encuentra deteriorada por las descargas municipales e industriales vertidas en el río San Pedro, el cual cuenta con 56 comunidades asentadas a lo largo del estado. Las principales actividades económicas del estado son el sector terciario: comercio y servicios, seguidas por el sector secundario a través de la actividad industrial en el ramo textil, del vestido, automotriz y de electrónica. Estudios realizados en la zona han encontrado altas concentraciones de anilinas [296] y efluentes teñidos de azul provenientes de fábricas de mezclilla [297].

6.2.1 Evaluación de la sostenibilidad

Con la construcción de los aspectos a evaluar en el análisis multicriterio, se ponderaron dichos aspectos o criterios en una matriz de comparación pareada, siguiendo el proceso analítico jerárquico propuesto por Thomas Saaty [298]. Se consideró la escala numérica con las expresiones verbales que se muestran en la Tabla 6.8, aunque cabe mencionar que los valores 2, 4, 6 y 8 pueden interpretarse también como casos intermedios.

Tabla 6.8 Expresiones verbales para escala numérica en el análisis multicriterio.

Importancia o preferencia	Valor cardinal
Igual	1
Moderada	3
Fuerte	5
Muy fuerte	7
Extremadamente fuerte	9

De la matriz de comparación pareada se normalizaron los valores, para posteriormente promediarlos y obtener así el peso de cada criterio estableciendo. De esta manera se puede detectar cuál de los criterios tiene mayor importancia. Además, se calculó el índice de consistencia de los resultados obtenidos para comprobar la coherencia lógica de las

comparaciones hechas en la matriz. De acuerdo con este procedimiento, un valor aceptable para el índice de consistencia debería ser menor a 0.1.

Los criterios ponderados derivaron en un índice de consistencia de $IC = 0.0987$, dando como resultado las ponderaciones de los criterios, como se indica en la Figura 6.11. Los criterios más importantes fueron la eficiencia de remoción de la tecnología propuesta y el impacto de la industria textil.

El resultado final del análisis multicriterio se basó en cuatro categorías, con un valor máximo de 1 y mínimo de 0, las cuales fueron: Altamente sostenible, Sostenible, Poco sostenible e Insostenible con valores de 0.875, 0.750, 0.500 y 0.000 respectivamente. De esta manera, se calculó el grado de sostenibilidad de la propuesta de este trabajo de tesis «Nanotecnología auxiliada con energía solar...» (Tabla 6.9) multiplicando el valor del peso por la “calificación de sostenibilidad” de cada criterio.

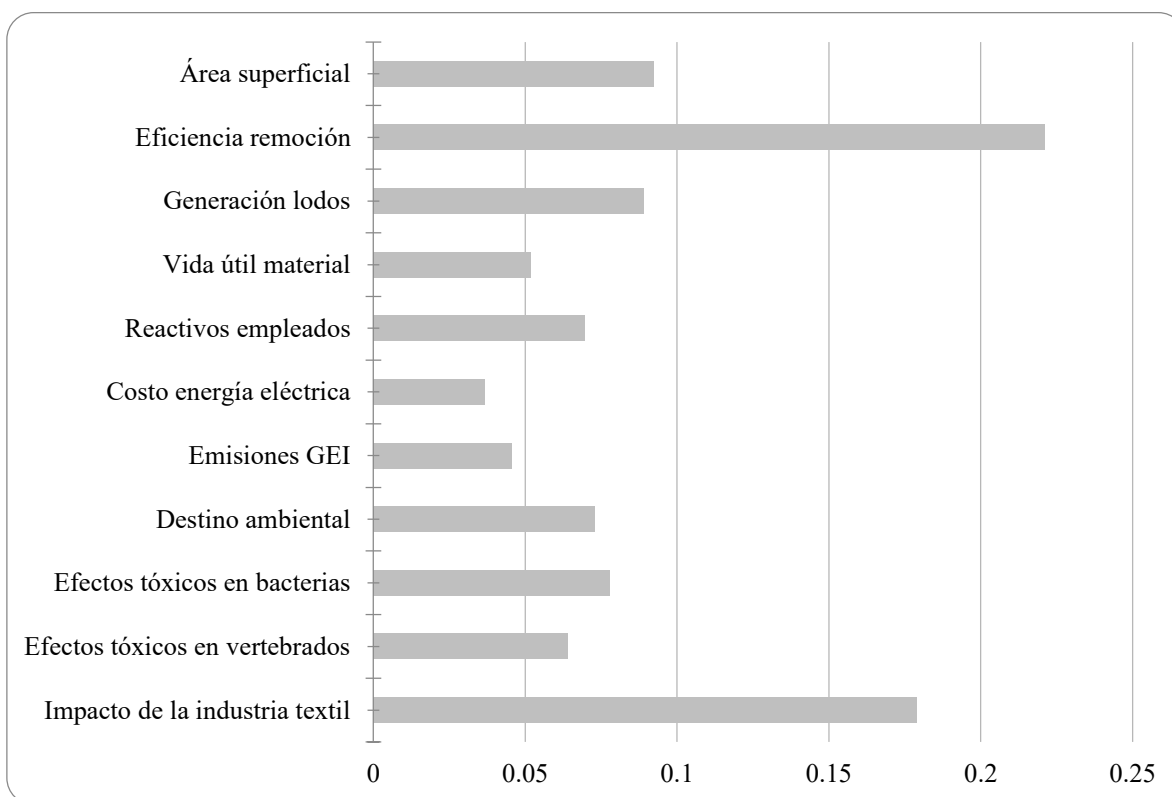


Figura 6.11 Pesos de los criterios considerados para el análisis multicriterio.

Tabla 6.9 Análisis multicriterio para evaluar la sostenibilidad de la propuesta.

Criterios	Peso	Calificación asignada a la propuesta Nanotecnología auxiliada con energía solar...	Calificación
FQ1	0.092448	0.875	0.080892
FQ2	0.220336	0.875	0.193319
FQ3	0.088892	0.875	0.077781
FQ4	0.051786	0.875	0.045312
EC1	0.069668	0.875	0.060959
EC2	0.036538	0.750	0.027403
EC3	0.045603	0.750	0.034202
ET1	0.073039	0.500	0.036520
ET2	0.077841	0.500	0.038920
ET3	0.064185	0.750	0.048139
SO1	0.179064	0.875	0.156681
		TOTAL	0.80012

Después de realizar el análisis multicriterio, se encontró que dos criterios obtuvieron la calificación de “Poco sostenible”, y ambos correspondieron a la categoría de Ecotoxicología. Estos resultados son comprensibles debido a que en el análisis se reconoció la carencia de resultados concluyentes en la investigación de los efectos tóxicos de los nanomateriales. Por otro lado, las características físico-químicas de los nanomateriales preparados cumplieron con la finalidad de ser una opción sostenible respecto a otras tecnologías utilizadas para el mismo objetivo. Finalmente, la calificación general de la tecnología propuesta fue de 0.80012, la cual corresponde a la categoría de “Sostenible”, según los criterios analizados.

Conclusiones

Inicialmente se llevó a cabo la preparación y síntesis de diferentes nano-materiales basados en dióxido de titanio (TiO_2) con ZnO . Por un lado, se preparó TiO_2 sencillo en su forma cristalina de anatasa, el cual fue utilizado como referencia de TiO_2 y posteriormente se preparó el híbrido ZnO-TiO_2 . Finalmente, se prepararon muestras de un nano-material compuesto por ZnO-TiO_2 modificado por la deposición de nanopartículas de plata ($\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$). Todos los materiales fueron adecuadamente caracterizados por técnicas analíticas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) así como DLS para análisis de tamaño, EDS para estudiar su composición y XRD para la identificación de fases cristalinas.

Posteriormente se evaluó la foto actividad de los materiales preparados y se encontró una actividad en la región ultravioleta típica para los materiales de TiO_2 y ZnO-TiO_2 ; por otro lado, los catalizadores con deposición de nanopartículas ($\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$) mostraron bandas de absorción en la región visible alrededor de 500 nm, lo cual permitió aplicarlos en la degradación de contaminantes bajo luz visible. El estado de oxidación de los metales de transición utilizados tiene un efecto importante en las propiedades de absorción del metal utilizado para el dopaje (Ag); se encontró que sólo los metales en un estado de oxidación 0 muestran bandas en la región visible debido principalmente a un efecto de resonancia de plasmón (SPR).

Adicionalmente se evaluó la toxicidad de los materiales preparados a través de su efecto antibacterial para las especies *Salmonella typhi*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. La cantidad de plata presente en el catalizador híbrido modificado en su superficie $\text{ZnO/TiO}_2\text{-Ag}$ generó una mínima inhibición para el crecimiento de las bacterias. Además, el tamaño de este material era mayor al del TiO_2 y el ZnO , lo cual pudo evitar una interacción dañina con las células bacterianas.

Asimismo se llevó a cabo la oxidación del compuesto rojo Congo bajo luz visible y luz UV. Se encontró que los catalizadores compuestos de $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$ tuvieron un mejor desempeño cuando fueron adicionados a la solución de rojo Congo en una concentración de

0.5 mg/ml, logrando una velocidad de reacción de $4.86 \cdot 10^{-3}$, con lo cual se acepta la hipótesis planteada. Los análisis de formación de productos a través de GC/MS muestran que el principal compuesto formado en la degradación de rojo Congo fue $C_4H_4N_2O_3$.

Finalmente se desarrolló un análisis multicriterio de un conjunto de criterios físico-químicos, económicos, ecotoxicológicos y sociales respecto a la propuesta emplear nanotecnología auxiliada con energía solar para la degradación de compuestos aromáticos. Se determinó, mediante un proceso de análisis jerárquico, que el grupo de criterios físico-químicos reúne características sostenibles. Los criterios económicos fueron evaluados de manera positiva al obtener ahorros en energía eléctrica y, por consecuencia, menores emisiones de GEI mediante el diseño de propiedades físico-químicas de los nanocatalizadores. Sin embargo, la revisión bibliográfica respecto a los indicadores ecotoxicológicos manifiesta que los estudios realizados a la fecha son insuficientes para determinar la toxicidad de los materiales preparados. Finalmente, resulta benéfico el impacto social que representa el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes textiles, mediante el uso de nanotecnología auxiliada con energía solar, pues muchas comunidades aledañas a las fábricas de teñido se encuentran afectadas por la coloración de los ríos.

Referencias

- [1] W. Steffen, Å. Persson, L. Deutsch, J. Zalasiewicz, M. Williams, K. Richardson, C. Crumley, P. Crutzen, C. Folke, L. Gordon, M. Molina, V. Ramanathan, J. Rockström, M. Scheffer, H.J. Schellnhuber, U. Svedin, The Anthropocene: From Global Change to Planetary Stewardship, *Ambio*, 40 (2011) 739-761.
- [2] C.J. Díaz Álvarez, Metabolismo urbano: herramienta para la sustentabilidad de las ciudades, *Interdisciplina*, 2 (2014) 51-70.
- [3] J.C. Durán Álvarez, B. Jiménez Cisneros, Beneficial and Negative Impacts on Soil by the Reuse of Treated/Untreated Municipal Wastewater for Agricultural Irrigation – A Review of the Current Knowledge and Future Perspectives, in: *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*, 2014, pp. 137-197.
- [4] M. Argyle, C. Bartholomew, Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, *Catalysts*, 5 (2015) 145-269.
- [5] M. Miguet, V. Goetz, G. Plantard, Y. Jaeger, Sustainable Thermal Regeneration of Spent Activated Carbons by Solar Energy: Application to Water Treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 7003-7011.
- [6] X. Zhang, Q. Xue, L. Li, E. Fan, F. Wu, R. Chen, Sustainable Recycling and Regeneration of Cathode Scraps from Industrial Production of Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 7041-7049.
- [7] R.S. Chhatrawat, A. Dixit, Lean production system: a review, *International Journal of Advance Engineering and Research Development*, 3 (2016) 452-457.
- [8] R.Z. Liu, A.G. Borthwick, Measurement and assessment of carrying capacity of the environment in Ningbo, China, *Journal of environmental management*, 92 (2011) 2047-2053.
- [9] M. Keyzer, B. Sonneveld, W. Van Veen, Valuation of natural resources: efficiency and equity, in: C.f.W.F.S.o.t.V. Universiteit (Ed.), Amsterdam, The Netherlands, 2006.
- [10] E. Schlager, E. Ostrom, Property-Rights Regimes and Natural Resources: A Conceptual Analysis, *Land Economics*, 18 (1992) 249-262.

- [11] I. Dincer, C. Acar, A review on clean energy solutions for better sustainability, *International Journal of Energy Research*, 39 (2015) 585–606.
- [12] H. Furukawa, O.M. Yaghi, Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 8875–8883.
- [13] V.K. Prashant, Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 2834-2860.
- [14] A. Prüss-Üstün, R. Bos, F. Gore, J. Bartram, Safer water, better health: costs, benefits and sustainability of interventions to protect and promote health, *World Health Organization*, Geneva, 2008.
- [15] G.H. Brundtland, Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future, in, 1987, pp. 300.
- [16] G.C. Delgado Ramos, El Antropoceno ¿máquina de la antipolítica?, in: *América Latina en movimiento*, Agencia Latinoamericana de Información, 2017.
- [17] M. Ímaz Gispert, M. González Vivanco, D. Ayala Islas, A. Beristain Aguirre, G.C. Delgado Ramos, C. García Bustamante, C. Armendáriz Arnez, O. Masera Cerutti, Siguiendo la huella. El impacto de las actividades humanas, *Universidad Nacional Autónoma de México, Dirección General de Divulgación de la Ciencia, Programa Universitario de Estrategias para la Sostenibilidad, Siglo XXI Editores, México*, 2015.
- [18] J. Niemczynowicz, Urban hidrology and management- present and future challenges, *Urban Water*, (1999) 1-14.
- [19] E. Parlow, Urban Climate, in: *Urban Ecology*, Oxford University Press, New York, 2012, pp. 31-44.
- [20] M. Perevochtchikova, La problemática del agua: revisión de la situación actual desde una perspectiva ambiental in: G. Lezama (Ed.) *Los grandes problemas de México* El Colegio de México, México, D.F., 2010, pp. 61-104.
- [21] M. Mazari, El agua como recurso, in: *Cómo ves*, UNAM, Ciudad de México, 2003, pp. 10-12.

- [22] J. Terradas, T. Franquesa, M. Parés, L. Chaparro, *Ecología urbana*, in: *Investigación y Ciencia*, Barcelona, 2011, pp. 52-60.
- [23] UN, *Objetivos de Desarrollo del Milenio* in, Naciones Unidas, New York, 2015, pp. 72.
- [24] GAHP, *Pollution. The largest cause of death in the developing world*, in: G.A.o.H.a. *Pollution* (Ed.), 2014.
- [25] G.H. Brundtland, *Health and the World Conference on Sustainable Development*, in: W.H. Organization (Ed.), Geneva, 2002, pp. 689.
- [26] G.C. Delgado Ramos, M. Imaz Gispert, A. Beristain Aguirre, *La sustentabilidad en el siglo XXI*, *Interdisciplina*, 3 (2015) 9-21.
- [27] G.C. Delgado Ramos, *Complejidad e interdisciplina en las nuevas perspectivas socio-ecológicas: el caso de la ecología política urbana anclada en nociones metabólicas*, *Letras Verdes. Revista Latinoamericana de Estudios Socioambientales*, 17 (2015) 108-130.
- [28] S. Aguilar, J.L. Benítez, *Ecología y contaminación*, in: R. Tafolla (Ed.) *Problemas sociales, económicos y políticos de México*, UNAM, Ciudad de México, 2006.
- [29] L. Theodore, R.G. Kunz, *Water Issues*, in: *Nanotechnology. Environmental Implications and Solutions*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2005, pp. 157-200.
- [30] Water Footprint Network, *C&A's Water Footprint Strategy: Cotton Clothing Supply Chain*, in, 2013.
- [31] K. Sarayu, S. Sandhya, *Current technologies for biological treatment of textile wastewater--a review*, *Applied biochemistry and biotechnology*, 167 (2012) 645-661.
- [32] V.K. Gupta, Suhas, *Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review*, *Journal of environmental management*, 90 (2009) 2313-2342.
- [33] M. Shah, *Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process*, *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 2 (2014) 231-242.
- [34] D.T. Sponza, M. Işık, *Decolorization and inhibition kinetic of Direct Black 38 azo dye with granulated anaerobic sludge*, *Enzyme and Microbial Technology*, 34 (2004) 147-158.

- [35] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review, *Journal of hazardous materials*, 177 (2010) 70-80.
- [36] H. Freeman, *Colorant, Environmental Aspects*, (2013) 1-11.
- [37] A. Hijazi, A. Mcheik, H. Rammal, W. Rammal, H. Annan, Biosorption of Methylene Blue from waste water using lebanese cymbopogon citratus (Citronnelle), *European Scientific Journal*, 11 (2015) 1857- 7431.
- [38] INSHT, Enciclopedia de productos químicos, in: *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, España, 2002.
- [39] N. Tüfekci, N. Sivri, İ. Toroz, Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards, *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 7 (2007) 97-103.
- [40] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource technology*, 98 (2007) 2369-2385.
- [41] Y. Acosta, Degradación Fotocatalítica Heterogénea de Contaminantes Orgánicos en el Agua, in: *Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro*, 2013.
- [42] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.
- [43] O. Prieto, J. Feroso, Y. Nuñez, J.L. del Valle, R. Irusta, Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂, *Solar Energy*, 79 (2005) 376-383.
- [44] S. Gelover, P. Mondragon, A. Jimenez, Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 165 (2004) 241-246.
- [45] J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, *Water, Air, and Soil Pollution*, 205 (2009) 187-204.

- [46] R. Munter, Advanced oxidation processes - current status and prospects, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry, 50 (2001) 59-80.
- [47] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 557-572.
- [48] H. Hansson, F. Kaczala, M. Marques, W. Hogland, Photo-Fenton and Fenton Oxidation of Recalcitrant Industrial Wastewater Using Nanoscale Zero-Valent Iron, International Journal of Photoenergy, 2012 (2012) 1-11.
- [49] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catal. Today, 53 (1999) 51-59.
- [50] A.S. Stasinakis, Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - a mini review, Global NEST Journal, 10 (2008) 376-385.
- [51] D. Fink, W. Beaty, J.M. Carroll, Manual práctico de electricidad para ingenieros, Reverté, 1981.
- [52] R. López de Ahumada, Principios Básicos de Semiconductores, in: U.d. Huelva (Ed.), Introducción a la Tecnología de los Computadores, 2004.
- [53] L. Farrera, Conductores, semiconductores y aislantes, in: Administración de manuales y documentos, Facultad de Química UNAM, 2014.
- [54] M. Castellote, N. Bengtsson, Principles of TiO₂ Photocatalysis, in: Y. Ohama, D. Van Gemert (Eds.) Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, RILEM, 2011, pp. 5-10.
- [55] A.A. Ismail, Facile synthesis of mesoporous Ag-loaded TiO₂ thin film and its photocatalytic properties, Microporous and Mesoporous Materials, 149 (2012) 69-75.
- [56] P.A. Pekakis, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis, Water Resources, 40 (2006) 1276-1286.
- [57] A.S. Yasin, M. Obaid, M.H. El-Newehy, S.S. Al-Deyab, N.A.M. Barakat, Influence of TixZr(1-x)O₂ nanofibers composition on the photocatalytic activity toward organic pollutants degradation and water splitting, Ceramics International, 41 (2015) 11876-11885.

[58] N. Zhang, S. Liu, X. Fu, Y.-J. Xu, Synthesis of M@TiO₂ (M=Au, Pd, Pt) core-shell nanocomposites with tunable photoreactivity, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 9136-9145.

[59] J.-M. Herrman, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129.

[60] N. Chekir, O. Benhabiles, D. Tassalit, N.A. Laoufi, F. Bentahar, Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using TiO₂ and ZnO, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 6141-6147.

[61] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, *Water Res*, 88 (2016) 428-448.

[62] V. Rodriguez-Gonzalez, M.A. Ruiz-Gomez, L.M. Torres-Martinez, R. Zanella, R. Gomez, Sol-gel silver hexatitanates as photocatalysts for the 4-chlorophenol decomposition, *Catal. Today*, 148 (2009) 109-114.

[63] J.C. Durán Álvarez, E. Avella, R. Zanella, Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos, *Mundo nano*, 8 (2015) 17-39.

[64] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *Journal of hazardous materials*, 170 (2009) 520-529.

[65] K.V.K. Rao, S.V.N. Naidu, L. Iyengar, Thermal expansion of rutile and anatase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (1970) 124-&.

[66] G. Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, D.K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (1985) 8054-8059.

[67] Z.W. Wang, S.K. Saxena, V. Pishedda, H.P. Liermann, C.S. Zha, X-ray diffraction study on pressure-induced phase transformations in nanocrystalline anatase/rutile (TiO₂), *J. Phys.-Condes. Matter*, 13 (2001) 8317-8323.

[68] C.A. Huerta Aguilar, T. Pandiyan, J.A. Arenas-Alatorre, N. Singh, Oxidation of phenols by TiO₂Fe₃O₄M (M=Ag or Au) hybrid composites under visible light, *Separation and Purification Technology*, 149 (2015) 265-278.

- [69] J.J. Testa, Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO₂, Fe/TiO₂ y Pt/TiO₂, in: Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2012.
- [70] D.A. Cruz, M.C. Rodríguez, J.M. López, V.M. Herrera, A.G. Orive, A.H. Creus, Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3 (2012) 67-78.
- [71] F.J. García Vidal, L.M. Moreno, Plasmones superficiales, *Investigación y Ciencia*, (2008) 66-76.
- [72] D.J. Shaw, *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK 1999.
- [73] C.P. Poole, F.J. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, Reverté, España, 2007.
- [74] A. Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, *Science*, 271 (1996) 933-937.
- [75] S. Logothetidis, *Nanotechnology: Principles and Applications*, in: *Nanostructured Materials and Their Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012, pp. 1-22.
- [76] P. Boisseau, B. Loubaton, Nanomedicine, nanotechnology in medicine, *Comptes Rendus Physique*, 21 (2011) 620-636.
- [77] O.C. Farokhzad, R. Langer, Nanomedicine: developing smarter therapeutic and diagnostic modalities, *Advanced Drug Delivery reviews*, 58 (2006) 1456-1459.
- [78] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J.T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai, Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery, *Nano research*, 1 (2008) 203-212.
- [79] V. Mahadevan, S. Sethuraman, Nanomaterials and nanosensors for medical applications, in: *Trends in Nanoscale Mechanics*, Kluwer Academic Publishers, 2003, pp. 207-228.
- [80] M. Çağdaş, A.D. Sezer, S. Bucak, Liposomes as Potential Drug Carrier Systems for Drug Delivery, (2014).
- [81] P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Au nanoparticles target cancer, *Nano Today*, 2 (2007) 18-29.

- [82] I.H. El-Sayed, X. Huang, M.A. El-Sayed, Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles, *Cancer Letters*, 239 (2006) 129-135.
- [83] J. Chen, D. Wang, J. Xi, L. Au, A. Siekkinen, A. Warsen, Z.-Y. Li, H. Zhang, Y. Xia, X. Li, Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells, *Nano Lett.*, 7 (2007) 1318-1322.
- [84] R. Salomoni, P. Léo, A.F. Montemor, B.G. Rinaldi, M.F.A. Rodrigues, Antibacterial effect of silver nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa*, *Nanotechnology, Science and Applications*, 10 (2017) 115-121.
- [85] E. Serrano, G. Rus, J. García Martínez, *Nanotechnology for sustainable energy, Renewable & Sustainable Energy reviews*, 13 (2009) 2373-2384.
- [86] R. Peng, D. Zhao, J. Baltrusaitis, C.-M. Wu, R.T. Koodali, Visible light driven photocatalytic evolution of hydrogen from water over CdS encapsulated MCM-48 materials, *RSC Advances*, 2 (2012) 5754-5767.
- [87] Q. Li, X. Jin, X. Yang, C. Chen, Z. Chen, Y. Qin, T.-h. Wei, W. Sun, Reducing the excess energy offset in organic/inorganic hybrid solar cells: Toward faster electron transfer, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 524-531.
- [88] S. Das, H.W. Choi, T.L. Alford, Effect of Ag layer thickness on the electrical transport and optical properties of ZnO/Ag/MoO_x transparent composite electrodes and their use in P3HT:PC61BM-based organic solar cells, *Materials Letters*, 133 (2014) 183-185.
- [89] M.S. Diallo, N.A. Fromer, M.S. Jhon, *Nanotechnology for sustainable development: retrospective and outlook*, in: *Journal of Nanoparticle Research*, 2013.
- [90] L.A. Castañeda Naranjo, J. Palacios Neri, *Nanotecnología: fuente de nuevos paradigmas*, *Mundo nano*, (2014) 49-65.
- [91] M.M. Mahlambi, A.K. Mishra, S.B. Mishra, R.W. Krause, B.B. Mamba, A.M. Raichur, Synthesis and characterization of carbon-covered alumina (CCA) supported TiO₂ nanocatalysts with enhanced visible light photodegradation of Rhodamine B, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (2012).

- [92] C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S.K. Jeong, A.N. Grace, A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: A review, *Chemical Engineering Journal*, 306 (2016) 1116-1137.
- [93] I. Iavicoli, V. Leso, W. Ricciardi, L.L. Hodson, M.D. Hoover, Opportunities and challenges of nanotechnology in the green economy, *Environmental Health*, 13 (2014).
- [94] J. Becker, K.R. Raghupathi, J.S. Pierre, D. Zhao, R.T. Koodali, Tuning of the Crystallite and Particle Sizes of ZnO Nanocrystalline Materials in Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic Activity for Dye Degradation, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 13844-13850.
- [95] P. Sathishkumar, R. Sweena, J.J. Wu, S. Anandan, Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 136-140.
- [96] H. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, Y. Chang, Y. Guan, X. Li, G. Zeng, Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation, *Journal of hazardous materials*, 169 (2009) 933-940.
- [97] H.R. Rashidi, N.M.N. Sulaiman, N.A. Hashim, C.R.C. Hassan, R.C. Ramli, Synthetic reactive dye wastewater treatment by using nano-membrane filtration, *Desalination and Water Treatment*, 55 (2015) 86-95.
- [98] S. Kwon, M. Fan, A.T. Cooper, Y. Hongqun, Photocatalytic applications of micro- and nano-TiO₂ in environmental engineering, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38 (2008) 197-226.
- [99] R. Selvaraj, S.M. Al-Kindy, M. Silanpaa, Y. Kim, Nanotechnology in environmental remediation: degradation of volatile organic compounds (VOCs) over visible-light-active nanostructured materials, *Reviews on Environmental Health*, 29 (2014) 109-112.
- [100] A. Helland, H. Kastenholz, Development of nanotechnology in light of sustainability, *Journal of Cleaner Production*, 16 (2008) 885-888.
- [101] M.A. Cacciatore, D.A. Scheufele, E.A. Corley, From enabling technology to applications: The evolution of risk perceptions about nanotechnology, *Public Understanding of Science*, 20 (2011) 385-404.

- [102] M. Decker, M. Ladikas, Bridges between science, society and policy. Technology assessment - methods and impacts, Springer, 2004.
- [103] T. Fleischer, A. Grunwald, Making nanotechnology developments sustainable. A role for technology assessment?, Journal of Cleaner Production, 16 (2008) 889-898.
- [104] A.A. Keller, S. McFerran, A. Lazareva, S. Suh, Global life cycle releases of engineered nanomaterials, Journal of Nanoparticle Research, 15 (2013).
- [105] A. Caballero-Guzman, B. Nowack, A critical review of engineered nanomaterial release data: Are current data useful for material flow modeling?, Environmental pollution, 213 (2016) 502-517.
- [106] S.J. Klaine, P.J.J. Álvarez, G.E. Batley, T.F. Fernandes, R.D. Handy, D.Y. Lyon, S. Mahendra, M.J. McLaughlin, J.R. Lead, Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability and effects, Environmental Toxicology and Chemistry, 27 (2008) 1825-1851.
- [107] H. Wang, K.T. Ho, K. Scheckel, G., F. Wu, M.G. Cantwell, D.R. Katz, D.B. Horowitz, W.S. Boothman, R.M. Burgess, Toxicity, Bioaccumulation, and Biotransformation of Silver Nanoparticles in Marine Organisms, Environmental Science and Technology, 48 (2014) 13711-13717.
- [108] B.D. Johnston, T.M. Scown, J. Moger, S.A. Cumberland, M. Baalousha, K. Linge, R. Van Aerle, K. Jarvis, J.R. Lead, C.R. Tyler, Bioavailability of Nanoscale Metal Oxides TiO₂, CeO₂ and ZnO to Fish, Environmental Science Technology, 44 (2010) 1144-1151.
- [109] A.J. Kennedy, M.S. Hull, J.A. Steevens, K.M. Dontsova, M.A. Chappell, J.S. Gunter, C.A. Weiss Jr, Factors influencing the partitioning and toxicity of nanotubes in the aquatic environment, Environmental Toxicology and Chemistry, 27 (2008) 1932-1941.
- [110] UNEP, Green economy. Developing countries success stories, in: Green Economy, Division of Technology, Industry and Economics, Geneva, 2010.
- [111] U. United Nations Division for Sustainable Development, A Guidebook to the Green Economy, (2012).
- [112] K. Savolainen, U. Backman, D. Brouwer, B. Fadeel, T. Fernandes, T. Kuhlbusch, R. Lansiedel, I. Lynch, L. Pylkkänen, Nanosafety in Europe 2015-2025: Towards Safe and Sustainable Nanomaterials and Nanotechnology Innovations, in: F.I.o.O. Health (Ed.), Helsinki, 2013.

[113] D.M. Bowman, G.A. Hodge, Nanotechnology and Global Regulation, in: D. Maclurcan, N. Radywiyl (Eds.) Nanotechnology and Global Sustainability, Taylor & Francis Group, LLC, USA, 2012.

[114] J. Wang, J.D. Gerlach, N. Savage, G.P. Cobb, Necessity and approach to integrated nanomaterial legislation and governance, *The Science of the total environment*, 442 (2013) 56-62.

[115] CIEL, ECOS, Öko-Institut e.V., Nanotechnology Regulation and the OECD, in, 2015.

[116] European Commission, Commission recommendation on a code of conduct for responsible nanosciences and nanotechnologies research & Council conclusions on Responsible nanosciences and nanotechnologies research, 2009.

[117] OECD, Responsible development on nanotechnology, in, Organisation for Economic Co-operation and Development, 2013.

[118] EPA, Control of nanoscale materials under the Toxic Substances Control Act, in, Environmental Protection Agency, 2011.

[119] MINCYT, EU, Programa de cooperación al fortalecimiento de la competitividad de las PyMES y creación de empleo en Argentina en micro y nanotecnología, in.

[120] Ministerio de Economía y Competitividad, Plan Estatal Investigación Científica, Técnica y de Innovación 2013-2016, in: M.d.E.y. Competitividad (Ed.), 2013.

[121] Ministry of Economic Affairs, in.

[122] Secretaría de Economía, Lineamientos para regulaciones sobre nanotecnologías para impulsar la competitividad y proteger al medio ambiente, la salud y la seguridad de los consumidores, in, 2012.

[123] DOF, Diario Oficial de la Federación, in: S.d. Gobernación (Ed.), México, 2013.

[124] A.P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271 (1996) 933-937.

- [125] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *Journal of hazardous materials*, 133 (2006) 226-232.
- [126] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 162 (2004) 317-322.
- [127] M. Muruganandham, J.J. Wu, Synthesis, characterization and catalytic activity of easily recyclable zinc oxide nanobundles, *Applied Catalysis B-Environmental*, 80 (2008) 32-41.
- [128] Y.X. Wang, X.Y. Li, G. Lu, G.H. Chen, Y.Y. Chen, Synthesis and photo-catalytic degradation property of nano structured-ZnO with different morphology, *Materials Letters*, 62 (2008) 2359-2362.
- [129] Y.X. Wang, X.Y. Li, G. Lu, X. Quan, G.H. Chen, Highly oriented 1-D ZnO nanorod arrays on zinc foil: Direct growth from substrate, optical properties and photocatalytic activities, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 7332-7336.
- [130] Y.X. Wang, X.Y. Li, N. Wang, X. Quan, Y.Y. Chen, Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities, *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 727-732.
- [131] C.C. Chen, W.H. Ma, J.C. Zhao, Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 4206-4219.
- [132] L.Q. Jing, W. Zhou, G.H. Tian, H.G. Fu, Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 9509-9549.
- [133] B. Subash, B. Krishnakumar, M. Swaminathan, M. Shanthi, Synthesis and characterization of cerium-silver co-doped zinc oxide as a novel sunlight-driven photocatalyst for effective degradation of Reactive Red 120 dye, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 1070-1078.
- [134] J. Perkowski, S. Bzdon, A. Bulska, W.K. Jozwiak, Decomposition of detergents present in car-wash sewage by titania photo-assisted oxidation, *Pol. J. Environ. Stud.*, 15 (2006) 457-465.

- [135] W.J. Yin, S.Y. Chen, J.H. Yang, X.G. Gong, Y.F. Yan, S.H. Wei, Effective band gap narrowing of anatase TiO₂ by strain along a soft crystal direction, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010).
- [136] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.*, 48 (2003) 53-229.
- [137] V.D. Binas, K. Sambani, T. Maggos, A. Katsanaki, G. Kiriakidis, Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light, *Applied Catalysis B-Environmental*, 113 (2012) 79-86.
- [138] Y.H. Tseng, C.H. Kuo, Photocatalytic degradation of dye and NO_x using visible-light-responsive carbon-containing TiO₂, *Catal. Today*, 174 (2011) 114-120.
- [139] H. Zhang, H. Zhu, Preparation of Fe-doped TiO₂ nanoparticles immobilized on polyamide fabric, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 10034-10041.
- [140] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Influence of Metal/Metal Ion Concentration on the Photocatalytic Activity of TiO₂-Au Composite Nanoparticles, *Langmuir*, 19 (2003) 469-474.
- [141] Y. Tian, T. Tatsuma, Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 7632-7637.
- [142] M. Ahmad, E. Ahmed, Y.W. Zhang, N.R. Khalid, J.F. Xu, M. Ullah, Z.L. Hong, Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 697-704.
- [143] T. Welderfael, O.P. Yadav, A.M. Taddesse, J. Kaushal, Synthesis, characterization and photocatalytic activities of ag-n-codoped zno nanoparticles for degradation of methyl red, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 27 (2013) 221-232.
- [144] M. Ahmad, Z.L. Hong, E. Ahmed, N.R. Khalid, A. Elhissi, W. Ahmad, Effect of fuel to oxidant molar ratio on the photocatalytic activity of ZnO nanopowders, *Ceramics International*, 39 (2013) 3007-3015.
- [145] Y. Cai, H.Q. Fan, M.M. Xu, Q. Li, Rapid photocatalytic activity and honeycomb Ag/ZnO heterostructures via solution combustion synthesis, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 436 (2013) 787-795.

- [146] L.C. Nehru, V. Swaminathan, C. Sanjeeviraja, Rapid synthesis of nanocrystalline ZnO by a microwave-assisted combustion method, *Powder Technology*, 226 (2012) 29-33.
- [147] S.S. Patil, M.G. Mali, M.S. Tamboli, D.R. Patil, M.V. Kulkarni, H. Yoon, H. Kim, S.S. Al-Deyab, S.S. Yoon, S.S. Kolekar, B.B. Kale, Green approach for hierarchical nanostructured Ag-ZnO and their photocatalytic performance under sunlight, *Catal. Today*, 260 (2016) 126-134.
- [148] L.G. Devi, B.N. Murthy, Characterization of Mo doped TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity under visible light, *Catal. Lett.*, 125 (2008) 320-330.
- [149] V. Stengl, S. Bakardjieva, Molybdenum-Doped Anatase and Its Extraordinary Photocatalytic Activity in the Degradation of Orange II in the UV and vis Regions, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 19308-19317.
- [150] V.C. Papadimitriou, V.G. Stefanopoulos, M.N. Romanias, P. Papagiannakopoulos, K. Sambani, V. Tudose, G. Kiriakidis, Determination of photo-catalytic activity of un-doped and Mn-doped TiO₂ anatase powders on acetaldehyde under UV and visible light, *Thin Solid Films*, 520 (2011) 1195-1201.
- [151] K. Umar, M.M. Haque, M. Muneer, T. Harada, M. Matsumura, Mo, Mn and La doped TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activity for the decolourization of three different chromophoric dyes, *Journal of Alloys and Compounds*, 578 (2013) 431-438.
- [152] R. Naccache, F. Vetrone, J.A. Capobianco, Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles: Harvesting Light for Solar Cells, *Chemosuschem*, 6 (2013) 1308-1311.
- [153] V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 114 (2009) 217-226.
- [154] Y. Cao, Z. Zhao, J. Yi, C. Ma, D. Zhou, R. Wang, C. Li, J. Qiu, Luminescence properties of Sm³⁺-doped TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characterization, and mechanism, *Journal of Alloys and Compounds*, 554 (2013) 12-20.
- [155] J. Tang, X. Chen, Y. Liu, W. Gong, Z. Peng, T. Cai, L. Luo, Q. Deng, Samarium-doped mesoporous TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic performance for elimination of gaseous organic pollutants, *Solid State Sciences*, 15 (2013) 129-136.

- [156] M.S. Lee, S.S. Hong, M. Mohseni, Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 242 (2005) 135-140.
- [157] C. McManamon, P. Delaney, M.A. Morris, Photocatalytic properties of metal and non-metal doped novel sub 10 nm titanium dioxide nanoparticles on methyl orange, *Journal of Colloid and Interface Science*, 411 (2013) 169-172.
- [158] K.M. Rahulan, N. Padmanathan, L.D. Stephen, C.C. Kanakam, Structural features and existence of three photon absorption in Ag doped TiO₂ nanoparticles, synthesized by sol-gel technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 554 (2013) 432-437.
- [159] K.M. Rahulan, N. Padmanathan, G. Vinitha, C.C. Kanakam, Investigation on the structural and nonlinear optical properties of Pt doped TiO₂ nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 3037-3042.
- [160] Y. Shiraishi, D. Tsukamoto, Y. Sugano, A. Shiro, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, Platinum Nanoparticles Supported on Anatase Titanium Dioxide as Highly Active Catalysts for Aerobic Oxidation under Visible Light Irradiation, *Acs Catalysis*, 2 (2012) 1984-1992.
- [161] K. Elghniji, A. Atyaoui, S. Livraghi, L. Bousselmi, E. Giamello, M. Ksibi, Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles and films and their performance for photocurrent response under UV illumination, *Journal of Alloys and Compounds*, 541 (2012) 421-427.
- [162] J.C.S. Wu, C.H. Chen, A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 163 (2004) 509-515.
- [163] M.I. Zaki, A. Katrib, A.I. Muftah, T.C. Jagadale, M. Ikram, S.B. Ogale, Exploring anatase-TiO₂ doped dilutely with transition metal ions as nano-catalyst for H₂O₂ decomposition: Spectroscopic and kinetic studies, *Applied Catalysis a-General*, 452 (2013) 214-221.
- [164] R. Bouchet, A. Weibel, P. Knauth, G. Mountjoy, A.V. Chadwick, EXAFS study of dopant segregation (Zn, Nb) in nanocrystalline anatase (TiO₂), *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 4996-5002.

- [165] T. Aguilar, J. Navas, R. Alcantara, C. Fernandez-Lorenzo, J.J. Gallardo, G. Blanco, J. Martin-Calleja, A route for the synthesis of Cu-doped TiO₂ nanoparticles with a very low band gap, *Chemical Physics Letters*, 571 (2013) 49-53.
- [166] N. Lock, E.M.L. Jensen, J. Mi, A. Mamakhel, K. Noren, Q. Meng, B.B. Iversen, Copper doped TiO₂ nanoparticles characterized by X-ray absorption spectroscopy, total scattering, and powder diffraction - a benchmark structure-property study, *Dalton Transactions*, 42 (2013) 9555-9564.
- [167] B. Xin, P. Wang, D. Ding, J. Liu, Z. Ren, H. Fu, Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 2569-2574.
- [168] M. You, T.G. Kim, Y.-M. Sung, Synthesis of Cu-Doped TiO₂ Nanorods with Various Aspect Ratios and Dopant Concentrations, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 983-987.
- [169] G. Yang, Z. Yan, T. Xiao, B. Yang, Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange, *Journal of Alloys and Compounds*, 580 (2013) 15-22.
- [170] M.M. Ibrahim, Photocatalytic activity of nanostructured ZnO-ZrO₂ binary oxide using fluorometric method, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145 (2015) 487-492.
- [171] B.S. Min, Y.H. Park, C.S. Lee, Fabrication and Characterization of SnO₂/ZnO Gas Sensors for Detecting Toluene Gas, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14 (2014) 8495-8501.
- [172] S. Chakma, V.S. Moholkar, Synthesis of bi-metallic oxides nanotubes for fast removal of dye using adsorption and sonocatalysis process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37 (2016) 84-89.
- [173] M. Naimi-Joubani, M. Shirzad-Siboni, J.K. Yang, M. Gholami, M. Farzadkia, Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO₂ composite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (2015) 317-323.
- [174] Y.M. Li, K. Wang, J. Wu, L. Gu, Z.F. Lu, X.J. Wang, X.B. Cao, Synthesis of highly permeable Fe₂O₃/ZnO hollow spheres for printable photocatalysis, *Rsc Advances*, 5 (2015) 88277-88286.

[175] J. Wang, J.H. Yang, X.Y. Li, D.D. Wang, B. Wei, H. Song, X.F. Li, S.W. Fu, Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable Fe₃O₄@ZnO core/shell nanoparticles, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 75 (2016) 66-71.

[176] J.G. Wu, T. Fang, R. Cai, S.Y. Li, Y. Wang, C.E. Zhao, A. Wei, Fabrication of an Ag/Fe₂O₃/ZnO ternary composite with enhanced photocatalytic performance, *Rsc Advances*, 6 (2016) 4145-4150.

[177] K. Kalpana, V. Selvaraj, A novel approach for the synthesis of highly active ZnO/TiO₂/Ag₂O nanocomposite and its photocatalytic applications, *Ceramics International*, 41 (2015) 9671-9679.

[178] Y.V. Kaneti, J.L. Moriceau, M. Liu, Y. Yuan, Q. Zakaria, X.H. Jiang, A.B. Yu, Hydrothermal synthesis of ternary alpha-Fe₂O₃-ZnO-Au nanocomposites with high gas-sensing performance, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 209 (2015) 889-897.

[179] S. Tao, M. Yang, H.H. Chen, M.Y. Ren, G.W. Chen, Continuous synthesis of hedgehog-like Ag-ZnO nanoparticles in a two-stage microfluidic system, *Rsc Advances*, 6 (2016) 45503-45511.

[180] S. Azizi, R. Mohamad, R.A. Rahim, A.B. Moghaddam, M. Moniri, A. Ariff, W.Z. Saad, F. Namvab, ZnO-Ag core shell nanocomposite formed by green method using essential oil of wild ginger and their bactericidal and cytotoxic effects, *Appl. Surf. Sci.*, 384 (2016) 517-524.

[181] H. Bouzid, M. Faisal, F.A. Harraz, S.A. Al-Sayari, A.A. Ismail, Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity, *Catal. Today*, 252 (2015) 20-26.

[182] Y. Feng, J.S. Shen, X.Z. Liu, Y. Zhao, X.Y. Liang, J. Huang, J.H. Min, L.J. Wang, W.M. Shi, The preparation and optical properties of Ag and Ag/ZnO composite structure, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 79 (2016) 98-106.

[183] Q.L. Huang, S.Z. Liu, W.X. Wei, Q.X. Yan, C.L. Wu, Selective synthesis of different ZnO/Ag nanocomposites as surface enhanced Raman scattering substrates and highly efficient photocatalytic catalysts, *Rsc Advances*, 5 (2015) 27075-27081.

[184] J. Jadhav, S. Biswas, Surface plasmon enhanced near-UV emission in monodispersed ZnO:Ag core-shell type nanoparticles synthesized by a wet chemical method, *Superlattices and Microstructures*, 91 (2016) 8-21.

- [185] Z.J. Li, F.H. Zhang, A. Meng, C.C. Xie, J. Xing, ZnO/Ag micro/nanospheres with enhanced photocatalytic and antibacterial properties synthesized by a novel continuous synthesis method, *Rsc Advances*, 5 (2015) 612-620.
- [186] X. Liu, W.B. Li, N. Chen, X.X. Xing, C.J. Dong, Y.D. Wang, Ag-ZnO heterostructure nanoparticles with plasmon-enhanced catalytic degradation for Congo red under visible light, *Rsc Advances*, 5 (2015) 34456-34465.
- [187] O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, M. Ahmadi, B.R. Cuenya, L. Chow, I. Tiginyanu, B. Viana, T. Pauporte, R. Adelung, Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 223 (2016) 893-903.
- [188] E. Mosquera, C. Rojas-Michea, M. Morel, F. Gracia, V. Fuenzalida, R.A. Zarate, Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties, *Appl. Surf. Sci.*, 347 (2015) 561-568.
- [189] M.S. Rad, A. Kompany, A.K. Zak, M.E. Abrishami, The effect of silver concentration and calcination temperature on structural and optical properties of ZnO: Ag nanoparticles, *Modern Physics Letters B*, 29 (2015).
- [190] S. You, Y.S. Park, H.W. Choi, K.H. Kim, Fabrication of ZnO/Ag Nanowire/ZnO Thin Films for Optoelectronic Applications, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 622 (2015) 134-139.
- [191] J.Q. Yuan, E.S.G. Choo, X.S. Tang, Y. Sheng, J. Ding, J.M. Xue, Synthesis of ZnO-Pt nanoflowers and their photocatalytic applications, *Nanotechnology*, 21 (2010).
- [192] K.Y. Zhao, J. Lin, L. Guo, ZnO/Ag porous nanosheets used as substrate for surface-enhanced Raman scattering to detect organic pollutant, *Rsc Advances*, 5 (2015) 53524-53528.
- [193] Y.H. Kim, D.W. Kim, R.I. Murakami, D.Y. Zhang, S.W. Yoon, S.H. Park, K.M. Moon, The Study of Transmittance and Conductivity by Top ZnO Thickness in ZnO/Ag/ZnO Transparent Conducting Oxide Films, *Advanced Science Letters*, 4 (2011) 1570-1573.
- [194] D.R. Sahu, J.L. Huang, Design of ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive films, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 130 (2006) 295-299.

- [195] J.L. Yan, X.Q. Sun, Y.L. Zhu, Y.N. Zhao, ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature - art. no. 662413, in: L. Zhou (Ed.) International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2007: Optoelectronic System Design, Manufacturing, and Testing, 2008, pp. 62413-62413.
- [196] D.Y. Zhang, P.P. Wang, R. Murakami, X.P. Song, Effect of an interface charge density wave on surface plasmon resonance in ZnO/Ag/ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010).
- [197] M. Neghabi, A. Behjat, S.M.B. Ghorashi, S.M.A. Salehi, The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ZnS/Ag/ZnS films, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 5662-5666.
- [198] S.M. Kim, Y.S. Rim, H.W. Choi, S.J. Park, K.H. Kim, It, Preparation of Al doped ZnO/Ag/Al doped ZnO multilayer thin films by using Facing Target Sputtering, 2007.
- [199] E. Manujlov, Y. Gnatyuk, V. Vorobets, G. Kolbasov, N. Smirnova, A. Eremenko, A. Guobiene, S. Tamulevicius, Mesoporous TiO₂ and TiO₂/ZnO/Ag films: Sol-gel synthesis, photoelectrochemical and photocatalytic properties, in: P. Innocenzi, Y.L. Zub, V.G. Kessler (Eds.) *Sol-Gel Methods for Materials Processing: Focusing on Materials for Pollution Control, Water Purification, and Soil Remediation*, 2008, pp. 427-434.
- [200] M. Shekofteh-Gohari, A. Habibi-Yangjeh, Novel magnetically separable Fe₃O₄@ZnO/AgCl nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activities under visible-light irradiation, *Separation and Purification Technology*, 147 (2015) 194-202.
- [201] M. Ahmad, E. Ahmed, F. Zafar, N.R. Khalid, N.A. Niaz, A. Hafeez, M. Ikram, M.A. Khan, Z.L. Hong, Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method, *Journal of Rare Earths*, 33 (2015) 255-262.
- [202] F.L. Du, N. Wang, D.M. Zhang, Y.Z. Shen, Preparation, characterization and infrared emissivity study of Ce-doped ZnO films, *Journal of Rare Earths*, 28 (2010) 391-395.
- [203] R.M. Mohamed, D. McKinney, M.W. Kadi, I.A. Mkhallid, W. Sigmund, Cobalt/zinc oxide hollow spheres: Visible light nanophotocatalysts, *Ceramics International*, 42 (2016) 2299-2305.
- [204] A. Sutka, T. Kaambre, R. Parna, I. Juhnevica, M. Maiorov, U. Joost, V. Kisand, Co doped ZnO nanowires as visible light photocatalysts, *Solid State Sciences*, 56 (2016) 54-62.

- [205] B.Q. Wang, C.H. Xia, J. Iqbal, N.J. Tang, Z.R. Sun, Y. Lv, L. Wu, Influences of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal route, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 1419-1422.
- [206] P. Hemalatha, S.N. Karthick, K.V. Hemalatha, M. Yi, H.J. Kim, M. Alagar, La-doped ZnO nanoflower as photocatalyst for methylene blue dye degradation under UV irradiation, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 27 (2016) 2367-2378.
- [207] H. Gu, Y. Yang, J.X. Tian, G.Y. Shi, Photochemical Synthesis of Noble Metal (Ag, Pd, Au, Pt) on Graphene/ZnO Multihybrid Nanoarchitectures as Electrocatalysis for H₂O₂ Reduction, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5 (2013) 6762-6768.
- [208] B. Lee, C. Kim, Y. Lee, S. Lee, D.Y. Kim, Dependence of photocurrent on UV wavelength in ZnO/Pt bottom-contact Schottky diode, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 29-33.
- [209] L. Munoz-Fernandez, A. Sierra-Fernandez, O. Milosevic, M.E. Rabanal, Solvothermal synthesis of Ag/ZnO and Pt/ZnO nanocomposites and comparison of their photocatalytic behaviors on dyes degradation, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 983-993.
- [210] X.Y. Zhang, J.Q. Qin, R.R. Hao, L.M. Wang, X. Shen, R.C. Yu, S. Limpanart, M.Z. Ma, R.P. Liu, Carbon-Doped ZnO Nanostructures: Facile Synthesis and Visible Light Photocatalytic Applications, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 20544-20554.
- [211] R. Zha, R. Nadimicherla, X. Guo, Ultraviolet photocatalytic degradation of methyl orange by nanostructured TiO₂/ZnO heterojunctions, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 6565-6574.
- [212] Z.J. Bao, X.Y. Xu, G. Zhou, J.G. Hu, Constructing n-ZnO@Au heterogeneous nanorod arrays on p-Si substrate as efficient photocathode for water splitting, *Nanotechnology*, 27 (2016).
- [213] J.F.S. Fernando, M.P. Shortell, C.J. Noble, J.R. Harmer, E.A. Jaatinen, E.R. Waclawik, Controlling Au Photodeposition on Large ZnO Nanoparticles, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 14271-14283.
- [214] X.M. Hou, Nonaqueous fabrication of ZnO/Au nanohybrids with enhanced photocatalytic activity, *Materials Letters*, 137 (2014) 319-322.

- [215] J. Lu, H.H. Wang, D.L. Peng, T. Chen, S.J. Dong, Y. Chang, Synthesis and properties of Au/ZnO nanorods as a plasmonic photocatalyst, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 78 (2016) 41-48.
- [216] R. Nuryadi, R.D. Mayasari, ZnO/Au-based surface plasmon resonance for CO₂ gas sensing application, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 122 (2016).
- [217] V. Perumal, U. Hashim, S.C.B. Gopinath, R. Haarindraprasad, P. Poopalan, W.W. Liu, M. Ravichandran, S.R. Balakrishnan, A.R. Ruslinda, A new nano-worm structure from gold-nanoparticle mediated random curving of zinc oxide nanorods, *Biosensors & Bioelectronics*, 78 (2016) 14-22.
- [218] L.Y. Wang, Y. Sun, J.A. Wang, J. Wang, A.M. Yu, H.Q. Zhang, D.Q. Song, Water-soluble ZnO-Au nanocomposite-based probe for enhanced protein detection in a SPR biosensor system, *Journal of Colloid and Interface Science*, 351 (2010) 392-397.
- [219] L.Y. Wang, J. Wang, S.L. Zhang, Y. Sun, X.N. Zhu, Y.B. Cao, X.H. Wang, H.Q. Zhang, D.Q. Song, Surface plasmon resonance biosensor based on water-soluble ZnO-Au nanocomposites, *Analytica Chimica Acta*, 653 (2009) 109-115.
- [220] P.V. Kamat, M. Flumiani, G.V. Hartland, Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 3123-3128.
- [221] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on tio₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735-758.
- [222] K. Ozga, M. Oyama, M. Szota, M. Nabialek, I.V. Kityk, A. Slezak, A.A. Umar, K. Nouneh, Photoinduced absorption of Ag nanoparticles deposited on ITO substrate, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) S424-S426.
- [223] Z.W. Seh, S.H. Liu, M. Low, S.Y. Zhang, Z.L. Liu, A. Mlayah, M.Y. Han, Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 2310-2314.
- [224] S.C. Warren, E. Thimsen, Plasmonic solar water splitting, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 5133-5146.
- [225] G. Ramakrishna, A.K. Singh, D.K. Palit, H.N. Ghosh, Dynamics of Interfacial Electron Transfer from Photoexcited Quinizarin (Qz) into the Conduction Band of TiO₂

and Surface States of ZrO₂ Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 4775-4783.

[226] J. Lian, Y. Liang, F.-l. Kwong, Z. Ding, D.H.L. Ng, Template-free solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles with controllable size and their size-dependent optical properties, *Materials Letters*, 66 (2012) 318-320.

[227] N. Selvi, S. Sankar, K. Dinakaran, Effect of shell ZnO on the structure and optical property of TiO₂ core@shell hybrid nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 2271-2277.

[228] U. EPA, ECOSAR (ECOLOGICAL STRUCTURE ACTIVITY RELATIONSHIP), in, USA, 2012.

[229] E.H. Asnaashari, Rahdar, A., Arabi, H., Preparation of Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles and Investigation their Magnetic Properties, *International Journal of Science and Engineering Investigations*, 1 (2012) 70-72.

[230] Y. Zhang, Y. Shen, F. Gu, M.M. Wu, Y. Xie, J.C. Zhang, Influence of Fe ions in characteristics and optical properties of mesoporous titanium oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2009) 85-89.

[231] S. Anandan, N. Ohashi, M. Miyauchi, ZnO-based visible-light photocatalyst Band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst, *Applied Catalysis B-Environmental*, 100 (2010) 502-509.

[232] D.V. Ponnuvelu, B. Pullithadathil, A.K. Prasad, S. Dhara, A. Ashok, K. Mohamed, A.K. Tyagi, B. Raja, Rapid synthesis and characterization of hybrid ZnO@Au core-shell nanorods for high performance, low temperature NO₂ gas sensor applications, *Appl. Surf. Sci.*, 355 (2015) 726-735.

[233] Z. Tan, D.H.C. Chua, ZnO Tip-Coated Carbon Nanotubes Core-Shell Structures for Photoluminescence and Electron Emission Properties, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) K112-K116.

[234] A. Yousef, N.A.M. Barakat, T. Amna, A.R. Unnithan, S.S. Al-Deyab, H.Y. Kim, Influence of CdO-doping on the photoluminescence properties of ZnO nanofibers: Effective visible light photocatalyst for waste water treatment, *Journal of Luminescence*, 132 (2012) 1668-1677.

- [235] Z. Zhang, W. Li, R. Zou, W. Kang, Y. San Chui, M.F. Yuen, C.-S. Lee, W. Zhang, Layer-stacked cobalt ferrite (CoFe₂O₄) mesoporous platelets for high-performance lithium ion battery anodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 6990-6997.
- [236] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri, XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, *Ceramics International*, 39 (2013) 2283-2292.
- [237] P.-T. Hsieh, Y.-C. Chen, K.-S. Kao, C.-M. Wang, Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement, *Applied Physics A*, 90 (2008) 317-321.
- [238] M.N. Islam, T.B. Ghosh, K.L. Chopra, H.N. Acharya, XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films, *Thin Solid Films*, 280 (1996) 20-25.
- [239] A. Šutka, R. Pärna, M. Zamovskis, V. Kisand, G. Mezinskis, J. Kleperis, M. Maiorov, D. Jakovlev, Effect of antisite defects on the magnetic properties of ZnFe₂O₄, *physica status solidi (a)*, 210 (2013) 1892-1897.
- [240] X.Q. Wei, B.Y. Man, M. Liu, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, C. Yang, Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂, *Physica B: Condensed Matter*, 388 (2007) 145-152.
- [241] S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, S. Galvagno, Influence of catalyst pretreatments on volatile organic compounds oxidation over gold/iron oxide, *Applied Catalysis B-Environmental*, 34 (2001) 277-285.
- [242] J. Georgieva, E. Valova, S. Arnyanov, N. Philippidis, I. Poullos, S. Sotiropoulos, Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: a short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes, *Journal of hazardous materials*, 211-212 (2012) 30-46.
- [243] N. Sobana, Muruganadham, M., Swaminathan, M., Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 258 (2006) 124-132.
- [244] G.G. Bessegato, T.T. Guaraldo, M.V.B. Zanoni, Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes, in, 2014.
- [245] Z. Zheng, W. Xie, Z.S. Lim, L. You, J. Wang, CdS sensitized 3D hierarchical TiO₂/ZnO heterostructure for efficient solar energy conversion, 4 (2014) 5721.

- [246] L. Lin, Y. Yang, L. Men, X. Wang, D. He, Y. Chai, B. Zhao, S. Ghoshroy, Q. Tang, A highly efficient TiO₂@ZnO n-p-n heterojunction nanorod photocatalyst, *Nanoscale*, 5 (2013) 588-593.
- [247] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttari, M. Sillanpää, A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant, *Chemosphere*, 107 (2014) 163-174.
- [248] S. Chang, Liu, W., Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 333-342.
- [249] M. Guo, Du, J., First-principles study of electronic structures and optical properties of Cu, Ag, and Au-doped anatase TiO₂, *Physica B-Condensed Matter*, 407 (2012).
- [250] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Influence of metal/metal ion concentration on the photocatalytic activity of TiO₂-Au composite nanoparticles, *Langmuir*, 19 (2003) 469-474.
- [251] J. Muff, M.E. Simonsen, E.G. Søgaard, Removal of tributyltin from contaminated seawater by combinations of photolytic and TiO₂ mediated photocatalytic processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 3201-3206.
- [252] D.M. Tobaldi, A. Sever Škapin, R.C. Pullar, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity, *Ceramics International*, 39 (2013) 2619-2629.
- [253] W.Y. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO₂ - correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 13669-13679.
- [254] B. Dou, V. Dupont, W. Pan, B. Chen, Removal of aqueous toxic Hg(II) by synthesized TiO₂ nanoparticles and TiO₂/montmorillonite, *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 631-638.
- [255] X. Li, W. Zheng, G. He, R. Zhao, D. Liu, Morphology Control of TiO₂ Nanoparticle in Microemulsion and Its Photocatalytic Property, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (2014) 288-295.

- [256] S. Nakade, M. Matsuda, S. Kambe, Y. Saito, T. Kitamura, T. Sakata, Y. Wada, H. Mori, S. Yanagida, Dependence of TiO₂ Nanoparticle Preparation Methods and Annealing Temperature on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 16 (2002) 10004-10010.
- [257] K.R.N. Pai, G.S. Anjusree, T.G. Deepak, D. Subash, S.V. Nair, A.S. Nair, High surface area TiO₂ nanoparticles by a freeze-drying approach for dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.*, 4 (2014) 36821-36827.
- [258] F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, M. Halasa, B.-L. Su, Hierarchically Assembled Porous ZnO Nanoparticles: Synthesis, Surface Energy, and Photocatalytic Activity, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 5680-5686.
- [259] C. Yan, Z. Chen, X. Zhao, Enhanced electroluminescence of ZnO nanocrystalline annealing from mesoporous precursors, *Solid State Communications*, 140 (2006) 18-22.
- [260] C. Zhou, Y. Wang, L. Du, H. Yao, J. Wang, G. Luo, Precipitation Preparation of High Surface Area and Porous Nanosized ZnO by Continuous Gas-Based Impinging Streams in Unconfined Space, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 11943-11949.
- [261] Sigma-Aldrich, TiO₂ Product Specification, in, Sigma-Aldrich, USA.
- [262] Sigma-Aldrich, ZnO Product Specification, in, Sigma-Aldrich, USA.
- [263] M.S. Nawaz, M. Ahsan, Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment, *Alexandria Engineering Journal*, 53 (2014) 717-722.
- [264] O. Türgay, G. Ersöz, S. Atalay, J. Forss, U. Welander, The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation, *Separation and Purification Technology*, 79 (2011) 26-33.
- [265] B.d.C. Ventura-Camargo, M.A. Marin-Morales, Azo Dyes: Characterization and Toxicity - A review, *Textiles and Light Industrial Science and Technology* 2(2013) 85-103.
- [266] M. Jonstrup, N. Kumar, B. Guieysse, M. Murto, B. Mattiasson, Decolorization of textile dyes by Bjerkanderasp. BOL 13 using waste biomass as carbon source, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88 (2013) 388-394.

- [267] C.L. Hsueh, Y.H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Chen, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere*, 58 (2005) 1409-1414.
- [268] S. Hung-Yee, H. Ching-Rong, Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process, *Chemosphere*, 31 (1995) 3813-3825.
- [269] A.I. Cervantes-Macías, C.A. Huerta Aguilar, P. Thangarasu, ZnO-Fe₃O₄-Au Hybrid Composites for Thioanisole Oxidation Under Visible Light: Experimental and Theoretical Studies, *Journal of Cluster Science*, 28 (2017) 1897-1922.
- [270] P. Zhang, Z. Mo, Y. Wang, L. Han, C. Zhang, G. Zhao, Z. Li, One-step hydrothermal synthesis of magnetic responsive TiO₂ nanotubes/Fe₃O₄/graphene composites with desirable photocatalytic properties and reusability, *RSC Advances*, (2016).
- [271] Y.-Y. Lau, Y.-S. Wong, T.-T. Teng, N. Morad, M. Rafatullah, S.-A. Ong, Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil, *Chemical Engineering Journal*, 246 (2014) 383-390.
- [272] J. Galán, A. Rodríguez, J.M. Gómez, S.J. Allen, G.M. Walker, Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon, *Chemical Engineering Journal*, 219 (2013) 62-68.
- [273] P. Kumar, S. Bhat, Decolorization of azo dye red 3BN by bacteria, *International Research Journal of Biological Sciences*, 1 (2012) 46-52.
- [274] D. Castillo Guevara, Inventario de emisiones de gases de efecto invernadero en el área de energía en ciudad universitaria, in: Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2014, pp. 92.
- [275] IPCC, Glosario de términos, in, 2003.
- [276] CIEL, ECOS, Ö.-I. e.V., Declaration on Waste Containing Nanomaterials, in, 2016.
- [277] N.B. Hartmann, L.M. Skjolding, S.F. Hansen, J. Kjolholt, F. Gottschalck, A. Baun, Environmental fate and behaviour of nanomaterials, Denmark, 2044.
- [278] V. Aruoja, S. Pokhrel, M. Sihtmäe, M. Mortimer, L. Mädler, A. Kahru, Toxicity of 12 metal-based nanoparticles to algae, bacteria and protozoa, *Environmental Science: Nano*, 2 (2015) 630-644.

[279] A. Rincon, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂ Implications in solar water disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (2004) 283-302.

[280] A.-G. Rincón, C. Pulgarin, Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 99-112.

[281] E.J. Wolfrum, J. Huang, D.M. Blake, P.-c. Maness, Z. Huang, J. Fiest, Photocatalytic oxidation of bacteria, bacterial and fungal spores, and model biofilm components to carbon dioxide on titanium dioxide-coated surfaces, *Environmental Science Technology*, 36 (2002) 3412-3419.

[282] J. Sawai, H. Igarashi, A. Hashimoto, T. Kokugan, M. Shimizu, Effect of particle size and heating temperature of ceramic powders on antibacterial activity of their slurries, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 29 (1996) 251-256.

[283] J. Sawai, H. Igarashi, A. Hashimoto, K. Takao, M. Shimizu, Effect of ceramic powder slurry on spores of *Bacillus subtilis*, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 28 (1995) 556-561.

[284] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez, M.J. Yacaman, The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology*, 16 (2005) 2346-2353.

[285] S. Lovern, R. Klaper, *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fulleren (C₆₀) nanoparticles, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25 (2006) 1132-1137.

[286] B. Hydutsky, E. Mack, B. Beckerman, J. Skluzacek, T.E. Mallouk, Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures, *Environmental Science Technology*, 41 (2007) 6418-6424.

[287] J. Vallejo Román, Talleres de mezclilla y transformaciones socioambientales en un municipio rural. El caso de Tepetitla de Lardíabal, Tlaxcala, México, *Sociedad y Ambiente*, 11 (2016) 68-91.

[288] A.K.R. Choudhury, *Principles of Textile Finishing*, Matthew Deans, 2017.

[289] B. Estela García, J. Solís Fuentes, ¿Contaminando con sus jeans?, REvista de Divulgación Científica y Tecnológica de la Universidad Veracruzana, XXI (2008).

[290] I.d.I. UNAM, Programa de Apoyo al Desarrollo Hidráulico de los Estados de Puebla, Oaxaca y Tlaxcala, in: F. UNAM, F.H. Helú (Eds.), UNAM, México, 2012, pp. 115.

[291] A. Alatorre, Río Atoyac: provoca cáncer en pobladores de Tlaxcala y Puebla, in: Nacionales, Agua.org.mx, México, 2010.

[292] P. Morales, Graves daños a la salud por contaminación del río Zahuapan-Atoyac, in: R.d.A. UNAM (Ed.), 2013.

[293] R. Valencia Quintana, J. Sánchez Alarcón, E. Ortiz Ortiz, J.L. Gómez Olivares, La contaminación de los ríos, otro punto de vista Primera parte, Ciencia en la Frontera: revista de ciencia y tecnología de la UACJ, 5 (2007) 35-49.

[294] L. Rodríguez Tapia, J.A. Morales Novelo, P. Zavala Vargas, Evaluación socioeconómica de daños ambientales por contaminación del río Atoyac en México, Tecnología y Ciencias del Agua, 3 (2012) 143-151.

[295] PROFEPA, PROFEPA trabaja para abatir el deterioro del río Atoyac clausurando 27 industrias establecidas en la cuenca de este afluente, in, México, D.F., 2015.

[296] G. Guzmán Colis, E.M. Ramírez López, S. Rodríguez Narciso, A.L. Guerrero Barrera, F.J. Avelar González, Evaluación de Contaminantes en agua y sedimentos del río San Pedro en el estado de Aguascalientes, Universidad y Ciencias, 27 (2011) 17-32.

[297] F. Torres Guzmán, Estudio de la toxicidad en muestras de agua y sedimentos de la cuenca del río San Pedro en el estado de Aguascalientes, empleando pruebas de toxicidad: integración de estudios de campo y laboratorio, in, Universidad Autónoma de Aguascalientes, Aguascalientes, México, 2009.

[298] T.L. Saaty, What is the Analytic Hierarchy Process?, in: G. Mitra, H.J. Greenberg, F.A. Lootsma, M.J. Rijkaert, H.J. Zimmermann (Eds.) Mathematical Models for Decision Support, Springer, Berlin, Heidelberg, 1988.

Espectros UV de la degradación de rojo Congo (50ppm) bajo luz UV y luz visible con diferentes catalizadores y variación en sus concentraciones.

a)

b)

c)

Figura A.1 Espectros UV para la degradación de rojo Congo bajo luz UV con diferentes catalizadores (0.5 mg/ml): a) TiO_2 , b) ZnO-TiO_2 , y c) $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$.

a)

b)

c)

Figura A.2 Espectros UV de la degradación de rojo Congo bajo luz visible con diferentes catalizadores (0.5 mg/ml): a) TiO_2 , b) ZnO-TiO_2 , y c) $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$.

a)

b)

c)

Figura A.3 Espectros UV de la degradación de rojo Congo bajo luz UV con diferentes catalizadores (1.0 mg/ml): a) TiO_2 , b) ZnO-TiO_2 , y c) $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$.

a)

b)

c)

Figura A.4 Espectros UV de la degradación de rojo Congo bajo luz visible con diferentes catalizadores (1.0 mg/ml): a) TiO_2 , b) ZnO-TiO_2 , y c) $\text{ZnO-TiO}_2/\text{Ag}$.