



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

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

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGENTE DE  
CONTRASTE IOPROMIDA EN AGUA MEDIANTE EL USO DE DIFERENTES  
ÓXIDOS METÁLICOS

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. RAQUEL ADRIANA DEL ANGEL MONTES

Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
(CCADET)

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**Jurado Asignado:**

<b>Presidente:</b>	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
<b>Vocal:</b>	Dra. Tatiana Klimova Berestneva
<b>Vocal:</b>	Dra. Elizabeth Chavira Martínez
<b>Vocal:</b>	Dr. Juan Carlos Durán Álvarez
<b>Secretario:</b>	Dr. Pandiyan Sarasvathi Thangarasu

**Lugar donde se realizó la tesis:**

Este trabajo se llevó a cabo bajo la asesoría del Dr. Rodolfo Zanella Specia en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Posgrado de Ciencias Químicas por permitirme llevar a cabo mis estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca de maestría al número de becario: 583819.

Al proyecto PAPIIT-DGAPA IN105416.

Al proyecto CONACyT- Atención a Problemas Nacionales (CONACyT-APN) No. 1216.

A mi tutor el Dr. Rodolfo Zanella Specia por todo el conocimiento compartido y por su orientación durante el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Juan Carlos Durán Álvarez por su tiempo, su apoyo, sus consejos y todas sus enseñanzas.

A todos los miembros del jurado por todas sus contribuciones y recomendaciones para la mejora de este trabajo.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM y al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) por permitirme llevar a cabo el desarrollo experimental del presente trabajo.

A la M. en C. Viridiana Maturano Rojas perteneciente al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por los análisis BET y por todas sus atenciones.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del CCADET perteneciente a la UNAM y a la M. en C. Selene R. Islas Sánchez por su tiempo y su apoyo en las mediciones realizadas por la técnica de reflectancia difusa.

Al Maestro Javier Tadeo León perteneciente al Instituto de Geología - Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía por realizar la preparación y análisis de metales mediante la técnica de ICP-OES empleadas en este trabajo.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz perteneciente al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por realizar los estudios de Difracción de Rayos X.

Al Fis. Roberto Hernández Reyes perteneciente al Instituto de Física- Laboratorio Central de Microscopía Electrónica de la UNAM por las micrografías obtenidas.

Al Dr. Felipe Castellón Barraza por su ayuda en las técnicas de caracterización y todas sus atenciones durante mi estancia en Ensenada en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

Al M. en C. David Domínguez perteneciente al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM en Ensenada por realizar los análisis de XPS utilizados en el presente trabajo.

Al Ing. Israel Gradilla perteneciente al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por los estudios de Catodoluminiscencia.

A los estudiantes Abril Hernández, Carolina Martínez, Guadalupe Rodríguez, Daniel Mejía y Gonzalo Paredes por su ayuda durante el desarrollo de este trabajo.

A la M. en C. Laura Santiago, M. en C. Brenda Vargas y al M. en C. Mario Rodríguez por su apoyo y ayuda en la realización de este proyecto

# Índice

Índice de Figuras .....	1
Índice de Tablas.....	5
Resumen .....	6
Introducción .....	7
1. Antecedentes.....	8
1.1. Problemática Actual del Agua .....	8
1.1.1. Contaminantes presentes en el agua.....	8
1.1.1.1. Contaminantes Convencionales .....	9
1.1.1.2. Contaminantes Emergentes .....	10
1.1.1.3. Medios de Contraste Radiológico .....	13
1.1.1.4. Iopromida.....	14
1.1.2. Eliminación de contaminantes emergentes en agua.....	15
1.1.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada (POA) .....	16
1.1.2.2. Fotólisis .....	17
1.1.2.3. Reacción de Fenton.....	19
1.1.2.4. Sonólisis .....	20
1.1.2.5. Ozonación .....	20
1.1.2.6. Fotocatálisis heterogénea.....	21
1.1.2.7. Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	25
1.1.2.8. Semiconductores con E <sub>g</sub> en la región visible .....	25
1.1.2.9. Métodos de síntesis de compuestos sólidos .....	27
1.1.2.10. Modificaciones superficiales .....	28
1.1.2.11. Sensibilización por moléculas orgánicas .....	29
1.1.2.12. Depósito de nanocristales metálicos .....	30
1.1.2.13. Métodos de depósito de nanocristales metálicos .....	33
1.1.2.14. Nanocristales de oro.....	34
1.1.3. Métodos de remoción del medio de contraste iopromida del agua. .....	35
2. Justificación del Proyecto .....	36
3. Objetivos.....	37
3.1. Objetivo General .....	37
3.2. Objetivos Particulares .....	37
4. Hipótesis.....	37
5. Metodología.....	38
5.1. Síntesis de semiconductores .....	38
5.1.1. Óxido de Titanio(IV) .....	38
5.1.2. Óxido de Cerio(IV).....	39
5.1.3. Óxido de Tungsteno(VI) .....	39
5.1.4. β-Óxido de Bismuto(III).....	39

5.2.	Depósito de nanocristales de oro .....	40
5.2.1.	Depósito precipitación con urea .....	40
5.2.2.	Adsorción Catiónica .....	41
5.2.2.1.	Síntesis del complejo $[Au(en)_2]Cl_3$ .....	41
5.2.2.2.	Depósito de oro por adsorción catiónica.....	42
5.2.3.	Tratamiento Térmico .....	42
5.3.	Técnicas de Caracterización de los Catalizadores.....	42
5.3.1.	Difracción de Rayos X.....	43
5.3.2.	Espectroscopía Raman .....	43
5.3.3.	Determinación de punto isoeléctrico (PIE) .....	43
5.3.4.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	44
5.3.5.	Área Superficial (BET).....	45
5.3.6.	Espectroscopía UV-vis .....	45
5.3.7.	Plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES).....	46
5.3.7.1.	Digestión asistida por microondas .....	46
5.3.7.2.	Análisis por ICP-OES .....	46
5.3.8.	Catodoluminiscencia .....	46
5.3.9.	Análisis por XPS.....	47
5.4.	Pruebas de Actividad Fotocatalítica .....	47
5.4.1.	Pruebas con luz Ultravioleta.....	47
5.4.2.	Pruebas con luz visible.....	48
5.5.	Determinación de la mineralización del medio de contraste .....	49
6.	Resultados y Discusión .....	52
6.1.	Caracterización .....	52
6.1.1.	Difracción de Rayos X y espectroscopía Raman .....	52
6.1.2.	Punto Isoeléctrico.....	59
6.1.2.1.	Síntesis del complejo de oro $[Au(en)_2]Cl_3$ .....	61
6.1.2.2.	Adsorción catiónica.....	61
6.1.3.	ICP-OES .....	63
6.1.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	64
6.1.1.	Determinación de la Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ ) .....	67
6.1.2.	Área superficial específica .....	70
6.2.	Pruebas de actividad fotocatalítica con luz UV .....	71
6.2.1.	Determinación de concentración óptima de catalizador .....	72
6.3.	Pruebas de actividad fotocatalítica con luz visible .....	74
6.3.1.	Mineralización .....	75
7.	Conclusiones .....	104
8.	Referencias .....	106
Anexo I.....		119
Anexo II.....		121
Anexo III.....		122

Anexo IV .....	123
Técnicas de Caracterización .....	123
Difracción de Rayos X.....	123
Espectroscopía Raman.....	125
Potencial Zeta .....	125
Punto Isoeléctrico (PIE).....	127
Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	127
Contraste Z.....	128
Catodoluminiscencia.....	129
Adsorción .....	129
Isotermas de Adsorción .....	129
Isoterma de Brunauer–Emmett–Teller (BET) .....	130
Espectroscopía UV-vis.....	131
Cálculo de Band Gap.....	132
Espectrofotómetro de emisión óptica (OES) .....	133
Plasma de acoplamiento inductivo con OES (ICP-OES).....	134
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	135
Anexo V .....	138
Gráficos de mineralización para pruebas con luz UV .....	138

## Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructura del medio de contraste iopromida. ....	14
Figura 1.2. Definición de metal, semiconductor y aislante según la teoría de bandas. ....	22
Figura 1.3. Proceso de fotocatalisis. ....	23
Figura 1.4. Posición de las bandas de valencia y de conducción de diferentes semiconductores. ....	24
Figura 1.5. Sensibilización de un fotocatalizador mediante el uso de una molécula orgánica.....	30
Figura 1.6. Formación de la barrera de Schottky para un semiconductor (a) tipo n (b) tipo p. ....	31
Figura 1.7. El electrón de la banda de valencia migra hasta el metal donde es atrapado haciendo que se suprima la recombinación del par $h^+/e^-$ [58]. ....	31
Figura 1.8. Efecto de resonancia de plasmón superficial (RPS) de nanocristales de oro. ....	32
Figura 5.1. Sistema de reacción para la síntesis de $TiO_2$ mediante el método sol-gel. ....	38
Figura 5.2. Reactor solvotermal usado para la síntesis de $Bi_2O_3$ . ....	40
Figura 5.3. Equipo Zetasizer Nano-ZS90 utilizado para las mediciones de potencial zeta. ....	44
Figura 5.4. Sistema de reacción para las pruebas fotocatalíticas utilizando luz UV. ....	48
Figura 5.5. Sistema de reacción para las pruebas fotocatalíticas utilizando luz visible. ....	48
Figura 5.6. Analizador de carbono orgánico e inorgánico TOC-L CSH/CSN Shimadzu. ....	49
Figura 5.7. Biftalato de potasio ( $C_8H_5KO_4$ ). ....	50
Figura 5.8. Estándares para la curva de calibración de Cl. ....	50
Figura 5.9. Procedimiento para el cálculo de COT (Carbono Orgánico Total) en las muestras.....	50
Figura 6.1. Difractograma de la muestra de $TiO_2$ sol-gel (ICDD 01-078-2486). ....	52
Figura 6.2. Espectro Raman de la muestra de $TiO_2$ sol-gel. ....	53
Figura 6.3. Difractograma de la muestra de $CeO_2$ (ICDD 01-081-0792). ....	54
Figura 6.4. Espectro Raman de la muestra de $CeO_2$ . ....	54
Figura 6.5. Síntesis de nanocristales de $WO_3$ (Imagen tomada de Sánchez-Martínez D., 2013 [70]). ....	55

Figura 6.6. Difractograma de la muestra de $\text{WO}_3$ (ICDD 01-083-0950). .....	56
Figura 6.7. Espectro Raman de la muestra de $\text{WO}_3$ . .....	56
Figura 6.8. Estructuras de la glucosa y ácido glucónico.....	57
Figura 6.9. Difractogramas de muestras de bismuto a diferentes temperaturas de reacción para la síntesis de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . .....	58
Figura 6.10. Espectro Raman de la muestra de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tratada a $250^\circ\text{C}$ . .....	59
Figura 6.11. Punto isoeléctrico de los diferentes semiconductores estudiados. ...	60
Figura 6.12. Eficiencia en el depósito de oro sobre $\text{WO}_3$ . Por adsorción catiónica variando el pH y tiempo de reacción. ....	62
Figura 6.13. Micrografía y distribución de tamaño de nanocristales de Au en la muestra de $\text{Au/TiO}_2$ . .....	65
Figura 6.14. Micrografía y distribución de tamaño de nanocristales de Au en la muestra de $\text{Au/CeO}_2$ . ....	65
Figura 6.15. Micrografía y distribución de tamaño de nanocristales de Au en la muestra de $\text{Au/WO}_3$ . .....	66
Figura 6.16. Espectros UV-visible de reflectancia difusa de los diferentes semiconductores sintetizados. ....	67
Figura 6.17. Espectros UV-visible de reflectancia difusa de los diferentes semiconductores modificados en superficie con nanocristales de oro. ....	69
Figura 6.18. Obtención de una mezcla de fases alfa y beta para la muestra de $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$ . ....	70
Figura 6.19. Porcentaje de mineralización para cada catalizador utilizando concentraciones de 0.25, 0.5 y 1.0 g/L con luz UV después de 5 horas de irradiación.....	73
Figura 6.20. Mineralización de iopromida con diferentes catalizadores bajo irradiación visible. ....	75
Figura 6.21. Espectros de XPS de a) baja resolución y b) alta resolución de Au 4f para la muestra de $\text{Au/WO}_3$ . .....	78
Figura 6.22. Resonancia de plasmón superficial para la muestra de $\text{Au/WO}_3$ antes y después de la reacción con iopromida. ....	79
Figura 6.23. Espectros de catodoluminiscencia para las muestras de $\text{WO}_3$ antes y después del depósito de los nanocristales de oro. ....	79
Figura 6.24. Resonancia de plasmón superficial para la muestra de $\text{Au/CeO}_2$ antes y después de la reacción con iopromida. ....	82
Figura 6.25. Espectros de catodoluminiscencia para las muestras de $\text{CeO}_2$ antes y después del depósito de los nanocristales de oro. ....	82
Figura 6.26. Mecanismo propuesto para la reducción de $\text{CeO}_2$ [168]. .....	83

Figura 6.27. Espectro de XPS de alta resolución de Ce 3d para el material Au/CeO <sub>2</sub> antes de la reacción de fotocátalisis con iopromida.....	84
Figura 6.28. Espectros XPS de alta resolución de Au 4f para el material Au/CeO <sub>2</sub> a) antes y b) después de la reacción de degradación de iopromida. ....	85
Figura 6.29. Resonancia de plasmón superficial para la muestra de Au/TiO <sub>2</sub> antes y después de la reacción con iopromida. ....	87
Figura 6.30. Espectros de XPS de a) baja resolución y b) alta resolución de Au 4f para la muestra de Au/TiO <sub>2</sub> . ....	88
Figura 6.31. Efecto del tamaño en un metal [185,186]......	89
Figura 6.32. Histograma de frecuencia relativa para la distribución de tamaño de nanocrystal del oro en la muestra de Au/TiO <sub>2</sub> recuperada. ....	90
Figura 6.33. Mineralización fotocatalítica de iopromida en dos ciclos de reacción usando luz visible e le material Au/TiO <sub>2</sub> . ....	90
Figura 6.34 Espectros de catodoluminiscencia para el material TiO <sub>2</sub> antes y después del depósito de nanocrystal de oro. ....	92
Figura 6.35. Espectro XPS de alta resolución de Au 4f para la muestra de Au/TiO <sub>2</sub> después de la reacción de fotocátalisis con iopromida. ....	92
Figura 6.36. Esquema de la separación de cargas en la heterounión $\alpha$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [191]......	94
Figura 6.37. Resonancia de plasmón superficial para la muestra de Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes y después de la reacción con iopromida. ....	95
Figura 6.38. Espectros de catodoluminiscencia para las muestras de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes y después del depósito de oro. ....	96
Figura 6.39. Espectros XPS de baja resolución para el material de Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a) antes y b) después de la reacción de degradación de iopromida.....	97
Figura 6.40. Espectros XPS de alta resolución de Au 4f para el material Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a) antes y b) después de la reacción de degradación de iopromida. ....	97
Figura 6.41. Espectro de XPS de alta resolución de I 3d para el material Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> después de la reacción de fotocátalisis con iopromida. ....	98
Figura 6.42 Espectro de XPS de alta resolución de Bi 4f para el material Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de la reacción fotocatalítica con iopromida. ....	99
Figura 6.43. Posición de las bandas de valencia y de conducción de los semiconductores sintetizados. ....	101
Figura 6.44. Mineralización de iopromida con TiO <sub>2</sub> en presencia y en ausencia de aire. ....	102
Figura 9.1 Difracción de rayos X. a) Interferencia constructiva. b) Interferencia destructiva.....	124

Figura 9.2. Diagrama de niveles de Energía para la dispersión Rayleigh y Raman (Stokes y Anti-Stokes).....	125
Figura 9.3. Doble capa eléctrica para una partícula cargada negativamente.....	126
Figura 9.4. Ejemplo de variación de la carga superficial de un material con cambios en el pH.....	127
Figura 9.5. Gráfico típico de potencial zeta contra pH para la obtención del valor de punto isoeléctrico. ....	127
Figura 9.6. Composición general de un Microscopio electrónico de transmisión (TEM). ....	128
Figura 9.7. Tipos de isothermas de adsorción.....	130
Figura 9.8. (a) Adsorción en monocapa. (b) Adsorción en multicapa.....	130
Figura 9.9. a) Reflectancia especular; b) Reflectancia difusa.....	132
Figura 9.10. Diferencia entre una transición directa e indirecta.....	133
Figura 9.11. Representación esquemática del análisis por XPS.....	136
Figura 10.1. Mineralización fotocatalítica de iopromida empleando diferentes concentraciones de los materiales TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> y utilizando luz UV.....	138
Figura 10.2. Mineralización fotocatalítica de iopromida empleando diferentes concentraciones de los materiales CeO <sub>2</sub> y Au/CeO <sub>2</sub> y utilizando luz UV. ....	138
Figura 10.3. Mineralización fotocatalítica de iopromida empleando diferentes concentraciones de los materiales WO <sub>3</sub> y Au/WO <sub>3</sub> y utilizando luz UV.....	139
Figura 10.4 Mineralización fotocatalítica de iopromida empleando diferentes concentraciones de los materiales β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y luz UV. ....	139

## Índice de Tablas

Tabla 1.1. Algunos contaminantes emergentes. ....	10
Tabla 1.2. Propiedades físicas del medio de contraste iopromida. ....	14
Tabla 1.3. Moléculas obtenidas tras la mineralización de diferentes elementos presentes en contaminantes emergentes. ....	17
Tabla 1.4. Cromóforos característicos de diversas moléculas orgánicas y la longitud de onda a la que absorben. ....	18
Tabla 1.5. Longitudes de onda de banda del plasmón para metales [56]. ....	32
Tabla 6.1. Tamaño de cristalita de los óxidos sintetizados. ....	59
Tabla 6.2. Punto isoeléctrico para cada óxido sintetizado. ....	61
Tabla 6.3. Porcentaje de oro depositado en cada semiconductor. ....	64
Tabla 6.4. Valores de Band Gap obtenidos para TiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> y Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	68
Tabla 6.5. Valores de Band Gap obtenidos para Au/TiO <sub>2</sub> , Au/WO <sub>3</sub> , Au/CeO <sub>2</sub> y Au/ $\beta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	69
Tabla 6.6. Área superficial específica (BET) de los materiales sintetizados. ....	71
Tabla 6.7. Porcentajes de mineralización para los diferentes catalizadores analizados utilizando luz visible después de 5 horas de irradiación. ....	76
Tabla 8.1. Resumen de las cantidades de cada reactivo usado para el depósito de oro (0.5% en peso) sobre 2g de semiconductor por el método de DPU ....	120

## Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de tres diferentes óxidos metálicos,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , cuyos valores de banda prohibida los hacen fotocatalíticamente activos en la región de luz visible. Estos semiconductores fueron modificados en superficie mediante el depósito de nanocristales de oro, por el método de depósito precipitación con urea y por el método de adsorción catiónica.

La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada con base en la mineralización fotocatalítica del medio de contraste iopromida empleando tanto luz UV-A como luz visible, en soluciones de agua pura. Los materiales sintetizados fueron caracterizados a través de diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, área superficial específica (BET), espectroscopía UV-vis, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), con la finalidad de conocer las propiedades físicas y estructurales de las muestras.

Los resultados obtenidos mostraron que, tras 5 horas de reacción, la matriz acuosa tiene aún presencia de carbono orgánico, indicando la mineralización incompleta de la molécula y formación de subproductos de degradación que no logran ser mineralizados por completo bajo las condiciones utilizadas en los experimentos.

De igual forma, en presencia de luz visible, el catalizador  $\text{TiO}_2$  fase anatasa sin modificaciones superficiales presentó la mejor tasa de mineralización del medio de contraste (44.7%), en comparación con el resto de los semiconductores analizados. Esto demuestra un buen aprovechamiento por parte del material anatasa de la fracción de radiación UV presente en la luz incidente.

Por otro lado, la liberación de yoduro durante la degradación de la molécula de iopromida mostró ser perjudicial en el caso de los catalizadores con oro, ya que permite la oxidación del oro metálico llevando a la formación de la especie soluble  $\text{AuI}_2^-$  lo cual disminuyó la eficiencia de los materiales modificados en superficie con respecto a los fotocatalizadores prístinos. La formación de una heterounión entre los diferentes polimorfos del óxido de bismuto(III), es decir la formación del  $\alpha$ - $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  modificado en superficie con nanocristales de oro parece tener resultados prometedores en la degradación de moléculas orgánicas.

El dióxido de titanio es el semiconductor que presentó los mejores rendimientos en la mineralización de la iopromida mostrando así la gran eficiencia del material en el proceso de fotocatalisis. Esto se debe principalmente a la posición tanto de su banda de valencia como de su banda de conducción.

## Introducción

El agua es el líquido máspreciado para la existencia de vida en nuestro planeta, por lo que los problemas de escasez y contaminación que la afectan en la actualidad han obligado a los seres humanos a buscar procesos de tratamiento de aguas residuales más exhaustivos, los cuales permitan mejorar su calidad hasta el punto de volverla aceptable para su reuso en consumo humano.

Los llamados contaminantes emergentes, como son los fármacos, los compuestos presentes en productos de higiene personal y los aditivos industriales han mostrado una gran persistencia en agua, causando efectos adversos a la salud de los seres vivos y de los ecosistemas. La iopromida es un ejemplo de una molécula comúnmente usada en medicina como medio de contraste de rayos X. Esta molécula es altamente recalcitrante debido a su gran estabilidad, generando que sea fácilmente encontrada en aguas para consumo humano.

Recientemente, se ha encontrado que moléculas yodadas, como la iopromida pueden ser precursores de la formación de trihalometanos en los sistemas de desinfección de agua potable; lo cual se relaciona estrechamente con la aparición de cáncer de vejiga. Por estos motivos, resulta de vital importancia, el estudio y desarrollo de métodos de tratamiento de agua, como son los denominados métodos de oxidación avanzada, los cuales permitan la completa eliminación de este tipo de sustancias del agua.

Los procesos de oxidación avanzada han surgido en los últimos años como una opción viable para la degradación de contaminantes emergentes en agua, siendo la fotocatalisis heterogénea uno de procesos que ha mostrado los mejores resultados. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el semiconductor más utilizado para la degradación fotocatalítica. Sin embargo, su valor de banda prohibida de 3.2 eV está en la región de luz UV, haciendo que no se tenga un buen aprovechamiento de la luz visible. Por consiguiente, se ha generado un gran interés por el estudio de semiconductores con valores de banda prohibida en la región de luz visible del espectro electromagnético, además de la investigación de modificaciones superficiales en los materiales que permitan incrementar su eficiencia en la degradación fotocatalítica.

# 1. Antecedentes

## 1.1. Problemática Actual del Agua

Nuestro planeta está cubierto en un 70% por agua, lo que puede llevar a pensar que se trata de un recurso que siempre estará a nuestra disposición. Sin embargo, únicamente 3% de esa agua es agua dulce, y de este volumen, dos tercios se encuentra congelada en glaciares. Más aún, el agua dulce disponible para el consumo humano está mal distribuida, siendo abundante en algunas regiones y tremendamente escasa en zonas desérticas [1].

En la actualidad, cerca de 1.1 billón de personas en el mundo no tiene acceso a agua potable [2]. La población mundial sigue aumentando (en los últimos 50 años la población mundial ha aumentado a más del doble), y el cambio climático ha generado alteraciones en los patrones de clima, acentuando la inequitativa distribución del recurso. Se prevé que si la situación actual continúa con esta misma tendencia, para el 2025 dos tercios de la población mundial se enfrentará a problemas de escases de agua [3].

La contaminación del agua es un problema que empeora la situación actual. Muchos ríos, lagos y acuíferos que solían ser utilizados como fuente primaria de agua dulce se encuentran hoy tan contaminados que su uso resulta imposible. De hecho, la sobreexplotación y la continua infiltración del agua residual hacia los acuíferos está llevando sistemáticamente a la extinción de las fuentes de agua de primer uso. Ello, aunado al incremento de la población y la demanda de alimentos resulta en el establecimiento de políticas que proponen el reúso del agua residual como una nueva fuente de agua para consumo humano [4]. Tales decisiones conllevan la necesidad de implementar sistemas de tratamiento del agua residual más exhaustivos que garanticen una mayor tasa de remoción de contaminantes que las que se han utilizado convencionalmente.

### 1.1.1. Contaminantes presentes en el agua

Las fuentes de contaminación del agua son muy variadas, éstas pueden ser puntuales o difusas. La variedad de contaminantes que llegan al agua es tan diversa que conviene caracterizarlos en cuatro diferentes grupos: físicos, químicos, microbiológicos y energéticos. Los contaminantes que podemos encontrar en ellas

dependen en gran medida de la procedencia de dicha agua. Por ejemplo, las aguas residuales domésticas contienen altas cargas de materia orgánica disuelta, así como tensoactivos. En las aguas residuales agrícolas se hallan principalmente, el nitrógeno y fósforo procedente de los fertilizantes, así como trazas de pesticidas. En las aguas residuales urbanas abundan los sólidos suspendidos, las bacterias y parásitos, así como trazas de fármacos y productos de cuidado personal, y en algunos casos metales pesados. En el caso de las aguas de desecho industrial, se observa una importante cantidad de hidrocarburos provenientes de diversos aditivos y combustibles, metales pesados, tensoactivos, grasas y aceites [5].

Otro modo de clasificar a los contaminantes del agua es en dos grandes grupos. Por un lado, los contaminantes convencionales [5], que corresponden a los más conocidos y que por ende ya han sido ampliamente estudiados y regulados. Por el otro lado, se encuentran los denominados contaminantes de interés emergente, o simplemente llamados contaminantes emergentes.

#### **1.1.1.1. Contaminantes Convencionales**

Los contaminantes incluyen los metales pesados como cadmio, plomo, cromo y mercurio, los pesticidas, los fertilizantes, las dioxinas, los microorganismos patógenos, los nutrientes como nitrógeno, fósforo y azufre, los aceites y las grasas entre otros [6].

Muchos de estos contaminantes pueden ser eliminados del agua mediante métodos de tratamiento convencionales. La sofisticación de los sistemas de tratamiento del agua residual varía en función del uso que se le dará al agua tratada. En general, el tratamiento primario se basa en los procesos de coagulación-floculación, filtración para la eliminación de sólidos suspendidos, sólidos sedimentables, y en algunos casos, metales pesados [6]. Los sistemas secundarios de tratamiento están diseñados para la eliminación de la materia orgánica a granel, la cual se identifica como el carbono orgánico, el nitrógeno, y en algunos casos el fósforo. Esta clase de sistemas está basada en la actividad metabólica de los microorganismos presentes de manera endémica en el agua residual. Estos microorganismos, principalmente bacterias y protozoarios, consumen a la materia orgánica hasta llegar a sus componentes minerales como son el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

H<sub>2</sub>O, entre otros [6]. Más sofisticados que estos últimos, son los sistemas de tratamiento terciario, los cuales se encargan de la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos a niveles de trazas, así como en la inactivación de microorganismos patógenos, empleando para esto último, sistemas de desinfección como la adición de cloro o la irradiación con luz UV [6].

### **1.1.1.2. Contaminantes Emergentes**

Los contaminantes de interés emergente son un grupo de sustancias químicas contenidas en productos de uso diario, especialmente en sociedades de países industrializados. Estos compuestos están contenidos en una serie de productos, tales como los fármacos, los productos de cuidado y aseo personal, los plásticos, entre otros. Debido a su forma de uso, los contaminantes emergentes entran al ambiente vía el agua residual, en la cual se encuentran en concentraciones tan bajas como las partes por billón o partes por trillón [7]. La Tabla 1.1 muestra una lista de diferentes compuestos que son clasificados como contaminantes emergentes [8,9].

*Tabla 1.1. Algunos contaminantes emergentes.*

<b>Grupo</b>	<b>Compuesto</b>
Productos para el cuidado personal	Triclosán (enjuague bucal), oxibenzona (protector solar), galaxolida (fragancias), DEET o N,N-Dietil-meta-toluamida (repelentes)
Fármacos	Ibuprofeno, diclofenaco, sulfametoxazol, carbamazepina, trimetroprima, clorofenicol, ketoprofeno, ciprofloxacino, fluoxetina
Aditivos industriales	Bisfenol A y dioctil ftalato (plastificante), lauril éter sulfato de sodio o SLES (surfactante), polibromodifenil éteres o BPDE (retardantes de llamas)
Esteroides y hormonas	Estrona, estradiol, testosterona, progesterona
Edulcorantes	Sucralosa
Medios de contraste radiológico	Iopromida, iohexol, diatrizoato de sodio, iobitridol, iomeprol

Los medicamentos se perfilan como el grupo más abundante de contaminantes emergentes en el agua residual [10]. Ello se debe, por un lado, a la elevada tasa de consumo de estas sustancias, y por el otro lado, a las bajas tasas de metabolismo de estos compuestos en el cuerpo humano. Por ejemplo, los antibióticos son transformados en el cuerpo humano a razón de entre 30 y el 90% de la dosis total consumida. Por esta razón, una alta proporción de la molécula original, junto con sus metabolitos son continuamente excretados al drenaje [7,11,12]. Los efluentes procedentes de hospitales y de la industria farmacéutica contienen un gran número de fármacos, en concentraciones tan altas como los mg/L; posteriormente, tras llegar al sistema municipal de drenaje, esta concentración disminuye por efecto de dilución, llegando a los  $\mu\text{g/L}$  a  $\text{ng/L}$  [8,13]. El uso de cremas, desodorantes, pasta de dientes, jabones y perfumes también contribuye a la presencia de contaminantes emergentes en el agua residual, pues compuestos químicos como fregancias, agentes antibacterianos, pantallas solares y tensoactivos son considerados como contaminantes emergentes, los cuales son continuamente lavados del cuerpo durante el aseo diario.

A pesar de que las concentraciones hasta ahora encontradas de contaminantes emergentes se encuentran en concentraciones tan bajas como partes por billón o partes por trillón, su uso continuo e intenso, junto con la baja degradabilidad de algunos de estos compuestos ha resultado en su presencia constante en agua residual [13]. De igual forma, se desconoce muchos de los efectos adversos que estas sustancias puedan llegar a generar a largo plazo. La persistencia de estos compuestos en el agua residual, ha llevado a generar estudios, más o menos exhaustivos, dirigidos a la evaluación de su toxicidad y potencial acumulación; así como a la evaluación de la tasa de degradación de los mismos, en los sistemas de tratamiento de agua residual. A partir de los estudios de caso enfocados en los estragos que pueden causar los contaminantes emergentes al ambiente se han encontrado efectos metabólicos en las especies expuestas que son más bien sutiles y de largo plazo. Dos ejemplos claros de ello son el desarrollo de resistencias a antibióticos [10] y la feminización de poblaciones

de especies acuáticas, lo que ha resultado en pérdida de diversidad en los ecosistemas [14].

Un ejemplo del efecto que los contaminantes emergentes pueden tener en los organismos expuestos es el de los compuestos clasificados como perturbadores endocrinos. Los perturbadores endocrinos (PE) corresponden a una serie de compuestos que, por su semejanza estructural con algunas hormonas, pueden interferir en distintos procesos químicos de los seres vivos. Entre los PE se puede citar a los compuestos bisfenol A, que es un precursor de las resinas de policarbonato, el 17 $\alpha$ -etinilestradiol, que se encuentra en las pastillas anticonceptivas, los compuestos triclosán y nonifenol, que se usan en productos de limpieza, entre otros. Estos perturbadores endocrinos pueden ser relacionados con la disminución de fertilidad y la feminización de peces y reptiles [15,16], así como con defectos congénitos en mamíferos [17]; incluso se relaciona a estos compuestos con la incidencia de obesidad.

En el caso de los agentes antibióticos, se ha demostrado que, la presencia de dosis sub-terapéuticas de estos compuestos en el agua residual resulta en la generación de resistencia a antibióticos por parte de microorganismos patógenos [18]. Ejemplo de ello son las resistencias generadas a fluoroquinolonas, eritromicina e incluso a cefalosporinas, por parte de microorganismos patógenos en sistemas de tratamiento de agua residual. Lo anterior resulta en que se haga cada vez más difícil combatir a las infecciones con los medicamentos con los que actualmente contamos; razón por la cual continuamente se desarrollan nuevas generaciones de antibióticos.

Compuestos orgánicos que percibimos como inocuos, tales como los endulcorantes pueden causar efectos no deseados a organismos presentes en el ecosistema. Tal es el caso de la sucralosa y el acesulfame, los cuales han mostrado que, a pesar de no causar problemas en los seres humanos, su presencia en el ambiente genera problemas fisiológicos y de locomoción a diversos crustáceos [19].

Además de los ya mencionados, se sospecha una serie de efectos a la salud de muchos otros contaminantes emergentes como bioacumulación, propensión al

cáncer, problemas de reproducción, sin descartar los efectos que aún desconocemos.

Debido a los efectos que pueden causar al ecosistema, la tarea de remover a los contaminantes emergentes del agua residual tiene un nivel elevado de importancia. No obstante, los métodos convencionales de tratamiento de agua residual no son capaces de eliminarlos [11], por lo que los efluentes de las plantas de tratamiento son las principales vías de entrada, no sólo de los contaminantes emergentes, sino de algunos de una abundancia de sub-productos de la degradación de las moléculas madre. Esto se hace más preocupante al considerar que algunos de los sub-productos de degradación resultan ser más activos que las moléculas originarias [20]. Al analizar los efluentes de las plantas de tratamiento, se llega a observar que en algunos casos su remoción es menor al 20% [8,11,21]. Los procesos de coagulación y floculación no permiten su eliminación del agua, mientras que la degradación con lodos activos tampoco resulta útil, ya que los microorganismos no son capaces de metabolizar estas moléculas debido a sus complejas estructuras y bajas concentraciones [7,22,23], además de la presencia de agentes antibacterianos en la compleja mezcla del agua residual.

### **1.1.1.3. Medios de Contraste Radiológico**

Los medios de contraste radiológico son sustancias que se utilizan en medicina para definir estructuras blandas del cuerpo, tales como vasos sanguíneos, estómago y cavidades del cuerpo que no pueden ser visualizadas a través de estudios estándar de rayos X. La mayoría de estos compuestos contienen un gran número de átomos de yodo en la molécula, ya que estos son los responsables de absorber a los rayos X. Estos compuestos son altamente polares y estables, lo cual garantiza que sean eliminados del cuerpo sin ser metabolizados [24]. La eliminación de los medios de contraste se lleva a cabo a través de la orina, expulsándose en un 94% después de las primeras 24 horas [24].

Los medios de contraste pueden dividirse en dos grupos: los iónicos, entre los que pueden nombrarse moléculas como el diatrizoato de sodio, y los no iónicos, como la iopromida y el iohexol. En el 90% de los casos, se utilizan medios de contraste no iónicos [24,25].

A pesar de que se desconoce el efecto que pueden tener los medios de contraste en los seres vivos, se sospecha que pueden causar efectos adversos a la salud a largo plazo como daños en riñones [26] y alteración en la producción de estrógeno [27].

Debido a su amplio uso en hospitales (aproximadamente 3500 toneladas al año en todo el mundo) y a su alta estabilidad química, resulta bastante frecuente encontrar este compuesto en el agua residual hospitalaria en niveles de hasta mg/L, y en el agua residual municipal en niveles de  $\mu\text{g/L}$ . El compuesto iopromida es el medio de contraste con mayor tasa de uso en América [24].

#### 1.1.1.4. Iopromida

La iopromida (Figura 1.1) es un medio de contraste radiológico no iónico, inyectable y ampliamente utilizado en hospitales para la formación de imágenes con rayos X. La Tabla 1.2 muestra algunas de las propiedades físicas de este compuesto.

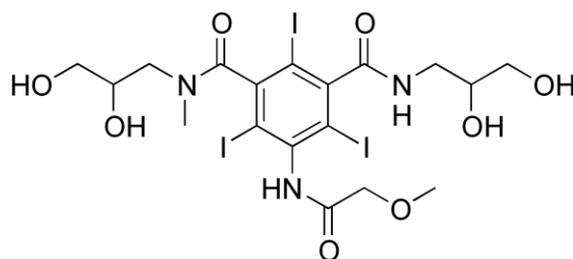


Figura 1.1. Estructura del medio de contraste iopromida.

Normalmente, este compuesto se aplica a los pacientes en dosis de hasta 200 gramos. Debido a su uso extensivo, iopromida presenta una producción anual de hasta 130 toneladas [28].

Tabla 1.2. Propiedades físicas del medio de contraste iopromida.

Formula química	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{I}_3\text{N}_3\text{O}_8$
Peso molecular	791.116 g/mol
Solubilidad en agua	0.0915 mg/mL
Densidad a 20°C	1.328 g/mL
pH	6.5-8

La iopromida es clasificada como una molécula no biodegradable [29]. Diversos estudios realizados han demostrado que esta molécula es tan estable que

no puede ser biotransformada, hidrolizada o fotodegradada mediante los sistemas convencionales de tratamiento de agua [30]. En estos casos se ha observado que los efluentes de plantas de tratamiento contienen la misma cantidad de iopromida que el agua antes del tratamiento, e incluso en algunos casos, se observa un aumento en su concentración ya que puede quedar adsorbido en los lodos activos para ser luego desorbido [11,30]. Lo anterior resulta en que este medio de contraste pueda ser fácilmente encontrado en concentraciones de ng/L en medios naturales que tienen contacto con el agua residual, tales como aguas superficiales, subterráneas, en el suelo, e incluso en el agua para consumo humano [28]. En zonas cercanas a hospitales, las concentraciones de iopromida pueden ascender hasta niveles de  $\mu\text{g/L}$  [31].

El principal problema con la presencia en agua de los medios de contraste yodados, como la iopromida, y en general con una gran cantidad de compuestos yodados, es que funcionan como fuente de yodo para la formación de los llamados subproductos de desinfección yodados [20]. Los subproductos de desinfección son compuestos orgánicos o inorgánicos que se generan por la reacción de un agente desinfectante, como cloro, con materia orgánica presente en el agua. Estos subproductos pueden ser altamente tóxicos y cancerígenos, como por ejemplo los trihalometanos (THMs) y los haloacetaldehídos (HAs) [32], siendo los subproductos de desinfección yodados los que presentan un mayor riesgo a la salud comparados con sus análogos clorados y bromados [20].

### ***1.1.2. Eliminación de contaminantes emergentes en agua***

Con el fin de eliminar a los contaminantes emergentes de los efluentes de las plantas de tratamiento, y con ello evitar los efectos potenciales que pudieran causar, se han desarrollado una serie de tratamientos terciarios y de pulimiento que sean capaces de efectivamente remover a estos contaminantes orgánicos. Entre estos procesos se puede enlistar a los sistemas de membranas, tales como la osmosis inversa y la nanofiltración. Sin embargo, a pesar de los buenos resultados que pueden tenerse con ambos, los requerimientos energéticos para llevarlos a cabo pueden llegar a ser muy altos, haciéndolos prohibitivos [7]. Otro posible método para la eliminación de los contaminantes emergentes es el uso de materiales porosos,

como el carbón activo, en los cuales las moléculas orgánicas puedan quedar adsorbidas [33].

Pese a que en los dos métodos antes mencionados es posible llevar a cabo la remoción de los contaminantes del agua, es importante señalar que ello implica solo el paso de las moléculas de una fase a otra, sin llevar a cabo una degradación de los mismos. En este sentido, los residuos producidos en los procesos de tratamiento resultan en fuentes más concentradas de contaminantes, las cuales se deben disponer de manera segura. Por este motivo, el interés de los organismos encargados de vigilar la calidad del agua recae en el desarrollo de tecnologías que garanticen no sólo la degradación, sino la completa mineralización de los contaminantes en el agua. Para tal labor, los métodos de oxidación avanzada pueden proporcionar una prometedora solución al problema de los contaminantes emergentes.

#### **1.1.2.1. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)**

Los procesos de oxidación avanzada (POA) corresponden a aquellos procesos en los cuales se lleva a cabo la producción de una serie de compuestos altamente reactivos, principalmente radicales libres, los cuales ayudan a la oxidación de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en agua, así como la inactivación de microorganismos por estrés oxidativo [34–36]. Estos métodos han mostrado ser altamente eficientes en la remoción de contaminantes emergentes en agua [37–40].

El principal objetivo de los POA es la completa mineralización de los contaminantes orgánicos, es decir, la conversión de todos los constituyentes de las moléculas orgánicas en productos inorgánicos que no presenten riesgos al ecosistema ni a los seres vivos. En la Tabla 1.3. se muestran una serie de productos de mineralización obtenidos a partir de diferentes elementos que pueden ser encontrados en moléculas de contaminantes orgánicos. El uso de métodos que permitan la completa mineralización de los contaminantes emergentes es de relevancia, ya que llevar a cabo únicamente su degradación implica la formación de subproductos, los cuales pueden ser más estables que la molécula madre y prevalecer en el agua [41].

*Tabla 1.3. Moléculas obtenidas tras la mineralización de diferentes elementos presentes en contaminantes emergentes.*

<b>Átomo</b>	<b>Producto de mineralización</b>
Carbono	CO <sub>2</sub>
Hidrógeno	Agua
Fósforo	Fosfatos y fosfatos ácidos
Azufre	Sulfatos
Nitrógeno	Nitratos

Algunos de estos subproductos pueden llegar a ser aún más dañinos que los compuestos de los cuales provienen. Por ejemplo, la fotodegradación del agente antibacteriano triclosán resulta en la generación de bifenilos policlorados, como dioxinas [42].

La gran eficiencia de los métodos de oxidación avanzada se basa en el uso de radicales libres para la oxidación de los contaminantes, ya que estas especies son oxidantes fuertes, especialmente el radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>) el cual presenta un potencial de oxidación de 2.8 V. Este radical es capaz de oxidar compuestos 10<sup>9</sup> veces más rápido que el ozono [41].

Entre los procesos de oxidación avanzada se pueden citar a la fotólisis, la reacción de Fenton, la sonólisis, la ozonación y la fotocatalisis heterogénea, entre otros [41].

#### **1.1.2.2. Fotólisis**

La fotólisis es un proceso que se basa en el uso de luz, ya sea natural o artificial, para llevar a cabo la oxidación del material disuelto en el agua. Esta oxidación puede ser directa o indirecta.

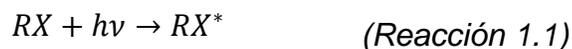
En el caso de una fotólisis directa, la molécula disuelta es expuesta de forma directa a la radiación. Dicha molécula es capaz de absorber la radiación incidente, generando un cambio de estado energético en los electrones de las últimas capas [43]. La energía absorbida por la molécula puede resultar en diferentes procesos, tales como: a) procesos vibracionales de los átomos, b) emisión de fotones de menor energía a través de los procesos de fluorescencia o fosforescencia, c) disipación de la energía ganada en forma de calor, d) transferencia de los electrones excitados al medio o a otras moléculas, y e) rompimiento de los enlaces moleculares

[41]. Los procesos de fotólisis directa que llevan a la degradación de las moléculas orgánicas generalmente ocurren bajo irradiación de luz UV, y en menor medida al irradiar con luz visible. Las estructuras moleculares que son excitadas con los fotones incidentes se conocen como cromóforos. En la Tabla 1.4 se muestran algunos ejemplos de los mismos [44]. Aquellas moléculas orgánicas que no presenten grupos cromóforos en su estructura, como son por ejemplo los compuestos alifáticos saturados, no pueden ser tratados de forma eficiente mediante el uso de la fotólisis [41].

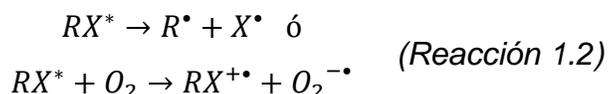
*Tabla 1.4. Cromóforos característicos de diversas moléculas orgánicas y la longitud de onda a la que absorben.*

<b>Cromóforo</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>
C=C	180
C=C-C=C	220
Benceno	260
Fenol	275
Anilina	290
C=O	280
C=C-C=O	320
C=N	220
N=N	350
N=O	300

Una vez que la molécula (RX) se encuentra en un estado excitado (RX\*) (Reacción 1.1), ésta puede desactivarse regresando a su estado basal, liberando energía ya sea en forma de calor o de luz, o bien, puede empezar su degradación por diferentes mecanismos (Reacción 1.2) [41].



Para poder tener el rompimiento de enlaces es necesario que se aplique luz con energía mayor a la energía del enlace.



En el caso de la fotólisis indirecta, la degradación de las moléculas disueltas se debe a la presencia de radicales libres, los cuales se forman por la fotólisis de la molécula de agua (*Reacción 1.3*), o bien de otros compuestos orgánicos, los cuales se encuentran en mayor concentración, como por ejemplo los ácidos húmicos [43]. Para aumentar la fotólisis indirecta, es posible adicionar compuestos como peróxido de hidrógeno u ozono, los cuales, en presencia de luz favorecerán la formación de radicales libres.

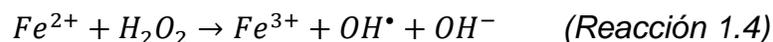


A pesar de que la fotólisis directa e indirecta se llevan a cabo de forma simultánea, es el proceso indirecto el principal responsable de la degradación de la materia orgánica en el agua.

La principal desventaja de este proceso son los bajos porcentajes de mineralización que logran obtenerse con él. De igual forma, el agua contiene una gran cantidad de componentes que pueden absorber la luz irradiada (por ejemplo, los nitratos), haciendo que la fracción de radiación que llega a las moléculas que se desean degradar sea menor, disminuyendo así la eficiencia del proceso [41].

### **1.1.2.3. Reacción de Fenton**

La reacción de Fenton utiliza como reactivos una mezcla de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y hierro. El ion  $Fe^{2+}$  inicia y cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno, permitiendo la generación de los radicales hidroxilos según la (*Reacción 1.4*) [10].



Uno de los principales problemas de esta reacción es la necesidad de un pH muy controlado durante el proceso, ya que a pH por debajo de 2.5 se presenta una menor eficiencia del proceso, mientras que a pH por encima de 4 se empieza a tener la precipitación de hidróxidos férricos [10]. De igual forma, el proceso involucra el manejo de reactivos que pueden considerarse peligrosos. Una vez terminado el proceso, es necesario el uso de un coagulante para eliminar la sal de hierro que queda disuelta en el agua, con el fin de permanecer en los límites dictados por las normas.

#### 1.1.2.4. Sonólisis

La sonólisis consiste en la transmisión en el agua de ondas de ultrasonido con frecuencia de entre 20 y 1000 kHz. Estas ondas generan la formación de microburbujas (cavidades), las cuales crecen y se expanden en el agua. Finalmente, estas burbujas colapsan liberando grandes cantidades de energía (calor). Este ambiente permite la degradación de los contaminantes orgánicos que puedan estar presentes en el agua debido al rompimiento de sus enlaces [45]. Por otro lado, estas burbujas llevan a cabo la formación de radicales libres, principalmente por la sonólisis del agua, los cuales reaccionan con las moléculas recalcitrantes.

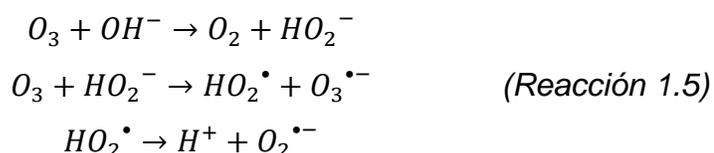
La sonocatálisis heterogénea es un proceso derivado de la sonólisis, en el cual se agrega un material sólido poroso, el cual funciona como centro de nucleación para la formación de más microburbujas [45].

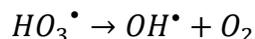
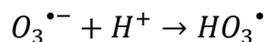
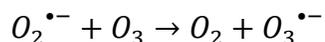
A pesar de los buenos resultados que han logrado obtenerse, la sonocatálisis es uno de los procesos de oxidación avanzada menos desarrollados, además que sus costos energéticos y de equipamiento pueden llegar a ser muy altos [46].

#### 1.1.2.5. Ozonación

El proceso de ozonación, como su nombre lo indica, se basa en el uso de ozono para la oxidación de las moléculas de contaminantes orgánicos y la inactivación de bacterias [41]. Esto puede llevarse a cabo mediante una reacción directa entre el agente contaminante y el ozono, o mediante la formación de radicales libre, los cuales posteriormente reaccionan con las moléculas deseadas. Para una oxidación directa, es necesario que la molécula orgánica contenga dobles enlaces y en muchos casos grupos funcionales con átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo, ya que  $O_3$  reacciona selectivamente con moléculas nucleofílicas [47].

Por otro lado, los radicales libres reaccionan indiscriminadamente y de forma no selectiva. La formación de estos radicales inicia gracias a la presencia de los iones hidroxilo (*Reacción 1.5*) [10,48].





Una de las principales desventajas de este proceso son los altos costos de mantenimiento, equipamiento y energía que se requieren.

### **1.1.2.6. Fotocatálisis heterogénea**

La fotocatálisis heterogénea se basa en el uso de semiconductores para la aceleración de las reacciones de fotólisis.

Según la teoría de bandas, un compuesto cristalino contendrá una gran cantidad de átomos, acomodados de forma continua y la diferencia energética de sus orbitales de valencia será muy pequeña. Esto genera la formación de bandas continuas en lugar de niveles de energía como ocurre en las moléculas aisladas [49]. La banda que se forma por los orbitales moleculares con electrones de valencia recibe el nombre de banda de valencia (BV), mientras que la banda derivada de los orbitales moleculares vacíos es llamada banda de conducción (BC). En algunos materiales, las bandas de valencia y de conducción se encuentran traslapadas y pobladas con electrones, estos materiales se conocen como conductores. Por otra parte, los semiconductores cuentan con una banda de valencia poblada con electrones y una banda de conducción vacía [50]. Los electrones presentes en la banda de valencia pueden ser promovidos hacia la banda de conducción, tras ser excitados con la cantidad de energía apropiada, ya sea en forma de luz o de calor [49]. Aquellos materiales cuya energía de excitación es menor a los 5 eV se conocen como semiconductores, mientras que los materiales que precisan de mayor energía para que las transferencias entre bandas ocurran son conocidos como aislantes (Figura 1.2) [51].

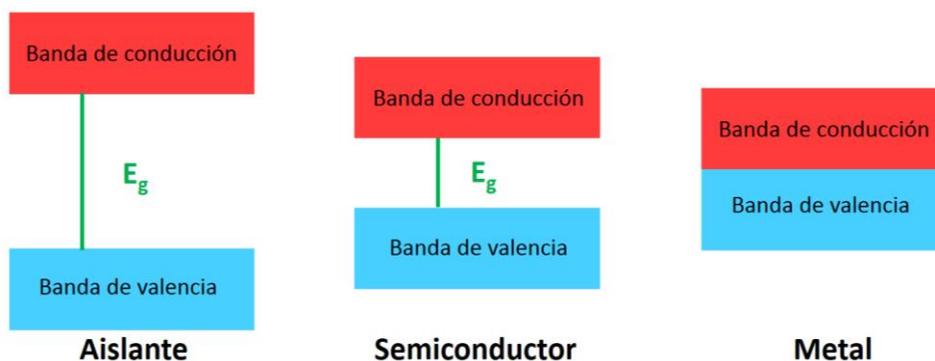
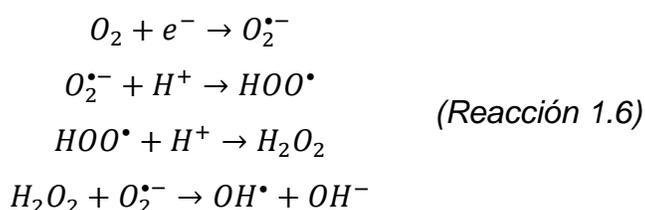
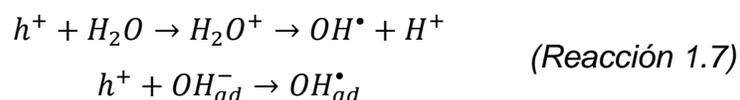


Figura 1.2. Definición de metal, semiconductor y aislante según la teoría de bandas.

Para dar inicio al proceso de fotocatalisis, el material semiconductor será irradiado con luz, la cual debe tener una longitud de onda igual o mayor a la separación energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, es decir al *band gap*. Una vez que se lleva a cabo la excitación, un electrón de la banda de valencia pasa a la banda de conducción dejando en la primera lo que se denomina un hueco [52]. Tras la formación de este par hueco/electrón ( $h^+/e^-$ ) el proceso puede seguir diversas rutas. En la primera de ellas se tiene la separación de las cargas y la migración del hueco y el electrón a la superficie del semiconductor. En el caso del electrón, éste puede reducir a un electrófilo, el cual usualmente es oxígeno. Este proceso genera la formación de un radical superóxido  $O_2^{\bullet -}$  el cual puede posteriormente protonarse y formar radicales  $HOO^{\bullet}$  o  $H_2O_2$  (Reacción 1.6).



Por otro lado, el hueco que ha migrado a la superficie puede bien reaccionar directamente con las moléculas orgánicas adsorbidas, empezando con su oxidación, o con otras especies que se encuentren adsorbidas, como la molécula de agua, lo cual lleva a la formación de un mayor número de radicales hidroxilo ( $OH^{\bullet}$ ) (Reacción 1.7).



La segunda posibilidad es que se lleve a cabo la recombinación del par hueco/electrón, lo cual puede ocurrir ya sea en la superficie o en el centro del cristal de semiconductor. Durante esta recombinación se libera energía en forma de calor o como luminiscencia [53,54]. La recombinación es un fenómeno no deseado, ya que disminuye la eficiencia del proceso. Los defectos presentes en la estructura cristalina del material funcionan como centros de recombinación en los cuales se promueve este fenómeno, por lo que un material con una mayor cristalinidad presentará una menor recombinación. La Figura 1.3 esquematiza todos los posibles procesos que pueden llevarse a cabo en un proceso de fotocatalisis [52–54].

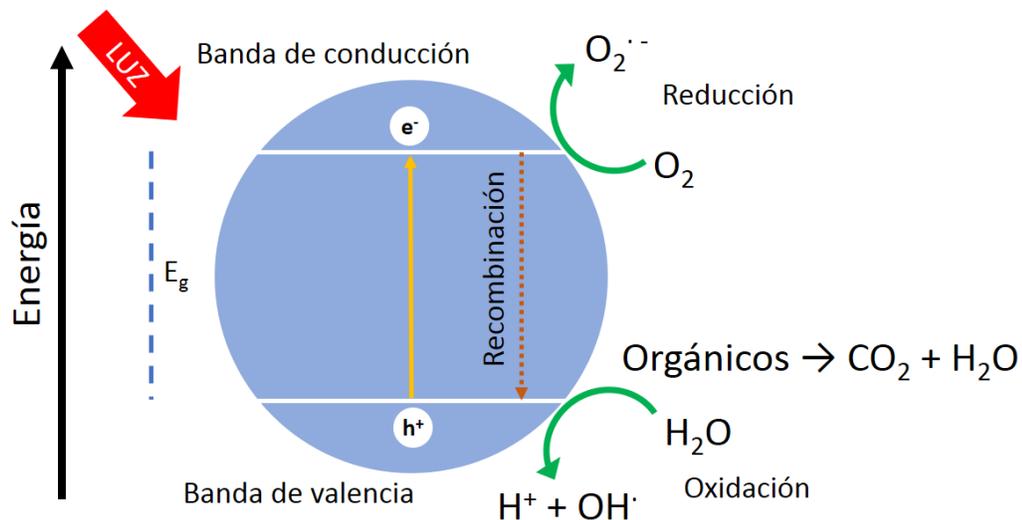


Figura 1.3. Proceso de fotocatalisis.

Un menor tamaño de cristal en los semiconductores permite que los portadores de carga lleguen con mayor facilidad a la superficie, permitiendo su mejor difusión y en consecuencia una mayor actividad [55].

La fotocatalisis heterogénea presenta diversas ventajas en comparación con otros métodos de oxidación avanzada, ya que puede llevarse a cabo a condiciones ambientales y los requerimientos energéticos son muy bajos cuando se utiliza la luz solar como fuente de irradiación. En cuanto a eficiencia del proceso, este método se encuentra entre aquellos que presentan la más baja generación de subproductos de degradación, además de alcanzar altas tasas de desinfección en tiempos relativamente reducidos [56]. De igual forma, en la mayoría de los casos es posible recuperar el fotocatalizador, para ser nuevamente utilizado en otro proceso. El paso

de separación del semiconductor del agua puede ser evitado si se inmoviliza el material en algún tipo de soporte como vidrio, metal, carbón activo o algún tipo de polímero.

Un semiconductor ideal para su uso en fotocatalisis debe de cumplir con ciertas características como son: a) un valor elevado de área específica, b) afinidad superficial por los compuestos orgánicos en solución a fin de facilitar su adsorción, c) baja toxicidad, d) escasa fotocorrosividad, e) bajo costo, y f) bajo valor de energía de banda prohibida (*band gap*) para ser activo en el espectro de luz visible [57]. Además de estas propiedades, es necesario tomar en cuenta la posición en la cual se encuentran las bandas de valencia y de conducción y sus potenciales redox. Por un lado, se tiene que una reacción de reducción se llevará a cabo siempre y cuando el mínimo de la banda de conducción se localice en valores de potencial más negativos que los de la reacción deseada [52–54]. Por otro lado, el hueco generará la oxidación de compuestos con potencial de oxidación más negativos que el máximo de la banda de valencia.

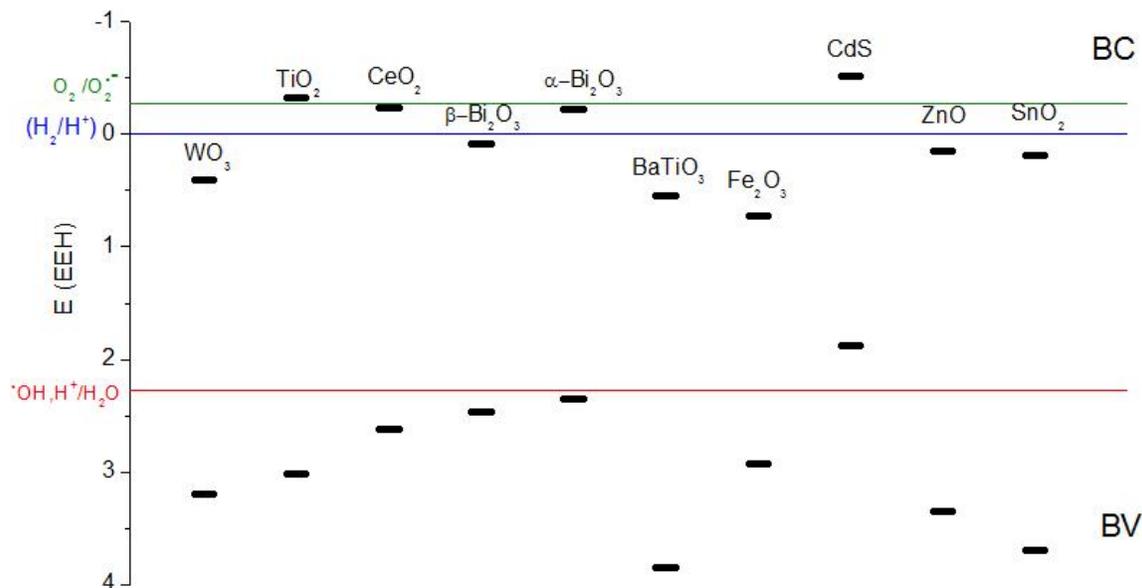


Figura 1.4. Posición de las bandas de valencia y de conducción de diferentes semiconductores.

En otras palabras, el potencial de óxido-reducción de un aceptor de electrones debe ser más positivo que el de la banda de conducción del semiconductor, mientras que para el donador de electrones, es necesario que sea más negativo

que el de la banda de valencia, para que le sea posible donar un electrón al hueco [55,58]. La Figura 1.4 muestra la posición de las bandas para diferentes semiconductores que llegan a utilizarse como agentes fotocatalizadores [59,60].

#### **1.1.2.7. Dióxido de titanio ( $TiO_2$ )**

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es uno de los semiconductores más estudiados en los procesos de fotocatalisis ya que presenta numerosas ventajas como son una alta actividad fotocatalítica, bajo costo, baja toxicidad y una alta estabilidad térmica y química [61].

El uso de este semiconductor en la remediación ambiental fue reportado por primera vez en 1977 por Frank y Bard, quienes mostraron una disminución en la concentración de  $CN^-$  en agua [62].

Este semiconductor tipo n presenta tres diferentes polimorfos; anatasa, rutilo y brookita, los cuales muestran valores de *band gap* de 3.2 eV, 3.0 eV y 3.2 eV respectivamente. De entre estas tres fases existentes, se ha encontrado que aquella que presenta una mayor actividad en los procesos de fotocatalisis es la anatasa. Esto se debe principalmente a que la anatasa presenta una mejor adsorción de especies  $O_2^-$  y  $O^-$ , además de una mejor desorción de los productos una vez llevada la fotorreacción y finalmente una velocidad de recombinación del par hueco/electrón aparentemente más lenta [63].

A pesar del amplio uso que se le ha dado al óxido de titanio en la degradación fotocatalítica de contaminantes, su principal desventaja radica en su gran valor de *band gap*, el cual está en la región de la luz UV (387 nm). Considerando que, de la luz incidente a nivel troposférico, solo el 5% se encuentra en el espectro UV-A, la subutilización del fotocatalizador es evidente cuando se emplea en sistemas potenciados por la luz solar. Por el otro lado, aproximadamente un 50% de la energía solar corresponde a luz visible, por lo que resulta indispensable el desarrollo y estudio de sistemas que utilicen semiconductores capaces de absorber y aprovechar luz en esta región del espectro [64].

#### **1.1.2.8. Semiconductores con $E_g$ en la región visible**

Debido al alto valor de *band gap* del dióxido de titanio, el interés científico se ha volcado en el estudio de semiconductores que tengan valores de  $E_g$  que estén

en la región de la luz visible (entre 3.1 eV y 1.7 eV) y que por ende deberían presentar un mejor aprovechamiento de la luz solar. Entre estos semiconductores, los más estudiados son el óxido de tungsteno, los óxidos de hierro, el óxido de cerio y diferentes óxidos de bismuto. A continuación, se mencionan algunos de los estudios que han sido realizados con estos semiconductores.

*Óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>).* Este semiconductor presenta un nivel de *band gap* de aproximadamente 2.9 eV. Una de sus principales ventajas es la gran estabilidad que presenta bajo la radiación. De igual forma ha mostrado buenos resultados en la degradación de diferentes colorantes como anaranjado II [65], amido negro 10B [66], además de tolueno [67].

*Óxido de tungsteno VI (WO<sub>3</sub>).* El WO<sub>3</sub> es un semiconductor con un valor de *band gap* de 2.7 eV. Sin embargo, a pesar de que absorbe luz en una longitud de onda aproximadamente de 480 nm, puede llegar a presentar bajos niveles de actividad fotocatalítica debido a la rápida recombinación que presenta su par h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>. A pesar de esta desventaja, algunos estudios han mostrado buenas degradaciones de azul de metileno [68] y de rodamina B cuando se modifica en superficie con oro o platino [69–71].

*Óxidos de hierro.* En la actualidad existen un total de 16 diferentes óxidos de hierro conocidos. Entre los más utilizados en fotocatálisis tenemos a la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y goethita ( $\alpha$ -FeOOH). Estos óxidos han sido estudiados en la degradación de 2,3-dimetilfenol [72], pireno [73], y diferentes clorofenoles [74].

*Óxidos de bismuto.* El valor de *band gap* de los óxidos de bismuto y óxidos de bismuto mixtos puede variar entre 2.4 eV para el  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3.31 eV para el BiOCl dependiendo de la estructura y fase cristalina [60,75]. El óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) puede encontrarse como 5 diferentes polimorfos:  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\omega$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos óxidos tienen estructura monoclinica, tetragonal, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica y triclinica respectivamente. De todas estas fases, el  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la más estable, además de presentar un valor de *band gap* de 2.85 eV. No obstante, es la fase  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la que presenta un valor de *band gap* más pequeño (2.4 eV), generando mejores resultados bajo irradiación con luz visible. A pesar de esta

propiedad ventajosa, el  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , al ser una fase metaestable, ha sido poco estudiado en comparación con sus fases más estables. Estos óxidos han sido utilizadas para la degradación de anaranjado de metilo [76], 4 clorofenol [76] y acetaminofen [77] con buenos resultados en luz visible.

#### **1.1.2.9. Métodos de síntesis de compuestos sólidos**

En la actualidad existen una gran variedad de métodos de síntesis para compuestos sólidos inorgánicos. En esta sección se mencionan y discuten algunos de los métodos de síntesis más utilizados en la química del estado sólido.

*Reacción en estado sólido.* El método de síntesis por reacción en estado sólido es uno de los más antiguos y sencillos que existen. Este método consiste en mezclar y moler juntos los precursores sólidos del material que se desea sintetizar para posteriormente someterlos a un proceso de calentamiento de alta temperatura por un tiempo prolongado. Una de las principales desventajas de este método son los largos tiempos de reacción ya que se requiere de la difusión de los iones de los sólidos que se encuentran en contacto. Por lo tanto, un buen mezclado de los precursores es indispensable, para permitir la formación de una mayor superficie de contacto. De igual forma, este método genera cristales de tamaño relativamente grande. La mecanosíntesis es una variante del método de síntesis en estado sólido en el cual las condiciones energéticas favorables de la reacción permiten la síntesis del compuesto sólido deseado sin necesidad de calentamiento [78].

*Sol-gel.* El método sol-gel se utiliza ampliamente en la síntesis de óxidos metálicos. En esta síntesis se parte principalmente de precursores alcóxidos metálicos o cloruros metálicos [79], a los cuales usualmente se les añade algún tipo de alcohol (disolvente) el cual va a promover la miscibilidad entre el precursor y el agua (sol). El agua, en presencia de un ácido o una base, permite que se lleve a cabo una reacción de hidrólisis con el precursor organometálico. Durante este proceso de hidrólisis se lleva a cabo una polimerización lenta que lleva a la formación del gel. El último paso de esta síntesis consiste en el secado y calentamiento del gel lo cual permite la descomposición de la materia orgánica, dejando únicamente el óxido metálico deseado [78].

*Precipitación y coprecipitación.* El método de síntesis por precipitación consiste en usar una fase líquida en la cual se encuentran disueltos el precursor del compuesto deseado. Estos precursores suelen ser sales altamente solubles. Posteriormente se añade un segundo reactivo que permite llevar a cabo una reacción determinada (por ejemplo, una reacción de complejación) la cual dará como resultado la formación de un compuesto insoluble el cual precipita ya sea en forma cristalina o amorfa. Cuando el sólido deseado contiene más de un componente metálico, es posible llevar a cabo un proceso de coprecipitación en el cual se lleva a cabo la precipitación simultánea de dos o más componentes que se encuentran disueltos en una determinada disolución [80].

*Solvotermal.* El método de síntesis solvotermal consiste en calentar los reactivos en presencia de agua (hidrotermal) o algún otro disolvente (solvotermal) en un recipiente cerrado para lograr alcanzar altas temperaturas y presiones. El disolvente utilizado se calienta por encima de su punto de ebullición, lo que genera que se tenga una presión mayor a la atmosférica. El principal objetivo de este método de síntesis es generar que los precursores se disuelvan con mayor facilidad. Esto permite hacer reaccionar e interactuar especies que son poco solubles en condiciones habituales [79].

*Irradiación con microondas.* La principal ventaja del método de síntesis por microondas es la disminución de los tiempos de reacción, en comparación con la reacción en estado sólido. La absorción de la energía en la longitud de onda de las microondas por parte de las moléculas del disolvente genera un cambio en su rotación, el cual a su vez se ve reflejado en un aumento de la temperatura. Este tipo de calentamiento es más eficiente ya que las microondas son absorbidas permitiendo un calentamiento a una mayor profundidad que el de un calentamiento convencional en el cual se requiere la difusión del calor [78,81].

#### **1.1.2.10. Modificaciones superficiales**

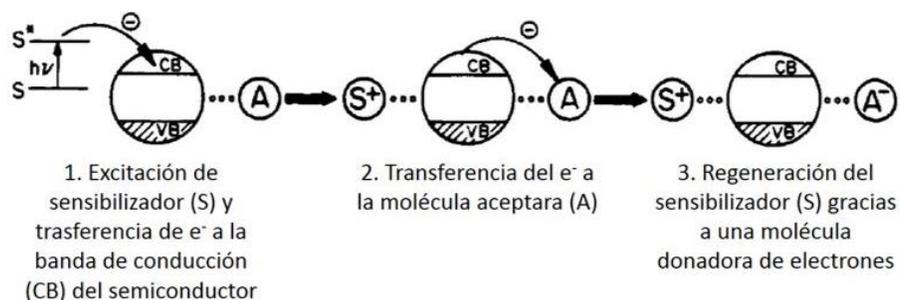
Una de las principales proyecciones de los procesos de degradación por fotocatalisis es el aprovechamiento de la luz solar para eliminar un gran número de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. Sin embargo, existen una serie de factores que disminuyen la actividad de los fotocatalizadores,

disminuyendo a su vez, la eficiencia del proceso. Entre estos factores se encuentran la rápida recombinación del par hueco/electrón ( $h^+/e^-$ ), la inestabilidad de los fotocatalizadores y un intervalo de longitudes de onda de respuesta corto. Estas limitaciones pueden ser superadas mediante el uso de diferentes modificaciones superficiales en los materiales. El objetivo de estas modificaciones es la inhibición de la recombinación, el aumento en la eficiencia fotocatalítica y la absorción en un intervalo de longitudes de onda que incluyan a la luz visible. Dos de las principales modificaciones que se pueden realizar a la superficie de los materiales es la sensibilización por moléculas orgánicas y el depósito de nanocristales metálicos.

#### **1.1.2.11. Sensibilización por moléculas orgánicas**

La sensibilización de semiconductores mediante el uso de moléculas orgánicas permite ampliar el intervalo de excitación del semiconductor hacia longitudes de onda en la región de luz visible. Este proceso consiste en el acoplamiento de una molécula orgánica (sensibilizador) mediante la adsorción del mismo en la superficie del fotocatalizador. Entre las moléculas que han sido utilizadas para este proceso podemos encontrar la eritrosina b, tionina y algunos complejos orgánicos de rutenio.

Tras obtener estas modificaciones, el proceso de fotocatálisis se inicia por la excitación de los electrones de la molécula orgánica mediante el uso de luz visible al absorber radiación a una longitud de onda apropiada. Los electrones en los orbitales de los cromóforos en la molécula orgánica son excitados [82]. Entonces, estos electrones son transferidos de la molécula a la banda de conducción del semiconductor. El electrón que ha sido inyectado al semiconductor puede ser utilizado para la formación de especies como radicales superóxido y radicales peróxido [83]. De igual forma, permiten la reducción de moléculas orgánicas que se puedan encontrar adsorbidas en la superficie del catalizador. Posteriormente, la molécula orgánica, que suele ser un colorante, recupera los electrones perdidos gracias a la presencia de moléculas que funcionan como donadores de electrones como por ejemplo alcoholes, ácidos orgánicos, EDTA, entre otros (Figura 1.5). En el caso de la degradación fotocatalítica, el donador de electrones ideal es el agua, sin embargo, este proceso puede no ser eficiente en muchos casos.



*Figura 1.5. Sensibilización de un fotocatalizador mediante el uso de una molécula orgánica.*

Uno de los principales problemas que se pueden tener con este proceso es la desorción de la molécula orgánica o colorante, liberándose en el agua que se desea tratar y reduciendo la eficiencia del proceso [58]. De igual forma, si no se cuenta con una molécula que funcione como donador eficiente de electrones, el colorante empieza a oxidarse, llegando hasta su degradación. De acuerdo con estudios recientes, la presencia de átomos de metales nobles en forma de estructuras porfirínicas puede funcionar como un eficiente generador de electrones hacia la banda de conducción de semiconductores [82], por lo que esta es una línea actualmente explotada.

#### **1.1.2.12. Depósito de nanocristales metálicos**

El depósito de nanocristales metálicos en la superficie de los semiconductores es una de las modificaciones superficiales más frecuentemente usadas. Los elementos Pt, Au, Ag, Ru, Ir, Cu, Rh y Pd son algunos ejemplos de metales que han sido utilizados para modificar la superficie de diferentes semiconductores y con ello mejorar su actividad catalítica y fotocatalítica [58,82–84]. En este caso, el metal que se utiliza para la modificación de los semiconductores no entra en la red cristalina del semiconductor, pero queda depositado en la superficie creando una interfase entre el metal y el semiconductor.

Tanto el metal como el semiconductor en forma aislada presentarían diferentes posiciones para sus niveles de Fermi. Cuando los dos materiales se ponen en contacto y son excitados mediante la aplicación de luz o calor, se lleva a cabo una transferencia de electrones entre ambos, con el fin de alinear sus niveles de Fermi ( $E_F$ ) [58,85]. Este contacto electrónico permite la formación de una capa cargada en la interfase. Debido a esta carga, las bandas del semiconductor son desviadas hacia

arriba o hacia abajo en la interfase. La barrera que se forma entre el metal y el semiconductor recibe el nombre de barrera de Schottky (Figura 1.6.) y es la que permite al metal funcionar como una trampa de electrones, previniendo la recombinación del par hueco/electrón en el semiconductor (Figura 1.7) [58].

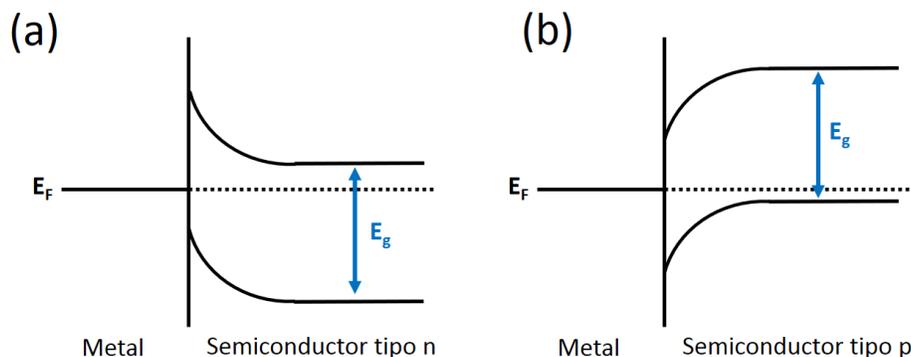


Figura 1.6. Formación de la barrera de Schottky para un semiconductor (a) tipo n (b) tipo p.

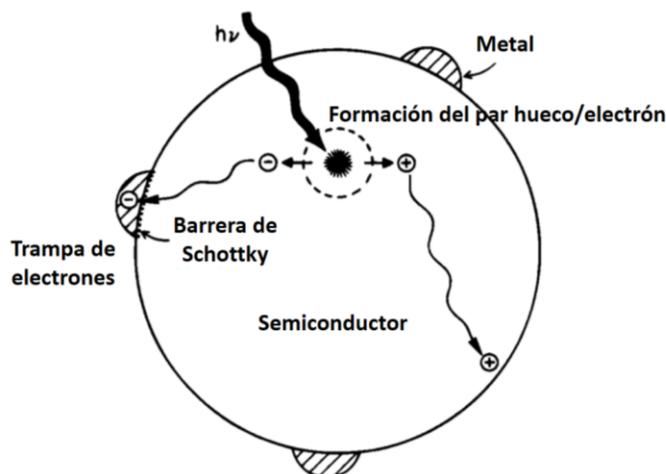


Figura 1.7. El electrón de la banda de valencia migra hasta el metal donde es atrapado haciendo que se suprima la recombinación del par  $h^+/e^-$  [58].

Los nanocristales de oro, plata, cobre, platino y níquel depositadas sobre materiales semiconductores han sido utilizadas para incrementar la actividad fotocatalítica de diversos semiconductores activos en el espectro de luz UV. Esto se debe a que además de presentar un efecto como trampa de electrones, también es posible aprovechar el efecto de resonancia de plasmón superficial (RPS) [86].

La resonancia de plasmón superficial corresponde a un efecto en el cual los electrones del nanocristal metálico, los cuales se encuentran en la banda de conducción, comienzan a oscilar de forma colectiva (Figura 1.8). Para el oro y la

plata, la frecuencia de oscilación se encuentra generalmente en la región de la luz visible. Esta excitación puede observarse como una intensa banda de absorción en la región de la luz visible [87]. En el caso del oro, esta absorción se lleva a cabo a una longitud de onda de 530 nm. La expresión del fenómeno de resonancia del plasmón superficial depende de las propiedades morfológicas del nanocrystal, tales como tamaño y forma, así como del entorno electrónico en el que se encuentran; más concretamente, de la constante dieléctrica del medio (Figura 1.8) [88–90]. En el caso de la plata y el cobre, la absorción se observa en 480 nm y 560 nm respectivamente. La Tabla 1.5 muestra las longitudes de onda de la banda del plasmón para algunos metales soportados.

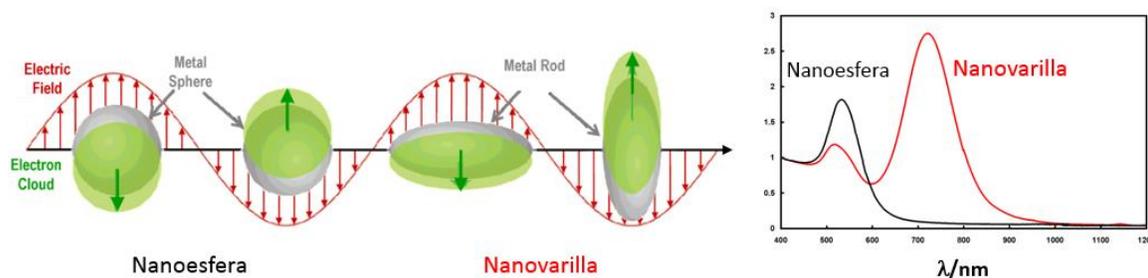


Figura 1.8. Efecto de resonancia de plasmón superficial (RPS) de nanocristales de oro.

Tabla 1.5. Longitudes de onda de banda del plasmón para metales [56].

Metal	Longitud de onda (nm)
Oro	530
Plata	480
Cobre	560
Platino	420
Níquel	400

En fotocatalisis, la presencia del plasmón superficial permite un incremento en la eficiencia de los fotocatalizadores, aumentando el intervalo de su respuesta a la luz visible. Esto puede explicarse mediante dos principales propuestas [85]. La primera de ellas sugiere una transferencia de carga, en la cual, los electrones que han sido excitados en el metal son transferidos a la banda de conducción del semiconductor, generando un efecto similar al que se obtiene con los semiconductores sensibilizados por moléculas orgánicas [91]. La segunda

propuesta se basa en el hecho de que, al excitar a los electrones del metal por acción de la resonancia superficial de plasmón, se genera un campo eléctrico local muy intenso cerca de la superficie del nanocrystal. Este campo eléctrico puede llegar a ser incluso 1000 veces más intenso que el de la del campo electromagnético incidente. Esto induce a la formación de un mayor número de cargas en la superficie del semiconductor, generándose un mayor número de pares hueco/electrón. Al encontrarse cerca de la superficie, estos portadores de carga pueden entrar más fácilmente en contacto con las especies adsorbidas, favoreciendo los procesos de degradación de estas moléculas [56,85].

El depósito de nanocristales metálicos sobre semiconductores puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos, como son la impregnación, el fotodepósito, el depósito-precipitación, la adsorción iónica, entre otros.

#### **1.1.2.13. Métodos de depósito de nanocristales metálicos**

*Impregnación.* Este método de depósito es uno de los más sencillos ya que consiste en poner en contacto el soporte con una disolución que contiene la cantidad deseada de precursor metálico (en el caso de oro suele utilizarse ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ )). Posteriormente, el soporte es secado con el fin de remover el disolvente, dejando el precursor metálico en la superficie del material. Finalmente, se realiza un tratamiento térmico con el fin de reducir al precursor metálico. Una desventaja de este método es la presencia del contraión del precursor, el cual no logra ser eliminado de forma eficiente, además de la formación de nanocristales grandes, que van entre 10 y 20 nm [92].

*Fotodepósito.* Para este método, se pone en contacto el soporte con una disolución del precursor deseado. Posteriormente, la suspensión es irradiada con luz UV generando la reducción del metal gracias a la formación de fotoelectrones durante la irradiación, que provienen del semiconductor sobre el cual se desea hacer el depósito. Los nanocristales obtenidas por este método suelen tener diámetros de entre 5 y 15 nm [92].

*Adsorción iónica.* En este método se realiza la adsorción de un anión o catión en la superficie del soporte. La adsorción aniónica se utiliza para superficies cargadas positivamente, mientras que la adsorción catiónica se emplea para el

depósito sobre superficies cargadas negativamente. La carga superficial del material puede ser modificada al ajustar el pH de la disolución en valores mayores o menores del punto isoeléctrico (PIE). El método de adsorción iónica consiste en usar un precursor metálico que tenga una interacción deseada con la superficie del soporte. La interacción entre el precursor y la superficie del semiconductor debe ser lo suficientemente fuerte como para no ser eliminado durante una serie de lavados, los cuales permiten la eliminación de los contraiones [93].

*Depósito Precipitación.* El método de síntesis por depósito precipitación es conocido desde hace años, siendo utilizado y patentado por primera vez en 1943 por la empresa IG Farben [94]. Sin embargo, fue hasta 1983 que Geus et al. [95] realizaron un estudio más detallado de los aspectos fundamentales de dicho método. Desde entonces, este método ha sido ampliamente utilizado para el depósito de metales como níquel, hierro y cobre. El depósito de nanocristales de oro por el método de depósito precipitación fue reportado por primera vez por Haruta y colaboradores [96,97].

Este método consiste en el depósito de un óxido o hidróxido metálico sobre la superficie del soporte. Para esto se utiliza una disolución del precursor metálico y un agente basificante, el cual debe aumentar el pH de la disolución de forma gradual y homogénea con el fin de lograr una mejor dispersión de los nanocristales. Los agentes basificantes más utilizados en este método son el NaOH, el KOH, la urea y los carbonatos, entre otros. Una de las ventajas de este método es que permite la eliminación de los contraiones del precursor [98,99].

Para obtener el aumento de pH gradual y homogéneo que se precisa, suele preferirse el uso de bases de retardo, como la urea, la cual se descompone a temperaturas mayores a 60°C y en presencia de agua, de acuerdo con la (Reacción 1.8) haciendo que la liberación de iones OH<sup>-</sup> sea más lenta y homogénea. Este método permite formar nanocristales de entre 2 y 3 nm.



#### **1.1.2.14. Nanocristales de oro**

El depósito de nanocristales de oro en la superficie de semiconductores para su uso en fotocatalisis ha atraído mucha atención en los últimos años, ya que su

función como trampa de electrones y su efecto de resonancia plasmónica superficial en la región de luz visible han permitido mejorar la eficiencia de los semiconductores. Con el fin de obtener materiales que sean estables y duraderos y que por ende puedan ser utilizados en varios ciclos de reacción sin variar su eficiencia catalítica y fotocatalítica, es necesario que el metal depositado en la superficie del semiconductor sea inerte a la fotooxidación. Por esta razón, los metales nobles suelen preferirse para este propósito. De entre los metales nobles más utilizados en fotocatalisis, suele preferirse el oro ya que no presenta corrosión en los procesos de fotocatalisis [92].

A pesar de que existen otros metales que también presentan un efecto de resonancia de plasmón, suele preferirse el oro ya que su plasmón es más intenso y los nanocristales soportadas presentan una mayor estabilidad debido a que el oro suele presentar una buena adherencia en la superficie de los semiconductores [92].

Una gran cantidad de autores han reportado la mejora en porcentajes de mineralización y degradación de contaminantes mediante el uso de semiconductores modificados superficialmente con oro, en comparación con los semiconductores no modificados [91,100–108].

### ***1.1.3. Métodos de remoción del medio de contraste iopromida del agua.***

En lo que concierne a la iopromida, pocos trabajos se han enfocado en el uso de la degradación fotocatalítica para la eliminación de esta molécula, y de los existentes, la mayoría se concentran en el uso de  $\text{TiO}_2$  sin modificaciones, mientras los estudios enfocados en el uso de semiconductores diferentes al dióxido de titanio son prácticamente inexistentes.

En aquellos estudios basados en fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  se observa que se logra obtener la degradación completa de la molécula de iopromida, sin embargo, su completa mineralización no puede ser alcanzada incluso después de 48 horas de reacción [31].

## 2. Justificación del Proyecto

La contaminación del agua es uno de los problemas ambientales más importantes a los que se enfrenta la sociedad en la actualidad. Para poder solucionarlo es necesario el desarrollo y estudio de procesos de tratamiento de agua más exhaustivos.

Entre la gran variedad de contaminantes emergentes que pueden encontrarse en el agua, los compuestos yodados resultan de gran interés, ya que, a partir de ellos, se promueve la formación de los llamados subproductos de desinfección yodados, los cuales pueden ser precursores de cáncer.

La iopromida es un medio de contraste radiológico con una gran estabilidad y un alto contenido en yodo, el cual es uno de los más utilizados en hospitales. Estas características hacen de la iopromida una molécula modelo ideal para el estudio de su eliminación del agua por el método de fotocatalisis heterogénea.

Hasta el momento, los estudios de degradación fotocatalítica de la iopromida se han enfocado únicamente en el uso de dióxido de titanio. De igual forma, estos estudios no han logrado obtener la completa mineralización de la molécula, lo cual implica la presencia de subproductos de degradación en el agua.

Con la finalidad de hacer el proceso de degradación fotocatalítico más eficiente, se busca constantemente el uso de semiconductores con valores de banda prohibida que se encuentren en la región visible del espectro.

En este proyecto, se trabajó con tres óxidos metálicos con valores de  $E_g$  menores a 3.2 eV. Estos óxidos fueron modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro, con la finalidad de estudiar y comparar la eficiencia de estos materiales en la eliminación del medio de contraste iopromida, en presencia de luz visible. Finalmente, la eficiencia de estos materiales fue comparada con la obtenida para el dióxido de titanio.

### 3. Objetivos

#### 3.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar diferentes semiconductores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) para probar su potencial como fotocatalizadores, puros y modificados en superficie con nanocristales de oro, en la degradación de iopromida en agua.

#### 3.2. Objetivos Particulares

- Sintetizar los diferentes semiconductores propuestos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ).
- Modificar los catalizadores puros depositando nanocristales de oro, utilizando el método de depósito más conveniente para cada material.
- Caracterizar los diferentes catalizadores sintetizados.
- Identificar el catalizador que permita obtener un mejor rendimiento en la degradación del medio de contraste iopromida en presencia de luz ultravioleta y luz visible.

### 4. Hipótesis

- Los óxidos metálicos  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presentarán una mejor degradación del medio de contraste en presencia de luz visible comparado con el  $\text{TiO}_2$ , ya que sus valores de *band gap* son menores que los de este último (2.6, 2.8 y 2.3 eV, respectivamente contra 3.2 eV para el dióxido de titanio).
- Los catalizadores modificados en superficie con nanocristales de oro presentaran mejores rendimientos en la degradación de la iopromida, ya que esto permitirá retardar el tiempo de recombinación del par hueco-electrón.

## 5. Metodología

En esta sección, se describe la metodología seguida para la síntesis de los fotocatalizadores propuestos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au/TiO}_2$ ,  $\text{Au/CeO}_2$ ,  $\text{Au/WO}_3$  y  $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$ ), la caracterización física y química de dichos catalizadores y la evaluación de su potencial fotocatalítico en la degradación del medio de contraste iopromida.

### 5.1. Síntesis de semiconductores

#### 5.1.1. Óxido de Titanio(IV)

La síntesis del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se llevó a cabo mediante un método sol-gel utilizando butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) como precursor. Para esto, se midieron 26 mL butóxido de titanio (Sigma-Aldrich) y 23 mL de butanol. Ambos compuestos fueron adicionados a un matraz de bola y se procedió a agitar vigorosamente a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionaron gota a gota 9 mL de agua a pH de 3 (el pH se ajustó utilizando  $\text{HNO}_3$ ) bajo agitación constante. La mezcla se calentó a reflujo, a una temperatura de  $70\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas (Figura 5.1.). El producto obtenido fue secado en una estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h y finalmente se descompuso en una mufla a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas con una rampa de calentamiento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

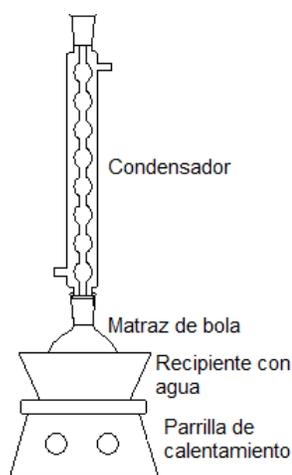


Figura 5.1. Sistema de reacción para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  mediante el método sol-gel.

### **5.1.2. Óxido de Cerio(IV)**

La síntesis de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) se llevó a cabo mediante un método de precipitación de acuerdo con lo informado por Zhang et al. [65] utilizando nitrato de cerio(III) hexahidratado ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) como precursores. Para esto se prepararon 100 mL de una disolución 0.1 M de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich con 99% pureza). A esta disolución se agregó hidróxido de amonio 28-30% (Sigma-Aldrich), bajo agitación constante y a temperatura ambiente, hasta llegar a un pH de 10 obteniéndose una suspensión amarilla gelatinosa. Este producto permaneció en agitación por 2 horas, seguido de un tiempo de reposo de 5 horas. El precipitado morado obtenido fue lavado con agua, centrifugado y secado al vacío en una estufa a 80 °C obteniéndose finalmente un policristal amarillo, el cual se descompuso en una mufla a 550 °C por 4 horas con una rampa de 2 °C/min.

### **5.1.3. Óxido de Tungsteno(VI)**

La síntesis del óxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) se llevó a cabo mediante un método de precipitación asistida con ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) [70]. Para esto se utilizó paratungstato de amonio hidratado ( $\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) como principal precursor. En este caso, se pesaron 5.478 g de paratungstato de amonio (Sigma-Aldrich con 99.99% de pureza) y se disolvieron en 50 mL de una disolución de ácido nítrico 30% v/v (Sigma-Aldrich), calentando en una parrilla a una temperatura de 70°C formándose una suspensión color amarilla. Posteriormente se agregan 0.516 g de ácido cítrico y se dejó agitar por media hora. Finalmente, el material fue centrifugado, lavado, secado y calentado a 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

### **5.1.4. $\beta$ -Óxido de Bismuto(III)**

La síntesis del óxido de bismuto(III) se llevó a cabo mediante un método solvotermal [77]. Para esto se pesaron 3.2 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich con 98% de pureza) y se disolvieron en 154 mL de etilenglicol (Sigma-Aldrich). Posteriormente, se agregaron 1.181 g de glucosa y la mezcla se dejó agitar por una hora. La disolución transparente obtenida fue vertida en un reactor de teflón, el cual se introdujo en una autoclave de acero inoxidable de 200 mL (reactor solvotermal

Figura 5.2). Dicho reactor fue sellado y calentado en una estufa por 15 horas a una temperatura de 160 °C. El precursor obtenido fue un policristal negro (bismuto metálico) el cual fue lavado con agua tridestilada, centrifugado y secado a 80 °C en una estufa con vacío. A continuación, se prosiguió a descomponer el producto obtenido en una mufla, probándose 4 diferentes temperaturas de reacción: 200, 250, 300 y 350 °C. El precursor se mantuvo a la temperatura deseada por una hora con una rampa de calentamiento de 2 °C/min en presencia de aire. Los productos obtenidos correspondieron a unos nanocristales color amarillo característicos del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



*Figura 5.2. Reactor solvotermal usado para la síntesis de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .*

## 5.2. Depósito de nanocristales de oro

### 5.2.1. Depósito precipitación con urea

Para los óxidos metálicos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  el depósito de los nanocristales de oro se llevó a cabo mediante el método de depósito precipitación con urea. Para esto se pesó la cantidad necesaria de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) para depositar un total de 0.5% en peso de oro sobre el catalizador deseado (ver cálculos en el Anexo I). Dicha cantidad de oro se utilizó para la preparación de una disolución estándar de una concentración  $4.2 \times 10^{-3}\text{M}$  de ácido cloroáurico. Dicha disolución fue vertida en un reactor de doble pared, el cual se encontraba forrado con papel aluminio con la finalidad de evitar el contacto con la luz. A continuación, se pesó la

cantidad necesaria de urea de tal forma que la relación Au:urea sea 1:100. Este compuesto fue adicionado al reactor, al igual que el óxido metálico deseado. La mezcla de reacción se dejó agitando por un total de 16 horas a una temperatura constante de 80 °C.

Una vez transcurrido este tiempo, se prosiguió a centrifugar la mezcla obtenida con el fin de separar las aguas madres del sólido (5 minutos a 10500 rpm). Posteriormente se realizaron una serie de lavados, los cuales consistieron en adicionar al sólido obtenido 100 mL de agua tridestilada por cada gramo de catalizador. La suspensión obtenida se colocó nuevamente en el reactor de doble pared y se dejó agitando por 10 minutos a una temperatura de 50 °C. La solución fue centrifugada. Este proceso se repitió hasta obtener un total de 4 lavados. Finalmente, el material fue secado en vacío a una temperatura de 80 °C por 2.5 horas y en oscuridad.

## **5.2.2. Adsorción Catiónica**

### **5.2.2.1. Síntesis del complejo $[Au(en)_2]Cl_3$**

Para la síntesis del complejo de oro con etilendiamina ( $[Au(en)_2]Cl_3$ ) [109] se mezclaron 1 mL de etilendiamina (en) (Sigma-Aldrich) con 5 mL de éter etílico anhidro (Sigma-Aldrich). Por otro lado, se disolvió 1 g de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  en 10 mL de éter. La primera disolución fue adicionada a la segunda observándose instantáneamente la formación de una goma color amarillo (reacción violenta). La disolución restante fue desechada y se prosiguió a disolver el producto formado en un mililitro de agua. Posteriormente se adicionaron 10 mL de alcohol etílico anhidro (Sigma-Aldrich) con lo cual se obtuvo la precipitación de cristales finos color blanco. Dichos cristales fueron filtrado y disueltos nuevamente en un mililitro de agua. Este proceso se repitió un total de 3 veces, con el objetivo de eliminar cualquier residuo de etilendiamina, éter o especies de oro que pudieran estar presente en el complejo. Finalmente, el material se filtró utilizando un kitasato, un embudo Buchner de vidrio con placa filtrante y una bomba de vacío. El complejo se dejó secar toda la noche a temperatura ambiente y alejado de la luz para evitar su descomposición.

#### **5.2.2.2. Depósito de oro por adsorción catiónica**

El método de adsorción catiónica [93,110] se utilizó para el depósito de oro en la superficie del  $\text{WO}_3$ . En este caso se pesaron 2 g de óxido, los cuales fueron dispersados en 200 mL de una disolución que contenía la masa necesaria de complejo  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  para depositar un total de 0.5% en peso de oro en el material (Anexo II). El pH de la disolución fue ajustado a 10 utilizando etilendiamina como base. Dicha disolución fue colocada en un reactor de doble pared y se dejó agitar por 16 horas a una temperatura de 45 °C. Una vez transcurrido este tiempo, el material fue separado utilizando una centrifuga a 10500 rpm por 5 minutos. Posteriormente se prosiguieron a realizar 4 lavados a 40 °C utilizando 200 mL de agua y agitando por 10 minutos en cada lavado. Estos lavados se realizan con la finalidad de eliminar los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) que pudieran quedar en la disolución, además de todas las especies de oro que pudieran quedar en la misma. Finalmente, el material se secó en vacío a 25 °C.

#### **5.2.3. Tratamiento Térmico**

Una vez realizado el depósito del oro en todos los materiales, fue necesario someterlos a un tratamiento térmico el cual consistió en dejar pasar una corriente de hidrógeno (en el caso del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ ) o aire (en el caso del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{WO}_3$ ) a 350 °C y 250 °C para el óxido de bismuto. Este calentamiento se llevó a cabo partiendo de temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Los sólidos obtenidos fueron almacenados en un desecador con vacío y alejados de la luz.

### **5.3. Técnicas de Caracterización de los Catalizadores**

En esta sección se presentan algunas las técnicas de caracterización que fueron empleadas para la determinación de propiedades tanto físicas como químicas de los fotocatalizadores. Estas técnicas permiten obtener información valiosa, como la estructura cristalina de los semiconductores, el tamaño de los cristales, la energía de banda prohibida o *band gap* ( $E_g$ ), el área superficial, entre otras. A continuación, se mencionan los métodos de preparación de las muestras y los equipos utilizados en cada caso. Una descripción más detallada de los principios de cada una de estas técnicas puede ser encontrada en el Anexo IV.

### 5.3.1. Difracción de Rayos X

Los análisis de difracción de rayos X fueron realizados en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, utilizando un difractómetro Bruker AXS Modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Los difractogramas fueron obtenidos con un tamaño de paso de 0.02 y con valores de  $2\theta$  entre 10 y 90°. Los resultados adquiridos fueron utilizados para determinar la fase cristalográfica de los materiales. De igual forma, el tamaño de cristal de cada muestra fue calculado mediante el uso de la ecuación de Scherrer (Ecuación 5.1).

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Donde:

$k$  es un factor adimensional de la forma del cristal cuyo valor se toma regularmente como 1.

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada.

$\tau$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

### 5.3.2. Espectroscopía Raman

Para la obtención de los espectros Raman de las muestras se utilizó un Microscopio Confocal Raman acoplado a AFM Alpha 300AR- WITec. Los espectros se obtuvieron en la zona de números de onda de 100 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . La fuente de excitación utilizada corresponde a un láser de Nd:YVO $_4$  con una longitud de onda de 532 nm y una potencia de 22.6 mV. El enfoque del láser se realizó utilizando una lente objetiva de 10X.

### 5.3.3. Determinación de punto isoeléctrico (PIE)

24 horas antes de la prueba se procedió a hervir agua desionizada con el propósito de eliminar todo el CO $_2$  presente. Esta agua se utilizó para preparar 250 mL de una disolución 0.03 M de KNO $_3$  (Fermont con 99.7% de pureza) [111,112]. Se agregaron a dicha disolución 0.25 g del óxido metálico a analizar y se dejó agitando toda la noche. De igual forma, se prepararon 50 mL de una disolución 0.1 M de hidróxido de potasio (Sigma-Aldrich) y 50 mL de una disolución de ácido nítrico (Saiga-Aldrich) con la misma concentración.

El día de la medición se tomaron 4 alícuotas de 50 mL de la suspensión del semiconductor preparada con anterioridad. Utilizando las disoluciones de KOH y HNO<sub>3</sub> se ajustaron las alícuotas a 4 diferentes valores de pH cercanos a los valores de PIE reportados en la literatura. Las mediciones de potencial zeta se llevaron a cabo en un equipo Zetasizer Nano-ZS90 de la marca Malvern (Figura 5.3). Para cada valor de pH se realizó una medición de valor de potencial zeta. Finalmente se obtuvo un gráfico de los valores de potencial obtenidos contra los valores de pH de cada disolución, determinándose así el valor de punto isoeléctrico en el pH donde el potencial se vuelve cero (0 V).



*Figura 5.3. Equipo Zetasizer Nano-ZS90 utilizado para las mediciones de potencial zeta.*

#### **5.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La determinación del tamaño de cristal de los nanocristales de oro depositados en la superficie de los semiconductores fue realizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando la técnica de contraste Z (Barrido-transmisión con detector anular de alto ángulo o por sus siglas en inglés STEM-HAADF). Para esto se empleó un Microscopio Electrónico de Transmisión de la marca JEOL, modelo JEM 2010F, el cual se encuentra en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

Una vez obtenidas las imágenes, éstas fueron analizadas con el software Particle2 el cual permite medir directamente cada cristal sobre la micrografía. Para la obtención de los tamaños de nanocristal de oro se utilizaron entre 100 y 800

cristales por cada muestra, con lo que se pudo realizar una curva de distribución de tamaño de nanocrystal.

El tamaño promedio de los nanocristales de oro ( $\bar{d}$ ) es determinado mediante el uso de la (Ecuación 5.2) en la cual  $\bar{d}$  es el diámetro promedio de los nanocristales,  $d_i$  es el diámetro de cada una de los nanocristales,  $n_i$  es el número de nanocristales que presentan un diámetro  $d_i$  y  $N$  es en número total de nanocristales contadas.

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{N} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

Por otro lado, la desviación estándar ( $\sigma$ ) es calculada mediante el uso de la (Ecuación 5.3).

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{N} \right]^{1/2} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

### **5.3.5. Área Superficial (BET)**

La determinación del área superficial de los materiales se llevó a cabo utilizando un equipo BELSORP–mini II. Para esto se pesaron aproximadamente 250 mg de catalizador, los cuales se pusieron a secar en vacío a 120 °C por un total de 24 horas. A continuación, se realizó el análisis de adsorción del gas N<sub>2</sub> a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-195.8 °C). Una vez obtenidos estos datos, se prosiguió a obtener la isoterma de adsorción y a analizar los resultados según la teoría de Brunaur, Emmett y Teller (BET).

### **5.3.6. Espectroscopía UV-vis**

El valor de energía de banda prohibida de cada uno de los semiconductores fue calculado utilizando los espectros de absorción en modo de reflectancia difusa obtenidos para cada uno de los materiales. Estos espectros fueron conseguidos utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 de la marca Agilent. Los espectros fueron tomados en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm. El análisis de los datos se realizó mediante el uso de la ecuación de Kubelka-Munk [113]. En este caso, se utiliza la (Ecuación 5.4) donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  es una constante,  $h\nu$  es la energía de los fotones,  $n$  es la transición entre bandas. Para una transición directa  $n=1/2$ , mientras que, si se trata de una transición indirecta,  $n$  es igual a 2 [114].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

Al hacer una gráfica de  $(F(R)h\nu)^{1/n}$  contra la energía de los fotones  $h\nu$ , es posible obtener el valor  $E_g$  [113,115].

De igual forma, estos espectros permitieron identificar la presencia del efecto de resonancia de plasmón de superficie (RPS) en aquellos materiales modificados en superficie con nanocristales de oro, siguiendo la aparición de una señal cercana a los 550 nm.

### **5.3.7. Plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetro de emisión óptico (ICP-OES)**

Para la determinación de la carga de oro en cada una de las muestras se utilizó un espectrofotómetro de emisión óptico ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8300. En este caso, el análisis se dividió en dos etapas. La primera de ellas consiste en la digestión ácida de las muestras y la segunda corresponde al análisis por ICP-OES

#### **5.3.7.1. Digestión asistida por microondas**

Para el proceso de digestión de las muestras se pesaron entre 0.050 y 0.100 g de óxido modificado en superficie con nanocristales de oro. Esta masa fue colocada en tubos de teflón de 50 mL de capacidad. Posteriormente, se agregaron 5 mL de ácido clorhídrico (HCl grado INSTRA JT Baker). Estas muestras fueron sometidas a un ciclo de digestión asistido por microondas EPA 3051A, el cual consiste en llegar a  $175 \pm 5$  °C en 5.5 minutos y posteriormente mantenerlas 4.5 minutos a dicha temperatura. Finalmente, la muestra se dejó enfriar por 30 minutos. La digestión se realiza en tubos cerrados los cuales soportan 20 bares de presión.

Una vez realizada la digestión, las muestras son filtradas y transferidas a material volumétrico llegando a un volumen final de 50 mL (obteniéndose una concentración de 5% de ácido v/v).

#### **5.3.7.2. Análisis por ICP-OES**

Las muestras digeridas, filtradas y aforadas, fueron analizadas por ICP-OES en un equipo Optima 8300.

### **5.3.8. Catodoluminiscencia**

Los análisis de catodoluminiscencia fueron llevados a cabo utilizando un equipo SEM de la marca JEOL modelo JIB 4500 ubicado en Centro de Nanociencias

y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM en Ensenada. Para dicho análisis se colocó la muestra sólida sobre cinta adhesiva de doble cara de carbono. Posteriormente, el portamuestras fue introducido en una cámara de vacío para, a continuación, llevar a cabo el análisis.

### **5.3.9. Análisis por XPS**

Las pruebas de XPS para las diferentes muestras fueron llevadas a cabo en el laboratorio de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de alta resolución (XPS-HR) del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM en Ensenada, el cual cuenta con un sistema de la marca SPECS.

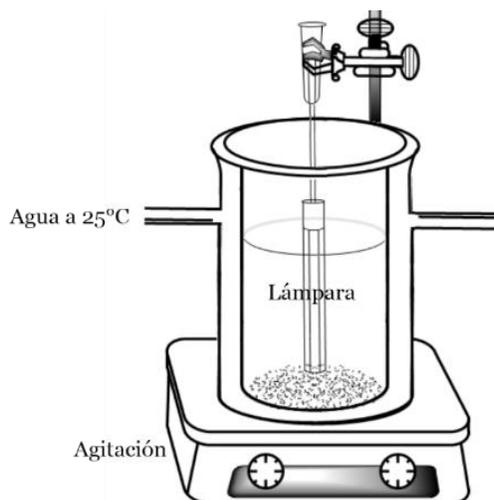
La preparación de la muestra se llevó a cabo colocando la muestra sobre cinta de carbono de doble cara. Dicha cinta fue adherida a una placa de cobre y colocada en un portamuestras. El portamuestras fue introducido en el sistema de vacío del equipo en el cual permaneció aproximadamente 12 horas. Para el análisis elemental las muestras fueron bombardeadas por un haz de electrones de 15 kV. Los espectros tanto de alta como de baja resolución fueron graficados y analizados utilizando el software CasaXPS.

## **5.4. Pruebas de Actividad Fotocatalítica**

### **5.4.1. Pruebas con luz Ultravioleta**

Las pruebas de actividad fotocatalítica se llevaron a cabo en un reactor de vidrio con capacidad para 250 mL (Figura 5.4) el cual se encontraba en una cámara oscura. Dicho reactor tiene una doble pared, por la cual se hace pasar agua a 25 °C con la finalidad de mantener una temperatura constante durante toda la reacción. A continuación, se prepararon 250 mL de una disolución de 30 ppm de iopromida. Esta disolución se vierte en el reactor y se añade la cantidad necesaria de catalizador para llegar a concentraciones de 0.25 g/L, 0.5 g/L y 1.0 g/L. La disolución se deja agitando con el fotocatalizador por 30 minutos en ausencia de luz con la finalidad de promover la adsorción de la molécula en la superficie del material. Pasado dicho tiempo se procede a encender la lámpara la cual emite en un máximo de longitud de onda de 254 nm. Posteriormente, se prosiguió a tomar alícuotas de 8 mL a diferentes tiempos de reacción (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y

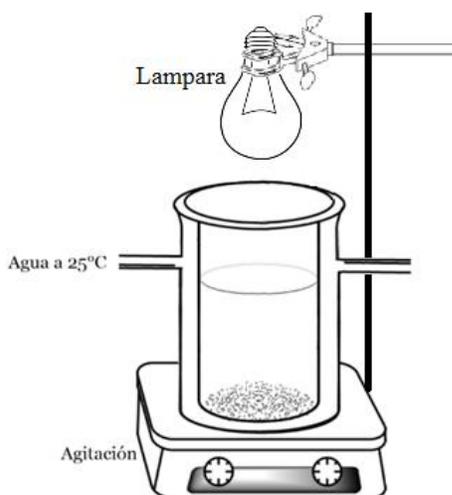
300 minutos). Las muestras fueron filtradas y almacenadas para su posterior análisis por TOC.



*Figura 5.4. Sistema de reacción para las pruebas fotocatalíticas utilizando luz UV.*

#### **5.4.2. Pruebas con luz visible**

Para las pruebas con luz visible se siguió la misma metodología empleada para el análisis con luz ultravioleta, con la diferencia de que en esta ocasión se usó una lámpara de mercurio de 120 V y 25 W de la marca Philips modelo MasterColor y con ángulo de incidencia de 40° la cual emitía en un intervalo de longitudes de onda entre 370 y 700 nm. Esta lámpara se colocó encima del reactor a unos 15 cm de distancia.



*Figura 5.5. Sistema de reacción para las pruebas fotocatalíticas utilizando luz visible.*

### 5.5. Determinación de la mineralización del medio de contraste

Para la determinación de la cantidad de medio de contraste mineralizado durante la reacción de fotocatalisis se realizó una medición de la concentración de carbono orgánico total disuelto en cada una de las muestras. Para esto se utilizó un analizador de carbono orgánico e inorgánico y nitrógeno total en muestras líquidas TOC-L CSH/CSN de la marca Shimadzu (Figura 5.6).



*Figura 5.6. Analizador de carbono orgánico e inorgánico TOC-L CSH/CSN Shimadzu.*

Para el cálculo de Carbono Orgánico Total (COT) es necesario conocer previamente la concentración de Carbono Total (CT) y Carbono Inorgánico (CI). Para esto cada una de las muestras es inyectada de forma automática en el equipo. La muestra inyectada llega a un horno de combustión por el cual pasa una corriente de aire extra puro. La combustión se lleva a cabo a 700 °C con un catalizador de platino. Este sistema permite la completa descomposición y oxidación de todo el carbono presente en la muestra, convirtiéndolo a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). El CO<sub>2</sub> generado es enfriado y enviado a un detector infrarrojo de gases (NDIR). La concentración de carbono total (CT) en la muestra es calculado mediante una comparación con una curva de calibración previamente preparada utilizando biftalato de potasio (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>) como estándar (Figura 5.7).

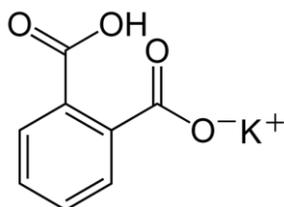
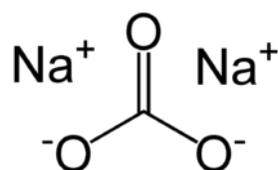
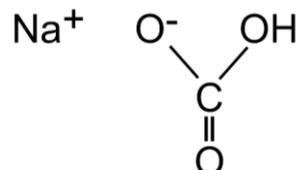


Figura 5.7. Biftalato de potasio ( $C_8H_5KO_4$ ).

Posteriormente, se realiza la determinación de Carbono Inorgánico (CI) para lo que se añade a la muestra una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 1 M y enseguida es burbujeada con aire. El carbono inorgánico presente en la muestra reacciona en presencia del ácido formando  $CO_2$ . La muestra es posteriormente burbujeada con aire. El  $CO_2$  liberado es llevado al detector NDIR. En este caso, la curva de calibración fue preparada utilizando carbonato y bicarbonato de sodio ( $Na_2CO_3$  y  $NaHCO_3$ ) como estándares (Figura 5.8). Finalmente, la concentración de COT puede ser calculada por una simple diferencia entre la concentración de CT y CI (Figura 5.9).



a) Carbonato de sodio



b) Bicarbonato de sodio

Figura 5.8. Estándares para la curva de calibración de CI.

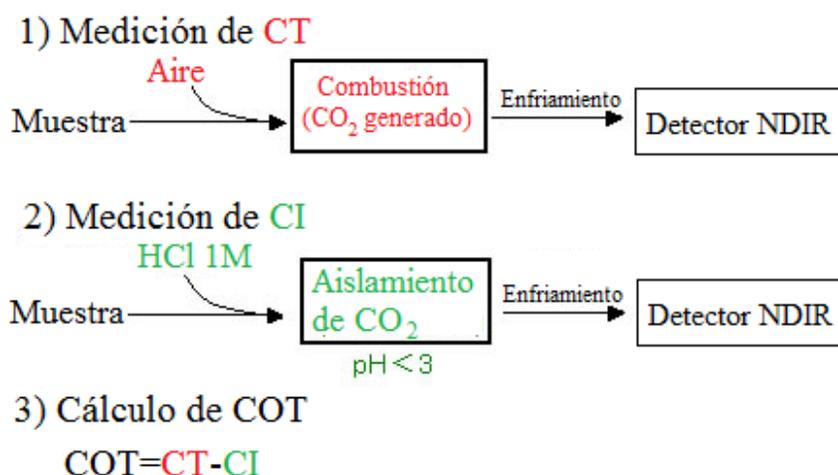


Figura 5.9. Procedimiento para el cálculo de COT (Carbono Orgánico Total) en las muestras.

Una vez obtenidas las concentraciones de Carbono Orgánico Total en las muestras, es posible determinar el porcentaje de mineralización mediante la siguiente ecuación (*Ecuación 5.5*).

$$\% \text{ mineralización} = \frac{(COT_{inicial} - COT_{final})}{COT_{inicial}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

## 6. Resultados y Discusión

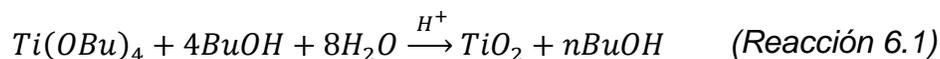
### 6.1. Caracterización

Una vez llevada a cabo la síntesis de los fotocatalizadores se prosiguió a realizar su caracterización y la determinación de la actividad fotocatalítica. En la siguiente sección se analizan los resultados obtenidos con las caracterizaciones físicas y químicas, además del desempeño que cada uno de estos materiales mostró en la mineralización del medio de contraste iopromida.

#### 6.1.1. Difracción de Rayos X y espectroscopía Raman

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X para conocer su estructura cristalina.

La reacción llevada a cabo durante la síntesis del semiconductor  $TiO_2$  por el método sol-gel se muestra a continuación (Reacción 6.1):



En la Figura 6.1 se puede observar el difractograma obtenido para la síntesis de dicho óxido. En ella se puede notar que las reflexiones obtenidas corresponden a la fase anatasa del  $TiO_2$  (ICDD 01-078-2486). De igual forma no se nota la presencia ni de rutilo ni de brookita. Este resultado coincide con lo esperado, ya que bajo las condiciones trabajadas (tratamiento a  $500^\circ C$ ) se lleva a cabo la formación únicamente de la fase anatasa [116]. Este polimorfo del  $TiO_2$  es informado por muchos autores como el más activa en fotocatalisis [63].

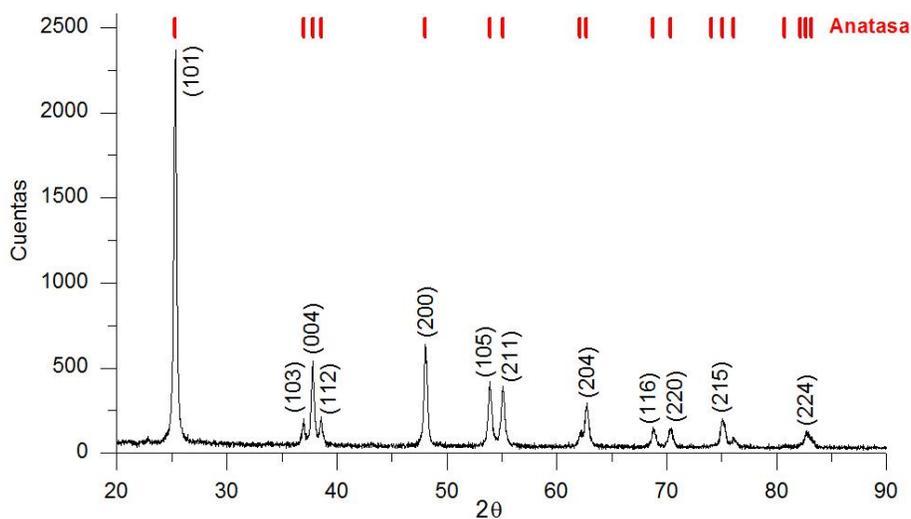


Figura 6.1. Difractograma de la muestra de  $TiO_2$  sol-gel (ICDD 01-078-2486).

La Figura 6.2 muestra el espectro Raman obtenido para la muestra de dióxido de titanio. En él se pueden apreciar cuatro principales señales en 145, 399, 515 y 639  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas corresponden a los modos de vibración de la anatasa  $E_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  y  $E_g$  respectivamente [117,118], lo cual permite confirmar la presencia de esta fase en el óxido sintetizado.

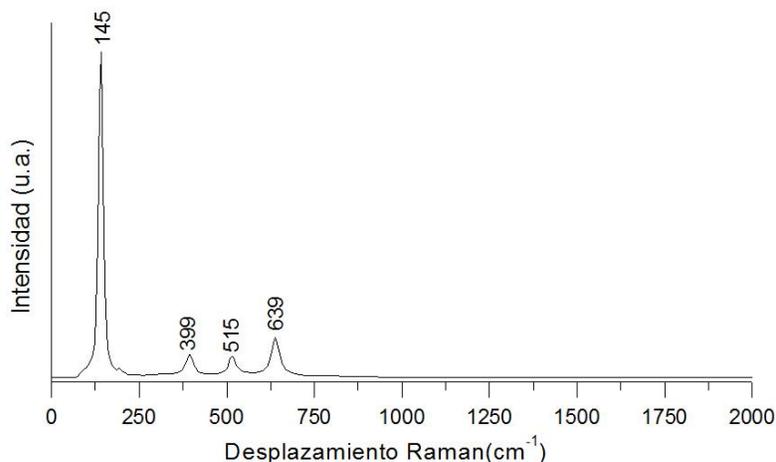
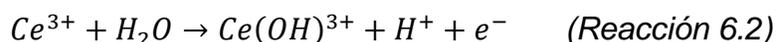
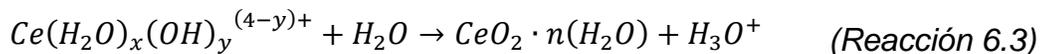


Figura 6.2. Espectro Raman de la muestra de  $\text{TiO}_2$  sol-gel.

En el caso del  $\text{CeO}_2$ , la formación del óxido de cerio ocurre tras la oxidación del  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$  en una solución con pH básico por arriba de 10 (Reacción 6.2) [119].



Debido a su alta carga, el ion  $\text{Ce}^{4+}$  puede atraer un mayor número de moléculas de agua y iones  $\text{OH}^-$  formando diferentes complejos de la forma  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y^{(4-y)+}$ . Este hidróxido puede sufrir una serie de polimerizaciones que sirven como precursores para la formación del óxido (Reacción 6.3) [120].



La presencia en la disolución de los complejos hidratados  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y^{(4-y)+}$  y  $\text{CeO}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  brinda la coloración morada al producto obtenido tras las 5 horas de reposo [120]. Finalmente, durante el secado, se lleva a cabo una deshidratación en la cual se logra obtener  $\text{CeO}_2$  el cual presenta una coloración amarilla.

En la Figura 6.3 se muestra el difractograma obtenido para la muestra de óxido de cerio(IV). Este óxido presenta una estructura tipo fluorita (ICDD 01-081-0792) en la cual se tiene un empaque cúbico compacto formado por el metal, mientras que el

oxígeno ocupa todos los huecos tetraédricos [121]. La Figura 6.4 muestra el espectro Raman de esta misma muestra, observándose una señal muy intensa en  $461\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde al estiramiento simétrico Ce-O [122].

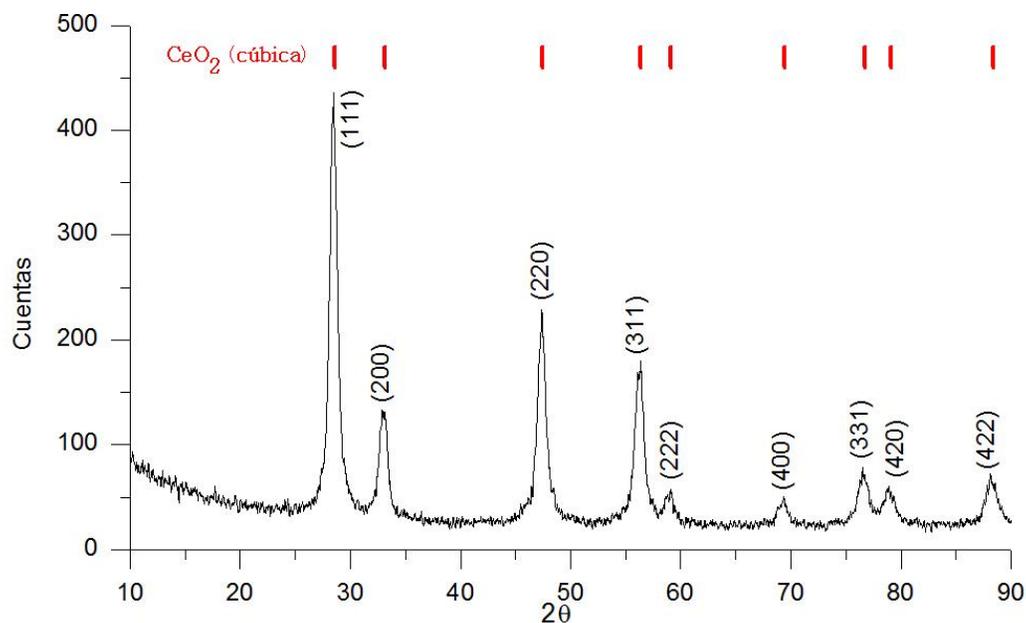


Figura 6.3. Diffractograma de la muestra de  $\text{CeO}_2$  (ICDD 01-081-0792).

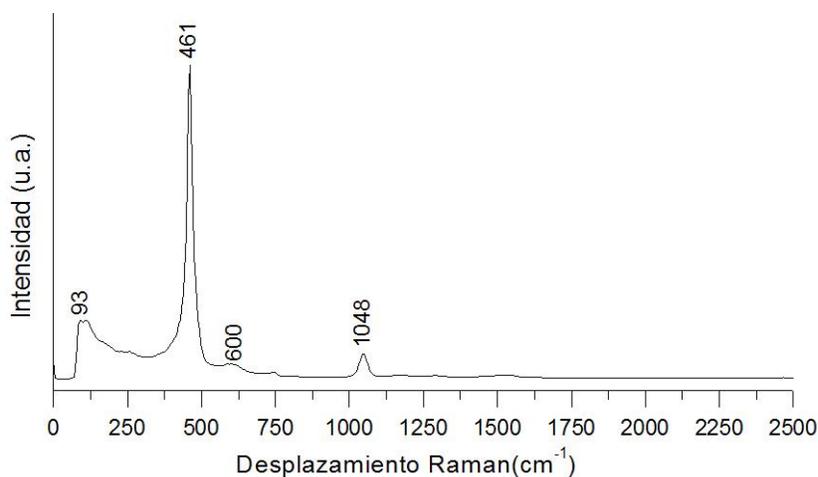
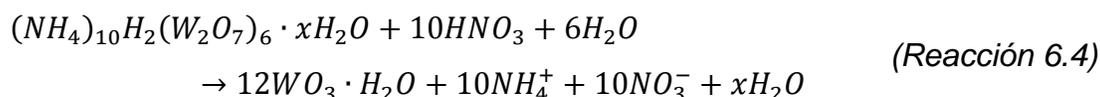


Figura 6.4. Espectro Raman de la muestra de  $\text{CeO}_2$ .

En el caso de la síntesis de óxido de tungsteno(VI), la adición de ácido a una disolución de un compuesto alcalino de tungsteno suele generar la formación de ácido túngstico, que es el nombre dado a las formas hidratadas del trióxido de tungsteno. Los ácidos túngsticos más comunes son la forma mono y dihidrita,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  respectivamente, sin embargo, también es posible encontrar las formas hemihidratadas ( $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ) [123]. Si bien, la

presencia del ácido nítrico en la disolución de paratungstato de amonio podría llevar a la formación tanto del  $WO_3 \cdot H_2O$  como del  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , este último presenta inestabilidad a temperaturas mayores a  $50^\circ C$  [124,125], por lo cual con el calentamiento se asegura que el sólido amorfo formado corresponde a la especie monohidratada. Esto se confirma con la coloración de la disolución ya que el  $WO_3 \cdot H_2O$  presenta una tonalidad amarilla, mientras que el  $WO_3 \cdot 2H_2O$  corresponde a un policristal blanco. En este caso, la reacción que se está llevando a cabo es la mostrada en la (Reacción 6.4) [126,127].



Posteriormente, el sólido amarillo ( $WO_3 \cdot H_2O$ ) se somete a un proceso de calentamiento, en el que se lleva a cabo una deshidratación, obteniéndose finalmente policristales ligeramente verdosos, los cuales corresponden al  $WO_3$ .

En este caso, como en muchas otras reacciones de síntesis [128–131], el ácido cítrico se utiliza como agente quelante, formando una serie de diferentes complejos con tungsteno [132], lo cual permite modificar la forma del crecimiento del cristal, controlándose así el tamaño y morfología del mismo. En el caso de la síntesis de  $WO_3$  asistida por ácido cítrico, inicialmente, se observa la formación de nanoplatos rectangulares, sin embargo, cuando la temperatura de reacción llega a  $700^\circ C$ , estos platos rectangulares son compactados, llevando a la formación de granos en forma de ovoides (Figura 6.5) [70].

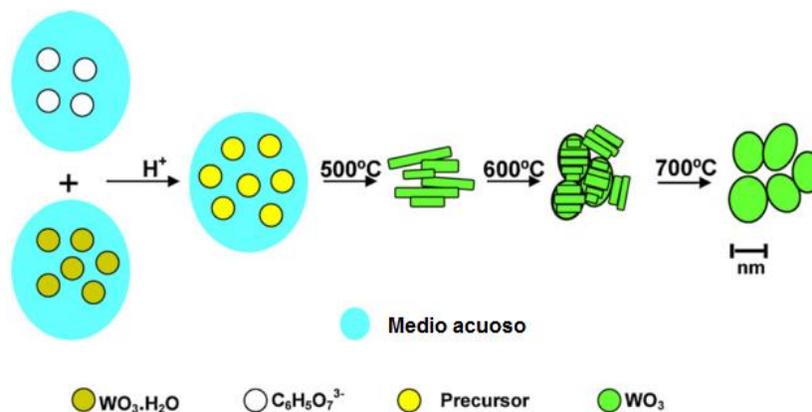


Figura 6.5. Síntesis de nanocristales de  $WO_3$  (Imagen tomada de Sánchez-Martínez D., 2013 [70]).

En el caso del óxido de tungsteno(VI) el difractograma obtenido corresponde a una estructura monoclinica (ICDD 01-083-0950) (Figura 6.6). El espectro Raman (Figura 6.7) muestra señales en  $715\text{ cm}^{-1}$  y  $804\text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden a estiramientos W-O para una estructura monoclinica, mientras que las señales en  $266\text{ cm}^{-1}$  y  $130\text{ cm}^{-1}$  corresponden a deformaciones W-O [133].

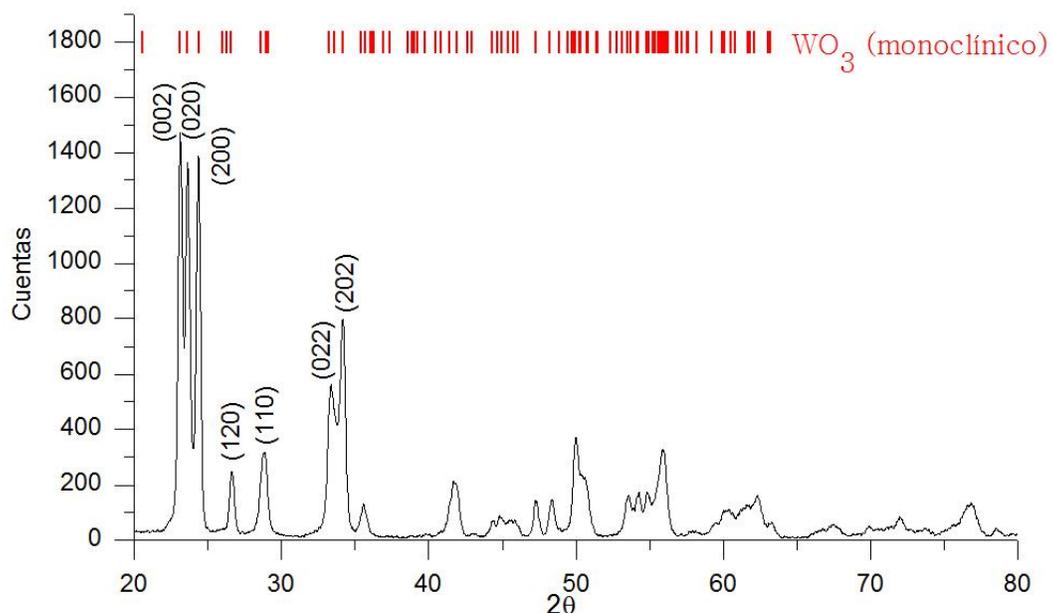


Figura 6.6. Difractograma de la muestra de  $\text{WO}_3$  (ICDD 01-083-0950).

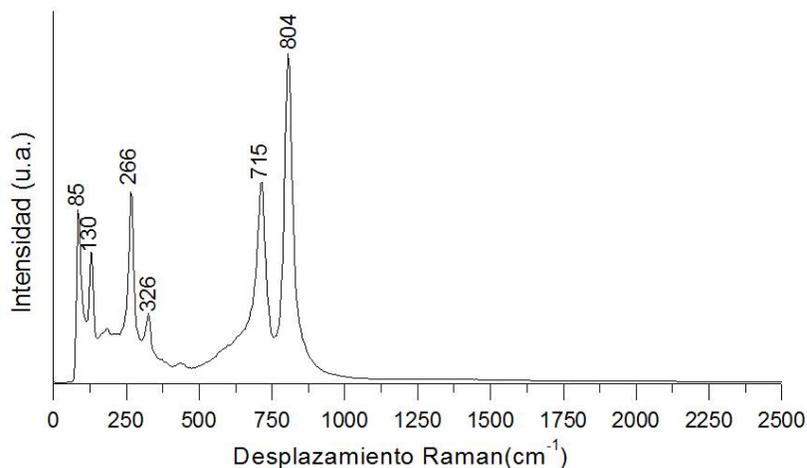
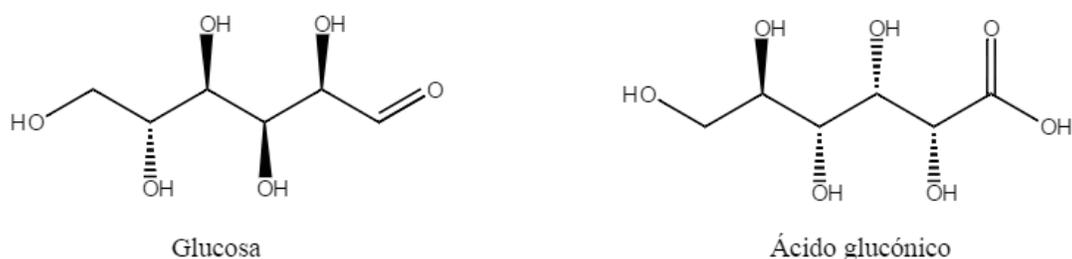


Figura 6.7. Espectro Raman de la muestra de  $\text{WO}_3$ .

Finalmente, en el caso del óxido de bismuto(III), se determinó llevar a cabo la síntesis de la fase beta (tetragonal) pura de dicho óxido, de la cual se sabe que, a pesar de ser una fase metaestable en condiciones ambientales, presenta el valor

de band gap más pequeño en comparación con el resto de sus polimorfos (~2.4 eV) [77,134–136]. Como consecuencia, el  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presenta una absorción de luz visible más intensa y, por lo tanto, debería presentar un mejor rendimiento en el proceso fotocatalítico al ser irradiado con este tipo de luz.

Para llevar a cabo esta síntesis, se utilizó un método solvotermal con nitrato de bismuto(III) como principal precursor. Durante el primer paso de la síntesis, se lleva a cabo una reacción de óxido-reducción en la cual el  $\text{Bi}^{3+}$  pasa a Bi metálico (producto color negro) mientras que la glucosa sufre una oxidación pasando de glucosa a ácido glucónico (Figura 6.8) [137].



*Figura 6.8. Estructuras de la glucosa y ácido glucónico.*

Por otro lado, la principal función del etilenglicol es servir como disolvente para la reacción, sin embargo, también puede llegar a actuar como agente reductor [77,138] aunque no en igual medida que lo hace la glucosa la cual es un azúcar reductor.

La Figura 6.9 muestra en color negro el difractograma obtenido para el producto generado tras el proceso solvotermal. En él se observan claramente las reflexiones correspondientes al bismuto metálico (ICDD 01-085-1329) [77].

Posteriormente, durante la etapa de calentamiento en la mufla, se lleva a cabo una reacción de oxidación, en la cual el bismuto metálico reacciona con el oxígeno presente en el ambiente permitiendo finalmente la formación del óxido deseado (Reacción 6.5). Para la obtención de la fase  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se probaron cuatro diferentes temperaturas de reacción: 200, 250, 300 y 350 °C.



La Figura 6.9 muestra los difractogramas obtenidos para las cuatro diferentes temperaturas probadas. A temperaturas relativamente bajas (200 °C y 250 °C) se

observa la presencia de la fase deseada (tetragonal) (ICDD 00-027-0050), mientras que, al aumentar la temperatura de reacción, se observa poco a poco la formación de  $\text{Bi(OH)}_3$  (ICDD 00-001-0698) y de la fase alfa ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) (ICDD 01-071-0465) la cual corresponde a la fase más estable termodinámicamente a temperatura ambiente.

De las dos temperaturas que permitieron la formación de la fase beta, se decidió utilizar  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que a esta temperatura la muestra presenta una mayor cristalinidad en comparación con la muestra tratada a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

La formación de la fase  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se confirmó mediante el uso de espectroscopía Raman, cuyo espectro se muestra en la Figura 6.10. En él se observan la presencia de señales en  $123$ ,  $313$  y  $466\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos Bi-O [139] para el  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  confirmándose la presencia de la fase deseada.

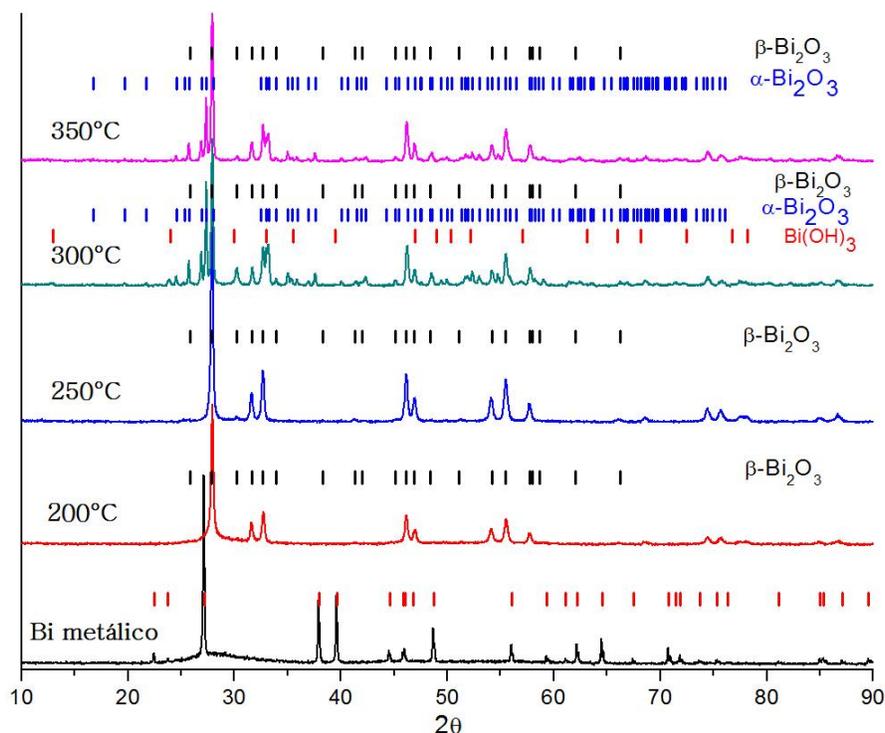


Figura 6.9. Difractogramas de muestras de bismuto a diferentes temperaturas de reacción para la síntesis de  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

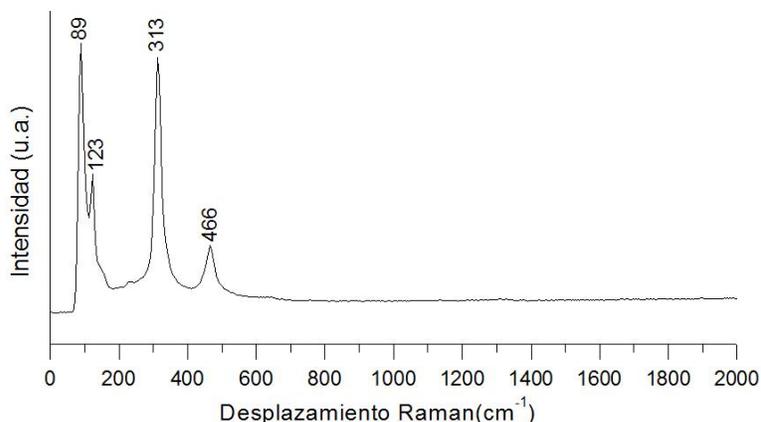


Figura 6.10. Espectro Raman de la muestra de  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tratada a  $250^\circ\text{C}$ .

Los resultados obtenidos con difracción de rayos X también permiten la determinación del tamaño de cristal para cada muestra mediante el uso de la ecuación de Scherrer y la reflexión (101) en el caso del  $\text{TiO}_2$ , (111) para el  $\text{CeO}_2$ , (110) para el  $\text{WO}_3$  y (222) para el  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Tabla 6.1). Estos datos muestran que todos los tamaños de cristal obtenidos para los diferentes óxidos metálicos se encuentran en el mismo orden de magnitud.

Tabla 6.1. Tamaño de cristalita de los óxidos sintetizados.

Óxido metálico	Tamaño promedio de cristalita (nm)
$\text{WO}_3$	23.2
$\text{CeO}_2$	11.6
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	33.5
$\text{TiO}_2$	29.9

### 6.1.2. Punto Isoeléctrico

En el caso del depósito de nanocristales de oro, el método que ha mostrado mejores resultados es el de depósito precipitación con urea (DPU) ya que permite la obtención de cristales pequeñas (entre 2 y 3 nm) y una buena dispersión de las mismas en la superficie del semiconductor. De igual forma, este método permite el depósito de la carga completa de oro que ha sido adicionada, cosa que no llega a ser posible con el método de depósito-precipitación con  $\text{NaOH}$  en el cual los rendimientos del depósito son regularmente menores al 90% [98,99]. Sin embargo, la principal desventaja del método de DPU es que no puede ser utilizado con

soportes con valores de punto isoeléctrico (PIE) por debajo de 3-4. Esto se debe a que al inicio del depósito se tiene una disolución con un pH de  $\sim 2$  y el pH va aumentando gradualmente en el tiempo conforme se lleva a cabo la descomposición de la urea. En el punto inicial se tienen en disolución las especies  $[\text{AuCl}_4]^-$  y  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$  las cuales deben interactuar, en una primera etapa, con la superficie del semiconductor. Para que esto sea posible, el soporte debe presentar una carga superficial positiva. No obstante, si el soporte estudiado tiene un valor de PIE que se encuentra por debajo del pH de la disolución, la superficie se encontrará cargada negativamente y por ende la adsorción de las especies aniónicas de oro será prácticamente imposible, llevando a la formación de nanocristales muy grandes [99]. En el caso de soportes con valores de PIE notablemente bajos, es preferible llevar a cabo un método de depósito diferente, tal como es el procedimiento por adsorción catiónica utilizando el complejo  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  (cloruro de bis(etilendiamina)oro(III)) [93].

Para determinar el método de depósito de nanocristales de oro más adecuado para cada material, se llevó a cabo, en primer lugar, la determinación de su valor de punto isoeléctrico.

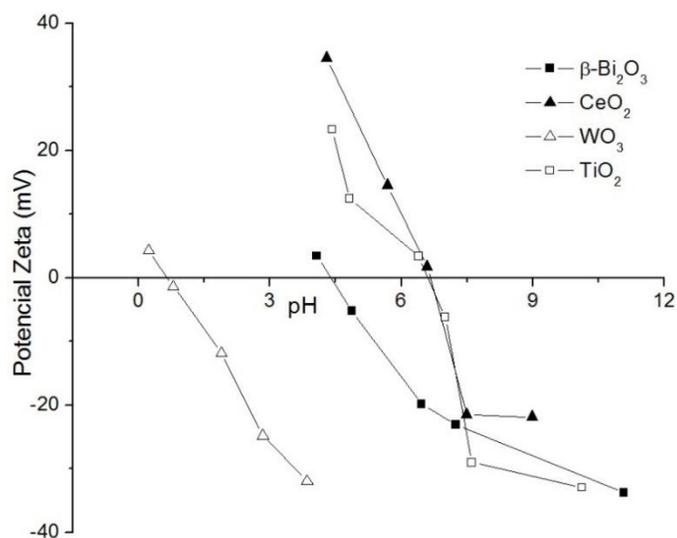


Figura 6.11. Punto isoeléctrico de los diferentes semiconductores estudiados.

La Figura 6.11 muestra los gráficos de potencial zeta a diferentes valores de pH para cada uno de los materiales sintetizados. El valor de pH obtenido cuando el

potencial zeta es igual a cero corresponde al valor de PIE. El valor de PIE de cada semiconductor es mostrado en la Tabla 6.2.

*Tabla 6.2. Punto isoeléctrico para cada óxido sintetizado.*

<b>Óxido</b>	<b>pH</b>
TiO <sub>2</sub>	6.6
CeO <sub>2</sub>	6.6
WO <sub>3</sub>	0.7
β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.4

Los valores de punto isoeléctrico encontrados fueron consistentes con los informados en la literatura [140]. Estos resultados permitieron determinar que el depósito de oro para el TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede realizarse mediante el método de DPU. Asimismo, queda claro que en el caso del WO<sub>3</sub> es necesario el uso de un método de adsorción catiónica, ya que su valor de punto isoeléctrico se encuentra por debajo de 1.0, lo que indica que su superficie se encuentra cargada negativamente en un amplio intervalo de pH.

#### **6.1.2.1. Síntesis del complejo de oro [Au(en)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>**

Para el depósito de Au por el método de adsorción catiónica es necesario llevar a cabo la síntesis con un compuesto que al estar en disolución tenga una carga positiva (catión) para que pueda interaccionar con la superficie negativamente cargada del WO<sub>3</sub>. Una posibilidad es la formación del complejo [Au(en)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> (cloruro de bis(etilendiamina)oro(III)) el cual se disocia en disolución formando la especie catiónica [Au(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>.

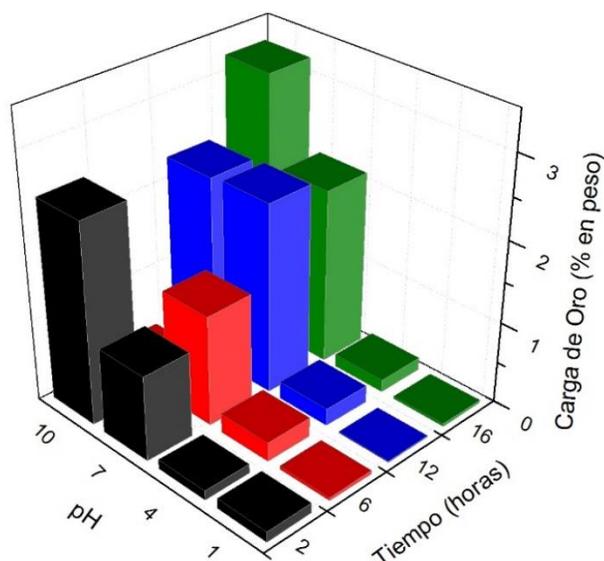
El sólido blanco obtenido tras la síntesis fue analizado por ICP-OES para conocer si el porcentaje de oro presente en la muestra consistía con su porcentaje teórico (Anexo III). En este caso se encontró que los cristales blancos sintetizados contenían un 46.40% de oro, lo cual coincide con lo calculado para la muestra de [Au(en)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub>.

#### **6.1.2.2. Adsorción catiónica**

A continuación, se realizaron una serie de pruebas para determinar las condiciones óptimas a las cuales llevar a cabo el depósito de oro sobre el óxido de tungsteno(VI). Para esto se probaron cuatro diferentes valores de pH: 1, 4, 7 y 10;

todos ellos por encima del valor del PIE del  $\text{WO}_3$  lo cual debería asegurar la presencia de una carga superficial negativa. Los valores de pH fueron ajustados mediante el uso de una disolución 1 M de etilendiamina y 0.1 M de ácido nítrico para el pH de 1. El pH de la disolución sin ajustar era de  $\sim 4$ . De igual forma, se probaron 4 tiempos diferentes de reacción: 2, 6, 12 y 16 horas. En todas estas pruebas se adicionó la cantidad necesaria de  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  para obtener un depósito de oro de 3.0% en peso. El resto del procedimiento experimental llevado a cabo se encuentra explicado en la sección de Metodología. De igual forma, se probó el método de DPU en el caso del  $\text{WO}_3$  para fines de comparación.

La Figura 6.12 muestra los porcentajes de depósito de oro alcanzados con las diferentes condiciones probadas. La carga de oro fue determinada usando la técnica de ICP-OES.



*Figura 6.12. Eficiencia en el depósito de oro sobre  $\text{WO}_3$ . Por adsorción catiónica variando el pH y tiempo de reacción.*

En el caso de la muestra en la que el depósito de oro se realizó por el método de DPU se obtuvo que la carga de oro obtenida correspondió únicamente a un 0.001% en peso, lo cual confirma que este método no es apropiado para materiales cuyo valor de PIE sea muy bajo.

En los resultados mostrados en la Figura 6.12 se puede observar una tendencia general a obtener una mayor carga de oro conforme incrementa el tiempo de la reacción de depósito. Esto probablemente se deba a que entre más tiempo

esté en contacto la especie catiónica de oro con la superficie del material, un mayor número de iones pueden quedar adsorbidos en la misma.

En lo que se refiere al valor de pH, se observa que, al aumentar el pH de la disolución, se obtiene una mayor tasa de depósito. Tomando como ejemplo un tiempo de reacción constante de 16 horas, se puede notar que la carga de oro pasa de 0.03% en peso a un valor de pH de 1, hasta un depósito completo (3.22% en peso de oro) a un pH de 10; pasando por cargas de 0.15% y 2.14% en los valores de pH intermedios. Este resultado coincide con lo observado con otros soportes como el caso de la  $\text{SiO}_2$  [93]. Tal mejora en la eficiencia del depósito de oro a valores altos de pH se debe a que al aumentar el pH de la disolución se va incrementando el número de sitios cargados negativamente en la superficie de los cristales de  $\text{WO}_3$ . Esto lleva a su vez a una adsorción de un mayor número de especies  $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$  y por ende un mayor porcentaje de carga de oro.

Los resultados obtenidos muestran un depósito total de oro en la superficie del óxido metálico. Este fue alcanzado únicamente bajo las condiciones en las cuales el pH fue más básico y el tiempo de reacción más largo. Por lo tanto, en los experimentos subsecuentes de depósito de oro sobre  $\text{WO}_3$  por el método de adsorción catiónica se usó un pH de 10 y un tiempo de reacción de 16 horas.

### **6.1.3. ICP-OES**

Diversos estudios en fotocatalisis han demostrado que cargas pequeñas de oro (entre 0.5 % y 2.0 % en peso) proporcionan mejores rendimientos en comparación con catalizadores con cargas altas de metal. Esto se debe principalmente a que una carga mayor al 2.0 % en peso de oro impide una correcta absorción de la luz por parte del semiconductor, disminuyendo así la eficiencia del proceso [141–144]. De igual forma, cargas altas de oro, o en general de cualquier otro metal, pueden disminuir el área específica del óxido metálico e incluso bloquear algunos poros [144]. Por estos motivos, en el presente trabajo se decidió trabajar con una carga de oro de 0.5 % en peso para todos los semiconductores con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica.

El depósito de los nanocristales de oro se llevó a cabo, como ya se mencionó en la sección anterior, por el método de depósito precipitación por urea para el  $\text{TiO}_2$ ,

CeO<sub>2</sub> y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por el método de adsorción catiónica en el caso del WO<sub>3</sub>. Una vez realizado el depósito, fue necesario llevar a cabo un tratamiento térmico el cual permitiera la reducción del Au(III) a su forma metálica y la formación de los nanocristales. Este tratamiento térmico se llevó a cabo a 350 °C en el caso del TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y WO<sub>3</sub> y a 250 °C para el  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La temperatura del tratamiento térmico para el óxido de bismuto fue menor con el fin de no cambiar la fase cristalográfica inicialmente obtenida. El tratamiento térmico se realizó empleando una corriente de H<sub>2</sub> en el caso del TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>, mientras que para el WO<sub>3</sub> y  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se utilizó una corriente de aire ya que estos dos óxidos se reducen en presencia de una atmósfera reductora.

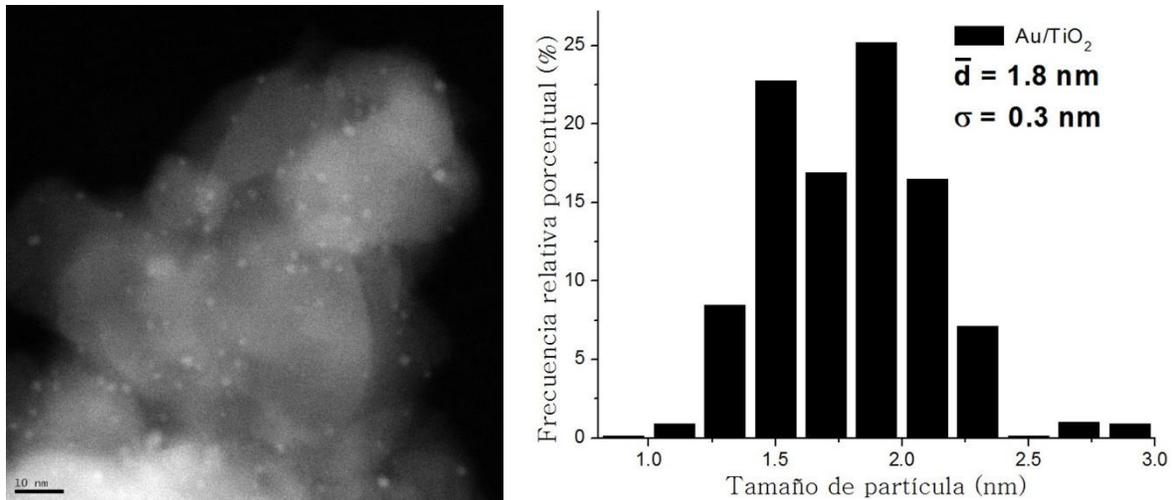
La Tabla 6.3 muestra la carga de oro real que fue depositada sobre cada uno de los materiales, de acuerdo con el análisis realizado por ICP-OES. En todos estos casos se observa que la carga de oro depositada es muy cercana a la teórica.

*Tabla 6.3. Porcentaje de oro depositado en cada semiconductor.*

<b>Óxido</b>	<b>Concentración de Au (% en masa)</b>	<b>Método</b>
TiO <sub>2</sub>	0.46 ± 0.004	DPU
CeO <sub>2</sub>	0.39 ± 0.003	DPU
WO <sub>3</sub>	0.63 ± 0.008	Ad. Cat
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47 ± 0.009	DPU

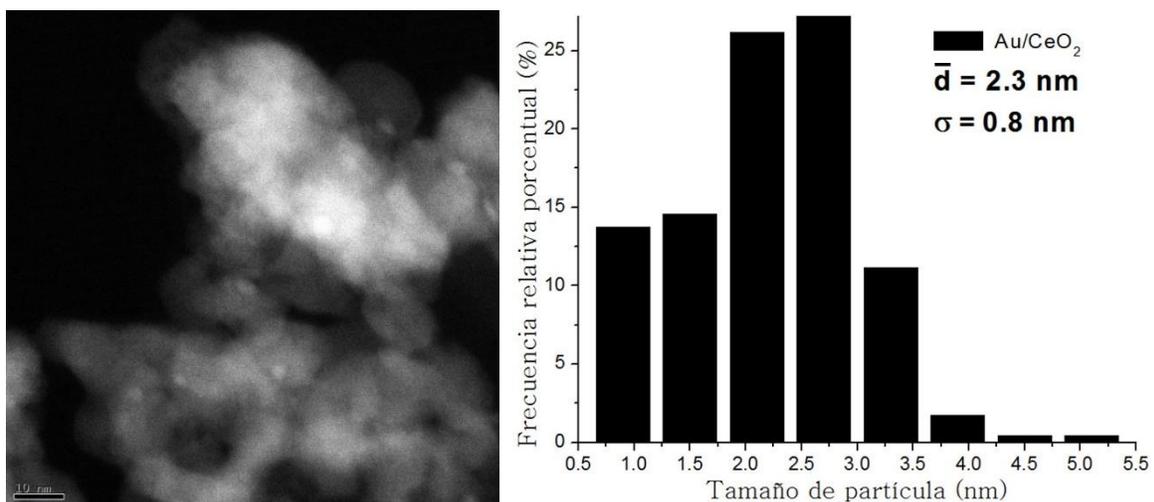
#### **6.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión**

Los materiales con depósito de oro en superficie fueron caracterizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando el modo de contraste Z. A través de esta técnica se obtuvieron una serie de micrografías las cuales se usaron para determinar el tamaño promedio de los nanocristales de oro ( $\bar{d}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ) de las mediciones. La Figura 6.13 muestra el ejemplo de una micrografía obtenida para la muestra de Au/TiO<sub>2</sub>. En ella se pueden observar una serie de puntos brillantes los cuales corresponden a los nanocristales al oro. De igual forma, en esta figura se muestran los histogramas de frecuencia relativa obtenidos de la distribución de tamaño de cristal del oro.

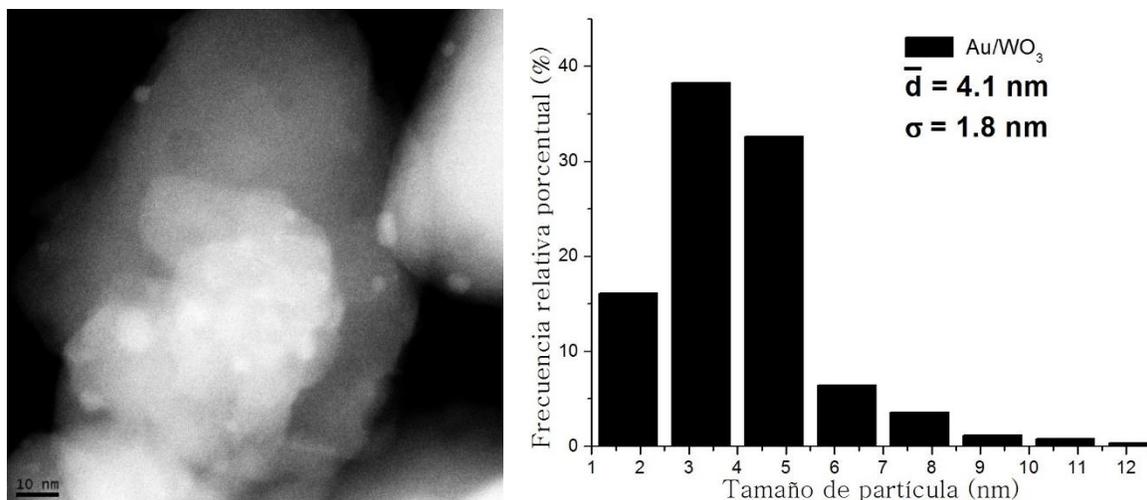


*Figura 6.13. Micrografía y distribución de tamaño de nanocristales de Au en la muestra de Au/TiO<sub>2</sub>.*

En el caso del Au/TiO<sub>2</sub> se obtuvo que el tamaño promedio de cristal es de 1.8 nm con una desviación estándar de 0.3 nm, mientras que para el Au/CeO<sub>2</sub> (Figura 6.14) se obtuvo un tamaño de cristal de 2.3 nm y una  $\sigma$  de 0.8 nm. Por su parte, para el material Au/WO<sub>3</sub> el tamaño de nanocristal fue de 4.1 nm con desviación estándar igual a 1.8 nm (Figura 6.15). Debido al poco contraste que existe entre el óxido de bismuto y los nanocristales de oro, no fue posible determinar el tamaño promedio de cristal para esta muestra.



*Figura 6.14. Micrografía y distribución de tamaño de nanocristales de Au en la muestra de Au/CeO<sub>2</sub>.*



*Figura 6.15. Micrografía y distribución de tamaño de nanocristales de Au en la muestra de Au/WO<sub>3</sub>.*

Al comparar los tamaños de cristal de oro obtenidos en cada caso se puede notar que los nanocristales soportados sobre TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> son de menor tamaño que aquellas soportadas sobre WO<sub>3</sub>.

Se ha demostrado con anterioridad que el uso de una corriente de hidrógeno durante el tratamiento térmico permite la formación de nanocristales metálicos más pequeñas que las obtenidas con una corriente de aire [145,146]. Esto se confirmó al preparar una muestra de Au/WO<sub>3</sub> bajo las mismas condiciones que la muestra anterior, pero sometiéndola a un tratamiento térmico con flujo de hidrógeno. En este caso se obtuvo un tamaño de cristal ligeramente menor (3.3 nm con desviación estándar de 1.6 nm), comparado a lo observado para el tratamiento térmico con aire (4.1 nm y 1.8 nm de desviación estándar). Sin embargo, también se obtuvo un cambio de color del soporte a azul, lo cual indica una reducción del mismo.

En lo concerniente al método de adsorción catiónica, Zanella y colaboradores mostraron que, en el caso de la preparación del Au/SiO<sub>2</sub>, tiempos de contacto más largos permiten el depósito de mayores cargas de oro, como también se observó en caso del WO<sub>3</sub>. No obstante, esto lleva a la obtención de tamaños promedios de cristal más grandes pasando de 1.8 a 2.9 nm al aumentar el tiempo de reacción de 2 a 16 horas en el caso del SiO<sub>2</sub> [93]. En este caso, se observa un comportamiento similar, al obtener nanocristales de mayor tamaño al emplear el método de adsorción catiónica, comparado con lo observado para DPU.

### 6.1.1. Determinación de la Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ )

Los espectros de absorción de luz en el rango de UV-visible obtenidos por el método de reflectancia difusa para cada uno de los óxidos sintetizados se muestran en la Figura 6.16.

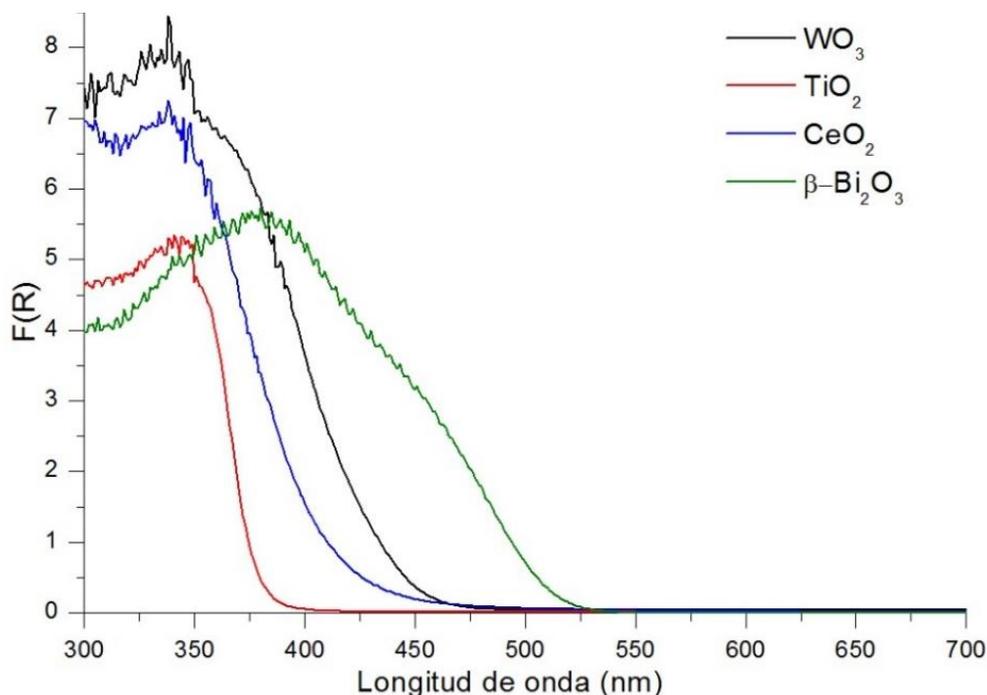


Figura 6.16. Espectros UV-visible de reflectancia difusa de los diferentes semiconductores sintetizados.

Estos espectros (Figura 6.16) fueron obtenidos con la finalidad de determinar el valor de energía de banda prohibida o *band gap* de los materiales. En dichos gráficos se observa claramente que el material  $\beta-Bi_2O_3$  presenta una mayor absorción en la región de luz visible, seguido por el  $WO_3$  y el  $CeO_2$ . Asimismo, es posible observar, que la absorción de luz del material  $TiO_2$  se lleva a cabo principalmente en la región del ultravioleta. Estas fuertes absorciones se deben a transiciones que se llevan a cabo entre la banda de valencia y la banda de conducción de los materiales, confirmando así que las energías de banda prohibida del  $\beta-Bi_2O_3$ , del  $WO_3$  y del  $CeO_2$  se encuentran en la región de luz visible, mientras que el *band gap* del  $TiO_2$  se encuentra en la región del ultravioleta.

En la Tabla 6.4 se observan los valores de energía de banda prohibida obtenidos a partir de los espectros de la Figura 6.16 y empleando la (Ecuación 5.4). Los valores obtenidos coinciden con la tendencia observada en los espectros de

reflectancia difusa, siendo el  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  el semiconductor que presentó un menor valor de *band gap*, seguido por el  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y finalmente  $\text{TiO}_2$ . Estos valores concuerdan con los informados por diversos autores [77,113,147,148] (2.4 eV en el caso del  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 2.5 eV para el  $\text{WO}_3$ , 2.9 eV para el  $\text{CeO}_2$  y 3.2 eV para el  $\text{TiO}_2$ ) y confirman que los óxidos sintetizados presentan valores de  $E_g$  menores a los del  $\text{TiO}_2$  y que se encuentran en la región de luz visible (i.e. energía menor a 3.0 eV).

*Tabla 6.4. Valores de Band Gap obtenidos para  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .*

<b>Óxido</b>	<b>Band Gap (eV)</b>
$\text{TiO}_2$	3.2
$\text{WO}_3$	2.6
$\text{CeO}_2$	2.8
$\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.3

En la Figura 6.17 se observan los espectros de reflectancia difusa de los diferentes semiconductores una vez que se llevó a cabo el depósito de oro en la superficie de cada semiconductor. En este caso, el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{CeO}_2$  presentan espectros muy similares a los obtenidos para los semiconductores sin modificar. Este resultado nos indica que el valor de band gap no ha sido modificado por la presencia del oro en la superficie. Esto se debe a que la modificación que se está realizando en los materiales es únicamente superficial y no cambia la estructura interna de los mismos. Por el contrario, si se llevara a cabo el dopaje de los materiales, esto implicaría un cambio en su estructura de bandas, generando una modificación en los valores de band gap.

No obstante, en el caso del  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , si se observa un cambio en la región de absorción del material con respecto al  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , lo cual es un indicio de que dicho material ha sufrido una modificación en su estructura.

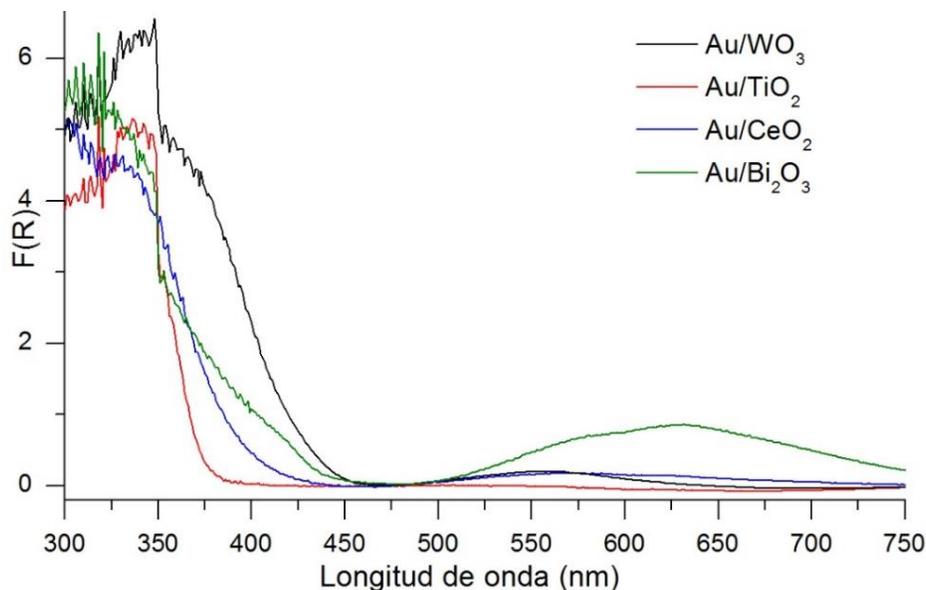


Figura 6.17. Espectros UV-visible de reflectancia difusa de los diferentes semiconductores modificados en superficie con nanocristales de oro.

La Tabla 6.5 muestra los valores de  $E_g$  obtenidos para los materiales una vez que se llevó a cabo el depósito de oro. Como se esperaba, no se observan grandes cambios en los valores de band gap antes y después del depósito de oro. No obstante, en el caso del  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se observa un aumento del valor de band gap de 0.3 eV, obteniéndose finalmente un  $E_g$  de 2.6 eV. Este valor se acerca más al valor de energía de banda prohibida del  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [76]. Para asegurar que no se haya presentado un cambio de fase de los materiales tras el depósito de oro y de su posterior tratamiento térmico, se volvieron a obtener los difractogramas para dichas muestras.

Tabla 6.5. Valores de Band Gap obtenidos para  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{WO}_3$ ,  $\text{Au}/\text{CeO}_2$  y  $\text{Au}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Óxido	Band Gap (eV)
$\text{Au}/\text{TiO}_2$	3.2
$\text{Au}/\text{WO}_3$	2.6
$\text{Au}/\text{CeO}_2$	2.9
$\text{Au}/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	2.6

En el caso del dióxido de titanio, óxido de tungsteno y ceria se observaron las mismas reflexiones que en los materiales prístinos, confirmando la presencia de las

fases anatasa, monoclínica y tipo fluorita respectivamente. Sin embargo, en el caso del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , fue posible observar la presencia simultánea de óxido de bismuto fase alfa y beta. Este cambio de fase se observó desde antes de la aplicación del tratamiento térmico con aire (Figura 6.18), lo cual indica que dicha modificación ocurrió durante el depósito mismo del oro. La presencia de oro no puede ser distinguida en el difractograma debido, tanto a la baja carga de oro utilizada como a los pequeños tamaños de cristal obtenidos para el oro.

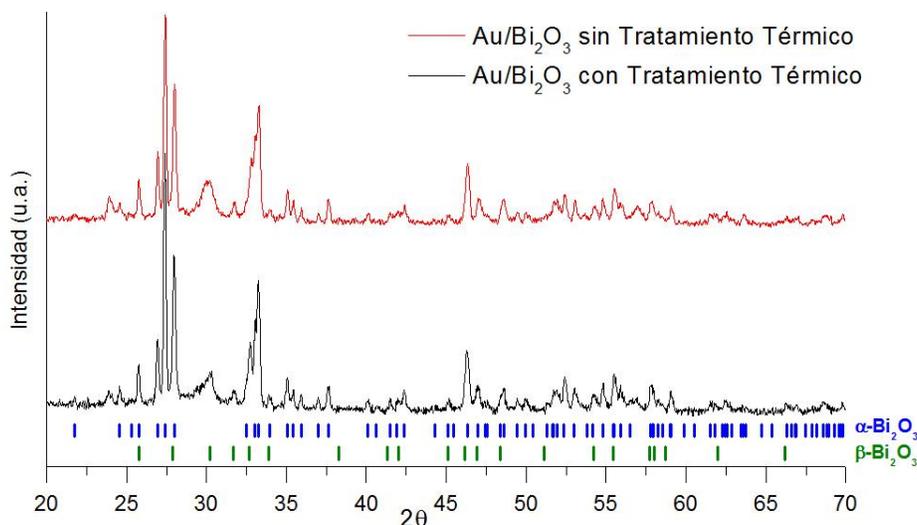


Figura 6.18. Obtención de una mezcla de fases alfa y beta para la muestra de  $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$ .

### 6.1.2. Área superficial específica

Los resultados de área superficial específica obtenidos para cada uno de los catalizadores sintetizados se encuentran resumidos en la Tabla 6.6. En esta tabla es posible observar que el depósito de oro en los semiconductores no genera grandes cambios en las áreas superficiales con respecto a los materiales sin modificar. Esto podría deberse a la baja carga de oro utilizada en los materiales, además de los pequeños tamaños de cristal obtenidos; ya que diversos autores como por ejemplo Zielińska-Jurek *et al.* [149] mencionan una considerable disminución en el área superficial del  $\text{TiO}_2$ , de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ , cuando se realiza el depósito de oro con cargas de 2.5% en peso y con tamaño de nanocristal de 15 nm, los cuales son mucho mayores a los obtenidos en el presente trabajo. Esta reducción en el área superficial específica observada por Zielińska-Jurek y

colaboradores se debe a que los nanocristales de oro ocupan parte de la superficie del material e incluso pueden llegar a bloquear sus poros [144,149].

*Tabla 6.6. Área superficial específica (BET) de los materiales sintetizados.*

Óxido	Área (m <sup>2</sup> /g)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.9
Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.5
CeO <sub>2</sub>	49.0
Au/CeO <sub>2</sub>	45.6
TiO <sub>2</sub>	41.7
Au/TiO <sub>2</sub>	41.2
WO <sub>3</sub>	4.2
Au/WO <sub>3</sub>	3.5

Por otro lado, es posible observar que los valores de área superficial para el óxido de tungsteno, tanto WO<sub>3</sub> como Au/WO<sub>3</sub>, son muy pequeñas con respecto al resto de los semiconductores. Esta reducida área específica puede representar grandes problemas en la reacción de fotocatalisis, ya que uno de los pasos de mayor importancia para que la fotocatalisis heterogénea, y en general en cualquier tipo de catálisis heterogénea, es la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.

## **6.2. Pruebas de actividad fotocatalítica con luz UV**

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos durante las pruebas de degradación fotocatalítica usando una lámpara de luz UV con un máximo de longitud de onda en 254 nm.

En los procesos de descontaminación por fotocatalisis, uno de los factores de mayor importancia es la cantidad de catalizador utilizado durante la reacción. Diversos autores han encontrado que al variar la carga de catalizador presente en la disolución, es posible encontrar una concentración óptima a la cual se obtiene el mejor rendimiento, es decir una mejor degradación del contaminante [150]. A concentraciones de fotocatalizador menores, los rendimientos disminuyen ya que se tiene una menor cantidad de sitios activos en los cuales se pueda adsorber la

molécula objetivo. De igual forma, una carga superior a la óptima resulta perjudicial para la reacción. Esto se debe principalmente a que una mayor cantidad de catalizador implica también un aumento en la turbidez de la disolución, reduciendo así la cantidad de luz que puede ser transmitida, dando como consecuencia una menor tasa de degradación [151]. A esto se le conoce como el efecto sombra o pantalla. Michael y colaboradores también indican que grandes concentraciones de catalizador favorecen la aglomeración del mismo ya que se tiene un mayor número de interacciones entre cristales [150].

Por este motivo, resulta imprescindible determinar la concentración de catalizador óptima para cada material. Por lo tanto, en las pruebas realizadas bajo irradiaciones con luz UV se probaron tres diferentes concentraciones de catalizador, 0.25 g/L, 0.5 g/L y 1.0 g/L, con la finalidad de conocer cuál de ellas permitía una mayor mineralización del medio de contraste. La cantidad deseada de catalizador fue añadida a 250 mL de una disolución con una concentración de 30 ppm de iopromida. Los porcentajes de mineralización reportados fueron los obtenidos tras una irradiación de 5 horas. En todos los casos se llevó a cabo una prueba de mineralización sin el uso de catalizador, es decir una prueba de fotólisis, con fines comparativos.

### **6.2.1. Determinación de concentración óptima de catalizador**

En el Anexo V se muestran los gráficos con los resultados obtenidos para la mineralización de la molécula de iopromida probando diferentes concentraciones de catalizador y luz UV. Estos gráficos muestran una disminución de la concentración de carbono orgánico total (COT), la cual es normalizada con respecto a la concentración de carbono orgánico total inicial (COT<sub>0</sub>) es decir COT/COT<sub>0</sub>.

En general, en todos los materiales, se observa que al inicio de la reacción se tiene una rápida mineralización de la molécula iopromida, sin embargo, conforme avanza el tiempo, el proceso parece hacerse más lento. Fabbri y colaboradores [31] informan resultados similares al estudiar la degradación de diferentes medios de contraste utilizando TiO<sub>2</sub> y luz UV [31]. En dicho caso, los autores informan una menor mineralización de iopromida con el paso del tiempo; más aún, no es posible alcanzar una completa mineralización aun después de 48 horas de reacción.

Este comportamiento se ve acentuado en el caso del  $\text{CeO}_2$ , en donde a partir de una hora de reacción, se observa una considerable disminución en las tasas de mineralización del compuesto, obteniéndose una concentración prácticamente constante de carbono orgánico hasta el final del proceso.

La Figura 6.19 muestra un resumen de los resultados de porcentaje de mineralización obtenidos para cada uno de los catalizadores probados en las diferentes concentraciones.

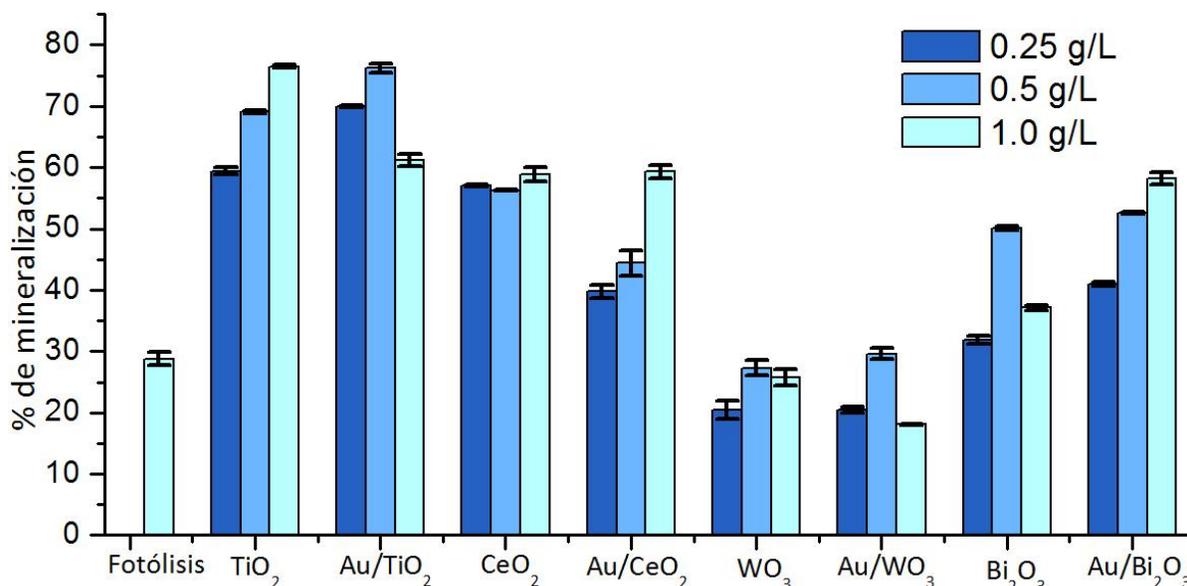


Figura 6.19. Porcentaje de mineralización para cada catalizador utilizando concentraciones de 0.25, 0.5 y 1.0 g/L con luz UV después de 5 horas de irradiación.

En este gráfico se observa claramente cómo, en la mayoría de los casos, la presencia de un fotocatalizador incrementa considerablemente el porcentaje de mineralización del contaminante en comparación con la fotólisis. Sin embargo, la presencia de oro en los materiales no parece generar una importante mejora en su desempeño en la remoción de la iopromida.

Contrariamente a lo observado para el resto de los materiales, el  $\text{WO}_3$  y el  $\text{Au/WO}_3$  presentan porcentajes de mineralización menores al obtenido por fotólisis. Esto nos indica que la presencia del  $\text{WO}_3$  en la matriz acuosa, parece estar impidiendo el paso de la luz, haciendo que los resultados obtenidos sean incluso menos favorables que los de fotólisis. Esto probablemente se deba a la baja área

superficial que presentó el material, además de la rápida recombinación del par hueco/electrón de la que ya se ha hablado con anterioridad para este material.

En el caso de los materiales  $\text{WO}_3$  y  $\text{CeO}_2$  se tiene que la concentración óptima de catalizador para el semiconductor con y sin modificación en superficie con oro es la misma, mientras que para los materiales de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se tienen concentraciones óptimas diferentes una vez llevadas a cabo la modificación superficial.

En la Figura 6.19 es posible notar que cuando se emplea como fotocatalizador al material  $\text{TiO}_2$  sin modificar, una mayor concentración del material en suspensión genera mejores resultados, siendo 1.0 g/L la carga de catalizador que presentó un mejor desempeño. Mientras tanto, para el material modificado en superficie con Au, la concentración óptima fue de 0.5 g/L. Esto se debe probablemente al cambio de color en la muestra sólida, el cual pasó de ser blanca para el  $\text{TiO}_2$  a adquirir una tonalidad morada debido a la presencia de nanocristales de oro en la superficie (resonancia de plasmón superficial) [143]. Este cambio de color puede afectar el paso de la luz a través de la disolución. Un comportamiento similar se observa en el caso del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$  donde se presenta nuevamente un cambio de color de amarillo a verde tras el depósito de las nanopartículas de oro.

Las concentraciones óptimas obtenidas con estos experimentos fueron utilizadas en las pruebas de fotocátalisis utilizando la lámpara de luz visible. Con el fin de comparar el efecto que el oro depositado sobre el semiconductor tiene en la remoción de iopromida, es preferible realizar la reacción con la misma masa de catalizador para ambos materiales, es por ello que fue necesario utilizar sólo una concentración óptima para los materiales  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  y otra para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$ . En ambos casos se decidió utilizar la concentración óptima obtenida para el material modificado en superficie con oro.

### **6.3. Pruebas de actividad fotocatalítica con luz visible**

En esta sección se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de fotocátalisis utilizando la lámpara que abarca la región de luz visible. Estas pruebas se llevaron a cabo siguiendo la misma metodología usada para las pruebas con luz UV empelando únicamente la carga óptima de cada material.

### 6.3.1. Mineralización

La Figura 6.20 muestra los resultados de mineralización normalizados ( $COT/COT_0$ ) obtenidos para las pruebas de degradación con luz visible. Por otro lado, la Tabla 6.7, muestra los porcentajes de mineralización respectivos para cada material. En esta ocasión se observa nuevamente que la mineralización del medio de contraste no fue completa, lo que indica que en la matriz acuosa persisten diferentes subproductos de degradación los cuales no pueden ser eliminados por completo tras las 5 horas de reacción.

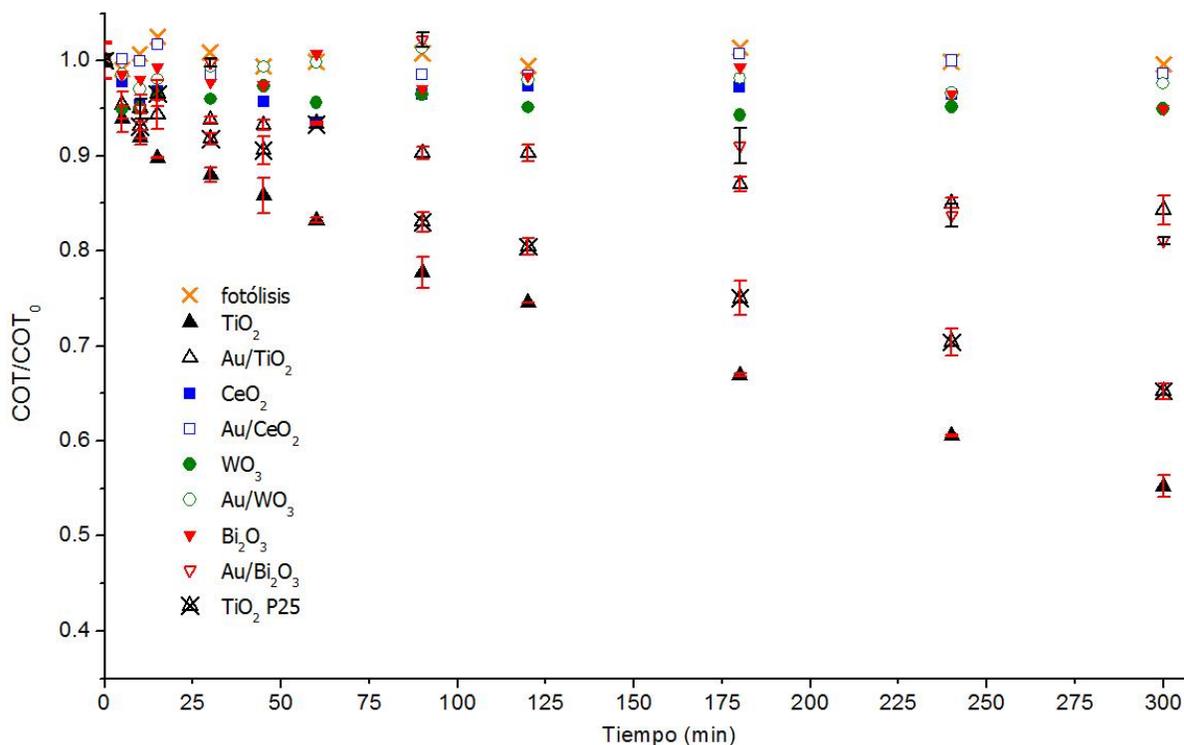
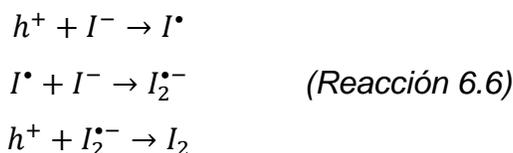


Figura 6.20. Mineralización de iopromida con diferentes catalizadores bajo irradiación visible.

Fabbri y colaboradores [31] proponen que durante la degradación del medio de contraste iopromida, uno de los primeros pasos que se lleva a cabo es el rompimiento de uno, dos o incluso los tres enlaces de yodo [31]. Esto genera la liberación de yoduro a la disolución. El yoduro es ampliamente utilizado en fotocatalisis como secuestrador (*scavenger* en inglés) de huecos [152–155]. Esto quiere decir que el  $I^-$  reacciona con los huecos fotoformados en la superficie del semiconductor mucho más rápido de lo que lo hace una molécula orgánica [151]. Por lo tanto, al llevarse a cabo la liberación de yoduro proveniente de la misma

molécula, es posible que éste se halle reaccionando con los huecos fotoformados, disminuyendo con ello la eficiencia del proceso e impidiendo a su vez que se tengan mayores porcentajes de mineralización aun en presencia de una luz de mayor energía como la luz UV. La (Reacción 6.6) muestra la serie de reacciones que se llevan a cabo entre el yoduro y dos huecos, para llegar a la formación de yodo elemental [156].



En la Tabla 6.7 se puede observar que en este caso la fotólisis es prácticamente nula. Esto se debe a la baja energía de la radiación utilizada, en comparación con la de la lámpara de luz UV en cuyo caso se obtuvo un porcentaje de mineralización en fotólisis de 28.8%.

*Tabla 6.7. Porcentajes de mineralización para los diferentes catalizadores analizados utilizando luz visible después de 5 horas de irradiación.*

Óxido	Conc. (g/L)	% Mineralización
Fotólisis		0.4 ± 0.7
TiO <sub>2</sub>	0.5	44.7 ± 0.1
Au/TiO <sub>2</sub>	0.5	15.7 ± 1.6
CeO <sub>2</sub>	1	1.3 ± 1.9
Au/CeO <sub>2</sub>	1	1.6 ± 0.4
WO <sub>3</sub>	0.5	5.0 ± 1.0
Au/WO <sub>3</sub>	0.5	2.4 ± 0.9
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	4.4 ± 1.0
Au/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	18.9 ± 0.9
TiO <sub>2</sub> P25	0.5	34.7 ± 0.4

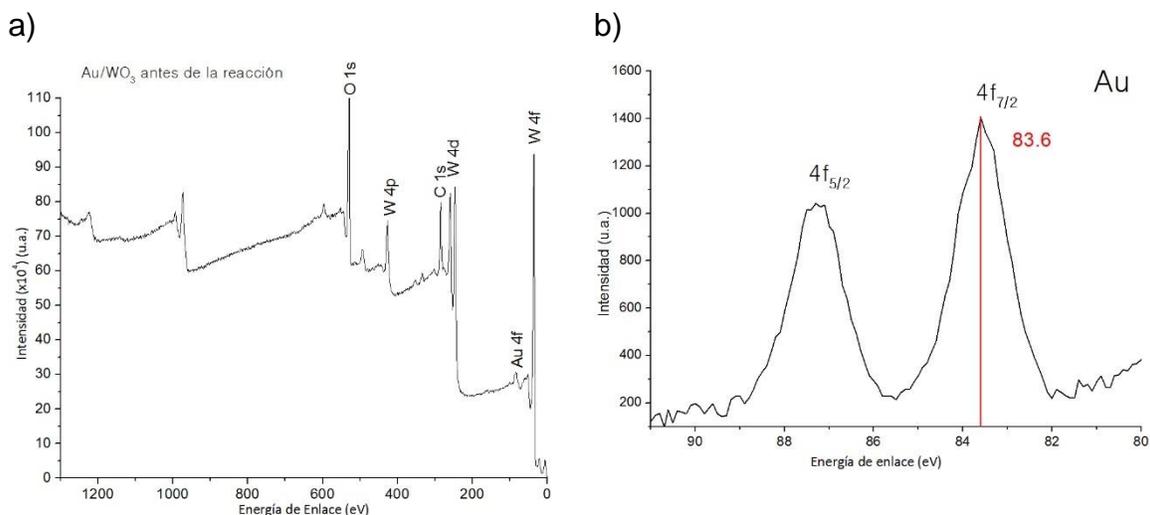
Pérez y colaboradores [157] llevaron a cabo el estudio de la degradación de la molécula de iopromida por fotólisis mediante el uso de un simulador de luz solar. Estos resultados mostraron la degradación completa de la molécula iopromida después de 120 minutos de reacción. No obstante, es importante mencionar que los

simuladores de luz solar presentan altas potencias, lo cual permite una degradación de moléculas orgánicas con mayor rapidez. De igual forma, en dicho estudio se menciona la formación de una serie de subproductos de degradación, los cuales quedan en la matriz acuosa ya que no se lleva a cabo la mineralización del medio de contraste.

En el caso de los materiales  $\text{WO}_3$  y del  $\text{Au}/\text{WO}_3$  se observan nuevamente rendimientos poco favorables. Como ya se mencionó con anterioridad, este comportamiento se debe a la rápida recombinación del par hueco/electrón, pero sobre todo al bajo valor de área superficial específica que presenta el material. Para remediar este inconveniente se proponen dos posibles soluciones. La primera de ellas consiste en la síntesis de nanocristales de  $\text{WO}_3$  en diferentes morfologías, como nanoplatos o agujas, las cuales permitan la obtención de mayores áreas específicas [70]. La segunda opción y la que más se ha utilizado hasta el momento, es la síntesis de compositos o heterouniones con otros semiconductores, lo cual permite el aumento del área de los materiales [92,158–160]. Esta aproximación ha sido ampliamente estudiada en los últimos años y se ha llevado a cabo con una gran cantidad de semiconductores sobre todo  $\text{TiO}_2$ . Por ejemplo, Karácsonyia y colaboradores proponen la formación de un composito ternario  $\text{Au}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  el cual muestra buenos resultados en la degradación fotocatalítica del fenol [161].

En el caso del material  $\text{Au}/\text{WO}_3$  no se observan mejoras con respecto al material sin modificaciones superficiales, por lo cual se prosiguió a realizar un análisis por XPS y reflectancia difusa (espectroscopía UV-vis) para confirmar la presencia de oro en estado metálico y la existencia de la resonancia superficial de plasmón.

La Figura 6.21 muestra los resultados de XPS de baja y alta resolución para la muestra de  $\text{Au}/\text{WO}_3$ . En esta imagen se puede observar una señal en la energía de enlace de 83.6 eV la cual corresponde a la presencia de oro metálico en la superficie del material. Esta señal es muy cercana a la de 84 eV misma que se asigna típicamente para el  $\text{Au}^0$  [162]. El ligero desplazamiento a energías de enlace más pequeñas se debe a la presencia del oro en forma de nanocristales, lo cual, como se ha informado con anterioridad, genera dicho desplazamiento [163].



*Figura 6.21. Espectros de XPS de a) baja resolución y b) alta resolución de Au 4f para la muestra de Au/WO<sub>3</sub>.*

La Figura 6.22 muestra los espectros de reflectancia difusa para la muestra de Au/WO<sub>3</sub> antes y después de que se lleve a cabo el ensayo de fotocatalisis. Para el análisis de la muestra después de la reacción se recuperó el catalizador mediante centrifugación y se secó en vacío a temperatura ambiente. En este gráfico es posible observar la presencia de una señal a 555 nm. Este valor coincide con lo informado por Tanaka et al. [164] para una muestra de Au/WO<sub>3</sub> quienes obtienen un valor máximo en 550 nm para dichas muestras. Sin embargo, es importante recordar que este valor de resonancia de plasmón superficial varía en gran medida con el tamaño de los nanocristales y la constante dieléctrica del medio que lo rodea, es decir, del soporte [144]. Tomando esto en consideración podemos asumir que después de la reacción de degradación de iopromida, los nanocristales de oro no muestran grandes cambios ni en tamaño ni en su ambiente químico ya que la posición del plasmón permanece prácticamente invariable.

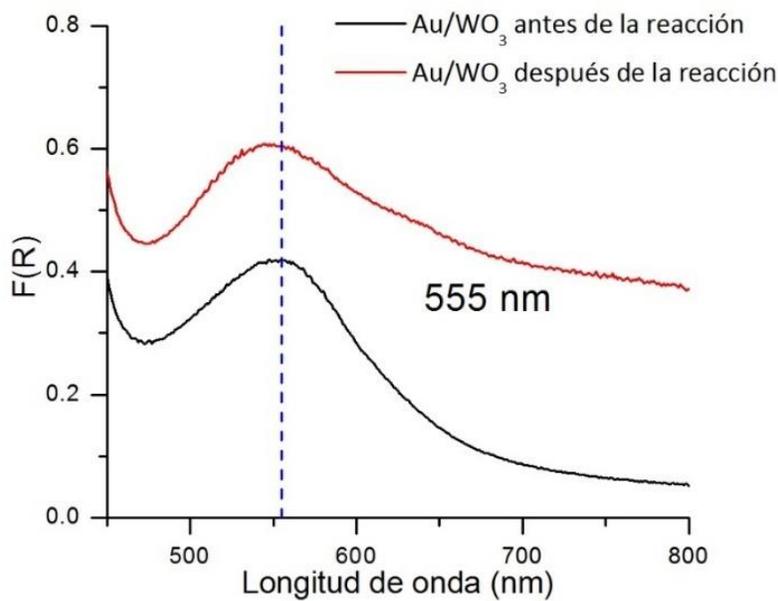


Figura 6.22. Resonancia de plasmón superficial para la muestra de Au/WO<sub>3</sub> antes y después de la reacción con iopromida.

No obstante, a pesar de contar con oro metálico en la superficie del semiconductor y observar la clara presencia del plasmón de superficie, es posible notar una pequeña disminución en la tasa de mineralización del medio de contraste, usando WO<sub>3</sub> y Au/WO<sub>3</sub>, pasando de  $5.0 \pm 1.0\%$  a  $2.4 \pm 0.9\%$ , respectivamente. Esto podría indicar que la presencia de los nanocristales de oro en el WO<sub>3</sub> está bloqueando sitios activos del semiconductor, teniendo un efecto perjudicial en el catalizador.

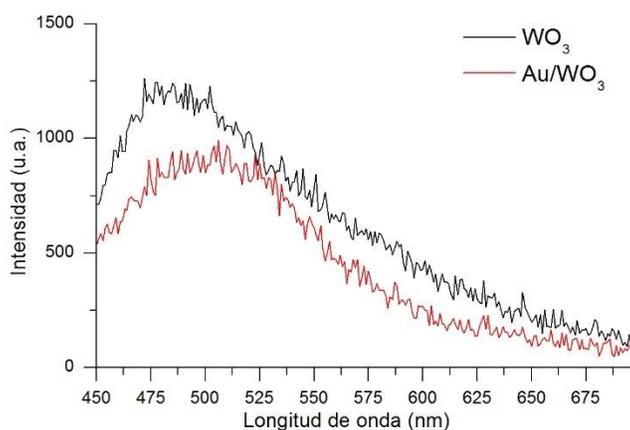
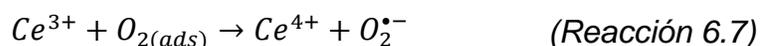


Figura 6.23. Espectros de catodoluminiscencia para las muestras de WO<sub>3</sub> antes y después del depósito de los nanocristales de oro.

La Figura 6.23 muestra los espectros de cataodoluminiscencia para los materiales de  $\text{WO}_3$ . En este gráfico se observa que, al depositar los nanocristales de oro sobre el soporte, la recombinación del par hueco/electrón disminuye muy poco, en comparación con el material sin modificar. Este resultado nos indica el oro no está cumpliendo con su función como trampa de electrones, reforzando la idea de que estos nanocristales no generan mejoras en el material, ocupando únicamente sitios activos.

En el caso de los materiales  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Au/CeO}_2$  se observan rendimientos de la tasa de mineralización de iopromida de  $1.3 \pm 1.9\%$  y  $1.6 \pm 0.4\%$ , respectivamente, al emplear luz visible.

Choudhury y colaboradores [165] estudiaron la relación entre la presencia de la especie  $\text{Ce}^{3+}$  y de las vacancias de oxígeno en la superficie del material  $\text{CeO}_2$  y su eficiencia en la degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo. Para esto, sintetizaron el material  $\text{CeO}_2$  por el mismo método utilizado en este trabajo, pero variando las condiciones de la descomposición. En ese caso, se realizó un tratamiento térmico de los materiales tanto en vacío como en presencia de aire. El material tratado térmicamente en vacío mostró una mejor actividad en comparación con las muestras tratadas con aire. Esto se debe a que la muestra tratada en vacío presentó un mayor número de vacancias de oxígeno superficiales, al igual que un mayor número de especies de cerio reducido  $\text{Ce}^{3+}$ . De acuerdo con Choudhury, las vacancias de oxígeno superficiales permiten la existencia de centros F (también llamados centros de color) en el material, ello significa que existen electrones atrapados en las vacancias aniónicas. Estos electrones pueden ser transferidos a alguna molécula adsorbida en la superficie del material, específicamente  $\text{O}_2$ , para llevar a cabo la formación del radical superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Como ya se ha mencionado con anterioridad, el radical superóxido permite la formación de una serie de radicales libres que culminan en la formación de un mayor número de radicales hidroxilo. La especie  $\text{Ce}^{3+}$  también permite la formación de radicales superóxido mediante la reacción que se muestra en la (Reacción 6.7).



Choudhury [165] muestra en su trabajo, que al realizar el tratamiento térmico del óxido de cerio(IV) en presencia de aire, la degradación con luz visible de la molécula de iopromida disminuye considerablemente con respecto al material tratado en vacío, teniendo porcentajes de degradación de 37.1% para el material tratado en aire contra un 82.3% para el material tratado en vacío. Esto se debe a la existencia de un menor número de defectos superficiales en el material tratado en presencia de aire.

En el presente trabajo, el material de  $\text{CeO}_2$  fue tratado a  $550^\circ\text{C}$  en presencia de aire. El oxígeno presente en el aire llena las vacancias de oxígeno que empiezan a formarse en la superficie del material, haciendo que al final del tratamiento térmico, el número de defectos en la superficie sea reducido. Como consecuencia, se tiene una menor eficiencia del catalizador, ya que la ausencia de los defectos superficiales permite también una mayor recombinación del par hueco/electrón, debido a que las especies fotoformadas no pueden ser atrapadas en la superficie [165].

Cuando se usa el material  $\text{Au/CeO}_2$  se presenta una mineralización de la molécula de iopromida de  $1.6 \pm 0.4\%$  bajo irradiación con luz visible, lo cual muestra una muy leve mejora con respecto al material sin modificar en superficie con nanocristales de oro. La Figura 6.24 muestra los espectros de reflectancia difusa obtenidos para el material de  $\text{Au/CeO}_2$  antes y después de llevar a cabo la prueba de fotocatalisis con la molécula iopromida. En ambos casos se observa un máximo a una longitud de onda 555 nm. Este valor de resonancia de plasmón superficial coincide con lo informado por Kominami y colaboradores [166] quienes llevan a cabo la síntesis de nanocristales de oro sobre la ceria obteniendo un máximo de absorbancia en 550 nm, muy similar al valor obtenido en el presente trabajo. La presencia de la señal correspondiente a la resonancia de plasmón superficial nos indica la existencia de nanocristales de oro metálico en la superficie del semiconductor.

Así también, se observa que dicho máximo no se modifica después de la reacción fotocatalítica, lo cual nos indica que los nanocristales de oro no están sufriendo modificaciones durante la reacción de degradación de la iopromida.

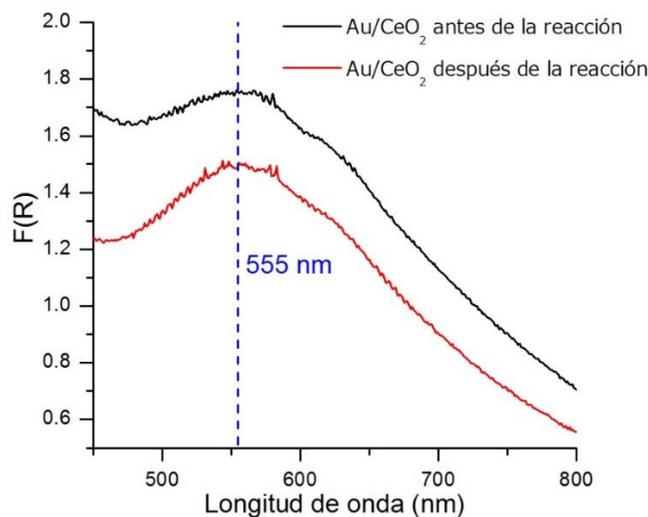


Figura 6.24. Resonancia de plasmón superficial para la muestra de  $\text{Au/CeO}_2$  antes y después de la reacción con iopromida.

La Figura 6.25 muestra los espectros de cataodoluminiscencia para los materiales de  $\text{CeO}_2$  tanto modificado en superficie con nanocristales de oro como sin modificar. En este gráfico se observa que, al depositar los nanocristales de oro sobre el semiconductor, se tiene una menor recombinación del par hueco/electrón, lo cual se evidencia con una señal menos intensa en cataodoluminiscencia para el material  $\text{Au/CeO}_2$  con respecto a la del material  $\text{CeO}_2$ . Sin embargo, a pesar de observarse una menor recombinación, es posible notar que la señal no se abate por completo, lo cual indica la presencia un cierto grado de recombinación.

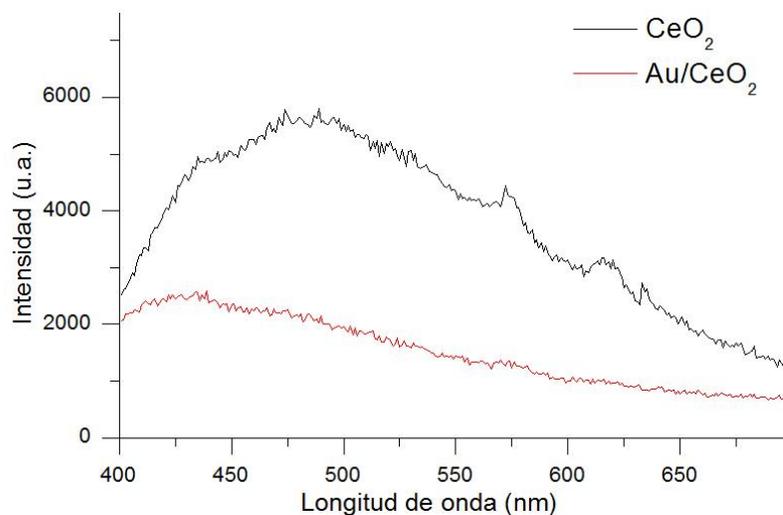


Figura 6.25. Espectros de cataodoluminiscencia para las muestras de  $\text{CeO}_2$  antes y después del depósito de los nanocristales de oro.

Es posible que el material Au/CeO<sub>2</sub> presente recombinación aun tras el depósito de nanocristales de oro, debido a formación de vacancias de oxígeno en el *bulk* del material. Estas vacancias de oxígeno internas en el material pudieron haberse formado durante el tratamiento térmico con H<sub>2</sub> para la reducción del Au(III) y la formación de los nanocristales metálicos de oro. Estudios de reducción a temperatura programada (TPR) realizados por Sandoval y colaboradores [110] han mostrado que la presencia de oro en la superficie del óxido de cerio permite la reducción superficial del soporte a temperaturas por debajo de los 300°C.

Fallah y colaboradores [167] proponen que el mecanismo de reducción del óxido de cerio se lleva a cabo en cuatro etapas (Figura 6.26): 1) La reducción inicia mediante la quimisorción disociativa del H<sub>2</sub> resultando en la formación de grupos hidroxilo en la superficie; 2) enseguida, se lleva a cabo la formación de vacancias aniónicas y la reducción de Ce<sup>4+</sup> a Ce<sup>3+</sup>; 3) posteriormente, se tiene la formación y desorción de agua de la superficie del material; 4) finalmente se lleva a cabo la difusión de las vacancias de oxígeno superficiales al *bulk* (centro) del material. De acuerdo con este mecanismo, se puede asumir la formación de vacancias de oxígeno en el seno del material Au/CeO<sub>2</sub> al momento de realizarse el tratamiento térmico con hidrógeno.

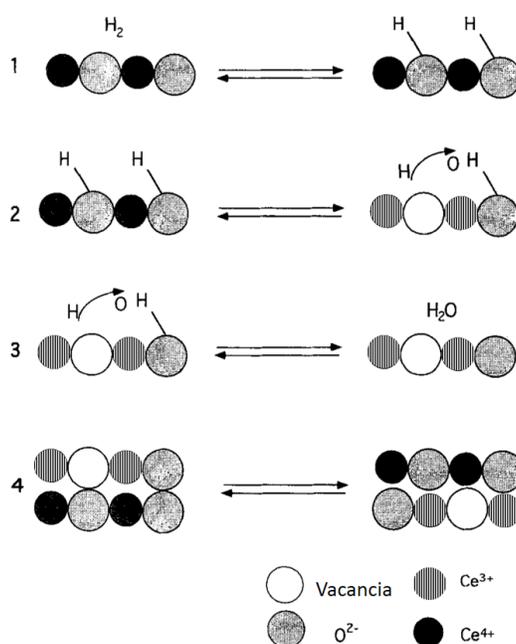
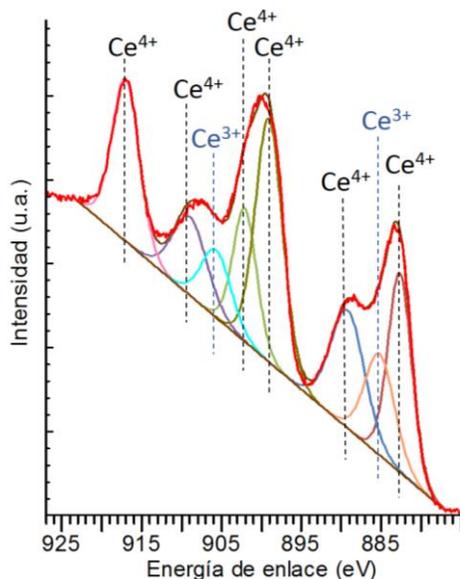


Figura 6.26. Mecanismo propuesto para la reducción de CeO<sub>2</sub> [168].

La Figura 6.27 muestra el espectro de XPS de alta resolución para el cerio 3d en el material Au/CeO<sub>2</sub>, después de llevar a cabo el tratamiento térmico con hidrógeno. En este espectro se observa claramente una señal en energías de enlace de 917.1 eV. Esta señal corresponde a uno de los desdoblamientos presentes en material de CeO<sub>2</sub> debida al acoplamiento spin-orbital [169]. Sin embargo, la presencia de dicha señal permite identificar la existencia de Ce<sup>4+</sup> en el CeO<sub>2</sub>, ya que esta señal no se observa para el material Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [169,170]. No obstante, al realizar la deconvolución de la señal, se observa la presencia de un doblete en energías de enlace de 885.2 eV y la segunda a aproximadamente 18.6 eV de la primera. Estas señales se han informado con anterioridad por diversos autores como Cuauhtémoc et al. [170], López et al. [171] y Choudhury et al. [165] para corroborar la presencia de Ce<sup>3+</sup> correspondiente al Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos resultados permiten confirmar la presencia de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el material y a su vez la existencia de vacancias de oxígeno.



*Figura 6.27. Espectro de XPS de alta resolución de Ce 3d para el material Au/CeO<sub>2</sub> antes de la reacción de fotocatalisis con iopromida.*

La existencia de estas vacancias de oxígeno en el centro (*bulk*) del semiconductor pueden ser perjudiciales para su desempeño en el proceso de fotocatalisis, ya que mientras las vacancias de oxígeno superficiales permiten la formación de un mayor número de radicales libres [165], los defectos en el seno del material actúan como trampas en las cuales se lleva a cabo con mayor facilidad la

recombinación del hueco y el electrón fotoformados [172], disminuyendo así la eficiencia de la reacción de degradación fotocatalítica. La existencia de estos defectos en la red cristalina del material Au/CeO<sub>2</sub> podrían estar afectando el desempeño de dicho catalizador en este trabajo.

La Figura 6.28 muestra los espectros de XPS de alta resolución de oro para el material Au/CeO<sub>2</sub> antes y después de la reacción con iopromida. En ambos casos se observa la presencia de señales en 83.9, 85.1 y 86.1 eV los cuales corresponden a la presencia de Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup> y Au<sup>3+</sup>. Estos resultados coinciden con los observados por diferentes autores, los cuales reportan la presencia de estas tres especies cuando se realiza el depósito de oro sobre el CeO<sub>2</sub> [173–175].

Antes de la reacción, se encontró que se tiene que un 28.79% del oro presente en la muestra se encuentra en forma de Au metálico, 40.59% de Au<sup>+</sup> y finalmente 30.62% de Au<sup>3+</sup>. No obstante, se observó que después de la reacción, estos porcentajes fueron modificados obteniéndose 38.84 % de oro metálico, 38.98% de Au<sup>+</sup> y 22.19% de Au<sup>3+</sup>. Estos cambios en los estados de oxidación de la nanopartícula indican que durante la reacción de mineralización de la molécula de iopromida se tiene una modificación de los estados de oxidación de los nanocristales de oro.

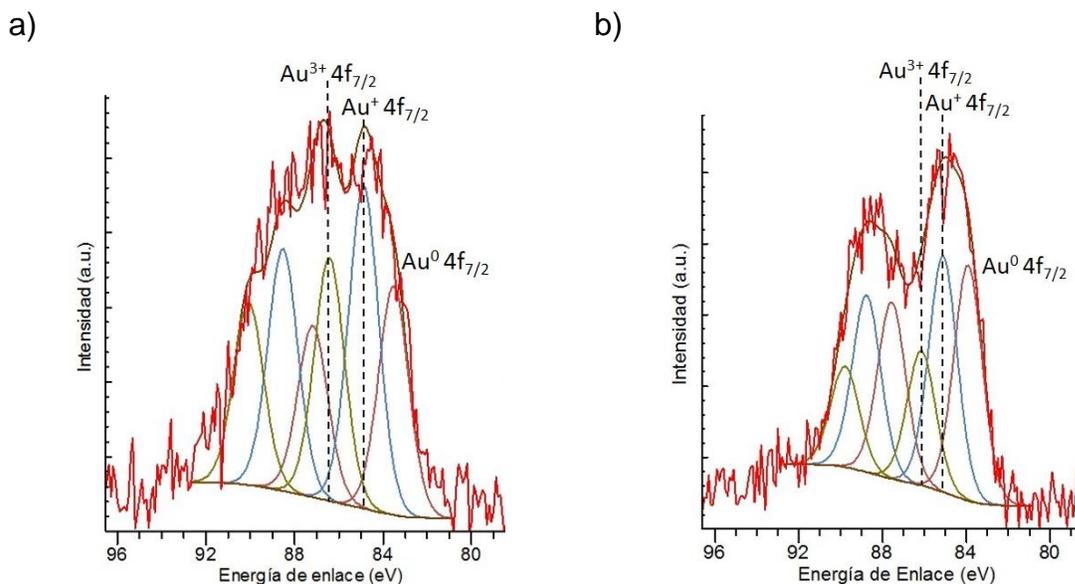


Figura 6.28. Espectros XPS de alta resolución de Au 4f para el material Au/CeO<sub>2</sub> a) antes y b) después de la reacción de degradación de iopromida.

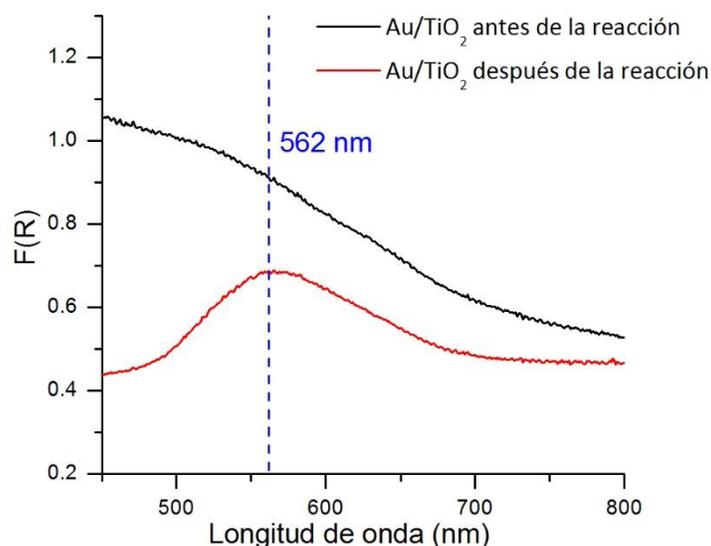
En la Figura 6.20 es posible observar que, contrariamente a lo esperado, el catalizador que presenta los mejores resultados en la mineralización de la iopromida es el  $\text{TiO}_2$  sol-gel sin modificar. Esto es posible ya que la luz de la lámpara utilizada abarcaba una pequeña región de luz UV, lo cual indica que el  $\text{TiO}_2$  aprovecha eficientemente esta radiación para realizar el proceso de fotocátalisis. Este semiconductor presentó incluso mejores resultados que el  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa P25 el cual presenta una mezcla de fases anatasa/rutilo en una relación aproximadamente de 75/25. Diversos autores mencionan que el material  $\text{TiO}_2$  P25 presenta mejores resultados debido a la presencia de rutilo el cual permite una mejor separación de los portadores de carga fotoformados [176]. No obstante, en este caso es posible observar que la anatasa presenta mejores resultados.

Puddu y colaboradores llevaron a cabo un estudio en el cual se realizó la degradación del compuesto tricloroetileno utilizando diferentes fases de  $\text{TiO}_2$  y diferentes mezclas de dichas fases [177]. En dicho trabajo se observa que la anatasa sintetizada por un método sol-gel y tratada térmicamente a temperaturas entre 400 °C y 600 °C presenta mejores resultados que el óxido de titanio Degussa P25. Esto se debe a que, al incrementar la temperatura de tratamiento, la muestra presenta una mayor cristalinidad y un menor número de defectos. Según Puddu, este factor resulta más importante para una buena actividad que incluso el área superficial y el tamaño de cristalita.

La muestra de  $\text{TiO}_2$  sintetizada en el presente trabajo fue tratada a una temperatura de 500 °C, lo cual permite tener 100% de fase anatasa con una buena cristalinidad. Los defectos en el material pueden actuar como centros de recombinación del par hueco/electrón, por lo que una menor cantidad de defectos permite aumentar el tiempo de vida media de los portadores de carga y por ende un uso más eficiente de estas especies en la reacción de fotocátalisis.

Por otro lado, la presencia de oro en la superficie del catalizador genera un porcentaje de mineralización mucho menor al de la anatasa prístina, 15.7% contra 44.7%. Esto indica que los nanocristales de oro no están funcionando correctamente como trampa de electrones. Una de las principales características de los nanocristales de oro es la presencia de la resonancia de plasmón superficial, la cual

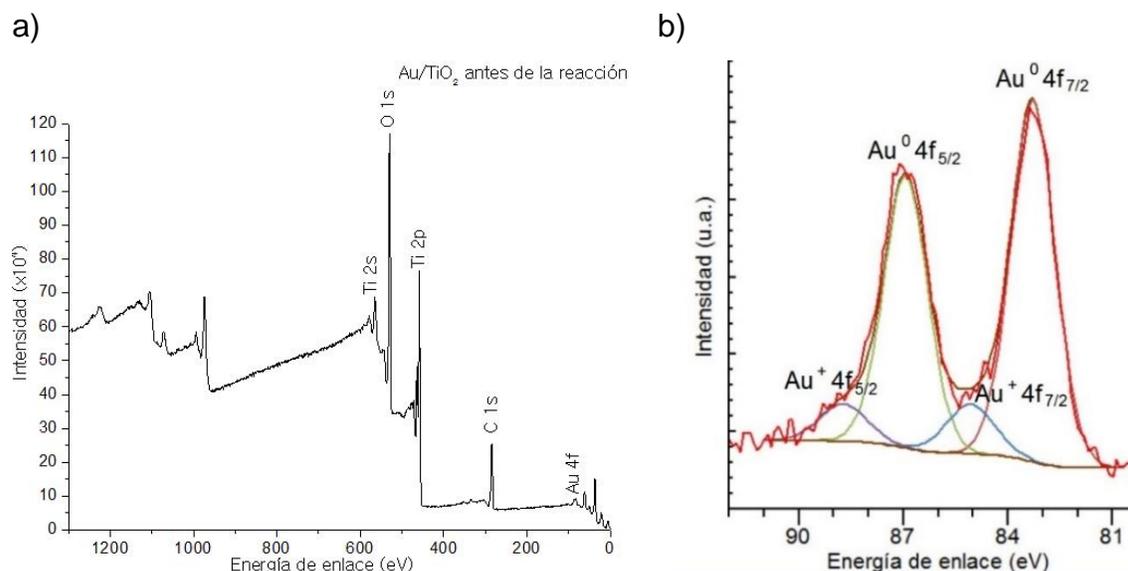
se manifiesta como una absorción a una longitud de onda de aproximadamente 560 nm. La Figura 6.29 muestra en negro el espectro de reflectancia difusa para la muestra de Au/TiO<sub>2</sub> antes de que se lleve a cabo la prueba de fotocátalisis para la iopromida. En este espectro no se observa la presencia del plasmón.



*Figura 6.29. Resonancia de plasmón superficial para la muestra de Au/TiO<sub>2</sub> antes y después de la reacción con iopromida.*

La ausencia de plasmón podría deberse a la presencia de Au(III) en lugar de Au metálico en los nanocristales. Sin embargo, al realizar un análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) (Figura 6.30), se observa en el espectro de alta resolución del oro la presencia de una señal en una energía de enlace de 83.3 eV con una segunda señal a 3.56 eV de la primera. Estas señales corresponden a la energía de enlace de los electrones 4f<sub>7/2</sub> y 4f<sub>5/2</sub> respectivamente, del oro metálico (Au<sup>0</sup>). Este valor de energía puede considerarse más bajo de lo que usualmente se informa para oro metálico (84.0 eV), sin embargo, Radnik y colaboradores [178] mencionan que cuando se tienen nanocristales de oro muy pequeñas y que han sido tratadas con hidrógeno, se suelen observar valores de energía más bajos (entre 83.0 y 83.3 eV). Por otro lado, se encontró que la señal obtenida estaba conformada por otras señales en 85.0 eV y 88.7 eV. Estas dos señales corresponden a la presencia de Au<sup>+</sup> [179–181], lo cual indica que el oro no ha sido reducido por completo. De acuerdo con estos resultados, se tiene que un 13% del oro presente en la muestra se encuentra en forma de Au<sup>+</sup>, mientras que el

87% del oro se encuentra en forma metálica. Al tener una alta presencia de oro metálico en la muestra, éste debería permitir la detección del plasmón superficial. Por lo tanto, estos resultados muestran que la ausencia de plasmón en el Au/TiO<sub>2</sub> no se debe a la ausencia de oro en su forma metálica.



*Figura 6.30. Espectros de XPS de a) baja resolución y b) alta resolución de Au 4f para la muestra de Au/TiO<sub>2</sub>.*

Ya que se confirmó la presencia de oro metálico en la muestra, la segunda opción que explica la ausencia de resonancia de plasmón superficial (RPS) es el tamaño de los nanocristales. La expresión del plasmón es la consecuencia de la obtención de nanocristales metálicos bien distribuidos en la superficie y con dimensiones de hasta varios nanómetros [86,182,183]. Sin embargo, cuando estos cristales son reducidos mucho en tamaño, se empieza a presentar un efecto de confinamiento cuántico. Esto quiere decir que los electrones quedan confinados en un tamaño reducido, generando un modelo similar al de una cristal en una caja de potencial [89,184]. En este caso, la estructura de bandas se vuelve discontinua y se tiene la formación de niveles discretos de energía, muy similares a los que se tendrían en una molécula. Esto genera que el efecto plasmónico desaparezca [185]. La Figura 6.31 muestra el efecto que tiene el tamaño del metal en su estructura electrónica. En el caso de los nanocristales de oro, estos niveles de energía discretos se observan para nanocristales con diámetros menores de 2 o 3 nm [85]. Los nanocristales de oro depositados en el material TiO<sub>2</sub> tuvieron un diámetro

promedio de 1.8 nm, lo cual es menor a las dimensiones antes mencionadas. Estas nanocristales tan pequeñas podrían ser la razón por la cual el Au/TiO<sub>2</sub> no genera mejores eficiencias de mineralización que su contraparte si modificar, ya que, al no presentar efecto de plasmón, también se pierden muchas de las propiedades que proporciona los nanocristales al proceso de fotocatalisis tal como la formación del campo eléctrico local.

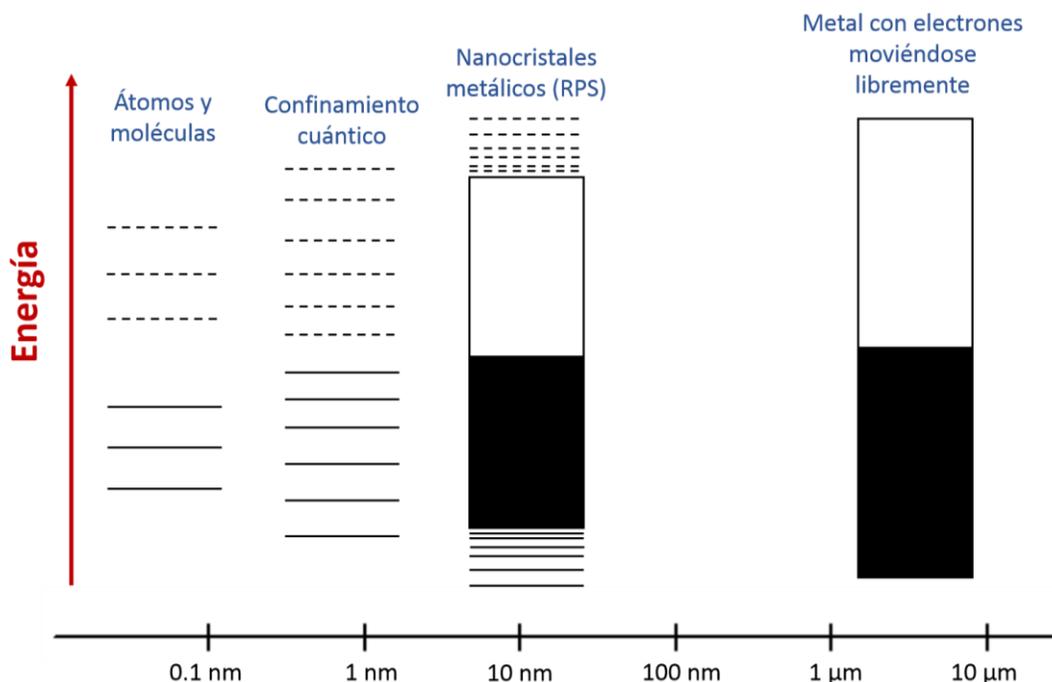


Figura 6.31. Efecto del tamaño en un metal [185,186].

Una vez terminada la reacción de fotocatalisis, se prosiguió a recuperar el catalizador, el cual fue lavado y secado en vacío a temperatura ambiente. Este material recuperado fue nuevamente analizado por espectroscopía UV-vis (Figura 6.29). En este caso fue posible observar la aparición de una señal en 562 nm la cual corresponde al plasmón del oro. La aparición de esta señal después de llevada a cabo la reacción, indica un cambio en el material, probablemente en el tamaño de cristal de oro. Este material recuperado fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando el modo de contraste Z (Figura 6.32). En este caso se obtuvo un tamaño de cristal de 3.4 nm con una desviación estándar 1.5 nm. Esto muestra que durante la reacción de fotodegradación se tiene un crecimiento de los nanocristales de oro.

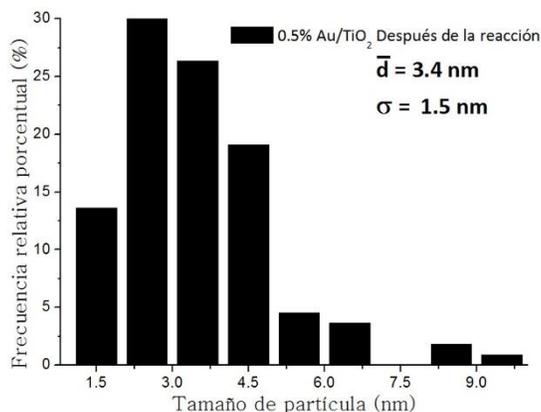


Figura 6.32. Histograma de frecuencia relativa para la distribución de tamaño de nanocrystal del oro en la muestra de Au/TiO<sub>2</sub> recuperada.

Cuando se vuelve a probar este material es la degradación de la iopromida se observa que el porcentaje de mineralización para el Au/TiO<sub>2</sub> aumentó de 15.7% a 24.3% entre el primero y el segundo ciclo de reacción (Figura 6.33). Esto muestra que la presencia del plasmón y por lo tanto de nanocristales metálicos de oro con tamaños mayores a 2 nm es de gran importancia para el proceso de degradación fotocatalítica.

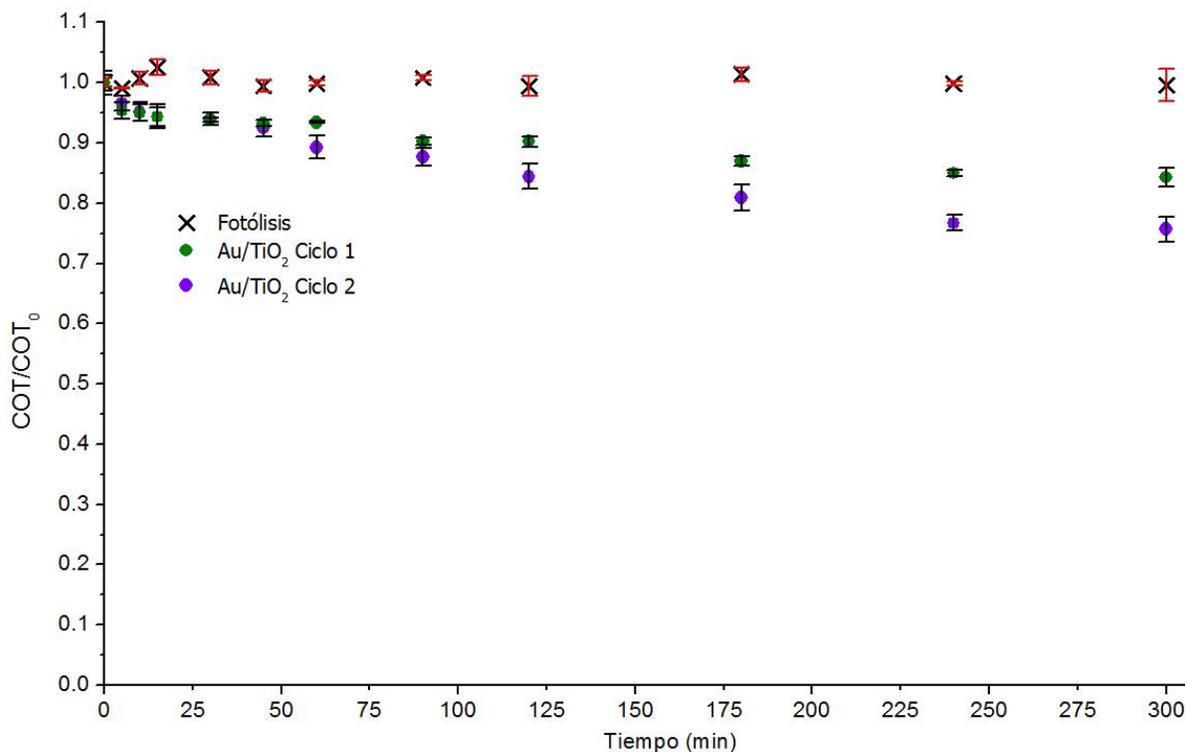
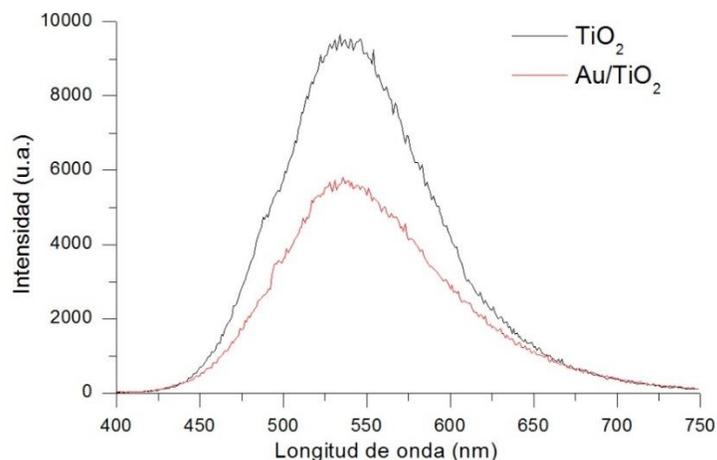


Figura 6.33. Mineralización fotocatalítica de iopromida en dos ciclos de reacción usando luz visible e le material Au/TiO<sub>2</sub>.

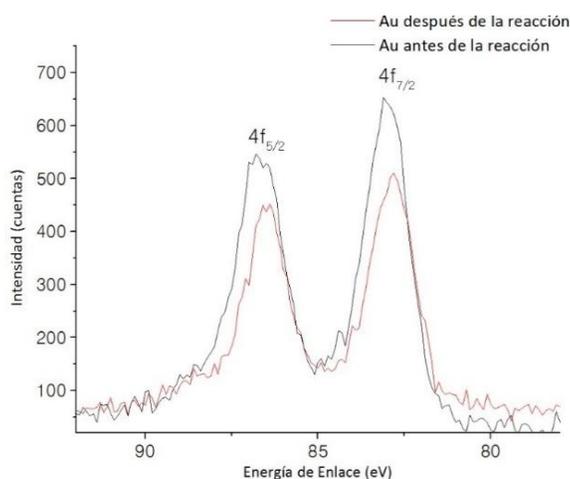
No obstante, Zhang y colaboradores [144] mencionan que aun cuando se lleve a cabo la supresión del efecto de resonancia de plasmón superficial, otras propiedades de los nanocristales metálicos de oro, debidas únicamente a la formación de una interfase oro/semiconductor como es por ejemplo la formación de la barrera de Schottky, deben conservarse. Esto quiere decir que la disminución de la recombinación del par hueco/electrón debe estar presente en el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> a pesar de presentar tamaño promedio de nanocristales por debajo de los 2 nm. Para confirmar la disminución en la recombinación del par h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>, las muestras de TiO<sub>2</sub> con y sin oro fueron analizadas por la técnica de catodoluminiscencia [187]. La técnica de catodoluminiscencia consiste en bombardear cada una de las muestras con electrones de alta energía, los cuales van a permitir la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Cuando se lleva a cabo la recombinación del par hueco/electrón, se tiene la emisión de un fotón a una determinada longitud de onda. Los fotones generados son recolectados por un detector.

La Figura 6.34 muestra el espectro de catodoluminiscencia obtenido para el material TiO<sub>2</sub> antes y después del depósito de nanocristales de oro. En ella se observa claramente una disminución en la intensidad de la señal obtenida una vez que se deposita oro. Esto indica que, como se esperaba, la recombinación del hueco y el electrón es menor tras el depósito. Sin embargo, a pesar de presentar una considerable disminución de la intensidad, esta no se abate por completo, lo que muestra que aún se tiene un cierto grado de recombinación de los portadores de carga dentro del catalizador. Sin embargo, ésta mejora, debería permitir obtener mejores resultados de mineralización para el material Au/TiO<sub>2</sub> con respecto al TiO<sub>2</sub>, lo cual no ocurrió.



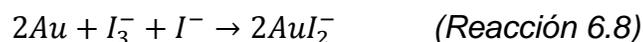
*Figura 6.34 Espectros de catodoluminiscencia para el material  $\text{TiO}_2$  antes y después del depósito de nanocristales de oro.*

Para determinar si los nanocristales de oro depositados sobre el  $\text{TiO}_2$  sufrieron cambios en su estado de oxidación durante la reacción, se llevó a cabo un análisis de XPS para el material recuperado después del proceso de fotocatalisis. En este caso se obtuvo nuevamente la presencia de especies  $\text{Au}^0$  y  $\text{Au}^+$ . Sin embargo, al observar los espectros de alta resolución del oro 4f antes y después de la reacción con iopromida (Figura 6.35) es posible notar una disminución en el área bajo la curva para la señal de oro después de la reacción. Considerando que la preparación de ambas muestras fue la misma que las mediciones fueron llevadas a cabo al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones, es posible que esta disminución en el área indique también una pérdida de oro de la superficie del material.



*Figura 6.35. Espectro XPS de alta resolución de Au 4f para la muestra de  $\text{Au/TiO}_2$  después de la reacción de fotocatalisis con iopromida.*

Se sabe que el oro soportado sobre titanio presenta una gran estabilidad [92], por lo que la lixiviación del oro del catalizador después de la reacción podría deberse a la presencia del yodo en la disolución. Angelidis y colaboradores [188], al igual que Qi [189] y Davis [190] han estudiado la solubilidad del oro metálico en presencia de una disolución de yoduro y triyoduro. De acuerdo con estos autores, el oro metálico puede reaccionar con el yoduro y triyoduro presentes en una disolución para formar una serie de complejos solubles, principalmente  $AuI_2^-$  y  $AuI_4^-$ , siendo el primero de ellos el más estable. La (Reacción 6.8) muestra la ecuación propuesta por Davis para la formación de complejo de oro en disolución acuosa.



De acuerdo con esta reacción, la presencia de las especies yoduro y triyoduro son necesarias para llevar a cabo la complejación del oro. En la reacción de degradación de la molécula de iopromida, la formación del  $I_3^-$  podría llevarse a cabo por la interacción entre el  $I_2$  formado por la reacción del yoduro con los huecos fotoformados (Reacción 6.6) y el  $I^-$  generado durante la reacción por la degradación de la molécula de iopromida (Reacción 6.9).



La formación de este complejo soluble y la lixiviación de oro en la muestra, podrían ser una explicación a los resultados observados en los cuales el oro en la superficie del  $TiO_2$  no genera mejoras en el proceso fotocatalítico a pesar de mostrar una menor recombinación del par hueco electrón. La formación de este complejo entre oro y yodo explicaría también los cambios sufridos en los estados de oxidación de las nanocristales de oro en el  $Au/CeO_2$ .

De los cuatro semiconductores estudiados en el presente trabajo, el único que presenta una considerable mejora tras el depósito de oro es el óxido de bismuto. La tasa de mineralización incrementó desde 4.4% para el  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  hasta un 18.9% para el  $Au/Bi_2O_3$ . Esta evidente mejora podría deberse tanto a la presencia del oro en la superficie, como a la presencia simultánea de la fase alfa y beta observadas en el catalizador.

Hou y colaboradores [191] proponen la formación de un compuesto o heterounión binaria de la forma  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{—}\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , la cual presentó excelentes

resultados en la degradación de rodamina B y anaranjado de metilo. La formación de esta heterounión mostró una reducción en la recombinación de los portadores de carga en comparación con el material  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sin modificar. Hou [191] propone que la diferencia en la posición de las bandas de valencia y conducción para cada una de las fases permite una mejor separación de carga al generar el paso de electrones de la banda de conducción de la fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a la banda de conducción del material  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Asimismo, los huecos estarían siendo transferidos de la banda de valencia de la fase beta hacia la fase alfa [55,191]. Este comportamiento queda esquematizado en la Figura 6.36, la cual fue tomada del artículo de Hou y colaboradores (2013) [191]. En esta figura es posible ver con claridad como la formación de la heterounión permite tener una separación física del electrón y del hueco, reduciendo así la recombinación de los portadores de carga. De igual forma, es posible notar la formación de unos campos eléctricos internos los cuales se generan tanto en la interfase de los dos semiconductores ( $E_c$ ) como en cada uno de ellos de forma aislada ( $E_1$  y  $E_2$ ). Estos campos eléctricos internos son inducidos por el movimiento de las cargas dentro del material.

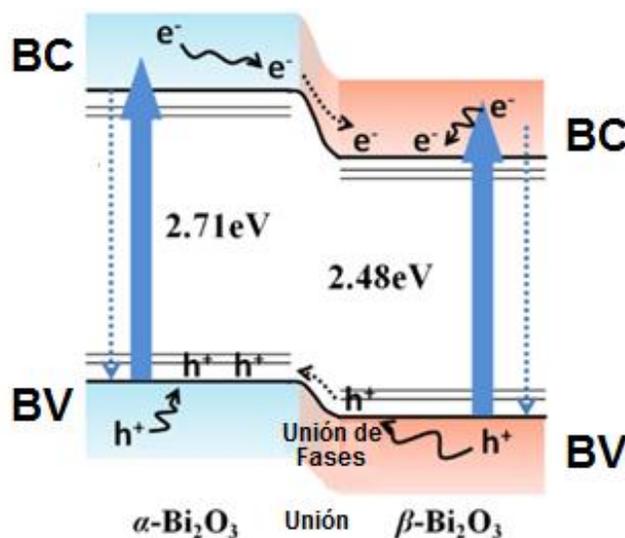
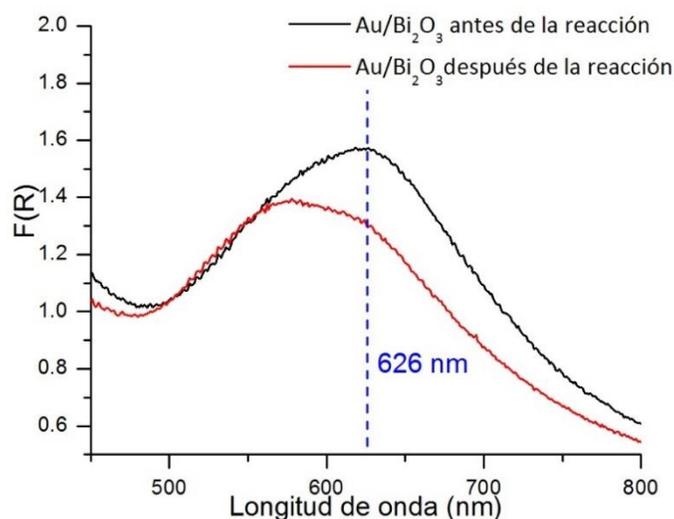


Figura 6.36. Esquema de la separación de cargas en la heterounión  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ — $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [191].

En el presente trabajo, además de contar con la presencia de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en el catalizador, también se tiene la presencia de nanocristales de oro en la superficie ( $\text{Au}/\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ — $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). La Figura 6.37 muestra en negro el espectro

obtenido por espectroscopía UV-vis para la muestra Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso se puede observar una absorción a 626 nm correspondiente al efecto de plasmón superficial. Este valor muestra un corrimiento al rojo con respecto al plasmón que presentan los nanocristales de oro sobre el óxido de titanio. Este desplazamiento puede deberse a la forma y tamaño de los nanocristales, pero en especial al diferente soporte utilizado, ya que la longitud de onda de resonancia presenta desplazamientos al tener cambios en la constante dieléctrica del medio que lo rodea [144]. La presencia de esta señal muestra la existencia de un efecto de resonancia plasmónica que, como ya se mencionó con anterioridad, junto con la barrera de Schottky, permite mejorar el proceso fotocatalítico.

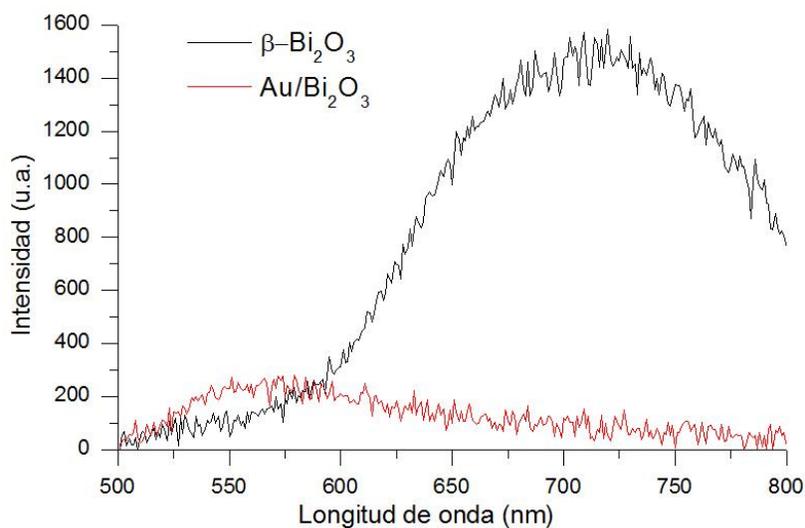
En la Figura 6.37 se observa de igual forma, un desplazamiento de la señal de la resonancia de plasmón superficial, una vez que se llevó a cabo la reacción de fotocatalisis. Esto podría deberse ya sea a un cambio en el tamaño de las nanopartículas de oro o a una modificación en el soporte.



*Figura 6.37. Resonancia de plasmón superficial para la muestra de Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después de la reacción con iopromida.*

La Figura 6.38 muestra los espectros de catodoluminiscencia obtenidos para los materiales de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En dicho espectro se observa que la señal obtenida para el material  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir la muestra sin oro, es mucho más intensa que la que se observa para el material después del depósito. Esto indica que la recombinación para la muestra de Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o bien Au/  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>— $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es mucho menor que la obtenida para una sola fase. Este resultado coincide con lo reportado por Hou y con

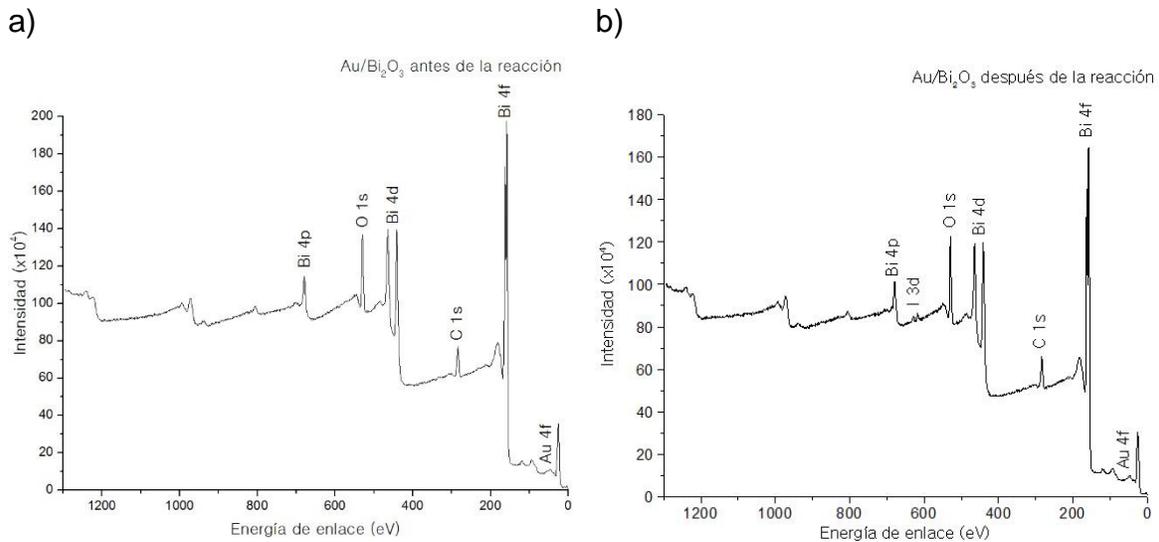
lo esperado para los nanocristales de oro los cuales tienen una función de trampa de electrones.



*Figura 6.38. Espectros de catodoluminiscencia para las muestras de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  antes y después del depósito de oro.*

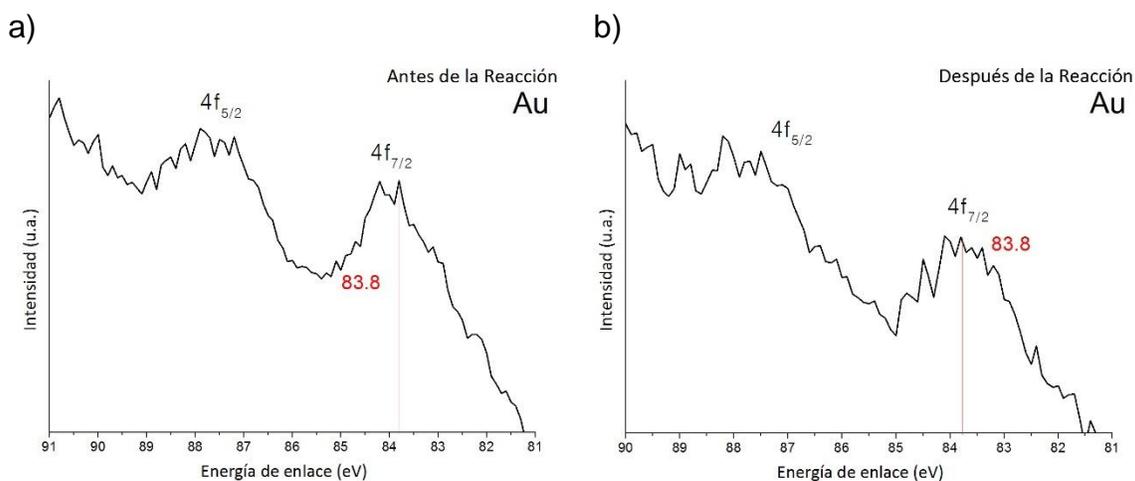
En la publicación realizada por Karácsonyi y colaboradores [161,192], para el estudio del composito ternario  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Au}$ , se menciona la importancia de la posición del metal sobre los diferentes componentes de la heterounión. De esta forma, se observan diferentes modificaciones en las propiedades del material, dependiendo de la posición de los nanocristales de oro. En el presente caso, para poder indicar con precisión los efectos ejercidos por los nanocristales de oro y de cada una de las fases en el material  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  es necesario llevar a cabo un estudio más sistemático en el que se prueben los efectos individuales y conjuntos de cada uno de estos componentes.

La Figura 6.39 muestra los espectros de baja resolución de XPS obtenidos para la muestra de  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  antes y después de la reacción de fotocatalisis. El material después de la reacción fue recuperado, lavado, centrifugado a 10500 rpm por 8 minutos y secado a vacío a temperatura ambiente.



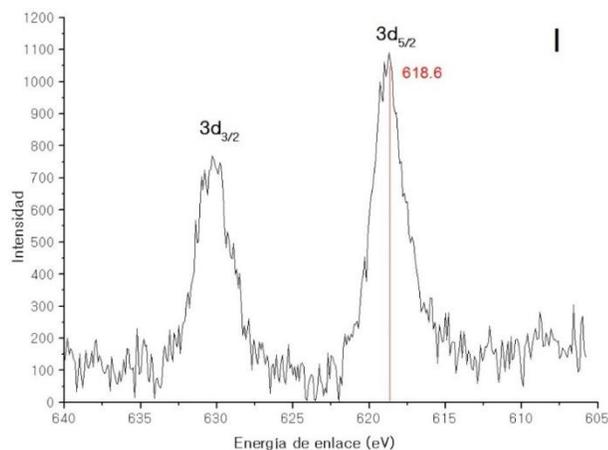
**Figura 6.39.** Espectros XPS de baja resolución para el material de  $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$  a) antes y b) después de la reacción de degradación de iopromida.

Los espectros de XPS de alta resolución para las muestras antes y después de la reacción mostraron señales en energías de enlace de 83.8 eV, correspondientes a los electrones  $4f_{7/2}$  del oro metálico (Figura 6.40). De igual forma, ambos espectros mostraron la presencia de bismuto y oxígeno correspondientes al soporte utilizado. La principal diferencia obtenida entre los dos espectros de baja resolución (Figura 6.39) fue la presencia de una señal alrededor 625 eV la cual corresponde a la existencia de yodo en la muestra. Esta señal no fue observada en ninguna de los otros óxidos metálicos estudiados.



**Figura 6.40.** Espectros XPS de alta resolución de Au 4f para el material  $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$  a) antes y b) después de la reacción de degradación de iopromida.

La Figura 6.41 muestra el espectro de alta resolución para el yodo. En ella se puede observar la presencia de un doblete en energías de enlace de 618.6 eV y 630.1 eV correspondientes a los dobletes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  del yodo. Estos valores de energía de enlace coinciden con los informados para diferentes oxyoduros de bismuto [193–195]. Liu y colaboradores [193] informan señales en energías de enlace de 618.7 eV y 630.2 eV para el oxyoduro de bismuto con formula química  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ , un valor muy cercano al obtenido en el presente trabajo.



*Figura 6.41. Espectro de XPS de alta resolución de I 3d para el material  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_2$  después de la reacción de fotocatalisis con iopromida.*

Por otro lado, la Figura 6.42 muestra los espectros de XPS de alta resolución de la muestra de  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  antes y después de la reacción con iopromida. Inicialmente, la señal para el doblete  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$  se obtiene en energías de enlace de 158.6 eV y 164.0 eV respectivamente. Estas energías de enlace coinciden con las informadas para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . En la literatura, se indica que se observa una señal en 158.6 eV para el  $4f_{7/2}$  [162,196]. Sin embargo, después de la reacción, se observa un desplazamiento de las energías de enlace, obteniéndose valores de 159.0 eV y 164.4 eV para el doblete  $4f_{7/2}$  y  $4f_{5/2}$ . Una revisión de la literatura mostró, que estos valores de energía de enlace se han observado para los oxyoduros de bismuto [195,196].

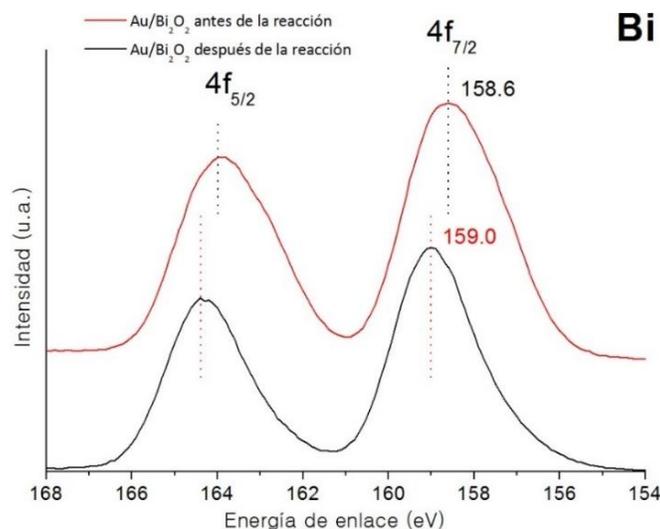
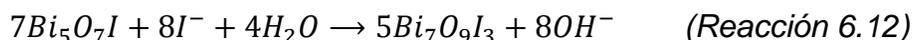
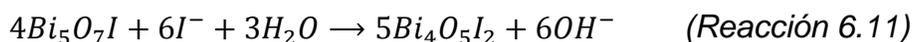
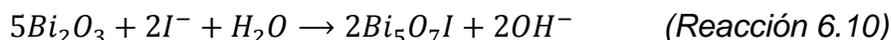


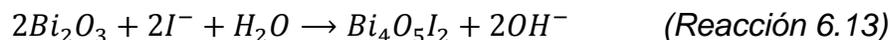
Figura 6.42 Espectro de XPS de alta resolución de Bi 4f para el material Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de la reacción fotocatalítica con iopromida.

La presencia de yoduro en la muestra y el desplazamiento del doblete del Bi 4f para la muestra de Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de la reacción son indicios de la incorporación de yodo en la red del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kodama et al. [197], Liu et al. [172] y Taylor et al. [198] proponen el uso del óxido de bismuto(III) para la captura e inmovilización de yodo radiactivo, debido a la gran afinidad que existe entre el bismuto y el yodo. Estos autores mencionan que la reacción del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da como resultado la formación de una serie de oxyoduros de bismuto que incluyen el BiOI, Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub>, Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub> y Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I.

Taylor y colaboradores mencionan que a bajas concentraciones de yoduro (menores a 5x10<sup>-2</sup> mol/L), la especie formada es el Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I (Reacción 6.10), mientras que a altas concentraciones (superiores a 5x10<sup>-2</sup> mol/L) las especies formadas son el Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> (Reacción 6.11) y Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub> (Reacción 6.12) [198]. Kodama [197] hace notar la importancia de la relación de concentraciones entre el óxido de bismuto y el yoduro para tener la formación de los diferentes oxyoduros probables [197].



Por el otro lado, Liu y colaboradores proponen la formación directa del Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> por la reacción presentada en la (Reacción 6.13) [193].



Tomando en cuenta lo indicado por Taylor et al. [198], es posible asumir, que la especie formada en el presente trabajo fue el  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ . El cambio en la longitud de onda de absorción de resonancia del plasmón superficial (Figura 6.37) después de la reacción podría ser explicado por el cambio en el soporte, lo cual llevaría a un cambio en la constante dieléctrica del medio que rodea a los nanocristales de oro. Si este desplazamiento se debiera a un incremento en el tamaño de los nanocristales de oro, se vería un corrimiento de la señal hacia mayores longitudes de onda, lo cual no ocurre en este caso, por lo que se descarta dicha posibilidad.

Para el material  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a diferencia de la muestra de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ , el yoduro formado durante la degradación de la molécula de iopromida reacciona con el soporte, lo que permitiría dejar prácticamente intactos los nanocristales de oro en la superficie, permitiendo que cumplan con su función de trampa de electrones.

Al realizar una comparación de las tasas de mineralización obtenidas con irradiación con luz visible se observa, contrariamente a lo esperado, que el catalizador que presentó mejores resultados fue el  $\text{TiO}_2$  aun cuando la región de luz que puede aprovechar es muy pequeña en comparación con el resto de los materiales. Esto se debe a su alta área específica, ya que, junto con el  $\text{CeO}_2$ , presenta la mayor área, además de una gran cristalinidad. De igual forma, Xiang y colaboradores [199] llevaron a cabo un estudio cuantitativo de la producción de radicales hidroxilo para una serie de diferentes semiconductores metálicos. En este estudio se encontró que la producción de estas especies en el  $\text{TiO}_2$  es mucho mayor que la obtenida para cualquiera de los otros óxidos analizados, incluyendo el  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Esta mayor eficiencia en la producción de la especie oxidante  $\text{OH}^\bullet$  podría ser la responsable de que el óxido de titanio presente mejores resultados aun cuando no presenta absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético. Xiang [199] propone que esta eficiencia se debe a la posición de las bandas de valencia y conducción en cada uno de los materiales.

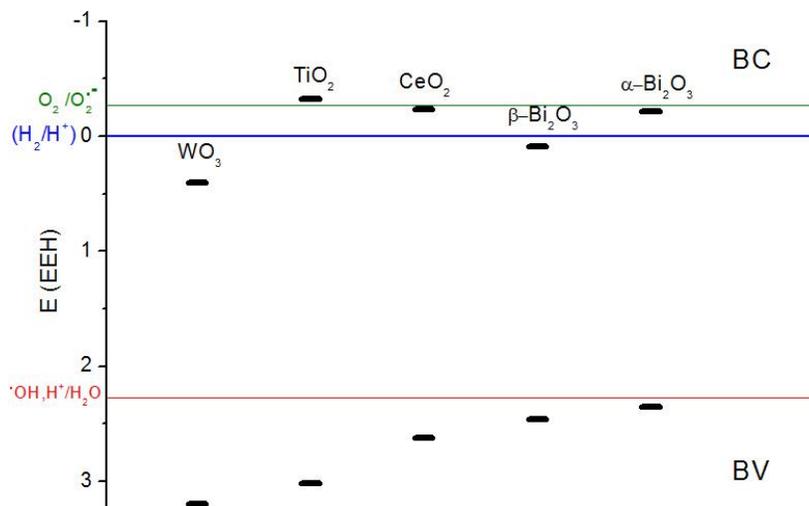


Figura 6.43. Posición de las bandas de valencia y de conducción de los semiconductores sintetizados.

En la Figura 6.43 se observa con claridad como la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  se encuentra en valores más negativos que el potencial del par redox  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ . Esto quiere decir, que los electrones fotogenerados en el  $\text{TiO}_2$  podrán reducir el oxígeno disuelto en la disolución para llevar a cabo la formación del  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Para el resto de los óxidos, esta reacción no se lleva a cabo de forma cuantitativa. Por lo tanto, a pesar de que todos los semiconductores analizados pueden llevar a cabo la formación de los radicales hidroxilo que son muy importantes para la reacción de oxidación, su incapacidad para que el electrón fotoformado reaccione con el oxígeno disuelto, ocasiona que la recombinación del par  $h^+/e^-$  sea mucho más rápida ya que el electrón se encuentra libre en la superficie del semiconductor. Al acelerarse la recombinación de las especies fotogeneradas, se tiene una disminución en la cantidad de radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  formados, lo cual se traduce en una menor eficiencia del catalizador. Este problema podría solucionarse con la presencia del oro en la superficie de los catalizadores, ya que este metal tendría una función como trampa de electrones, sin embargo, la presencia de yoduro en la disolución impide el correcto funcionamiento de dicha trampa de electrones. El único caso donde se presenta una mejora es el  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  ya que, como ya se discutió con anterioridad, el yoduro reacciona con el semiconductor en lugar de con el oro, además de presentar dos fases diferentes que ayudan a retardar la recombinación del par hueco electrón.

La Figura 6.44 muestra las tasas de mineralización de la iopromida utilizando el  $\text{TiO}_2$  como catalizador. En este caso se llevó a cabo la reacción de degradación en ausencia de aire (burbujeándose nitrógeno a la disolución). Al suprimir la reacción de formación del  $\text{O}_2^{\cdot-}$  se observa que el porcentaje de mineralización obtenido es de 4.1%, muy por debajo del 44.7% de mineralización que se obtiene cuando se suministró el aire. Esta baja eficiencia es muy similar a la que se obtiene con el resto de los semiconductores estudiados, lo cual confirma que la reacción del electrón fotoformado con el oxígeno para retardar la recombinación del par hueco/electrón es de vital importancia para poder tener un proceso de oxidación de contaminantes orgánicos eficiente.

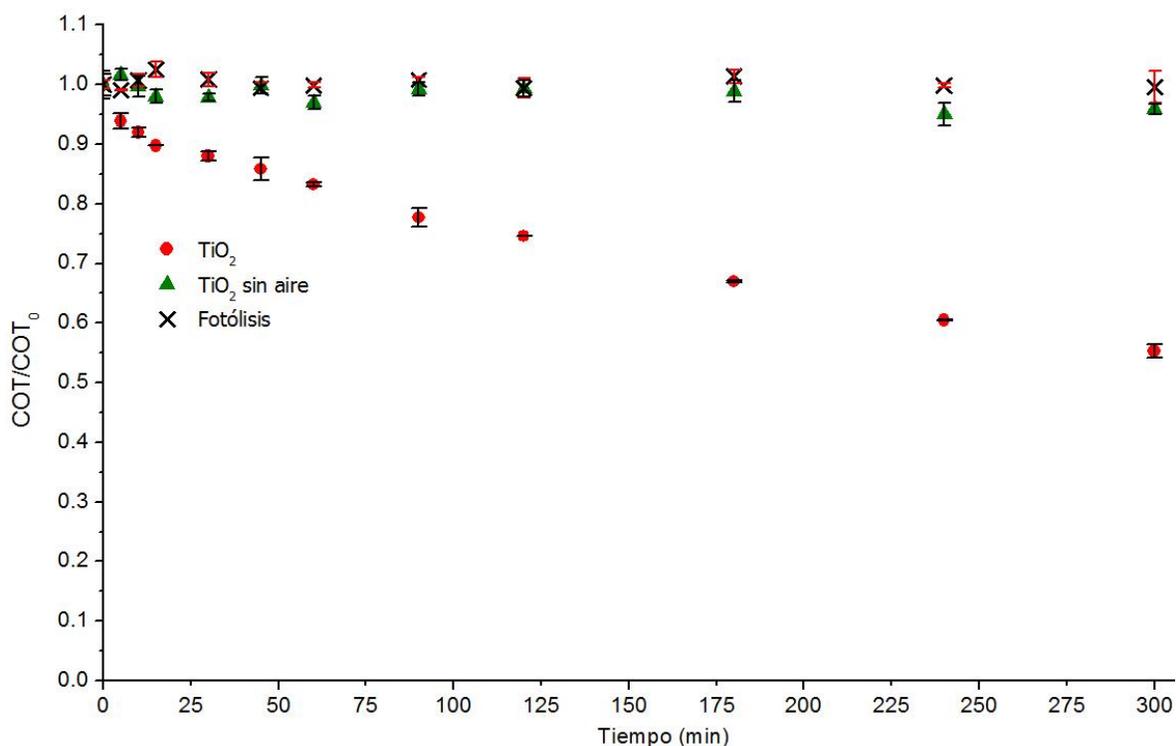


Figura 6.44. Mineralización de iopromida con  $\text{TiO}_2$  en presencia y en ausencia de aire.

Los estudios realizados en el presente trabajo demostraron que el dióxido de titanio fase anatasa es el semiconductor que exhibió los mejores rendimientos en la mineralización de la molécula de iopromida en comparación con el resto de los materiales analizados. Esto muestra la gran eficiencia del material  $\text{TiO}_2$  en el proceso de degradación fotocatalítica. La liberación de yoduro por parte de la

molécula no permite la obtención de mejores rendimientos cuando se modifica el material en superficie con nanocristales de oro.

A pesar de que no fue posible obtener la completa mineralización de la molécula de iopromida, fue posible obtener hasta un 44.7% de mineralización tras 5 horas de reacción de TiO<sub>2</sub> sol-gel fase anatasa, lo cual resulta bastante favorable considerando la gran persistencia que dicho medio de contraste exhibe en el ambiente.

## 7. Conclusiones

En el presente trabajo se llevó a cabo de manera exitosa la síntesis de tres óxidos metálicos  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obteniéndose las fases que, según lo reportado, presentan actividad fotocatalítica en el espectro de luz visible. En todos estos casos los semiconductores presentaron valores de *band gap* con energías de activación que están en la región de la luz visible.

- **Depósito de nanocristales de oro**

El depósito de nanocristales de oro sobre los semiconductores, empleando el método de depósito precipitación con urea (DPU), se lleva a cabo de manera exitosa cuando los soportes presentan un valor de punto isoeléctrico (PIE) mayor a 4, como es el caso de los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Para materiales con bajos valores de PIE, como es el caso del  $\text{WO}_3$ , el método de adsorción catiónica, usando el complejo  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$  es eficiente para el depósito de nanocristales de oro pequeñas y bien dispersas.

- **Eficiencia fotocatalítica**

Contrariamente a lo esperado, el dióxido de titanio fase anatasa es el semiconductor que presenta una mejor eficiencia de degradación del medio de contraste de rayos X iopromida, aun en presencia de radiación mayoritariamente visible.

La baja área específica del  $\text{WO}_3$  y su alta tasa de recombinación del par hueco/electrón resultaron en el pobre desempeño de este material en la degradación de iopromida. Más aún, no se presentó una mejora en la actividad tras el depósito de oro.

En el caso del óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) se obtuvieron bajos rendimientos en la mineralización de iopromida en presencia de luz visible, probablemente debido a la baja cantidad de vacancias de oxígeno en su superficie

La formación de una heterounión  $\alpha$ - $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , junto con el depósito de nanocristales de oro, permite una menor recombinación del par hueco/electrón mejorando su actividad fotocatalítica con respecto al  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

- ***Efecto del oro en el desempeño de los fotocatalizadores***

En el presente trabajo se demostró que, en el caso de la fotocatálisis, es necesario contar con nanocristales de oro con un diámetro promedio superior a los 2 nm con la finalidad de permitir la correcta expresión de la resonancia superficial de plasmón.

La presencia de yoduro en el medio de reacción, el cual fue liberado durante la degradación de la iopromida, resulta en el detrimento del desempeño fotocatalítico de los materiales modificados en superficie con nanocristales de oro, ya que dicha especie promueve la formación de  $AuI_2^-$ . Esto ocasiona que no se observe una mejora en la mineralización de la molécula iopromida con los materiales modificados en superficie con nanocristales de oro. No obstante, este comportamiento no se observó en el caso del  $Au/Bi_2O_3$  debido a su capacidad de asimilar el yoduro en la red cristalina.

## 8. Referencias

- [1] P.H. Gleick, *Water in Crisis a Guide to the World's Fresh Water Resources*, Primera Ed, Oxford University Press, 1993.
- [2] UNICEF, *Prog. Drink. Water, Sanit. Hyg. 2017 Updat. SDG Baselines*. Geneva World Heal. Organ. United Nations Child. Fund (2017).
- [3] J. Schewe, J. Heinke, D. Gerten, I. Haddeland, N.W. Arnell, D.B. Clark, R. Dankers, S. Eisner, B.M. Fekete, F.J. Colón-González, S.N. Gosling, H. Kim, X. Liu, Y. Masaki, F.T. Portmann, Y. Satoh, T. Stacke, Q. Tang, Y. Wada, D. Wisser, T. Albrecht, K. Frieler, F. Piontek, L. Warszawski, P. Kabat, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111 (2014) 3245–3250.
- [4] S. Eslamian, *Urban Water Reuse Handbook*, Primera Ed., CRC Press, Estados Unidos, 2016.
- [5] M.K. Hill, *Understanding Environmental Pollution*, Tercera Ed., Cambridge University Press, Reino Unido, 2010.
- [6] S. Ferrey, *Examples & Explanations for Environmental Law*, Septima Ed, Wolters Kluwer, Nueva York, 2016.
- [7] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, *Desalination* 238 (2009) 229–246.
- [8] S.D. Richardson, T.A. Ternes, *Anal. Chem.* 86 (2014) 2813–2848.
- [9] S.D. Richardson, T.A. Ternes, *Anal. Chem.* 83 (2011) 4616–4648.
- [10] V. Homem, L. Santos, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347.
- [11] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1721–1726.
- [12] D.E. Vidal-Dorsch, S.M. Bay, K. Maruya, S.A. Snyder, R.A. Trenholm, B.J. Vanderford, *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (2012) 2674–2682.
- [13] M. Petrović, S. Gonzalez, D. Barceló, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 685–696.
- [14] K. Sornalingam, A. McDonagh, J.L. Zhou, *Sci. Total Environ.* 550 (2016) 209–224.
- [15] S. Murgolo, V. Yargeau, R. Gerbasi, F. Visentin, N. El Habra, G. Ricco, I. Lacchetti, M. Carere, M.L. Curri, G. Mascolo, *Chem. Eng. J.* (2016) 1–9.

- [16] T.J. Barrett, R.B. Lowell, M.A. Tingley, K.R. Munkittrick, *Environ. Toxicol. Chem.* 29 (2010) 440–452.
- [17] K.E. Murray, S.M. Thomas, A.A. Bodour, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 3462–3471.
- [18] J.L. Martinez, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 2893–902.
- [19] A.K.E. Wiklund, M. Breitholtz, B.E. Bengtsson, M. Adolfsson-Erici, *Chemosphere* 86 (2012) 50–55.
- [20] S.E. Duirk, C. Lindell, C.C. Cornelison, J. Kormos, T.A. Ternes, M. Attene-Ramos, J. Osiol, E.D. Wagner, M.J. Plewa, S.D. Richardson, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6845–6854.
- [21] B. Halling-Sorensen, B. Halling-Sorensen, S.N. Nielsen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft, H.C. Holten Lutzhoft, J. S.E., J. S.E., *Chemosphere* 36 (1998) 357–393.
- [22] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, *Chemosphere* 93 (2013) 1268–1287.
- [23] N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, *Environ. Technol.* 27 (2006) 183–192.
- [24] T. Reemtsma, M. Jekel, *Organic Pollutants in the Water Cycle : Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds*, Primera Ed., Wiley-VCH, 2006.
- [25] A. Putschew, S. Schittko, M. Jekel, *J. Chromatogr. A* 930 (2001) 127–134.
- [26] M.N. Sugihara, D. Moeller, T. Paul, T.J. Strathmann, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 114–122.
- [27] H. Krause, B. Schweiger, J. Schuhmacher, S. Scholl, U. Steinfeld, *Chemosphere* 75 (2009) 163–8.
- [28] B. Ning, N.J. Graham, *J. Environ. Eng.* 134 (2008) 944–953.
- [29] T. Steger-Hartmann, R. Länge, H. Schweinfurth, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 42 (1999) 274–281.
- [30] J.L. Kormos, M. Schulz, T.A. Ternes, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 8723–8732.
- [31] D. Fabbri, P. Calza, D. Dalmaso, P. Chiarelli, V. Santoro, C. Medana, *Sci. Total Environ.* 572 (2016) 340–351.

- [32] C.H. Jeong, C. Postigo, S.D. Richardson, J.E. Simmons, S.Y. Kimura, B.J. Mariñas, D. Barcelo, P. Liang, E.D. Wagner, M.J. Plewa, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 13749–13759.
- [33] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 504–512.
- [34] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 2577–2641.
- [35] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 582–598.
- [36] J.L. Wang, L.J. Xu, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 251–325.
- [37] S. Malato, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, I. Polo, R. Sánchez-Moreno, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 15–23.
- [38] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *AAPPS Bull.* 17 (2007) 12–28.
- [39] A. Matilainen, M. Sillanpää, *Chemosphere* 80 (2010) 351–365.
- [40] Y. Deng, R. Zhao, *Curr. Pollut. Reports* 1 (2015) 167–176.
- [41] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, Primera Ed., IWA, 2004.
- [42] K. Aranami, J.W. Readman, *Chemosphere* 66 (2007) 1052–1056.
- [43] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–17.
- [44] R.A. Larson, E.J. Weber, *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, Primera Ed., Lewis Publishers, 1994.
- [45] C.G. Joseph, G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 583–589.
- [46] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367.
- [47] K. Ikehata, M. Gamal El-Din, *Ozone Sci. Eng.* 27 (2006) 83–114.
- [48] R. Andreatti, C. Vincenzo, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* 53 (1999) 51–59.
- [49] P. Maheshwari, *Electronic Components and Processes*, Primera Ed., New Age International, 2006.
- [50] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*, Primera Ed.,

- Oxford University Press, 2001.
- [51] D.C. Ghosh, N.C. Ghosh, P.K. Haldar, *Engineering Physics*, Primera Ed., University Science Press, 2008.
- [52] J.C. Colmenares, Y.-J. Xu, *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*, Primera Ed., Springer, Nueva York, 2016.
- [53] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, Primera Ed., Springer, 2015.
- [54] J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G.L. Puma, D.D. Dionysiou, *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*, Primera Ed., Royal Society of Chemistry, 2016.
- [55] R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 2421–2440.
- [56] J.C. Durán-Alvarez, E. Avella, R. Zanella, *Mundo Nano* 8 (2015) 17–39.
- [57] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M.A. Rodrigo, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99.
- [58] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev* 95 (1995) 735–758.
- [59] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556.
- [60] S.L. Suib, *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for Remediation and Environmental Concerns*, Primera Ed., Elsevier Ltd, 2013.
- [61] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K.O. Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *Applied Catal. B, Environ.* 125 (2012) 331–349.
- [62] S.N. Frank, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 303–304.
- [63] A. Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13655–13661.
- [64] M. Malinconico, *Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture*, Primera Ed., Springer, 2017.
- [65] P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2009) 148–154.
- [66] Y. Zhai, S. Zhang, H. Pang, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1863–1866.
- [67] J.M. Coronado, A. Javier Maira, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa, J. Soria, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 150 (2002) 213–221.

- [68] A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N.R. De Tacconi, 612 (2008) 112–120.
- [69] V. Photocatalysts, (2008) 7159–7163.
- [70] D. Sánchez-Martínez, A. Martínez-De La Cruz, E. López-Cuéllar, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 691–697.
- [71] M. Qamar, M. a. Gondal, Z.H. Yamani, Catal. Commun. 11 (2010) 768–772.
- [72] P. Mazellier, M. Bolte, 132 (2000) 129–135.
- [73] Y. Wang, C.S. Liu, F.B. Li, C.P. Liu, J.B. Liang, 162 (2009) 716–723.
- [74] R.M. Cornell, U. Schwertmann, John Wiley & Sons., The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses, Primera Ed., Wiley-VCH, 2003.
- [75] E. Guénin, Microwave Engineering of Nanomaterials: From Mesoscale to Nanoscale, Primera Ed., Pan Stanford Publishing, 2016.
- [76] L. Zhang, W. Wang, J. Yang, Z. Chen, W. Zhang, L. Zhou, S. Liu, Appl. Catal. A Gen. 308 (2006) 105–110.
- [77] X. Xiao, R. Hu, C. Liu, C. Xing, C. Qian, X. Zuo, J. Nan, L. Wang, Appl. Catal. B Environ. 140–141 (2013) 433–443.
- [78] A.R. West, Solid State Chemistry and Its Applications, Segunda Ed, Wiley, 1984.
- [79] R. Zanella, Mundo Nano 5 (2012) 69–81.
- [80] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Preparation of Solid Catalysts, Primera Ed, Wiley, 1999.
- [81] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Septima Ed., Wiley, Nueva York, 1996.
- [82] H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. (2013) 1–20.
- [83] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Ind. Eng. Chem. Res. (2013) 3581–3599.
- [84] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, Prog. Polym. Sci. (2013) 1232–1261.
- [85] W. Hou, S.B. Cronin, Adv. Funct. Mater. 23 (2012) 1612–1619.
- [86] X. Zhou, G. Liu, J. Yu, W. Fan, J. Mater. Chem. 22 (2012) 21337.
- [87] P. V. Kamat, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 7729–7744.

- [88] S. Eustis, M.A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 209–217.
- [89] J. Zheng, P.R. Nicovich, R.M. Dickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2007) 409–431.
- [90] P. Priece, H. Adekunle Salami, R.H. Padilla, Z. Zhong, J.A. Lopez-Sanchez, *Chinese J. Catal.* 37 (2016) 1619–1650.
- [91] Y. Tian, T. Tatsuma, *Chem. Commun. (Camb.)* (2004) 1810–1811.
- [92] J.C. Durán-Alvarez, R. Zanella, S. Oros-Ruíz, in: Z. Ma, S. Dai (Eds.), *Heterog. Gold Catal. Catal.*, Primera Ed, Royal Society of Chemistry, 2014, pp. 155–228.
- [93] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V.A. Basiuk, J.M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8559–8565.
- [94] K.P. De Jong, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63 (1991) 19–36.
- [95] G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, *Preparation of Catalysts III : Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, Primera Ed., Elsevier, 1983.
- [96] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
- [97] M. Haruta, *J. Catal.* 144 (1993) 175–192.
- [98] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634–7642.
- [99] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A Gen.* 291 (2005) 62–72.
- [100] G. Veréb, Z. Ambrus, Z. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi, V. Danciu, A. Cheesman, K. Mogyorósi, *Appl. Catal. A Gen.* 417–418 (2012) 26–36.
- [101] D. Tomova, V. Iliev, S. Rakovsky, M. Anachkov, A. Eliyas, G.L. Puma, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 231 (2012) 1–8.
- [102] P.S.S. Kumar, R. Sivakumar, S. Anandan, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, M. Ashokkumar, *Water Res.* 42 (2008) 4878–4884.
- [103] N. Pugazhenthiran, S. Murugesan, P. Sathishkumar, S. Anandan, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 401–409.
- [104] F. Galindo-Hernández, J.A. Wang, R. Gómez, X. Bokhimi, L. Lartundo, A. Mantilla, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 243 (2012) 23–32.
- [105] S. V. Awate, R.K. Sahu, M.D. Kadgaonkar, R. Kumar, N.M. Gupta, *Catal.*

- Today 141 (2009) 144–151.
- [106] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, B. Prado, J. Hazard. Mater. 263P (2013) 28–35.
- [107] V. Iliev, D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky, M. Uzunova-Bujnova, Appl. Catal. A Gen. 313 (2006) 115–121.
- [108] H. Kominami, A. Tanaka, K. Hashimoto, Chem. Commun. (2010) 1287–1289.
- [109] B.P. Block, J.C. Bailar, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 4722–4725.
- [110] A. Sandoval, A. Gómez-Cortés, R. Zanella, G. Díaz, J.M. Saniger, J. Mol. Catal. A Chem. 278 (2007) 200–208.
- [111] K. Bourikas, J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 9441–9451.
- [112] M. Anik, T. Cansizoglu, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 603–608.
- [113] R. López, R. Gómez, J. Sol-Gel Sci. Technol. 61 (2011) 1–7.
- [114] J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Primera Ed, John Wiley & Sons, 2005.
- [115] M. Che, J.C. Védrine, Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity, Primera Ed., Wiley-VCH, 2012.
- [116] A. Primo, A. Corma, H. García, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 886–910.
- [117] U. Balachandran, N.G. Eror, J. Solid State Chem. 42 (1982) 276–282.
- [118] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, J. Raman Spectrosc. 7 (1978) 321–324.
- [119] M.J. Godinho, R.F. Gonçalves, L.P. S Santos, J.A. Varela, E. Longo, E.R. Leite, Mater. Lett. 61 (2007) 1904–1907.
- [120] P. Chen, I. Chen, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1992) 2–8.
- [121] A. Trovarelli, Catal. Rev. 38 (1996) 439–520.
- [122] I. Kosacki, T. Suzuki, H.U. Anderson, P. Colomban, 149 (2002) 99–105.
- [123] L.M. Kutí, S.S. Bhella, V. Thangadurai, Inorg. Chem. 48 (2009) 6804–6811.
- [124] L.J. Curtman, An Introduction to the Analytical Chemistry of the Rarer Elements, Primera Ed, Press of Braunworth & Co., Brooklyn, N.Y., 1922.
- [125] M.L. Freedman, S. Leber, J. Less-Common Met. 7 (1964) 427–432.
- [126] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, Ceram. Int. 33 (2007) 931–936.

- [127] J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2207–2210.
- [128] W. Di, M.G. Willinger, R.A.S. Ferreira, X. Ren, S. Lu, N. Pinna, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 18815–18820.
- [129] C. Deng, S. Zhang, B.L. Fu, S.Y. Yang, L. Ma, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 14–17.
- [130] Y. Huo, Y. Jin, Y. Zhang, *J. Mol. Catal. A Chem.* 331 (2010) 15–20.
- [131] X. Fang, L. Wu, in: *Handb. Innov. Nanomater. From Synth. to Appl.*, Primera Ed, Pan Stanford Publishing, 2012, p. 467.
- [132] J.J. Cruywagen, L. Krüger, E.A. Rohwer, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1991) 1727–1731.
- [133] Z. Lu, S.M. Kanan, C.P. Tripp, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 983–989.
- [134] Y. Lu, Y. Zhao, J. Zhao, Y. Song, Z. Huang, F. Gao, N. Li, Y. Li, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 1031–1042.
- [135] X. Chen, J. Dai, G. Shi, L. Li, G. Wang, H. Yang, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 872–877.
- [136] P.Y. Ayekoe, D. Robert, D.L. Goné, *Environ. Chem. Lett.* 13 (2015) 327–332.
- [137] D. Das, in: *Biochemistry*, Primera Ed, Academic Publishers, Calcutta, 1978, p. 9.
- [138] T. Matsumoto, M. Sadakiyo, M.L. Ooi, S. Kitano, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kato, T. Takeguchi, M. Yamauchi, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5620.
- [139] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Solid State Chem.* 97 (1992) 319–331.
- [140] G.A. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 177–198.
- [141] M. Bowker, D. James, P. Stone, R. Bennett, N. Perkins, L. Millard, J. Greaves, A. Dickinson, *J. Catal.* 217 (2003) 427–433.
- [142] M. Bowker, L. Millard, J. Greaves, D. James, J. Soares, *Gold Bull.* 37 (2004) 170–173.
- [143] V. Jovic, W.T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M.G. Blackford, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, *J. Catal.* 305 (2013) 307–317.
- [144] X. Zhang, Y.L. Chen, R.-S. Liu, D.P. Tsai, *Reports Prog. Phys.* 76 (2013) 46401.

- [145] B.B. Chen, X.B. Zhu, Y. Di Wang, L.M. Yu, J.Q. Lu, C. Shi, *Catal. Today* 281 (2017) 512–519.
- [146] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, R. López, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, J. *Hazard. Mater.* 263 (2013) 2–10.
- [147] R. Verma, S.K. Samdarshi, S. Bojja, S. Paul, B. Choudhury, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 141 (2015) 414–422.
- [148] A. Martínez-de la Cruz, D.S. Martínez, E.L. Cuéllar, *Solid State Sci.* 12 (2010) 88–94.
- [149] A. Zielińska-Jurek, E. Kowalska, J.W. Sobczak, W. Lisowski, B. Ohtani, A. Zaleska, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 504–514.
- [150] K. Mehrotra, G.S. Yablonsky, A.K. Ray, *Society* 42 (2003) 2273–2281.
- [151] X. Van Doorslaer, P.M. Heynderickx, K. Demeestere, K. Debevere, H. Van Langenhove, J. Dewulf, *Appl. Catal. B Environ.* 111–112 (2012) 150–156.
- [152] R.A. Palominos, M.A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla, *Catal. Today* 144 (2009) 100–105.
- [153] Y. Chen, S. Yang, K. Wang, L. Lou, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 172 (2005) 47–54.
- [154] Y. Li, J. Wang, H. Yao, L. Dang, Z. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.* 334 (2011) 116–122.
- [155] E.M. Rodríguez, G. Márquez, M. Tena, P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, *Appl. Catal. B Environ.* 178 (2014) 44–53.
- [156] R. Palominos, J. Freer, M.A. Mondaca, H.D. Mansilla, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 193 (2008) 139–145.
- [157] S. Pérez, P. Eichhorn, V. Ceballos, D. Barceló, *J. Mass Spectrom.* 44 (2009) 1308–1317.
- [158] F.H. Ribeiro, R. a. Dalla Betta, G.J. Guskey, M. Boudart, *Chem. Mater.* 3 (1991) 805–812.
- [159] D.P. Depuccio, P. Botella, B. O'Rourke, C.C. Landry, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 1987–1996.
- [160] C. Wang, F. Jiang, R. Zhou, Y. Du, P. Yang, C. Wang, J. Xu, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1099–1104.

- [161] É. Karácsonyi, L. Baia, a. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L.C. Pop, G. Kovács, V. Coşoveanu, a. Vulpoi, S. Simon, Z. Pap, *Catal. Today* 208 (2013) 19–27.
- [162] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Primera Ed., Perkin-Elmer, Estados Unidos, 1979.
- [163] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S.E. Collins, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, *Catal. Commun.* 47 (2014) 1–6.
- [164] A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 586–589.
- [165] B. Choudhury, P. Chetri, A. Choudhury, *RSC Adv.* 4 (2014) 4663.
- [166] H. Kominami, A. Tanaka, K. Hashimoto, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1287–1289.
- [167] J. El Fallah, S. Boujana, H. Dexpert, A. Kiennemann, J. Majerus, O. Touret, F. Villain, F. Le Normand, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5522–5533.
- [168] S. Carretin, P. Concepción, A. Corma, J.M. López Nieto, V.F. Puentes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 2538–2540.
- [169] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 264–267.
- [170] I. Cuauhtémoc, G. Del Angel, G. Torres, J. Navarrete, C. Angeles-chavez, *J. Ceram. Process. Res.* 10 (2009) 512–520.
- [171] J.M. López, A.L. Gilbank, T. García, B. Solsona, S. Agouram, L. Torrente-Murciano, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 403–412.
- [172] Y. Lv, Y. Liu, Y. Zhu, Y. Zhu, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 1174–1182.
- [173] M. Manzoli, F. Boccuzzi, A. Chiorino, F. Vindigni, W. Deng, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 245 (2007) 308–315.
- [174] A. Abad, P. Concepción, A. Corma, H. García, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 4066–4069.
- [175] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2096–2126.
- [176] D.C. Hurum, a G. Agrios, K. a Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545–4549.

- [177] V. Puddu, H. Choi, D.D. Dionysiou, G.L. Puma, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 211–218.
- [178] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 172–177.
- [179] A.S. Sharma, H. Kaur, D. Shah, *RSC Adv.* 6 (2016) 28688–28727.
- [180] V. Matolín, M. Cabala, I. Matolínová, M. Škoda, J. Libra, M. Václavů, K.C. Prince, T. Skála, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 115301.
- [181] M.P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, A.M. Venezia, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 215–218.
- [182] E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2344–2355.
- [183] G. Weick, G.L. Ingold, R.A. Jalabert, D. Weinmann, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 74 (2006) 1–14.
- [184] T. Clusters, C.M. Aikens, S. Li, G.C. Schatz, *Society* (2008) 11272–11279.
- [185] I. Díez, R.H. a Ras, *Nanoscale* 3 (2011) 1963.
- [186] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583.
- [187] H. Zhang, G. Chen, D.W. Bahnemann, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5089–5121.
- [188] T.N. Angelidis, K.A. Kydros, K.A. Matis, *Hydrometallurgy* 34 (1993) 49–64.
- [189] P.H. Qi, J.B. Hiskey, *Hydrometallurgy* 27 (1991) 47–62.
- [190] A. Davis, T. Tran, D.R. Young, *Hydrometallurgy* 32 (1993) 143–159.
- [191] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, W. Zhou, S. Jiao, H. Zhu, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 504–511.
- [192] G. Kovács, L. Baia, a. Vulpoi, T. Radu, É. Karácsonyi, a. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, S. Simon, Z. Pap, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 508–517.
- [193] L. Liu, W. Liu, X. Zhao, D. Chen, R. Cai, W. Yang, S. Komarneni, D. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 16082–16090.
- [194] Z. Zhao, F. Liu, L. Zhao, S. Yan, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 55–59.
- [195] Y. Huang, H. Li, M. Balogun, W. Liu, Y. Tong, X. Lu, H. Ji, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 22920–22927.
- [196] W. Qiu, G.J. Dudder, X. Zhao, S.S. Perry, J.C. Nino, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 1910–1917.

- [197] H. Kodama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 65 (1992) 3011–3014.
- [198] J.V. Lopata, P. Taylor, Can. J. Chem. 66 (1988) 2664–2670.
- [199] Q. Xiang, J. Yu, P.K. Wong, J. Colloid Interface Sci. 357 (2011) 163–167.
- [200] B.D. Fahlman, Materials Chemistry, Segunda Ed, Springer, 2011.
- [201] L. Alexander, H.P. Klug, J. Appl. Phys. 21 (1950) 137.
- [202] M. Kosmulski, Chemical Properties of Material Surfaces, Primera Ed., Marcel Dekker, 2001.
- [203] K.D. Sattler, Nanoparticles and Quantum Dots Handbook of Nanophysics (Volume 3), Primera Ed, CRC Press, Estados Unidos, 2011.
- [204] M. Kosmulski, Surface Charging and Points of Zero Charge, Primera Ed., CRC Press, 2009.
- [205] P. Somasundaran, Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Volumen 3, Segunda Ed., Taylor & Francis, 2006.
- [206] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science, Segunda Ed., Springer US, 1996.
- [207] P. Atkins, J. De Paula, Atkins' Physical Chemistry, Octava Ed, Oxford University Press, 2006.
- [208] T.L. Hill, Adv. Catal. 4 (1952) 211–258.
- [209] I.N. Levine, Fisicoquímica, Quinta Ed, McGraw-Hill, 2003.
- [210] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, S. Cervantes González, M.B. Anzures, Principios de Análisis Instrumental, Sexta Ed., Cengage Learning, 2008.
- [211] B.M. Weckhuysen, In-Situ Spectroscopy of Catalysts, Primera Ed., American Scientific Publishers, 2004.
- [212] U.I. Gaya, Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Primera Ed., Springer , Dordrecht, 2014.
- [213] S. Eliezer, Y. Eliezer, The Fourth State of Matter : An Introduction to Plasma Science, Segunda Ed., Institute of Physics, 2001.
- [214] J.R. Dean, Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, Primera Ed., Wiley, 2005.
- [215] S.M. Nelms, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook, Primera Ed., Blackwell Pub., 2005.

[216] M.P. Seah, *Vacuum* 34 (1984) 463–478.

## Anexo I

### Cálculos para la preparación de 2 g de catalizador con oro (0.5% en peso) mediante el método de DPU

Reactivos:

- $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 
  - 99.9% de pureza
  - 393.76 g/mol
- Urea
  - 98% pureza
  - 60.06 g/mol

$$0.005 = \frac{Au}{Au + Cat}$$

$$0.005Au + 0.005Cat = Au$$

$$0.005Cat = 0.995Au$$

Para 2 g de soporte:

$$0.01g = 0.995Au$$

$$Au = \frac{0.01g}{0.995} = 0.01005g$$

$$0.01005g_{Au} \left| \frac{1mol_{Au}}{197.76g_{Au}} \right| \left| \frac{1mol_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{1mol_{Au}} \right| \left| \frac{393.76g_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{1mol_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}} \right|$$

$$= 0.02g \text{ de } HAuCl_4 \cdot 3H_2O = 5.08 \times 10^{-5} \text{ mol de } HAuCl_4$$

Para una concentración de  $4.2 \times 10^{-3} M$ :

$$4.2 \times 10^{-3} M = \frac{5.08 \times 10^{-5} \text{ mol de } HAuCl_4}{V}$$

$$V = \frac{5.08 \times 10^{-5} \text{ mol de } HAuCl_4}{4.2 \times 10^{-3} M} = 0.012 L = 12 mL$$

La relación entre Au y urea es de 1:100 por lo tanto, si tengo  $5.08 \times 10^{-5}$  mol de Au necesito  $5.08 \times 10^{-3}$  mol de urea:

$$5.08 \times 10^{-3} \text{ mol}_{urea} \left| \frac{60.06 \text{ g}_{urea}}{1 \text{ mol}_{urea}} \right| \left| \frac{100 \text{ g}_{pesado}}{98 \text{ g}_{urea}} \right| = 0.311 \text{ g de urea (98\% de pureza)}$$

*Tabla 8.1. Resumen de las cantidades de cada reactivo usado para el depósito de oro (0.5% en peso) sobre 2g de semiconductor por el método de DPU*

<b>Reactivo</b>	<b>Cantidad</b>
HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.02 g
Agua	12 mL
Urea	0.311 g

## Anexo II

### Cálculos para la preparación de 2 g de catalizador con oro (0.5% en peso) mediante el método de adsorción catiónica

Reactivos:

- $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ 
  - 423.39 g/mol

$$0.005 = \frac{\text{Au}}{\text{Au} + \text{Cat}}$$

$$0.005\text{Au} + 0.005\text{Cat} = \text{Au}$$

$$0.005\text{Cat} = 0.995\text{Au}$$

Para 2 g de soporte:

$$0.01\text{g} = 0.995\text{Au}$$

$$\text{Au} = \frac{0.01\text{g}}{0.995} = 0.01005\text{g}$$

$$0.01005\text{g}_{\text{Au}} \left| \frac{1\text{mol}_{\text{Au}}}{197.76\text{g}_{\text{Au}}} \right| \left| \frac{1\text{mol}_{[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3}}{1\text{mol}_{\text{Au}}} \right| \left| \frac{423.39\text{g}_{[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3}}{1\text{mol}_{[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3}} \right|$$

$$= 0.0215\text{g de } [\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$$

### Anexo III

Posibles complejos de oro formados durante la síntesis de  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ .

- $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$

Masa molecular= 423.74 g/mol

$$\% \text{ de Au en muestra} = \frac{196.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de Au}}{423.74 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de } [\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3} \times 100 = \mathbf{46.48\%}$$

- $[\text{Au}(\text{en})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Masa molecular= 423.74 g/mol

$$\% \text{ de Au en muestra} = \frac{196.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de Au}}{363.52 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de } [\text{Au}(\text{en})\text{Cl}_2]\text{Cl}} \times 100 = \mathbf{54.18\%}$$

## Anexo IV

### Técnicas de Caracterización

#### *Difracción de Rayos X*

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) es la técnica de caracterización más empleada e indispensable en la ciencia de materiales. Esta técnica permite generar patrones de difracción los cuales son únicos y característicos de una estructura cristalina particular, por lo que permite la identificación de materiales sólidos [78]. Sin embargo, su utilidad no se limita únicamente a la identificación de estructuras, ya que también permite obtener información sobre el tamaño de cristalita, parámetros de red de la celda unitaria, entre otros.

En un material cristalino, las distancias que existen entre los diferentes planos cristalográficos del sólido son del orden de magnitud de la longitud de onda de los Rayos X (aproximadamente de 1 Å). Por lo tanto, cuando dicho material se pone en contacto con esta radiación electromagnética, es posible que pueda llegar a haber interferencias entre los rayos X que han sido difractados por los diferentes planos del cristal. De aquí se deriva la Ley de Bragg (Ecuación 9.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ecuación 9.1})$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano de difracción.

Para esto se considera que dos planos cristalinos están separados por una distancia  $d$ . Al hacer incidir los rayos X con una longitud de onda  $\lambda$  sobre el material deseado, estos serán difractados por los diferentes planos del cristal. El ángulo con el que estos rayos son difractados puede ser igual o diferente al ángulo del haz incidente es decir  $\theta$ . Para que los haces difractados lleguen al detector es necesario tener interferencia constructiva entre las diferentes ondas (Figura 9.1). Esto quiere decir que todas sus crestas y valles deben estar en las mismas posiciones. En este caso se está cumpliendo con la Ley de Bragg [78,200]. En el caso de tener interferencia destructiva (Figura 9.1), la amplitud de la onda será reducida,

cancelándose una a la otra. En este caso no se cumple con la Ley de Bragg y no se presentará señal para el detector.

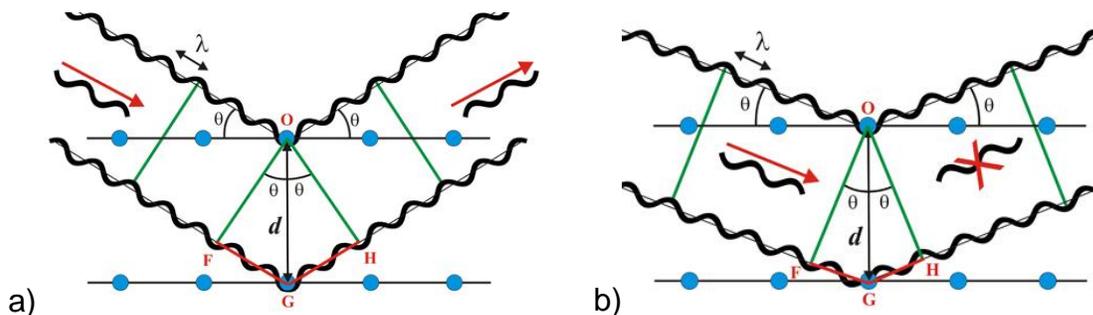


Figura 9.1 Difracción de rayos X. a) Interferencia constructiva. b) Interferencia destructiva.

La difracción de rayos X por el método de polvos consiste en usar para el análisis una muestra sólida finamente molida. Los diferentes cristales que componen el polvo estarán orientados de forma desordenada, permitiendo que todos los planos cristalinos estén expuestos [87]. A esta muestra se le hace incidir los rayos X variando el ángulo de incidencia con el fin de encontrar todos los ángulos en los cuales ocurre la difracción. Posteriormente, los rayos difractados pasan a un detector electrónico el cual también puede rotar.

En 1918 Paul Scherrer publicó un artículo en el mostraba el efecto que tenía el tamaño de cristalita de un material en su patrón de difracción [201]. En él explica la existencia de una relación inversa entre el ancho de los picos de un difractograma y el tamaño de cristalita. La ecuación de Scherrer (Ecuación 9.2) permite observar claramente la relación entre estos dos parámetros.

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 9.2})$$

Donde:

$k$  es un factor adimensional de la forma del cristal cuyo valor se toma regularmente como 1

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada.

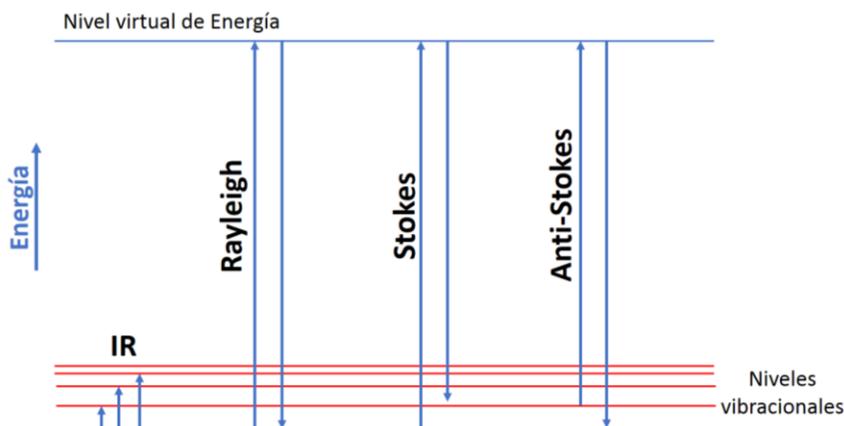
$\tau$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

### ***Espectroscopía Raman***

Cuando una molécula es irradiada con radiación electromagnética, los fotones pueden ser absorbidos por el material o dispersados. En el caso de la dispersión, se pueden presentar dos casos. La primera de ellas corresponde a una dispersión elástica de los fotones, es decir que el fotón dispersado tiene la misma energía que el fotón incidente. La mayor parte de los fotones dispersados presentan este tipo de dispersión, la cual recibe el nombre de dispersión Rayleigh. En el segundo caso, la cual ocurre para uno de cada  $10^7$  fotones, se tiene que la energía del fotón dispersado es diferente de la inicial, es decir que se tiene una dispersión inelástica. En este caso, recibe el nombre de efecto Raman [87].

Durante el proceso de dispersión, el fotón incidente puede excitar un electrón de la molécula y llevarlo a lo que se denomina un *estado virtual*. Cuando el electrón regresa a los niveles de menor energía, este puede regresar al mismo estado vibracional del cual fue emitido teniéndose dispersión Rayleigh. Sin embargo, también es posible que el electrón regrese a un nivel diferente al inicial, teniéndose un efecto Raman. Si el estado final del electrón es superior al estado inicial, se dice que se tienen señales Stokes, mientras que, si el estado final del electrón es inferior al estado inicial, se presentarían señales anti-Stokes (Figura 9.2) [87].

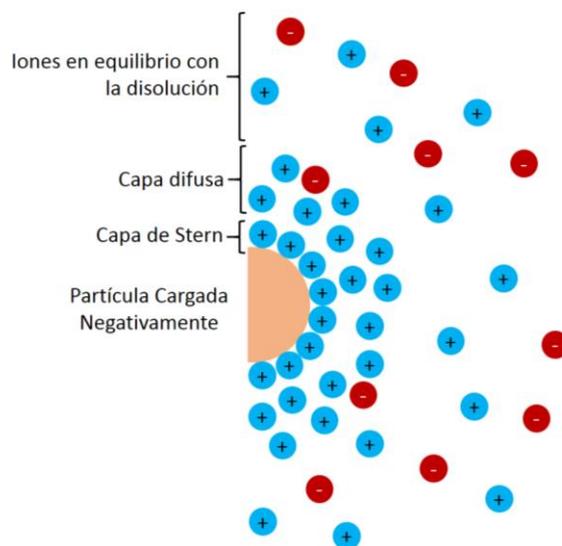


*Figura 9.2. Diagrama de niveles de Energía para la dispersión Rayleigh y Raman (Stokes y Anti-Stokes).*

### ***Potencial Zeta***

Cuando se tratan sistemas en los que se tienen presente las interfaces sólido-líquido, el factor de la carga superficial del material cobra gran importancia.

Cuando una partícula cargada se encuentra suspendida en un líquido, los iones de carga opuesta presentes serán atraídos a la superficie de dicha partícula. Por ejemplo, una muestra cargada negativamente atraerá los cationes presentes en la disolución, mientras que una muestra cargada positivamente atraerá los aniones. Los iones más cercanos a la superficie serán atraídos con más fuerza. Esta capa es relativamente rígida y recibe el nombre de capa de Stern. Por el otro lado, los iones más lejanos a la cristal sentirán una atracción menor, formando lo que se conoce como una capa difusa [202]. Los iones en esta capa difusa sienten tanto la atracción de la partícula cargada como las repulsiones debidas a los iones que forman la capa de Stern. Debido a formación de la capa de Stern y de la capa difusa, este modelo recibe el nombre de modelo de la doble capa (Figura 9.3). El espesor de esta doble capa dependerá del tipo de iones en la disolución y de su concentración.



*Figura 9.3. Doble capa eléctrica para una partícula cargada negativamente.*

Dentro de la capa difusa existe una frontera dentro de la cual los iones y la partícula forman una entidad estable, la cual se desplazará junto con la partícula en el seno de la disolución. Los iones fuera de esta frontera no se desplazarán con la partícula. A esta frontera se le conoce como capa o plano de deslizamiento (slipping plane) también llamado plano de corte [203].

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico. Este potencial tiene un valor máximo en la superficie y disminuye

gradualmente con la distancia. El potencial que existe en la capa de deslizamiento es conocido como el potencial zeta (potencial  $\zeta$ ) [204].

### **Punto Isoeléctrico (PIE)**

Uno de los factores más importantes que afecta al potencial zeta es el pH de la disolución. Si a una disolución que contiene un material en suspensión se le agrega un compuesto alcalino, los cristales tenderán a adquirir cargas negativas, mientras que, si se añade un ácido, las cargas negativas serán neutralizadas y posteriormente, si se continúa con la adición del ácido, la carga será positiva (Figura 9.4) [202,204,205]. El pH al cual el potencial zeta se vuelve cero se le llama punto isoeléctrico (PIE) y es el punto en el que la suspensión es más inestable (Figura 9.5).

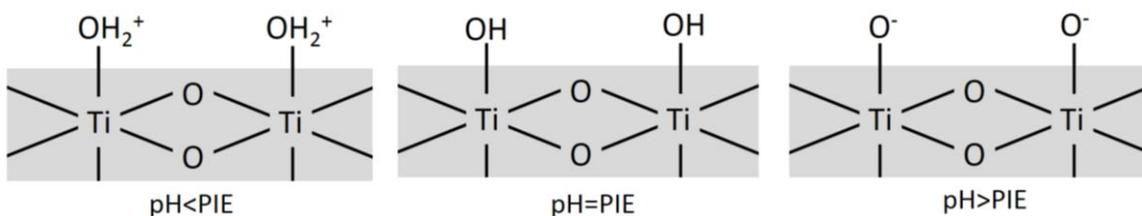


Figura 9.4. Ejemplo de variación de la carga superficial de un material con cambios en el pH.

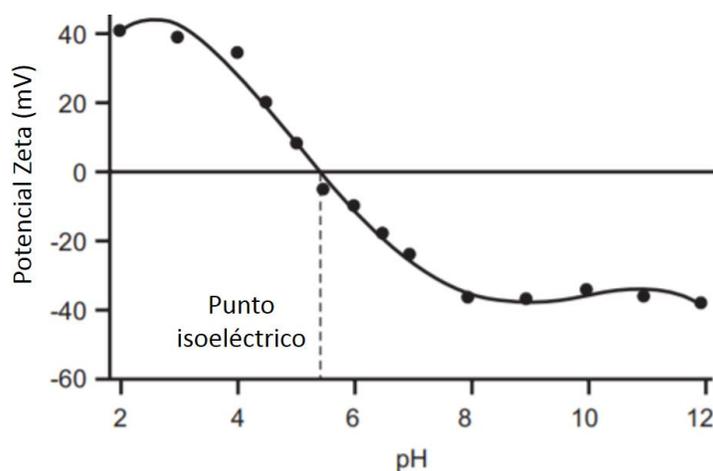


Figura 9.5. Gráfico típico de potencial zeta contra pH para la obtención del valor de punto isoeléctrico.

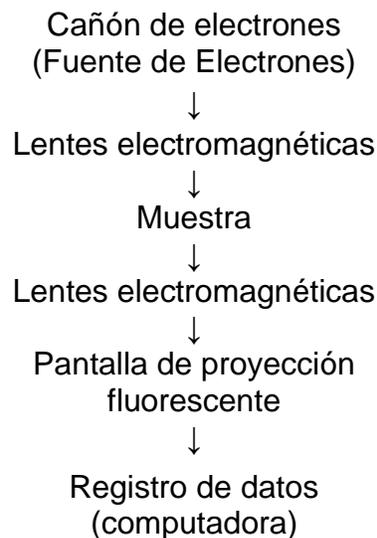
### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La resolución de un microscopio óptico, es decir la distancia mínima entre dos puntos que permite todavía distinguirlos como dos formas separadas, está limitada por la longitud de onda de la luz visible (0.0002 mm). Esta limitación dio lugar al

desarrollo de otro tipo de microscopía la cual se basa en el uso de electrones para “iluminar” un objeto. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, estos son utilizados para la formación de imágenes de estructuras mucho más pequeñas (usualmente entre 2 y 50 nm).

La microscopía electrónica puede dividirse principalmente en tipos: la microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El microscopio electrónico de transmisión consta principalmente de una columna a alto vacío, en la que se encuentra la fuente o cañón de electrones, las lentes electromagnéticas, la muestra y pantallas de proyección (Figura 9.6).



*Figura 9.6. Composición general de un Microscopio electrónico de transmisión (TEM).*

En el modo STEM (Scanning TEM) el haz de electrones se enfoca sobre la muestra haciendo un barrido sobre la misma, igual que se hace en el microscopio de barrido (SEM). [206].

### **Contraste Z**

El modo de operación STEM con detector anular de alto ángulo (high angle annular dark field) o por sus siglas en inglés STEM-HAADF o también conocido como imagen en contraste Z permite la formación de imágenes en donde el contraste se debe principalmente a variaciones en el número atómico (Z) de los componentes de la muestra. En una imagen STEM-HAADF los átomos más

pesados aparecerán más brillantes ya que ellos generan que más electrones sean difractados en ángulos altos, mientras que las áreas más oscuras corresponden a zonas compuestas por átomos más ligeros [206].

### ***Catodoluminiscencia***

La catodoluminiscencia corresponde a la emisión de luz visible en una muestra tras haber sido bombardeada con electrones de alta energía. Los electrones bombardeados generan diversas transiciones electrónicas, las cuales, tras regresar a su estado basal, generan la emisión de luz o fotones, los cuales son registrados por un detector. En el caso de un semiconductor, el proceso de excitación genera el paso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando atrás un hueco. Cuando el electrón y el hueco se recombinan, lo hacen generando la emisión de un fotón. La energía de los fotones emitidos y la probabilidad con la que se lleva a cabo esta emisión depende en gran medida del tipo de material analizado, de su pureza y de la cantidad de defectos que contiene [78].

### ***Adsorción***

La adsorción puede definirse como el proceso por el cual una molécula, ion o átomo, la cual recibe el nombre de adsorbato, queda retenida o adherida en determinados sitios de la superficie de un material, el cual es nombrado adsorbente o sustrato [207].

### ***Isotermas de Adsorción***

El grado de recubrimiento superficial de un material se suele expresar como una fracción  $\theta$  (fracción de recubrimiento) (Ecuación 9.3).

$$\theta = \frac{\text{número de sitios de adsorción ocupados}}{\text{número de sitios de adsorción disponibles}} \quad (\text{Ecuación 9.3})$$

Este factor de recubrimiento es comúnmente expresado en términos de volúmenes, donde  $V$  corresponde al volumen de un gas que ha sido adsorbido en el sustrato y  $V_{\infty}$  corresponde al volumen de adsorbato necesario para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa (Ecuación 9.4).

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad (\text{Ecuación 9.4})$$

Cuando se realiza el estudio de la adsorción de un gas sobre un sustrato sólido, se observa que la fracción de recubrimiento, depende de la presión del gas ya que el gas libre y el gas adsorbido se encuentran en un equilibrio dinámico. A la variación de la fracción de recubrimiento ( $\theta$ ) con respecto a la presión del gas, a una temperatura determinada, se denomina isoterma de adsorción. Se ha observado que existen 5 principales tipos de isotermas (Figura 9.7) dependiendo de las características de la superficie del material analizado.

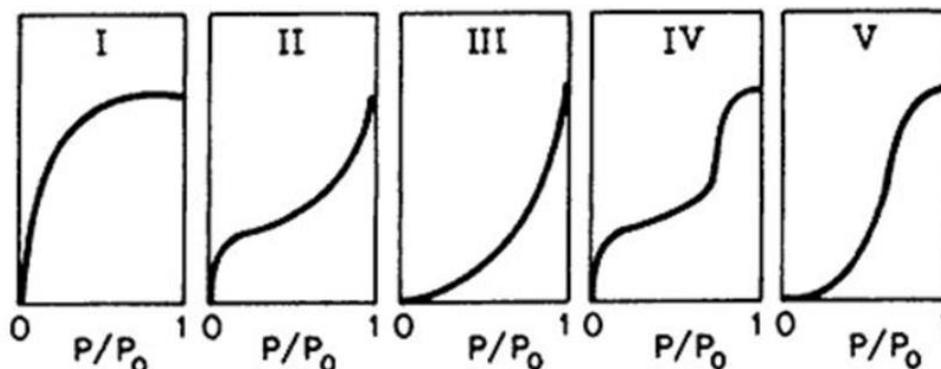


Figura 9.7. Tipos de isotermas de adsorción.

Una isoterma de tipo I, también llamada isoterma de Langmuir, es aquella en la cual, en el límite de adsorción, la superficie está cubierta por una monocapa de adsorbato, después de lo cual, ya no es posible adsorber más compuesto. Una isoterma de tipo II es aquella en la cual, después de haberse formado una monocapa de gas, un aumento en la presión dará lugar a la formación de una segunda capa de moléculas adsorbidas y posteriormente una tercera y cuarta hasta producirse una adsorción de multicapas (Figura 9.8).

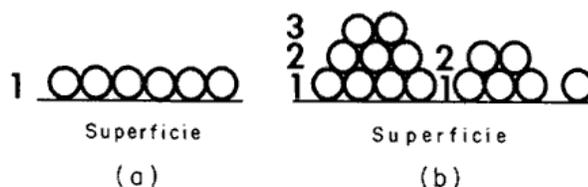


Figura 9.8. (a) Adsorción en monocapa. (b) Adsorción en multicapa.

### **Isoterma de Brunauer–Emmett–Teller (BET)**

Brunauer, Emmett y Teller fueron los primeros en proponer una teoría para la adsorción en multicapas, este modelo recibe el nombre de teoría de BET. En este modelo no existe límite en el número de capas adsorbidas que pueden formarse

sobre el sustrato. De igual forma, se asume que las moléculas adsorbidas en la primera capa no pueden moverse en la superficie del material. En este modelo, cada molécula adsorbida representa un sitio en el cual puede adsorberse una segunda o tercera molécula y no se considera que no existen interacciones entre las moléculas de una misma capa. Finalmente se asume que las moléculas en capas superiores a la segunda capa presentaran interacciones similares a las de un líquido, mientras que las moléculas de la primera capa presentaran una interacción directa con la superficie del sustrato. Todas estas suposiciones hacen que la isoterma de BET solo pueda ser utilizada a bajas presiones relativa, entre 0.05 y 0.3 [207–209].

La isoterma de BET queda descrita por la (Ecuación 9.5), donde  $v$  es el volumen de adsorción a una presión  $p$ ,  $v_m$  es el volumen de monocapa y proporciona información sobre el área específica del material,  $p^*$  es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento (si  $p \geq p^*$ , el gas se condensa) y  $c$  es una constante.

$$\frac{p}{v(p^* - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p^*} \quad (\text{Ecuación 9.5})$$

### **Espectroscopía UV-vis**

La espectroscopía UV-visible consiste en hacer incidir sobre la muestra una radiación electromagnética con longitudes de onda entre 200 y 800 nm (entre 1 y 25 eV), lo cual corresponde a las regiones de infrarrojo cercano, visible y ultravioleta. Esta radiación permite que se lleven a cabo transiciones entre los electrones de las capas más externas de átomos o moléculas, transiciones d-d o metal ligante para complejos de coordinación y transiciones  $\pi^* \leftarrow n$  o  $\pi^* \leftarrow \pi$  para moléculas orgánicas e inorgánicas [78,210]. En el caso de sólidos semiconductores, permite el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

En un espectro UV-vis, es posible observar que por encima de un cierto valor de energía se tiene lo que se denomina borde de absorción, después del cual se observa una fuerte absorción por parte de la muestra. Este borde de absorción está relacionado con la energía del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) o *band gap* del semiconductor. La técnica de espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) es una variante de la técnica de espectroscopía UV-vis

tradicional. Esta técnica se basa en la reflexión de la luz en la superficie de un polícrystal. En este caso, la luz incidente sobre la muestra puede ser reflejada de forma especular, es decir sin presentar absorción ni ser desviada o puede presentar reflectancia difusa en cuyo caso se presentará una desviación de la luz en varios ángulos (Figura 9.8) [211].

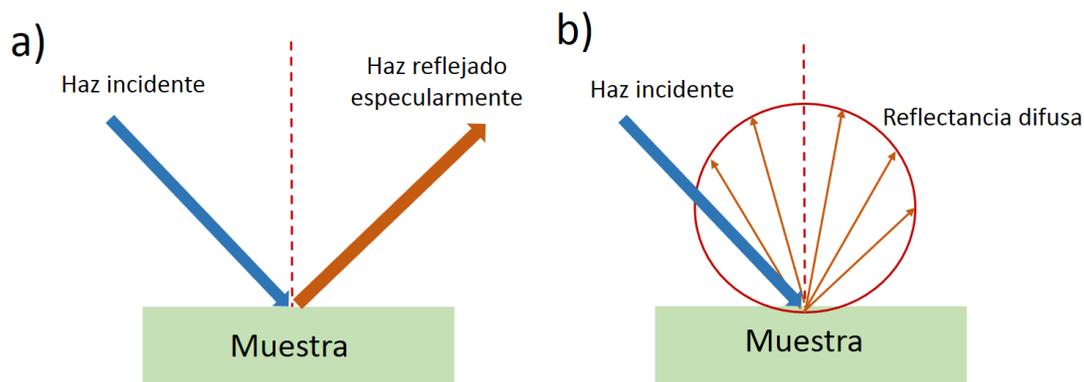


Figura 9.9. a) Reflectancia especular; b) Reflectancia difusa.

La técnica de reflectancia difusa suele ser preferida para muestras sólidas (policristales) o películas muy rugosas ya que presentarían una mayor dispersión de la luz al ser muestras que presentan poca homogeneidad en comparación con una muestra líquida, en cuyo caso se preferirá la medición de absorbancia o transmitancia.

El modelo más utilizado para describir teóricamente la reflectancia difusa es el de Kubelka-Munk. La (Ecuación 9.6 recibe el nombre de función de Kubelka-Munk.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (\text{Ecuación 9.6})$$

Donde  $R_{\infty}$  o también llamada  $R$  es la reflectancia de la muestra,  $K$  es su absorbencia aparente y  $S$  es su coeficiente de difusión [212].

### **Cálculo de Band Gap**

La banda prohibida (en inglés band gap) se define según la teoría de bandas como la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Las transiciones a través de la banda prohibida pueden clasificarse como directas o indirectas. Si el punto más bajo de la banda de conducción coincide con el punto más alto de la banda de valencia se dice que se tiene una transición directa. Sin embargo, si el punto más bajo de la banda

de conducción está localizado lejos del punto más alto de la banda de valencia se dice que se tiene una transición indirecta y ésta conlleva la formación de un fonón (vibración en la red cristalina) (Figura 9.10) [81,115].

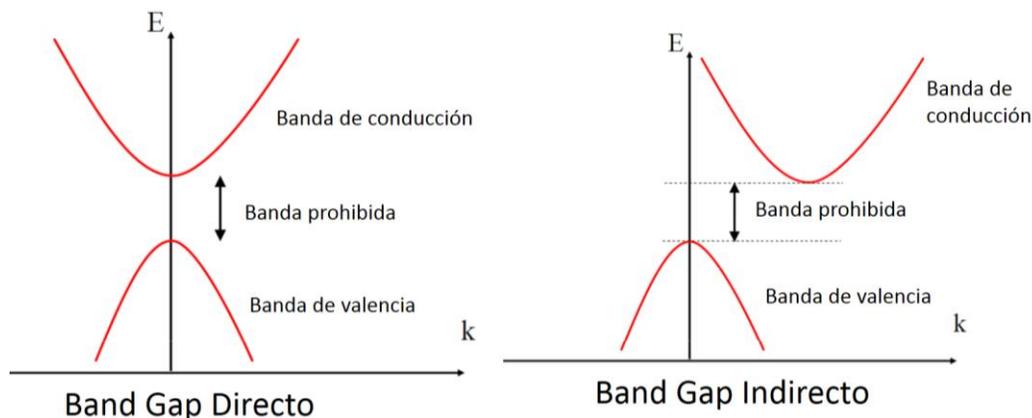


Figura 9.10. Diferencia entre una transición directa e indirecta.

Existen un gran número de métodos que permiten el cálculo de la energía de banda prohibida. Muchos de estos son métodos ópticos en los que se grafica ya sea la absorbancia o la ecuación de Kubelka-Munk contra la energía o longitud de onda. Posteriormente el  $E_g$  se calcula con la intersección en el eje de las abscisas al extrapolar la sección más lineal del gráfico [115].

Es posible usar un modelo más elaborado, en el cual es posible distinguir entre transición directas e indirectas. Para esto se utiliza la (Ecuación 9.7) donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  es una constante,  $h\nu$  es la energía de los fotones,  $n$  es la transición entre bandas. Para una transición directa  $n=1/2$ , mientras que, si se trata de una transición indirecta,  $n$  es igual a 2 [114].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Ecuación 9.7})$$

Si asumimos que el coeficiente de difusión es constante en todo el intervalo deseado, el valor de  $\alpha$  puede ser sustituido por la función de Kubelka-Munk  $F(R)$ . Al hacer una gráfica de  $(F(R)h\nu)^{1/n}$  contra la energía de los fotones  $h\nu$ , es posible obtener el valor  $E_g$  [113,115].

### **Espectrofotómetro de emisión óptica (OES)**

A temperatura ambiente, todos los átomos de una muestra se encontrarán en su estado basal. Cuando dicha muestra es calentada, ya sea mediante el calor de una llama o mediante una chispa, algunos electrones serán excitados a orbitales de

mayor energía. Cuando el electrón regresa a su estado basal, lo hará mediante la emisión de un fotón. Cada átomo tiene transiciones electrónicas muy precisas y características. Por ejemplo, el sodio tiene dos emisiones en 589.0 y 589.6 nm, lo que hace que se observe una flama amarilla cuando se pone en contacto con el fuego [210].

La espectrometría de emisión óptica consiste en atomizar una muestra, es decir convertirla a átomos y iones en estado gaseoso, para posteriormente excitar sus electrones y recolectar las longitudes de onda que son emitidas cuando los electrones regresan a su estado basal. Como resultado se obtiene un espectro de emisión con líneas espectrales las cuales tendrán un máximo y un ancho el cual variara dependiendo de la concentración de cada elemento en la muestra.

La espectrometría de emisión óptica es una técnica muy utilizada para la identificación de diferentes elementos en una muestra, ya que permite identificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, con excepción de los gases nobles, algunos elementos de bajo peso molecular y algunos lantánidos y actínidos.

#### ***Plasma de acoplamiento inductivo con OES (ICP-OES)***

El plasma es el cuarto estado de agregación de la materia. Cuando un gas es calentado a altas temperaturas o es expuesto a un alto voltaje, la energía aplicada genera la ionización de las moléculas gaseosas, lo que quiere decir que se tiene la formación de cationes y electrones libres. A este gas ionizado se le conoce como plasma. El plasma, al estar formado por cristales cargadas, es capaz de conducir la corriente eléctrica, y se puede ver afectado por la presencia de un campo magnético [213].

La técnica de plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetro de emisión óptica (ICP-OES) consiste en utilizar los principios del OES, sin embargo, en lugar de utilizar una llama o una chispa eléctrica para la excitación de los electrones en la muestra, se utiliza plasma. Esto presenta diversas ventajas con respecto a la técnica original, ya que la antorcha de plasma puede llegar a temperaturas mucho más altas (de 6000 a 10000 K), presenta una mayor estabilidad además de permitir menores límites de detección.

La formación del plasma se lleva a cabo mediante el uso de argón (Ar). Para esto se tiene una antorcha de plasma la cual contiene una bobina de cobre de radiofrecuencia. Dentro de la bobina se tiene una corriente oscilante que genera un campo magnético. Posteriormente, se hace pasar una corriente de gas argón al cual se le aplica una chispa de alto voltaje. Esta chispa genera la ionización instantánea del gas (*Reacción 9.1*) haciendo que los electrones formados queden atrapados en el campo magnético de la bobina. La resistencia de los electrones a moverse en este campo magnético circular genera un aumento de temperatura la cual ionizará un mayor número de átomos de argón, haciendo que se forme la antorcha de plasma [214,215].



Para la medición de muestras sólidas es necesario realizar en primer lugar una digestión ácida, lo que permitirá descomponer la matriz de la muestra, liberando así los elementos de interés. El ácido o combinación de ácidos que se usan en esta etapa dependen de la muestra que se desea descomponer. Además del uso de ácido es necesario un calentamiento, el cual puede llevarse a cabo ya sea de forma directa o utilizando digestión por microondas [214].

La muestra ya digerida es pasada por un nebulizador, posteriormente, una corriente de argón lleva las gotas de la muestra hasta la antorcha de plasma en la que se llevará a cabo la atomización y excitación de los elementos presentes. La emisión de luz es finalmente detectada y analizada para obtener el espectro de emisión de la muestra y realizar un análisis cuantitativo al comparar con un estándar previamente medido.

### ***Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)***

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de análisis superficial (información de hasta 10 nm de profundidad) en la cual se irradia la muestra con rayos X de una determinada energía. Usualmente esta energía es igual a 1253.6 eV si la fuente corresponde a Mg  $\text{K}\alpha$  o bien 1486.6 eV si se trata de Al  $\text{K}\alpha$  [162]. Esta técnica permite identificar los elementos presentes en la superficie del material estudiado.

Los rayos X emitidos interactúan con los átomos que se encuentran en la superficie del material generando la expulsión de un electrón de uno de los átomos de la muestra (efecto fotoeléctrico) (Figura 9.11) [216]. Este electrón saldrá de la muestra con una determinada energía cinética, la cual dependerá de la energía del fotón incidente y la energía de enlace del electrón en el átomo. La energía de enlace puede ser calculada utilizando la (Ecuación 9.8) [78].

$$EB = hv - KE \quad (\text{Ecuación 9.8})$$

Donde EB es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $hv$  es la energía con la que inciden los rayos X sobre la muestra, y KE es la energía cinética del electrón expulsado y que será detectada por el equipo.

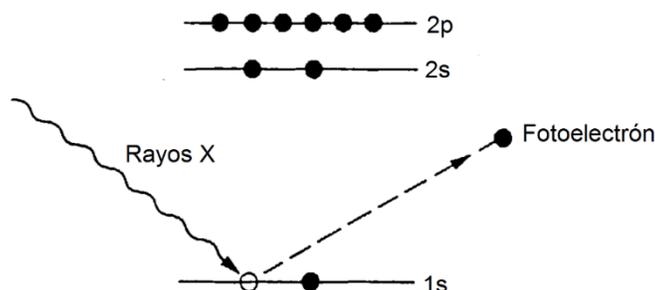


Figura 9.11. Representación esquemática del análisis por XPS.

Al saber la energía cinética con la que el electrón sale de la muestra y la energía del haz incidente, es posible determinar la energía de enlace del electrón expulsado. Cada elemento de la tabla periódica presenta una serie de energías de enlace únicas, lo que permite el uso de la técnica de XPS en la identificación de elementos que se encuentran en la superficie de un material [216].

Para evitar interferencias por colisiones de los fotoelectrones emitidos con moléculas de gas, es necesario que el análisis se lleve a cabo en condiciones de alto vacío.

En esta técnica es posible obtener dos tipos de espectros. El primero de ellos corresponde a un espectro de baja resolución, el cual permite la identificación de todos los elementos presentes en la muestra. El segundo tipo de espectro corresponde a un espectro de alta resolución, el cual se centra en un intervalo específico de energías de enlace para un análisis más detallado de la muestra y de un elemento es específico [162].

El valor de energía de enlace que se obtiene para cada elemento dependerá tanto del orbital del cual procede, como del estado de oxidación del elemento analizado y de su ambiente químico. Átomos que presenten estados de oxidación más altos suelen presentar energías de enlace mayores, ya que los electrones sienten con mayor fuerza la atracción de la carga positiva del núcleo [78]. Estas características hacen del análisis por XPS una técnica muy poderosa en el estudio superficial de los materiales.

## Anexo V

## Gráficos de mineralización para pruebas con luz UV

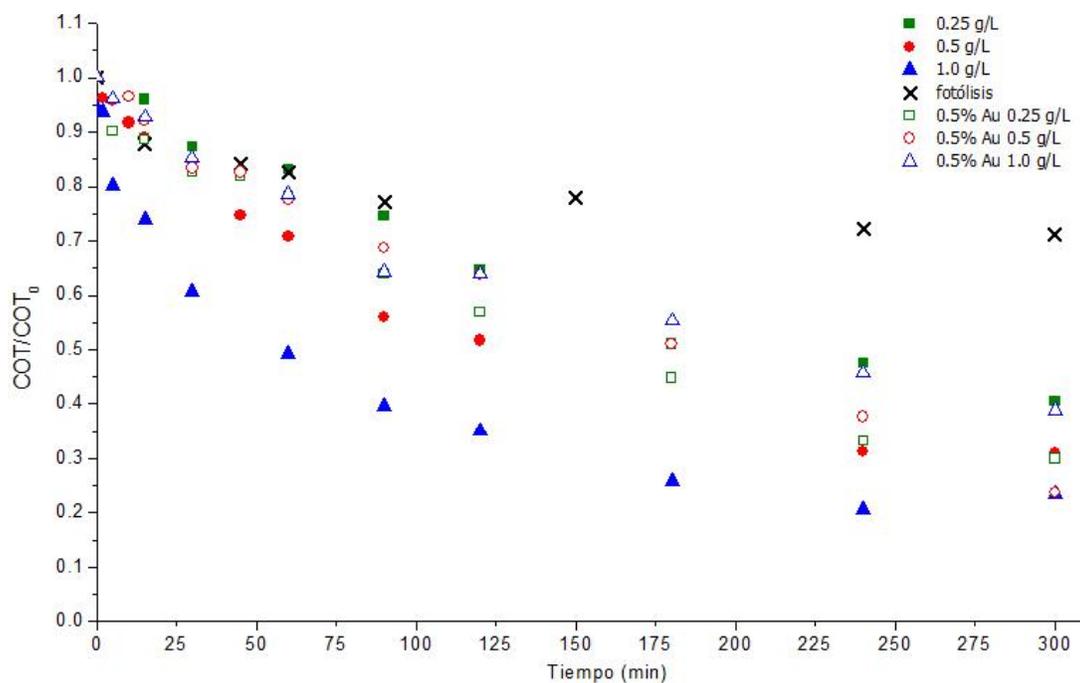


Figura 10.1. Mineralización fotocatalítica de iopromida empleando diferentes concentraciones de los materiales  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  y utilizando luz UV.

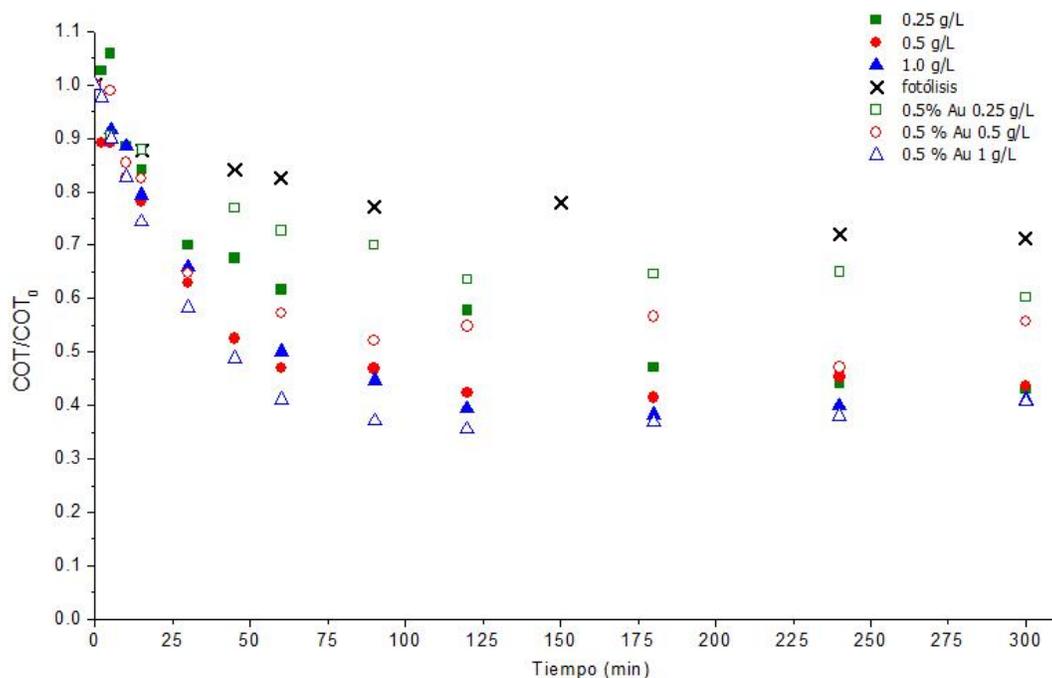


Figura 10.2. Mineralización fotocatalítica de iopromida empleando diferentes concentraciones de los materiales  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Au/CeO}_2$  y utilizando luz UV.

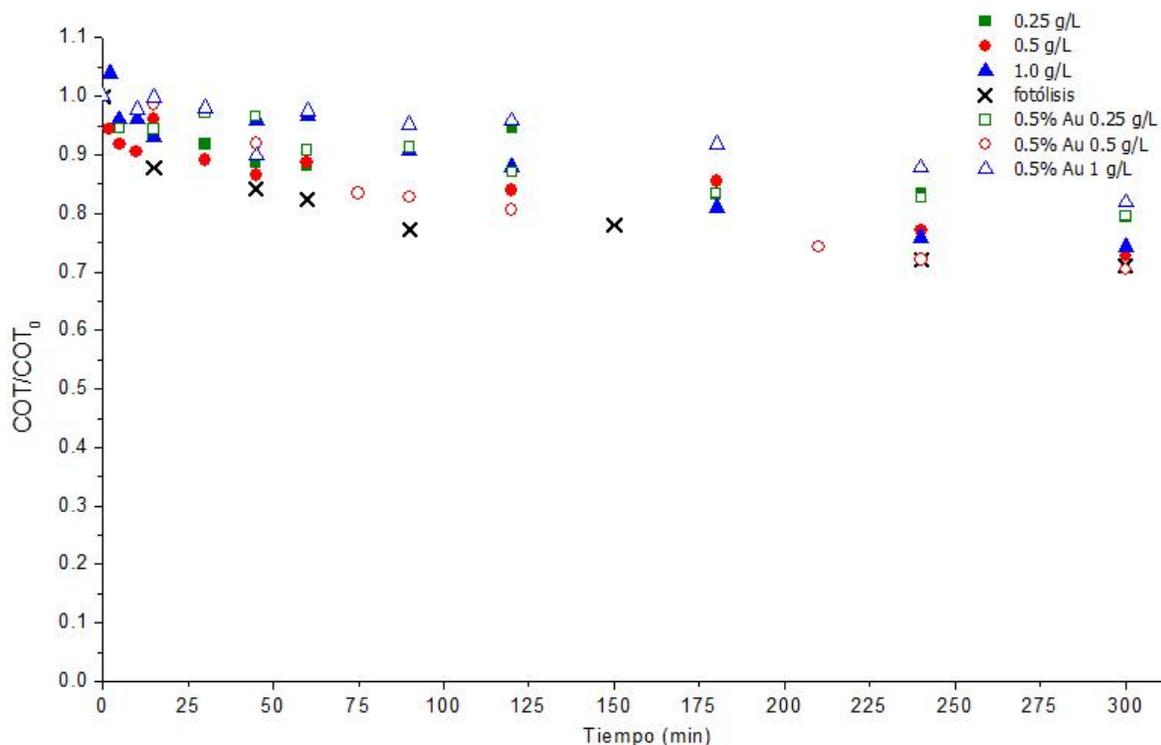


Figura 10.3. Mineralización fotocatalítica de iopromida empleando diferentes concentraciones de los materiales  $\text{WO}_3$  y  $\text{Au}/\text{WO}_3$  y utilizando luz UV.

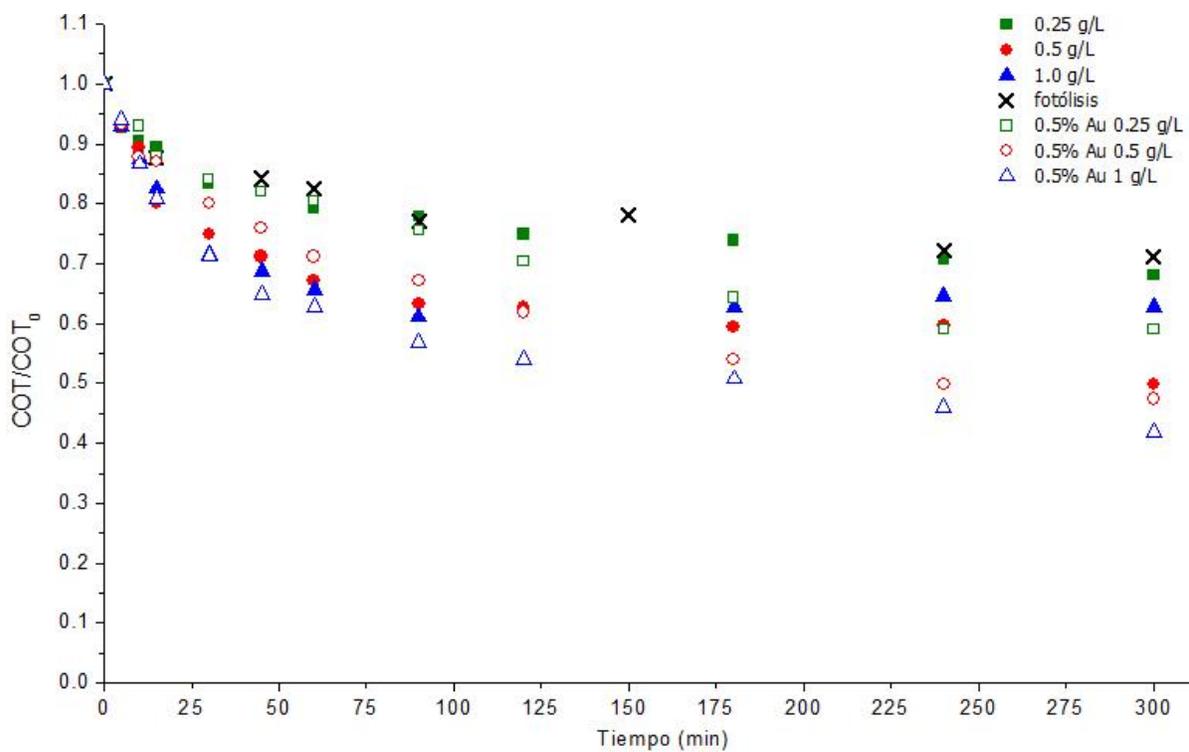


Figura 10.4 Mineralización fotocatalítica de iopromida empleando diferentes concentraciones de los materiales  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  y luz UV.