



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

**Efecto de dos diferentes soportes en la velocidad de  
sedimentación de partículas de Dióxido de Titanio.**

## **T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**QUÍMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A :

**DIEGO MARTÍNEZ PRIETO**

ASESOR : DR. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA

CO-ASESOR : DRA. YOLANDA MARINA

VARGAS RODRÍGUEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

C. N. F. D.  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Efecto de dos diferentes soportes en la velocidad de sedimentación de partículas de Dióxido de Titanio.

Que presenta el pasante: Diego Martínez Prieto  
Con número de cuenta: 413046734 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 26 de Enero de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M. C. Pablo Hernández Matamoros	<i>Pablo Hdez</i>
VOCAL	Q. I. Griselda Avila Enríquez	<i>Griselda</i>
SECRETARIO	Dr. Julio Cesar Morales Mejía	<i>Julio</i>
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	<i>Claudia</i>
2do. SUPLENTE	Dra. Sandy María Pacheco Ortín	<i>Sandy</i>

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga\*

## *DEDICATORIAS*

A mis padres: Antonia y Melquiades, por el esfuerzo, el ejemplo y amor incondicional que día a día me brindan, les amo, les admiro y les respeto.

A mi abuelito Juan, quién ya es una estrella brillando en el universo.

A mi familia, por cada experiencia compartida, por cada palabra de aliento, por siempre estar conmigo en este camino recorrido.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Julio César Morales Mejía, por su compromiso, su paciencia y por todo el conocimiento compartido. Por motivarme a cumplir este objetivo.

A Fernanda, por su apoyo incondicional, por su gran disposición y por esas charlas que amenizaban el día, este trabajo es de los dos.

Investigación realizada gracias al Programa de apoyo a proyectos para la innovación y mejoramiento de la enseñanza (PAPIME) de la UNAM PE214517, “Microescala en Fotocatálisis heterogénea aplicada al tratamiento de aguas”. Agradezco a la DGAPA-UNAM por brindarme los medios necesarios para realizar este trabajo.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. Por formarme durante todo este tiempo para enfrentarme al mundo.

*“La ciencia no sabe de países, porque el conocimiento le pertenece a la humanidad y es la antorcha que ilumina el mundo. La ciencia es el alma de la prosperidad de las naciones y la fuente de todo progreso.”*

***Louis Pasteur***

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b>	3
<b>INTRODUCCIÓN</b>	4
<b>CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES</b>	6
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	6
1.1.1 <i>La radiación solar y sus aplicaciones en la fotocatalisis</i>	8
1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	11
1.2.1 <i>Mecanismos más aceptados de la fotocatalisis heterogénea</i>	13
1.2.2 <i>Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood</i>	16
1.2.3 <i>Principales parámetros que influyen sobre el proceso de fotocatalisis heterogénea</i>	17
1.2.4 <i>Ventajas y desventajas de la fotocatalisis heterogénea</i>	20
1.2.5 <i>Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea</i>	21
1.2.6 <i>Retos para disminuir el tiempo de sedimentación del catalizador en su aplicación para aguas residuales</i>	22
1.3 FOTOCATALIZADORES	23
1.3.1 <i>Importancia del TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador</i>	25
1.3.2 <i>Características generales del TiO<sub>2</sub></i>	26
1.4 PROCESO SOL-GEL PARA SÍNTESIS DE SEMICONDUCTORES	28
1.4.1 <i>Etapas del proceso sol-gel</i>	29
1.5 CARACTERÍSTICAS Y ROL DE LOS SOPORTES EN CATALIZADORES CON BASE EN TiO <sub>2</sub>	32
1.5.1 <i>Tierras diatomeas</i>	34

1.5.2	<i>Magnetita</i>	36
1.6	SEDIMENTACIÓN	38
1.6.1	<i>Sedimentación de partículas coloidales</i>	38
1.6.2	<i>Sedimentación de partículas discretas</i>	40
<b>CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL</b>		<b>41</b>
2.1	RECUBRIMIENTO DE LOS SOPORTES (MAGNETITA Y TIERRAS DIATOMEAS) CON $\text{SiO}_2$	42
2.2	RECUBRIMIENTO DE LOS SOPORTES CON $\text{TiO}_2$	43
2.2.1	<i>Solución precursora con etanol (Ruta 1)</i>	43
2.2.2	<i>Solución precursora con extracto de té limón (Ruta 2).</i>	44
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS FOTOCATALIZADOR/SOPORTE	45
2.3.1	<i>Microscopía electrónica de barrido (FESEM) y EDS</i>	45
2.3.2	<i>Difracción de rayos X</i>	45
2.3.3	<i>Área superficial (Método BET)</i>	46
2.4	PRUEBAS DE SEDIMENTACIÓN	47
2.4.1	<i>Medición de turbiedad</i>	48
2.4.2	<i>Medición de transmitancia</i>	48
2.5	EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS SISTEMAS CATALIZADOR-SOPORTE	49
2.5.1	<i>Reactor fotocatalítico</i>	49
2.5.2	<i>Pruebas fotocatalíticas</i>	49
<b>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>		<b>51</b>
3.1	SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES SOBRE MAGNETITA Y TIERRAS DIATOMEAS	51
3.1.1	<i>Deposición de película de dióxido de silicio.</i>	51
3.1.2	<i>Deposición de película de dióxido de titanio</i>	51
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES SINTETIZADOS.	54

<b>3.2.1</b>	<b><i>Microscopía electrónica de barrido (FESEM) y EDS</i></b>	<b>54</b>
<b>3.3.2</b>	<b><i>Difracción de rayos X</i></b>	<b>64</b>
<b>3.3.3</b>	<b><i>Área superficial (Método BET)</i></b>	<b>72</b>
<b>3.4</b>	<b>PRUEBAS DE SEDIMENTACIÓN</b>	<b>75</b>
<b>3.2.2</b>	<b><i>Turbiedad</i></b>	<b>75</b>
<b>3.2.3</b>	<b><i>Medición de transmitancia</i></b>	<b>79</b>
<b>3.3</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS SISTEMAS CATALIZADOR-SOPORTE</b>	<b>80</b>
<b>3.5.1</b>	<b><i>Cinéticas de reacción</i></b>	<b>84</b>
	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>87</b>
	<b>APÉNDICE</b>	<b>88</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>90</b>

## RESUMEN

El aumento desenfrenado de la población mundial ha ocasionado que grandes cantidades de residuos orgánicos se vayan generando, muchos de ellos depositados dentro de las aguas residuales. Edulcorantes medicamentos, drogas entre otros son productos considerados como contaminantes orgánicos emergentes que pueden ser difícilmente removidos mediante tratamientos comunes de aguas residuales. Los Procesos de Oxidación Avanzada son tecnologías que van adquiriendo mayor importancia dentro de este campo; la fotocátalisis heterogénea es una de las tecnologías que más estudio ha tenido utilizando al dióxido de titanio como principal agente fotocatalítico, sin embargo, uno de los principales problemas que ha detenido su aplicación dentro de las plantas tratadoras de aguas residuales es su excesivo tiempo de sedimentación.

En el presente trabajo, ha sido desarrollada una alternativa que puede mejorar los tiempos de sedimentación del dióxido de titanio, se apoya en la utilización de dos diferentes materiales de soporte; la magnetita y las tierras diatomeas, en dónde fueron depositadas películas de dióxido de titanio utilizando el método sol gel y comparando dos rutas de síntesis, una con etanol que es el solvente comúnmente usado en la técnica sol gel y otra con extracto de té de limón en sustitución al etanol, pensando en proponer una ruta más eco-amigable.

Se obtuvieron 4 diferentes fotocatalizadores (2 soportados sobre magnetita y 2 sobre tierras diatomeas), los cuales fueron caracterizados mediante Microscopía electrónica de barrido, rayos X y determinación de área superficial por el método BET, con el objetivo de poder determinar si se encontraba el dióxido de titanio en su fase anatasa, siendo ésta la de mejor actividad fotocatalítica reportada.

Se realizaron las pruebas de sedimentación con la medición de turbiedad y de transmitancia como indicadores de eficiencia; comparando los fotocatalizadores sintetizados con el dióxido de titanio comercial Evonik P25. Por último, se realizaron las pruebas de oxidación por fotocátalisis heterogénea, utilizando Acesulfame K como contaminante. Estas pruebas fueron realizadas en un pequeño reactor CPC de tipo discontinuo (SBR) y comparando nuevamente los fotocatalizadores con el Evonik P25.

## ABSTRACT

The fast increase of the world population has caused that large amounts of organic wastes has been generated, many of them deposited in the wastewater. Sweeteners, drugs and other products are considered as emerging organic pollutants that can be hardly removed by common wastewater treatments. The Advanced Oxidation Processes are technologies that are becoming more important within this field; heterogeneous photocatalysis is one of the technologies that has studied titanium dioxide as the main photocatalytic agent; however, one of the main problems that has stopped its application in wastewater plants is its excessive sedimentation time.

In the present project, has been developed an alternative that can enhance the sedimentation time, is helped by two different support materials; Magnetite and diatomaceous earths, where titanium dioxide films were deposited using sol-gel process and comparing two different organic precursors, ethanol that is the most using on the sol-gel process and extract of lemon tea (*Cymbopogon citratus Stapf*).

4 different photocatalysts were obtained whom were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and surface area by the BET Method. This with the aim to determine if titanium dioxide was found in its anatase phase.

The sedimentation tests were performed with the measurement of turbidity and transmittance; the tests were performed comparing the photocatalysts synthesized with commercial titanium dioxide, Evonik P25. Finally, the oxidation tests were carried out by solar heterogeneous photocatalysis, using Acesulfame K as a pollutant. These tests were carried out inside a small CPC reactor and, again, comparing the catalysts with the Evonik P25.

## **OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

### **Objetivo general**

- Sintetizar fotocatalizadores basados en dióxido de titanio utilizando dos diferentes materiales de soporte, mediante la técnica sol-gel, que presenten una alta eficiencia de sedimentación.

### **Objetivos particulares**

- Obtener fotocatalizadores con base en dióxido de titanio, utilizando el método sol-gel y variando las rutas de síntesis, en busca de nuevas alternativas de su producción.
- Caracterizar los fotocatalizadores de dióxido de titanio sintetizados.
- Estudiar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores sintetizados comparando con el dióxido de titanio comercial Evonik P25.
- Reducir el tiempo de sedimentación de un fotocatalizador de dióxido de titanio para su separación del agua tratada.

### **Hipótesis**

- Una película de  $\text{TiO}_2$  elaborada sobre un material denso y de pequeño tamaño sedimentará mejor que el  $\text{TiO}_2$  comercial Evonik P25 y podrá ser competitiva en eficiencia durante su aplicación fotocatalítica, además de que será más fácil la separación agua – catalizador.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas ambientales que han generado gran preocupación social en los últimos años es la contaminación del agua ya que la descarga de efluentes residuales en su gran mayoría no suele tratarse, aumentando la posibilidad de contaminar aguas superficiales y subterráneas, lo que pone en riesgo la salud de las personas y el medio ambiente

De acuerdo con CONAGUA (2015), las 2 337 plantas tratadoras de agua en operación a lo largo del país trataron el 52.8% de los efluentes residuales recolectados a través de los sistemas de alcantarillado, cifra que representa resultados medianos y que incita a buscar nuevas medidas para un mejor aprovechamiento de la infraestructura con la que se cuenta y, con esto, aumentar el porcentaje de efluentes tratados para poder aprovecharlos en otras actividades y contribuir así a una mejor preservación de este recurso tan importante para nosotros.

Existen normas en materia de aguas residuales que indican los parámetros a monitorear en el tratamiento de las mismas y sugieren métodos a seguir para la eliminación de los contaminantes que pueden estar presentes en este tipo de aguas; sin embargo, en la actualidad, existen contaminantes orgánicos de preocupación emergente que son difíciles de eliminar por métodos convencionales de tratamiento de aguas. Estos son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia y consecuencias de la misma en el agua, han pasado en gran medida inadvertidas, generando riesgo para la salud y el medio ambiente. Estos contaminantes comprenden una amplia gama de compuestos químicos que van desde productos farmacéuticos hasta aditivos industriales, contaminantes que no están incluidos en el monitoreo actual de plantas de tratamiento de aguas.

Ante la problemática que estos compuestos están ocasionando, se ha buscado la implementación de nuevas tecnologías que contribuyan a su eliminación. Dentro de las más estudiadas se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales se tiene como principio básicamente la formación de radicales hidroxilo que son altamente reactivos y que contribuyen a la eficiente oxidación de compuestos orgánicos debido a su alto potencial de oxidación ( $E^{\circ} = 2.8 \text{ V}$ ).

De los POA se destaca la fotocatalisis heterogénea, en la que comúnmente se utiliza la radiación UV para activar un catalizador y así acelerar el proceso de fotorreacción que se da. Se emplean semiconductores sólidos en suspensión acuosa o gaseosa, tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . El más usado es el dióxido de titanio Evonik P25 (conocido también como Degussa P25), que tiene al  $\text{TiO}_2$  en sus fases cristalinas en una relación estructural de 80% anatasa y en forma de rutilo 20% (Fernández P., 2003). Este catalizador no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y no es costoso.

La fotocatalisis heterogénea tiene un futuro prometedor ya que se ha probado su eficiencia en la eliminación de compuestos orgánicos complejos, tanto en aguas residuales, como en el aire, por tal motivo se siguen realizando investigaciones con el fin de mejorar el proceso y hacerlo costeable para su aplicación industrial.

Uno de los principales retos que se han presentado en la aplicación de la fotocatalisis heterogénea en el tratamiento de aguas residuales es la separación del catalizador del efluente tratado ya que, al encontrarse en suspensión y tener pequeño tamaño de partícula, es necesaria su eliminación antes de la reutilización del agua. Para ello, se pueden usar técnicas de filtración y de decantación, pero el reducido peso y tamaño de las partículas implican tiempos excesivos de sedimentación.

En el presente trabajo, se estudia a la magnetita y a las tierras diatomeas como soportes de las películas de  $\text{TiO}_2$ , con los cuales se espera aumentar la velocidad de sedimentación del catalizador y facilitar su separación de las aguas tratadas, dando una alternativa a la solución de este problema en su aplicación en campo.

## CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

### 1.1 Procesos de oxidación avanzada

La puesta en marcha de programas ambientales que buscan una mayor reutilización de las aguas residuales así como la estricta normatividad que ha surgido en esta rama lleva a la necesidad de encontrar tecnologías innovadoras, eficientes y confiables que puedan contribuir a la eliminación de contaminantes complejos y que en ocasiones pueden ser tóxicos; ante esta situación se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA) en los cuales se han realizado gran cantidad de estudios que arrojan buenos resultados dentro de su aplicación en el tratamiento de aguas residuales.

Los POA se encuentran dentro de los tratamientos terciarios para aguas residuales y se basan en la formación de especies altamente oxidantes capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, cuyo objetivo principal es la eliminación de compuestos solubles y difíciles de destruir por métodos convencionales. El agente oxidante que se genera en los POA es una especie radical denominada hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), el cual tiene tiempos de reacción muy cortos y un elevado potencial de oxidación ( $E^\circ = 2.8 \text{ V}$ ), valor mucho mayor en comparación con otros agentes oxidantes tradicionales, como se muestra en la tabla 1.1.

La versatilidad de los POA se encuentra en el hecho de que ofrecen diferentes maneras de producir los radicales hidroxilos. Así la generación de estos radicales se puede acelerar por la combinación de algunos agentes oxidantes como ozono ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), radiación UV, sales de hierro [Fe (II) y Fe (III)] y catalizadores como dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). (Espejo M., 2016).

Tabla 1.1

*Potencial redox de algunos agentes oxidantes*

Especie	$E^0$ (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,8
Oxígeno atómico	2,4
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical Per hidroxilo	1,7
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Fuente: Castañeda C., (2014).

Los POA se pueden clasificar como procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos en función de la participación de la luz en el proceso. (Castañeda C., 2014).

*Procesos no fotoquímicos*

- Ozonización
- Procesos Fenton  $Fe^{2+}/H_2O_2$  y relacionados
- Oxidación electroquímica
- Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
- Plasma no térmico
- Oxidación en agua sub y supercrítica

*Procesos fotoquímicos*

- Ultravioleta de vacío.
- UV/ $H_2O_2$

- UV/O<sub>2</sub>
- UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub>

#### *Fotocatálisis solar*

- Fotocatálisis homogénea. (Foto-Fenton)
- Fotocatálisis heterogénea.

Los POA presentan grandes ventajas en su aplicación en el tratamiento de aguas residuales frente a los métodos convencionales, entre las más importantes se destacan las siguientes:

- Tienen la capacidad de mineralizar a profundidad los contaminantes orgánicos, así como la oxidación de compuestos inorgánicos hasta CO<sub>2</sub> e iones (cloruros nitratos, etc.).
- Los compuestos que se utilizan para este tipo de procesos suelen descomponerse durante su utilización además de ser inocuos.
- Reaccionan con la mayoría de compuestos orgánicos, aspecto muy importante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Suelen requerir en muchos casos de menor energía para poder utilizarlos, además de que actualmente se sigue en continua investigación para obtener mejoras y hacerlo más factible en su aplicación industrial.

#### ***1.1.1 La radiación solar y sus aplicaciones en la fotocatalisis***

Los POA se pueden clasificar en diferentes tipos dónde encontramos a la fotocatalisis solar, en la cual se utiliza la radiación que emite el sol para poder llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas.

El sol es la fuente de energía más grande que existe en el mundo; la radiación solar que llega a la tierra es 10,000 veces mayor a la demanda mundial de energía primaria; es decir de la energía contenida en los combustibles y otras formas de energía (petróleo, gas,

carbón, etc.). La energía del sol es un tipo de energía inagotable, renovable y limpia. También se conoce como energía verde y ecológica (Secretaría de Energía, 2014).

Mediante una reacción de fusión nuclear que se lleva a cabo dentro del núcleo de esta esfera de gas, se obtiene una gran cantidad de energía la cual posteriormente se transfiere a la superficie de fotón en fotón hasta llegar a la tierra.

El sol emite una cantidad de radiación casi constante la cual es denominada “constante solar” y sus longitudes de onda comprenden un rango de 200 hasta 5000nm, para su posible medición, esta radiación es dividida en diferentes regiones espectrales que conforman el espectro de radiación electromagnética, en la que destacan tres principales regiones: la región Ultra violeta, Visible e Infrarrojo cercano (IR), las primeras dos regiones comprenden longitudes de onda mayor a 400nm mientras que la región UV se encuentra por debajo de los 400nm (Pérez L., 2008).

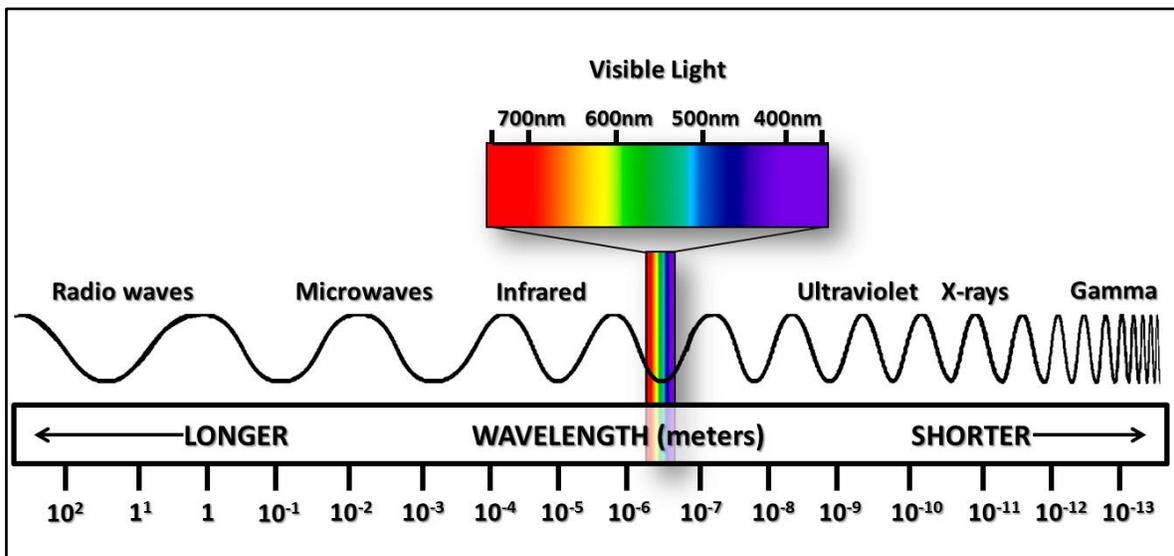


Figura 1.1 Espectro electromagnético, (Climate Science Investigations, 2016).

La energía que emite el sol no llega de forma inalterada a la tierra pues esto sería perjudicial para los seres vivos, la atmósfera terrestre juega un papel muy importante en la forma en que se dispersa la radiación dentro de la misma pues actúa como un filtro y escudo protector que impiden que esta radiación llegue de forma directa en su totalidad hasta capas más bajas de la tierra.

Para poder comprender de manera más profunda la forma en que la radiación llega a la tierra, podemos establecer dos grandes aproximaciones: la primera es aquella en donde se

considera que la radiación emitida por el sol es reflejada, absorbida y dispersada por la atmósfera y la segunda que describe los cambios en la distribución de la radiación provocados por los diferentes componentes de la atmósfera, además de aquellas consideraciones en las que se toman en cuenta las variaciones de intensidad de energía recibida debido a la ubicación geográfica, fecha y momento del día.

El aprovechamiento de la energía del sol está condicionado por la intensidad de radiación que se recibe en la tierra, o en términos más sencillos: entre más fuerte pega el sol en la tierra, más energía se puede aprovechar. Conocer la forma en que la de radiación llega a la tierra y como es dispersada dentro de la misma es de suma relevancia en la actualidad para el uso de este recurso a favor del medio ambiente. Los rayos UV que son emitidos por el sol, juegan un papel muy importante como promotor de varias reacciones químicas y físicas apoyándose de compuestos que darán una mayor eficiencia a estas reacciones. (Dumas J., *et al*, 2012).

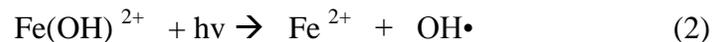
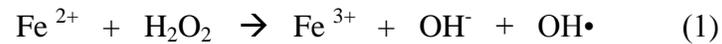
Como parte de estos avances tecnológicos que se han desarrollado en los últimos años, nos encontramos con la fotocatalisis que forma parte de los procesos de oxidación avanzada (POA) ya descritos con anterioridad. La fotocatalisis es una técnica de depuración que consiste en aplicar la energía solar para conseguir la degradación de los contaminantes por oxidación. La energía del sol es absorbida por un catalizador sólido en la región interfacial, entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Castellar M. & Osorio J., 2012).

El proceso fotocatalítico utilizando la radiación solar es posible mediante la fotocatalisis homogénea y heterogénea usando semiconductores con base en de hierro o el muy comúnmente usado  $\text{TiO}_2$ . Estos catalizadores absorben a longitudes de onda del espectro solar, mientras que el ozono y el peróxido de hidrógeno no absorben por encima de 300 nm.

Por la parte de fotocatalisis homogénea nos encontramos con el proceso Foto-Fenton, en el cual se utilizan sales de hierro y en presencia de peróxido de hidrógeno generan radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), especie que se sabe tiene un potencial de oxidación muy alto. El mecanismo que se utiliza en este proceso se basa en la reacción Fenton (Reacción 1.1), utilizando radiación UV que bien pueden proceder del sol, con la cual se busca aumentar la

eficiencia para producir los radicales hidroxilo, estos radicales se obtienen por la fotólisis de hidroxocomplejos de  $\text{Fe}^{3+}$ .

El proceso es catalítico ya que el  $\text{Fe}^{2+}$  oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  en la reacción Fenton, se reduce de nuevo a  $\text{Fe}^{2+}$  debido a la radiación aplicada con la cual se generan más radicales hidroxilos, como se muestra a continuación en las reacciones 1 y 2:



Por otra parte, tenemos a la fotocatalisis heterogénea, este proceso se basa en la absorción de energía radiante ya sea ultravioleta o visible generada por un sólido que usualmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo este los fotones que se van a gastar en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor (Castellar M. & Osorio J., 2012), el proceso de la fotocatalisis heterogénea así como todos los parámetros que influyen en su eficiencia se detallan en el siguiente apartado.

## 1.2 Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea sin duda alguna es uno de los POA más estudiados en la actualidad debido a su gran eficiencia para eliminar gran cantidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos llevándolos hasta su mineralización ya que el proceso no es selectivo, siendo una de las principales ventajas que presenta antes sus semejantes, además de que es factible utilizar como fuente primaria los rayos que emite el sol para poder generar la reacción fotocatalítica, lo cual le otorga un importante y significativo valor medioambiental, el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Han sido varios años de investigación de este proceso de degradación de contaminantes orgánicos siendo Carey en 1976 quien realizó la primera publicación acerca del tema, a

partir de ese momento se han realizado una gran cantidad de investigaciones que día a día contribuyen a su mejora buscando siempre las mejores condiciones que hagan de la fotocatalisis heterogénea una alternativa viable en el tratamiento de contaminantes orgánicos, así como se indica en la siguiente figura, que nos muestra el crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con eliminación fotocatalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998.

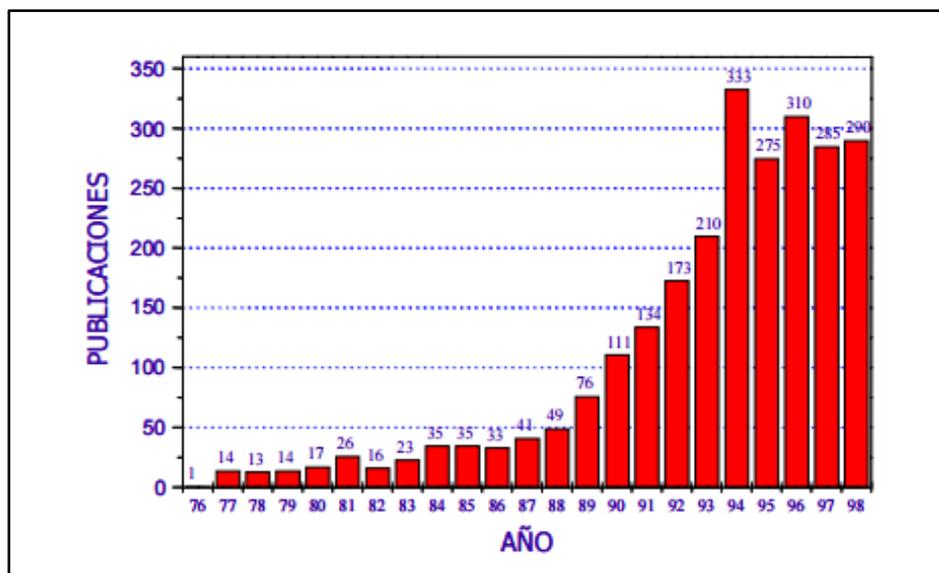


Figura 1.2 Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, (Blanco et al, 2001).

Cuando se habla de fotocatalisis heterogénea, se hace referencia a aquella serie de reacciones de oxidación que dan por resultado la mineralización de varios componentes orgánicos; en donde es de suma importancia la presencia de un catalizador y una fuente de radiación UV o Visible.

De acuerdo con Julián Blanco (2003), la fotocatalisis puede ser definida como “*La aceleración de una foto reacción química mediante la presencia de un catalizador, la cual es diferente a una reacción de fotolisis o una reacción catalizada en fase heterogénea ordinaria. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios*”.

Hasta este punto, nos ha quedado claro en qué consiste la fotocatalisis heterogénea, pero ¿Cómo es que se lleva a cabo este proceso?, ¿Cuáles son los factores que influyen? estos cuestionamientos se resuelven en el siguiente apartado.

### 1.2.1 Mecanismos más aceptados de la fotocatalisis heterogénea

Existen materiales que conducen perfectamente el calor o la electricidad, como por ejemplo los metales, por la parte contraria, se encuentran aquellos que son aislantes ante estos fenómenos como en el caso de los cerámicos, pero nos encontramos con una tercera opción en donde su carácter conductor depende en cierta forma en las condiciones a las que se esté llevando a cabo la experimentación, en estos materiales son denominados semiconductores.

La gran diferencia entre conducir o no energía o calor se debe en su estructura cristalina y en cómo sus electrones se puedan mover en el sólido, en el caso de los semiconductores, existe una distancia energética denominada banda prohibida ( $E_g$ ), que separa la banda de valencia de la banda de conducción, si se le proporciona suficiente energía en la que se pueda pasar de una banda a otra, se tendrá la propiedad de conducción.

En la banda de valencia están los electrones que se encuentran en su nivel energético más externo y ellos permiten los enlaces entre los átomos en los compuestos o entre átomos del mismo tipo en una molécula o un cristal. Por su parte, en la banda de conducción los electrones se han promovido a niveles energéticos vacíos, lo que da lugar a una mayor movilidad y, eventualmente, da origen a las corrientes eléctricas (Farrera L., S.F.). En la siguiente imagen, se puede apreciar la comparación entre las bandas de un metal, un semiconductor y un aislante.

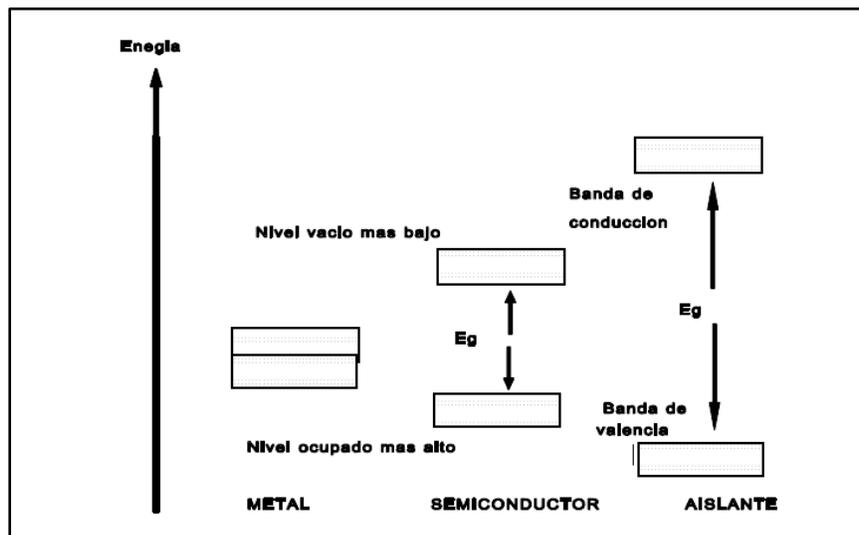


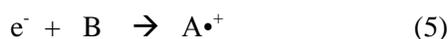
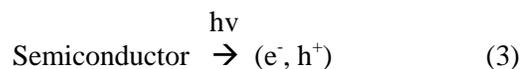
Figura 1.3 Ubicación de bandas de conducción y valencia para un metal, un semiconductor y un aislante, (Cabello S., 2000).

Es en este tipo de materiales (semiconductores) es dónde se llevan a cabo los mecanismos en el proceso de fotocatalisis heterogénea, los cuales son los siguientes (Portela R., 2008).

1. Adsorción de reactivos (quimisorción).
2. Reacciones redox en la superficie del semiconductor
3. Desorción de productos

Cuando la radiación UV o UV VIS que se genera de una fuente que puede ser natural o artificial, llega a la superficie del semiconductor y esta es superior al valor de la banda prohibida del mismo, los electrones que se encuentran en la banda de valencia saltan hacia la banda de conducción dejando una vacante o hueco en la banda de valencia (este hueco puede ser identificado como una especie química la cual tiene se queda con una carga positiva una vez que ocurre el salto del electrón) generándose así el par hueco-electrón.

Este par interacciona con el agua y de dicha interacción se generan las especies químicas que cuales oxidarán las especies orgánicas adsorbidas.



Si un hueco alcanza la superficie del semiconductor puede reaccionar con un substrato adsorbido por transferencia interfacial de electrones que se da siempre y cuando el adsorbato posea un potencial redox apropiado para permitir termodinámicamente la reacción. De este modo, un donante de electrones adsorbido puede ser oxidado por transferencia de un electrón a un hueco fotogenerado en la superficie y un aceptor adsorbido puede ser reducido por aceptación de un electrón desde la superficie. (Cabello S., 2000).

Tabla 1.2  
*Reacciones durante la fotocatalisis heterogénea*

Generación del par hueco-electrón	$\text{Semiconductor} + h\nu \rightarrow \text{Semiconductor} (e^-, h^+)$	(7)
	$h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^{\bullet+} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$	(8)
Captura de huecos y generación de radicales	$h^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet$	(9)
	$h^+ + \text{RH} \rightarrow \text{RH}^{\bullet+} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}^+$	(10)
	$\text{OH}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{RH}^{\bullet+} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(11)
	$e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$	(12)
Captura de electrones y generación de radicales	$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet-}$	(13)
	$\text{HO}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(14)
	$e^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	(15)

Fuente: Portela R., 2008.

Uno de los principales inconvenientes en cuanto a la generación de los pares hueco-electrón suele ser la recombinación que se puede llegar a dar, ya que esta ocurre en cuestión de nanosegundos; para ello suelen utilizarse especies que puedan capturar a los huecos y electrones y con esto poderse dar de forma eficiente la reacción fotocatalítica.

Las especies adsorbidas juegan un papel muy importante ya que son las encargadas de evitar la recombinación, especies como los grupos hidroxilo y moléculas de agua suelen actuar como grandes trampas para capturar los huecos, por su parte, el  $\text{O}_2$  actúa como trampa de electrones generando radicales superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$  los cuales son altamente oxidantes mismos que son liberados (desorción) para oxidar a las especies químicas presentes, proceso completo que se describe mediante las reacciones de la Tabla 1.2.

El proceso también puede ser representado mediante la siguiente imagen:

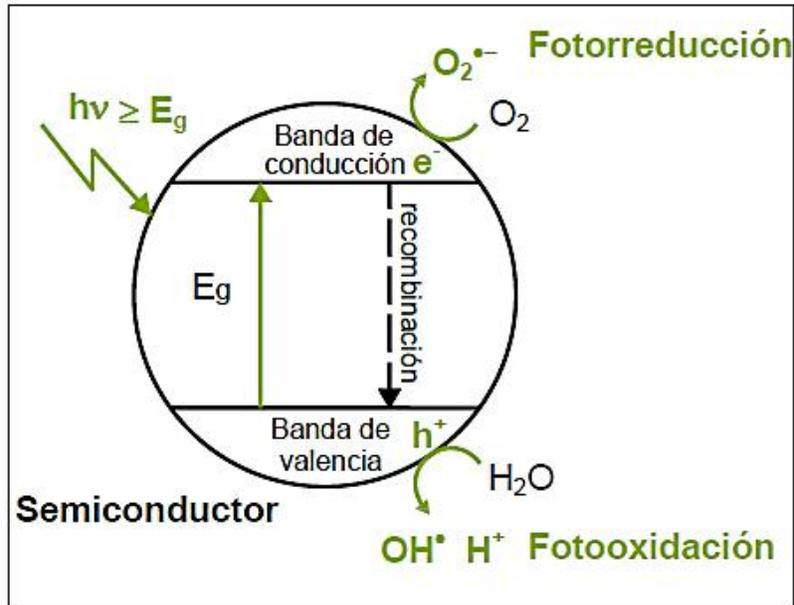


Figura 1.4 Mecanismos en la superficie de un semiconductor, (Portela R., 2008).

### 1.2.2 Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

Langmuir asumió que la reacción en superficie del catalizador (en fotocatalisis heterogénea), es el paso lento del proceso, por tal motivo, es de suma importancia conocer el número máximo de moléculas adsorbidas que pueden ser recubiertas en la superficie del semiconductor. De acuerdo con lo anteriormente descrito, el modelo cinético del cual se apoya la fotocatalisis heterogénea suele ser el de Langmuir-Hinshelwood, el cual (Cabello S., 2000) asume que:

1. En el equilibrio, el número de puntos de adsorción es fijo.
2. Sólo un sustrato puede unirse a cada punto superficial.
3. La energía de adsorción es idéntica para cada punto e independiente del grado de recubrimiento superficial
4. No hay interacción entre los grupos adsorbidos adyacentes.
5. La velocidad de adsorción es mayor que la de cualquier posible reacción química subsecuente.
6. No existe un bloqueo irreversible de los puntos activos que se unen a los sustratos.

Tomando en cuenta estas afirmaciones, la ecuación que representa el modelo cinético es la siguiente:

$$r = -\frac{dC}{dt} = -\frac{k \cdot KC}{1+KC} \quad (16)$$

Donde r expresa la velocidad de la reacción, t es el tiempo de reacción, K la constante de equilibrio de adsorción del sustrato en la superficie del catalizador, k es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales y C es la concentración del contaminante.

Existen otros mecanismos utilizados en fotocatalisis heterogénea como el mecanismo de Eley-Rideal, que considera que no se adsorben todos los reactantes en la superficie del catalizador. En consecuencia, en la reacción en superficie intervienen sustancias adsorbidas y sustancias no adsorbidas, sin embargo, el más aceptado en fotocatalisis sigue siendo el de Langmuir-Hinshelwood.

### ***1.2.3 Principales parámetros que influyen sobre el proceso de fotocatalisis heterogénea***

En el proceso de fotocatalisis heterogénea, los elementos más importantes son la presencia de la radiación (UV, visible) ya sea natural o artificial y la de un semiconductor, pero la eficiencia del proceso dependerá de varios parámetros que debe de tenerse en cuenta si se quiere obtener un proceso de oxidación eficiente. A continuación, se describen los más importantes:

#### *a) Naturaleza y concentración del semiconductor*

Para la elección del semiconductor se deben de tener en cuenta ciertas propiedades que lo harán adecuado para el proceso de fotocatalisis como tener un potencial redox suficiente para oxidar y reducir según el caso a las especies adsorbidas, además una longitud de onda cercana al UV o UV-VIS para que pueda ser activado por la radiación proporcionada, otro de los requisitos indispensables que debe tener es un área superficial alta, partículas esféricas y con el mismo tamaño, deben ser finas y con ausencia en su porosidad interna, además de que deber ser insolubles en agua, no tóxicos y de bajo costo, siendo el TiO<sub>2</sub> en su forma anatasa, el semiconductor que ha aventajado a sus similares cumpliendo con las características anteriormente mencionadas (Castellar M. & Osorio J. , 2012).

#### *b) Efecto del pH*

El valor del pH al que se pueda trabajar en fotocátalisis heterogénea no influye de forma significativa en la velocidad de reacción ya que se han comprobado buenas eficiencias trabajando en un amplio rango de pH, sin embargo, su importancia variará dependiendo las modificaciones en la superficie que pueda llegar a presentar el catalizador si es que se desea modificar el pH, tal es el caso del  $\text{TiO}_2$  pues debido a su carácter anfotérico, a valores bajos de pH (alrededor de 1) su superficie está ocupada con iones  $\text{H}^+$ , por lo que la formación de radicales  $\text{OH}\cdot$  quedará retardada.

A valores de pH por encima de 10 la velocidad de reacción aumentaría dado que se incrementaría la formación de los radicales  $\text{OH}\cdot$ , no obstante, a esos valores de pH básicos, la carga superficial es negativa y consecuentemente tiende a repeler los aniones de la propia superficie además de que la alcalinidad inhibe la generación de huecos fotogenerados, (Cabello S., 2008).

#### *c) Efecto de la temperatura*

Se ha demostrado que la temperatura no tiene mayor influencia en el proceso de la fotocátalisis heterogénea por lo cual es un parámetro que no se controla; esto se debe a que la energía de activación del semiconductor es mucho mayor que la energía de activación térmica, por lo que el proceso de generación del par electrón-hueco recae por completo en ella, así, no resulta necesaria la aplicación de calor al sistema (Castellar M. & Osorio J., 2012).

#### *d) Irradiación*

Al tratarse de un sistema fotocatalítico, mucho tiene que ver la cantidad de irradiación proporcionada a la superficie del catalizador con la velocidad de reacción para la generación de los pares hueco-electrón. Es importante que se proporcione la mayor cantidad de radiación, sin embargo, a cierto valor deja de ser funcional seguir aumentando la radiación al sistema, pues al cambiar de orden 1 a orden 0.5 se presenta una mayor recombinación de pares hueco-electrón en donde ya se tendría una afectación al proceso.

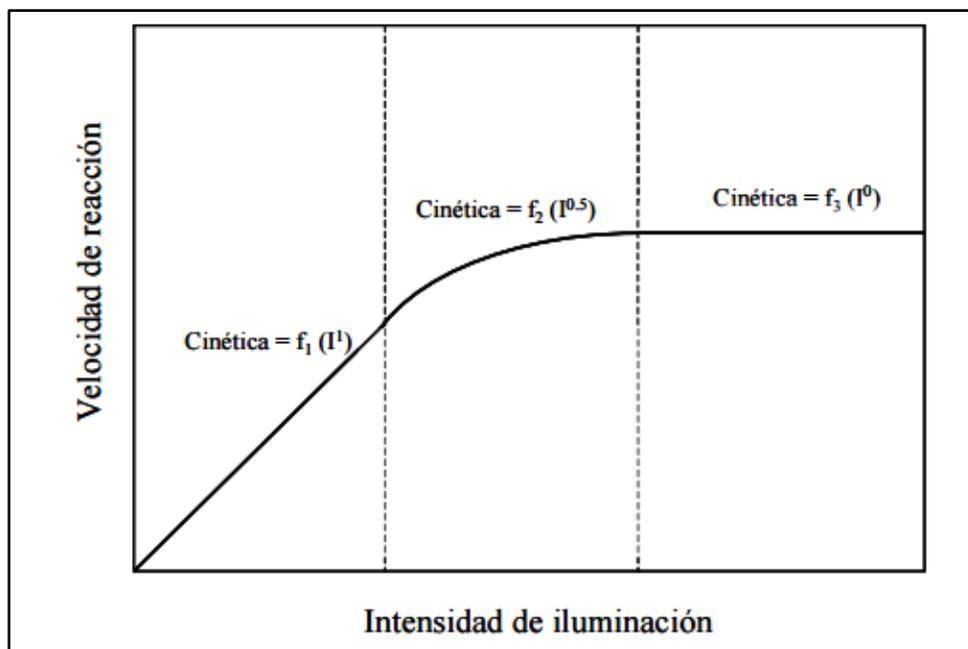


Figura 1.5 Relación entre velocidad de reacción e intensidad de iluminación, (Blanco, *et al*, 2001).

De acuerdo con la imagen anterior; cuando la cinética corresponde a orden 1, la velocidad de radiación dependerá de la radiación que se le proporcione, cuando la cinética responde al orden 0.5, la adsorción de fotones es alta y se comienza a dar el fenómeno de recombinación de los pares hueco-electrón, si la cinética responde a orden 0, se deja de tener la relación velocidad de reacción-intensidad de iluminación. Esto suele ser muy importante a la hora de diseñar los reactores fotocatalíticos ya que se debe procurar que la radiación pueda ser adsorbida a toda la superficie del catalizador.

*e) Concentración del contaminante y calidad del agua a tratar.*

La concentración inicial del contaminante presente en los efluentes a tratar puede ser un factor que afecte el proceso de oxidación ya que las reacciones fotocatalíticas suelen seguir el mecanismo de Langmuir – Hinshenlwod, donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta del contaminante por el sustrato, mecanismo del cual se hablará en el siguiente apartado.

Al formar parte de un tratamiento terciario de aguas residuales, se esperaría que el efluente esté libre de partículas suspendidas ya que afectaría directamente en la irradiación hacia las partículas del semiconductor, con lo cual se reduciría significativamente la eficiencia del

proceso, por lo tanto, el agua deberá contener simplemente contaminantes que sean muy difíciles de eliminar por métodos convencionales.

*f) Donador y aceptor de electrones*

Evitar la recombinación de los pares hueco-electrón durante el proceso de la fotocatalisis heterogénea es de suma importancia, ya que se debe tener la mayor concentración de huecos que den paso a la generación de radical hidroxilo; el oxígeno suele actuar como aceptor de electrones. Para reforzar la captura de electrones, suelen usarse otros oxidantes como peróxidos, ozono o persulfatos con el fin de evitar la recombinación. Por otra parte, tenemos a los donadores de electrones, tales como el agua o las especies  $\text{OH}^-$  las cuales una vez adsorbidas en la superficie del semiconductor, se procederá a la formación de los radicales hidroxilos.

#### ***1.2.4 Ventajas y desventajas de la fotocatalisis heterogénea***

La fotocatalisis heterogénea presenta grandes ventajas respecto a los otros procesos de oxidación avanzada, mismas que la han puesto en el ojo de la comunidad científica y por lo cual se siguen realizando investigaciones para su mejora. Se enuncian las ventajas más importantes:

- a) Es un método capaz de eliminar gran cantidad de contaminantes orgánicos incluyendo mezclas complejas ya que el poder oxidativo que tiene muy alto, además de que no es un procedimiento selectivo.
- b) El contaminante no cambia de fase y no suele generar subproductos ya que se llega hasta la mineralización de los mismos.
- c) La activación fotocatalítica del semiconductor se da a longitudes de onda del UV y UV visible con el cual permite que se utilice la radiación solar bajando el costo del procedimiento y ahorrando energía, convirtiéndolo en una tecnología verde.
- d) El semiconductor más utilizado es el  $\text{TiO}_2$ , material de bajo costo.
- e) No requiere condiciones específicas para su aplicación, se puede trabajar condiciones normales de presión y temperatura.

Pese a las grandes ventajas que presenta la fotocatalisis heterogénea, siguen existiendo algunas desventajas que han limitado el uso de esta tecnología, entre las principales se encuentran las siguientes:

- a) A pesar de que se puede utilizar la radiación solar, esta no suele ser muy potente y no es constante, la utilización de lámparas artificiales aumentaría considerablemente el costo del proceso.
- b) La alta tendencia a la recombinación de los pares hueco-electrón durante el proceso.
- c) En su uso para tratamiento de aguas residuales, suele aplicarse en suspensión lo cual obliga a añadir un paso para su separación más al procedimiento, lo que aumentaría el costo.
- d) Las cinéticas de descomposición de los contaminantes pueden llegar a ser lentas, depende de la concentración a la que éste esté presente.
- e) La gran mayoría de las pruebas con fotocatalisis heterogénea suele llevarse a escala piloto debido al elevado costo que puede llegar a presentar a escalas mayores.

### ***1.2.5 Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea***

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología en la que a lo largo varios años de estudio se han encontrado aplicaciones potenciales de las cuales se busca la mejora continua a través de nuevas investigaciones, entre las más importantes se encuentran las siguientes:

#### ***a) Tratamiento de aguas residuales***

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea en la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales ha sido el área de más enfoque y en dónde se han presentado grandes resultados; muchas son las investigaciones que se han realizado buscando las mejores condiciones de operación, para ser comercialmente competitivo.

#### ***b) Tratamiento, purificación y desodorización del aire***

Otra de las áreas con gran avance está en su aplicación para el tratamiento del aire, se ha comprobado su eficiencia como proceso fotocatalítica ya que una de las grandes ventajas es que aquí las velocidades de reacción suelen ser más rápidas, en la actualidad, una de las aplicaciones potenciales en ésta área es la eliminación de

compuestos que son causantes de malos olores, principalmente los que contienen Nitrógeno, Azufre, así como otros tales como la piridina o el tolueno (Cámara, 2012).

*c) Desinfectante*

El desarrollo de la fotocatalisis en el campo de la desinfección ha tenido gran auge, debido a que los métodos tradicionales son tratamientos químicamente intensos; ventaja que se puede tener al utilizar  $\text{TiO}_2$  ya que no da lugar a subproductos dañinos. En la actualidad se utiliza la fotocatalisis como método de desinfección en la industria alimentaria mediante el recubrimiento de embalajes plásticos de productos con películas de  $\text{TiO}_2$ . (Cámara, 2012).

*d) Autolimpiante*

Se pueden recubrir las paredes interiores y exteriores de edificios y algunas construcciones con películas de  $\text{TiO}_2$  para obtener superficies autolimpiantes, pues el semiconductor puede retener moléculas de agua presentes en el aire, dificultando así la adherencia de suciedad y facilitando su limpieza (Cámara, 2012). Algunas otras aplicaciones (Portela R., 2008) son las siguientes:

- Materiales autodegradables
- Prevención de la maduración en la industria alimentaria.
- Superficies autoesterilizantes
- Remediación de suelos

***1.2.6 Retos para disminuir el tiempo de sedimentación del catalizador en su aplicación para aguas residuales***

Una de las grandes aplicaciones que se ha presentado para la fotocatalisis heterogénea es en el tratamiento de aguas residuales, debido a contaminantes de preocupación emergente que se comienzan a monitorear de forma creciente y que pueden ser peligrosos para los humanos y el medio ambiente.

Hablando en materia de aguas residuales, la utilización de partículas de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador comúnmente ocasiona la presencia de sólidos suspendidos, parámetro acotado por la legislación mexicana en materia de aguas residuales, como la ***NOM-001-***

*SEMARNAT-1996, NOM-002 SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997*, por mencionar algunas. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de  $\text{TiO}_2$  de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales costos a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño de partícula.

Para su separación del agua tratada se pueden usar técnicas de filtración que son eficientes pero que incrementarían el costo por metro cúbico de agua tratada (Gárces F. *et al*, 2004). La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar obliga a tiempos de residencia excesivos, si bien, varias investigaciones apuntan a inmovilizar al catalizador soportándolo sobre materiales como vidrio, plásticos o metales, se ha comprobado que la eficiencia no suele ser la misma que estando en suspensión. La atención se centra en poder utilizar el catalizador suspendiéndolo en el efluente a tratar soportándolo en materiales que puedan ayudar a una sedimentación rápida y que éste no influya de manera significativa en la actividad fotocatalítica del semiconductor.

### **1.3 Fotocatalizadores**

Los catalizadores fueron definidos por J.J. Berzelius en 1836 como compuestos que aumentan la velocidad de las reacciones químicas pero que no se consumen en el transcurso de las mismas. Desde entonces y hasta nuestros días los procesos catalíticos han adquirido una gran importancia tanto en el ámbito de la industria química como en otro tipo de aplicaciones tales como las medioambientales.

Dependiendo la fase en que se encuentre el catalizador se podrá hablar de procesos homogéneos o heterogéneos mismos que se utilizarán de acuerdo con el proceso en que se desee aplicar. En cuestiones ambientales se suelen utilizar los procesos heterogéneos, esto quiere decir que el catalizador suele aplicarse en forma sólida, principalmente para reducir contaminantes atmosféricos o para tratamiento de aguas residuales.

Para las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea, el catalizador necesario es un semiconductor y es llamado fotocatalizador debido a que su activación se da de forma fotónica y no térmica. A lo largo del estudio de la fotocatalisis heterogénea se ha buscado obtener el catalizador que presente las mejores propiedades fotocatalíticas (y con ello se

obtenga una mejor eficiencia en el proceso), y que además sea estable, de bajo costo y que cumpla con los requisitos mínimos para que éste pueda ser seleccionado:

- Debe tener un ancho de banda prohibida que permita la activación del semiconductor en la región UV o UV - VIS.
- Estabilidad química ante cualquier reactivo presente, además debe presentar insolubilidad en el agua.
- Se requiere que su potencial redox sea suficiente para poder oxidar o reducir a las especies adsorbidas.
- No debe ser tóxico
- Debe ser de bajo costo y que se presente en abundancia.

Con base a lo descrito anteriormente, entre los semiconductores que son mayoritariamente utilizados se encuentran los óxidos metálicos como el ZnO, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y calcogenuros metálicos como CdS y ZnS. Como se ha mencionado a lo largo de este capítulo, el semiconductor más estudiado dentro de la fotocatalisis heterogénea ha sido el TiO<sub>2</sub>. En la siguiente figura se presenta la comparación de anchos de banda y potencial redox de los semiconductores más comunes.

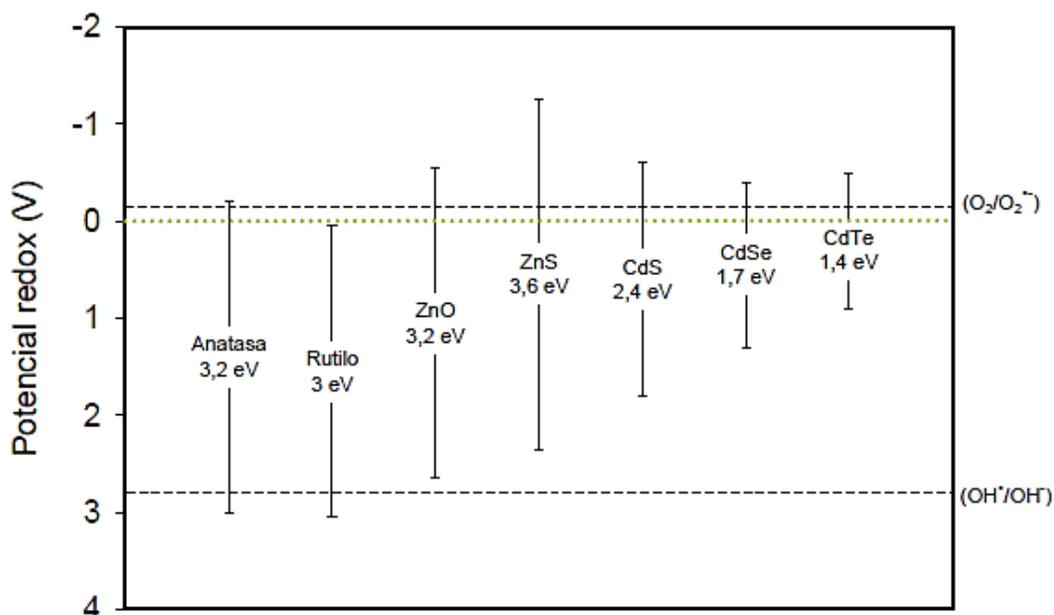


Figura 1.6 Potenciales redox de algunos semiconductores. Fuente: Portela R, 2008

El más utilizado para su aplicación en fotocátalisis heterogénea es el  $\text{TiO}_2$  Degussa P 25 (también conocido como Evonik P25), debido a que presenta mejores propiedades con respecto a sus similares

Este producto se presenta como polvo blanco que puede contener entre 70 y 80% de anatasa y 20-30% de la fase cristalina rutilo. El catalizador P25 presenta un área superficial relativamente baja y además de que las dimensiones de partícula no suelen ser uniformes. Este catalizador no soportado se ha convertido en el referente para la comparación de fotocatalizadores por su elevada eficiencia. Dicha eficiencia suele atribuirse a la mezcla de anatasa/rutilo y a la transferencia de electrones (Arconada N. 2012).

### ***1.3.1 Importancia del $\text{TiO}_2$ como fotocatalizador***

Existen diferentes tipos de semiconductores que presentan propiedades fotocatalíticas excepcionales, pero sin duda alguna el catalizador por excelencia en la fotocátalisis heterogénea es el dióxido de titanio.

El dióxido de titanio (conocido también como óxido de titanio IV o Titania) es uno de los compuestos más abundantes dentro de la corteza terrestre; podemos encontrarlo en diferentes fuentes naturales como la Ilemita, principal mineral de dónde se obtiene dicho compuesto. Suele presentarse en sus diferentes formas geométricas que son aprovechadas para gran variedad de aplicaciones.

Debido a su capacidad para aportar blancura y opacidad puede ser utilizado en productos como plásticos, papeles, alimenticios y con mayor frecuencia en cosméticos y pigmentos dada su naturaleza refractaria. Otras industrias emplean su naturaleza refractaria en cubiertas protectoras para partes automotrices y marítimas, así como en espejos ópticos. El dióxido de titanio también se emplea en materiales de edificios y construcción.

Debido a sus múltiples usos, el dióxido de titanio es uno de los químicos más producidos para propósitos industriales y con aplicación en otras áreas, además representa 70% del volumen total de producción de pigmentos en el mundo (Flexicon Corporation, 2015).

Tabla 1.3  
*Catalizadores de TiO<sub>2</sub> comerciales*

Proveedor	Diámetro de la partícula (nm)	Diámetro de los agregados (nm)	Área superficial por unidad de masa (m <sup>2</sup> /g)
Aldrich	150-200	300	9.6
Merck	100-200	300	10
Fisher	100-300	400	8.8
Fluka	100-400	370	9.2
Degussa	30-90	700	48
Hombikat	80-100	900	35.2
Kamira 5-230	-----	-----	230

Fuente: Rosales J. (2010)

Dada su baja toxicidad y sus tan pronunciadas propiedades es un compuesto que representa un gran interés para sus aplicaciones medioambientales, específicamente nos enfocamos más a su aplicación como fotocatalizador en tratamiento de aguas residuales ya que debe de contar con ciertas propiedades que lo hacen apto para su utilización en dicha área, las cuales se describen en el siguiente apartado.

### ***1.3.2 Características generales del TiO<sub>2</sub>***

El dióxido de titanio es un óxido metálico de transición sensible a la luz que adsorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. Es uno de los materiales más blancos y con un alto índice de refracción lo cual lo hace muy opaco, propiedades que lo hacen útil para diferentes aplicaciones ya que es anfótero y químicamente estable, insoluble en agua, resistente al ataque de compuestos orgánicos e inorgánicos y presenta baja toxicidad.

El TiO<sub>2</sub> está presente en tres diferentes formas: rutilo, anatasa y brookita, siendo las dos primeras las más estudiadas y utilizadas. El rutilo es la fase cristalina más estable a temperaturas superiores a 600°C, mientras que la anatasa está favorecida a temperaturas inferiores a 600°C. Las diferencias entre estas dos fases residen en la diferente disposición de los octaedros (Arconada N., 2012). En la siguiente figura se aprecian las 3 estructuras cristalinas del TiO<sub>2</sub>.

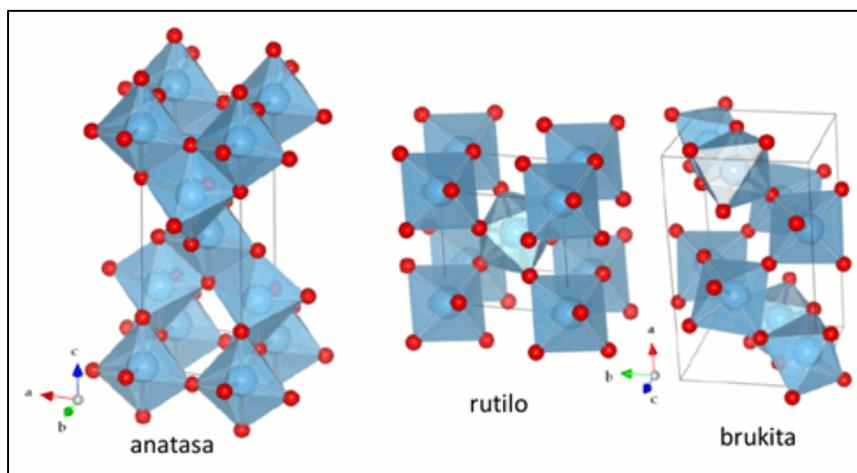


Figura 1.7 Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$  Fuente: Prieto O. (2009)

Aunque la fase rútilica del  $\text{TiO}_2$  es la que presenta mayor estabilidad ante el aumento de la temperatura, la fase anatasa es la que mayor aplicación puede tener en tratamiento de aguas residuales mediante fotocatalisis heterogénea ya que presenta mayor actividad fotocatalítica a pesar de que el rutilo posee un ancho de banda menor (3,2 eV para la anatasa frente 3,0 eV para el rutilo). Para justificar este comportamiento se han postulado distintas explicaciones: Una se basa en la mayor estabilidad de los grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) adsorbidos por el rutilo, que dificultan la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ); la segunda argumenta la mayor separación de cargas de la anatasa, debido a la capacidad de adsorción del oxígeno y su tendencia a reducirse de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  por los electrones fotogenerados ya que la anatasa posee un potencial redox de la banda de valencia más negativo, adicionalmente se le atribuye el alto grado de fotoactividad debido a su alto grado de hidroxilación comparada con las otras fases; y además de ello el área superficial es mayor, propiedad que contribuye a eficiencias más altas en los procesos de fotocatalisis (Arconada N., 2012).

De igual forma, las mezclas de fases Anatasa-Rutilo han presentado grandes eficiencias en su actividad fotocatalítica dada la transferencia de cargas en las bandas de conducción que suele ocurrir al poner en contacto ambas fases. A continuación, se presenta un cuadro en donde se pueden apreciar algunos parámetros de red y aplicaciones de las 3 estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ :

Tabla 1.4  
*Propiedades y aplicaciones de las fases del TiO<sub>2</sub>*

FASE	BROOKITA	ANATASA	RUTILO
Estructura cristalina	Ortorrónica	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple
Parámetros reticulares	$a = 5.45580 \text{ \AA}$ $b = 9.18190 \text{ \AA}$ $c = 5.14290 \text{ \AA}$	$a = 3,793 \text{ \AA}$ $c = 9,51 \text{ \AA}$	$a = 4,594 \text{ \AA}$ $c = 2,958 \text{ \AA}$
Densidad	4.1-4.12 g/cm <sup>3</sup>	3.8-3.9 g/cm <sup>3</sup>	4.4-4.3 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de estabilidad	< 400°C	300-700°C	500-1200°C
Aplicaciones	Microelectrónica	Fotocatálisis Bactericida Celdas solares Aislante y dieléctrico	Pigmentos Joyería Catalizador

Fuente: Martínez V. & Reyes M., (2013).

#### 1.4 Proceso sol-gel para síntesis de semiconductores

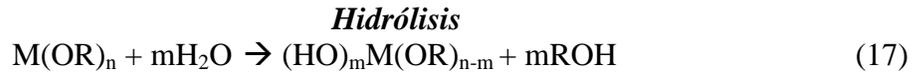
El método de sol-gel es un proceso que inicialmente se utilizó para obtener materiales cerámicos y vítreos, sin embargo, con el paso del tiempo, el proceso fue mejorando y se ha enfocado en obtener materiales de hasta el orden de los nanómetros teniendo un importante desarrollo en los últimos años. El término "sol-gel" se usa con el fin de describir la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis (o hidroxilación) y condensación de precursores moleculares orgánicos sintéticos inicialmente en solución y a bajas temperatura (Carballo L. & Galindo H. 2001).

Para la formación de las suspensiones que posteriormente formarán a los óxidos metálicos suelen usarse los alcóxidos metálicos, también se utilizan solventes como el agua (participa en la hidrólisis) y alcoholes. Dada la gran reactividad que presentan con el agua los alcóxidos metálicos son lo más utilizados en el proceso de sol-gel.

### 1.4.1 Etapas del proceso sol-gel

#### a) Hidrolisis y poli-condensación

La primera etapa del proceso comienza con la hidrolisis del alcóxido metálico al reaccionar con el agua, en la que los hidroxilos (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando total o parcialmente a los ligandos alcoxilo (OR) (Carballo L. & Galindo H. 2001); simultáneamente ocurre una reacción policondensación de las moléculas que se encuentran parcialmente hidrolizadas, produciendo una suspensión coloidal que dará paso a la formación del óxido inorgánico correspondiente (M-O-M), tal y como se aprecia en las siguientes reacciones:



#### *Policondensación*



ó



Ambas reacciones pueden ser catalizadas en condiciones ácidas o básicas; para condiciones ácidas (hidrólisis lenta) se tiende a formar moléculas lineales que ocasionalmente se entrelazan. Estas cadenas de moléculas se enredan y forman ramificaciones adicionales resultantes que llevan a una gelación. Bajo condiciones básicas (hidrólisis rápida) se forman rápidamente cúmulos de ramificaciones que no se entrelazan entre sí antes del secado y entonces se comportan como especies discretas. La gelación ocurre por el acoplamiento de los cúmulos (Martínez J., *et al.*, 1999).

#### b) Gelación

Una vez que han condensado cantidad suficiente de enlaces interconectados M-O-M se comienzan a presentar partículas coloidales o soles, las cuales van uniéndose para formar redes tridimensionales ya que se va eliminando el agua y el alcohol entonces comienza la

formación de un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación (Ramírez T. *et al.*, 2010).

*c) Secado y envejecimiento*

Una vez que el gel comienza a formarse es de suma importancia eliminar a los solventes del sistema, el tiempo que transcurre entre la formación del gel durante el secado se conoce como envejecimiento, durante este lapso siguen ocurriendo reacciones de hidrólisis y policondensación. La eliminación del solvente puede darse por secado convencional como la evaporación dando un xerogel o a condiciones supercríticas con el cual obtenemos un aerogel (Martínez J., *et al.*, 1999).

La estructura de los geles obtenidos mediante catálisis lenta (medio ácido) o catálisis rápida (medio básico) suelen ser diferentes, por ejemplo, cuando se aplica la evaporación como método de secado (xerogeles). Los geles generados en medios ácidos (hidrólisis lenta) suelen ser geles de alta densidad y bajo volumen de poro, son formados en sistemas con ligeros enlaces entrecruzados y cuando los polímeros entran en contacto se deforman fácilmente formando una estructura de gel densa. Cuando la hidrólisis es más rápida (geles de catálisis básica), los polímeros son largos y con muchos más enlaces entrecruzados. Al entrar en contacto, los polímeros no se deforman tan fácilmente debido a la eliminación del solvente del polímero. El gel seca en un arreglo más o menos de compactación aleatoria de partículas identificables alrededor de las cuales existen grandes huecos (Martínez J., *et al.*, 1999), tal y como se puede apreciar en la siguiente figura:

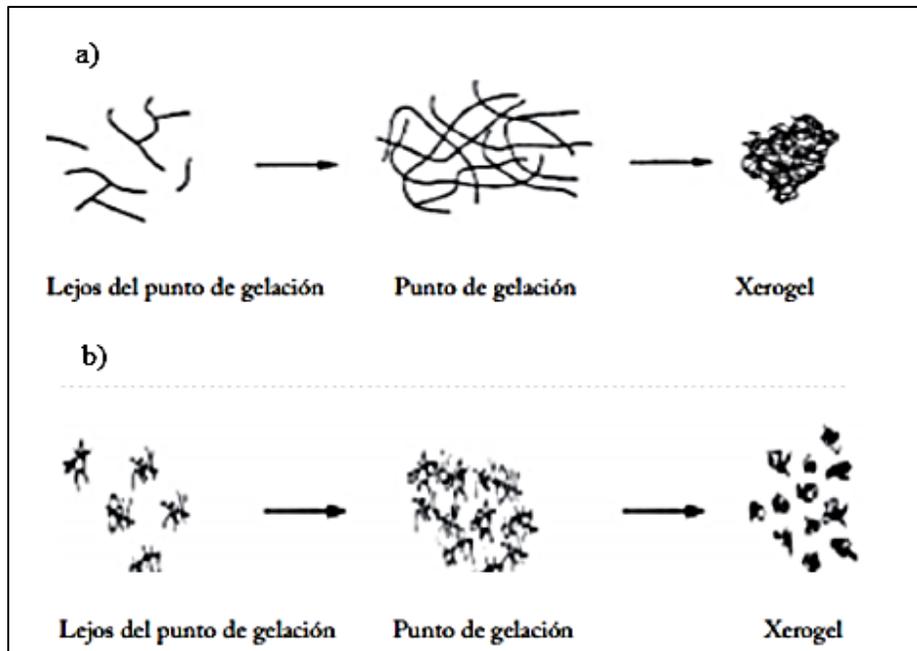


Figura 1.8 Formación de xerogeles a) catálisis ácida b) catálisis básica (Martínez, *et al.*, 1999).

Por su parte, los aerogeles tienen una muy baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos cuando son vaciados y puestos entre placas de vidrio. Los xerogeles son más densos que los aerogeles ya que tienen un área superficial grande y son a menudo microporosos: (Martínez *et al.*, 1999).

#### d) Sinterizado

El proceso de sinterizado es el tratamiento térmico del gel seco para convertirlo en un material cristalino en donde se aplican temperaturas altas. En esta etapa tienen lugar una serie de transformaciones químicas y estructurales que conducen a la densificación del óxido, éstas son: la desorción física del agua y solventes de las paredes de los microporos, carbonización y combustión de grupos orgánicos residuales, condensación-polimerización, relajación del volumen y sinterización por flujo viscoso. En función de la composición y tratamiento térmico los materiales pueden cristalizar total o parcialmente (Arconada N., 2012).

El proceso sol-gel presenta grandes ventajas, mismas que lo hacen un método llamativo para la síntesis de cerámicos, vidrios, catalizadores etc.; a continuación, se enlistan las más importantes (Rosales J., 2010):

- Se pueden obtener materiales de muy alta pureza a temperaturas relativamente bajas.

- Producción de nanomateriales con excelentes propiedades.
- Tiempos de reacción más cortos.
- Alta porosidad en los materiales que pueden ser tanto amorfos como nanocristalinos.
- Mejora en la estabilidad térmica de los metales soportados.
- Distribuciones bien definidas del tamaño del poro.
- Se pueden añadir elementos adicionales con facilidad.
- Facilita la preparación de películas delgadas.

### **1.5 Características y rol de los soportes en catalizadores con base en TiO<sub>2</sub>**

Utilizar el Dióxido de Titanio en el tratamiento fotocatalítico de aguas residuales suele ser una alternativa muy atractiva, sin embargo, usarlo en suspensión puede generar un grave problema a la hora de separarlo ya que la sedimentación del catalizador puede llevar varias horas y aunque se pueden utilizar métodos de filtración para su pronta separación, el añadir un paso más al proceso implica mayor costo.

Una de las grandes alternativas que se ha dado a la solución de este problema es utilizar un material de soporte para depositarlo como una película. Se puede definir como soporte a aquel material en que suelen depositarse películas de algún material, sin que éste afecte sus propiedades. Gran cantidad de estudios se han enfocado en inmovilizar al semiconductor en materiales como vidrios, polímeros o cerámicos, por mencionar algunos; sin embargo, se sigue poniendo en juego la reducción de la actividad fotocatalítica y con ello la disminución en la eficiencia del proceso ya que surgen problemas adicionales como por ejemplo la reducción del área superficial expuesta a la solución en comparación con las suspensiones. Por otro lado, problemas de adherencia y de envenenamiento del fotocatalizador son también comunes (Rodríguez J., *et al.*, 2005).

Otra alternativa que resulta muy práctica es la utilización del catalizador TiO<sub>2</sub> soportado en materiales densos y de muy pequeño tamaño, como tierras diatomeas o minerales, con lo que se sigue manteniendo la actividad fotocatalítica y disminuyendo el tiempo de sedimentación.

Son varios los requisitos que un material de soporte debe cumplir para poder ser utilizado: por un lado es indispensable que se trate de un material poroso o que presente gran tensión superficial que facilite la adherencia del fotocatalizador para conseguir la mayor cantidad de masa depositada; por otro lado, es necesario también poder contar con un material de bajo costo, que tenga resistencia mecánica, química y térmica al estar sometidos a largos periodos de tiempo a cambios de temperatura, pH, así como fuertes reacciones de oxidación (Cámara R., 2012).

Algunas otras técnicas además de la sol-gel, que suelen usarse para el depósito de películas de semiconductores en algún tipo de soporte son:

- a) *Depósito por baño químico*: En ésta técnica se requiere que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se dé una precipitación simple en una reacción iónica, se realiza el crecimiento de la película delgada por precipitación lenta del compuesto deseado. Por ello se emplea para obtener compuestos poco solubles como óxidos, sulfuros y seleniuros (calcogenuros en general) (Arias A., 2005).
- b) *Deposición química de vapor CVD*: En estos métodos se parte directamente de gases, o a veces de líquidos que pasan a estado de vapor, los cuales mediante una reacción química dan lugar a un nuevo producto el cual se condensa en forma de película delgada sobre algún sustrato, una de sus principales ventajas es que no se necesita alto vacío (López J., 2007).
- c) *Pulverización catódica (sputtering)*: En una cámara de vacío se introduce un gas inerte, que generalmente es argón y se utiliza un cátodo que está hecho del material a depositar. Las moléculas de gas son ionizadas mediante una descarga, de DC o radiofrecuencia (RF), que producirá iones positivos de argón, los cuales chocan con el blanco y “arrancan” o “erosionan” el material que después se depositará en el ánodo donde está colocado el sustrato (López J., 2007).

Soportar películas de TiO<sub>2</sub> en minerales densos puede ser una excelente opción para aumentar la velocidad de sedimentación en su aplicación para tratamiento de aguas residuales; además, los soportes suelen ayudar a la remoción de los contaminantes gracias a sus propiedades de adsorción.

Entre las técnicas de caracterización de nano-materiales, la microscopía electrónica de barrido es una técnica utilizada para observar las superficies de materiales sólidos que son de pequeño tamaño, alcanzando el orden de los micrómetros. Utiliza un haz de electrones para iluminar la muestra, con lo que se obtienen grandes acercamientos y gran profundidad de campo. El principio de operación consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales, en donde se emiten electrones secundarios, retrodispersados y rayos X, los cuales son captados con detectores adecuados que proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La intensidad de los electrones secundarios es una representación topográfica de la muestra, mientras que los rayos X ayudan a realizar análisis elementales (Rodolfo S., 2014).

Por otra parte, la difracción de rayos X (DRX) es una técnica de análisis no destructiva, rápida, confiable y sencilla. Las aplicaciones fundamentales de la difracción de rayos X son la identificación de fases cristalinas, la determinación del tamaño de cristal y simetría cristalina mediante el cálculo de planos, distancias y parámetros cristalinos. Cuando un haz de Rayos X pasa a través de la estructura periódica de un cristal los frentes de onda son difractados (Arconada N., 2012). Un difractograma de Rayos X es el conjunto de picos de difracción que forman los planos de los átomos que constituyen un material en una posición determinada. Cada material lleva asociado un conjunto de picos con posiciones e intensidades características y tabuladas. Las ligeras modificaciones en la posición e intensidad de los picos dependen del método de preparación, las posibles orientaciones y de las condiciones instrumentales (Arconada N., 2012).

### ***1.5.1 Tierras diatomeas***

La tierra diatomea, también conocida como diatomita, es una roca sílice formada por la acumulación sedimentaria de los esqueletos fosilizados de algas unicelulares, se encuentra en forma de polvo blanco muy denso, en las diatomeas, la sílice se encuentra en estado amorfo, hidratada y con un cierto grado de cristalización (Coordinación general de minería, 2012). En la tabla 1.5 se muestran las propiedades más representativas de la diatomita:

Tabla 1.5

*Propiedades de la diatomita*

Generalidades	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aspecto: Roca fina y porosa con aspecto margoso.</li> <li>• Color por lo regular blanco brillante (en el caso de alta pureza), pueden estar coloreadas blanco (calcinado con fundente), rosa (calcinado) y gris (sin calcinar).</li> <li>• Alta porosidad.</li> <li>• Volumen de muy baja densidad.</li> <li>• Muy alta capacidad para absorber líquidos (absorbe hasta 150% de su peso en agua).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conductividad térmica y eléctrica muy baja.</li> <li>• Alta resistencia a la temperatura.</li> <li>• Punto de fusión entre 1,400°C a 1,750°C.</li> <li>• Área superficial 10 a 30 m<sup>2</sup> /g (la calcinación la reduce de 0.5 a 5 m<sup>2</sup> /g).</li> <li>• Índice de refracción 1.4 a 1.46 (la calcinación la incrementa a 1.49).</li> <li>• Químicamente inerte.</li> </ul>

Fuente: (Coordinación general de minería, 2012).

Las diatomeas tienen una característica muy particular que las distingue de otros organismos microscópicos e incluso de otras algas: la célula que compone a las diatomeas está cubierta de una capa de sílice que es muy resistente a la degradación. La estructura de sílice de las diatomeas se conoce como frústula y cumple una función análoga al esqueleto de los mamíferos al proteger y dar una estructura definida a estas microalgas. La frústula presenta simetría bilateral (un sólo eje de simetría) o bien simetría radial (simetría respecto a varios ejes en el mismo plano), Martínez J., 2014.

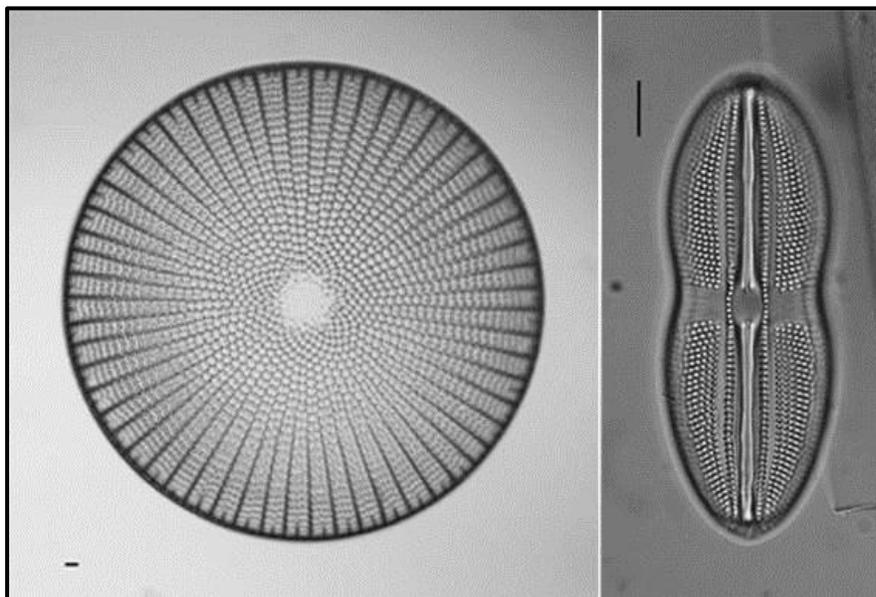


Figura 1.9 Simetría de la diatomea a) Radial b) Bilateral (Martínez J., 2014)

Las propiedades que la diatomita presenta han hecho que sea un material utilizado para varias aplicaciones industriales, por ejemplo, puede ser utilizada en pinturas o recubrimientos, dadas sus propiedades ópticas y la blancura del material. Dadas sus propiedades térmicas y de conducción suele ser utilizado también como aislante en materiales de construcción, además gracias a su gran capacidad de absorción, puede ser utilizado como auxiliar en el transporte de materiales peligrosos; también puede fungir como insecticida natural ya que estas minúsculas partículas huecas con carga negativa perforan los cuerpos de queratina de los insectos de sangre fría que mueren por deshidratación.

La aplicación en dónde más ha tenido impacto el uso de la diatomita es como auxiliar en la filtración para la clarificación y purificación de gran variedad de vertidos de industrias metalúrgicas, alimenticia, petrolera por mencionar algunas. Su uso radica en que en las partículas de tierras diatomeas, durante la filtración, permiten la formación de una “torta” de poros abiertos en el cual las impurezas o partículas suspendidas son capturadas, proporcionando de esta manera un filtrado bien clarificado libre de tales impurezas. Las tierras diatomeas pueden ser capaces de filtrar partículas de 2-5 micras permitiendo una gran clarificación en los vertidos tratados (Coordinación general de minería, 2012).

### ***1.5.2 Magnetita***

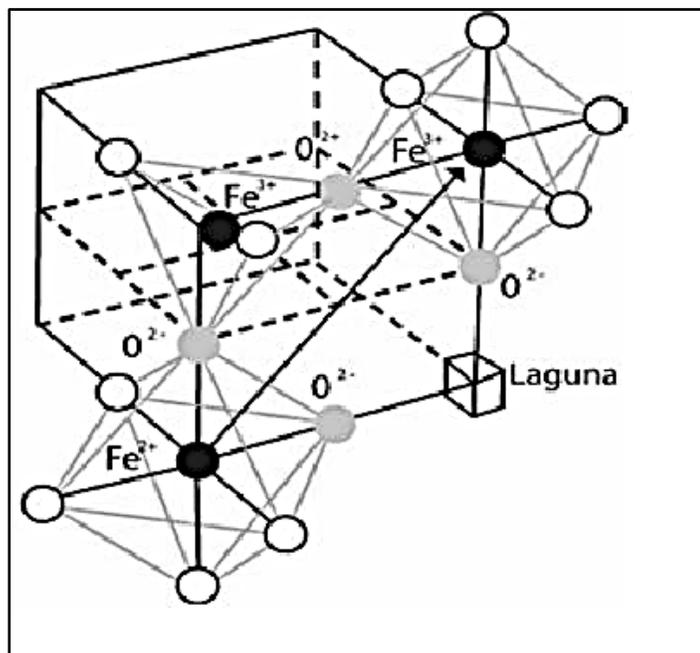
La magnetita, es uno de los minerales con más abundancia en la tierra, se produce en una variedad de entornos geológicos. Es un mineral comúnmente encontrado en rocas ígneas, pero raramente forma cristales lo suficientemente grandes como para presentar en primera instancia buenas propiedades magnéticas. Más a menudo, la magnetita se dispersa a través de una roca en forma de cristales microscópicos que se forman a lo largo de los bordes de minerales de hierro tales como biotita, anfíboles y piroxenos.

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) está constituida por un óxido mixto de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . Contiene el 31.03% de  $\text{FeO}$  y el 68.97%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por tal composición la magnetita pertenece al grupo de las espinelas, por lo que su fórmula se puede escribir de la siguiente manera:  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . La fórmula básica para la espinela es  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$ , donde A y B son iones metálicos; la siguiente figura representa la estructura cristalina de la magnetita.

En concreto, la magnetita es una espinela inversa, ya que el catión divalente  $\text{Fe}^{+2}$  se encuentra en los huecos octaédricos, mientras que el catión trivalente  $\text{Fe}^{+3}$  se encuentra en los huecos tetraédricos y octaédricos.

La magnetita se presenta como un mineral muy denso ( $5.2 \text{ g/cm}^3$ ), con parámetro de red de  $a=8,391\text{Å}$ , con estructura cristalina cúbica, duro, sin exfoliación, con brillo y su color es negro parduzco, una de las grandes particularidades se debe a que es un mineral ferromagnético (atraído por un imán) y magnetopolar (puede mantener por bastante tiempo sus propiedades magnéticas, convirtiéndose temporalmente en un verdadero imán (Universidad de Málaga, 2017).

Éste mineral presenta grandes aplicaciones en dónde dentro de sus principales usos se encuentran como pigmento de pinturas anticorrosivas, linóleo y en la industria textil, su aplicación como colorante en vidrios, en la fabricación de imanes. Presenta también utilidad en la degradación catalítica de compuestos como el peróxido de hidrogeno, y actualmente ha tenido un gran impacto en su uso dentro de la medicina ya que permite separa moléculas y células (Zapata A., 2008).



*Figura 1.9:* Estructura cristalina de la magnetita, (Aquino E., 2010).

Suele ser también muy utilizado como material absorbente en el tratamiento de aguas residuales, se han realizado varios estudios dentro de esa área, y muy en especial, dentro de

la fotocatalisis heterogénea, tal es el caso de lo estudiado por Nechifor A., *et al*, (2015), en el cual se utilizó al  $\text{TiO}_2$  soportado en magnetita para la degradación de Ampicilina y Penicilina por fotodegradación, obteniendo muy buenos resultados, mismos que se esperan con el presente trabajo.

## **1.6 Sedimentación**

La sedimentación puede definirse como aquel fenómeno físico mediante el cual partículas con mayor densidad que el agua que se encuentran en suspensión tienden a ser removidas por acción de la gravedad (Pérez L., 2005).

Las partículas pueden encontrarse en suspensión, según el tamaño de su diámetro (Pérez L., 2005), estas son:

- a) Suspensiones hasta diámetros de  $10^{-4}$  cm.
- b) Coloides entre  $10^{-4}$  y  $10^{-6}$  cm.
- c) Soluciones para diámetros aún menores de  $10^{-6}$  cm.

Con base en lo anteriormente descrito, se desprenden de forma general dos tipos de sedimentación: La sedimentación de partículas coloidales y discretas, mismas que son descritas de la siguiente forma:

### ***1.6.1 Sedimentación de partículas coloidales***

Dentro del Agua Superficial, las partículas coloidales, son las causantes de la turbiedad y del color por lo que el tratamiento del agua está orientado a la remoción de estas partículas; estas poseen normalmente una carga eléctrica negativa situado sobre su superficie. Estas cargas llamadas cargas primarias, atraen los iones positivos del agua, los cuales se adhieren fuertemente a las partículas y atraen a su alrededor iones negativos acompañados de una débil cantidad de iones positivos, como se expresa en la figura 1.10.

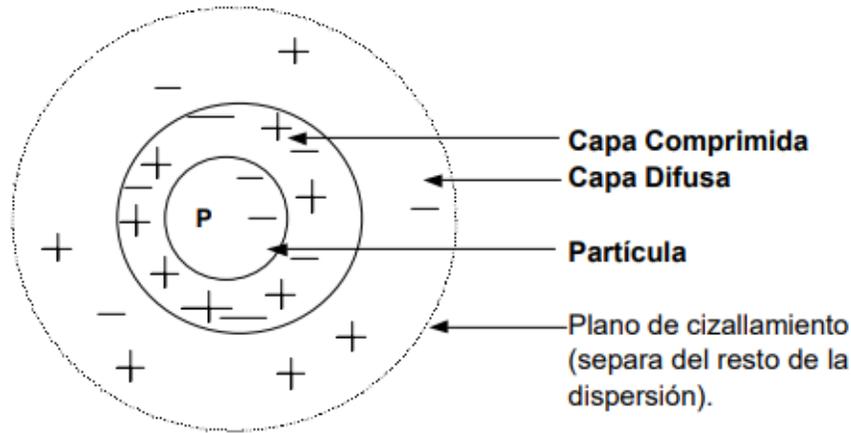


Figura 1.10 Doble capa de una partícula coloidal, (Andía Y., 2000).

Los iones que se adhieren fuertemente a la partícula y se desplazan con ella, forman la capa adherida o comprimida, mientras que los iones que se adhieren débilmente constituyen la capa difusa, por lo tanto, hay un gradiente o potencial electrostático entre la superficie de la partícula y la solución, llamado Potencial Zeta, (Andía Y., 2000).

Debido a la casi imposible sedimentación de las partículas coloidales, el método de eliminación utilizado es el de la coagulación-floculación, que consiste en desestabilizar las partículas coloidales que se encuentran en suspensión, para favorecer su aglomeración; en consecuencia, se eliminan las materias en suspensión estables; la coagulación no solo elimina la turbiedad sino también la concentración de las materias orgánicas y los microorganismos, (Andía Y., 2000).

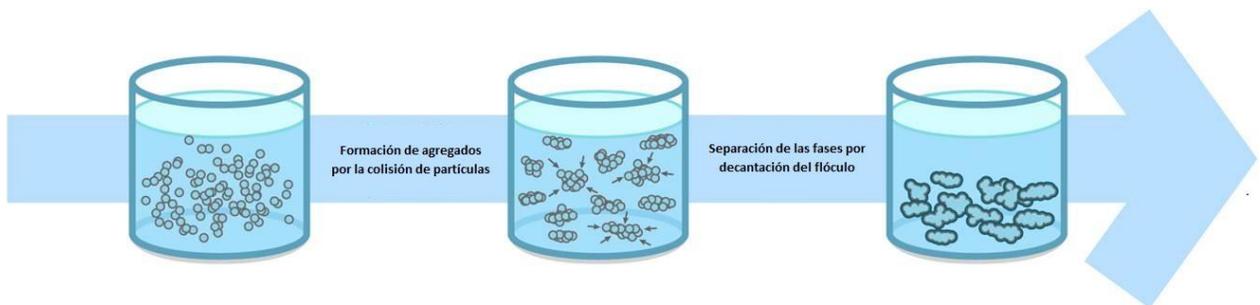
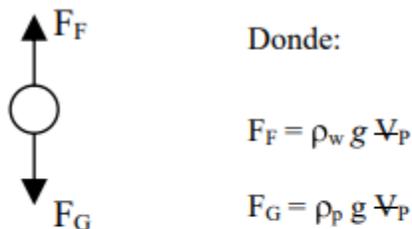


Figura 1.11 Proceso de coagulación-floculación, (Junco J., 2015).

### 1.6.2 Sedimentación de partículas discretas

Una partícula discreta es aquella que, durante la sedimentación, no altera su tamaño, forma o peso y al caer libremente a través de un líquido en reposo, se acelera hasta que la resistencia de fricción o arrastre del fluido equilibra a la fuerza impulsora que actúa sobre la partícula. De ahí en adelante, la partícula se asienta a una velocidad uniforme (terminal). Sobre una partícula suspendida en el agua actúan inicialmente dos fuerzas: la gravedad y la de flotación, (Vázquez A., 2017).



$\rho_w$  = densidad del agua  
 $g$  = constante gravitacional  
 $V_P$  = volumen de la partícula  
 $\rho_p$  = densidad de la partícula

Figura 1.12 Principio fundamental de partículas discretas, (Vázquez A., 2017)

Este tipo de partículas y esta forma de sedimentación se presentan en los desarenadores, en los sedimentadores y en los pre-sedimentadores como paso previo a la coagulación en las plantas de filtración rápida y también en sedimentadores como paso previo a la filtración lenta.

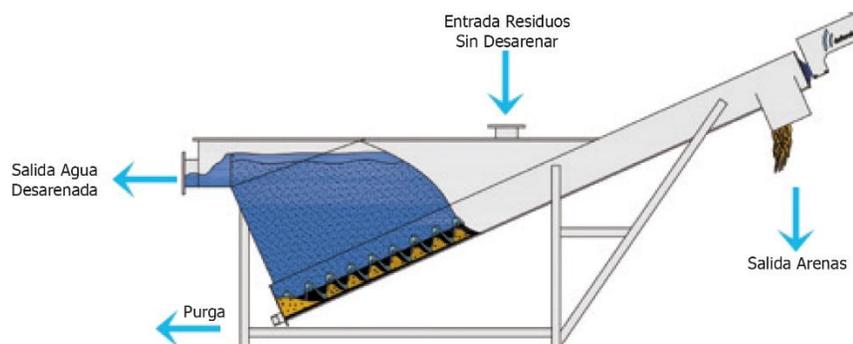


Figura 1.13 Desarenador, (TORO Equipment).

## CAPÍTULO 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

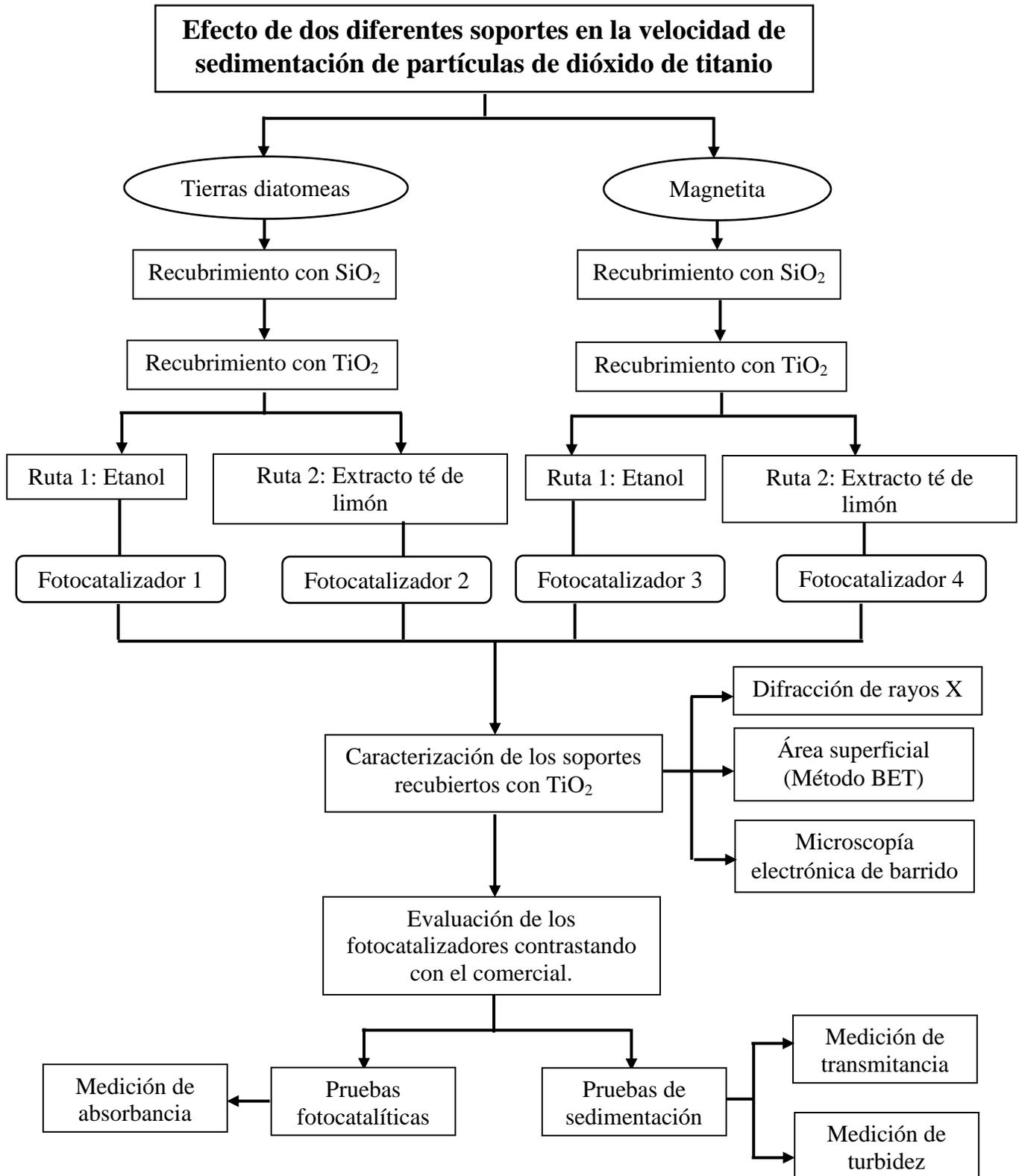


Figura 2.1 Método experimental

Como se aprecia en la Figura 2.1, los soportes utilizados en el presente trabajo fueron la magnetita, obtenida del proyecto “*Recuperación de petróleo crudo con nanopartículas magnéticas soportadas en nanotubos de haloisita*” (Vargas M., et al, 2016) y tierras diatomeas (J.T. Baker).

## 2.1 Recubrimiento de los soportes (Magnetita y Tierras diatomeas) con SiO<sub>2</sub>

Como primer paso, la magnetita y tierras diatomeas fueron recubiertas con una capa de dióxido de silicio, utilizando el método sol-gel, con el fin de poder fijar con mayor eficiencia las películas de dióxido de titanio que posteriormente se depositaron.

Se partió de una solución precursora de TEOS (Tetraetil-ortosilicato) del proveedor Sigma Aldrich en mezcla con HNO<sub>3</sub> y etanol en relaciones molares 1:0.5:50 respectivamente. A esta solución se proporcionó agitación constante a temperatura ambiente durante 1 hora.

Posteriormente, tanto a 1.0g magnetita como a 1.0g de tierras diatomeas le fueron agregados 5 mL de la solución precursora preparada anteriormente, cuidando que ésta cubriera en su totalidad a los soportes utilizados, mismos que estuvieron en agitación constante a temperatura ambiente durante 1 hora.

Después, fue retirado el exceso de solución precursora de la magnetita y tierras diatomeas mediante filtración y se dejaron secar a temperatura ambiente durante un día. Una vez secos, la magnetita y tierras diatomeas fueron sometidas a calentamiento a una temperatura de 500°C utilizando una mufla (figura 2.2), durante 1 hora.



Figura 2.2 Mufla utilizada en el sinterizado (FURNACE 1300)

## **2.2 Recubrimiento de los soportes con TiO<sub>2</sub>**

Fue preparada una solución precursora de Isopropóxido de titanio (Sigma- Aldrich) e Isopropanol en porción volumétrica de 7.5 mL/50 mL respectivamente, la cual fue agitada durante 1 hora, cuidando que la humedad del ambiente no afectará en la misma y se formarán partículas sólidas y blancas. A partir de esta solución, se utilizaron dos vías diferentes para la deposición de las películas de dióxido de titanio sobre los soportes, las cuales son descritas a continuación:

### ***2.2.1 Solución precursora con etanol (Ruta 1)***

La formación de la película de dióxido de titanio parte de la adición de la solución precursora de Isopropóxido de titanio (descrita en el párrafo anterior) a 0.5g de magnetita y 0.5g de tierras diatomeas (ya recubiertas con SiO<sub>2</sub>), mismas a las que fue adicionado después el Etanol, en una relación porcentual 85/15 respectivamente.

Las tierras diatomeas fueron agitadas constantemente a temperatura ambiente durante 24 horas para asegurar que la mayor cantidad de dióxido de titanio pudiera depositarse en el soporte. Debido a la dificultad para suspender la magnetita, solo pudo ser agitada durante 1 hora (utilizando una varilla de vidrio como medio de agitación).

Tras a la agitación de ambos soportes, se realizó una filtración para eliminar el exceso de la solución y se dejaron secar durante 24 horas a temperatura ambiente. Una vez secos los soportes recubiertos se realizó el calentamiento en una mufla a 500°C durante 1 hora, con el propósito de obtener el mayor porcentaje de estructura cristalina en fase anatasa con base en el trabajo de Morales J., *et al.* (2015). Cabe mencionar que se depositaron así 2 capas de dióxido de titanio en cada uno de los soportes con el fin de asegurar una cantidad considerable de dióxido de titanio y así tener una mayor actividad fotocatalítica.

### 2.2.2 Solución precursora con extracto de té limón (Ruta 2).

Una de las alternativas ecológicas que se han propuesto en la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio es eliminar la utilización de solventes orgánicos, para ello, sustituyó el Etanol por extracto de hierba de limón con base en el trabajo de Martínez y Reyes (2013).

Para la obtención del extracto se pesaron 50g de hierba de limón (previamente lavada, triturada y secada), a los cuales se agregaron a 500mL de agua, se calentó durante 1 hora 30 minutos con agitación constante, hasta alcanzar el punto de ebullición. Se agitó el sistema en ebullición por 20 minutos. La mezcla se filtró para retirar las hojas de la hierba de limón y posteriormente se evaporó hasta llegar a 100 mL de concentrado.

A 0.5g de magnetita como a 0.5g de tierras diatomeas (ya recubiertas con SiO<sub>2</sub>) se le agregó la solución precursora de Isopropóxido de titanio y posteriormente el extracto de hierba de limón en una relación porcentual de 85/15 respectivamente; como en el caso de la ruta 1, las tierras diatomeas fueron agitadas constantemente y a temperatura ambiente durante 1 día y la magnetita durante 1 hora.

Una vez que se agitaron ambos soportes, se realizó una filtración para eliminar el exceso de solución y los soportes así recubiertos se dejaron secar durante 1 día a temperatura ambiente. Luego se sometieron a calentamiento en una mufla a 500°C durante 1 hora. El procedimiento de recubrimiento se realizó dos veces para obtener dos capas de TiO<sub>2</sub> en cada soporte.

La siguiente tabla muestra de forma resumida los 4 fotocatalizadores obtenidos en ésta primera parte de la experimentación:

Tabla 2.1  
*Fotocatalizadores sintetizados*

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Descripción</b>
<b>1</b>	Tierra Diatomea + Solución precursora +Etanol
<b>2</b>	Tierra diatomea + Solución precursora + Extracto de limón
<b>3</b>	Magnetita + Solución precursora + Etanol
<b>4</b>	Magnetita + Solución precursora + Extracto de limón.

### **2.3 Caracterización de los sistemas fotocatalizador/suporte**

Para que los fotocatalizadores sintetizados puedan ser funcionales, es necesario recurrir a técnicas de caracterización que nos permitan corroborar la presencia del dióxido de titanio en su fase anatasa dentro de los sistemas. La microscopía electrónica de barrido FESEM/EDS, la difracción de rayos X y la determinación del área superficial por el método BET fueron las técnicas de identificación utilizadas, se describen a continuación:

#### **2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (FESEM) y EDS**

Los 4 fotocatalizadores sintetizados, así como la magnetita y tierras diatomeas sin algún tipo de recubrimiento, fueron sometidos a un estudio de identificación utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (JEOL JSM-7600F), A este equipo se la agregó un detector de EDS (Espectroscopia de dispersión de electrones), que fue usado para determinar la composición atómica sobre puntos específicos de las partículas recubiertas.



*Figura 2.5* Microscopio electrónico de barrido JSM-7600F

#### **2.3.2 Difracción de rayos X**

Los datos de difracción de rayos X fueron obtenidos utilizando un Difractómetro de polvo SIEMENS D500, el cual está equipado con una PC para la adquisición de datos, portamuestras manual, tubo de Cu, monocromador de haz difractado y detector de centelleo.



Figura 2.6 Difractómetro de rayos X, SIEMENS D500 (Fuente: SIEMENS).

### **2.3.3 Área superficial (Método BET)**

La caracterización de las propiedades texturales tales como el área BET, volumen total de poro y tamaño medio de poro se determinaron mediante adsorción de nitrógeno gas (adsorbato) a una temperatura de 77 K, obteniendo la isoterma de adsorción y la de desorción de cada muestra. Esta determinación se realizó en un equipo automatizado Quantachrome modelo Autosorb 1. Para el calcular el área se utilizan los datos de la isoterma de adsorción a presiones menores a 0.3 de  $P/P_0$  y se aplica el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen total de poro y tamaño medio de poro se determinó utilizando el último punto de adsorción. Previo a la medición, la muestra se sometió a un tratamiento de desgasificación al vacío a 200 °C durante 24 horas.

## 2.4 Pruebas de sedimentación

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es describir el comportamiento de la sedimentación de los fotocatalizadores sintetizados y comparar su eficiencia con el catalizador comercial P25 de Evonik.

Para las pruebas de sedimentación fue necesario utilizar un dispositivo similar a una probeta con una altura de 50 cm y con capacidad de 100 mL, el cual cuenta con 3 tubos capilares inmersos a diferentes profundidades, mismos que nos permitieron tomar muestra sin generar turbulencia en la suspensión.

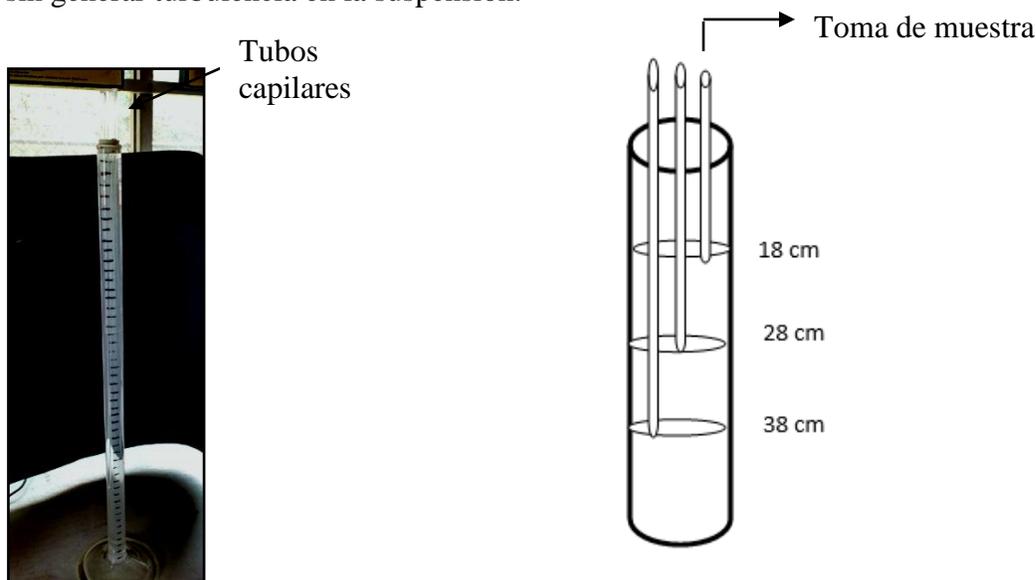


Figura 2.7 Dispositivo utilizado para medir la velocidad de sedimentación

Las pruebas se realizaron en medio acuoso, utilizando 100 mL de agua destilada y agregando 10mg de cada fotocatalizador, fijando un valor de pH de 6.8 (Tomando como referencia lo obtenido por Meneses J. en 2016), Hecho esto, se contabilizó el tiempo hasta completar 1 hora y en este periodo se extrajeron muestras a las distintas profundidades descritas en la figura 2.7.

Las pruebas se realizaron por triplicado para cada uno de los fotocatalizadores, los parámetros de eficiencia establecidos fueron la medición de turbiedad y valor de transmitancia, descritos a continuación:

#### **2.4.1 Medición de turbiedad**

La turbiedad es una prueba muy común realizada para el tratamiento de aguas residuales, se suele utilizar para identificar partículas en suspensión ya que ésta técnica se basa en la capacidad de transmisión de luz en una solución, que suele verse dificultada por partículas coloidales en el agua. La turbiedad se reporta en unidades llamadas NTU, que es la abreviación de Nephelometric Turbidity Unit. La turbiedad fue medida en un turbidímetro Engineered Systems y Designs (EDS) con un rango de 0-200 NTU.

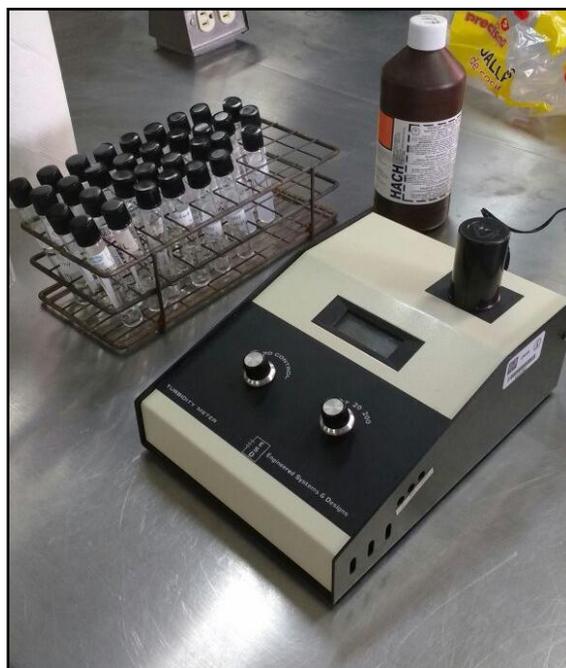


Figura 2.8 Turbidímetro Engineered Systems y Designs (EDS)

#### **2.4.2 Medición de transmitancia**

Las muestras también fueron sometidas a una medición de transmitancia, que suele definirse como “la fracción de radiación incidente transmitida por la solución en general expresada en tanto por ciento” (Douglas et al., 1986).

Las mediciones de transmitancia se realizaron en un espectrofotómetro UV-1601 SHIMADZU, que posee un rango de longitud de onda de 190-1110 nm, operando con una lámpara de halógeno y otra de deuterio, utilizando una celda de cuarzo.

## **2.5 Evaluación fotocatalítica de los sistemas catalizador-soporte**

La efectividad de la actividad fotocatalítica para cada uno de los fotocatalizadores fue medida de acuerdo con la capacidad de degradación de un contaminante propuesto, el Acesulfame potásico (Ace-K), un edulcorante muy popular en la industria alimenticia que ha despertado un gran interés como contaminante emergente en las aguas residuales (Arbeláez P., 2015).

Fueron preparados 2 litros de solución de Ace-K a una concentración exacta de 15.3 ppm, misma que sería utilizada para todas las pruebas de actividad fotocatalítica de los catalizadores.

### ***2.5.1 Reactor fotocatalítico***

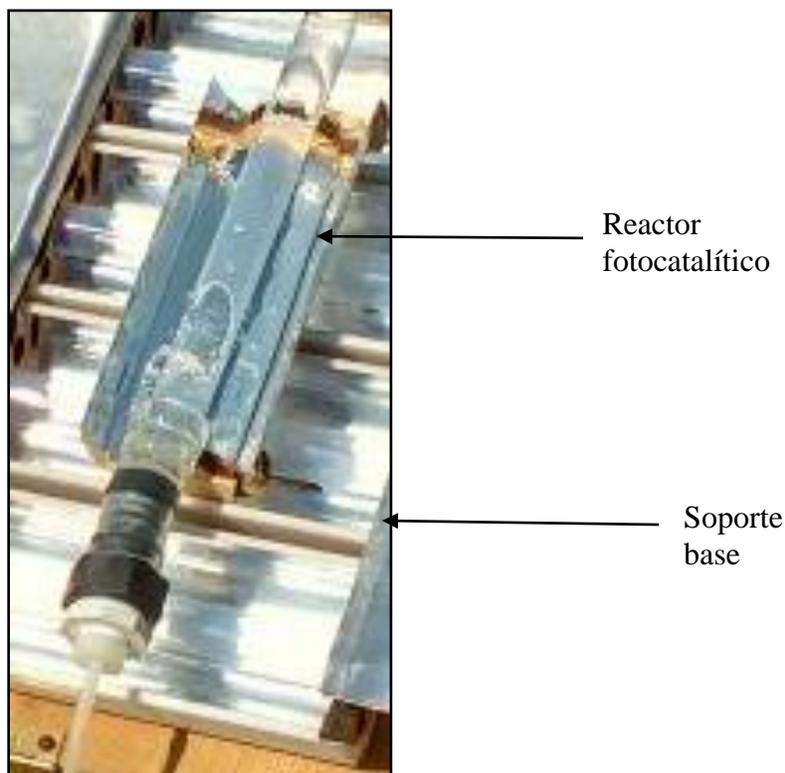
Se construyó un pequeño reactor del tipo CPC de tipo discontinuo (SBR), que constó de un tubo de vidrio borosilicato de 30 cm de longitud y 3cm de diámetro, al cual le fue incorporada una bomba dosificadora de aire y un difusor (Fig. 2.9), mismos que generarían burbujeo y turbulencia dentro del sistema para de mantener en suspensión los fotocatalizadores. El reactor CPC con relación de concentración geométrica unitaria incorporó también un reflector de aluminio electropulido Alanod, el cual concentró la radiación solar UV al tubo del fotorreactor. Este reactor se colocó en una base que le dio la inclinación de 20° (respecto a la horizontal).

### ***2.5.2 Pruebas fotocatalíticas***

Es importante establecer que los fotocatalizadores basados en magnetita tuvieron una sedimentación excelente, en buena medida debido a su alta densidad ( $5.2 \text{ g/cm}^3$ ), pero no pudieron ser suspendidos en el fotorreactor ni con dos bombas dosificadoras de aire en paralelo. Debido a las dificultades que se presentaron en la suspensión de los

fotocatalizadores soportados en magnetita dentro del reactor, las pruebas fotocatalíticas para estos no pudieron llevarse a cabo.

Las pruebas fueron realizadas solo para los fotocatalizadores soportados en las tierras diatomeas, en el reactor fotocatalítico anteriormente descrito, agregando 100 mL de la solución del edulcorante Ace-K y 10 mg de fotocatalizador. La experimentación se llevó a cabo a temperatura ambiente, respetando el pH inicial de la solución (7.2) y llevando un tiempo de reacción de 1 hora 30 minutos para cada prueba.



*Figura 2.9* Reactor fotocatalítico discontinuo tipo CPC

Con el fin de poder cuantificar la eliminación del edulcorante (Ace-K) fue necesario efectuar barridos de absorbancia en un rango de 800-190 nm; estas fueron realizadas en el espectrofotómetro UV-1601 SHIMADZU, tomando muestra, filtrándolas en filtros de cartucho de 0.45 micras y leyendo así absorbancia. Las muestras se tomaron cada 15 min (incluyendo la absorbancia a tiempo 0), paralelamente, para cada muestra tomada, fue medida la irradiancia con un radiómetro Lutron, modelo YK35UV.

## CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1 Síntesis de fotocatalizadores sobre magnetita y tierras diatomeas.

#### 3.1.1 *Deposición de película de dióxido de silicio.*

La deposición de una capa de dióxido de silicio sobre la magnetita y tierras diatomeas fue realizada con el fin de generar sobre los soportes una superficie más firme en las cuales las películas de dióxido de titanio que se depositaron posteriormente no tuvieran problemas de desprendimiento al momento de su aplicación durante las pruebas fotocatalíticas.

El TEOS (Tetra etil orto silicato) es uno de los precursores mayormente empleado en la síntesis de películas de dióxido de silicio utilizando el método sol-gel, que, al reaccionar con el etanol, dio inicio una reacción de hidrólisis mediante la cual se generan los grupos silanoles (SiOH), con los que comenzó la reacción de polimerización en dónde se trató de obtener moléculas lineales (menos entrecruzadas) mediante condiciones ácidas. Esto dio como resultado el alcóxido metálico esperado (-Si-O-Si-), que fue depositado sobre la magnetita y tierras diatomeas.

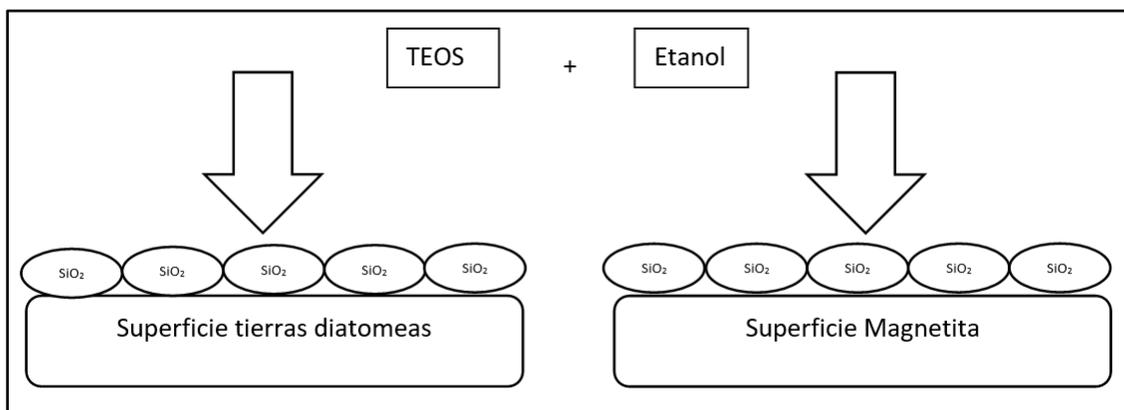


Figura 3.1 Deposición de película de dióxido de silicio sobre magnetita y tierras diatomeas

#### 3.1.2 *Deposición de película de dióxido de titanio*

El Isopropóxido de titanio es el precursor utilizado para la obtención del dióxido de titanio, dada su rápida oxidación en presencia del agua, fue necesario preparar la solución precursora con un solvente que evitara éste fenómeno, siendo el Isopropanol el reactivo utilizado.

**a) Solución precursora con etanol (Ruta 1)**

Para las películas de dióxido de titanio elaboradas mediante la Ruta 1 se obtuvo lo resumido en la Tabla 3.1. Es importante recordar que el recubrimiento de los soportes con dióxido de titanio sigue el mismo mecanismo del conjunto de reacciones de hidrólisis y policondensación del método sol-gel (Apartado 1.4.1).

Tabla 3.1

*Deposición de películas de Dióxido de titanio en los soportes mediante la Ruta 1 (etanol)*

Soporte	Observaciones	Imagen
Tierras diatomeas	Se obtuvo un polvo fino color blanco, denso y con apariencia similar a la de la tierra diatomea.	
Magnetita	Las partículas negras de la magnetita presentaban una ligera capa de partículas finas color blanco.	

**b) Solución precursora con extracto de té limón (Ruta 2).**

Dentro del trabajo de Martínez y Reyes (2013), se establece lo siguiente: “*La planta de hierba limón está formada por una variedad de compuestos químicos con mayor predominancia de terpenos asociados a aldehídos, alcoholes y cetonas (Sundrajan & Gowri, 2011)*”, mismos que son responsables de la oxidación del isopropóxido de titanio para poder obtener las partículas de Dióxido de Titanio buscadas, siguiendo también el mecanismo sol-gel.

Los resultados obtenidos se describen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2

*Deposición de películas de Dióxido de titanio en los soportes mediante la Ruta 2 (extracto acuoso)*

Soporte	Observaciones	Imagen
Tierras diatomeas	El material obtenido fue un polvo color blanco, denso y con algunos grumos, apariencia parecida a la tierra diatomea.	
Magnetita	El producto obtenido fueron partículas negras con una visible capa blanca en ligeros conglomerados.	

Cada una de las rutas terminó en la síntesis del dióxido de titanio, mismo que fue depositado en forma de película gruesa sobre cada uno de los soportes utilizados (magnetita y tierras diatomeas). La principal diferencia que pudo observarse durante la experimentación fue que en la Ruta 1 (solución precursora de isopropóxido de titanio y etanol) se pudieron apreciar pequeñas partículas en suspensión que aumentaban conforme la reacción se daba, pero en el caso de la Ruta 2, que corresponde a la solución precursora de isopropóxido de titanio con el extracto (**acuoso**) de té de limón, la formación del dióxido de titanio no inmovilizado se dio inmediatamente y en mayor cantidad, esto se debe a la presencia del agua en el extracto obtenido.

Si bien, se asumió que el producto obtenido fue en dióxido de titanio, la caracterización de cada uno de los fotocatalizadores dio referencia más precisa en cuanto a composición química, misma que se detalla en el siguiente apartado, confirmando la presencia de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2 Caracterización de los fotocatalizadores sintetizados.

#### 3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (FESEM) y EDS

##### a) *Fotocatalizadores soportados sobre tierras diatomeas*

El análisis comenzó con una muestra de tierras diatomeas sin ningún tipo de recubrimiento, el cual tiene como fin observar como es la estructura microscópica del mineral. En la figura 3.2 se presentan los resultados obtenidos a 4 diferentes resoluciones.

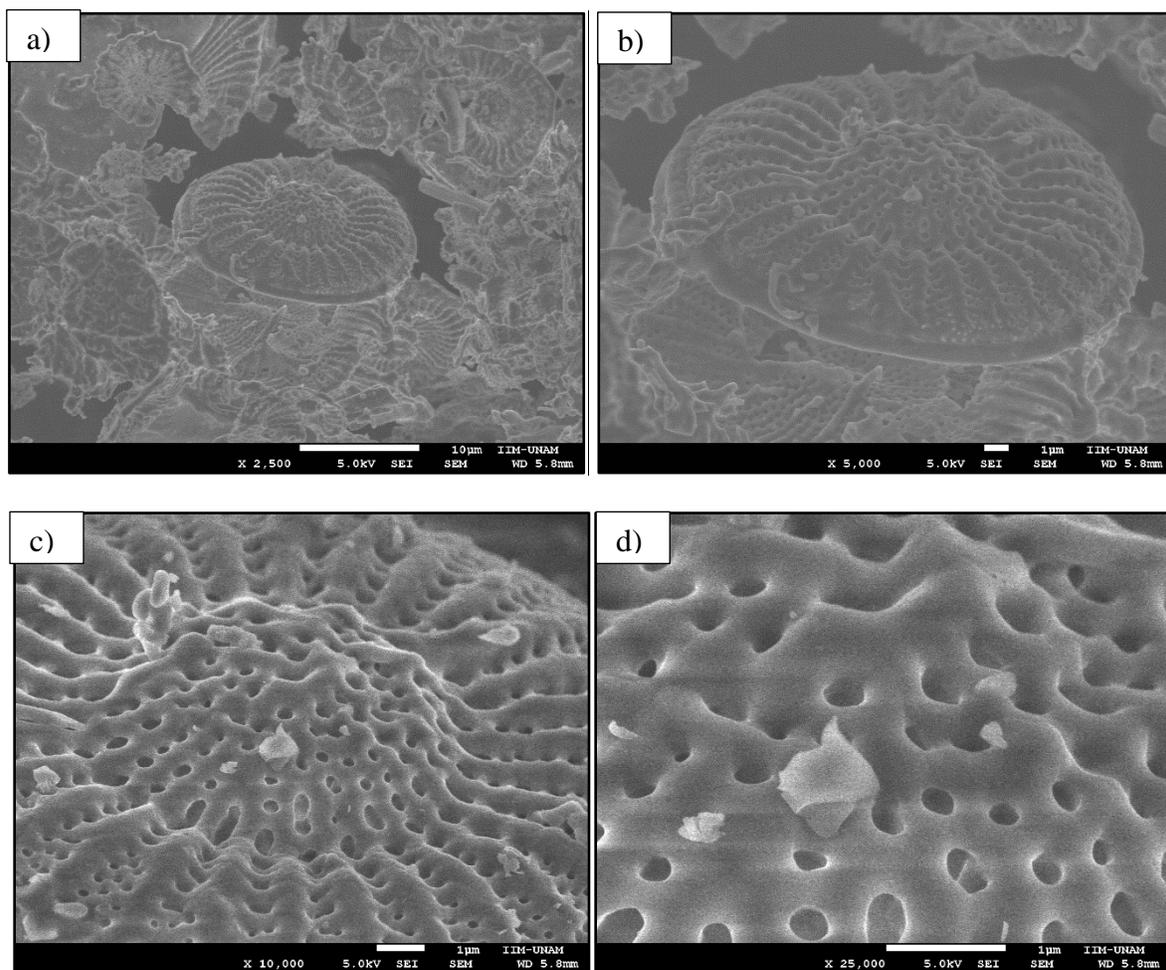


Figura 3.2 Imágenes de microscopía Electrónica de Barrido de tierras diatomeas a) x 2,500, b) x 5,000, c) x 10,000, d) x 25,000.

El mineral se presenta como un conjunto de filamentos con una superficie medianamente lisa en la que no hay presencia de alguna otra partícula.

El estudio de EDS para las tierras diatomeas sin ningún tipo de recubrimiento se expresan a continuación:

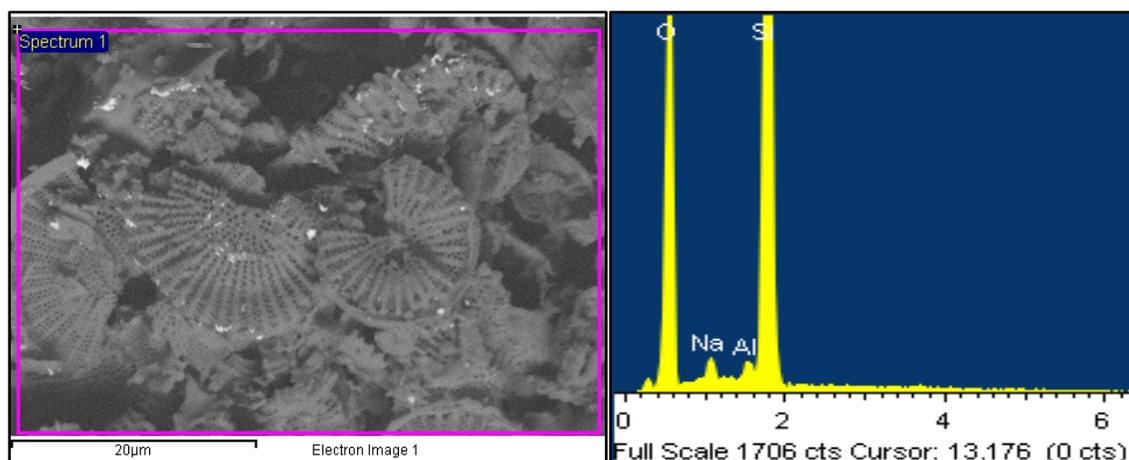


Figura 3.3 Resultados de análisis por EDS para la Tierra diatomácea sin recubrir

En la figura 3.3 se aprecia el área de la Tierra Diatomea analizada, de lado derecho en la misma figura se presenta el gráfico con los principales elementos encontrados dentro del material analizado.

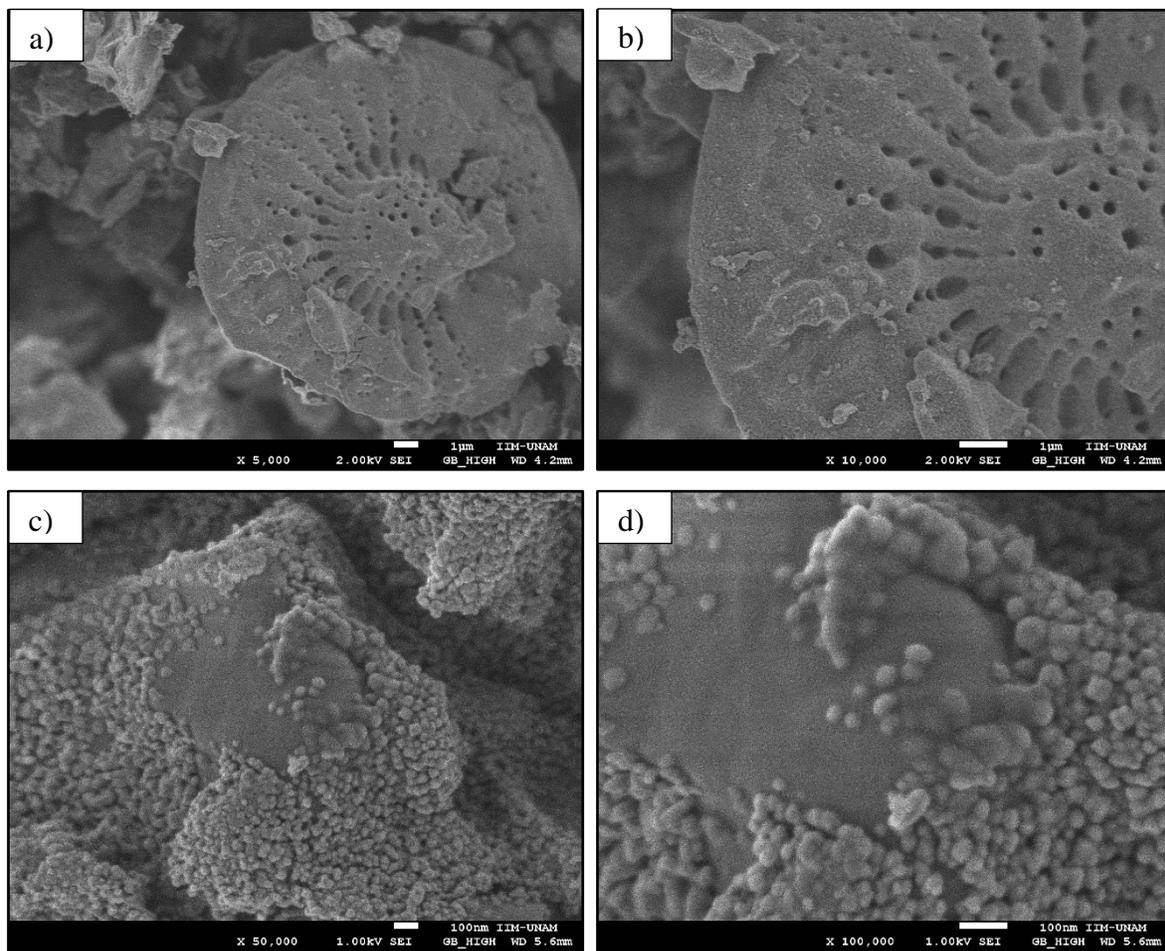
El mismo estudio EDS nos cuantifica el porcentaje en el que está presente cada uno de los elementos, datos que se describen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3  
*Elementos presentes en la tierra diatomea*

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
<b>O</b>	49.67	63.30
<b>Na</b>	0.95	0.84
<b>Al</b>	0.65	0.49
<b>Si</b>	48.63	35.37

Las tierras diatomeas se componen mayoritariamente de dióxido de silicio (Apartado 1.5.1), lo que se ve reflejado en los resultados obtenidos, ya que tanto el Silicio como el Oxígeno fueron los elementos identificados con mayor presencia dentro de la muestra analizada.

Los resultados del estudio de la microscopía electrónica de barrido para el **Fotocatalizador 1**, que se compone de Tierra diatomea con películas de dióxido de titanio obtenido utilizando Etanol como solvente, son los mostrados en la Figura 3.4.

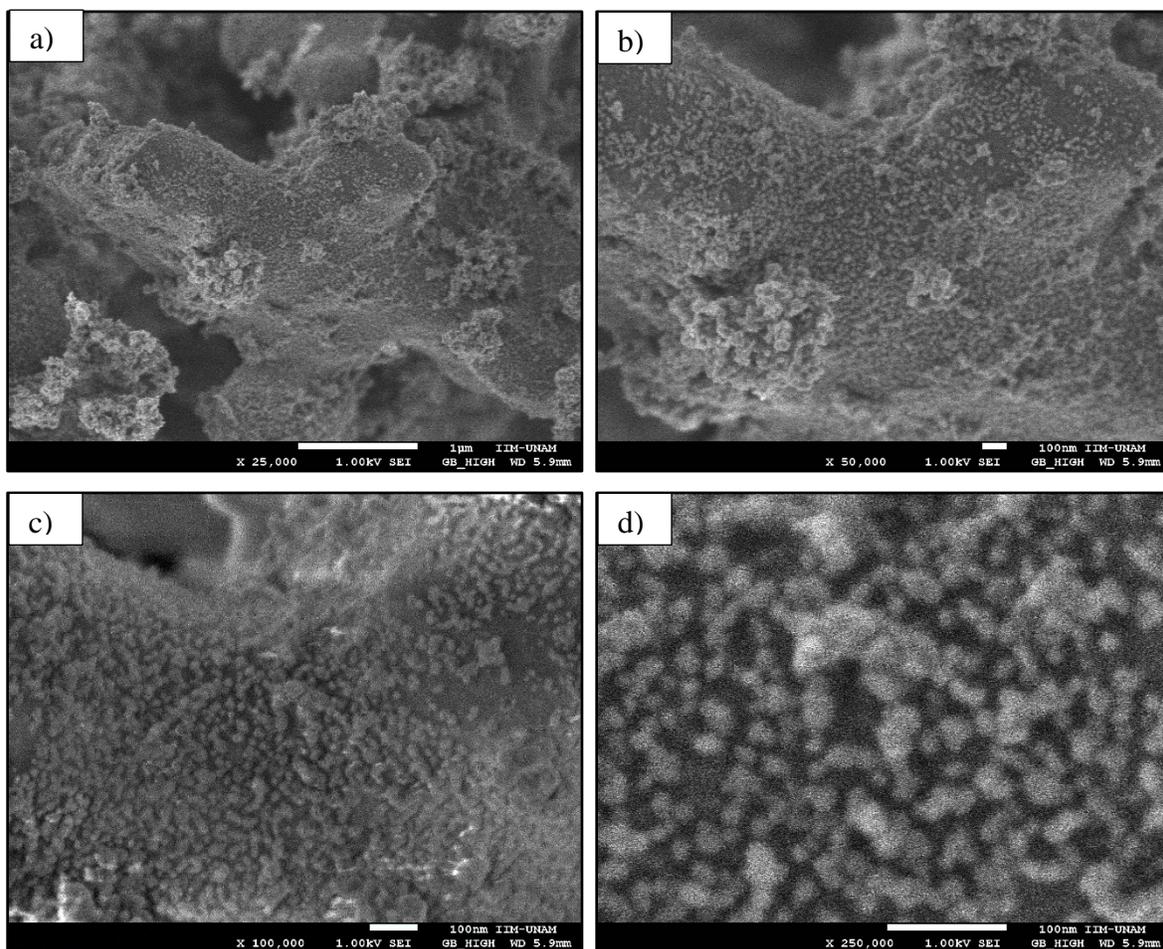


*Figura 3.4* Imágenes de microscopía electrónica de barrido para el Fotocatalizador 1

a) x 5,000, b) x 10,000, c) x 50,000 y d) x 100.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas exponen la presencia de un compuesto que se encuentra depositado sobre los filamentos de la Tierra Diatomea, que se asume pertenece al Dióxido de Titanio. Estas partículas se presentan tanto esféricas como amorfas y con un tamaño de partícula de 40-50nm. Cabe mencionar que el diámetro de partícula de cada uno de los sistemas se realizó manualmente tomando la escala que se muestra en cada microscopía y tomando medida en cada en diferentes partículas.

Para el caso del recubrimiento del **Fotocatalizador 2**, que corresponde al Dióxido de titanio obtenido utilizando extracto de té de limón como solvente, las imágenes de microscopía electrónica de barrido se presentan en la Figura 3.5. Ahí nuevamente se expone la presencia de partículas esféricas combinadas con otras amorfas, con un tamaño de partícula de 15-20nm, que es inferior a los obtenidos para el **Fotocatalizador 1**, de acuerdo con lo descrito en el apartado 1.3.2, el tamaño de partícula típico del dióxido de titanio como fotocatalizador se encuentra en un rango de 20-40nm.



*Figura 3.5* Imágenes de Microscopía electrónica de barrido para el Fotocatalizador 2  
a) x25,000, b) x50,000, c) 100,000 y d) x250,000

Los resultados siguientes de EDS para ambos fotocatalizadores se describen a continuación:

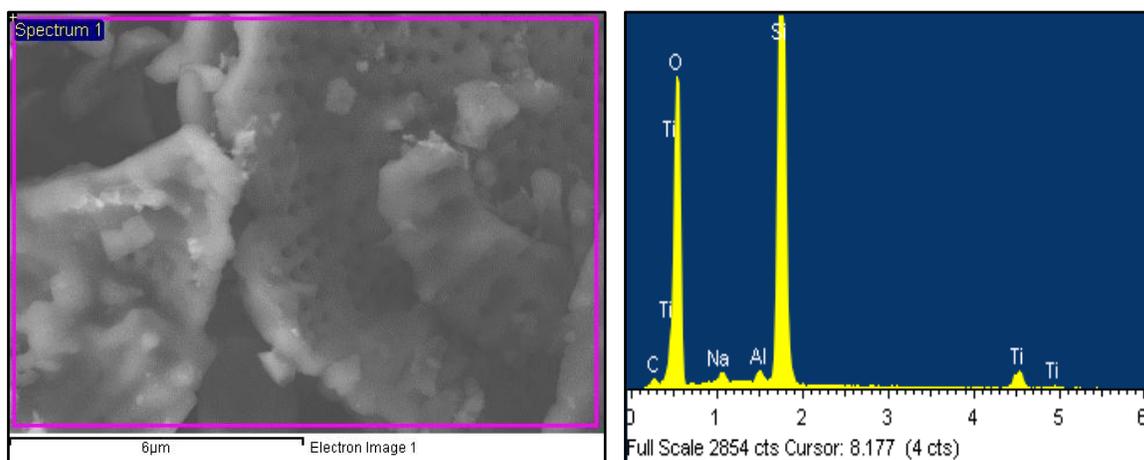


Figura 3.6 Resultados del análisis por EDS para el Fotocatalizador 1

En la figura 3.6 se presenta tanto el área del **fotocatalizador 1** analizada como el gráfico que expresa la presencia de diferentes elementos encontrados en el mismo.

El **fotocatalizador 2** presentó la siguiente composición superficial (Figura 3.7). Para él se puede apreciar gran variedad de elementos, mismos que se muestran a continuación:

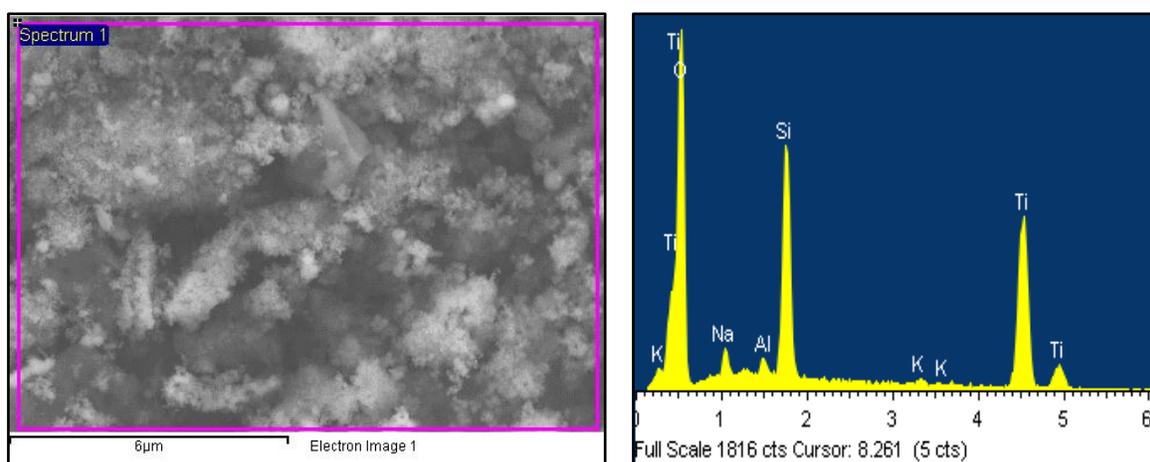


Figura 3.7 Resultados del análisis por EDS para el Fotocatalizador 2

La tabla 3.4 describe la composición porcentual identificada en cada uno de los fotocatalizadores:

Tabla 3.4

*Elementos presentes en la superficie de la tierra diatomea recubierta*

Elemento	Fotocatalizador 1		Fotocatalizador 2	
	Porcentaje en peso	Porcentaje Atómico	Porcentaje en peso	Porcentaje Atómico
<b>O</b>	49.37	62.66	43.29	67.63
<b>Na</b>	0.81	0.72	1.22	1.33
<b>Al</b>	0.66	0.50	0.68	0.63
<b>Si</b>	38.46	27.81	4.62	4.11
<b>Ti</b>	7.70	3.26	49.09	25.61

Para el **Fotocatalizador 1**, la composición atómica indica que la deposición del dióxido de titanio se realizó existosamente ya que se ha identificado al Titanio en un 7.70%, se sigue observando la presencia mayoritaria de silicio (38.46%) y oxígeno (49.47%), correspondiente a la tierra diatomea y a su vez también e la capa de dióxido de silicio depositada en el fotocatalizador.

En el **fotocatalizador 2**, el elemento predominante dentro de la muestra analizada es el Titanio (49.09%), dato muy interesante que nos da indicio de que el dióxido de titanio se encuentra presente ya que también se detectó Oxígeno (43.29%), el Silicio se encuentra presente en un 4.62%.

***b) Fotocatalizadores soportados sobre magnetita***

Al igual que en lo realizado para las tierras diatomeas, se partió de obtener las imágenes de microscopía electrónica de barrido con el mineral sin recubrir, mostrados en la Figura 3.8.

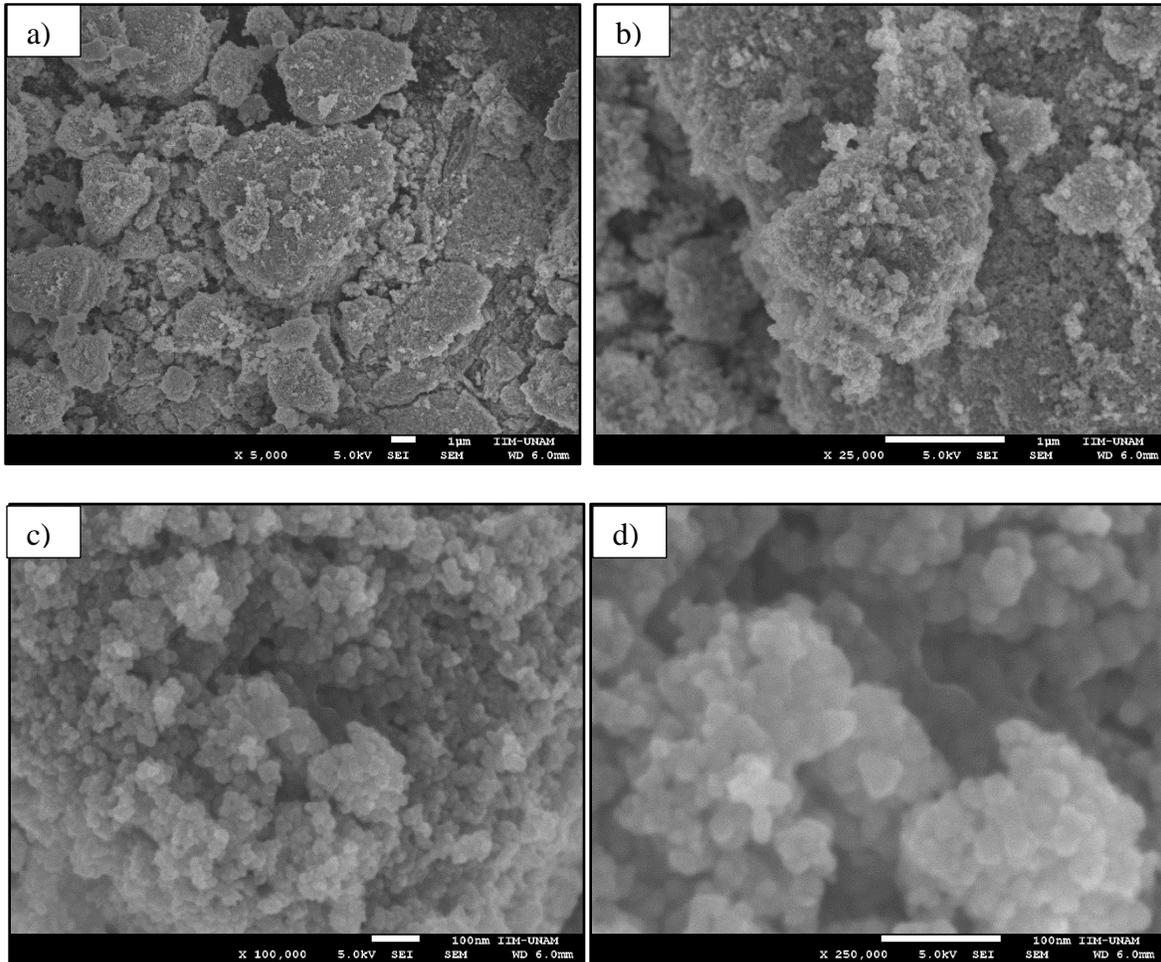


Figura 3.8 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de la magnetita  
 a) x 5,000, b) x 25,000, c) x 100,000, d) x 250,000.

Se puede observar que la magnetita se presenta como una serie de conglomerados cuyas partículas se tienen una forma predominantemente esférica.

Los resultados de EDS para la magnetita sin recubrir se describen a continuación:

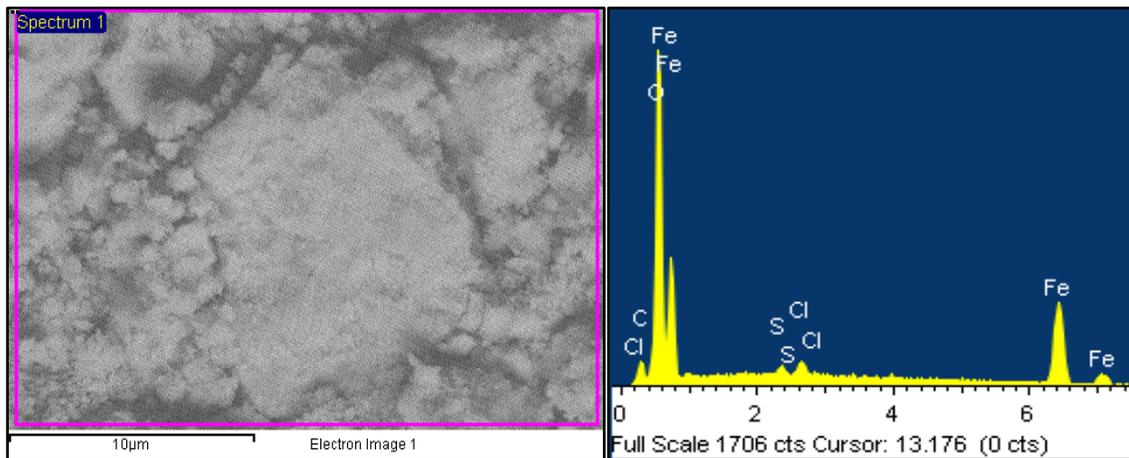


Figura 3.10 Resultados del análisis por EDS para la Magnetita sin recubrir

Tabla 3.5  
*Elementos presentes en la superficie de la Magnetita sin recubrir*

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje Atómico
<b>C</b>	4.34	10.43
<b>O</b>	30.49	54.99
<b>S</b>	0.78	0.70
<b>Cl</b>	2.00	1.65
<b>Fe</b>	62.35	32.22

La Magnetita se encuentra compuesta por hierro y oxígeno mayoritariamente, elementos identificados dentro del estudio realizado de la EDS, con 62.35% y 30.49% respectivamente. Esta información es congruente con lo detallado en el apartado 1.5.2.

La microscopía electrónica de barrido para el **Fotocatalizador 3** (magnetita con dióxido de titanio y utilizando la ruta 1 [etanol]), se muestra a continuación:

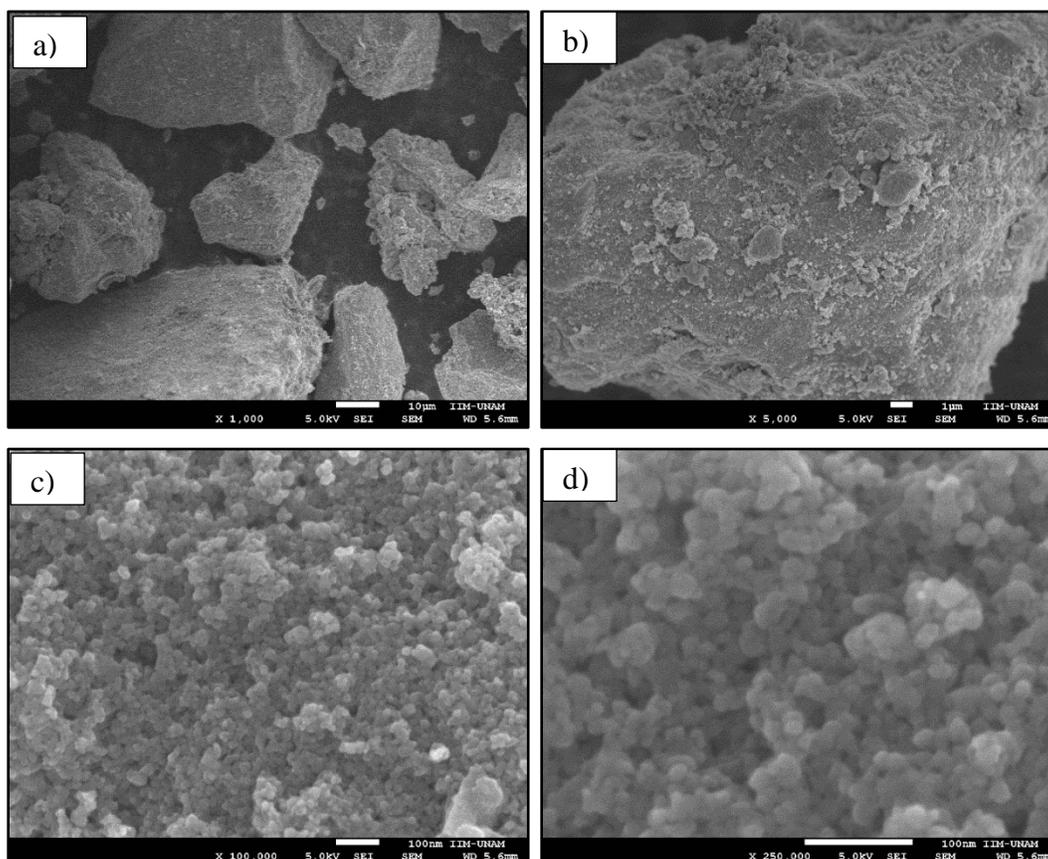


Figura 3.11 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del Fotocatalizador 3  
a) x 1,000, b) x5,000, c) 100,000 y d) x250,000

Cómo se observa en la figura 3.11, se presentan agregados de partículas, sobre las que no se logra distinguir visualmente la presencia de alguna capa de dióxido de titanio, pero se pudo determinar el tamaño de partícula aproximado, tomando en cuenta las que se encuentran en la parte superior, obteniendo 20-25nm.

El **Fotocatalizador 4** (dióxido de titanio depositado en magnetita utilizando la ruta 2) es presentado en la Figura 3.12. Las partículas presentan características similares a la magnetita sin recubrimiento; el tamaño de partícula encontrado fue de 15-20nm.

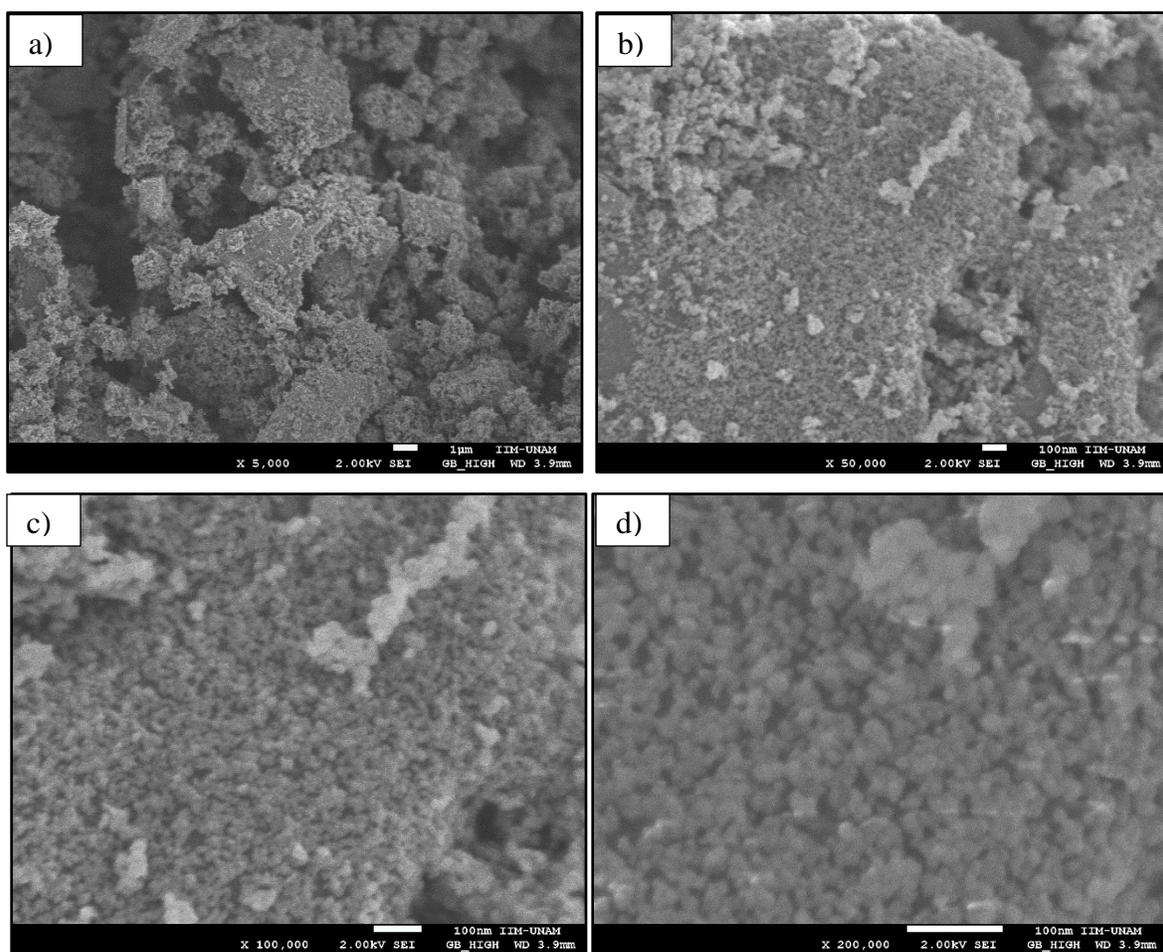
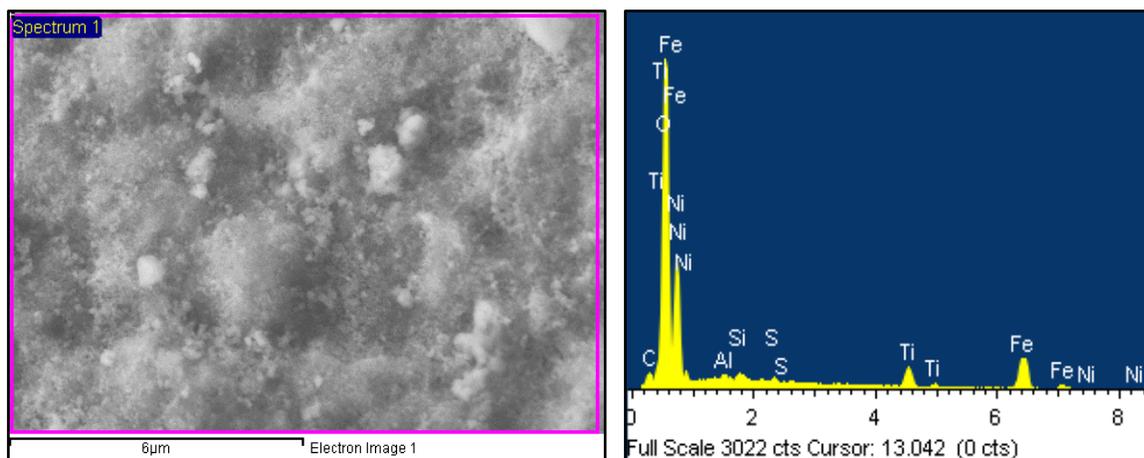


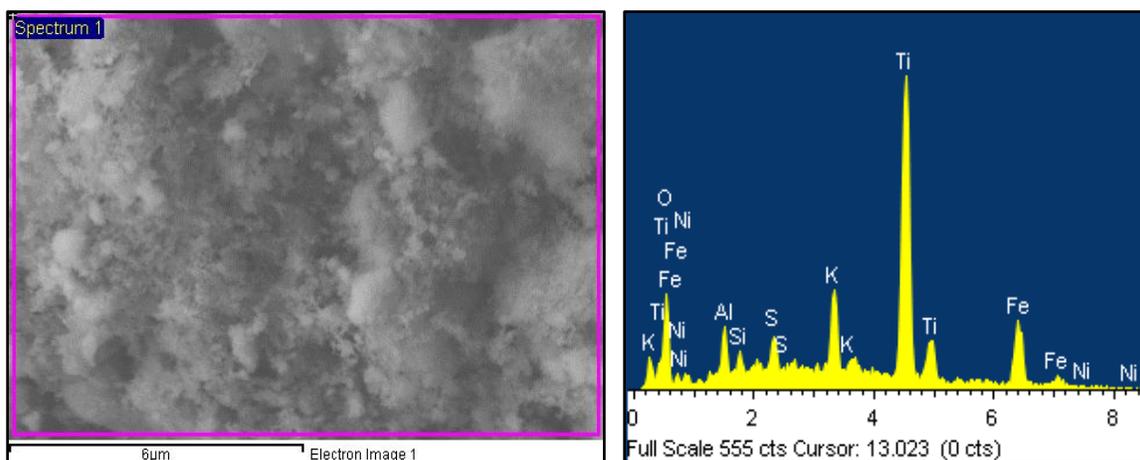
Figura 3.12 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del Fotocatalizador 4 c) 100,000 y d) x200,000

El estudio de EDS para el **Fotocatalizador 3** (figura 3.13) expone el área analizada y en el gráfico correspondiente se observa ya la presencia del titanio, lo que afirma la deposición de  $\text{TiO}_2$  sobre la magnetita; los porcentajes de cada elemento identificado se describen en la tabla 3.6.



*Figura 3.13* Resultados del análisis por EDS para el Fotocatalizador 3

Los resultados obtenidos en EDS para el **Fotocatalizador 4** se presentan en la Figura 3.14.



*Figura 3.14* Resultados del análisis por EDS para el Fotocatalizador 4

Se muestra el área analizada y su gráfico, correspondientes al **Fotocatalizador 4**, en dónde nuevamente se aprecia la presencia del titanio, así como de los componentes mayoritarios de la Magnetita (Hierro y Oxígeno), los detalles se describen en la Tabla 3.6:

Tabla 3.6  
*Elementos presentes en los fotocatalizadores de Magnetita*

Elemento	Fotocatalizador 3		Fotocatalizador 4	
	Porcentaje en peso	Porcentaje Atómico	Porcentaje en peso	Porcentaje Atómico
<b>O</b>	30.60	59.99	16.53	36.39
<b>Al</b>	0.55	0.64	1.63	2.13
<b>Si</b>	0.55	0.62	0.85	1.06
<b>Ti</b>	5.22	3.42	65.47	48.14
<b>Fe</b>	59.39	33.36	5.04	3.18
<b>Ni</b>	3.69	1.97	2.24	1.35

Para el **fotocatalizador 3**, en primera instancia se encuentra el hierro con un 59.39% dentro del sistema, seguido del oxígeno con 30.60% que son los elementos característicos de la Magnetita. El titanio se encuentra en un 5.22% lo que indica un compuesto que muy probablemente se trate del Dióxido de Titanio.

En el caso del **fotocatalizador 4**, el porcentaje mayoritario dentro del sistema es el titanio (65.47%), seguido del oxígeno con 16.53% y el hierro con 5.04% típicos de la magnetita.

Este primer estudio confirma la presencia de titanio en los minerales: Los recubrimientos obtenidos utilizando etanol como solvente (Fotocatalizadores 1 y 3) presentan menor cantidad de titanio en comparación con los recubrimientos obtenidos utilizando al extracto de limón como solvente (2 y 4)

### 3.3.2 *Difracción de rayos X*

Los parámetros que se obtuvieron del estudio de Difracción de Rayos X fueron:

**Índice:** Se refiere a cada compuesto químico encontrado dentro de cada sistema.

**Fórmula:** Composición química perteneciente a cada índice.

**Forma cristalina:** Se refiere a la forma en qué los átomos del material se encuentran acomodados.

**Fase cristalina:** Sistema en equilibrio que presenta diferentes propiedades en cada uno de los compuestos, dependiente el material será la cantidad de fases presentes.

**Parámetros de red:** Hace referencia a la distancia constante de las celdas unitarias o "dimensión de cada celda" con respecto a su estructura cristalina. Las estructuras o redes en tres dimensiones generalmente tienen tres parámetros de red,  $a$ ,  $b$  y  $c$ . Sin embargo, en el caso especial de redes cúbicas simples, todos los parámetros son iguales, con lo cual se refiere a ellos como  $a$ . Del mismo modo, en las estructuras cristalinas hexagonales y tetragonales, los parámetros  $a$  y  $b$  son iguales, por lo que únicamente se consideran  $a$  y  $c$ .

**Densidad:** Densidad de cada compuesto.

a) *Fotocatalizadores soportados sobre Tierra diatomeas*

El primer análisis de difracción de rayos X fue realizado en la tierra diatomea sin ningún tipo de recubrimiento, los resultados se detallan a continuación:

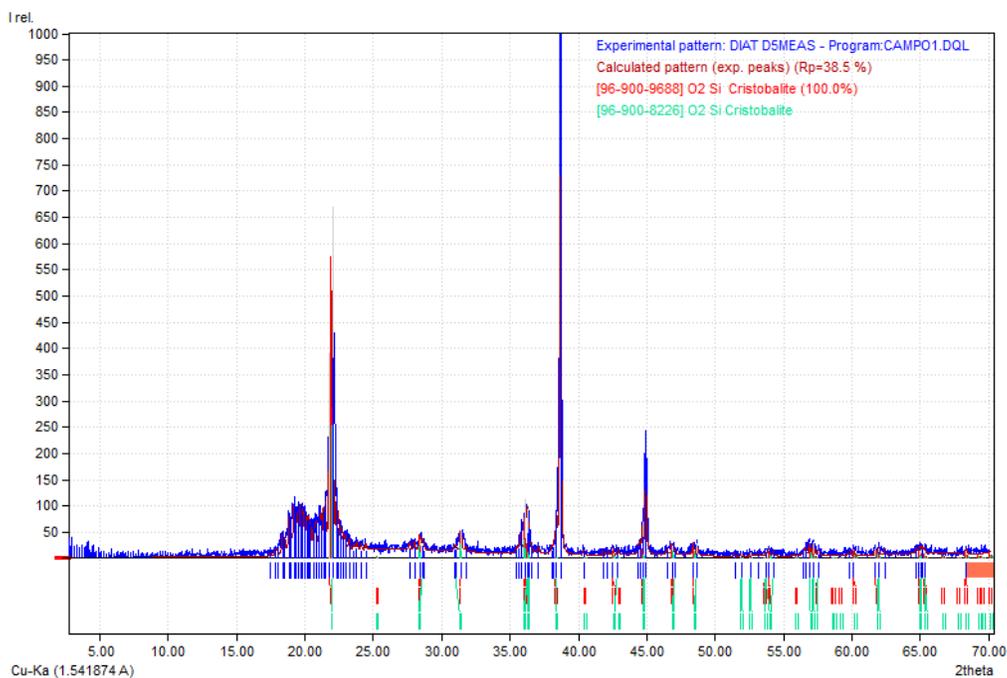


Figura 3.15 Patrón de difracción de rayos X de tierras diatomeas sin recubrir

La Tabla 3.7 resume los datos arrojados por el sistema una vez realizada la medición

Tabla 3.7  
*Resultados de Difracción rayos X en tierras diatomeas*

Fórmula	Fase cristalina	Forma cristalina	Porcentaje	Parámetros de red
SiO <sub>2</sub>	Cristobalita	Tetragonal	100	a= 4.9877Å c= 6.9697Å

La tierra diatomea es un material amorfo, este tipo de materiales se caracteriza por la falta de orden posicional de los distintos átomos que componen la red, por lo que no tiene estructura cristalina. Sin embargo, dentro de la tierra diatomea se encuentra 1% de Silice Cristalina (New Jersey Department of Health and Senior Services, 2007), misma que al ser sometida a calcinación toma la forma de Cristobalita, fase que pudo ser identificada por el programa. La Cristobalita es una fase cristalina característica del Dióxido de Silicio que, de acuerdo con el Apartado 1.5.1, se presenta como un sistema cristalino tetragonal; al tener dicho ordenamiento solo cuenta con 2 parámetros de red: a=4,979Å y c=6,95Å.

Los resultados para el **Fotocatalizador 1** (Diatomita/TiO<sub>2</sub>/Ruta 1) se presentan en la Figura 3.16.

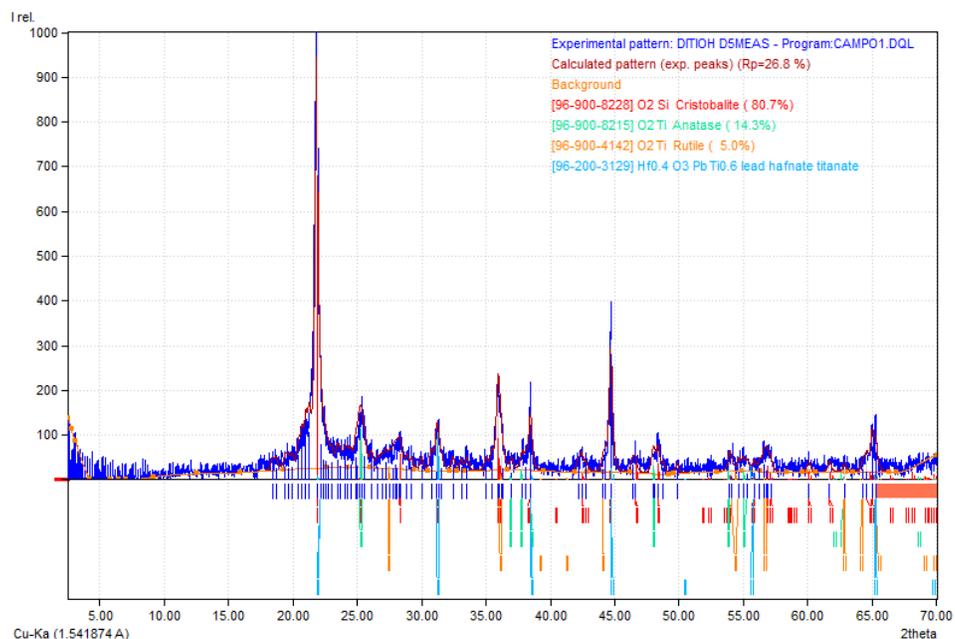


Figura 3.16 Patrón de difracción de rayos x para el Fotocatalizador 1 (Tierra diatomea/TiO<sub>2</sub>/ruta 1)

La Tabla 3.8 resume los datos de XRD para el Fotocatalizador 1:

Tabla 3.8  
*Resultados de Difracción rayos X. Fotocatalizador 1*

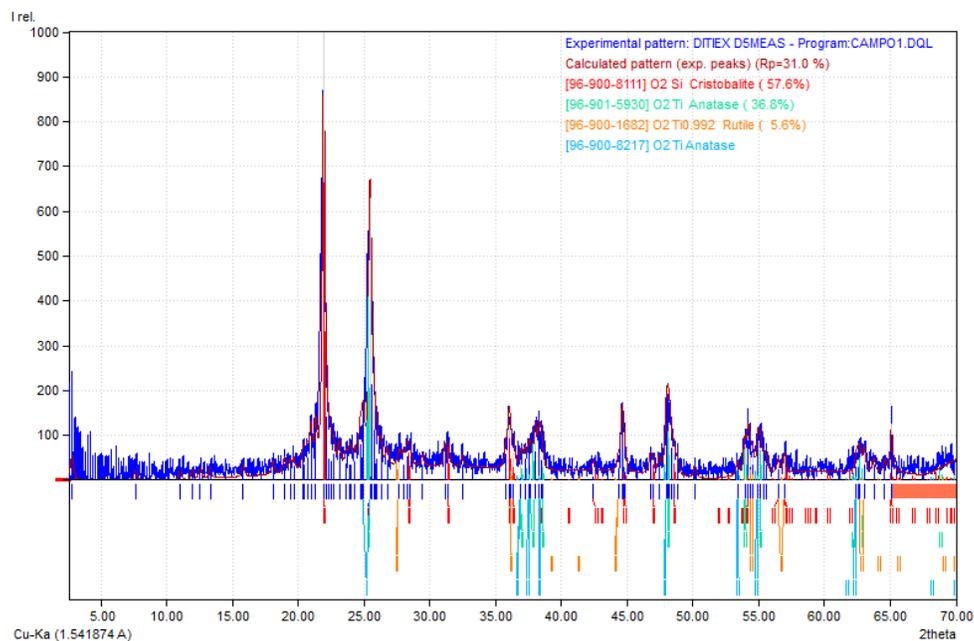
Fórmula	Fase cristalina	Forma cristalina	Porcentaje	Parámetros de red
SiO <sub>2</sub>	Cristobalita	Tetragonal	80.7	a= 4.9890Å c= 6.9910Å
TiO <sub>2</sub>	Anatasa	Tetragonal	14.3	a= 3.7892Å c= 9.5370Å
TiO <sub>2</sub>	Rutilo	Tetragonal	5.0	a=4.5930Å c=2.9590Å

Se puede observar la presencia de la Cristobalita (como fase Cristalina representativa del Dióxido de Silicio), que se encuentra en mayor cantidad en el **fotocatalizador 1** (80.7%).

La fase Anatasa se encuentra en un 14.3%, es un sistema cristalino tetragonal, con parámetros de red de a=3,793Å y c=9,51Å, valores que se asemejan a lo obtenido en la tabla 3.8, además de ser la fase cristalina con mayor actividad fotocatalítica, lo cual da indicios de su funcionalidad a la hora de su aplicación.

En menor proporción encontramos al TiO<sub>2</sub> en fase Rutilo, (5.0%), la cual se presenta como un sistema cristalino tetragonal, con parámetros de red de a=4,594Å c=2,958Å, valores también semejantes a los descritos en la tabla 3.8.

El siguiente patrón de rayos x (Figura 3.17) corresponde al **Fotocatalizador 2** (Tierra diatomea/TiO<sub>2</sub>/ Ruta 2), cuyos resultados se resumen en la Tabla 3.9:



**Figura 3.17** Patrón de difracción de rayos x para Fotocatalizador 2 (Tierra diatomea/TiO<sub>2</sub>/ruta 2)

Tabla 3.9

*Resultados de Difracción rayos X. Fotocatalizador 2*

Fórmula	Fase cristalina	Forma cristalina	Porcentaje	Parámetros de red
SiO <sub>2</sub>	Cristobalita	Tetragonal	57.6	a= 2.9790Å c= 6.9480Å
TiO <sub>2</sub>	Anatasa	Tetragonal	36.8	a= 3.7845Å c= 9.5143Å
TiO <sub>2</sub>	Rutilo	Tetragonal	5.6	a=4.5922Å c=2.9574Å

Para el **fotocatalizador 2**, nuevamente se nota la presencia mayoritaria de la Cristobalita (57.6%); también se observa la fase anatasa (36.8%), porcentaje más alto que en el **fotocatalizador 1**. El rutilo se presenta en un 5.6% para el Fotocatalizador 2. Con base en los datos obtenidos, este sistema también deberá de tener actividad fotocatalítica debido a la presencia de la fase Anatasa de Dióxido de Titanio.

**b) Fotocatalizadores soportados sobre Magnetita**

Se realizó la medición de la magnetita sin recubrimiento, el patrón de difracción de rayos x obtenido se muestra a continuación en la Figura 3.18.

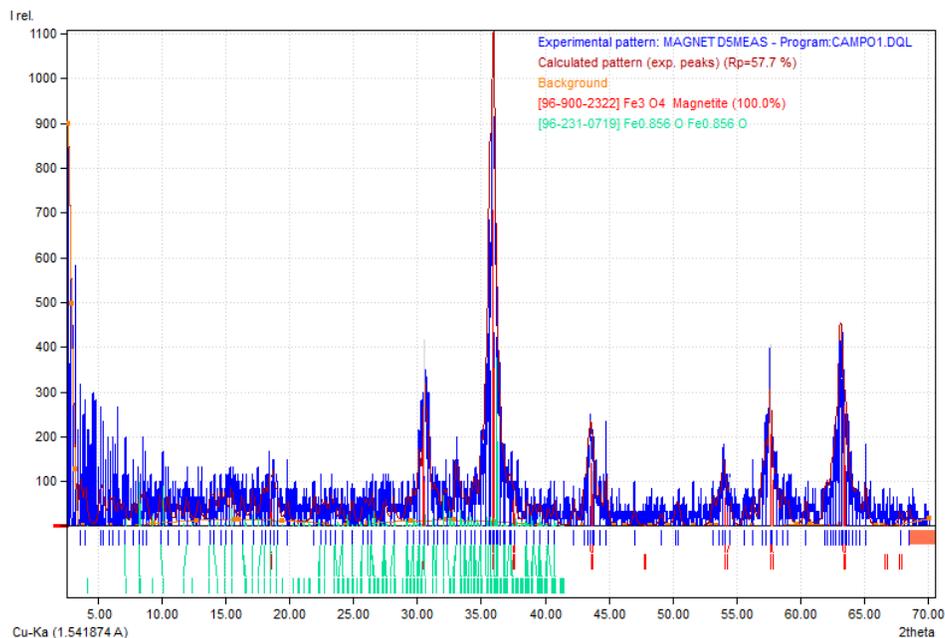


Figura 3.18 Patrón de difracción de rayos x de la Magnetita

Tabla 3.10

Resultados de Difracción Rayos X para Magnetita

Fórmula	Fase cristalina	Forma cristalina	Porcentaje	Parámetros de red
$Fe_3O_4$	Magnetita	Cúbica	100%	$a = 8.29660 \text{ \AA}$

Como se mencionó en un inicio, la magnetita utilizada es resultado del trabajo “Recuperación de petróleo crudo con nanopartículas magnéticas soportadas en nanotubos de haloisita” (Vargas M., et al, 2016), en el cual se confirma la presencia de la fase cristalina magnetita; en la medición realizada en el presente trabajo es la única fase cristalina detectada (tabla 3.10).

El siguiente patrón de difracción de rayos x (Figura 3.19) corresponde al **Fotocatalizador 3** (Magnetita/TiO<sub>2</sub>/Ruta 1):

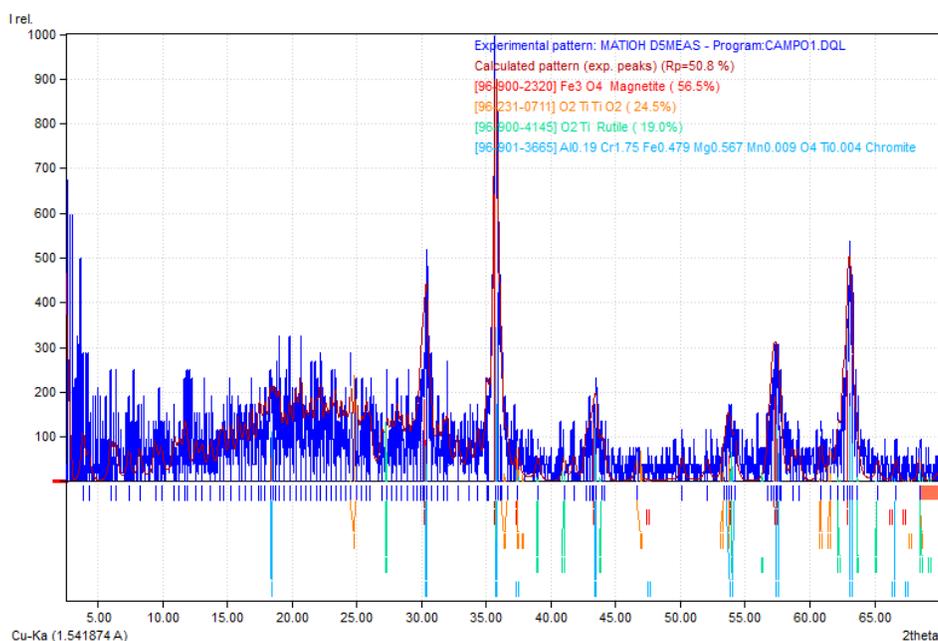


Figura 3.19: Patrón de difracción de rayos X del Fotocatalizador 3

Tabla 3.11

Resultados de Difracción rayos X. Fotocatalizador 3 (Magnetita/TiO<sub>2</sub>/ Ruta 1)

Índice	Fórmula	Fase cristalina	Forma cristalina	Porcentaje (%)	Unidades de celda
A	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita	Cúbica	56.5	a= 8-3517Å
B	TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titanio	Tetragonal	24.5	a= 3.8720Å c= 9.6160Å
C	TiO <sub>2</sub>	Rutilo	Tetragonal	19.0	a=4.6230Å c=2.9860Å

La información obtenida correspondiente al **Fotocatalizador 3**, nos muestra la presencia en mayor cantidad de magnetita (56.5%), seguida de Dióxido de Titanio del cual no se aprecia información de la fase cristalina (24.4%), y por último la fase Rutilo (19%), característica del dióxido de titanio. En el índice B no se obtuvo fase cristalina específica; sin embargo, al analizar los datos obtenidos se aprecia una similitud a los parámetros encontrados para la fase cristalina Anatasa.

El siguiente patrón de difracción de rayos x corresponde al **Fotocatalizador 4** (Magnetita/TiO<sub>2</sub>/Ruta 2).

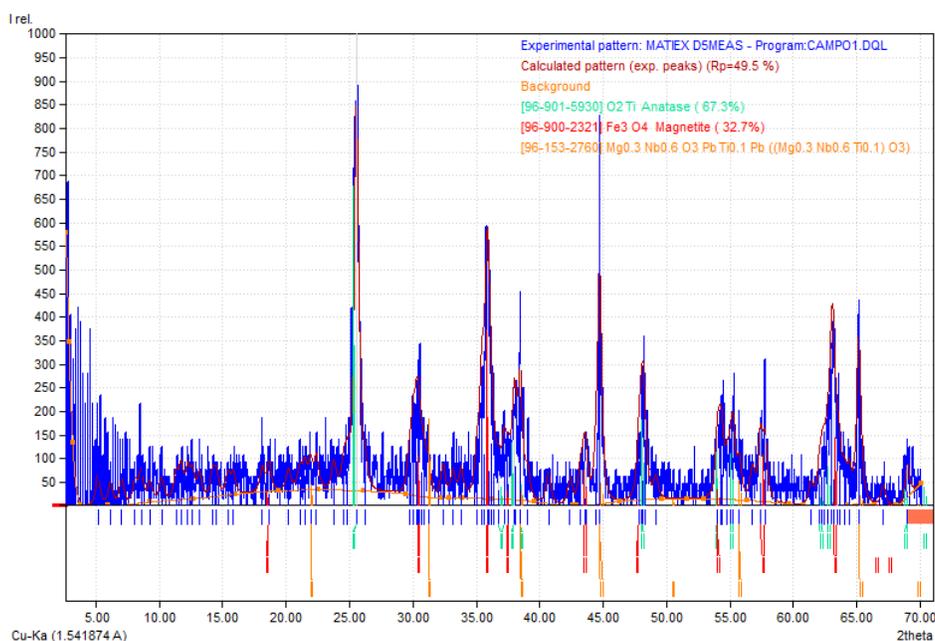


Figura 3.18 Patrón de difracción de rayos x del fotocatalizador 4

Con base en los resultados obtenidos en el Fotocatalizador 4, se puede apreciar en la tabla 3.12, la presencia de la magnetita en mayor porcentaje (67.3%), a su vez se observa también la fase Anatasa en un 32.7%, por tal motivo dicho sistema deberá presentar buena actividad fotocatalítica.

Tabla 3.12

Resultados de Difracción rayos X Fotocatalizador 4 (Magnetita/TiO<sub>2</sub>/ Ruta 2)

Fórmula	Fase cristalina	Forma cristalina	Porcentaje (%)	Unidades de celda
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita	Cúbica	67.3	a= 8.3122Å
TiO <sub>2</sub>	Anatasa	Tetragonal	32.7	a= 3.78450Å c= 9.5143Å

### 3.3.3 Área superficial (Método BET)

El área superficial de un material es la parte por donde un sólido interacciona con lo que le rodea, ya sea gas, un líquido u otros sólidos. El Área superficial o Superficie específica se calcula normalmente a partir de la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa estadística de moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, utilizando el modelo denominado B.E.T., los tamaños poro pueden calcularse a partir de las isothermas completas de adsorción / desorción (Iesmat,2017).

#### a) Fotocatalizadores soportados en Tierras diatomeas

A continuación, se presentan los datos obtenidos de la medición de área superficial para las tierras diatomeas y sus fotocatalizadores correspondientes:

Tabla 3.13  
*Área superficial Tierras Diatomeas*

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen Total de Poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamaño Medio de Poro (nm)
Diatomita	3.2	0.0330	20.5
Fotocatalizador 1	27.3	0.1513	11.0
Fotocatalizador 2	25.4	0.1478	11.6

De acuerdo con Lesmat (2017), la tierra diatomea presenta un área superficial de 10-30 m<sup>2</sup>/g, siendo reducida entre 0.5-5 m<sup>2</sup>/g si se somete a calcinación, esto de acuerdo con lo descrito por Huerta, D. (2010). La tierra diatomea utilizada fue calcinada a temperatura de 500°C, lo cual indica que su área superficial pudo verse afectada y por tal motivo nos arroja un resultado de 3.2 m<sup>2</sup>/g.

Cómo se aprecia en la tabla 3.13, tanto el Fotocatalizador 1 como el 2, presentan un mayor valor de área superficial (27.3 m<sup>2</sup>/g para el primero y 25.4 m<sup>2</sup>/g para el segundo), esto considerando que se sometieron también a un tratamiento de calcinación de 500°C. Se aprecia el aumento de área superficial debido a la presencia de dióxido de titanio. El tamaño de poro se puede apreciar también, encontrando similitud entre los resultados obtenidos en estos dos fotocatalizadores. Cabe mencionar que, a mayor porosidad presentada, mayor valor de área superficial.

c) *Fotocatalizadores soportados en magnetita.*

A continuación, se presentan los datos obtenidos de la medición de área superficial para la Magnetita y sus sistemas correspondientes:

Tabla 3.14  
*Área superficial Magnetita*

Muestra	Área BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Vol. Total de Poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Tamaño Medio de Poro (nm)
Magnetita	106.48	0.2525	9.4
Fotocatalizador 3	62.1	0.2682	8.6
Fotocatalizador 4	55.1	0.2448	8.8

La magnetita por si sola presentó un valor de área superficial mayor a los sistemas anteriormente analizados, sin embargo, presenta un tamaño de poro menor, estos valores se ven reducidos tanto en el sistema 3 como en el sistema 4 tanto en tamaño de área superficial como en tamaño de poro.

Conjuntando los datos descritos en las tablas 3.13 y 3.14, para los sistemas preparados se encuentra que el Fotocatalizador 3 es el de mayor área superficial, seguido del 4; luego se encuentra en Fotocatalizador 1 y por último el Fotocatalizador 2. La tabla 3.15 (tomada de Vargas M., *et al*, 2014) describe el tipo de poro de acuerdo con su tamaño. Cómo se observa en las Tablas 3.13, 3.14 y 3.15, todos los catalizadores sintetizados en este trabajo se encuentran dentro de la clasificación de los mesoporos, los cuales son aquellos materiales que pueden llegar a retener partículas de un tamaño entre 2 nm y 50 nm.

Tabla 3.15  
*Clasificación de los poros*

Tipo de poro	Tamaño Medio de Poro
Ultramicroporos	Menor a 7nm
Microporos	Menor a 2nm
Mesoporos	2nm < Tamaño < 50nm
Macroporos	Tamaño > 50nm

En la Tabla 3.16 se describen de forma conjunta todos los parámetros obtenidos en la caracterización para cada uno de los fotocatalizadores:

Tabla 3.16

*Generalidades de los catalizadores obtenidos*

Parámetro de partícula	Fotocatalizador 1 (Diatomita, Ruta 1)	Fotocatalizador 2 (Diatomita, Ruta 2)	Fotocatalizador 3 (Magnetita, Ruta 1)	Fotocatalizador 3 (Magnetita, Ruta 2)
Forma	Amorfa/Esférica	Amorfa/Esférica	Amorfa/Esférica	Amorfa/Esférica
Tamaño (nm)	40-50	15-20	20-25	15-20
Fase Anatasa (%)	14.3	36.8	24.5	32.7
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	27.3	25.4	62.1	55.1
Tamaño de poro (nm)	11.0	11.6	8.6	8.8
Tipo de poro	Mesoporo	Mesoporo	Mesoporo	Mesoporo

Las partículas de los fotocatalizadores soportados presentan las formas esférica y amorfa, un tamaño de partícula en rango de nanómetros (deseable: de 20 a 40nm). El fotocatalizador que presenta mayor porcentaje de fase Anatasa es el Fotocatalizador 2, del cual se esperó la mayor eficiencia durante las pruebas de oxidación fotocatalítica; el que presentó mayor área superficial fue el Fotocatalizador 3. El tamaño de poro mayor lo tuvo el Fotocatalizador 2. Como se explicó en el apartado teórico, los parámetros anteriormente descritos son esenciales para determinar cómo será la actividad fotocatalítica de cada uno.

### 3.4 Pruebas de sedimentación

Con las pruebas de sedimentación de los fotocatalizadores en agua, se buscó corroborar que al realizar el recubrimiento de partículas de Dióxido de Titanio sobre dos diferentes minerales (Tierras diatomeas y Magnetita) se reduce el tiempo de sedimentación necesario para decantar eficientemente al fotocatalizador. La medición de turbiedad y de Transmitancia fueron los parámetros evaluados.

#### 3.2.2 Turbiedad

En la Tabla 3.17 se describen los valores obtenidos de medición de turbiedad para cada uno de los fotocatalizadores comparados, las pruebas se realizaron por triplicado por tal motivo el valor reflejado en la tabla es el promedio obtenido de los tres ensayos aplicados.

Tabla 3.17  
*Pruebas de turbiedad en agua al decantar los Fotocatalizadores*

Fotocatalizador	TURBIEDAD (NTU)			
	Inicial	Superficie	10 cm de profundidad	20 cm de profundidad
Evonik P25	131	119.66 ± 4.614	122 ± 2.959	122.13 ± 4.158
1	25.7	16.233±0.988	21.14±1.473	20.973±0.970
2	73.5	42.053±4.138	43.2±2.986	47.866±3.100
3	2.31	-	-	2.68 ± 0.707
4	13,6	-	-	2.626 ± 0.954

Los resultados descritos contrastan de forma muy significativa, en primera línea se tiene al Fotocatalizador comercial Evonik P25 el cuál presenta un valor de turbiedad inicial de 131 NTU, valor muy alto debido a la gran cantidad de nanopartículas que se encontraban aún suspendidas y esto se podía apreciar a simple vista (Tabla 3.20) como turbiedad. Al paso de una hora la turbiedad no disminuyó de forma considerable ya que a 0 cm de profundidad (la parte más alta del sedimentómetro y la que presenta menor turbiedad) se obtuvo un valor de 119.66 ± 4.614 NTU, lo que indica que disminuyó solamente 12 NTU.

El siguiente fotocatalizador evaluado fue el Fotocatalizador 1 (dióxido de titanio depositado sobre la tierra diatomea obtenido mediante la ruta 1, con etanol como solvente). Su

turbiedad inicial fue de 25.7 NTU, muy diferente con respecto a Evonik P25, a 0 cm de profundidad presentó  $16.233 \pm 0.988$  NTU lo que indica que en una hora disminuyó 9 NTU, si bien no tuvo una disminución significativa de turbidez al paso de los 60 minutos, la turbiedad que generó fue significativamente menor lo cual hace más fácil su eliminación dentro de una planta tratadora de aguas residuales.

El fotocatalizador 2 presentó una turbiedad inicial de 73.5 NTU que sigue siendo menor en comparación con el fotocatalizador comercial, al paso de 1 hora se obtuvo un valor de turbiedad de  $47.866 \pm 3.100$  a 0 cm de profundidad lo que indica que disminuyeron alrededor de 26 NTU, este valor da indicios de que la sedimentación de las partículas tuvo mejor eficiencia a pesar presentar una mayor turbiedad con respecto al fotocatalizador 1.

Los fotocatalizadores 3 y 4 que corresponden al dióxido de titanio depositado en magnetita presentaron la mejor sedimentación de todos los fotocatalizadores pues no tomó más de 5 minutos en que las partículas se depositaran en el fondo del sedimentómetro y esto ocurre debido al valor de densidad de la magnetita que es de  $5.1-5.2 \text{ g/cm}^3$ , estos presentaron turbiedad final de aproximadamente 2.6 NTU.

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO - LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION" indica que el valor límite permisible de turbiedad en aguas tratadas es de 5 NTU o su equivalente en otro método siendo los fotocatalizadores 3 y 4 los que cumplen con lo dicho por la Norma.

En las tablas 3.18 y 3.19 se presentan las imágenes referentes a las pruebas de sedimentación de los fotocatalizadores:

Tabla 3.18

*Sedimentación de los fotocatalizadores después de 1 hora.*

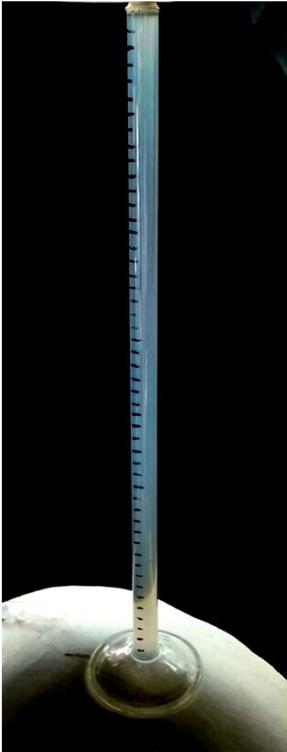
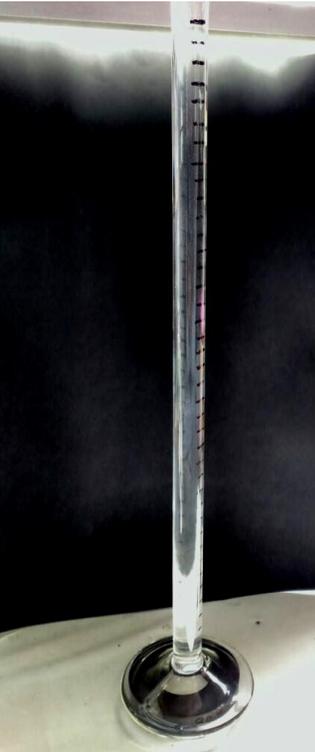
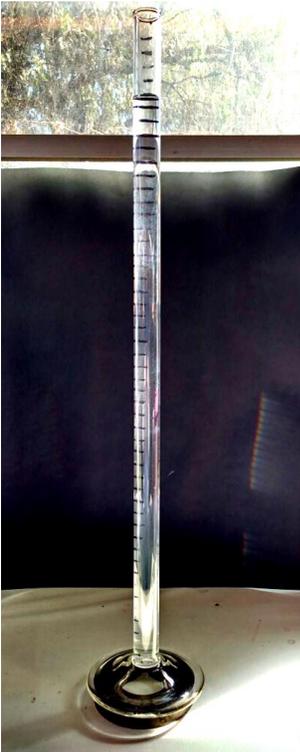
Evonik P25	Fotocatalizador 1 (Tierra diatomea/ TiO <sub>2</sub> / Ruta 1)	Fotocatalizador 2 (Tierra diatomea/ TiO <sub>2</sub> / Ruta 2)
		
La suspensión presenta turbidez intensa.	La suspensión presenta turbidez media.	La suspensión presenta turbidez media.

Tabla 3.19

*Sedimentación de los fotocatalizadores de Magnetita después de 1 hora*

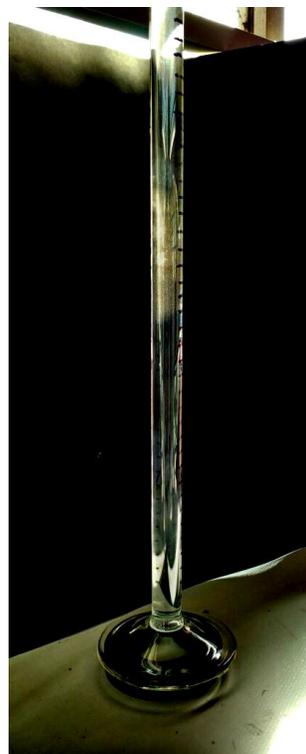
---

Fotocatalizador 3 (Magnetita/ TiO <sub>2</sub> / Ruta 1)	Fotocatalizador 4 (Magnetita/ TiO <sub>2</sub> / Ruta 2)
----------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------

---



La suspensión no presenta turbidez, se aprecia transparente.



La suspensión no presenta turbidez, se aprecia transparente.

---

Cabe mencionar que una de las condiciones de trabajo utilizadas durante la experimentación fue el ajuste de pH a 6.8, esto con base en lo obtenido por Meneses J. (2016), en dónde describe que a ese valor de pH se presenta el punto de carga nula (PZC), que suele entenderse como el valor de pH al cual la carga total de la superficie es nula, facilitando así la sedimentación de las partículas suspendidas en agua, favoreciendo la formación de agregados y disminuyendo el tiempo de sedimentación (Figura 3.19):



Figura 3.19 Sedimentación de partículas de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre tierras diatomeas.

### 3.2.3 Medición de transmitancia

La medición de este parámetro se realizó con las mismas muestras tomadas durante las pruebas de sedimentación a diferentes distancias (a menor valor de transmitancia, mayor turbidez). Los resultados plasmados en la tabla 3.20 muestran el mismo comportamiento que se tuvo durante las pruebas de turbiedad Cabe mencionar que las pruebas se realizaron por triplicado, el valor registrado en la tabla es el promedio de las mismas.

Tabla 3.20  
Valor de Transmitancia

Fotocatalizador	T <sub>0</sub> (%)	T (%)		
		18 cm	28 cm	38 cm
Evonik P25	32.91	$36.883 \pm 2.700$	$36.606 \pm 3.570$	$39.846 \pm 2.371$
1	79.28	$85.6 \pm 4.128$	$82.243 \pm 3.749$	$82.24 \pm 3.550$
2	62.06	$80.42 \pm 1.861$	$77.946 \pm 2.120$	$76.496 \pm 2.205$
3	98.4	-	-	$99.3 \pm 0.435$
4	94.03	-	-	$98.4 \pm 0.509$

El fotocatalizador comercial Evonik P25 tuvo el porcentaje más bajo de transmitancia comenzando con 32.91% y al cabo de una hora la transmitancia máxima obtenida fue de

$39.846 \pm 2.371$  %; el Fotocatalizador 1 tuvo una transmitancia inicial de 79.28 % un valor significativamente diferente en comparación con P25; tras una hora de sedimentación, el valor máximo de transmitancia para este fotocatalizador fue de  $85.6 \pm 4.128$  %. El siguiente dato obtenido fue el del Fotocatalizador 2 que presentó una transmitancia inicial de 62.06%, resultado alentador si se compara con el comercial además de que se afirma que tuvo un muy buen comportamiento de sedimentación pues su valor más alto de transmitancia fue de  $80.42 \pm 1.861$ %.

Por último, los fotocatalizadores soportados en Magnetita (3 y 4) fueron los que mejores resultados arrojaron, pues su valor máximo de transmitancia para el sistema 3 fue de  $99.3 \pm 0.435$  y del 4 de  $98.4 \pm 0.509$ , prácticamente libres de partículas suspendidas o coloidales.

### **3.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los sistemas catalizador-soporte**

Las pruebas fotocatalíticas realizadas en el presente trabajo fueron aplicadas con la finalidad de conocer la eficiencia que los fotocatalizadores obtenidos podían alcanzar, esto en la oxidación de un material muy popular dentro de la industria alimenticia, el Acesulfame Potásico (Acesulfame K). Este material no suele ser metabolizado por el cuerpo y se elimina directamente al drenaje, lo que resulta preocupante debido a las grandes cantidades que se generan diariamente, lo que lo ha posicionado como uno de los contaminantes de preocupación emergente más estudiados ya que no suele ser eliminado por métodos convencionales de tratamiento de aguas (Arbeláez, A., 2016). Por ello, se justifica la selección del edulcorante para comparar las eficiencias en la oxidación del producto, utilizando los fotocatalizadores sintetizados y comparándolos con el fotocatalizador comercial Evonik P25.

Como se expresó en la parte experimental (apartado 2.5.2) no fue posible utilizar la magnetita en las pruebas fotocatalíticas ya que al ser un material muy denso no se suspendió en el reactor. En el siguiente gráfico (Figura 3.20) se expresan los resultados obtenidos en la oxidación del Acesulfame K para los 3 fotocatalizadores que pudieron ser evaluados (Evonik P25, Fotocatalizador 1 y Fotocatalizador 2). Aquí se muestra el comportamiento del Acesulfamek K durante 90 minutos de fotoreacción. Cómo se puede observar, el fotocatalizador comercial Evonik P25 presentó excelentes resultados oxidando

prácticamente todo el contaminante desde los primeros 15 minutos de reacción en los 3 ensayos realizados.

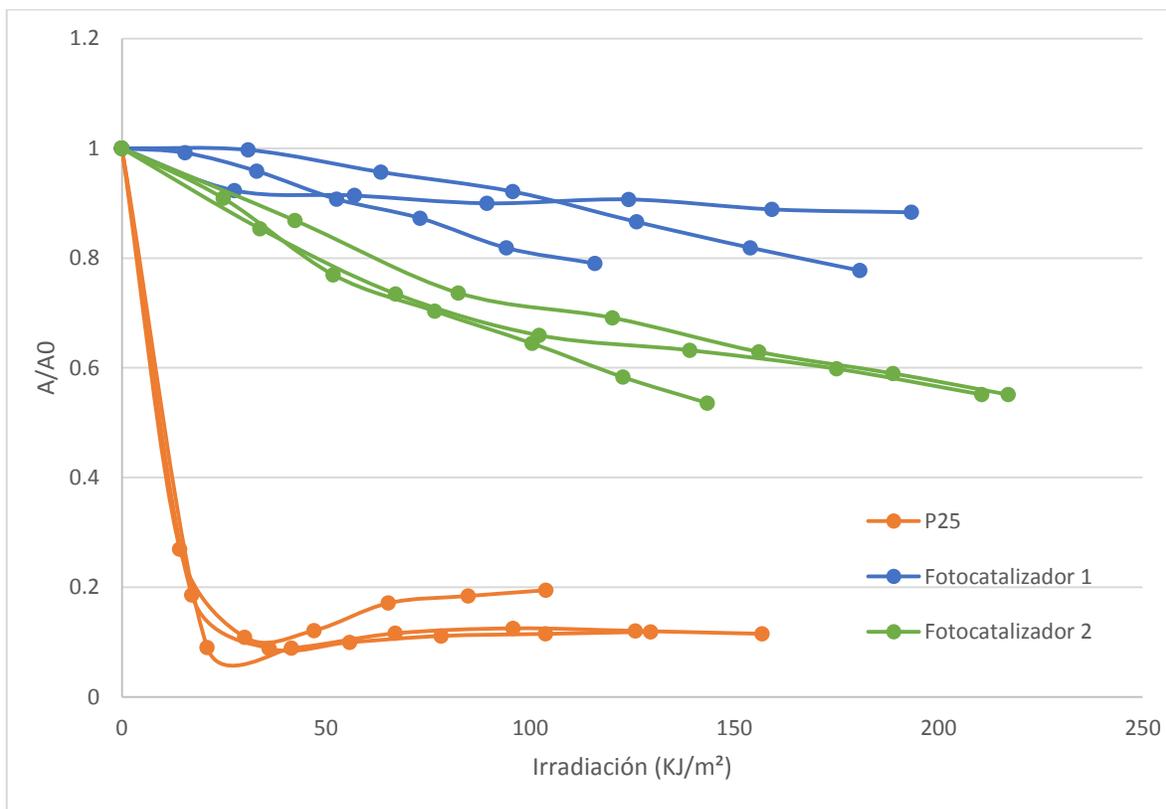


Figura 3.20 Oxidación fotocatalítica de Acesulfame K

El fotocatalizador 2 fue el que tuvo el mejor comportamiento después del Evonik P25, se puede observar que conforme el tiempo de reacción transcurría, el Acesulfame K se iba destruyendo. Por último, se presenta el Fotocatalizador 1, el cual fue el que menor actividad fotocatalítica presentó (Tabla 3.21).

Tabla 3.21

*Eficiencia en la oxidación fotocatalítica de Acesulfame K*

Ensayo	Eficiencia (%)		
	P25	Fotocatalizador 1	Fotocatalizador 2
1	88.533	20.983	46.423
2	88.471	11.663	44.877
3	88.109	22.276	44.895
Media	88.371 ± 0.229	18.307 ± 5.790	45.398 ± 0.887

La eficiencia en la oxidación del Acesulfame K difiere de forma significativa entre catalizadores; utilizando P25 se tuvo una eficiencia promedio de 88.371%, seguido del Fotocatalizador 2 quién presento una eficiencia promedio de 45.398%, poco más de la mitad que con P25; para el caso del Fotocatalizador 1 se obtuvo una eficiencia promedio de 18.307% siendo éste el fotocatalizador menos eficiente.

Si bien las diferencias son notorias, para profundizar el estudio se realizó el análisis de la varianza ANOVA, que prueba la hipótesis de que las medias de dos o más poblaciones son iguales. El estudio ANOVA evalúa la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores. La hipótesis nula establece que todas las medias de la población (medias de los niveles de los factores) son iguales mientras que la hipótesis alternativa establece que al menos una es diferente (Minitab, 2017).

El ANOVA fue realizado utilizando el software Origin Pro versión 8, teniendo como factor los diferentes Fotocatalizadores y la variable eficiencia en cada uno. Los resultados se expresan en la tabla 3.22.

Tabla 3.22

*Prueba ANOVA para el porcentaje de eficiencia en la oxidación del Acesulfame K*

	Suma de cuadrados	Medias cuadráticas	Valor F	Valor P
Modelo	7489.48975	3744.74487	326.87764	7.52151E-7
Error	68.73664	11.45611		
Total	7558.22638			

Hipótesis nula: La media de todos los niveles son iguales

Hipótesis alternativa: La media de uno o más niveles son diferentes

A un nivel de 0.05 la media poblacional es significativamente diferente.

El factor que determina si la hipótesis nula se acepta o se rechaza es el valor F que refleja el grado de parecido existente entre las medias que se están comparando. Entonces si el valor de F es menor a 1, se acepta, caso contrario si el factor es mayor a 1 ésta se rechaza

(Méneses J., 2017), además se indica que si el valor de P es menor a 0.5 las medias son significativamente diferentes.

Los datos arrojados en la tabla 3.22 expresan un valor de F de 3744.74, que es bastante mayor que 1 por lo que la hipótesis nula se rechaza y las medias son diferentes de forma significativa (debido a que el valor de P es menor que 0.05).

Realizar el estudio de la eficiencia en los tres diferentes fotocatalizadores nos permitió determinar que entre ellas existe una diferencia significativa, ahora estamos interesados, una vez aceptada la existencia de diferencias entre los efectos del factor, en conocer qué tratamientos concretos producen mayor efecto o cuáles son los tratamientos diferentes entre sí, este tipo de tratamiento de datos es llamado comparación múltiple de medias y los resultados de las mismas se describen la Tabla 3.23:

Tabla 3.23  
*Comparación múltiple de medias por el método de Bonferroni*

Fotocatalizador	Diferencia	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia
Fotocatalizador 1 vs P25	-70.06367	-25.3524	7.44237E-7	0.05	1
Fotocatalizador 2 vs P25	-42.97267	-15.5496	1.34325E-5	0.05	1
Fotocatalizador 1 vs Fotocatalizador 2	27.091	9.80285	1.94631E-4	0.05	1

El método de comparación múltiple de medias utilizado fue el de Bonferroni que es uno de los más utilizados para este tipo de estudios; en la Tabla 3.23, el dato que toma gran importancia es el de “Significancia” en dónde el valor 1 indica que si existe significancia en las medias comparadas y el 0 en el que no existe diferencia alguna en las medias. Con base en los datos, los tres casos presentan diferencias significativas en sus medias.

Por lo tanto, las eficiencias obtenidas en el presente trabajo quedan comprobadas mediante el Análisis de varianza ANOVA, siendo el fotocatalizador Evonik P25 quién obtuvo mejor eficiencia, seguido del Fotocatalizador 2 que corresponde al Dióxido de Titanio depositado en las Tierras Diatomeas mediante la Ruta 2 (Extracto de té de limón) y por último el

fotocatalizador 1 que corresponde al Dióxido de Titanio depositado en las Tierras Diatomeas utilizando la Ruta 1 (Etanol).

### 3.5.1 Cinéticas de reacción

La cinética de reacción dentro de la fotocatalisis heterogénea es uno de los estudios más importantes a considerar ya que complementa las pruebas fotocatalíticas, obteniendo así la constante cinética, la cual nos indicará como fue el comportamiento de la velocidad de reacción dentro de las pruebas.

La cinética de reacción que presentan los fotocatalizadores utilizados en las pruebas fotocatalíticas resultó ser de orden 1 lo que significa que el catalizador tiene adsorbido en sus sitios activos, pequeñas concentraciones de reactivo (Acesulfame K) y si se incrementa la concentración del reactivo, este se va a adsorber en los sitios activos desocupados, y en consecuencia a mayor concentración, mayor rapidez de reacción. El Acesulfame K se depositó dentro de esos espacios vacíos dentro del dióxido de titanio presente en cada uno de los sistemas y se ve reflejado en el porcentaje de eficiencia en cada uno de los casos. La cinética se pudo obtener graficando  $-\ln(A/A_0)$  vs Irradiación.

Tabla 3.24  
*Constantes cinéticas*

Ensayo	k app (1/kJ/m <sup>2</sup> )		
	P25	Fotocatalizador 1	Fotocatalizador 2
1	0.0733	0.0022	0.0044
2	0.0665	0.0011	0.0027
3	0.0582	0.0015	0.0027
Media	0.066 ± 0.0075	0.0016 ± 0.00055	0.0032 ± 0.00098

Dado que las gráficas tienden a un comportamiento lineal, la pendiente representa la constante cinética de la reacción, cabe mencionar que entre mayor sea este valor, mayor fue la velocidad de oxidación del Acesulfame K.

Las constantes cinéticas obtenidas y expresadas en la tabla 3.24 confirman la eficiencia de las reacciones de fotocatalisis para cada uno de los Fotocatalizadores. Evonik P25 tuvo un

mayor valor de constante cinética, seguido del Fotocatalizador 2 y por último el Fotocatalizador 1.

El análisis de varianza ANOVA para las constantes de reacción se expresan en la siguiente tabla, estableciendo como factor a los Fotocatalizadores y como variable a la constante cinética de reacción:

Tabla 3.25

*Resultado de la prueba ANOVA las constantes cinética de reacción*

	Suma de cuadrados	Medias cuadráticas	Valor F	Valor P
Modelo	0.00809	0.00404	207.45333	2.89665E-6
Error	1.16927E-4	1.94878E-5		
Total	0.0082			

Hipótesis nula: La media de todos los niveles son iguales

Hipótesis alternativa: La media de uno o más niveles son diferentes

A un nivel de 0.05 la media poblacional es significativamente diferente.

De acuerdo con el análisis ANOVA, la hipótesis nula se rechaza ya que el valor de F es mayor a 1, por lo tanto, existe diferencia entre las medias que es significativa debido a que el valor de P es menor a 0.05. El estudio de comparación múltiple de medias por el método de Bonferroni se expresa en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26

*Comparación múltiple de medias por el método de Bonferroni*

Fotocatalizador	Diferencia	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia
Fotocatalizador 1 vs P25	-0.0644	- 17.86695	5.92775E-6	0.05	1
Fotocatalizador 2 vs P25	-0.06273	- 17.40455	6.91962E-6	0.05	1
Fotocatalizador 1 vs Fotocatalizador 2	0.00167	0.4624	1	0.05	0

Con base en los resultados obtenidos se puede afirmar que existe diferencia significativa entre el Fotocatalizador 1 vs Evonik P25 y Fotocatalizador 2 vs Evonik P25, en cuanto a la velocidad de reacción que cada uno presentó, sin embargo, no es posible afirmar que la velocidad de reacción entre el Fotocatalizador 1 y Fotocatalizador 2 fue diferente ya que el estudio de comparación múltiple de medias expresa que no hay diferencia significativa entre sus datos.

## CONCLUSIONES

1. Utilizar tierras diatomeas como material de soporte de películas de dióxido de titanio permitió aumentar la eficiencia de la sedimentación en agua, en comparación con el dióxido de titanio comercial Evonik P25.
2. La magnetita quedó descartada en su utilidad como soporte de películas de dióxido de titanio al tratarse de un material tan denso que no logró ser suspendido dentro del reactor, dificultando su uso en las pruebas fotocatalíticas.
3. Utilizar extracto de té de limón como alternativa al etanol en el método de síntesis sol-gel resultó ser complicado al tratarse de un medio acuoso, se sugiere seguir investigando en otras alternativas posibles.
4. El Fotocatalizador 2, que corresponde al dióxido de titanio soportado sobre tierras diatomeas utilizando la Ruta 2 (Té de extracto de limón), fue el que presentó mayor porcentaje de fase anatasa.
5. El fotocatalizador comercial Evonik P25 presentó la mayor actividad fotocatalítica al obtener 88.37% de oxidación del Acesulfame K, seguido del Fotocatalizador 2 con 45.40% y el Fotocatalizador 1 fue el que menor actividad fotocatalítica presentó (18.31%).
6. Se sugiere seguir avanzando en investigaciones para alcanzar las eficiencias que un Fotocatalizador comercial brinda.

## APÉNDICE

### *Hierba de té de limón*

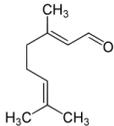
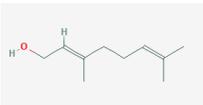
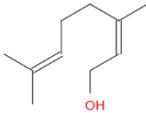
Las hojas de té de limón son hierbas comúnmente conocidas como zacates, llegan a medir hasta 2m de altura, que forman grandes matas. Las hojas son muy aromáticas y alargadas como listones, ásperas, de color verde claro que brotan desde el suelo formando matas densas. Las flores están agrupadas en espigas y se ven dobladas al igual que las hojas.

Es originaria del sur de India y Ceylán y está presente en climas cálido, semicálido y templado desde el nivel del mar hasta los 2200msnm. Frecuentemente cultivada en huertos familiares, está asociada a bosques tropicales caducifolio, subcaducifolio, y perennifolio, matorral xerófilo, bosque espinoso, bosque mesófilo de montaña, bosques de encino y de pino.

La planta de hierba de limón está formada por una variedad de compuestos químicos con mayor predominancia de terpenos asociados a aldehídos, alcoholes y cetonas. En la tabla 3.29 se observan los compuestos químicos predominantes en el extracto de planta de limón, mismas que son responsables de la reducción del Isopropóxido de Titanio (Martínez y Reyes ,2013);

Tabla 3.29

#### *Composición de la planta de hierba de limón*

Componente	Molécula
Citral	
Geraniol	
Nerol	

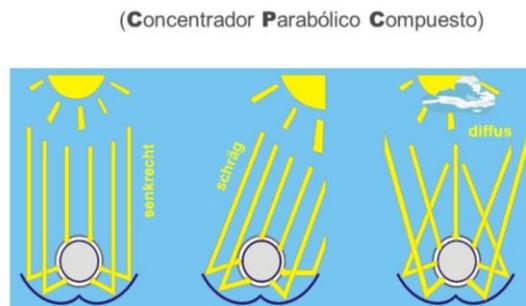
Fuente: Martínez y Reyes (2013).

## Reactor CPC discontinuo

La tecnología de los reactores solares fotocatalíticos puede definirse como aquella que capta eficientemente los fotones solares y los introduce en un reactor especialmente diseñado para que en él se llevan reacciones químicas específicas.

Por lo tanto, lo importante de este tipo de reactores es la cantidad de energía solar que pueden llegar a proporcionar, dependiente la forma en que capte los rayos del sol será su clasificación, en el trabajo realizado fue utilizado un Reactor CPC (Colectores parabólicos compuesto).

Estos colectores tienen la capacidad de reflejar al foco lineal toda la radiación incidente que captan. Usando múltiples reflexiones internas, cualquier radiación solar que entre al colector dentro de su ángulo de aceptación ( $\theta_c$ ), llega a la superficie absorbente que está en el fondo del colector.



Fuente: Ritter Gruppe (2017).

## REFERENCIAS

- Andía Y. (2000). Tratamiento de aguas (coagulación-floculación). Servicio de agua potable y alcantarillado de lima. Lima, Perú.
- Aquino E., Pireto F., Galan C., González C., Barrado E. & Medina J. (2010). Ferrite of Cd, Pb and Mn, Synthesis and characterization by hydrochemical route. *Researchgate*, 1(13), 2.
- Arbeláez P., (2015). Contaminantes Emergentes en aguas residuales y de ríos y de fangos de depuradora (Tesis doctoral). Universidad pública de Tarragona. Cataluña, España.
- Arconada N., (2012). Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO<sub>2</sub>-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos (tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España.
- Arias A. (2005). Ejemplos técnicos de síntesis. Septiembre 09,2016, Sitio web: [http://www.fq.uh.cu/postgrado/cursos/sintesis\\_inor/conf\\_8.htm](http://www.fq.uh.cu/postgrado/cursos/sintesis_inor/conf_8.htm)
- Beade R. & García C., (2016). Calentadores solares de agua. Usa la energía solar a tu favor. Procuraduría Federal del Consumidor.
- Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S. & Leal T., (2001). Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. Septiembre 09, 2016, de Estructplan On Line Sitio web: <https://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=2958>.
- Cabello S., (2000). Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO<sub>2</sub> modificado con metales de transición y sulfato (Tesis doctoral). Universidad de Málaga. Málaga, España.
- Cámara R. (2012). Inmovilización de TiO<sub>2</sub> sobre polímeros transparentes en el UV-A para la eliminación fotocatalítica de tricloro etileno en aire (tesis doctoral). Universidad Politécnica de Madrid, Madrid España.
- Camposeco R. (2008). Adsorción de CO en nanoestructura de Titania (Tesis de titulación). Instituto Politécnico Nacional. México D.F., México.
- Capula S. (2007). Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de nanopartículas Pt-Ir sobre nanotubos de titania (tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional. Ciudad de México, México.
- Carballo L. & Galindo H. (2001). Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina. *Revista Ingeniería e Investigación*, 58-59.
- Carballo L. & Galindo H., (2001). Estudios de los procesos Sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de la Alúmina. *Revista de Ingeniería e Investigación* No. 48.

- Castañeda C. (2014). Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas de la industria del petróleo (Trabajo de especialidad). Escuela Colombiana de Ingeniería “Julio Garavito”, Colombia.
- Castellar M & Osorio J. (2012). Estado del arte de la fotocatalisis solar como técnica para la remoción de efluentes químicos procedentes de laboratorios (Tesis de licenciatura). Universidad de San Buenaventura, Cartagena de Indias, Colombia.
- Clemente J. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. (Tesis de Licenciatura). Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Climate Science Investigatios. (2016). *Radiation from the sun* [Gráfico]. Recuperado de: <http://www.ces.fau.edu/nasa/module-2/radiation-sun.php>
- Comisión Nacional del Agua (2015). Estadísticas del Agua en México. *Secretaría de Medioambiente y Recursos Naturales*. México D.F.
- Coordinación General de Minería. (2013). Perfil del mercado de la diatomita. Septiembre 09,2016, de Secretaría de Economía Sitio web: [http://www.economia.gob.mx/files/comunidad\\_negocios/industria\\_comercio/informacionSectorial/minero/pm\\_diatomita\\_1013.pdf](http://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_diatomita_1013.pdf).
- Corzo A. & Vega-Baudrit J. (2012). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(2), 63.
- Dumas J., Girard C., Langlois S., (2012). El clima de la tierra. Septiembre 06, 2017. Sitio web [http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosclimS/contenu/alternative/alter3\\_credits.html](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosclimS/contenu/alternative/alter3_credits.html)
- Espejo M., (2008). Procesos de oxidación fotocatalítica para eliminar contaminantes emergentes de aguas residuales urbana (Tesis doctoral). Universidad de Extremadura, Badajoz, España.
- Facultad de Ciencias. Método sol-gel. Septiembre 06, 2016, de Universidad de Cádiz Sitio web: <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html>
- Farrera L., (S.F.). Conductores, Semiconductores y Aislantes. Departamento de Físicoquímica. Septiembre 06, 2017. Sitio Web: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/\\_27503.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf)
- Fernández P. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>, Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas (Tesis de doctorado). Universidad de Granada. España.
- Flexicom Corporation. (2015). Dióxido de Titanio. Septiembre 06, 2016. Sitio web: <http://www.flexicon.es/Materiales-Manejados/Dioxido-de-Titanio.html>
- Fuentes S. & Diaz G. Catálisis heterogénea. Agosto 28, 2016, de La ciencia para todos Sitio web:[http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec\\_8.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm)

- Garcés L., Mejía A. y Santamaría A. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 1(1), 84-90.
- Gil J., Soto M., Usma J., y Gutiérrez D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + limpia*, 7(2), 61-64.
- Iesmat, (2017). Area Superficial y Tamaño de micro/mesoporo. Diciembre 12, 2017. Sitio Web: <http://www.iesmat.com/Productos-QC-SSA-PORO.htm>
- Junco J. (2015). Coagulación-floculación. [Figura]. Recuperado de <http://www.monitoreoambiental.com/coagulacion-floculacion/>.
- López J., (2007). Depósito y caracterización de películas delgadas de materiales con aplicación en cátodos para microbacterias recargables de Litio (Tesis de maestría). Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México, México.
- Martínez J., Ruiz F., De la Cruz A. & Villaseñor P. (1999). Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel. *Revista mexicana de física*, 45(5), 473-474.
- Martínez V. y Reyes M. (2013). Síntesis de nanopartículas magnéticas modificadas con TiO<sub>2</sub> para la fotodegradación de fenol en soluciones acuosas (tesis de titulación). Universidad de Cartagena. Cartagena de Indias, Colombia.
- Mendoza D., Salas P., Ángeles C., Pérez R. & Castaño M. (2004). Caracterización microestructural y morfológica de TiO<sub>2</sub> para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista mexicana de física*, 50(1), 12-13.
- Meneses J., (2016). Optimización del proceso de sedimentación de TiO<sub>2</sub> para su separación de agua tratada por fotocatalisis heterogénea (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán). Estado de México, México.
- Minitab, (2017). ¿Qué es ANOVA?. Diciembre 12, 2017. Sitio Web: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/supporting-topics/basics/what-is-anova/>
- MohanKumar K., Godavarthi S., Karthik K., Hernandez-Eligio A. Hernandez-Como A, Agarwal A., Mahendhiran M., y Martínez L. (2016). Green synthesis of S-doped rod shaped anatase TiO<sub>2</sub> microstructures. *Elsevier*, 212-213.
- Naturaleza Nazari. (2015). Magnetita. Septiembre 09,2016. Sitio web: [http://www.granadanatural.com/ficha\\_minerales.php?cod=22](http://www.granadanatural.com/ficha_minerales.php?cod=22)
- Nechifor C., Klaif K., Clej D.,Tanczos K. & Orbeci C.(2015). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> composite nanoparticles for ampicillin and penicillin G photo-degradation. *Romanian Journal of Materials*, 45(1), 80-90.
- New Jersey Department of Health and Senior Services, (2007). Hoja informativa sobre sustancias peligrosas. New Jersey, U.S.A.
- Pacheco D., Rico J., Díaz J., & Espitia M. (2013). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de Titanio en sus fases: Rutilo, Anatasa y Brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 179-180.

- Pérez L., (2005). Teoría de la sedimentación. Instituto de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Bolivia.
- Portela R. (2008). Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A (tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela. Compostela. Santiago de Compostela, España.
- Prieto O., (2009). Estudio sobre las dependencias intrínsecas de las actividades fotocatalíticas sobre las propiedades estructurales y físicas de fotocatalizadores de óxido de titanio (IV) (Tesis de titulación). Universidad de Hokkaido., Hokkaido Japón.
- Ramalho R., (1996). Introduction Of Wasterwater Treatment Process, Second Edition. Academic Press Inc. (London, U.K.).
- Ramirez T., Huirache R., Espinosa G. & Hernández G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, 1(2), 183-184.
- Ritter Grupe, (2017). Solar térmica – la energía del futuro. Enero 01, 2018. Sitio Web: <http://www.ritter-gruppe.com/es/home.html>
- Rodofol S., (2014). Estudio de Materiales Nanométricos con Microscopio Electrónico de Barrido SEM (Tesis de Maestría). Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. Chihuahua, México.
- Rodríguez J., (2008). Sistemas coloidales: Sedimentación y estabilidad cinética. Universidad de Salamanca. España.
- Rodríguez J., Candak R., Solíss J., Estrada W. & Blesa M. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Universidad Nacional de Ingeniería*. Lima, Perú.
- Rosales J. (2010). Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis (Tesis de titulación). Universidad Veracruzana. Poza Rica, Veracruz.
- Salinas G. y Espinosa F. (2012). Evaluación experimental del comportamiento de la velocidad de sedimentación de partículas. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 11(20), 241-243.
- Salinas P., & Sánchez E. (2012). La química verde en la síntesis de nanoestructuras. *Universidad Autónoma de Nuevo León*, 15(54), 7-9.
- Secretaría de Energía, (2014). Energía solar. Agosto 10,2016, de Secretaría de Energía Sitio web: [http://www.conuee.gob.mx/wb/CONAE/que\\_es\\_la\\_energia\\_solar](http://www.conuee.gob.mx/wb/CONAE/que_es_la_energia_solar)
- Tirado S., (2012). Películas delgadas de ZnO impurificadas con aluminio y flúor preparadas por sol-gel. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 88-94.
- TORO Equipment. Desarenadore-Defender [Figura]. Recuperado de <https://www.toroequipment.com/products/desarenador-defender-2/>.
- Universidad de Málaga, (2017). Magnetita. Abril 16, 2017. Sitio web: <http://www.uciencia.uma.es/Coleccion-cientifico-tecnica/Mineralogia/Galeria/Magnetita>.

- Vargas A., Ochoca H., Ortegón Y., Mosquera P., Rodríguez E. y Camargo J. (2011). Nanoparticles of TiO<sub>2</sub>, anatase phase, synthesized by chemical methods. *Ingeniería y desarrollo*, 29(2), 188-190.
- Vargas M., García J., García E., Obaya A., Vargas G., Chávez J. & Gómez-Cortés A. (2016). Recuperación de petróleo crudo con nanopartículas magnéticas soportadas en nanotubos de haloisita. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Vargas M., Obaya A., Vargas G., Gómez-Vidales V., Chávez J. & García A. Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. 1<sup>a</sup> Edición. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, México.
- Vázquez A. (2017). Sedimentación de partículas discretas. Manual de Prácticas de Laboratorio de tratamiento de aguas residuales. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- Zapata C. (2008). Síntesis y caracterización de magnetitas y dopadas con cerio o titanio (Tesis de maestría). Universidad de Antioquia. Colombia.