



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SOPORTE DEL COMPOSITO BINARIO Ag_2O/TiO_2 SOBRE CARBÓN
ACTIVADO PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN CONTAMINANTE
EMERGENTE EN AGUA”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

GONZALO ENRIQUE PAREDES REQUENA



CD. MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:

Profesor: Perla Yolanda Castillo Villalón

VOCAL:

Profesor: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SECRETARIO:

Profesor: Juan Carlos Durán Álvarez

1er. SUPLENTE:

Profesor: Alejandra Mendoza Campos

2° SUPLENTE:

Profesor: Anna Kozina

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS A LA TECNOLOGÍA ICAT

CIUDAD UNIVERSITARIA CDMX

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

SUSTENTANTE (S):

Gonzalo Enrique Paredes Requena

AGRADECIMIENTOS

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académicos por financiar este trabajo a través del proyecto PAPIIT IA101916, así mismo a la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México por el apoyo económico a través del proyecto SECITI/047/2016.

Al proyecto DGAPA-IN106715 por el financiamiento para utilizar los equipos del CNyN-UNAM.

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

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

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE CCADET UNAM por la caracterización de las muestras mediante las Técnicas FTIR y Raman.

Indice

1	
Resumen	8
Capítulo 1 Antecedentes	9
1.1. Problemática de la contaminación del agua	9
1.2 Los contaminantes emergentes en ambientes acuáticos	10
1.3 Procedimientos para remover contaminantes emergentes en el agua. ..	13
1.4 Procesos de oxidación avanzada	14
1.5 Fotocatálisis Heterogénea	16
1.5.1 Características de los materiales para la fotocatálisis	20
1.6 TiO₂ como fotocatalizador	21
1.7 Uso de carbón activado en la purificación de agua	23
1.8 Depósito del TiO₂ sobre el carbón activado	24
1.9 Modificación en superficie de TiO₂ por el depósito de nanopartículas de Ag₂O	27
Hipótesis	30
Objetivos	30
Objetivo General	30
Objetivos Particulares	30
Capítulo 2 Metodología	31
2.1. Síntesis de las heteroestructuras	31
2.2. Caracterización de los materiales	34
2.3. Pruebas de remoción del contaminante	36
Capítulo 3 Resultados y Discusión	40
3.1 Caracterización	41
3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	41

3.1.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	42
<p>Al comparar los espectros IR de los materiales CAbT, CAb y CA se puede observar un aumento de las vibraciones presentes entre 657 cm^{-1} y 475 cm^{-1} correspondientes a Ti-O, lo que indica la presencia del TiO_2 en el material CAbT. Otro cambio significativo se puede observar en la señal 3400, donde los OH están presentes. Esto es debido a que durante la reacción sol-gel se producen terminaciones OH en la superficie del agente <i>binder</i>.....</p>	
3.1.5. Determinación del área superficial	47
3.2. Pruebas de adsorción	48
3.2.1 Isotermas de adsorción	50
3.3 Remoción de la iopromida	54
3.3.1. Actividad de remoción de la iopromida de los materiales CAbT 25.6, 38.4 y 51.2	55
3.3.2 Actividad de remoción de la iopromida de los materiales 1:0.5, 0.5:1 y 1:1 CAbT	56
3.3.3. Influencia de la temperatura de calcinación en la eficiencia de remoción de la iopromida de los materiales CAbT-150°C, CAbT-200°C y CAbT-300°C	57
3.3.4 Actividad de remoción de la iopromida del composito $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ en carbón activado	58
Capítulo 4 Conclusiones	61
Capítulo 5 Recomendaciones	62
Capítulo 6 Bibliografía	63

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Impacto ocasionado por desecho de contaminantes emergentes	12
Tabla 1.2 Diferentes tipos Procesos de Oxidación Avanzada	16

Tabla 1.3 Diferentes métodos de depósito de titania sobre carbón activado	26
Tabla 2.1 Abreviación para cada material sintetizado	35
Tabla 3.1 Área superficial de los materiales medidos.....	48
Tabla 3.2 Tabla de coeficientes de determinación de las muestras CA, CAb, CabT-150°C y CAbAgT.	50
Tabla 3.3 Constantes de adsorción del modelo de Freundlich	53

Indice de Figuras

Figura 1.1 Representación esquemática de diferentes sucesos en la excitación del semiconductor	18
Figura 1.2 Representación esquemática del proceso fotocatalisis.....	20
Figura 1.3 Fases cristalinas de la titania	22
Figura 1.4 Representación del proceso que ocurre en la superficie del material	25
Figura 1.5 Modificación de la superficie de un semiconductor con un óxido metálico.....	28
Figura 3.1 Micrografías SEM del material CAbT 25.6	41
Figura 3.2 Análisis por EDS del material CAbT 25.6.....	42
Figura 3.3 Espectro IR de la muestra CAbT 25.6, CAb, TiO ₂ y CA.....	43
Figura 3.4 Espectro Raman del material CAbT 51.2	44
Figura 3.5 Espectros Raman de los materiales CAbT25.6, CAbT38.4 y CAbT51.2	45
Figura 3.6 Difractograma correspondiente al material CAbT 25.6	46
Figura 3.7 Difractograma correspondiente al material CAb	47
Figura 3.8 Distribución de tamaño de poro de las muestras CA (A) y CAb (B).	48
Figura 3.9 Variación de la capacidad de adsorción de iopromida de los materiales CA, CAb, CAbT- 150°C y CAbAgT.....	49
Figura 3.10 Isotermas de Adsorción de iopromida al equilibrio de los materiales CA (A), CAb(B), CAbT-150°C (C) y CAbAgT (D)	51
Figura 3.11 Isotermas de adsorción de Langmuir de los materiales CA (A), CAb(B), CAbT-150°C (C) y CAbAgT (D)	51
Figura 3.12 Isotermas de Adsorción de iopromida al equilibrio de los materiales CA (A), CAb(B), CAbT-150°C (C) y CAbAgT (D)	54
Figura 3.13 Comparación de la remoción de iopromida en agua a través de los procesos de fotólisis y adsorción al carbón activado	55
Figura 3.14 Remoción de iopromida empleando los materiales CAbT 25.6, 38.4 y 51.2.....	56

Figura 3.15 Porcentaje de remoción de iopromida empleando a los materiales 1:0.5, 0.5:1 y 1:1 CAbT	57
Figura 3.16 Comparación de actividad de remoción de la iopromida con la variación de temperatura en la síntesis.....	58
Figura 3.17 Eficiencia de remoción de iopromida empleando los materiales CAbT-150°C y CAbAgT bajo irradiación con luz visible.....	59
Figura 3.18 Comparación de remoción de iopromida utilizando el material CAbAgT, con y en ausencia de luz.....	60

Resumen

A lo largo de la historia el agua ha sido un pilar en la evolución y la supervivencia del ser humano, siendo este un líquido vital para ellos. Un problema que atormenta a la humanidad en la época actual es la escasez de este recurso, por lo que se busca reutilizar al máximo al agua residual para lograr que sea apta para consumo humano. Dada la incapacidad de las plantas de tratamiento de agua residual para eliminar contaminantes recalcitrantes a niveles de trazas y microorganismos, siendo un ejemplo de estos los contaminantes emergentes, se han propuesto sistemas avanzados de tratamiento que sean capaces de degradar a estos contaminantes.

La fotocatalisis heterogénea es el método que emplea un catalizador sólido y una fuente lumínica para degradar algunos contaminantes emergentes en agua hasta convertirlos en compuestos no dañinos para los seres vivos. En este trabajo se busca no solo degradar el contaminante con la ayuda del fotocatalizador heterogéneo $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, o removerlo con la adsorción en carbón activado, si no soportar al agente fotocatalizador sobre el carbón activado para lograr una eficiente remoción del compuesto en el agua y la posterior autodepuración del carbón activado. Para lograr esto, se empleó carbón activado, sobre el cual se soportó TiO_2 nano particulado, empleando un agente cementante para lograr un fuerte depósito, y con ello, una mayor durabilidad del fotocatalizador sobre el agente adsorbente.

Diferentes caracterizaciones fueron realizadas a los materiales, siendo estas la difracción de rayos X (DRX), la microscopía electrónica de barrido (SEM), la determinación del área superficial específica por el método BET, la espectroscopia Raman y la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Con el fin de evaluar la capacidad de remoción de un contaminante recalcitrante en agua, se realizaron pruebas de adsorción con el carbón activado, de fotólisis con luz visible, y de degradación fotocatalítica + adsorción empleando a los compositos constituidos por carbón activado, *binder* y TiO_2 y los compositos carbón activado, *binder* y $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

Capítulo 1 Antecedentes

1.1. Problemática de la contaminación del agua

El agua es uno de los recursos más importante en el planeta, pues además de ser necesaria para el sustento de la vida, es imprescindible para el desarrollo de la mayoría de los procesos productivos, como la producción de alimentos, la actividad industrial y la generación de energía. La explotación del recurso hídrico a nivel global está empezando a afectar, en maneras que antes no se consideraban, a la calidad de vida de las personas, debido a la disminución en la cantidad y la calidad del recurso. Por ejemplo, ha ocurrido un incremento inusitado en el consumo de agua embotellada a nivel nacional y global, 20 % en Nueva Zelanda, 13% en Europa del este y Asia y 6 % en los Estados Unidos y Europa del Oeste, entre 1997 y 2004 [1]. En casos de estrés hídrico extremo, como ocurre en la Ciudad de México, se ha incrementado la importación intensiva de agua desde otras cuencas [2], privando del recurso a comunidades más pequeñas y con menos recursos económicos,

El desarrollo de diversas actividades humanas, y el incremento de la calidad de vida en zonas industrializadas, son responsables de diferentes problemas de contaminación del agua. Esto debido a las ingentes cargas de contaminantes que entran continuamente en el ambiente a través del agua residual. Estas descargas son comúnmente vertidas en cuerpos naturales de agua, como ríos, lagos, lagunas, estuarios y el océano. Por ejemplo, se sabe que en Australia el 86 % del agua residual tratada no es reutilizada y termina en el océano [3]. Del mismo modo, el agua residual es empleada para incrementar el rendimiento agrícola en zonas de riego, ya que aporta no solo agua, sino nutrientes. En este campo, México es el segundo lugar a nivel mundial en el reuso de agua residual para riego agrícola, solo después de China [4]. Una vez que el agua residual es empleada en el riego agrícola, ésta, junto con los contaminantes que contiene, puede infiltrarse a través del suelo y llegar hasta los mantos acuíferos, lo cual resulta en su contaminación [5]. Basándose en lo antes mencionado, se puede decir que la principal causa del deterioro de la calidad del agua es la inadecuada disposición de las aguas

residuales crudas y tratadas. De ahí que 1,200 millones de personas en el planeta no cuenten acceso a agua de buena calidad para su consumo [6]

Es muy difícil imaginar la vida actual sin los beneficios que nos otorga la industria química. Diferentes compuestos químicos, como los agentes farmacéuticos, los productos de la industria petroquímica, los agroquímicos y muchos otros productos de consumo diario contribuyen a mejorar la calidad de vida en las sociedades urbanas. Por tal razón, resulta falaz la idea de reducir la carga contaminante que continuamente entra al ambiente mediante el cese del uso de productos que elevan la calidad de vida de las personas. En vez de ello, se debe decantar por medidas que ataquen el centro del problema, tales como el desarrollo y uso de sustancias químicas más amigables con el ambiente, la correcta disposición del agua residual, el tratamiento oportuno y adecuado de las descargas contaminantes. En este contexto, se debe entender que todas las nuevas sustancias químicas desarrolladas para cualquier fin pueden ser contaminantes en potencia, y que, en acuerdo con el principio precautorio¹, deben ser eliminadas del agua para evitar daños en la salud de los organismos expuestos y del ecosistema en general. En este sentido, las sustancias químicas sintetizadas para ser usadas en nuevos productos de consumo, y que son descargadas en el ambiente, representa un riesgo de efecto adverso y son catalogadas como contaminantes emergentes.

1.2 Los contaminantes emergentes en ambientes acuáticos

Cuando se usa el término «contaminantes emergentes», se hace referencia a un grupo de sustancias químicas, principalmente orgánicas, que anteriormente no se consideraban dañinas para el ambiente. [7] Estas sustancias se hallan contenidas en productos de uso cotidiano, como los medicamentos, los productos de cuidado y aseo persona, los detergentes, los plásticos, los aditivos agregados a la ropa para mejorar sus propiedades, entre muchos otros [8]. Aun cuando el uso de estas sustancias es tan extenso, especialmente en zonas industrializadas, estos compuestos comparten el drenaje como el medio común de disposición; algunos de

¹Principio precautorio nos indica que es mejor atender el problema de algunos contaminantes y removerlos antes de que estos generen algún problema irreversible para el ecosistema. [20]

ellos son excretados a través de heces y orina, otros son lavados del cuerpo, lixiviados del empaque que los contiene, o directamente depositados en el agua antes de descargarla al alcantarillado. Una vez en el agua residual, ocurre que las concentraciones de estos contaminantes son disminuidas por procesos de dilución en las aguas negras, llegando a alcanzar concentraciones en niveles de trazas².

En los países industrializados con un elevado nivel de ingreso, el tratamiento del agua residual es una norma que se cumple en la mayoría de los casos, al mismo tiempo que existe un mayor uso de productos que contiene a esta clase de sustancias químicas [9]. No obstante, los sistemas convencionales de tratamiento de agua residual son poco efectivos para remover contaminantes orgánicos sintéticos, algunos de ellos con poder bactericida, y que se hallan en concentraciones tan bajas. En contraste, en países en vías de desarrollo, el tratamiento del agua residual cuenta con una menor cobertura [10], lo que resulta en la liberación directa de los contaminantes emergentes en las zonas de descarga de aguas negras, tales como cuerpos de agua superficial, el suelo, el mar, y en ocasiones, llegando en ocasiones a alcanzar el acuífero.

Debido a que los contaminantes emergentes están contenidos en productos que ayudan a incrementar la calidad de vida de las personas, su presencia en el ambiente no era percibida como una amenaza; diferente a lo que ocurría con los plaguicidas, las dioxinas o los metales pesados. Sin embargo, desde la década de 1990 se ha asociado la presencia ambiental de estos contaminantes con la aparición de efectos en los organismos expuestos. Desde la década pasada se ha reportado que la presencia de agentes antiinflamatorios provoca efectos agudos en los organismos acuáticos, tales como daños en branquias, riñón e hígado [11]. Estudios de toxicidad más recientes [12] relacionan la presencia de agentes antidepresivos en agua con la disminución en la ingesta de alimento para algunas especies, al mismo tiempo que decae su velocidad de nado. Por otro lado, los estudios de [13], refieren a una relación directa entre el consumo de agua y alimentos contaminados con bisfenol A y el desarrollo de obesidad en organismos acuáticos y mamíferos

² Concentraciones a niveles de traza se refiere a niveles tan bajos como los $\mu\text{g/L}$ a ng/L

terrestres. Diversos estudios han demostrado cómo la presencia de hormonas sexuales en agua, incluso en niveles tan bajos de concentración, como los ng/L, tiene un efecto en la relación de géneros en organismos acuáticos como peces y anfibios. Un ejemplo de ello se suscitó en Reino Unido, en donde se observó la feminización de algunas especies acuáticas, tales como peces y algunos vertebrados, relacionada con la presencia de hormonas sexuales en el agua marina [14]. Otros impactos causados por los contaminantes emergentes en el ambiente se enlistan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Impacto ocasionado por desecho de contaminantes emergentes

Impacto ocasionado por desecho de contaminantes emergentes	Fuente
Disrupción endocrina. La inhibición de la ovulación de los peces y una formación moco cervical para la construcción de una barrera a la esperma a causa de hormonas sexuales.	[15]
Efectos en plantas. Impactos negativos en el ciclo vegetativo de la alfalfa causados por la presencia de estrona en el agua.	[16]
Efectos en suelo. La presencia de sulfametoxazol en suelo disminuye en la relación de bacteria: fungí, la cual es vital para el desempeño de las funciones ecosistémicas del suelo.	[17]

Además de los impactos antes mencionados, la presencia de trazas de fármacos en el ambiente puede desencadenar la expresión de genes de tolerancia por parte de los microorganismos naturalmente presentes en el agua. Un ejemplo muy claro de ello es la generación de resistencia a antibióticos, la cual resulta por la continua exposición de dosis sub-terapéuticas de antibióticos en diferentes microorganismos de agua y suelo [18]. Este proceso resulta preocupante cuando microorganismos patógenos llegan a expresar dicha resistencia. A diferencia del desarrollo de resistencias a antibióticos en hospitales, la que ocurre en el ambiente es más dispersa, por lo que tanto los organismos como los genes de resistencia

pueden migrar con mayor facilidad, ocasionando una mayor diseminación. El desarrollo de resistencias a antibióticos en el ambiente se estudia desde hace dos décadas, encontrando que existen en el ambiente bacterias patógenas, tales como *Klebsiella pneumoniae* y *pseudomonas aeruginosa* [19] con una notable resistencia a antibióticos de tipo fluoroquinolonas. Los genes de resistencia a antibióticos son capaces de ser excretados por las células microbianas y moverse a través de los ambientes acuáticos, alcanzando incluso las fuentes de agua para consumo humano, como los acuíferos

Considerando que los contaminantes emergentes son sustancias químicas contenidas en productos de uso cotidiano, cuya liberación al ambiente es continua, que están presentes en niveles de trazas y cuyos efectos ambientales no han sido completamente comprendidos, se precisa del desarrollo de normatividades que sienten las bases de los límites máximos permisibles de estas sustancias en los cuerpos de agua, así como los procesos estandarizados para su remoción. Con base en el principio precautorio, se deben remover a las sustancias presentes en el ambiente cuyos efectos en la salud no hayan sido completamente identificados, ello con el fin de evitar efectos imprevistos tanto en organismos objetivo como no objetivo [20]. Con el objetivo de remover por completo a estos contaminantes de las aguas residuales, se ha estudiado el desempeño de algunos procedimientos convencionales y no convencionales que lleven a la completa eliminación de estos contaminantes y sus intermediarios en el agua.

1.3 Procedimientos para remover contaminantes emergentes en el agua

Desde inicios del siglo pasado se ha entendido la importancia de tratar el agua residual antes de liberarla en el ambiente, ya que, de este modo se evita la introducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el ambiente, así como la diseminación de enfermedades. Los efluentes tratados de manera adecuada pueden ser dispuestos en los cuerpos superficiales de agua, el océano o el suelo, siendo el suelo uno de los mayores receptores de estas descargas; ya como apuntaba Edwin Chadwick en 1842 «el agua residual debe ir al suelo, mientras que el agua de lluvia a los ríos» [21]. Los sistemas convencionales de tratamiento de

agua residual están diseñados para la remoción de macrocontaminantes, tales como la materia orgánica carbonácea, el nitrógeno orgánico y amoniacal, y en algunos casos fósforo, y de manera muy importante, para la remoción de microorganismos patógenos [22]. Algunos sistemas avanzados de tratamiento se enfocan en la remoción de metales pesados, valiéndose de procesos de coagulación-floculación-precipitación, mientras que otros llegan a remover impurezas disueltas mediante sistemas de separación por membrana [23]. Los procesos primarios avanzados, por ejemplo, presentan una serie de técnicas dispuestos de manera sistemática para la remoción de metales pesados y microorganismos patógenos del agua residual, modificando de manera mínima su carga orgánica [24]. Ello con el fin de promover el reuso de los efluentes en el riego agrícola [25]. No obstante, la versatilidad de los sistemas convencionales de tratamiento de agua no es suficiente, ya que su eficiencia para la remoción de contaminantes emergentes es precaria [26]. Ello se debe, por un lado, a que estos contaminantes se encuentran a niveles de trazas, por lo que se presentan deficiencias en la transferencia de masa en sistemas de adsorción, coagulación-floculación y precipitación. En el caso de los sistemas biológicos, como se ha mencionado previamente, una gran mayoría de los contaminantes emergentes presenta actividad biocida, o son moléculas con estructuras altamente estables, haciendo poco eficiente el proceso de biodegradación aerobia y anaerobia. Debido a estos impedimentos en la remoción de contaminantes emergentes han surgido los procesos de oxidación avanzada, los cuales buscan, no solo la degradación, sino la completa mineralización de los agentes contaminantes.

1.4 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son métodos de oxidación en fase acuosa que se basan en la formación especies altamente reactivas, como lo son los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), con el propósito lograr la oxidación exhaustiva de las especies orgánicas disueltas [27]. Este tipo de procesos han demostrado tener un gran potencial en la eliminación de contaminantes en el tratamiento de agua subterránea, agua municipal y compuestos orgánicos volátiles en el aire [28].

Una de las ventajas de los procesos de oxidación avanzada es que llegan a mineralizar a los contaminantes orgánicos presentes en el agua; esto es, llevarlos hasta moléculas inorgánicas, como CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , entre otros. La forma en la cual los procesos de oxidación avanzada atacan a estos contaminantes, es a través de la formación de radicales libres $\cdot\text{OH}$, los cuales se producen principalmente por la oxidación de la molécula de agua.

La tasa de oxidación de las moléculas orgánicas dependerá de su concentración en solución, de la concentración del agente oxidante, de la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto, entre otros. También se puede afectar la concentración de los radicales $\cdot\text{OH}$, al variar diferentes parámetros de la reacción, tales como el pH, la temperatura, el tipo de contaminantes, así como la presencia de secuestradores de radicales libres $\cdot\text{OH}$, como puede ser el ion bicarbonato [28]–[30].

Los POA se basan en su totalidad en reacciones de oxidación, en donde radicales orgánicos son generados por la fotólisis del sustrato orgánico o por la reacción con el radical hidroxilo. Estos radicales intermediarios son atrapados por las moléculas de oxígeno disuelto, llevando a la formación de radicales superóxido y peróxido, los cuales también asisten en los procesos de oxidación del sustrato orgánico [31].

Los POA se pueden clasificar en dos tipos, heterogéneos y homogéneos, dependiendo si ocurren en una fase o si utilizan un catalizador en estado sólido [32]. Para este trabajo se decidió utilizar un proceso heterogéneo de oxidación avanzada, la fotocatalisis heterogénea.

Tabla 1.2 Diferentes tipos Procesos de Oxidación Avanzada

Homogéneos	Heterogéneos
Procesos que trabajan con O ₃ como: O ₃ + luz UV, O ₃ + H ₂ O ₂ , O ₃ + H ₂ O ₂ + luz UV.	Fotocatálisis heterogénea irradiada por luz UV y/o luz visible.
Oxidación húmeda con peróxido, el cual utiliza H ₂ O ₂ como agente oxidante.	Oxidación catalítica heterogénea asistida con peróxido.
Procesos Fenton como: Fenton clásico (H ₂ O ₂ + Fe ²⁺), Tipo-Fenton (H ₂ O ₂ + Fe ³⁺), Foto-Fenton (H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + luz UV), Sono-Fenton (H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ + Ultrasonido), Electro-Fenton, Sono-Electro-Fenton, Foto-Electro-Fenton	Ozonación catalítica, donde un catalizador heterogéneo incrementa la producción de especies altamente reactivas, consiguiendo así altas tasas de mineralización.
Oxidación Húmeda, trabaja a altas temperaturas (470-600 K) y presiones (20-200 bar) donde se utiliza oxígeno disuelto como agente oxidante.	Procesos Fenton heterogéneos: (H ₂ O ₂ + (Fe ²⁺ /Fe ³⁺ /m ⁿ⁺)-sólido)

1.5 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que tiene como acción principal la absorción directa o indirecta de energía radiante, a través del uso de un sólido semiconductor, conocido como fotocatalizador heterogéneo [33]. Una de las ventajas que presenta este proceso es que los materiales fotocatalíticos pueden ser reusables, y que, en la mayoría de los casos, no se precisa de compuestos químicos peligrosos [34]. Este proceso se puede llevar tanto en fase gas como acuosa, y se puede resumir en cinco etapas.

1. Transferencia de los reactantes desde la fase fluida a la superficie de fotocatalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactantes.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción de los productos.
5. Remoción de los productos de la interfase sólido-líquido o sólido-gas.

En el paso 3, cuando se habla de reacción en la fase adsorbida, se refiere a la degradación de los contaminantes, donde el catalizador no sufre cambios químicos permanentes [35]. La excitación del semiconductor puede ocurrir a partir de dos diferentes fenómenos:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de suministrar electrones a la banda de conducción del semiconductor [36].

Existe una diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, la cual se conoce como valor de banda prohibida o *band gap*. Esta es una región energética en donde normalmente no existen niveles de energía para que se posicionen los electrones [37]. Para poder activar a un semiconductor fotocatalítico se necesita la absorción de un fotón con igual o mayor energía que el valor de *band gap*; como resultado de esta acción, ocurre la promoción de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Esto sucede al mismo tiempo que la generación de una carencia de electrones en la banda de valencia, a la cual comúnmente se le conoce como hueco [38].

En la Figura 1.1 se presentan 3 sucesos, el primero es la recombinación del par hueco/electrón, la cual puede ocurrir en la superficie (a) o en el seno del semiconductor (b).

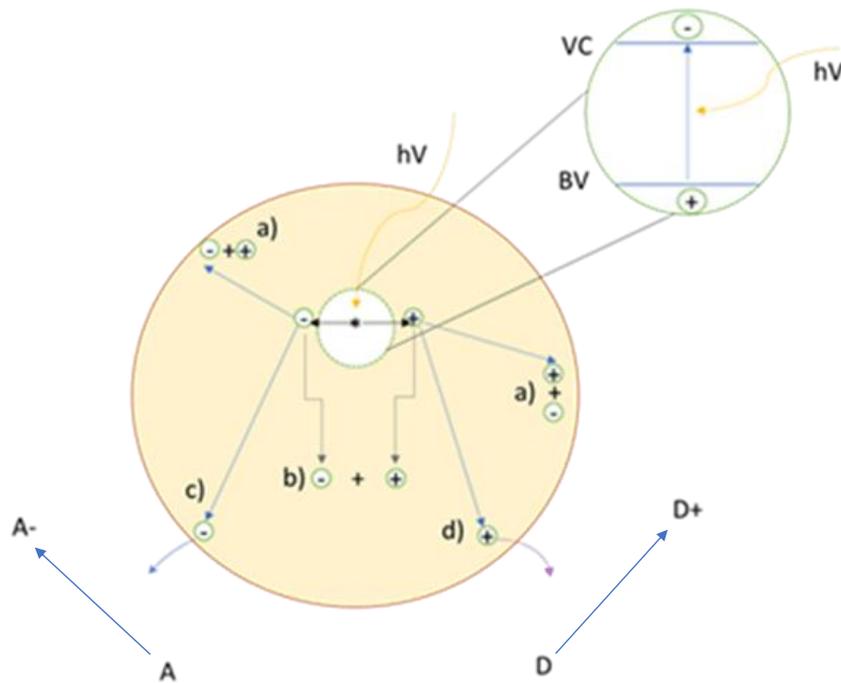
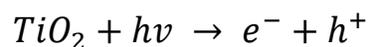


Figura 1.1 Representación esquemática de diferentes sucesos en la excitación del semiconductor

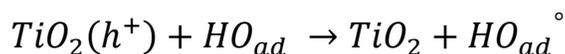
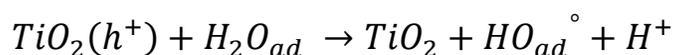
El segundo (c) y tercer (d) proceso ocurren en la superficie de la partícula, en "c" ocurre una reacción de reducción, en donde un electrón foto-generado reduce a un electroceptor A. por otra parte, en "d" los huecos foto-generados oxidan un electro donador D [39].

En términos de materiales fotocatalíticos, los cristales de TiO_2 cuentan con atributos que lo posicionan como una de los mejores fotocatalizadores, debido a su alta estabilidad, buen rendimiento, bajo costo e inocuidad [40]. La siguiente representación se hará pensando que el proceso se lleva a cabo en fase acuosa. El primer evento que ocurre en el proceso de la fotocatalisis es la absorción de energía proveniente de la radiación, resultando en la formación de los pares hueco-electrón.

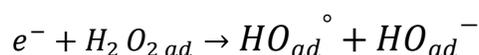
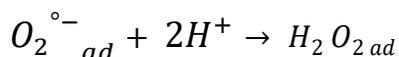
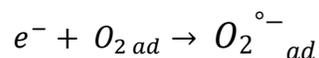


Los portadores de carga formados pueden recombinarse o migrar hacia la superficie del cristal, como se mencionó previamente. En la superficie del cristal, los

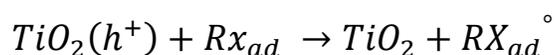
huecos foto-formados tienen la capacidad de oxidar a las moléculas de agua adsorbidas, generando especies con gran capacidad oxidante:



De manera paralela, los electrones que se promovieron hacia la banda de conducción reaccionarán con moléculas de oxígeno adsorbidas, formando al radical superóxido. Finalmente, este proceso resulta en la formación de radicales hidroxilos activados:



Una vez ocurridas las reacciones que arriba se presentan, ocurre la oxidación de las moléculas orgánicas –sustrato– adsorbidas, en este caso representado como RX. [41]–[43].



Existen cuatro factores que afectan directamente a las reacciones descritas anteriormente, por un lado, la cantidad de luz absorbida por el catalizador, y por el otro lado, la eficiencia de separación del par hueco-electrón (Figura 1.2) [42].

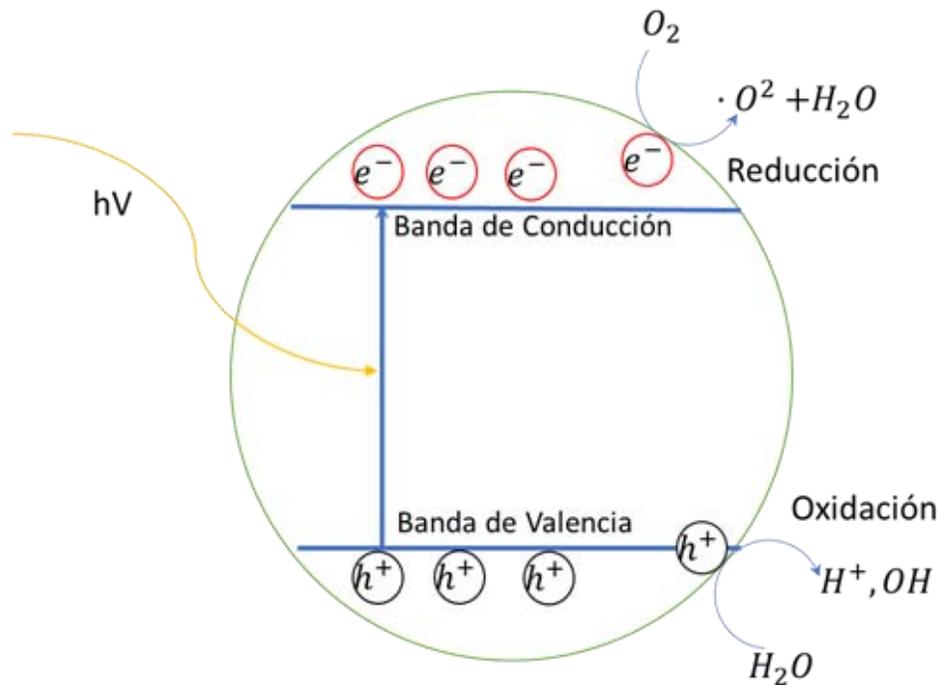


Figura 1.2 Representación esquemática del proceso fotocatalisis

1.5.1 Características de los materiales para la fotocatalisis

Anteriormente se dieron a conocer las bases de la fotocatalisis heterogénea, ahora es conveniente hablar acerca de algunas características que impactan en el rendimiento de los materiales fotocatalíticos. Por un lado, el semiconductor deberá tener una energía de banda prohibida de igual valor a la energía con la que se está irradiando el material. Esto con el fin de lograr una eficiente superposición entre la absorción necesaria para promover la formación de los pares hueco-electrón, con la absorción en el espectro de luz usado para la excitación. Otra característica que deben tener estos materiales es que debe existir un mecanismo lo más eficiente posible para poder lograr una separación de carga óptima y el transporte de cargas hacia la superficie. Por último, se busca que el material sea foto estable, esto se logra gracias a que exista un mecanismo que proteja al semiconductor directamente de reacciones electroquímicas parásitas, que pueden llevar a la corrosión del material. La cristalinidad, la estructura de bandas electrónica y la arquitectura del semiconductor son algunas de las características que tienen impacto en el desempeño fotocatalítico. Un alto grado de cristalinidad con defectos de cristal reduce los sitios de recombinación del par hueco-electrón, logrando así incrementar

la separación de los electrones foto-generados, incrementando su utilidad. Una arquitectura heterogénea con una corta distancia entre el lugar donde se genera el hueco y el centro de reacción redox puede reducir la recombinación en el seno de la partícula e incrementar la eficiencia en general del proceso [44].

1.6 TiO₂ como fotocatalizador

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo *n*, es decir que tiende a generar portadores de carga negativos, cuyo valor de banda prohibida oscila entre 3.0 y 3.2 eV, en función de la fase cristalina. La primera vez que la titania (TiO₂) fue empleada como fotocatalizador data de 1969, cuando se logró descomponer fotoeléctricamente la molécula de agua. Posteriormente, en 1972 se logró la misma descomposición, con la ayuda de platino como cátodo y titania como ánodo, pero sin aplicación de un campo eléctrico [45].

En la naturaleza, la titania puede estar presente como tres polimorfos, a saber: rutilo, anatasa y brookita. De estas formas cristalinas, rutilo tiende a ser la más estable termodinámicamente hablando, mientras que anatasa y brookita son obtenidas con menos energía y tienden a condensar su forma para obtener rutilo (Figura 1.3) [46], [47]. La banda de valencia de la titania está formada por los orbitales *p* de los átomos de oxígeno, mientras que la banda de conducción está integrada por los orbitales *d* de los átomos de titanio. Debido a la distribución de los átomos de Ti y O en la red cristalina, cada una de las fases cristalinas de titania muestra un valor de banda prohibida diferente. De ahí que rutilo cuente con una energía de *band gap* de 3.0 eV, mientras que este valor se eleva para anatasa y brookita, los cuales han sido reportados en 3.2 eV, respectivamente [48]. No obstante, aun cuando posee un valor más amplio de *band gap*, la fase anatasa posee una mayor habilidad de separación de los pares hueco-electrón que el rutilo, lo cual hace más eficiente a esta fase cristalina [49].

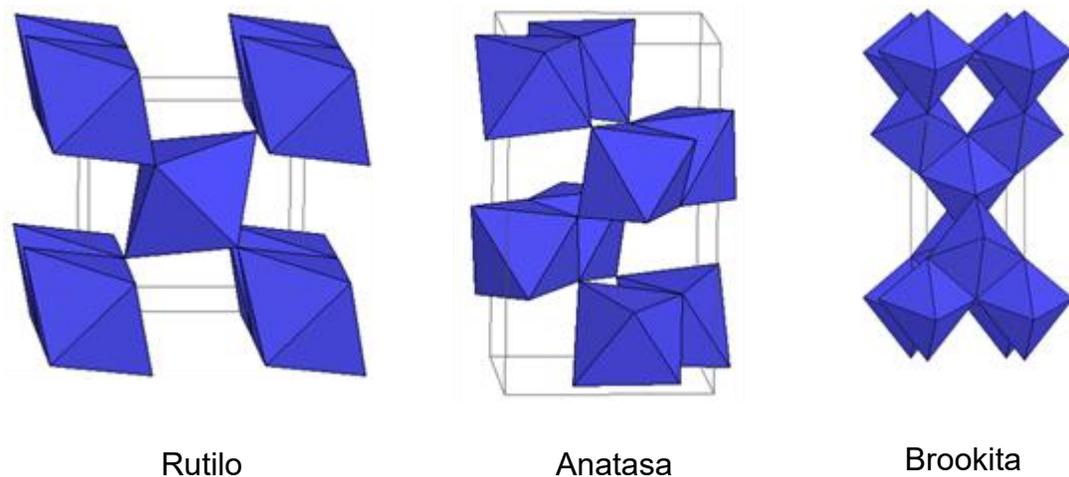


Figura 1.3 Fases cristalinas de la titania

De manera comercial, se cuenta con un material que puede ser catalogado como compuesto, un material constituido por dos o más componentes heterogéneos, el cual es una mezcla de cristales nanométricos de dos fases alotrópicas del TiO_2 , conocido como Degussa P25. Este producto cuenta con una proporción 75% de anatasa y 25% de rutilo, lo cual le confiere una apropiada tasa de separación de los pares hueco-electrón –propiciado por anatasa– a un valor de band gap estable –debido a la presencia de rutilo–. La actividad fotocatalítica obtenida con este material se ve potenciada por el reducido tamaño de los nanocristales (30-90 nm) que lo conforman, lo cual le confiere un aceptable valor de área superficial específica (65-75 m^2/g). Ello propicia que existe un espacio en donde se adsorben los sustratos que serán degradados en el proceso fotocatalítico. No obstante, estas ventajas, el material P25 es activo principalmente bajo irradiación con luz UV-A, con un límite de absorción en 370 nm, por lo que se prevé una subutilización del material en sistemas de reacción fotocatalítica alimentados con luz solar. Es por esta razón que se sigue buscando aumentar la eficiencia de este material, ya sea modificando su superficie con nanopartículas metálicas, dopando a la titania con impurezas de metales o no metales, creando nuevas combinaciones de las diferentes fases cristalinas de la titania. Así mismo, buscando superar la eficiencia del TiO_2 , es posible combinar los trabajos de remoción de dos materiales, un fotocatalizador que

degrade y un potente adsorbente que remueva físicamente a los contaminantes, tal y como el carbón activado [50]–[52].

1.7 Uso de carbón activado en la purificación de agua

Cualquier partícula de carbón tiene la capacidad de adsorber; por ejemplo, un gramo de carbón de leña tiene un área superficial de 50 m²/g. El problema reside en que es un área de adsorción muy pequeña cuando se coloca en una solución material disuelto a concentraciones en niveles de ppm. Por esta razón se busca activar a las partículas de carbón. Se le llama activar a la acción de carbonizar el material a una temperatura de 1700 F en ausencia de oxígeno, lo cual se conoce también como proceso de pirolisis [53]. Este proceso resulta en la formación de poros en la superficie de las partículas, ampliando su capacidad como adsorbente. En términos de área, esta puede aumentar desde 50 hasta 600-800 m²/g; es decir, un aumento de 12 a 16 veces [54].

El carbón activado es un material muy usado en la purificación del agua, ya que presenta una eficiencia elevada en la remoción de contaminantes orgánicos, microorganismos y metales pesados [55]. Ello trae como consecuencia una producción masiva del producto, reportándose un consumo internacional que llega a 1.733 millón de toneladas al año [56]. Los poros de este material poseen unas intensas fuerzas de Van der Waals, responsables de la alta capacidad absorbente del carbón activado. La elevada hidrofobicidad de las partículas de carbón activado promueven la adsorción de moléculas orgánicas por el fenómeno de partición, así como el establecimiento de enlaces altamente estables, como las uniones π - π , que permiten la rápida e irreversible adsorción de compuestos aromáticos [57]. En general, el proceso de adsorción de sustrato en la superficie de carbón activado tiende a ser instantáneo, más que cinético, lo cual potencia su uso en sistemas de tratamiento de agua, para la remoción de contaminantes orgánicos y microorganismos. Cabe mencionar que en sistemas acuosos la presencia de grupos de oxígeno en la superficie del carbón reduce la capacidad de adsorción debido a que estos adsorberán agua, creando bultos de agua mediante puentes de hidrógeno, los cuales ocuparán sitios activos en el área superficial [58]. Esta gran capacidad

de adsorción, tanto en fase gaseosa como líquida, ha demostrado que este material es de gran utilidad en el tratamiento de efluentes en procesos industriales, y han sido propuestos por la Agencia de Protección Ambiental para lograr niveles sanitarios permisibles. Gracias al carbón activado se ha logrado la remoción de iones metálicos pesados, como Pb, Hg y Cd. Estos presentan efectos nocivos al ambiente cuando su concentración excede la dicha por las Normas Oficiales Mexicanas [59].

El carbón activado es un material de muy fácil producción, el cual se puede obtener a partir de diversos precursores carbonáceos, tales como ligninas, carbón mineral o vegetal. De igual manera, se ha buscado la producción de este material a partir de residuos industriales o de biomasa, optimizando aún más los procesos industriales. Una de las razones por la que se ha aumentado la investigación sobre el carbón activado es su creciente demanda [60]–[62]. Se han reportado diferentes artículos de remoción ya sea de metales, tintas o contaminantes emergentes. Gracias a la adsorción se ha logrado remover colorantes como rojo Congo en la India, el Ni, el Hg, azul de metileno, la degradación fotocatalítica de fenol en una mezcla de titanía y carbón activado, el rojo ácido 88, entre otros [61]–[64].

1.8 Depósito del TiO₂ sobre el carbón activado

Una de las rutas que se han aplicado buscando mejorar la actividad fotocatalítica de la titanía es su soporte en ciertos materiales, los cuales deben poseer una gran área superficial con alta capacidad de adsorción, así como una considerable regenerabilidad [62]. En este trabajo se decidió emplear carbón activado como soporte de titanía P25, para que este actúe como soporte adsorbente, aportando superficie extra a la del semiconductor. Aunado a esto, su bajo costo y facilidad de producción, lo ponen como un material óptimo en esta experimentación [65]. El trabajo de investigación de Matos y colaboradores demostró una mejoría en la actividad fotocatalítica de la titanía, al promover un efecto concomitante entre la fotocatalisis y la adsorción al carbón activado. Esto lo logró al colocar cierta cantidad de los materiales, por separado, en un reactor de fotocatalisis irradiado con luz UV de baja energía. En el estudio se menciona que se colocó una proporción 5:1 titanía:

carbón activado para asegurar que la adsorción del carbón activado no perturbara la absorción de luz UV por parte de la titania, debido a un efecto de apantallamiento de la luz [66].

Al combinar al carbón activado con la titania se busca promover una combinación de trabajos de remoción, en la cual los contaminantes disueltos en el agua sean adsorbidos en el carbón activado para después alcanzar a la titania soportada, para entonces ser desorbidos de la titania y ser nuevamente adsorbidos al carbón activado. En los pasos siguientes, los subproductos de la degradación alcanzan nuevamente a la titania y son oxidados hasta la mineralización, por lo que el carbón orgánico total en el agua desaparecería tras varios minutos de reacción. La ventaja de este esquema es que los contaminantes no son solamente transferidos de la fase acuosa al carbón activo, para ser ahí confinados y nuevamente liberados en el paso de regeneración del adsorbente, sino que los compuestos adsorbidos son mineralizados en la misma superficie, requiriendo en menos medida un paso de regeneración del carbón activo. En la Figura 1.4. se muestra el proceso de degradación y mineralización de contaminantes orgánicos mediante el uso de carbón activado modificado en superficie con nanopartículas de titania [67].

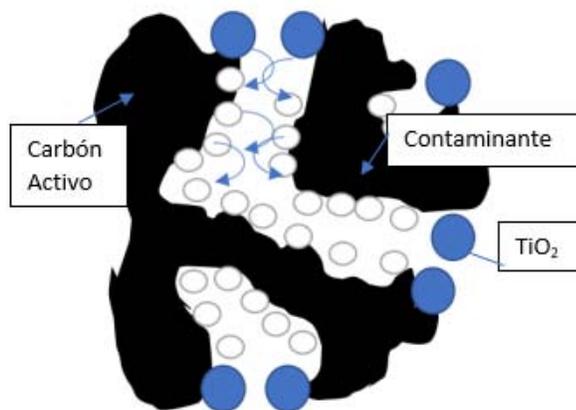


Figura 1.4 Representación del proceso que ocurre en la superficie del material

Diversos grupos de investigación han logrado soportar nanopartículas de titania sobre carbón activado mediante técnicas de sol-gel, reacción hidrotérmal y pirólisis. Otras técnicas de síntesis, como la coprecipitación química o la utilización de un agente cementante o *binder*, el cual busca adherir a las nanopartículas de titania en la superficie del carbón activado [67]. En la siguiente Tabla 1.3 se muestran algunos métodos que se han utilizado para poder cementar a la titania sobre el carbón activado.

Tabla 1.3 Diferentes métodos de depósito de titania sobre carbón activado

Método de Preparación	Observaciones	Referencia
Coprecipitación química	Carbón activado se dispersa junto con nanopartículas de titania para después agitar en un baño de ultrasonido. Posterior secado en rotavapor a 75 °C.	[68]
Sol-gel	Impregnación de carbón activado con isopropóxido de titanio con 30% de alcohol isopropílico durante 12h, seguida de calcinación a 325°C.	[69]
Pirólisis	Precipitación de partículas de TiO ₂ en la superficie de carbón activado mediante la hidrólisis del titanato tetra-isopropílico. Posterior carbonización con una corriente de CO ₂ a 700°C.	[70]
Hidrotérmal	Agitación de una mezcla de carbón activado en polvo y TiCl ₄ en una solución acuosa [(NH ₄) ₂ SO ₄ , HCl y agua (1:2:10 mol)] por 30 min, calentado a 98°C durante 1h, seguido por reposo a temperatura ambiente por 10 h. Calcinación a 500°C en una atmosfera de N ₂ .	[71]

Sol-gel	Inmersión de monolitos de aerogel de carbón activado en el gel de TiO ₂ preparado a partir de la hidrólisis de butóxido de titanio. Calcinación a 400°C por 4 h con una corriente de nitrógeno.	[72]
----------------	--	------

La Figura 1.4 expone lo que ocurre cuando las nanopartículas de titania se depositan en la superficie del carbón activado mediante su formación directa a través de un proceso de precipitación o sol-gel. Se hipotetiza que el semiconductor tendrá el mismo funcionamiento cuando se cimente con ayuda de un agente *binder*, el cual puede ser el gel de TiO₂ formado en la segunda etapa de la hidrólisis de un alcóxido de titanio, durante el proceso sol-gel. Posteriormente, se realiza un paso de cocimiento a baja temperatura del composito para lograr la adherencia de las nanopartículas de titania P25 en la superficie del agente cementante; ello puede resultar en la cristalización del agente cementante. En este caso, las nanopartículas de Degussa P25 quedan soportadas en un lecho de TiO₂ amorfo formado en el proceso sol-gel, el cual a su vez se sustenta sobre las partículas de carbón activado. Bajo este esquema, los contaminantes disueltos en el agua son adsorbidos en la superficie del carbón activado y luego fotocatalíticamente degradados por la titania P25 depositada o por la porción el agente cementante que haya logrado cristalizar en la etapa de calcinación [73].

1.9 Modificación en superficie de TiO₂ por el depósito de nanopartículas de Ag₂O

Una de las restricciones fundamentales para el uso de titania en los sistemas de fotocatalisis activados con luz solar es la baja activación de este material frente a la luz visible, la cual compone cerca del 43% de la luz solar que llega a la tropósfera, mientras que solo el 5% corresponde a la luz UV-A [74]. De cara a este inconveniente se propone el depósito de nanopartículas de semiconductores óxidos metálicos, con bajos valores de banda prohibida, en la superficie de las partículas de TiO₂ [75], [76]. En esta clase de materiales, la irradiación con luz visible provoca la activación de las nanopartículas depositadas sobre el TiO₂; entonces una de las

especies fotogeneradas migrará hacia las bandas de la titania, impidiendo la recombinación [77]. Por otro lado, cuando el compuesto es excitado con luz UV, ambos semiconductores son activados y los portadores de carga tienden a moverse de un semiconductor hacia otro, buscando estabilizar el valor del nivel de Fermi [78]. Ello trae como consecuencia la reducción de la tasa de recombinación del par hueco-electrón, favoreciendo la migración de éstos hacia la superficie de la heteroestructura y con ello, un incremento en la eficiencia fotocatalítica del material [79] Debido a la migración de los portadores de carga de un semiconductor hacia el otro, es necesario seleccionar para el depósito a semiconductores cuyo arreglo de bandas permita la migración de las cargas de TiO_2 hacia el semiconductor.

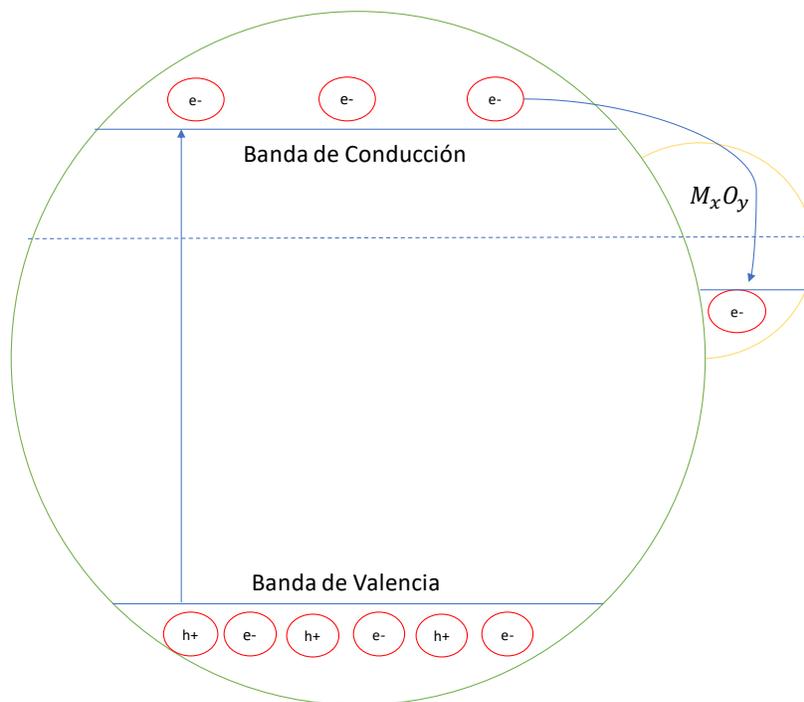


Figura 1.5 Modificación de la superficie de un semiconductor con un óxido metálico

La Figura 1.5 representa la promoción de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del TiO_2 , y a su vez, el paso de electrones foto-formados desde la banda de conducción del semiconductor depositado hacia la banda de conducción de la titania. Esta transferencia de electrones hacia el metal cesará cuando los dos niveles de Fermi lleguen a un equilibrio, debido a que ocurre

un fenómeno conocido como desdoblamiento de banda hacia arriba, provocado por un exceso de cargas positivas en uno de los semiconductores. Como consecuencia de este desdoblamiento, se crea una barrera conocida como barrera de *Schottky* localizada en la interface semiconductor/semiconductor, la cual previene el retorno de los electrones transferidos y así la recombinación de los portadores de carga[80]–[82].

La plata ha sido uno de los metales que se han depositado, buscando perfeccionar la actividad del TiO_2 en reacciones de degradación. Ser et al., experimentaron con el depósito de este metal sobre TiO_2 , encontrando activación bajo irradiación con luz visible. En los experimentos en los que las nanopartículas de plata fueron oxidadas hacia Ag_2O se encontró una actividad fotocatalítica aun mayor para remover contaminantes orgánicos en agua [83]. El material $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ha sido empleado para la degradación fotocatalítica de colorantes azo en agua, con una actividad fotocatalítica mayor a la de los nanocristales anatasa de TiO_2 . En este caso, las nanopartículas de Ag_2O depositadas en la superficie funcionan como una trampa de foto-electrones, otorgando al composito una actividad fotocatalítica extendida en el espectro de luz visible [77], [84], [85].

Hipótesis

Dado que el carbón activado posee una notable capacidad de adsorción sin la posibilidad de degradar a los contaminantes retenidos, el depósito de TiO_2 y $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sobre este material producirá un efecto combinado que resultará en la adsorción y degradación del contaminante orgánico iopromida en agua irradiada con luz UV-A/visible.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el efecto que tiene soportar materiales fotocatalíticos (TiO_2 y $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$) sobre carbón activado en la remoción fotocatalítica del contaminante orgánico iopromida bajo irradiación con luz visible.

Objetivos Particulares

- Encontrar el método y las condiciones óptimas de depósito de materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 sobre carbón activado en polvo.
- Determinar el efecto que tiene el depósito de materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 sobre carbón activado sobre la eficiencia de degradación fotocatalítica del compuesto orgánico iopromida en agua.

Capítulo 2 Metodología

En este capítulo se detallan los pasos seguidos para la formación de la heteroestructura semiconductor/carbón activado, pasando por la caracterización y finalizando con la experimentación para probar la eficiencia del material compuesto para la remoción de iopromida en agua.

2.1. Síntesis de las heteroestructuras

La síntesis de la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ /carbón activado inició con el depósito del producto comercial TiO_2 Degussa P25 (área superficial de $51 \text{ m}^2/\text{g}$, mesoporoso, 80% anatasa y 20% rutilo, pureza $> 99.5\%$) sobre carbón activado granular ($1600 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen de poro $2 \text{ cm}^3/\text{g}$). El método de depósito se basó en el trabajo previamente publicado por Singh et al. (2016) [62].

Como paso inicial se procedió a la síntesis del agente cementante, el cual se depositó sobre el carbón activado. Para ello, se mezclaron 21.4 mL de butanol con 4.2 mL de butóxido de titanio en un vaso de precipitados con agitación constante durante 1 h. La disolución se llevó a $\text{pH} = 3$ mediante la adición de unas gotas de HNO_3 diluido. Posteriormente, la mezcla fue aforada hasta los 100 mL con agua tridestilada, la cual fue adicionada gota a gota con agitación constante. La adición del agua resultó en la formación del sol, y posteriormente el gel de TiO_2 ; este gel fue empleado como agente cementante. Tras la agitación de la suspensión durante 1 hora, se adicionó 1 g de carbón activado, previamente molido y lavado con agua tridestilada, junto con 1 g de TiO_2 Degussa P25. La suspensión grisácea obtenida se mantuvo en agitación constante durante 3 h. Terminado este proceso, el sólido fue separado por medio de centrifugación a 10,500 rpm, durante 10 min. Tras la centrifugación, el sobrenadante fue eliminado mediante filtración, empleando un matraz Kitasato y una bomba de vacío. Inmediatamente después, el material obtenido se secó a 80°C durante un día. Como último paso, el sólido seco fue tratado térmicamente a 350°C por 3 horas en una mufla. Ello con el fin de lograr la adhesión de las nanopartículas de TiO_2 en la superficie del carbón activado por vía del agente *binder*. De manera paralela se sintetizó un material de carbón activado

con el agente *binder* sin nanopartículas de TiO_2 para fines de comparación, siguiendo la misma metodología.

Para encontrar las condiciones óptimas de la síntesis, los parámetros clave en el proceso fueron variados, tales como a) la cantidad de reactivos empleados en la síntesis del agente *binder* utilizado en el depósito del TiO_2 P25; b) la relación de carbón activado: TiO_2 ; y, c) la temperatura de cocimiento del material. La Figura 2.1 muestra el proceso de optimización de síntesis. Para todos los casos se siguió como parámetro de respuesta a la remoción de la iopromida en agua por medio del proceso de fotocatalisis/adsorción, el cual se detalla en los apartados siguientes.

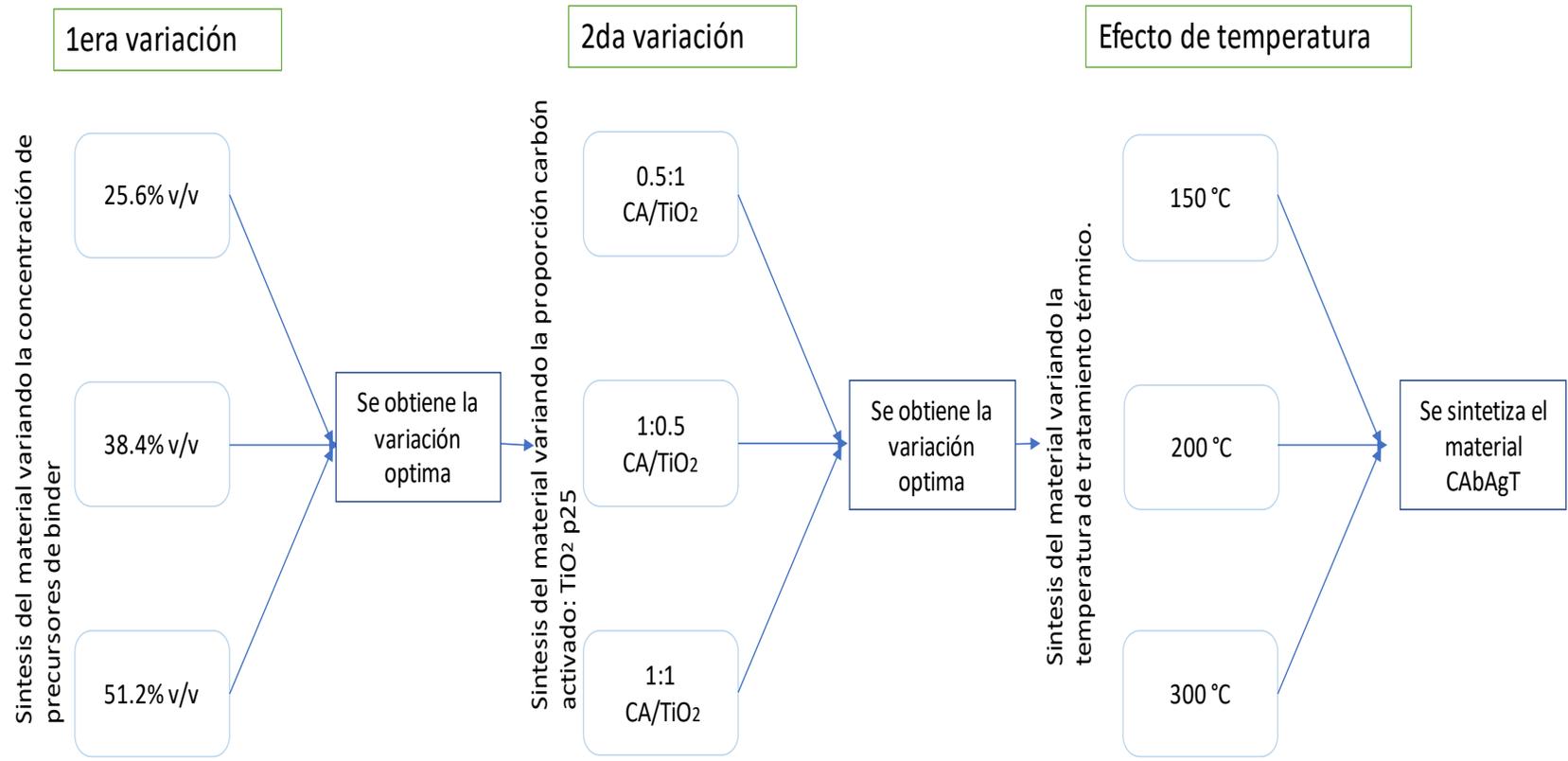


Figura 2.1 Diagrama de flujo de la síntesis

Una vez optimizado el método de depósito de TiO_2 sobre el carbón activado en polvo, se procedió a realizar el depósito del compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Para ello se emplearon los pasos metodológicos mostrados previamente, solamente cambiando la adición de TiO_2 P25 por el material $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. El material $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ se preparó de la siguiente manera. a) disolución de nitrato de plata en agua tridestilada, dicha solución fue colocada en un reactor de vidrio de doble cara con control de temperatura y con agitación vigorosa. b) adición de 3 g de TiO_2 P25 con agitación continua durante unos minutos. c) adición gota a gota de NaOH 0.05 M para producir una precipitación controlada de Ag_2O . d) se fijó la temperatura de reacción a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y la suspensión se dejó en agitación durante 4 horas para lograr el depósito completo del óxido metálico sobre el soporte de TiO_2 [86]. La nomenclatura empleada para referir a los diferentes materiales empleados en este trabajo se muestra en la Tabla 2.1.

2.2. Caracterización de los materiales

La fase cristalina tanto de los materiales depositados sobre el carbón activado, a saber, el agente *binder* y los semiconductores fue determinada por difracción de rayos X. Estos ensayos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, usando un equipo Brucker AXS, modelo D8 Advance. La irradiación de 1.54 \AA de longitud de onda fue suministrada por medio de una fuente de $\text{Cu-K}\alpha$. El análisis se realizó en la ventana de 10 a 90 grados, con un paso de 0.02 .

La espectroscopia Raman se empleó para corroborar la presencia de las fases cristalinas en las heteroestructuras, respaldando así lo obtenido en la difracción de rayos X. Las pruebas se realizaron en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del ICAT-UNAM, con un equipo Raman WITec. Este equipo trabaja con un láser de 532 nm , las pruebas se realizaron con una potencia inicial de $22.4\text{ }\mu\text{W}$, 5 acumulaciones y 5 intervalos de tiempo. La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica vibracional de alta resolución no destructiva, que proporciona información química y estructural de las muestras, facilitando así la identificación de fases cristalinas, el análisis elemental, e incluso la determinación

de impurezas a niveles traza [87]. Para conseguir las señales de cada compuesto presente en la muestra, es necesario excitar a los átomos que componen a las moléculas, para así conseguir vibraciones, estiramientos o contracciones característicos de cada material [88].

Tabla 2.1 Abreviación para cada material sintetizado

Condiciones de síntesis del material	Nomenclatura
Carbón activado sin modificar	CA
1 g de carbón activado se puso en contacto con 21.4 mL de butóxido y 4.2 mL de butanol para obtener al agente <i>binder</i> en la superficie de las partículas de carbón	CAb
Material sintetizado utilizando solución al 25.6% en volumen de precursores de <i>binder</i>.	CAbT 25.6
Material sintetizado utilizando solución al 38.4 % en volumen de precursores de <i>binder</i>.	CAbT 38.4
Material sintetizado utilizando solución al 51.2% en volumen de precursores de <i>binder</i>.	CAbT 51.2
1 g de TiO₂ P25 se depositó sobre 1 g de carbón activado, usando la proporción óptima de agente <i>binder</i>	1:1 CAbT
0.5 g de TiO₂ P25 se depositaron sobre 1 g de carbón activado, usando la proporción óptima de agente <i>binder</i>	1:0.5 CAbT
1 g de TiO₂ P25 se depositó sobre 0.5 g de carbón activado, usando la proporción óptima de agente <i>binder</i>	0.5:1 CAbT
Carbón activado modificado en superficie con TiO₂, empleando la proporción óptima TiO₂:CA y tratado térmicamente a 150°C	CAbT-150°C
Carbón activado modificado en superficie con TiO₂, empleando la proporción óptima TiO₂:CA y tratado térmicamente a 200°C	CAbT-200°C
Carbón activado modificado en superficie con TiO₂, empleando la proporción óptima TiO₂:CA y tratado térmicamente a 350°C	CAbT-350°C
Carbón activado modificado en superficie con el composito Ag₂O/TiO₂, bajo las condiciones óptimas de síntesis	CAbAgT

Las características texturales de los materiales fueron dilucidadas mediante la determinación del área superficial específica y el tamaño de poro, por el método BET. Esto se realizó en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental del ICAT-UNAM, en un equipo Autosorb-1 Quantachrome Instruments.

Adicionalmente, se obtuvieron imágenes de la superficie de los materiales por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM. El método BET está basado en la fisisorción de moléculas de gas sobre la superficie de una muestra sólida. El gas que se utiliza para esta caracterización es nitrógeno a -195.8°C en un intervalo de presiones menores a 1 atm [89].

La caracterización química de los materiales se realizó mediante el análisis por espectrometría de infrarrojo. El equipo empleado, FT-IR Nicolet Nexus 670, el cual está dotado de una sonda con fibra óptica que permite el análisis directo de la superficie del objeto de estudio. Las determinaciones se realizaron en el Laboratorio de Universitario de Caracterización Espectroscópica del ICAT-UNAM. La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier identifica enlaces químicos de una molécula a partir de su absorción en la zona de infrarrojo. Los espectros producen un perfil, una huella molecular, que es utilizada para identificar a las especies químicas presentes en la muestra [90].

2.3. Pruebas de remoción del contaminante

Para poder probar la eficiencia de los materiales sintetizados en la remoción del agente contaminante iopromida en agua se llevaron a cabo pruebas de actividad en lote, en las cuales se evaluó tanto la adsorción de iopromida en el carbón activado sin modificar, como la actividad de degradación del material modificado en superficie.

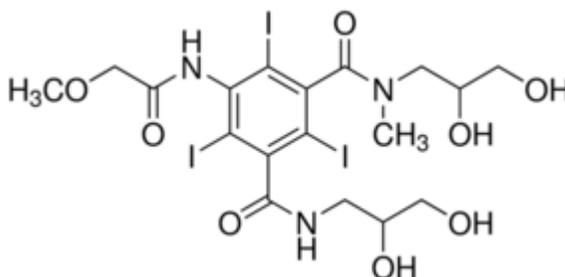


Figura 2.2 Estructura molecular de iopromida

La iopromida es un compuesto no iónico utilizado como medio de contraste de rayos X (Figura 2.2). 90 % del compuesto ingresado al cuerpo es evacuado a

través de la orina [91], por lo que la molécula es insertada en las aguas residuales provenientes de hospitales, principalmente [92]. Este compuesto es refractario en los sistemas convencionales de tratamiento de agua, debido a su alta estabilidad y solubilidad. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea, al producir radicales altamente oxidantes, tiene el potencial de degradar y mineralizar a esta clase de contaminantes emergentes [93].

Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos a) ensayos de adsorción-desorción y b) ensayos de degradación fotocatalítica bajo irradiación con luz UV-A/visible. Las pruebas de adsorción de iopromida en los materiales probados se realizaron en dos etapas, por un lado, la determinación de la cinética de adsorción y posteriormente la obtención de las isothermas de adsorción. Para ambas pruebas, se utilizó un vaso de precipitado de 250 mL en donde se adicionó la solución de iopromida, seguida del material sólido probado. En el caso de las cinéticas de adsorción se empleó una solución de iopromida de 50 mg/L, y una carga del material sólido de 0.5 g/L. La suspensión fue agitada durante 5 h, durante las cuales se tomaron muestras tras 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 min de agitación. A partir de esta prueba se determinó el tiempo de equilibrio de adsorción de la molécula en sobre los materiales sintetizados. Posteriormente, se obtuvieron las isothermas de adsorción de iopromida para los materiales a) carbón activado, b) carbón activado recubierto con el agente *binder*, y c) TiO₂-*binder*-carbón activado. En este caso, se emplearon soluciones de iopromida en un rango de concentración de 10 a 50 mg/L, y una carga del sólido de 0.5 g/L. Las suspensiones fueron agitadas durante 5 h y una muestra de 5 mL fue tomada al final de la prueba.

El sistema de reacción fotocatalítica consistió de a) una cámara de reacción de vidrio con doble pared y un volumen de 250 mL, b) una línea suministro de aire, para garantizar la saturación de oxígeno en el sistema; esta se mantuvo a un flujo constante de 100 mL/min, y c) un recirculador de agua, el cual tuvo la función de mantener la reacción a una temperatura constante de 25°C. La fuente lumínica fue una lámpara PHILLIPS de 25 W, con un rango de longitud de onda de 380 a 800 nm. Un esquema del sistema de reacción se muestra en la Figura 2.3.

En una reacción típica de fotocatalisis se vierten en el reactor 250 mL de una solución de 50 mg/L de iopromida en agua tridestilada; la solución se mantiene bajo vigorosa agitación y se adiciona el material fotocatalítico, para lograr una concentración que se definió con una previa experimentación de adsorción. Una vez adicionado el material sólido, la lámpara es encendida. Muestras de 3 mL son tomadas tras 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240 min de irradiación, empleando una jeringa.

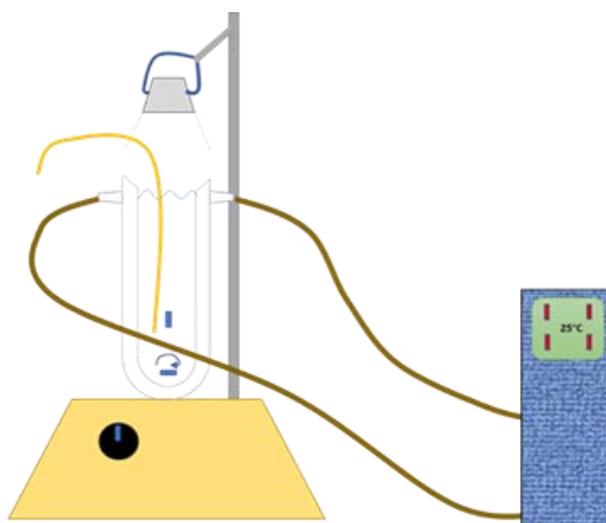


Figura 2.3 Esquema del sistema de fotorreacción con luz visible

Todas las muestras líquidas tomadas tanto en los ensayos de adsorción como de fotocatalisis fueron pasadas a través de una membrana de nylon de 0.22 micras de tamaño de poro, a fin de eliminar el material sólido remanente.

La concentración de iopromida en las muestras tomadas a lo largo de la reacción se midieron por medio de cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS/MS, por sus siglas en inglés). Para ello, se empleó un equipo Agilent Infinity 6420, equipado con un automuestreador. Una columna Zorbax SB C18 fue empleada para la separación del analito en las muestras, empleando una fase móvil 60:40 ácido fórmico 0.1%: acetonitrilo, en modo isocrático, para la elución del mismo. La velocidad de flujo empleada fue 0.4mL/min a temperatura ambiente. En el espectrómetro de masas, la primera

ionización se realizó por electrospray en modo positivo con un voltaje de cono de 70 V. Nitrógeno seco fue empleado como gas de secado a 350 °C y un flujo de 11 L/min. La determinación de iopromida se realizó en polaridad positiva, en el modo *Single Ion Monitoring* (SIM, por sus siglas en inglés), siguiendo el ion molecular 792.2 [M+H].

Capítulo 3 Resultados y Discusión

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos en la experimentación. La primera parte abarca la caracterización de los materiales sintetizados, buscando demostrar la adhesión del agente *binder* en la superficie de las partículas del carbón activado, y con ello, el efectivo depósito de los composites $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sobre el carbón activado. En la segunda parte se analiza el efecto que tiene la modificación de las condiciones de síntesis de los materiales TiO_2 /carbón activado y $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ /carbón activado en la eficiencia de adsorción y degradación fotocatalítica del contaminante iopromida en agua.

El objetivo final de este trabajo fue el depósito de la nanoestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sobre carbón activado granular, usando el método de cementación con un agente *binder*, obtenido a través de la reacción sol-gel, en otras palabras, la hidrólisis de butóxido de titanio en una solución de butanol. El primer paso fue conocer las condiciones óptimas de depósito del TiO_2 sobre el carbón activado, con el agente *binder*, para lo cual se decidió variar la concentración del reactivo butóxido de titanio en la reacción sol-gel (materiales CAbT 25.6, CAbT 38.4 y CAbT 51.2). Una vez obtenidas las condiciones óptimas de adhesión del agente *binder* al carbón activado y el depósito de TiO_2 sobre la superficie modificada, se procedió a optimizar la proporción carbón activado: TiO_2 para la remoción de iopromida; estos experimentos serán referidos como 1:1 CAbT, 0.5:1 CAbT y 1:0.5 CAbT. Seguidamente, se probaron diferentes temperaturas de tratamiento térmico para la calcinación del material CAbT, buscando las mejores condiciones de cementación del semiconductor sobre el carbón activado. Para ello, se probaron tres temperaturas, a saber 150, 200 y 350°C. Finalmente, se realizó el depósito de la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sobre el carbón activado empleando el agente *binder* y las condiciones óptimas de síntesis y de tratamiento térmico. En total, fueron probados 12 materiales para la degradación y adsorción de iopromida en agua.

3.1 Caracterización

3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

En el caso de las muestras usadas en este trabajo, no se pudo analizar de manera adecuada la composición química, pues el portamuestras cuenta con una fracción de carbón que interfiere con la señal emitida por el carbón activado. Igualmente, la composición del agente *binder* y la titanía P25 no pudo ser distinguida, por lo que el equipo no pudo discernir a qué componente correspondía la señal de titanía y oxígeno (agente binder o TiO_2 P25). Por esta razón, únicamente se utilizaron las imágenes obtenidas por este ensayo.

En la Figura 3.1 se muestran las micrografías SEM de la heteroestructura CAbT 25.6. En esta imagen se puede observar la presencia de partículas blancas distribuidas en la superficie del carbón activado. De acuerdo con el análisis por EDS, estas partículas están compuestas por Ti y O (Figura 3.2), y son asumidas como el agente *binder*.

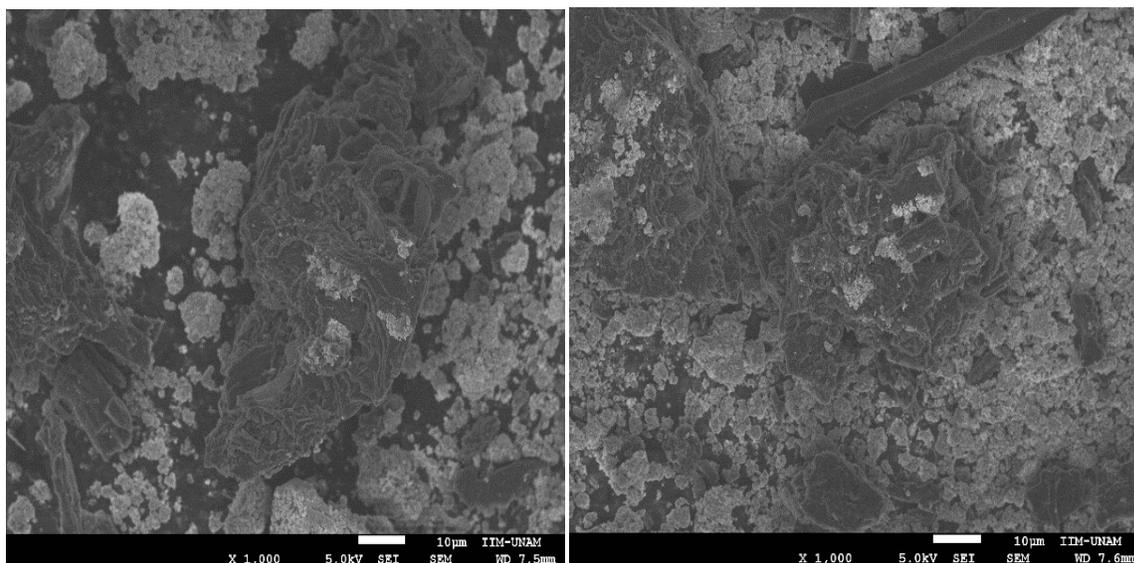


Figura 3.1 Micrografías SEM del material CAbT 25.6

Una vez que se logró el depósito del agente *binder* en la superficie del carbón activado, se procedió a cementar a las nanopartículas de TiO_2 en la superficie, para obtener la heteroestructura TiO_2/CA . Lo anterior se expresa gráficamente en la Figura 3.1, en donde las áreas oscuras representan al carbón activado que no fue

cubierto con el agente *binder*. La imagen que se encuentra en la parte izquierda de la Figura 3.1, se ve mayor cantidad de carbón activado sin cubrir, por el contrario, en la imagen de la derecha predomina el material blanco por lo que se puede sugerir que la distribución del agente *binder* no es homogénea. Un análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X (Figura 3.2) corroboró la presencia de TiO_2 en la heteroestructura, aunque no permitió diferenciar la contribución de Ti por el agente *binder* o por el TiO_2 depositado. Así mismo, las áreas cubiertas de color negras y blancas son indicios de la no uniformidad en el depósito del agente binder, así como del TiO_2 .

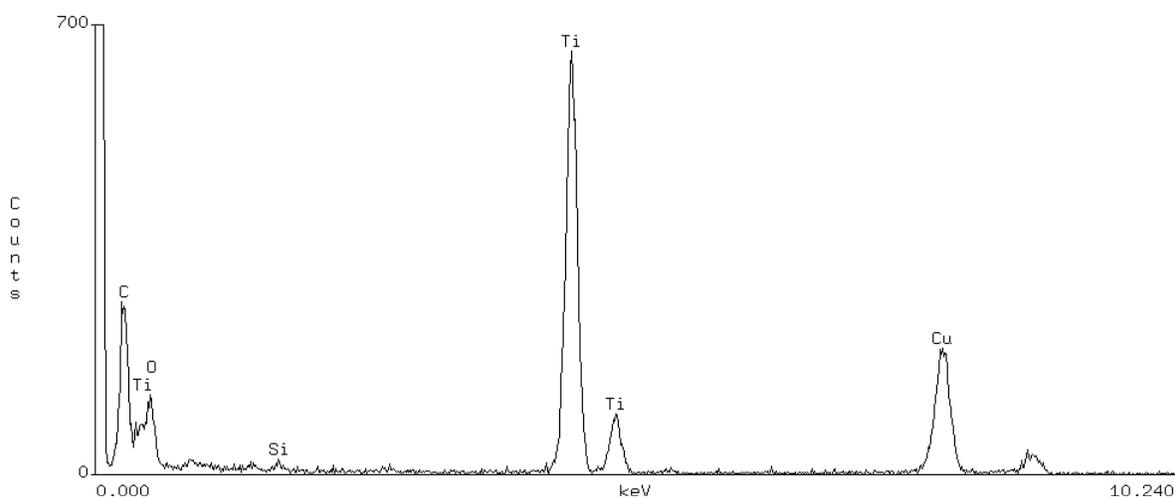


Figura 3.2 Análisis por EDS del material CAiT 25.6

3.1.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 3.3 muestra el espectro IR del material CAiT 25.6, en el cual se observa una banda ancha entre los 3800 y los 3000 cm^{-1} , y se relaciona con el estiramiento del grupo hidroxilo (O-H), debido al agua adsorbida en la superficie del material. Igualmente, la señal se debe a remanentes de agua utilizada en la hidrólisis del butóxido de titanio. Otra fuente de esta señal se deriva de los grupos OH presentes en la superficie del carbón activado [95]. La señal en 2350 cm^{-1} representa al CO_2 [96], el cual se atribuye a contaminación por la exposición de la muestra al ambiente durante el análisis. Por otra parte, el pico en 1635 cm^{-1} indica vibraciones de los grupos OH, representando el agua como humedad.[97] La señal en 1075 cm^{-1} se atribuye a la vibración de los enlaces de O-C-O [70]. Por último, las

señales observadas entre 475 cm^{-1} y 647 cm^{-1} corresponden a vibraciones de Ti-O, las cuales pueden ser asociados, ya sea con el material depositado P25 o con el agente *binder*, formado a partir de la reacción sol-gel [98].

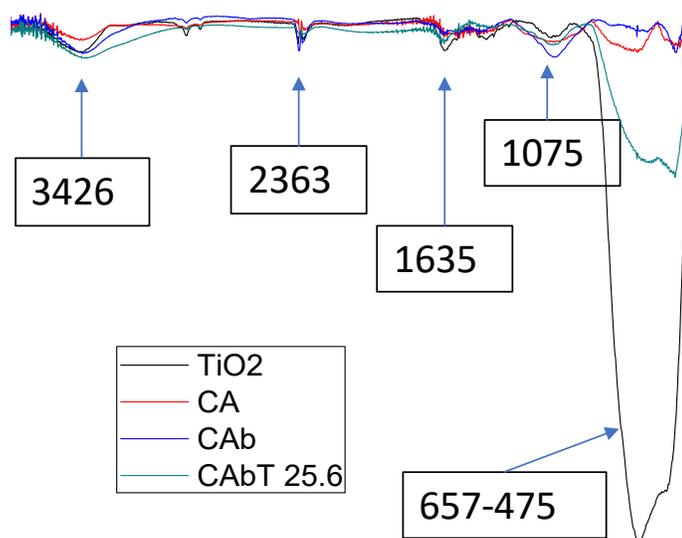


Figura 3.3 Espectro IR de la muestra CAbT 25.6, CAb, TiO₂ y CA

Al comparar los espectros IR de los materiales CAbT, CAb y CA se puede observar un aumento de las vibraciones presentes entre 657 cm^{-1} y 475 cm^{-1} correspondientes a Ti-O, lo que indica la presencia del TiO₂ en el material CAbT. Otro cambio significativo se puede observar en la señal 3400, donde los OH están presentes. Esto es debido a que durante la reacción sol-gel se producen terminaciones OH en la superficie del agente *binder*.

La caracterización se realizó con el fin de encontrar una interacción entre el agente *binder* y Degussa, desafortunadamente no se logró encontrar. Esto se debe a que las interacciones son muy débiles y no es posible visualizarlos con esta caracterización. Por otro lado, permitió observar un aumento significativo en las señales Ti-O.

3.1.3. Espectroscopia Raman

La Figura 3.4 muestra el espectro Raman del material CAbT 51.2, observándose las señales características de la fase anatasa presente en el material Degussa P25 (proporción 80:20 anatasa-rutilo), a saber, 151, 201, 399, 515 y 637 cm^{-1} [99], [100]. La Figura 3.4 únicamente muestra señales de las fases anatasa y rutilo. Esta información indica que el agente *binder* se encuentra en alguna de estas dos fases cristalinas.

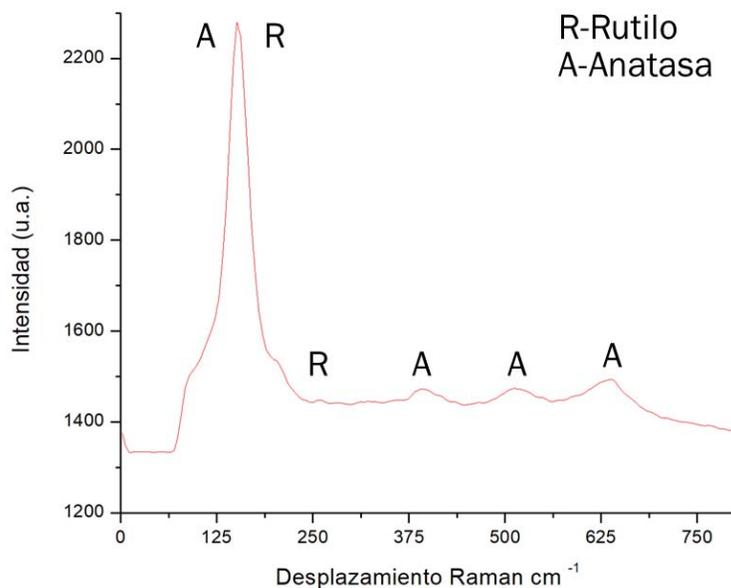


Figura 3.4 Espectro Raman del material CAbT 51.2

En las Figura 3.5 se despliegan los espectros Raman correspondientes a las muestras CAbT 25.6, CAbT 38.4 y CAbT 51.2, con el fin de verificar cambios en la composición de los materiales con base en las señales observadas. Mientras que en los espectros de los materiales CAbT 25.6 y CAbT 38.4 se observa la clara presencia del carbón activado, a través de las señales 1335 y 1593 cm^{-1} [101], en el espectro correspondiente al material CAbT 51.2, la señal del carbón es casi nula. A partir de ello se puede inferir que las partículas de carbón activado son cubiertas por el agente *binder* conforme incrementa la proporción de este en la síntesis.

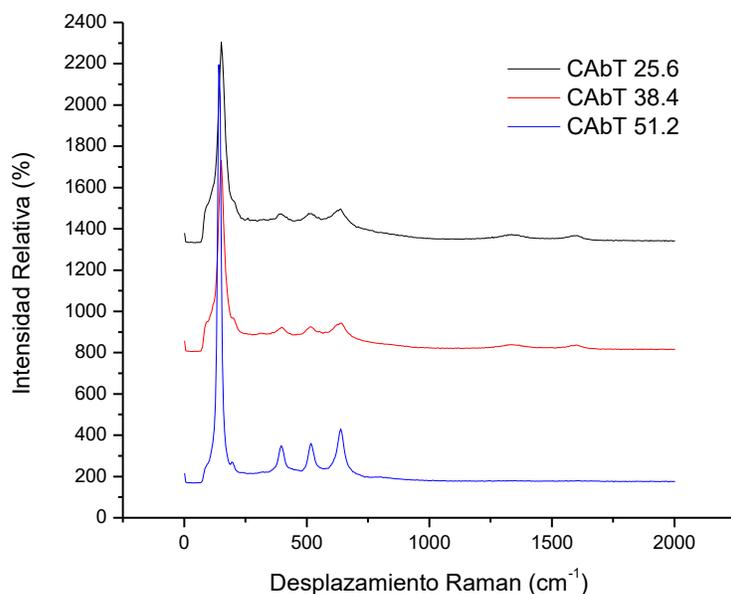


Figura 3.5 Espectros Raman de los materiales CABT25.6, CABT38.4 y CABT51.2

Los espectros obtenidos por espectroscopia Raman muestran la presencia de dos fases cristalinas características del TiO_2 , específicamente hablando de la Degussa P25. Del mismo modo, es notable la disminución de las señales características del carbón activado. Dicho suceso se atribuye a un mayor depósito de agente *binder* al aumentar la concentración de precursores en la síntesis.

3.1.4. Difracción de rayos X (DRX)

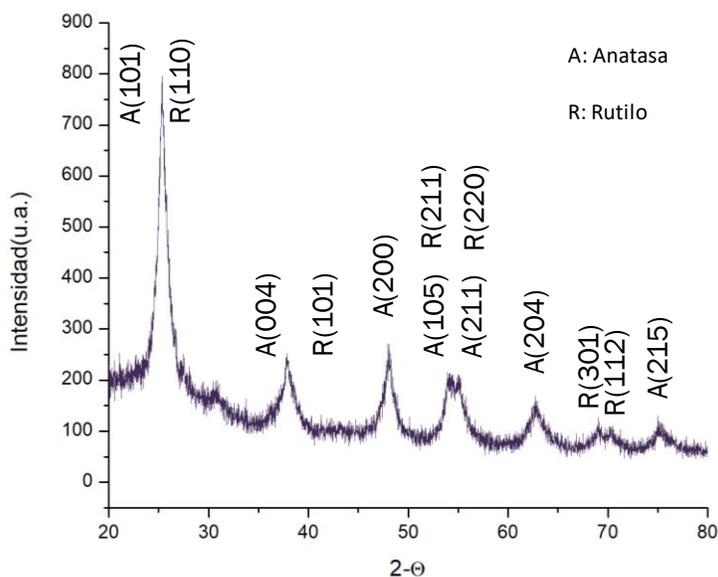


Figura 3.6 Difractograma correspondiente al material CAbT 25.6

La Figura 3.6 muestra el difractograma del material CAbT 25.6, en el cual se pueden observar 2 formas cristalográficas de la titania: anatasa y rutilo, presentes en el material compuesto. Las fases anatasa y rutilo son características de la Degussa P25, como se ha especificado previamente. La fase anatasa también pertenece al agente *binder*, sintetizado por la reacción sol-gel. La obtención de esta fase cristalina ocurre comúnmente cuando se lleva a cabo el tratamiento térmico a temperaturas por debajo de los 500°C, por lo que es plausible la obtención de la misma en el proceso de síntesis realizado a 350°C [99], [102].

El análisis por difracción de rayos X fue realizado también al material CAb, con el fin de corroborar la formación de titania en la superficie del carbón activado a partir del proceso sol-gel. Se puede observar en la Figura 3.7 que existe una importante señal que es causada debido a la presencia de dos materiales amorfos. Uno es el carbón activado y el otro TiO₂ amorfo, el cual es obtenido a las bajas temperaturas de calcinación usadas en el proceso de síntesis. De igual manera, se observan señales correspondientes a la fase anatasa. Esta caracterización muestra que el agente *binder* adquirió la forma de la fase anatasa. El tener dicha fase, le confiere actividad fotocatalítica al agente, lo cual llevará a un aumento en la

actividad fotocatalítica del material modificado, aumentando por ello la remoción final del compuesto iopromida en agua.

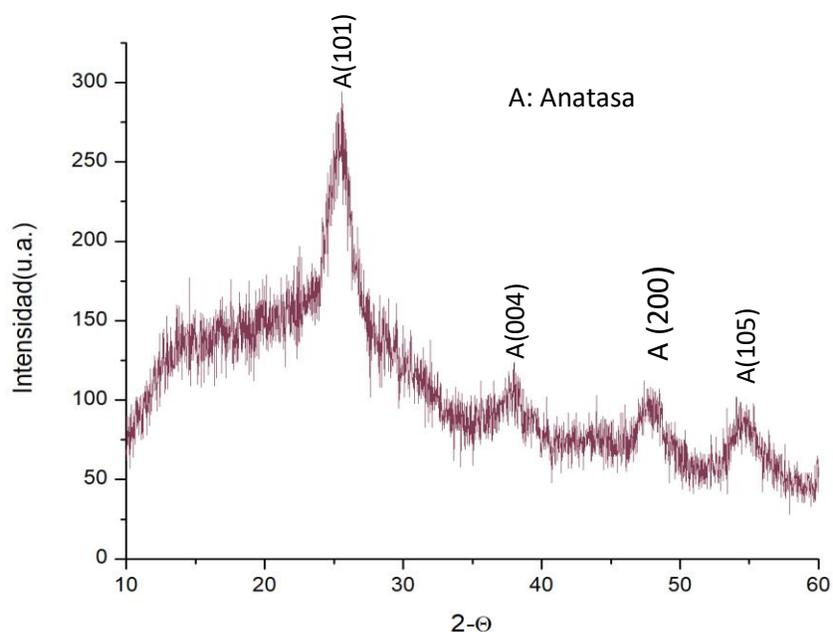


Figura 3.7 Difractograma correspondiente al material CAb

3.1.5. Determinación del área superficial

Se realizó la determinación del área superficial de 4 diferentes materiales, ya que solo en estos se supone un cambio significativo en el área superficial. La hipótesis propuesta apunta a que al aumentar la cantidad de reactivos para formar al agente *binder* disminuirá el área superficial del carbón activado. En la Tabla 3.1 se comprueba la hipótesis, ya que el carbón activado pasa de tener un área superficial de 887.12 m²/g, a los 352.8 m²/g, 261.9 m²/g y 255.9 m²/g conforme incrementa la carga del agente *binder*, lo cual representa el 39.76%, 29.52% y 28.84% del valor original.

Tabla 3.1 Área superficial de los materiales medidos

CA	CAbT25.6	CAbT38.4	CAbT51.6
887.1 m ² /g	352.8 m ² /g	261.9 m ² /g	255.9 m ² /g

La Figura 3.8 muestra la distribución del tamaño de poro para el material modificado en superficie con el agente *binder*, contra carbón activado sin modificación. De acuerdo con el análisis de los resultados, se observa una gran cantidad de microporos y una baja presencia de mesoporos. Una vez depositado el agente *binder* en la superficie del carbón activado, se puede observar la reducción en la densidad de los microporos, acompañada de la predominancia de los mesoporos. Estos resultados dan pauta para aseverar que el depósito del agente *binder* sobre el carbón activado está generando un bloqueo de los poros presentes en el soporte. Igualmente, en la Tabla 3.1 se observa un comportamiento no lineal en la disminución del área superficial conforme incrementa la cantidad del agente *binder* depositado. Dicho comportamiento indica que se está llegando a una saturación en la superficie del carbón activado.

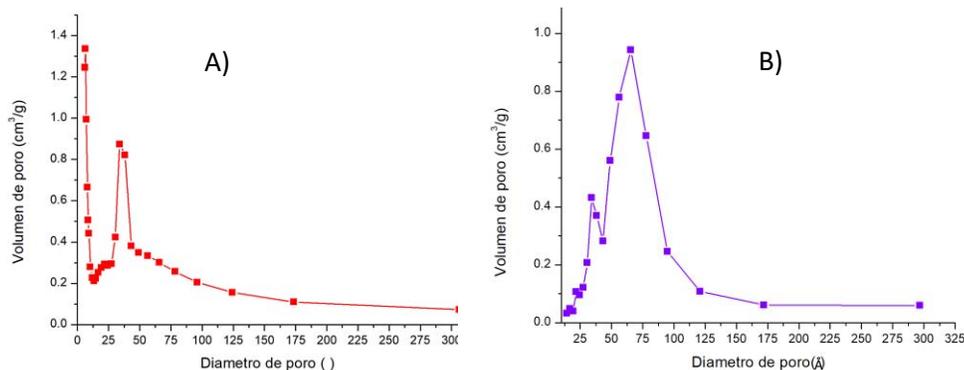


Figura 3.8 Distribución de tamaño de poro de las muestras CA (A) y CAb (B).

3.2. Pruebas de adsorción

Una vez caracterizados los materiales, se iniciaron las pruebas de adsorción del medio de contraste de rayos X iopromida, empleando 4 diferentes materiales como adsorbente: CA, CAb, CAbT-150°C y CAbAgT. La Figura 3.9 muestra las

cinéticas de adsorción de la iopromida en los diversos materiales, determinando la concentración de la iopromida en la superficie del sólido a través del tiempo. Es claro que el carbón activado sin modificaciones cuenta con un mayor potencial de adsorción de la iopromida, dada su amplia área superficial específica. Así también, el tiempo de equilibrio de adsorción fue de tan solo 60 min. En estudios previos se ha mostrado un comportamiento cinético similar en pruebas de adsorción de fármacos en carbón activado en polvo y granular [103], [104]. La modificación en superficie del carbón activado llevó a una caída en la tasa de adsorción de la iopromida, como lo muestran las cinéticas de adsorción obtenidas para los materiales CAb, CAbT-150°C y CAbAgT. Ello puede deberse a que, tras la adición del agente *binder* en la superficie del carbón activado se produjo la disminución del área superficial, reduciendo el número de sitios activos de adsorción en la superficie. Esta disminución se vio potenciada tras el depósito de las nanopartículas, lo cual fue sorpresivo, considerando que el TiO₂ P25 cuenta con cierta capacidad como adsorbente de compuestos orgánicos [86], [105].

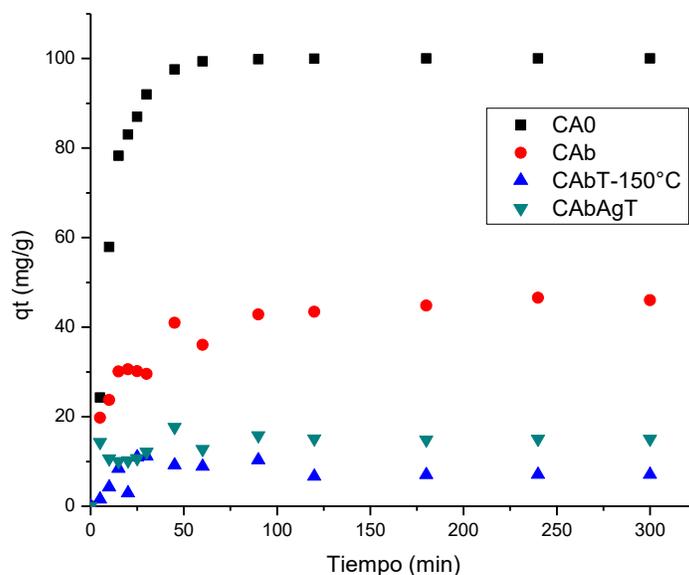


Figura 3.9 Variación de la capacidad de adsorción de iopromida de los materiales CA, CAb, CAbT-150°C y CAbAgT

El tiempo de equilibrio de adsorción también se vio afectado por la modificación del carbón activado vía el depósito del agente *binder* y las partículas del semiconductor. El material CAb mostró un equilibrio de adsorción en

aproximadamente 90 min, mientras que al adicionar a las nanopartículas en superficie (materiales CAbT-150°C y CAbAgT), este tiempo aumentó hasta los 120 min. Probablemente este incremento en el tiempo de estabilización se deba a la capacidad adsorbente de las nanopartículas en superficie, que aunque baja, favorece la formación cinética de capas de moléculas en la superficie del material adsorbente [64]. Adicionalmente, se puede mencionar la dramática disminución en la cantidad de microporos en la superficie del carbón activado al modificarse con el agente *binder*

3.2.1 Isotermas de adsorción

Toda vez que se determinó el tiempo de equilibrio de adsorción de la iopromida en los materiales, se procedió a realizar las isotermas de adsorción. Para ello se varió la concentración inicial del compuesto en 40, 30, 20 y 10 mg/L, tomando muestra al principio y al final de cada ensayo. (Figura 3.10). Se probaron los modelos de Langmuir y de Freundlich. La tabla 3.2 muestra la R² de los materiales CA, CAb, CAbT-150°C y CAbAgT para cada modelo.

Tabla 3.2 Tabla de coeficientes de determinación de las muestras CA, CAb, CabT-150°C y CAbAgT.

Material	R ² Langmuir	R ² Freundlich
CA	0.9016	0.9289
CAb	0.9107	0.9249
CAbT-150 °C	0.9552	0.6118
CAbAgT	0.9337	0.7973

Es bien conocido que el modelo de Langmuir explica la adsorción utilizando un modelo ideal. En otras palabras, el modelo considera que el adsorbente se encuentra en estado gaseoso ideal y la superficie donde se adsorbe es homogénea. Por otro lado, la isoterma de adsorción de Freundlich tiende a describir correctamente el comportamiento de una superficie heterogénea.[106]

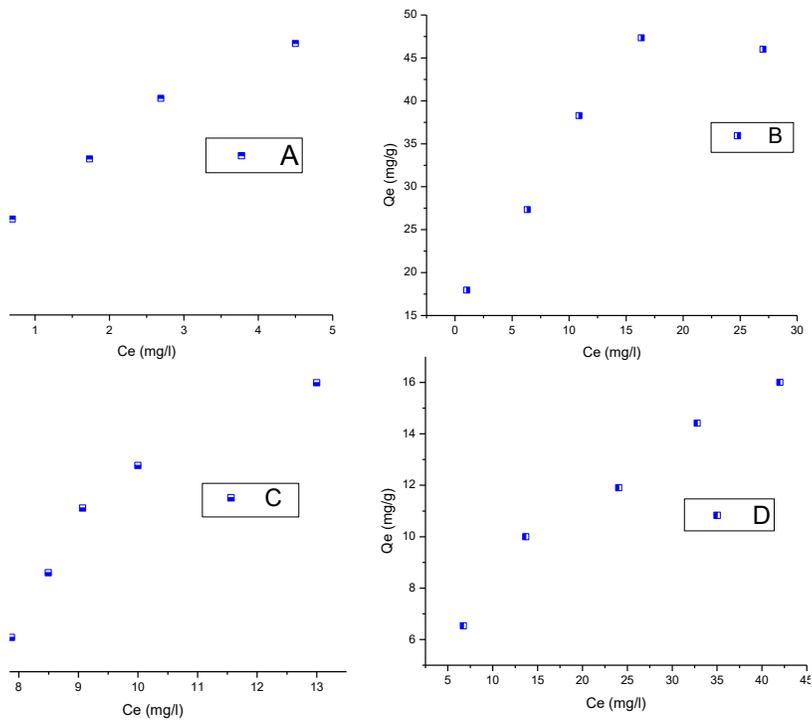


Figura 3.10 Isotermas de adsorción de iopromida al equilibrio de los materiales CA (A), CAb(B), CAbT-150°C (C) y CAbAgT (D)

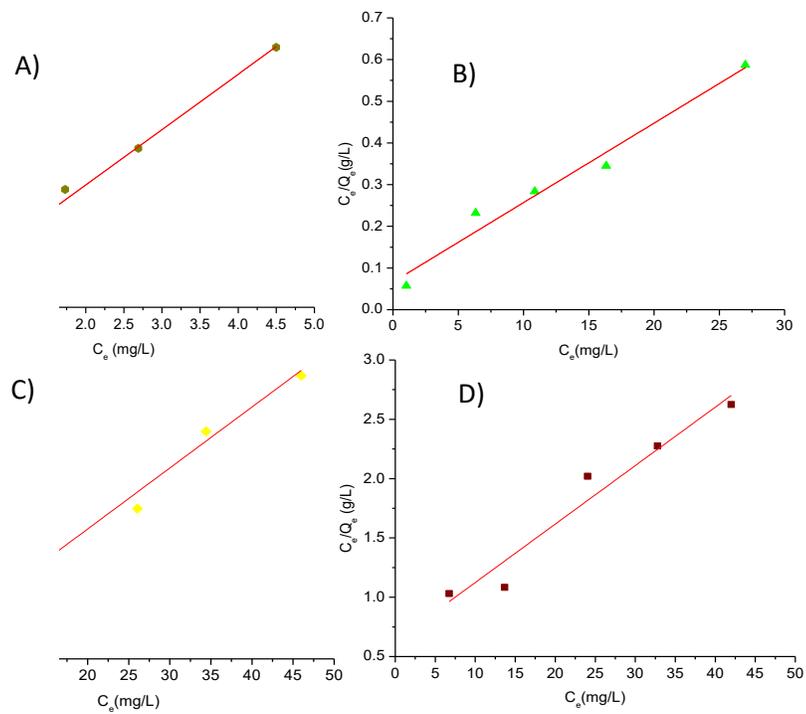


Figura 3.11 Isotermas de adsorción de Langmuir de los materiales CA (A), CAb(B), CAbT-150°C (C) y CAbAgT (D)

Las isothermas de adsorción fueron ajustadas al modelo de Langmuir linealizado (Figura 3.11), empleando la ecuación [64]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \left(\frac{1}{Q_o}\right) C_e$$

Donde C_e es la concentración del adsorbato en la fase líquida en el equilibrio, Q_e es la concentración de iopromida en el adsorbente al llegar al equilibrio, mientras que Q_o y b son las constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y la velocidad de adsorción, respectivamente [107]. A partir de las isothermas de adsorción se obtuvieron los parámetros de adsorción, los cuales se muestran en las Tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.2 Constantes de adsorción del modelo de Langmuir

Material	CA	CAb	CAbT-150°C	CAbAgT
Q_o	136.9	52.46	7.112	20.29
b	0.442	0.288	0.773	.078

Utilizando la constante b de Langmuir, se calculó el parámetro adimensional de equilibrio, R_L , el cual hace referencia a la factibilidad del proceso de adsorción.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o}$$

Donde C_o es la concentración inicial de la iopromida en la solución. Cuando el valor de R_L , es mayor a 1, el fenómeno de adsorción no es favorable, mientras que cuando este valor se encuentra entre 0 y 1, entonces la adsorción es favorable. Para el material CA se obtuvo el valor de $R_L = 0.043$, el material CAb $R_L = 0.064$, CAbT-150°C $R_L = 0.0252$ y el material CAbAgT $R_L = 0.204$. Todos los valores se encuentran entre 0 y 1, por lo que se confirma que la iopromida tiene una adsorción favorable para todos los materiales [64].

Para la siguiente parte de pruebas de adsorción, las isothermas de adsorción fueron ajustadas al modelo de Freundlich linealizado (Figura 3.12), empleando la ecuación:

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) C_e$$

K_F y n son constantes de la ecuación de Freundlich. K_F se puede definir como el coeficiente de adsorción y representa la cantidad de iopromida adsorbida en la heteroestructura [64]. El valor de $1/n$ es una medida para indicar la intensidad de adsorción o la heterogeneidad de la superficie. Entre más cercano sea el valor a 0, más heterogénea será la superficie [61]. Igualmente, si el valor de $1/n$ está por debajo de 1, nos indica que la adsorción tiene un comportamiento parecido al de Langmuir, mientras que si el valor es mayor a 1, representa una adsorción cooperativa [61]. Las constantes de adsorción de iopromida encontradas por este modelo se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Constantes de adsorción del modelo de Freundlich

Materiales	CA	CAb	CAbT 150 °C	CAbAgT
K_F	4.916	3.452	2.056	1.654
$1/n$	0.6185	0.31512	0.19792	0.43782

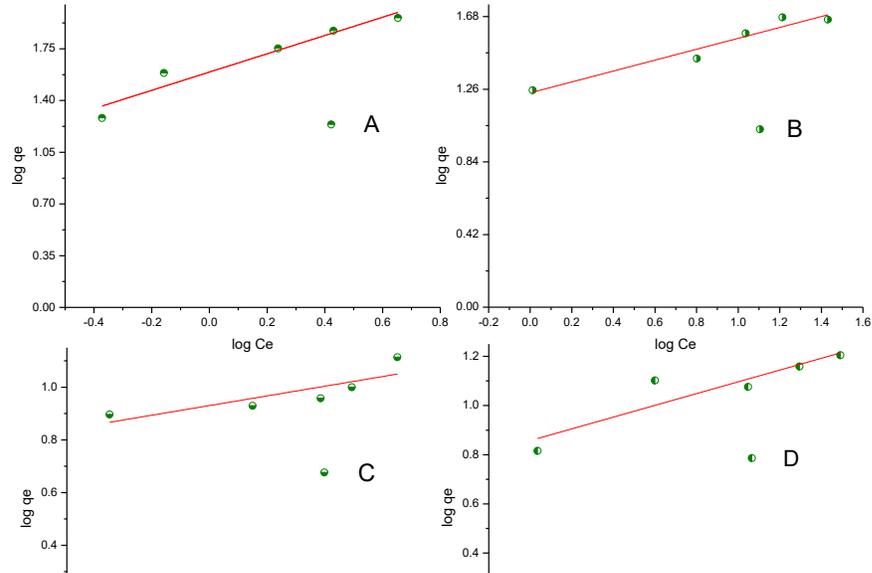


Figura 3.12 Isotermas de adsorción de iopromida al equilibrio de los materiales CA (A), CAb(B), CAbT-150°C (C) y CAbAgT (D)

Este experimento se realizó con dos propósitos. Uno de ellos tuvo el fin de comprobar si la iopromida tendrá una adsorción favorable en los materiales. El análisis llevado a cabo con la linealización del modelo de Langmuir indica una adsorción favorable. Por otro lado, se realizó un análisis por medio de la isoterma de Freundlich. Se esperaba que todas las gráficas de adsorción tuvieran preferencia al modelo de Freundlich por la heterogeneidad de sus superficies. Únicamente los materiales CA y CAb se ajustaron a dicho modelo.

3.3 Remoción de la iopromida

Dado que el objetivo final de este trabajo fue obtener materiales fotocatalíticos, activos en el espectro de luz visible, soportados en carbón activado, se procedió inicialmente a determinar la eficiencia de degradación fotolítica de la iopromida empleando luz visible en un rango de longitudes de onda de 380 a 800 nm. En la Figura 3.13 se comparan las cinéticas de remoción de iopromida por fotólisis y por adsorción al carbón activado. El proceso fotolítico logró una remoción de tan solo 15%, tras 4 horas de irradiación con luz visible. En contraste, la remoción

de la molécula por adsorción al carbón activado fue tan alta como el 91%, en el mismo tiempo de contacto. Esta tasa de remoción tan elevada es fácil de explicar debido a la extensa área superficial, la porosidad del material y su carácter de adsorbente, la cual le permite remover casi en su totalidad a la iopromida de la solución; sin embargo, este es un proceso físico que no transforma a la molécula, sino que le lleva de la fase líquida hacia la sólida.

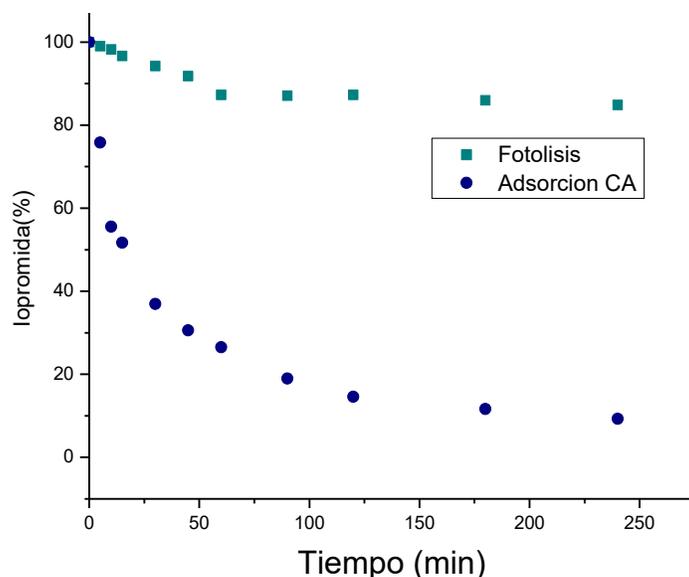


Figura 3.13 Comparación de la remoción de iopromida en agua a través de los procesos de fotólisis y adsorción al carbón activado

En los siguientes sub apartados se presentan los resultados de remoción de la iopromida en agua empleando a los materiales modificados en superficie bajo irradiación visible.

3.3.1. Actividad de remoción de la iopromida de los materiales CAbT 25.6, 38.4 y 51.2

En esta etapa se evaluó la tasa de remoción de iopromida empleando al carbón activado modificado en superficie con el agente *binder* TiO₂. La tasa de remoción del compuesto decreció tras la adición del agente *binder*, lo cual se explica por el cubrimiento del área superficial específica en el material por el agente *binder*, lo cual había sido observado en la caracterización. La tasa de remoción del compuesto orgánico osciló entre el 70 y el 81% de la masa inicial agregada (Figura

3.14), tras 4 horas de iluminación con luz visible. Se puede observar en la figura que no existe gran diferencia entre los porcentajes finales de iopromida presentes en la solución. A partir de estos resultados, es posible afirmar que el utilizar cualquier cantidad de agente *binder*, de las 3 posibilidades propuestas, resulta en la misma eficiencia de remoción. Por lo tanto, el colocar en exceso el precursor del binder en la hidrolisis no resulta en un mayor depósito de binder en el carbón activado. El colocar un exceso de reactivo, tendrá como resultado la creación de una segunda capa de *agente binder* en la superficie del carbón activado.

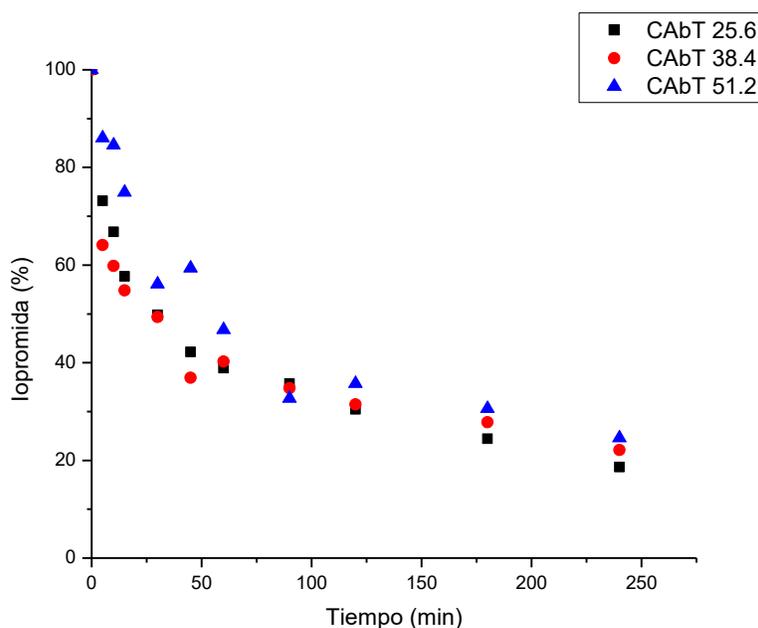


Figura 3.14 Remoción de iopromida empleando los materiales CAbT 25.6, 38.4 y 51.2

3.3.2 Actividad de remoción de la iopromida de los materiales 1:0.5, 0.5:1 y 1:1 CAbT.

CAbT 25.6 resultó ser el compuesto óptimo, esto debido a que el utilizar la menor cantidad de precursor disminuye el costo del material. Una vez optimizada la cantidad del agente *binder* depositada en la superficie del carbón activado se trabajó para encontrar la proporción adecuada carbón activado: TiO₂ P25 en la síntesis del material modificado. Para lograr esto, se sintetizaron 3 diferentes materiales. En el primero se utilizó 1 g de TiO₂ por 1 g de carbón activado, en el segundo 0.5 g de

TiO₂ por 1 g de carbón activado y en el tercero, se utilizó 1 g de TiO₂ por 0.5 g de carbón activado.

Los resultados mostrados en la Figura 3.15 indican que el variar la proporción de carbón activado: TiO₂ P25 no afecta en el desempeño de remoción de iopromida. Esto significa que el colocar las cantidades de TiO₂ y carbón activado iguales es la opción óptima. Se puede observar que si se coloca la mitad de carbón activado o la mitad de TiO₂ en la síntesis de la heteroestructura no afecta en la actividad de remoción. El exceso de cualquiera de los dos materiales se desecha al filtrar la heteroestructura después de la cementación de la Degussa sobre el carbón activado.

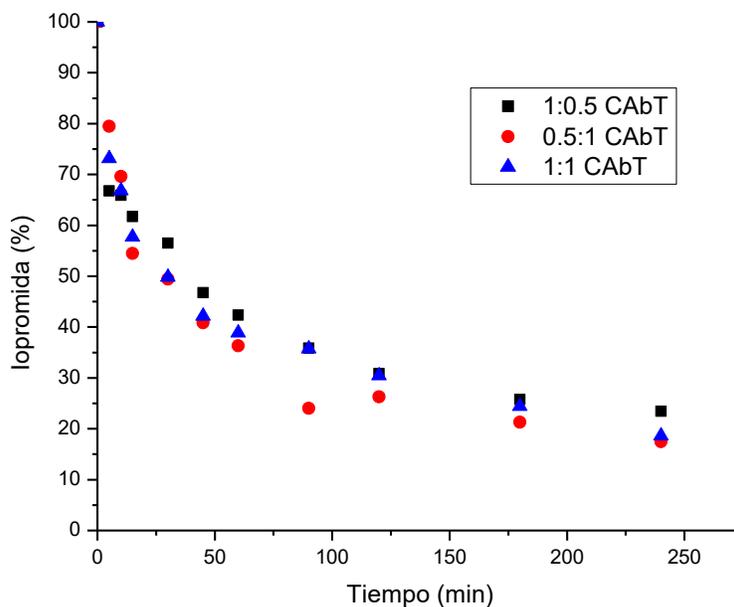


Figura 3.15 Porcentaje de remoción de iopromida empleando a los materiales 1:0.5, 0.5:1 y 1:1 CAbT

3.3.3. Influencia de la temperatura de calcinación en la eficiencia de remoción de la iopromida de los materiales CAbT-150°C, CAbT-200°C y CAbT-300°C.

La Figura 3.16 muestra que la actividad de remoción de iopromida aumentó con el incremento de la temperatura de cocimiento de la heteroestructura carbón activado/TiO₂. En los ensayos con baja temperatura el agente *binder* no adquirió la

estructura de anatasa en su totalidad, impactando a la actividad final de fotocátalisis de la heteroestructura.

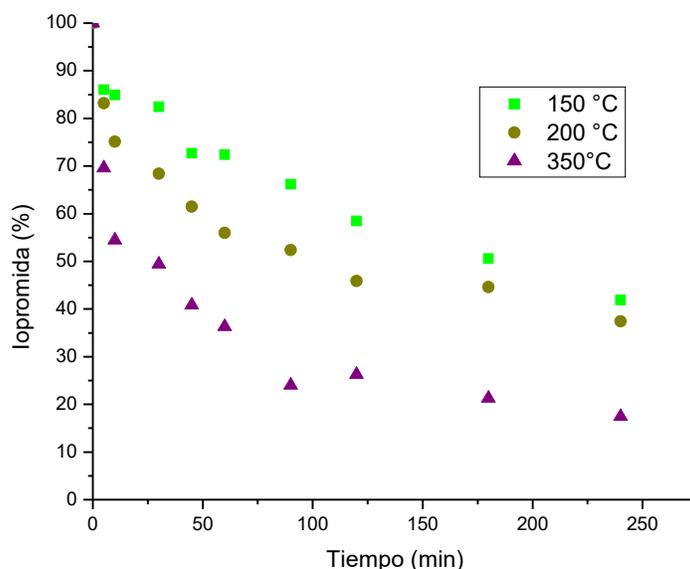


Figura 3.16 Comparación de actividad de remoción de la iopromida con la variación de temperatura en la síntesis.

Lo primero que llama la atención de la gráfica 3.16 es que la actividad de remoción de iopromida usando el material modificado disminuye considerablemente conforme disminuye la temperatura de calcinación del compuesto. Esta disminución es más significativa que lo observado en las pruebas en las que se variaron otros parámetros de síntesis, como la relación carbón activado: TiO_2 . Por ejemplo, en esta prueba, la menor tasa de remoción fue obtenida al emplear 150°C como temperatura de calcinación (58% de remoción), mientras al variar la carga del agente *binder*, la menor remoción del compuesto fue del 76%. A partir de ello se concluye que la temperatura de calcinación es el parámetro más importante en el proceso de síntesis del compuesto.

3.3.4 Actividad de remoción de la iopromida del compuesto $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ en carbón activado

Una vez definidas las condiciones óptimas de cementación del agente *binder* y la titania se prosiguió a cementar una heteroestructura que ha mostrado una sobresaliente actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible en estudios

previos, el material $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Los materiales fueron sintetizados empleando las condiciones óptimas determinadas en los apartados anteriores, excepto por la temperatura de calcinación. Dado que el Ag_2O es termosensible, reduciéndose al ser expuesto a temperaturas mayores a los 200°C , fue necesario reducir la temperatura de cocimiento del material a los 150°C , la temperatura que mostró la menor eficiencia de remoción en las pruebas con TiO_2 P25. No obstante, el material modificado con la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ resultó ser más eficiente que aquel modificado solo con TiO_2 (Figura 3.17). Aun así, la eficiencia de remoción alcanzada es menor que la observada para el material CAbT- 350°C , por lo que este material se mantiene como el más eficiente.

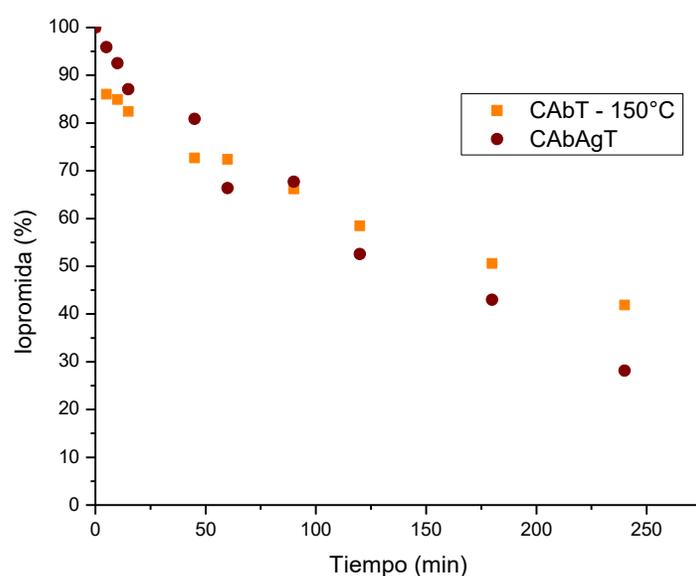


Figura 3.17 Eficiencia de remoción de iopromida empleando los materiales CAbT- 150°C y CAbAgT bajo irradiación con luz visible.

Se realizó una comparación de actividad de remoción utilizando el material CAbAgT irradiado con luz UV-A/visible, así como en oscuridad. La Figura 3.18 muestra que la fotocatalisis está teniendo un rol predominante en la remoción de la iopromida. Esto como resultado de la disminución drástica del área superficial del carbón activado, ocasionada por el bloqueo de los poros que genera el agente *binder*.

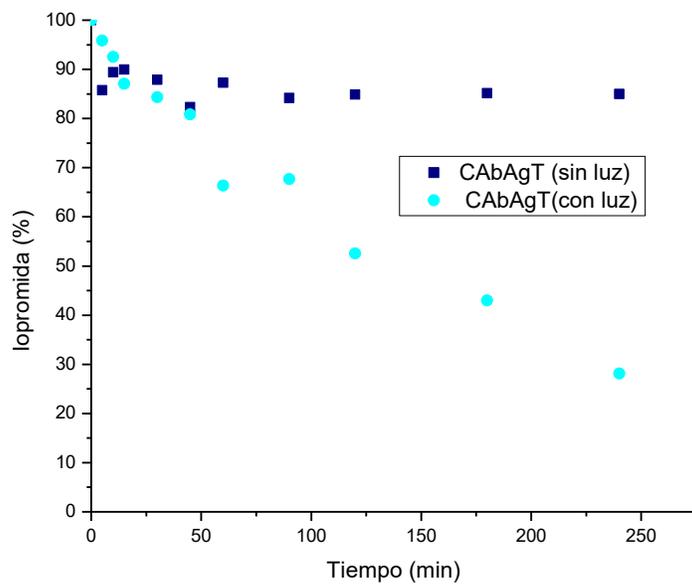


Figura 3.18 Comparación de remoción de iopromida utilizando el material CAbAgT, con y en ausencia de luz.

Capítulo 4 Conclusiones

El utilizar el agente *binder* TiO_2 como cementante para adherir titanina a la superficie del carbón activado probó ser un método eficiente.

Los difractogramas de rayos X confirmaron la presencia del agente *binder* sobre las partículas del carbón activado como anatasa, lo cual le puede conferir actividad fotocatalítica.

El depósito del agente *binder* en el carbón activado tiene como consecuencia un bloqueo de los poros del material adsorbente, disminuyendo su área superficial considerablemente. Aun cuando la capacidad adsortiva del material disminuyó debido a este fenómeno, su actividad total de remoción fue mayor al 76%. Por lo que se puede aseverar que la fotocatalisis está teniendo un rol predominante en la remoción de la iopromida en la solución.

La temperatura de calcinación tiene un impacto considerable en la actividad de los materiales modificados, disminuyendo la eficiencia de remoción con la temperatura.

El depósito de la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sobre el carbón activado precisa de una reducción en la temperatura de cocimiento del material compuesto hasta los 150°C , lo cual resulta en una caída de la tasa de remoción de iopromida. Aun así, la remoción obtenida con el compuesto CAbAgT fue mayor que la alcanzada con el material CAbT- 150°C .

La ventaja que otorga el utilizar el carbón activado con compuesto depositado en su superficie, radica en que el contaminante emergente no solo cambia de fase, si no que se transforma con miras a la mineralización.

Capítulo 5 Recomendaciones

Investigar la interacción que ocurre entre el agente *binder* y el carbón activado para poder extrapolar la experimentación realizada con otros soportes o tipos de *binder*.

Encontrar una temperatura de calcinación del material sin que se llegue a la descomposición del óxido de plata, obteniendo una actividad de remoción mayor.

Proponer un agente *binder* diferente al material que se desea cementar para tener así una caracterización fácil de analizar.

Determinar el mecanismo de degradación de iopromida.

Capítulo 6 Bibliografía

- [1] M. F. Doria, "Bottled water versus tap water: Understanding consumer's preferences," *J. Water Health*, vol. 4, no. 2, pp. 271–276, 2006.
- [2] L. D. L. Aguilar, "El valle del mezquital como fuente sustentable de agua potable para futuras generaciones del valle de México.pdf." p. 102, 2015.
- [3] A. J. Watkinson, E. J. Murby, and S. D. Costanzo, "Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling," *Water Res.*, vol. 41, no. 18, pp. 4164–4176, 2007.
- [4] V. Lencioni, "Water Reuse in," *Lga consulting*, 2011. [Online]. Available: <http://www.lgaconsulting.com/water/IE-MexicoWaterReport-2011Winter-WaterReuseInMexico.html>. [Accessed: 19-Oct-2017].
- [5] S. Toze, "Reuse of effluent water - Benefits and risks," *Agric. Water Manag.*, vol. 80, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 147–159, 2006.
- [6] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Mayes, "Science and technology for water purification in the coming decades," *Nature*, vol. 452, no. 7185, pp. 301–310, 2008.
- [7] S. D. Richardson and T. A. Ternes, "Water analysis: Emerging contaminants and current issues," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 12, pp. 4616–4648, 2011.
- [8] C. García Gómez, P. Gortáres Moroyoqui, and P. Drogui, "Contaminantes emergentes : efectos y tratamientos de remoción," *Rev. Química Viva*, no. 2, pp. 96–105, 2011.
- [9] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas, "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 4, pp. 219–256, 2004.

- [10] M. Von Sperling, "Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries," *Water Sci. Technol.*, vol. 33, no. 3, pp. 59–62, 1996.
- [11] A. S. Bravo, *Agua: un recurso escaso*. España: Publicaciones Digitales S.A., 2006.
- [12] N. De Castro-Català, I. Muñoz, J. L. Riera, and A. T. Ford, "Evidence of low dose effects of the antidepressant fluoxetine and the fungicide prochloraz on the behavior of the keystone freshwater invertebrate *Gammarus pulex*," *Environ. Pollut.*, vol. 231, pp. 406–414, 2017.
- [13] A. Luis and D. Villarejo, "Contaminación y obesidad. obesógenos," pp. 234–265.
- [14] C. R. Tyler, G. Brighty, and J. P. Sumpter, "Widespread Sexual Disruption in," vol. 32, no. 17, pp. 2498–2506, 1998.
- [15] T. H. Hutchinson, H. Yokota, S. Hagino, and K. Ozato, "Development of fish tests for endocrine disruptors," *Pure Appl. Chem.*, vol. 75, no. 11–12, pp. 2343–2353, 2003.
- [16] L. S. Shore, Y. Kapulnik, B. Bendor, Y. Fridman, S. Wininger, and M. Shemesh, "Effects of Estrone and 17-Beta-Estradiol on Vegetative Growth of *Medicago Sativa*," *Physiol. Plant.*, vol. 84, no. 2, pp. 217–222, 1992.
- [17] U. Hammesfahr, H. Heuer, B. Manzke, K. Smalla, and S. Thiele-Bruhn, "Impact of the antibiotic sulfadiazine and pig manure on the microbial community structure in agricultural soils," *Soil Biol. Biochem.*, vol. 40, no. 7, pp. 1583–1591, 2008.
- [18] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, and D. Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes," *Environ. Int.*, vol. 35, no. 2, pp. 402–417, 2009.
- [19] J. F. Acar and F. W. Goldstein, "Trends in bacterial resistance to fluoroquinolones.," *Clin. Infect. Dis.*, vol. 24 Suppl 1, pp. S67–S73, 1997.

- [20] Division of Ethics of Science and Technology, "The precautionary principle," *Comest*, p. 52, 2005.
- [21] J. Cisneros, B. Elena, V. Riveros, and E. L. Autor, *No Title*. .
- [22] K. V. Gernaey, M. C. M. Van Loosdrecht, M. Henze, M. Lind, and S. B. Jørgensen, "Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: State of the art," *Environ. Model. Softw.*, vol. 19, no. 9, pp. 763–783, 2004.
- [23] L. Charentanyarak, "Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation," *Water Sci. Technol.*, vol. 39, no. 10–11, pp. 135–138, 1999.
- [24] EPA, "How Wastewater Treatment Works," no. May, p. 6, 1998.
- [25] Q. K. Tran, K. A. Schwabe, and D. Jassby, "Wastewater reuse for agriculture: Development of a regional water reuse decision-support model (RWRM) for cost-effective irrigation sources," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 17, pp. 9390–9399, 2016.
- [26] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal," *Desalination*, vol. 238, no. 1–3, pp. 229–246, 2009.
- [27] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poullos, and and D. Mantzavinos, "Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D," *Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, pp. 769–776, 2008.
- [28] S. A. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. .
- [29] A. H. Haines, *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*. Academic press, 1988.
- [30] J. K. K. Roger A. Sheldon, *Metal- Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. Academic press, 1981.

- [31] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 2, pp. 671–698, 1993.
- [32] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU," *Environ. Int.*, vol. 75, pp. 33–51, 2015.
- [33] C. Augusto Jaramillo Páez and G. Taborda Ocampo, "La Fotocatálisis: Aspectos Fundamentales Para Una Buena Remoción De Contaminantes," *Rev. Univ. Caldas*, pp. 71–88, 2006.
- [34] K. Kabra, R. Chaudhary, and R. L. Sawhney, "Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 24, pp. 7683–7696, 2004.
- [35] J. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [36] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. Litter, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea," *Procesos Av. oxidación para la Elimin. Contam.*, pp. 7–34, 2001.
- [37] J Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*. Academic press INC, 1973.
- [38] S. Lacombe and N. Keller, "Photocatalysis: Fundamentals and applications in JEP 2011," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 19, no. 9, pp. 3651–3654, 2012.
- [39] A. Mills and S. Le Hunte, "An overview of semiconductor photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 108, no. 1, pp. 1–35, 1997.
- [40] M. Shamalah, R. Aparna, R. Prasad, and A. Phani, "Photocatalytic Effect of TiO₂ and the Effect of Dopants on Degradation of Pharmaceutical Dye (Sunset Yellow)," *J. Green Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 14–19, 2013.

- [41] R. Andreozzi, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, 1999.
- [42] J. Carlos, D. Álvarez, E. Avella, and R. Zanella, "Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos," *Mundo nano*, vol. 8, no. 14, pp. 17–39, 2015.
- [43] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, and I. S. Moon, "A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 64–72, 2008.
- [44] Y. Qu and X. Duan, "Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7, pp. 2568–2580, 2013.
- [45] A. Fujishima and K. Honda, "TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis," *Nature*, vol. 213, no. 1998, p. 8656, 1972.
- [46] J.-T. W. and Jing Xu, Li-Fang Xu and A. Selloni, "The Reactivity of Anatase TiO₂ (211) Surface and the Bond-Charge Counting Model," *INTECH*, vol. 1, p. 23, 2017.
- [47] D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández, and V. M. Castaño, "Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 50, no. SUPPL., pp. 12–16, 2004.
- [48] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 19, p. 195503, 2012.
- [49] S. C. Chan and M. a Barteau, "Preparation of Highly Uniform Ag / TiO₂ and Au / TiO₂ Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition," *Image (Rochester, N.Y.)*, vol. 21, no. 12, pp. 5588–5595, 2005.
- [50] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, "What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*,

vol. 216, no. 2–3, pp. 179–182, 2010.

- [51] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, and M. Matsumura, “Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases,” *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 82–86, 2001.
- [52] L. A. G. Contreras, “Estudio Comparativo de la fotocatalisis de tres diferentes fases alotrópicas de TiO₂ (Rutilo, Anatasa y Brookita).” p. 125, 2017.
- [53] Charcoal house, “Making Steam-Activated Charcoal,” *Buy Activated Carbon*, 2006. [Online]. Available: https://www.buyactivatedcharcoal.com/how_to_make_activated_charcoal. [Accessed: 30-Oct-2017].
- [54] Carbotecnia, “Carbón activado,” *Carbón activado*, 2014. [Online]. Available: <https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/que-es-el-carbon-activado/>. [Accessed: 30-Oct-2017].
- [55] X. Zhang, W. Guo, H. H. Ngo, H. Wen, N. Li, and W. Wu, “Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water,” *J. Environ. Manage.*, vol. 172, pp. 193–200, 2016.
- [56] R. I. China, “China Activated Carbon Industry Report, 2014-2017.” [Online]. Available: <http://www.rnrmarketresearch.com/china-activated-carbon-industry-report-2014-2017-market-report.html>.
- [57] H. Marsh, *Activated Carbon*. Elsevier B.V., 2006.
- [58] M. Franz, H. A. Arafat, and N. G. Pinto, “Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 13, pp. 1807–1819, 2000.
- [59] M. C. Basso, E. G. Cerrella, and A. L. Cukierman, “Remocion De Cadmio (Ii) De Soluciones Acuosas Mediante Carbon Activado Preparado a Partir De Caña,” *Rev. Argentina Av. en Energías Renov. y Medio Ambient.*, vol. 5, no. Ii, 2001.

- [60] Donald L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. San Diego: Academic press, 1998.
- [61] I. A. W. Tan, B. H. Hameed, and A. L. Ahmad, "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 111–119, 2007.
- [62] P. Singh *et al.*, "Photocatalytic degradation of Acid Red dye stuff in the presence of activated carbon-TiO₂ composite and its kinetic enumeration," *J. Water Process Eng.*, vol. 12, pp. 20–31, 2016.
- [63] C. Namasivayam and D. Kavitha, "Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste," *Dye. Pigment.*, vol. 54, pp. 47–58, 2002.
- [64] B. H. Hameed, A. T. M. Din, and A. L. Ahmad, "Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 819–825, 2007.
- [65] P. Singh *et al.*, "Comparative study of dye degradation using TiO₂-activated carbon nanocomposites as catalysts in photocatalytic, sonocatalytic, and photosonocatalytic reactor," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 43, pp. 20552–20564, 2016.
- [66] J. Matos, J. Laine, and J. M. Herrmann, "Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 18, no. 3–4, pp. 281–291, 1998.
- [67] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 159, no. 2, pp. 130–143, 2010.
- [68] Y. Ao, J. Xu, X. Shen, D. Fu, and C. Yuan, "Magnetically separable composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, no. 2–3, pp. 295–300, 2008.
- [69] E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez, and W. Estrada,

“Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 228, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 293–298, 2005.

- [70] B. Tryba, A. W. Morawski, and M. Inagaki, “Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 41, no. 4, pp. 427–433, 2003.
- [71] S. X. Liu, X. Y. Chen, and X. Chen, “A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 257–263, 2007.
- [72] M. a Worsley *et al.*, “Route to high surface area TiO₂/C and TiCN/C composites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 38, pp. 7146–7150, 2009.
- [73] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, “Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4545–4549, 2003.
- [74] I. Paramasivam, J. M. Macak, and P. Schmuki, “Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles,” *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 71–75, 2008.
- [75] Z. Zhang, W. Wang, L. Wang, and S. Sun, “Enhancement of visible-light photocatalysis by coupling with narrow-band-gap semiconductor: A case study on Bi₂S₃/Bi₂WO₆,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 2, pp. 593–597, 2012.
- [76] P. Chen, “A novel synthesis of Ti³⁺ self-doped Ag₂O / TiO₂ (p – n) nanoheterojunctions for enhanced visible photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 163, pp. 130–133, 2016.
- [77] W. Zhou, H. Liu, J. Wang, D. Liu, G. Du, and J. Cui, “Ag₂O/TiO₂ nanobelts heterostructure with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 8, pp. 2385–2392, 2010.

- [78] S. Ma, J. Xue, Y. Zhou, and Z. Zhang, "Photochemical synthesis of ZnO/Ag₂O heterostructures with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity," pp. 7272–7280, 2014.
- [79] V. Subramanian, E. E. Wolf, and P. V. Kamat, "Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 15, pp. 4943–4950, 2004.
- [80] Z. Bian, T. Tachikawa, W. Kim, W. Choi, and T. Majima, "Superior Electron Transport and Photocatalytic Abilities of Metal Nanoparticle-Loaded TiO₂ Structure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 25444–25453, 2012.
- [81] O. Ola and M. M. Maroto-valer, "Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction," *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 24, pp. 16–42, 2015.
- [82] Z. Zhang and J. T. Yates, "Band Bending in Semiconductors : Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces," 2012.
- [83] M. K. Seery, R. George, P. Floris, and S. C. Pillai, "Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis," vol. 189, pp. 258–263, 2007.
- [84] R. Priya *et al.*, "Comparing ultraviolet and chemical reduction techniques for enhancing photocatalytic activity of silver oxide/silver deposited nanocrystalline anatase titania," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 15, pp. 6243–6255, 2009.
- [85] R. Priya *et al.*, "Enhanced solar-radiation induced photocatalytic activity of surface-modified nanocrystalline anatase-titania," *Catal. Letters*, vol. 128, no. 1–2, pp. 137–143, 2009.
- [86] A. Hernandez, "Síntesis y caracterización de compositos de semiconductores para la remoción fotocatalítica de medios de contraste de rayos x en agua ", p. 117, 2017.

- [87] O. Sala, "Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman," *Fundam. da espectroscopía Raman e no infravermelho*, pp. 10–34, 1996.
- [88] Guillermo Pérez, "Espectrometría Raman," p. 1.
- [89] P. A. Cabrera, "Medición de Porosidad y Área de Superficie (Método BET)," 1990.
- [90] Laboratorio de Técnicas Instrumentales, "Espectrometría FTIR."
- [91] O. S. Keen, N. G. Love, D. S. Aga, and K. G. Linden, "Biodegradability of iopromide products after UV/H₂O₂ advanced oxidation," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 989–994, 2016.
- [92] D. G. Alessio, "Pharmaceutical compounds in waters. Investigations on hospital effluents as a source of environmental contamination and on their treatability," *Tesis Dr.*, pp. 22–23, 2010.
- [93] T. W. Chan, N. J. D. Graham, and W. Chu, "Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1–3, pp. 508–513, 2010.
- [94] Geochemical Instrumentation and Analysis, "Scanning Electron Microscopy (SEM)." [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.
- [95] M. M. . Ba-Abbad, A. A. H. . Kadhum, A. B. . Mohamad, M. S. . Takriff, and K. . Sopian, "Synthesis and catalytic activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 6, pp. 4871–4888, 2012.
- [96] "IR Absorption Bands of Functional Groups in Organic Compounds," 1998. [Online]. Available: https://www.rose-hulman.edu/~brandt/Chem252/IR_and_NMR_tables.pdf.
- [97] M. Al-amin, S. C. Dey, T. U. Rashid, and S. Shamsuddin, "Solar Assisted

Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide," *Int. J. Latest Res. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 14–21, 2016.

- [98] M. Hema, A. Y. Arast, P. Tamilselvi, and R. Anbarasan, "Titania Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Technique," *Chem. Sci. Trans.*, vol. 2, no. 1, pp. 239–245, 2012.
- [99] X. Qin, L. Jing, G. Tian, Y. Qu, and Y. Feng, "Enhanced photocatalytic activity for degrading Rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO₂ and its mechanisms," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 1168–1174, 2009.
- [100] L. D. Atsov, C. Kormann, and W. Plieth, "Electrochemical Synthesis and In Situ Raman Spectroscopy of Thin Films of Titanium Dioxide," vol. 22, no. May, pp. 573–575, 1991.
- [101] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970.
- [102] Y. Wang, L. Li, X. Huang, Q. Li, and G. Li, "New insights into fluorinated TiO₂ (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 43, pp. 34302–34313, 2015.
- [103] H. Kim, Y. S. Hwang, and V. K. Sharma, "Adsorption of antibiotics and iopromide onto single-walled and multi-walled carbon nanotubes," *Chem. Eng. J.*, vol. 255, pp. 23–27, 2014.
- [104] Z. Yu, S. Peldszus, and P. M. Huck, "Adsorption of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound by granular activated carbon. 2. Model prediction," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 1474–1479, 2009.
- [105] D. Ho *et al.*, "Photocatalysis of Trimethoprim (Tri) in Water," vol. 21, no. 3, pp. 149–154, 2011.
- [106] J. Appel, "Freundlich's adsorption isotherm," *Surf. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 237–244, 1973.

- [107] D. A.O, “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn ²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,” *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 38–45, 2012.