



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTILÁN**

Fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados con H y N para  
remoción de Acesulfamo-K acuoso.

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

**CASILLAS CALZADILLA GABRIELA OLIVIA**

ASESOR: DR. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2020.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

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

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

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

Fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados con H y N para remoción de Acesulfamo-K acuoso.

Que presenta la pasante: Gabriela Olivia Casillas Calzadilla  
Con número de cuenta: 312080824 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

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

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 31 de Enero de 2020.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	M. en A. Carlos Alberto Morales Rojas	
<b>VOCAL</b>	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
<b>SECRETARIO</b>	Dr. Julio César Morales Mejía	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
<b>2do. SUPLENTE</b>	I.Q. Paula Alvarez Fernández	

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

LMCF/javg/cga\*

## **Agradecimientos**

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), de la UNAM, Proyecto IA106318: Depositado de  $\text{TiO}_2$  sobre soportes densos para la oxidación fotocatalítica solar de contaminantes de preocupación emergente en agua. Agradezco a la DGAPA - UNAM la beca recibida.

Agradezco a la UNAM por brindarme una de las mejores etapas de mi vida al formar parte de su comunidad, y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por formarme profesionalmente.

Al Dr. Julio César Morales Mejía por su apoyo profesional, conocimiento, dedicación y paciencia, conferidos durante el proyecto de investigación.

Agradezco también a la Dra. Ana Leticia Fernández de FES Cuautitlán (Laboratorio de Difracción de Rayos X), Omar Novelo de IIM (LUME), y la Dra. Yolanda Marina Vargas (Pruebas de área superficial), por los análisis de caracterización realizados a los fotocatalizadores.

## **Dedicatorias**

A mi familia por estar siempre a su manera. Por ser un motor y apoyo en mi vida, por los consejos y la comprensión. A mi hermana Viviana por escucharme y ser mi confidente desde tiempos inmemorables, a mi mamá por ser tan amorosa y estar oportunamente cuando la necesito, y a mi papá por su soporte. Los quiero infinitamente.

A mis amigos y colegas que siempre llevaré conmigo, por los momentos compartidos, las risas, las desveladas; por todos los pasos recorridos y bailados. Especialmente a Yoss por las pláticas que sólo contigo podría tener, a Oliver sin ti no el Oli<sup>2</sup> no sería lo mismo, a Mafer por la complicidad, a Ariana por ser el “ri” de mi Gari, a Jenni por todas sus ocurrencias, a Franco por su filosofía de vida, a Caro por los mensajes kilométricos y a Lupita Aldana por su motivación.

À mon ami Alberto Cázares, merci pour les jours que vous avez inondés de joie, pour les sourires et les chansons partagées. Pour m'avoir montré une autre perspective de la vie, et d'avoir donné cette étincelle aux choses, aux situations, à la science, à la danse et au français.

A las personas con quienes compartí este camino en el laboratorio; a Lili que cada día me enseñó algo nuevo, a Alex y Lupita por volver más colorido el cubículo, a Iván, y a Karina por amenizar los días.

A todos, gracias por el tiempo, las enseñanzas y la inspiración.

## Índice

Resumen .....	6
Abstract .....	6
Objetivos .....	8
Hipótesis .....	8
Justificación .....	8
Capítulo 1. Marco teórico.....	9
I.    Fotocatálisis heterogénea .....	9
II.   Método de síntesis de fotocatalizadores .....	17
a) Método precursor polimérico (Pechini) .....	17
b) Método Sol-Gel .....	19
III.  Propiedades y dopaje de TiO <sub>2</sub> .....	25
a) Usos y propiedades del TiO <sub>2</sub> .....	25
b) Dopaje de TiO <sub>2</sub> con H.....	31
c) Dopaje de TiO <sub>2</sub> con N .....	33
IV.  Contaminantes de preocupación emergente en el agua .....	36
V.   Acesulfamo-K .....	37
VI.  Energía solar en México .....	41
VII. Tipos de reactores fotocatalíticos .....	46
Capítulo 2. Método experimental.....	54
Capítulo 3. Resultados y análisis.....	61
Conclusiones .....	90
Referencias .....	92
Anexos .....	101
Anexo1. Recopilación de artículos sobre TiO <sub>2</sub> dopado con N .....	101

## Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de una serie de 12 fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  obtenidas por el método sol-gel, dopadas con H y N mediante inmersión. Las nanopartículas fueron sinterizadas durante 1 hora a dos temperaturas de trabajo ( $500\text{ }^\circ\text{C}$  y  $540\text{ }^\circ\text{C}$ ); variando a su vez, la proporción estequiométrica de  $\text{TiO}_2$ / agente dopante en proporciones de 1:1, 1:2 y 1:3.

Para su posterior caracterización, cada uno de los fotocatalizadores fue sometido a pruebas de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo ( FESEM por sus siglas en inglés) y Área superficial. Con base en dichos resultados, se escogieron los 7 que presentaron las mejores características, para la eliminación de Acesulfamo-K.

La oxidación del Acesulfamo-K, se efectuó mediante pruebas fotocatalíticas en un reactor solar tipo CPC, utilizando la energía luminosa del espectro total de la luz solar, seguida espectrofotométricamente durante 2 horas. A partir de los datos obtenidos se calculó la constante cinética de la reacción y la eficiencia de remoción del contaminante. Consecuentemente, se seleccionaron las 2 mejores muestras de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas para repetir el procedimiento, en presencia del espectro de la luz visible de la luz solar, estas últimas se sometieron a estudios de esfera de integración para calcular la energía de banda prohibida del fotocatalizador.

Finalmente, se condensaron los datos para vislumbrar las condiciones más favorecedoras empleadas durante la experimentación. De igual forma, se ejecutó el análisis estadístico para saber si existe un efecto en las características obtenidas en los fotocatalizadores, al variar las temperaturas de sinterizado y la relación estequiométrica  $\text{TiO}_2$ / agente dopante.

## Abstract

In this work the synthesis and characterization of a series of 12  $\text{TiO}_2$  photocatalysts obtained by the sol-gel method, doped with H and N by immersion was carried out. The nanoparticles were sintered for 1 hour at two working temperatures ( $500\text{ }^\circ\text{C}$  and  $540\text{ }^\circ\text{C}$ ); varying in turn, the stoichiometric ratio of  $\text{TiO}_2$  / doping agent in proportions of 1: 1, 1: 2 and 1: 3.

For subsequent characterization, each of the photocatalysts was subjected to X-ray tests, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Surface Area. Based on these results, the 7 that presented the best characteristics were chosen for the Acesulfame-K elimination.

The oxidation of Acesulfame-K was carried out by photocatalytic tests in a CPC-type solar reactor, using the light energy of the sunlight total spectrum, followed spectrophotometrically for 2 hours. From the data obtained, the kinetic constant of the reaction and the removal efficiency of the contaminant were calculated. Consequently, the 2 best samples of the doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were selected to repeat the procedure, in the presence of the visible light spectrum of sunlight, the latter were subjected to integration sphere studies to calculate the prohibited band energy of the photocatalyst

Finally, the data was condensed to glimpse the most flattering conditions used during the experimentation. In the same way, the statistical analysis was executed to know if there is an effect on the characteristics obtained in the photocatalysts, as a consequence of vary the sintering temperatures and the stoichiometric ratio  $\text{TiO}_2$ / doping agent.

## Objetivos

- General

Establecer la temperatura de sinterizado y la proporción del agente dopante en el precursor de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  y  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  tales que permitan obtener un fotocatalizador activo para la remoción de un contaminante de preocupación emergente del agua.

- Particulares

- I. Sintetizar fotocatalizadores dopados de  $\text{TiO}_2$  con H y N.
- II. Establecer la mejor temperatura de sinterizado para el  $\text{TiO}_2$  dopado.
- III. Establecer la mejor proporción estequiométrica  $\text{TiO}_2$ /agente dopante.
- IV. Encontrar el fotocatalizador más eficiente mediante su caracterización, así como su uso para la oxidación de Acesulfamo-K acuoso.

## Hipótesis

El  $\text{TiO}_2$  dopado con H y N, presentará tamaños de partícula nanométricos, forma esférica, porcentajes altos de fase anatasa y respuesta a la luz visible, con un efecto en la temperatura de sinterizado.

## Justificación

Actualmente, debido al aumento exponencial de la contaminación del agua, recurso vital p, constantemente se desarrollan y/o mejoran métodos para su limpieza. Tal es el caso de la fotocatálisis, capaz de oxidar compuestos orgánicos presentes en el agua y en aguas residuales, mediante el uso de fotocatalizadores y energía luminosa. En este trabajo se usa  $\text{TiO}_2$ , reportado como el mejor fotocatalizador heterogéneo debido a su actividad foto oxidativa fuerte, rentable, no tóxico, estable químicamente, resistente a la luz y estable ante muchos productos químico (Barrios, 2016).

Su actividad fotocatalítica está en función de las propiedades físicas del  $\text{TiO}_2$  dadas por las condiciones y proceso de síntesis (Ochoa, 2009), por lo que se trabajará a temperaturas de sinterizado de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y  $540\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener la mayor cantidad de fase anatasa, al ser ésta la más efectiva en el tratamiento de aguas residuales (Vicent, 2017); sin embargo, debido a que el  $\text{TiO}_2$  posee una banda prohibida de  $3.2\text{ eV}$ , solo absorbe a longitudes de onda menores a  $385\text{ nm}$ , característica hace difícil para el material absorber y utilizar la energía UV solar (Romero, 2013), puesto que este espectro corresponde a menos del 5% de la energía total. Por ello se propone recurrir al dopaje con N e H para ampliar su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda y así aprovechar el espectro solar visible.

Gracias a esto será posible su aplicación en la foto oxidación de contaminantes de preocupación emergente (ECP por sus siglas en inglés), en este caso del edulcorante Acesulfamo-K. Al no ser metabolizado por el cuerpo, llega intacto a los cuerpos de agua. Es utilizado en más de 4,000 productos en todo el mundo; está presente en dulces, edulcorantes de mesa, gomas de mascar, etc. Por lo cual se encuentran diseminado y ha sido detectado en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable.

## Capítulo 1. Marco teórico

### I. Fotocatálisis heterogénea

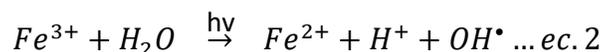
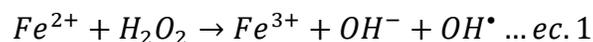
Actualmente debido al aumento exponencial de la contaminación del agua, recurso vital para la vida; constantemente se desarrollan y/o mejoran métodos para su limpieza. Entre ellos se encuentran los procesos de oxidación química basados en Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Estos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente radicales hidroxilos, que pueden degradar los compuestos orgánicos debido a su elevado potencial de oxidación ( $\text{HO}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ;  $E^0 = 2.33 \text{ V}$ ). Su aplicación principal es en el tratamiento terciario, teniendo como objetivo eliminar compuestos difícilmente biodegradables e incluso mejorar la eliminación de contaminación microbiológica (Vicent, 2017).

De entre todos los POA, los de principal interés son aquellos que son capaces de aprovechar la radiación solar, ya que se elimina la desventaja del consumo de energía mediante lámparas. Los que permiten esto son la fotocatálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y fotocatálisis homogénea con Foto-Fenton (Acosta, 2009; Clemente, 2008).

La fotocatálisis solar se define un cambio en la velocidad de una reacción que se inicia por el efecto de la radiación UV, visible o infrarroja en la presencia de una sustancia fotosensible, denominada fotocatalizador, que absorbe los fotones y participa en la transformación química de los reactantes. El concepto de fotocatálisis heterogénea es simple: el uso de un sólido semiconductor (ej.:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc.) que forma una suspensión estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. En el caso de la fotocatálisis homogénea el catalizador está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar, también disueltos, por lo que todos los elementos que intervienen en el proceso se encuentran en la misma fase (Acosta, 2009; Vincent, 2017).

En la catálisis homogénea, el proceso utilizado se denomina Foto-Fenton. El reactivo de Fenton consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona una importante fuente de radicales hidroxilo, bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos. Las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/Visible, llamándose entonces proceso o método Foto-Fenton. En este caso, el proceso se

convierte en catalítico ya que el ion  $Fe^{2+}$  oxidado a  $Fe^{3+}$  (ecuación 1), en la reacción Fenton se reduce de nuevo a  $Fe^{2+}$  por acción de la radiación (ecuación 2), con lo que se tiene ya un proceso fotocatalítico; cabe mencionar que ambas reacciones generan radicales hidroxilo (Acosta, 2009).



En este trabajo nos centraremos en la fotocatalisis heterogénea. El proceso se denomina heterogéneo al constar de dos fases: el sólido (catalizador) y el líquido (reactivo). La fotocatalisis heterogénea que utiliza semiconductores de  $TiO_2$  fue inicialmente descubierta por Fujishima y Honda en 1972 en la hidrólisis fotocatalítica de agua (Vicent, 2017).

A diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Donde la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible (Acosta, 2009).

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. Similar a la catálisis heterogénea clásica, el proceso de fotocatalisis heterogénea general puede descomponerse en cinco pasos independientes (Herrmann, 2005):

1. Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción del producto/de los productos.
5. Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno. El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos y puede descomponerse de la siguiente manera (Herrmann, 2005):

Paso 3: Reacción en la fase absorbida.

3.1 Absorción de los fotones por el sólido, pero no por los reactivos. En la fase adsorbida no hay fotoquímica. En este sentido la fotocatalisis difiere fundamentalmente de la fotosensibilización.

3.2 Creación de pares de electrón-hueco que se disocian en foto-electrones y foto-huecos positivos (vacancias electrónicas).

3.3 Reacciones de transferencia de electrones tales como ioni-sorción (en el caso del O<sub>2</sub>, NO, etc.), neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc. (Herrmann, 2005).

Por otro lado, un fotocatalizador es un semiconductor de banda ancha, que se caracteriza por dos bandas de energía separadas por una barrera de energía, conocida como energía de banda prohibida o band gap (EG). Este material es capaz de transportar electrones una vez que ha sido excitado por alguna fuente de energía, ya sea por lámparas o bien por el sol.

De acuerdo a la teoría de bandas un semiconductor es una sustancia cristalina cuyos estados energéticos están distribuidos en forma de bandas, de manera tal que existe una banda de valencia (BV) de menor energía y una banda de conductividad (BC) de mayor energía. Separadas entre sí por una energía denominada “distancia energética entre bandas o banda prohibida” (band gap; Eg, por sus siglas en ingles). Cuando irradiamos el semiconductor con luz (hv) de mayor energía que la distancia energética entre bandas, un electrón promociona desde la banda de valencia a la banda de conducción, generando espacios vacíos en la BV llamados huecos de carga positiva (h<sup>+</sup>) que funcionan como sitios aceptores de electrones (sitios oxidantes), y a su vez, electrones en la BC que serán sitios donadores de electrones (sitios reductores). A estos electrones (e<sup>-</sup>) y huecos positivos (h<sup>+</sup>) se les denomina pares electrón-hueco, que son altamente reactivos y responsables de procesos químicos conocidos como redox (Figura 1) (Baicue, 2015; Clemente, 2008).

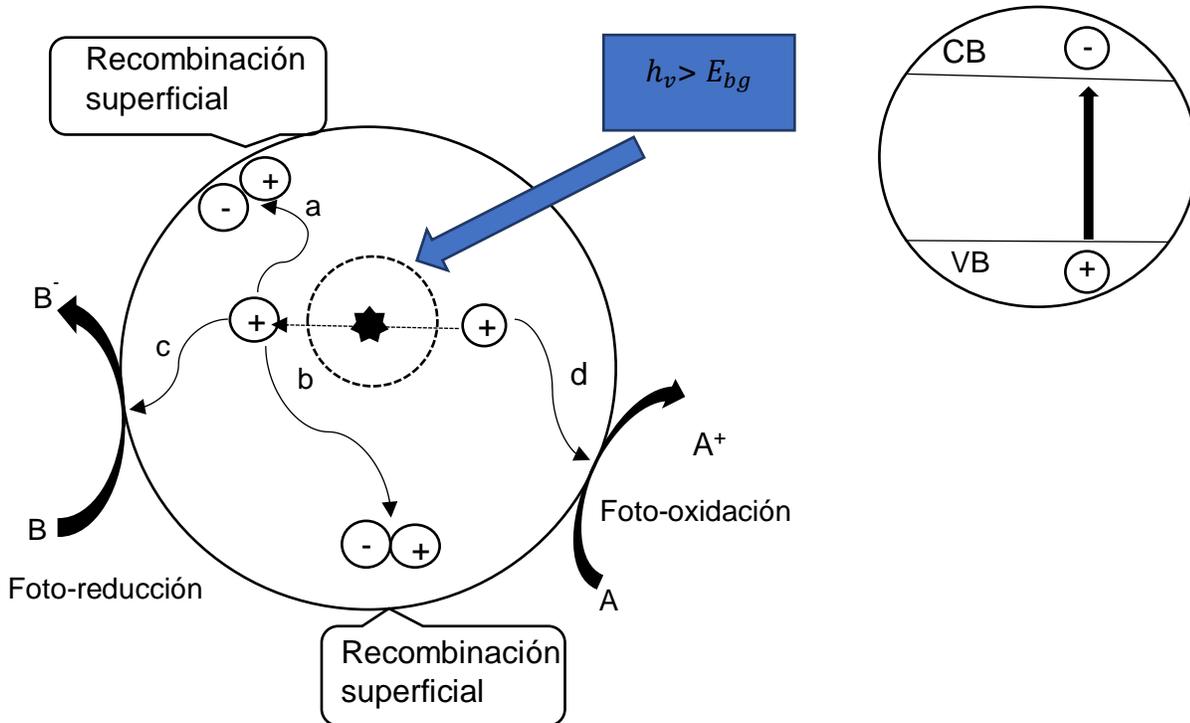


Figura 1. Actividad de un fotocatalizador. Tomada de Clemente (2008).

En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Los pares electrón-hueco creados, tienen una vida media de nanosegundos, en ese tiempo migran a la superficie y reaccionan con especies adsorbidas (procesos c y d, de la Figura 1). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa como calor. Esta recombinación puede tener lugar en la superficie y en el seno de la partícula (procesos a y b, de la Figura 1).

Si bien el objetivo de los pares electrón-hueco es la transferencia de carga con las especies adsorbidas y el medio, la gran mayoría de ellos se recombinan, teniendo como consecuencia una reducción de hasta un 90 % de la eficiencia fotocatalítica. Se ha estimado que el tiempo de captura de los electrones está alrededor de los 20-200 femtosegundos y el tiempo de vida media de h<sup>+</sup>- e<sup>-</sup> se encuentra en un intervalo de 30 nanosegundos; y está en función del tipo de semiconductores y del tamaño de partícula (Baicue, 2015).

El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A, por ejemplo, O<sub>2</sub> con materia orgánica (Clemente, 2008), que ayuda a romper enlaces moleculares para reducir u oxidar las moléculas hasta convertirlas en compuestos menos complejos (Ortega, 2011). En el proceso se descompone gradualmente la molécula contaminante sin generar residuos del material original, por lo tanto, no hay lodo que requiera su eliminación (Vicent, 2017). Cabe mencionar que el contaminante por sí mismo no es capaz de capturar fotones, se requiere el

sensibilizador como absorbedor de la energía radiante y catalizador de la reacción de oxidación del contaminante (Clemente, 2008).

Existen básicamente dos tipos de foto catalizadores empleados en las reacciones de oxidación que son: los foto-sensibilizadores (FS), tales como ftalocianinas y porfirinas; y los semiconductores como los calcogenuros: ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) y los sulfuros ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ). Siendo el  $\text{TiO}_2$  el mejor fotocatalizador heterogéneo conocido, debido a su actividad foto oxidativa fuerte y rentable, no tóxico, estabilidad química, resistente a fotos y productos químicos corrosión (Vicent, 2017).

Parámetros que influyen en la fotocatálisis heterogénea.

### 1. Características y masa del catalizador.

Las características óptimas para un fotocatalizador son una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme y forma esférica de las partículas (Clemente, 2008). Independientemente del tipo de fotorreactor se suele encontrar que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa  $m$  del catalizador (Figura 2a). Sin embargo, por encima de un cierto valor de  $m$ , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de  $m$ , situación que depende de las características del fotocatalizador, así como de las condiciones de trabajo del Fotorreactor (Herrmann, 2005).

Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador se elige con el fin de evitar un exceso inútil de catalizador y asegurar la absorción total de los fotones eficientes. Es decir, la cantidad óptima es aquella en la que todas las partículas están iluminadas y no existe un exceso que haga efecto pantalla y enmascare parte de la superficie de las partículas. En el caso del  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25, el intervalo de concentraciones óptimo, para asegurar una adsorción total y eficiente de fotones es de entre 0.1 a 5.0 g/L (Clemente, 2008).

### 2. Temperatura.

La velocidad de las reacciones foto catalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, incluidos los ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar, ya que la reacción es iniciada fotoquímicamente, por absorción de un fotón por lo que pueden funcionar a temperatura ambiente (Clemente, 2008; Hermann, 2005).

Sin embargo, analizándolo desde el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood se observa que la temperatura sí puede tener efecto sobre otras etapas como la adsorción, puesto que temperaturas muy elevadas o muy bajas pueden disminuir la actividad por inhibición de la desorción de productos o de la adsorción de reactivos (Murcia, 2013). A temperaturas muy bajas ( $-40^\circ\text{C} \leq t \leq 0^\circ\text{C}$ ), la actividad disminuye y la energía de activación  $E_a$  se vuelve positiva (Figura 2d) y tiende al calor de adsorción de un producto final que se ha convertido en inhibidor. En contraste, a temperaturas «altas» ( $t \geq 70\text{-}80^\circ\text{C}$ ) para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas,

la actividad disminuye y la energía de activación aparente se vuelve negativa (Figura 2d). La adsorción exotérmica del reactivo A se ve desfavorecida y tiende a limitar la reacción.

Por lo tanto, un intervalo de 20 a 80°C es el ideal para llevar a cabo la reacción (Murcia, 2013; Herrmann, 2005), recordando que al aumentar la temperatura la solubilidad del oxígeno disuelto puede disminuir, por lo cual su disponibilidad en la reacción también lo hace (Baicue, 2015).

### 3. Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador (Figura 2b), con un umbral correspondiente a la energía del band gap. En el caso del TiO<sub>2</sub> tiene un valor de  $E = 3.02$  eV, lo que quiere decir que absorbe a longitudes de onda  $\leq 380$  nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A) (Herrmann, 2005).

### 4. Intensidad de flujo radiante

La velocidad de reacción ( $r$ ) es gobernada proporcionalmente por el flujo radiante ( $\phi$ ) (Figura 2e). Esto simplemente implica que  $r$  aumenta con  $\phi$ , por un aumento en la densidad de cargas eléctricas foto-inducidas (electrones y huecos) (Murcia, 2013; Herrmann, 2005). Empero, al sobrepasar cierto valor de flujo radiante, estimado por Herrmann alrededor de 25 mW/cm<sup>2</sup>; la velocidad de formación de pares electrón-hueco, se vuelve mayor que la velocidad fotocatalítica, produciendo la recombinación electrón-hueco lo que decrece la eficiencia de la fotooxidación. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual  $r$  es proporcional a  $\Phi$  (Herrmann, 2005; Baicue, 2015).

Es medido en forma de irradiancia (W/m<sup>2</sup>), y corresponde a la cantidad de radiación solar que cae en una superficie terrestre.

### 5. Diseño del reactor.

Los parámetros derivados del diseño y tipo del reactor juegan un importante papel en el resultado final de la reacción; factores como geometría, óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etcétera, influyen en el rendimiento final del proceso. Los colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPC), han resultado una de las mejores opciones tecnológicas en los tratamientos mediante fotocátalisis solar (Clemente, 2008).

### 6. Concentración inicial.

Generalmente, la cinética de oxidación de compuestos sigue la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -\frac{kKC}{(1+KC)} \dots ec. 3$$

En la que k es la constante de reacción; K es la constante de adsorción del compuesto y C la concentración inicial del mismo. Para concentraciones  $KC \ll 1$ , la reacción presenta una cinética de reacción de pseudo orden 1. Para concentraciones elevadas,  $KC \gg 1$ , la velocidad de reacción es máxima y presenta una cinética de orden cero (Murcia, 2013).

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -kKC \text{ para } KC \ll 1 \dots ec. 4$$

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k \text{ para } KC \gg 1 \dots ec. 5$$

En términos generales, es posible afirmar que pequeños incrementos en la concentración inicial mejoran la velocidad de reacción, pero, a partir de un punto máximo, mayores concentraciones perjudican la eficiencia del proceso, a medida que el sustrato bloquea los sitios activos en la superficie del fotocatalizador. En procesos de fotooxidación, se usan bajas concentraciones de contaminante, por lo que no es una tecnología conveniente para soluciones que superen 1 g/L, como es particular para las PAO (Murcia, 2013).

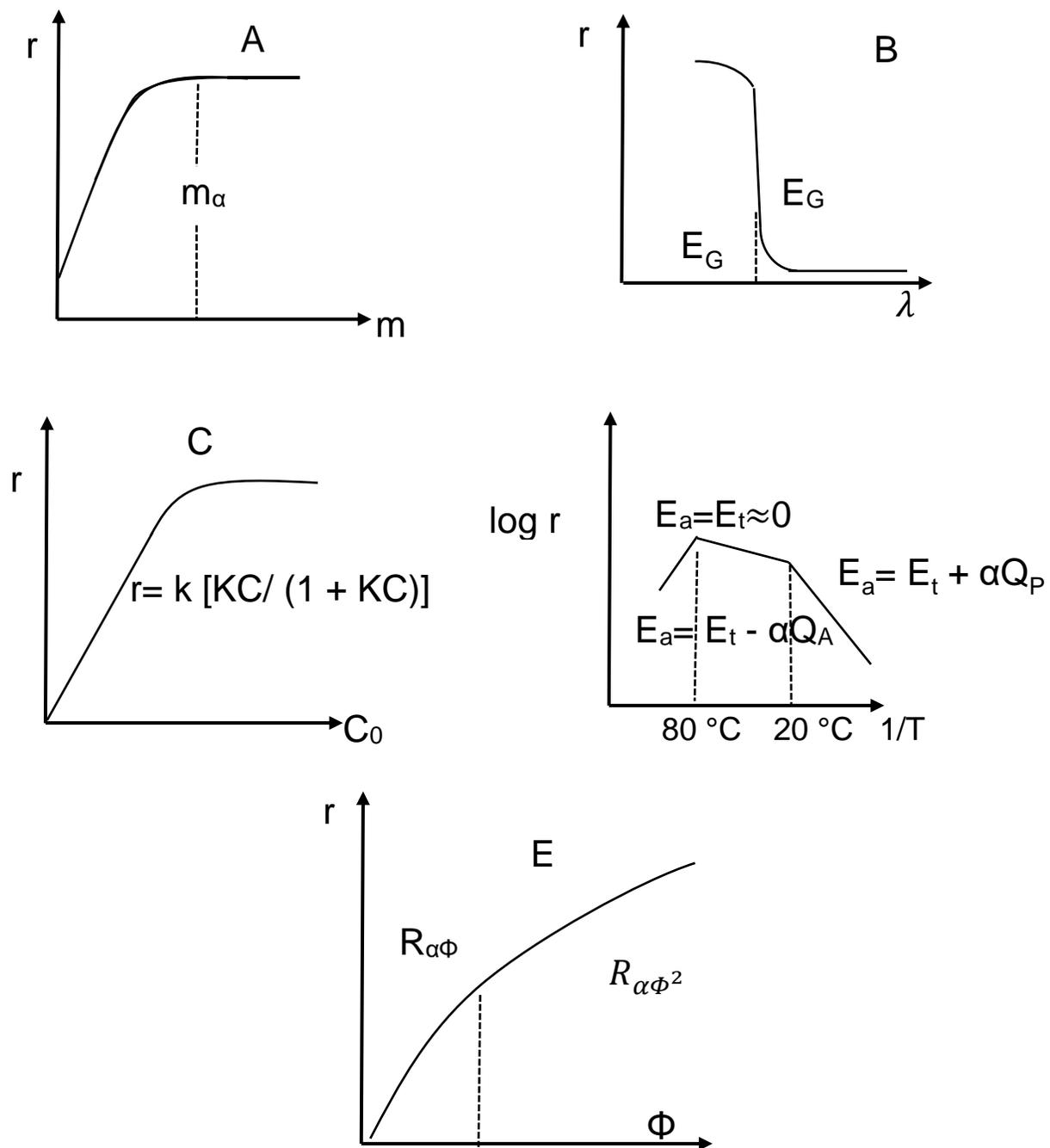


Figura 2. Influencia de los diferentes parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis: velocidad de reacción  $r$ ; (A): masa del catalizador  $m$ ; (B): longitud de onda  $\lambda$ ; (C): concentración inicial  $c$  del reactivo; (D): temperatura  $T$ ; (E): flujo radiante  $F$ . Tomada de Herrmann (2005).

## 7. Agente oxidante

Los agentes oxidantes son necesarios para la eliminación del contaminante, pues participan en la foto-oxidación, siendo responsables de la semirreacción de captura de huecos. Existiendo una variación directamente proporcional entre la eficacia del oxidante en la captura de huecos y la velocidad del proceso. Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilos en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos.

El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una oxidación más homogénea (Garcés, 2004).

El segundo oxidante más estudiado es el peróxido de hidrógeno, un potente agente oxidante no selectivo y una excelente fuente de radicales libres. Durante su descomposición únicamente se genera agua y/o oxígeno. El éxito del proceso radica en la formación estequiométrica de radicales hidroxilos ( $\text{OH}^\cdot$ ) a partir de la descomposición fotocatalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Clemente, 2008). Algunas investigaciones han demostrado que el complejo de peróxido de titanio podría explicar la actividad en la luz visible del fotocatalizador P25  $\text{TiO}_2$ , mientras que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual en la solución funciona como un aceptor de electrones externo para reducir la recombinación de portadores de carga (Kang, 2017) .

Durante la reacción genera radicales hidróxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), que reaccionan tanto con los huecos presentes en la banda de valencia ( $h_{vb}^+$ ) como con los electrones de la banda de conducción ( $e_{cb}^-$ ). Además, es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) adicionales. Este proceso se puede representar como (Baicue, 2015).

## II. Métodos de síntesis de fotocatalizadores

### a) Método precursor polimérico (Pechini)

Es un procedimiento propuesto en 1967 por M. Pechini, para la obtención de titanios alcalinotérreos, cuyo uso es como dieléctricos de condensadores (Ochoa, 2008).

En el método Pechini se adiciona las sales que contengan los cationes de interés, a una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Esta mezcla, en agitación continua, debe llevar a la conformación de una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes de Titanio al mezclarse con ciertos ácidos débiles es posible que conformen quelatos ácidos polipróticos (Lázaro, 2013), que posteriormente, por calentamiento, experimenten polimerización dando origen a una resina viscosa. Comúnmente, en el proceso

Pechini, se utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede esquematizar como se indica en la Figura 3a. Por otro lado, la poli esterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por acción de la temperatura, se puede representar como se ilustra en la Figura 3b (Ochoa, 2008).

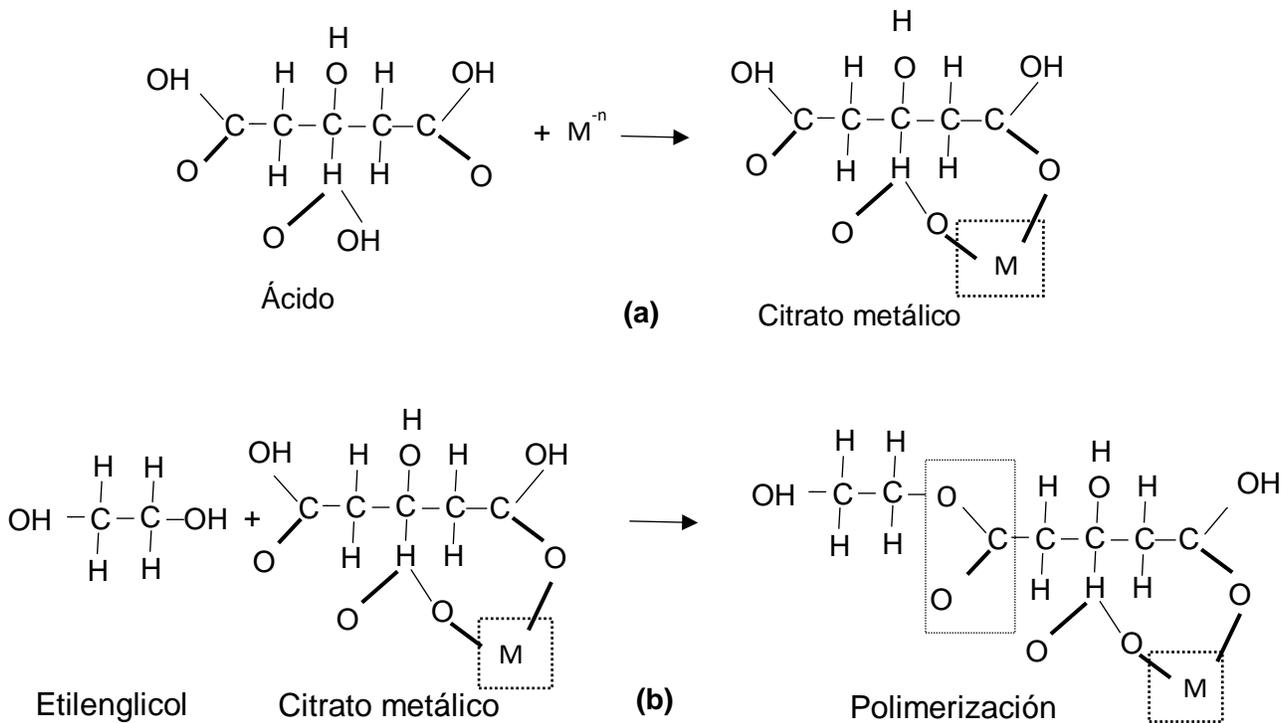


Figura 3. Etapas de formación de la resina en el proceso Pechini: a) Esterificación y b) Poliesterificación. Tomada de Ochoa (2008).

Las etapas del proceso se enumeran a continuación:

1. Se prepara una disolución de alcóxidos metálicos, óxidos, hidróxidos o carbonatos en un ácido alfacarboxílico (puede ser ácido cítrico).

Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido  $\alpha$  del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa, pues si no fuera de esta forma se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema (Ochoa, 2008; Vargas, 2011).

2. Añadir polialcohol (etilenglicol), para desarrollar la poli esterificación entre el alcohol y el ácido quelante. Mantener la disolución entre 100-150 °C
3. Calentar hasta eliminar el agua y formar la resina polimérica sólida de poliéster con los iones precursores acomplejados en su estructura. El calentamiento de la solución se

debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen dando como resultado el polímero.

4. Carbonizar el material entre 250-400 °C para proceder a la descomposición de la estructura orgánica de la resina.
5. Calcinar el polvo carbonizado a la temperatura adecuada para obtener la fase cristalina deseada; con agregados de partículas nanométricas de 20-50 nm (Monrós, 2003).

Este es un método reproducible que garantiza características predeterminadas del producto, pequeño tamaño de partícula y buena pureza química, que lo hacen muy adecuado para diversas aplicaciones tecnológicas (Ochoa, 2008)

#### b) Método Sol-Gel

La polimerización inorgánica, más conocida como proceso de sol-gel, es un método general para preparar óxidos por vía húmeda a temperatura ambiente, descubierto en 1846 por Ebelmann. Que se ha retomado por las numerosas ventajas que presenta gracias a las condiciones suaves para realizarlo, como son temperaturas de procesamiento más bajas respecto a un proceso convencional de fusión o sinterización, calentamiento controlado para producir el producto final deseado; dando mayor homogeneidad composicional en matrices monofásicas, entre otros. En cuanto a la fabricación de materiales compuestos, la técnica sol-gel permite el procesamiento a través de líquidos de baja viscosidad, como los derivados de los alcóxidos (Chawla, 1998).

Presenta algunas desventajas, como una alta contracción y bajo rendimiento en comparación con las técnicas de suspensión. La red de fibra proporciona un área de superficie muy alta al gel de la matriz, trayendo como consecuencia, la contracción durante el paso de secado, y a su vez gran densidad de grietas en la matriz (Allcock, 2008).

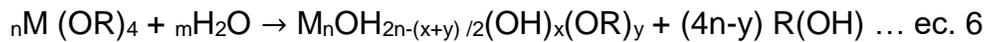
El método sol-gel puede llevarse a cabo por dos diferentes rutas, hidrólisis en agua para formar el sol como partícula coloidal, seguido de la formación del gel; y la ruta de los alcóxidos, que involucra la hidrólisis en alcohol, mediante la adición de una cantidad pequeña de agua, generando especies intermedias que dan paso a la condensación y polímeros inorgánicos (soles poliméricos) que posteriormente gelan (López, 2011) .

La ruta de los alcóxidos es la más utilizada, y se basa en los pasos siguientes:

1. la selección de precursores apropiados, que pueden ser alcóxidos, sales u óxidos.
2. Los alcóxidos se disuelven en el solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores.
3. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conducen a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman sistemas compuestos por un esqueleto sólido y una fase líquida continua, el gel.
4. El proceso final consiste en eliminar el solvente, por evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). En la mayoría de los

casos el material final se obtiene a partir del sinterizado del gel a temperaturas relativamente bajas, en el intervalo de 400- 1000 °C (López, 2011).

Los alcóxidos de metal  $M(OR)_n$  de los grupos III y V B, son los precursores de gran parte de los sistemas formadores de nuevos materiales, se pueden sintetizar fácilmente y se encuentran disponibles comercialmente de manera económica. En estas moléculas debido a la electronegatividad del oxígeno, el enlace M-O-R normalmente está fuertemente polarizado. Al llevar a cabo una reacción de hidrólisis y polimerización se conduce a la formación de la red del óxido. Donde los precursores generalmente consisten en partículas finas que son cristalitas amorfas o crudos. La ecuación química que representa la polimerización por dicho procedimiento es:



Donde:

$n$ : Número de iones de metal polarizados en una red de óxidos,

“ $x$ ” y “ $y$ ”: número de grupos terminales OR y OH en la red

M: Metal (Al, Zr, Ti, Si, P, etc.)

$m$ : valencia de M

R: Grupo alquilo

Los materiales obtenidos mediante sol-gel con un solo precursor pueden presentar las siguientes diferencias básicas (Ayala, 2011):

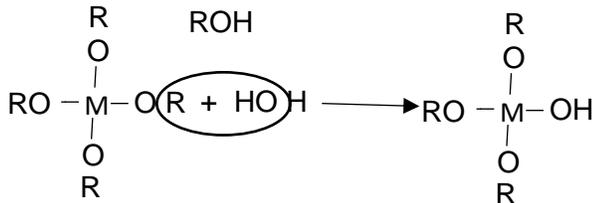
- 1) Tamaño molecular (extensión de las redes del óxido)
- 2) Topología de red (lineal, cíclica, etc.)
- 3) Naturaleza de grupos terminales (OR, OH)

El uso de doble alcóxidos como materia prima es forma de controlar la microestructura de los precursores, para obtener cerámicos con propiedades adecuadas por el método sol-gel (Terabe, 1994), donde el proceso de polimerización química de redes de óxidos es el siguiente:

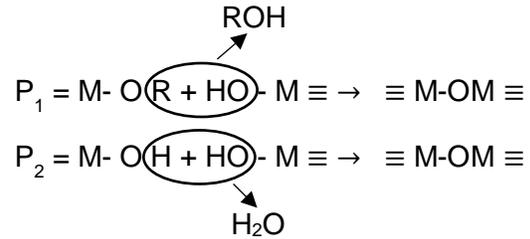
Precursor:  $M(OR)_m$

- M: Metal (Al, Zr, Ti, Si, P, etc.)
- m: Valencia de M
- R: Grupo alquilo

Hidrólisis



Polimerización



$P_1$  y  $P_2$  son oligómeros o polímeros

Producto final

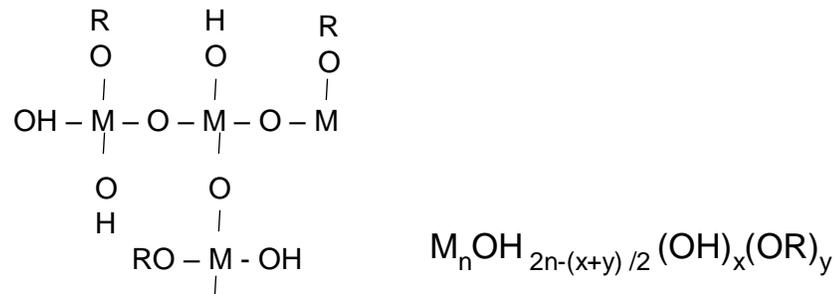


Figura 4. Formación de redes de óxidos por hidrólisis y polimerización por condensación de  $\text{H}_2\text{O}$  de alcóxidos de metal. Tomada de Ayala (2011).

En general el método sol-gel produce buenos resultados para la preparación de óxidos. Por ejemplo, en las propiedades la difracción de rayos X, se observa que el aumento de la temperatura de sinterización da como resultado la aparición de una orientación preferencial (Ayala, 2011).

La temperatura de sinterización juega un papel muy importante, ya que influye en la sedimentación de partículas y el área superficial, así como en la resistencia electrolítica. En cuanto al área superficial, el aumento de la temperatura de sinterización aumenta el área de la superficie; por lo tanto, también incrementa la cantidad de poros. Sin embargo, al suceder esto, la morfología de los poros también cambia en la dirección de disminución de su diámetro, por lo tanto, la difusión se ralentiza (Levine, 2013).

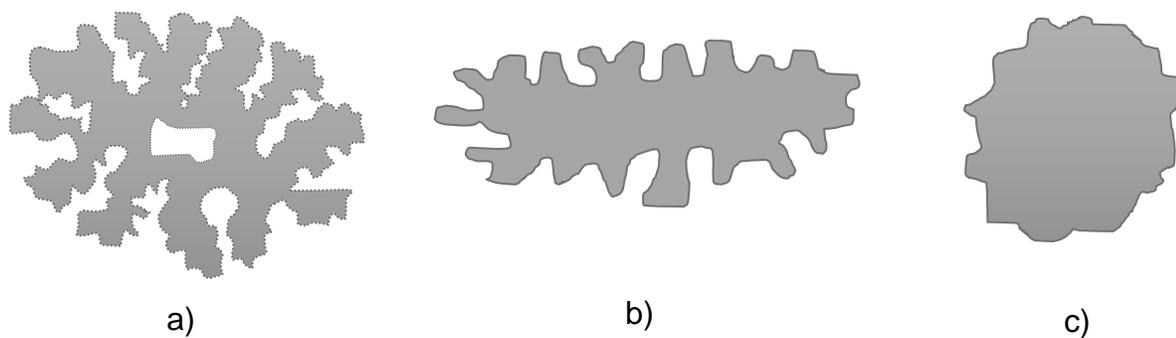


Figura 5. Diferentes porosidades de partículas: a) alta porosidad interna y externa. b) Porosidad normal de superficie. C) Baja porosidad de superficie. Tomada de Corriu (2009).

- Síntesis de  $\text{TiO}_2$  por método sol-gel

Para el caso del  $\text{TiO}_2$ , las variables más relevantes a cuidar para tener buenas propiedades son (Levine, 2013; Corriou, 2009; Lan, 2012):

a) Relación molar ácido/Ti.

En la obtención de soles, la precipitación se evita por la adición de  $\text{HCl}$  o  $\text{HNO}_3$ . El ácido evita que a las partículas de titanio hidratado se precipiten por la reacción con el agua; dicho de otro modo, actúa como un catalizador al evitar la formación de conglomerados. Al adicionar el ácido podemos formar iones positivos de titanio que repelen a otros iones también positivos con lo que es posible obtener soles de titanio (Levine, 2013; Corriou, 2009).

En el caso de catálisis ácida, la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación y la reacción ocurre por ataque electrofílico del grupo alcóxido. En este caso, los iones  $\text{H}^+$  que provienen del ácido se enlazan con el átomo de oxígeno del grupo alcóxido, que presenta dos pares de electrones desapareados. Bajo condiciones ácidas, se forman especies ligeramente entrecruzadas, de forma que el sol está formado por polímeros con estructuras de cadenas cortas y aislados (Gómez, 2012).

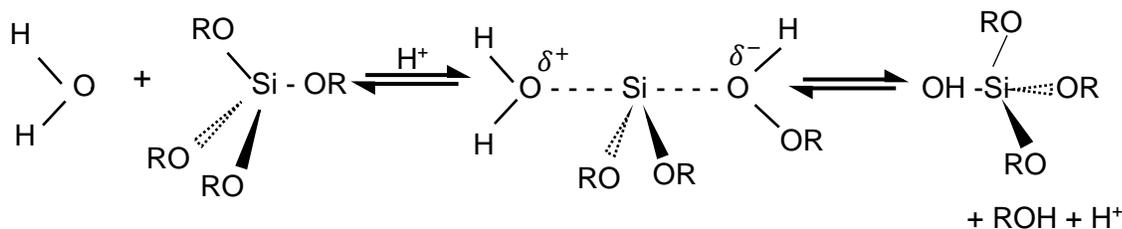


Figura 6. Mecanismo de reacción mediante ataque electrofílico. Tomada de Corriu (2009).

b) Relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ .

La cantidad de agua agregada es importante para controlar la formación de soles o geles con terminales OR u OH. El control de la velocidad de hidrólisis está influenciado por la disponibilidad de agua. Soles con poca agua darán geles con mayor porción de terminales OR, mientras que con la adición de suficiente agua es posible obtener geles con terminales OH (Levine, 2013; Corriou, 2009).

c) Relación molar alcohol/Ti.

El alcohol es un diluyente del precursor de titanio, por lo que evita que la reacción se lleve a cabo de forma abrupta (Levine, 2013; Corriou, 2009).

d) Tipo de alcohol usado como solvente.

La velocidad de hidrólisis se ve afectada por el tipo de solvente usado en la preparación de soles y geles de titanio. Además, tiene influencia en el grado de polimerización y mineralización del precursor y la dispersividad de los polvos de  $\text{TiO}_2$  (Levine, 2013; Corriou, 2009).

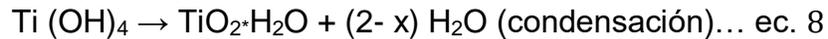
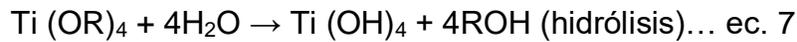
e) Relación molar de un segundo precursor metálico/Ti (dopante/Ti).

La síntesis sol-gel ofrece la facilidad de poder incorporar varios componentes metálicos en una sola etapa, ya sea como alcóxidos de metal o como sales metálicas. Para el caso de  $\text{TiO}_2$ , sus propiedades en el gel se ven afectadas por las relaciones molares  $\text{H}^+/\text{Ti}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  y alcohol/Ti, sin embargo, el segundo componente metálico también influye en la configuración del titanio en el sol y gel, ya que la hidrólisis y condensación del titanio se ven modificadas por la introducción de otros metales (Levine, 2013; Corriou, 2009).

f) Secado de geles.

Recordando que un gel es una matriz sólida que encapsula a un solvente líquido y necesita ser secado para removerlo. El tiempo entre la formación del gel y el secado se conoce como envejecimiento. El gel no es estático durante el envejecimiento, y continúan los procesos de hidrólisis, condensación, además de la expulsión del solvente, por lo que las condiciones de secado afectan al material. Cuando es realizado a presión atmosférica, se genera un xerogel, el cual va a tener áreas superficiales y volumen de poro bajos. Sin embargo, si el secado por expulsión del líquido es lento, puede afectar menos la estructura del material (Ayala, 2011).

La preparación de los coloides de  $\text{TiO}_2$  en el rango nanométrico puede ser exitosa a través de la hidrólisis y la condensación de alcóxidos de titanio en medios acuosos. En la presencia de agua, los alcóxidos se hidrolizan y posteriormente se polimerizan para formar una red de óxido tridimensional. Estas reacciones pueden ser esquemáticamente representado de la siguiente manera:



Donde:

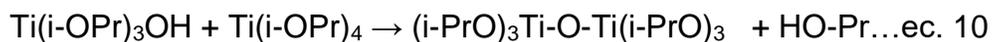
R: etilo, i-propilo, n-butilo, etc.

Las moléculas de agua formadas según la ecuación 8 siempre soportan una carga parcial positiva. Por lo tanto, la oxidación y oleación puede proceder simultáneamente durante la nucleación y crecimiento que conduce al óxido hidratado ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); en donde el número n de moléculas de agua depende de las condiciones experimentales. De igual forma de acuerdo con estas la precipitación de  $\text{TiO}_2$  conduce a fases de rutilo o anatasa (Ayala, 2011).

El polvo nanocristalino de  $\text{TiO}_2$  puede ser preparado mediante hidrólisis de la solución alcohólica de isopropóxido de titanio y una posterior peptización de la suspensión resultante hasta 60-70 °C durante 18-20 h. Donde el polvo obtenido consiste en cristalinos de anatasa, cuyo tamaño de partícula a pH = 2 es muy fino incluso a temperatura menor que 100 °C (Ayala, 2011).

Se sabe que cuando el polvo se trata térmicamente 400 °C, el diámetro de las nanopartículas es de aproximadamente 28 nm y todavía consiste en la fase anatasa pura. Donde al incrementar la temperatura de calcinación a su vez el tamaño de partícula aumenta. Por otra parte, la formación de rutilo se apreció a temperaturas de calcinación por debajo de 600 °C y crece ligeramente cuando se calienta hasta 800 °C, apreciando una morfología casi esférica debido a las condiciones ácidas que evitan la aglomeración (Mahshid, 2006).

Las reacciones involucradas en la hidrólisis de alcóxidos usando el isopropóxido (i-Opr) se muestran a continuación:



Las reacciones 10 y 11 son de condensación y, dependiendo de la cantidad de agua, pueden continuarse dando polímeros cuando hay un defecto estequiométrico de agua o partículas al tener exceso de agua (Quiroz, 2014).

Generalmente, las soluciones catalizadas con ácido con bajo contenido de agua (condiciones que producen polímeros lineales) ofrecen el mejor tipo de solución para producir fibras. Los geles de silicato preparados en condiciones más básicas o contenidos de agua más altos típicamente producen racimos más altamente ramificados, y la gelificación ocurre uniendo los racimos entre sí (Lan, 2012).

A su vez, las velocidades de hidrólisis y condensación dependen de la electronegatividad del átomo metálico. Aquellos metales con mayor electronegatividad se hidrolizan más lento que aquellos con baja electronegatividad. Por lo tanto, los tiempos de gelificación de los alcóxidos de titanio son de segundos o minutos (Rodríguez, 2007).

### III. Propiedades y dopaje de $\text{TiO}_2$

#### a) Usos y propiedades del $\text{TiO}_2$

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un material sólido blanco constituido por iones  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ , clasificado como semiconductor de bajo costo, ampliamente disponible, no tóxico y biocompatible (Srivastava, 2014). Su superficie es polar, por tanto, hidrofílica; esto es ventajoso ya que puede quimisorber y disociar agua, y producirse la hidroxilación superficial. Además, es capaz de adsorber numerosos compuestos para su eliminación, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica (Barrios, 2016; Cano, 2018, Rodríguez, 2007).

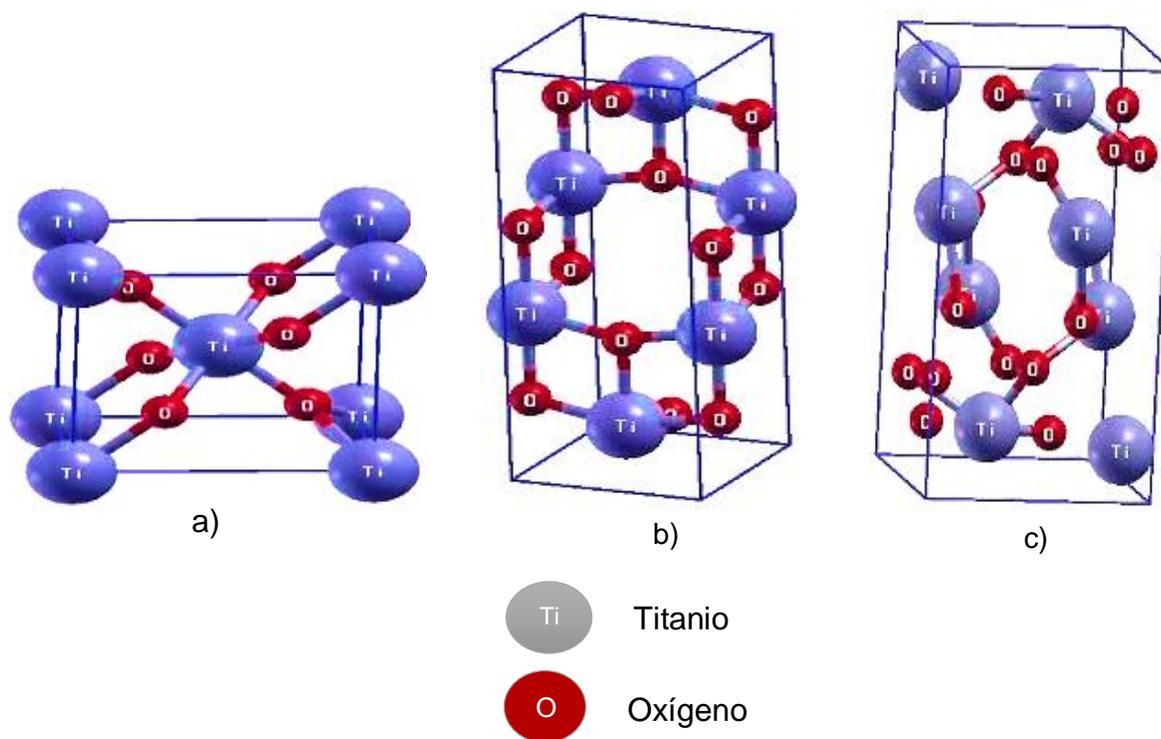
El  $\text{TiO}_2$  es fotoactivo con luz ultravioleta, siendo capaz de generar entidades activas como radicales libres, que son las encargadas de interactuar con compuestos de interés para su eliminación, a través del proceso de traslado de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción, y la interacción con oxígeno y/o agua (Barrios, 2016). Cuando está dopado su estequiometría es  $\text{TiO}_{2-x}$  y, se considera un semiconductor tipo n (Cano, 2018); esto quiere decir que posee un exceso de portadores de carga negativa, debido a la presencia de impurezas donadoras de electrones. El agua, a la que es muy afín, le proporciona electrones que pasan a formar parte de un nivel energético cercano a su banda de conducción (Rodríguez, 2007).

A presión normal, el óxido de titanio tiene 3 fases cristalinas diferentes: anatasa (estructura tetragonal centrada en el cuerpo), rutilo (estructura tetragonal simple) y broquita (estructura ortorrómbica), siendo las dos primeras las más comunes, y la anatasa la más efectiva en el tratamiento de aguas residuales por fotocatalisis heterogénea. La distancia energética entre bandas es de aproximadamente 3.2 eV (banda de absorción a 388 nm) para la anatasa y de 3.0 eV (banda de absorción 413 nm) para el rutilo (Srivastava, 2014).

La estructura tetragonal de la anatasa y el rutilo forman cadenas de octaedros, donde el ion  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por un octaedro de seis iones de  $\text{O}^{2-}$ . El octaedro del rutilo no es regular mostrando una ligera distorsión de los octaedros dentro de la celda unitaria, mientras que el octaedro en la fase anatasa es significativamente más distorsionado, como se muestra en la Figura 7. Estas distorsiones cambian las distancias interatómicas de los iones y cationes dentro de los octaedros, donde las distancias Ti-Ti en la fase anatasa son de 0.379 nm y 0.304 nm, y en la fase rutilo son de 0.357 nm y 0.296 nm; mientras que las distancias Ti-O son menores en la fase anatasa (0.1934 y 0.1980 nm) que en la fase rutilo (0.1949 y 0.1980 nm) (Cadena, 2017).

De igual forma, el número de bordes compartidos de estos octaedros distingue las diferentes fases cristalinas. En la anatasa, cada unidad de  $(\text{TiO}_6)^{2-}$  está conectada a ocho octaedros, cuatro de ellos conectados por los vértices y otros cuatro por las aristas, en la broquita hay tres bordes compartidos y dos en el rutilo, lo que causa una densidad de masa diferente para cada fase (Pauling, 1929). De esta forma, la anatasa posee distancias Ti-Ti más largas que el rutilo, mientras que las distancias Ti-O son más cortas. Esto origina una densidad que la fase anatasa sea ligeramente menos densa que la fase rutilo (Cadena, 2017).

La formación de la anatasa se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas que el rutilo, lo que explica su mayor densidad de sitios activos para, adsorción de sustancias y la catálisis. Además, esta estructura presenta una mayor movilidad en el transporte de cargas a comparación del rutilo (Pacheco, 2014).



*Figura 7. Celdas unitarias de  $\text{TiO}_2$ : a) rutilo, b) anatasa y c) broquita (Pacheco,2014).*

Para justificar la eficiencia fotocatalítica de la anatasa se han postulado las siguientes explicaciones (López, 2011):

1. La mayor estabilidad de los grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) adsorbidos por el rutilo, dificultan la formación de radicales hidroxilos ( $\text{OH}\cdot$ );
2. La mayor separación de cargas de la anatasa, debido a la capacidad de adsorción del oxígeno y su tendencia a reducirse de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  por los electrones fotogenerados, ya

que la anatasa posee un potencial redox de la banda de valencia más negativo (López, 2011).

El TiO<sub>2</sub> como anatasa o rutilo posee, propiedades electroquímicas, dieléctricas, electro conductoras y ópticas útiles para diversas aplicaciones. Las más habituales son como pigmentos blancos (pinturas, plásticos, papel, fibras, comida, compuestos farmacéuticos). Por su capacidad de desviar la luz y su elevado índice de refracción y biocompatibilidad, se usa también en productos de cuidado personal, por ejemplo, en protectores solares. Así mismo, puede ocuparse para la purificación de aguas residuales, desinfección de áreas (hospitales) basada en sus propiedades bactericidas (Vicent, 2017).

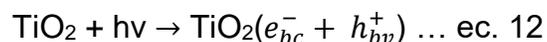
El TiO<sub>2</sub> se usa extensivamente en películas delgadas con interferencia óptica, que se basan en los efectos de interface entre la luz reflejada entre las películas que van soportadas sobre vidrio y presentan varias aplicaciones como recubrimientos antireflectivos, espejos dieléctricos para láseres, espejos metálicos y filtros (López, 2011).

El dióxido de titanio P-25 es el estándar en aplicaciones medioambientales para fotocatalisis, tiene un área superficial específica de 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y un diámetro medio de partícula de 21 nm. El 90% del material se encuentra formando agregados complejos de aproximadamente 0.1 μm de diámetro. Los potenciales de banda de valencia y de conducción del P-25 se han calculado en +2.9 y -0.3 V, respectivamente, a pH=0 (Clemente, 2008).

Cabe mencionar que la utilización de partículas de TiO<sub>2</sub> ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de TiO<sub>2</sub> de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo este uno de los principales retos del TiO<sub>2</sub> a la hora de aplicar esta tecnología, debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración (que encarecerán el tratamiento). La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación (Garcés, 2004) .

- Mecanismo de actuación del fotocatalizador de TiO<sub>2</sub>

Las energías VB y CB del TiO<sub>2</sub> se estiman en +3.1 y -0.1 voltios, respectivamente, lo que significa que su energía de banda prohibida es de 3.2 eV y por lo tanto se absorbe en la luz UV cercana (λ <387 nm) generando pares electrón/hueco (Herrmann, 2005):



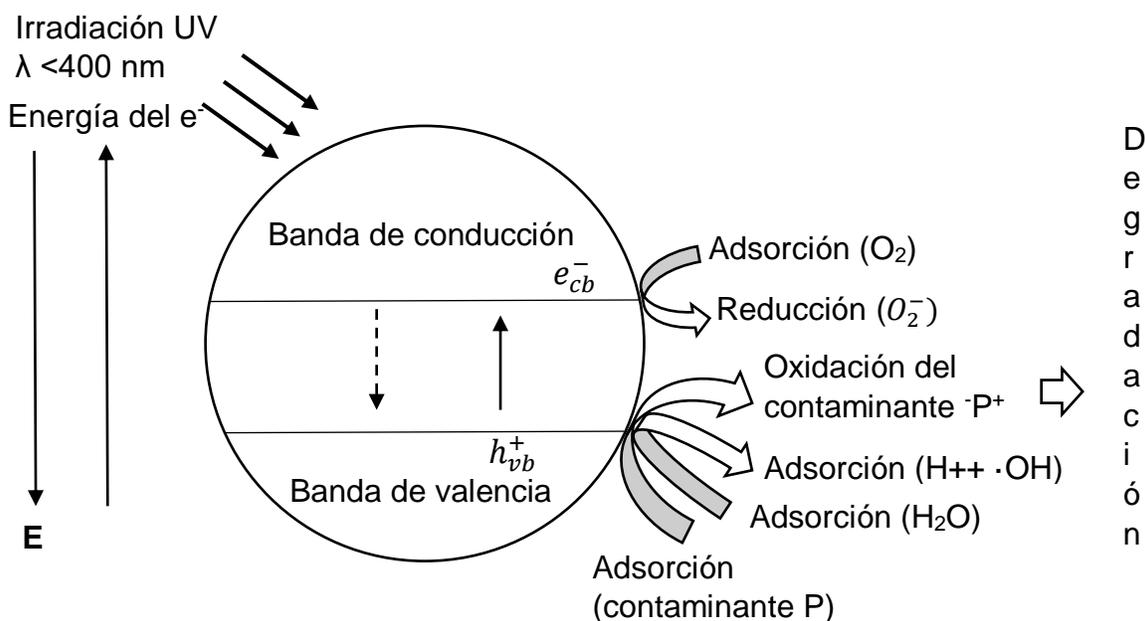
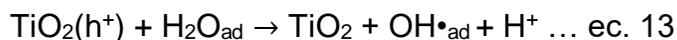


Figura 8. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio.  
Tomada de Herrmann (2005).

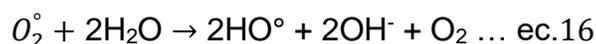
En presencia de especies redox absorbidas en la partícula del semiconductor y bajo irradiación, se producen, simultáneamente, reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción, como se representa en la Figura 8. Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua o con iones  $\text{OH}^-$ , generando radicales  $\text{OH}^\bullet$  (Clemente, 2008; Garcés, 2004):

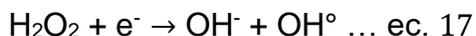


En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo normalmente en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (Clemente, 2008; Garcés, 2004):



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno si está presente, generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones (Clemente, 2008; Garcés, 2004):





Las ventajas que se encuentran con la fotocatalisis heterogénea que hace uso del  $\text{TiO}_2$  son:

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas los subproductos que se obtienen son agua,  $\text{CO}_2$  y simples ácidos inorgánicos (Acosta, 2009).
- Es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica incluidas mezclas complejas. En este sentido es capaz de descomponer incluso sustancias difíciles o peligrosamente tratables por otros métodos como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, etc. (Acosta, 2009).
- La reacción también funciona en el caso de metales pesados, siendo posible reducir metales como el cromo, mercurio, etc., a un estado en el cual su toxicidad se ve sustancialmente reducida (Acosta, 2009).
- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en el que se encuentran disueltas. El aporte de energía necesario es muy pequeño pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80 °C sin que su variación apenas le afecte.

## Dopaje de $\text{TiO}_2$

Los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  han atraído la atención, por su prometedora aplicación en fotooxidación de diversos contaminantes ambientales. Sin embargo, al ser activo a longitudes  $\leq 387$  nm responde al rango de luz solar ultravioleta (UV) que representa solo el 5% total del espectro solar (Figura 9), por lo cual es difícil para el material absorber y utilizar la energía solar. Dicha problemática se puede solucionar con el dopaje, al conseguir crear niveles de energía intermedios que ayudan a promover electrones al absorber fotones de menor energía, logrando que el fotocatalizador sea activo a radiaciones de 400 a 600 nm, correspondientes a la región visible del espectro electromagnético, sin perder su actividad en el UV (Romero, 2013).

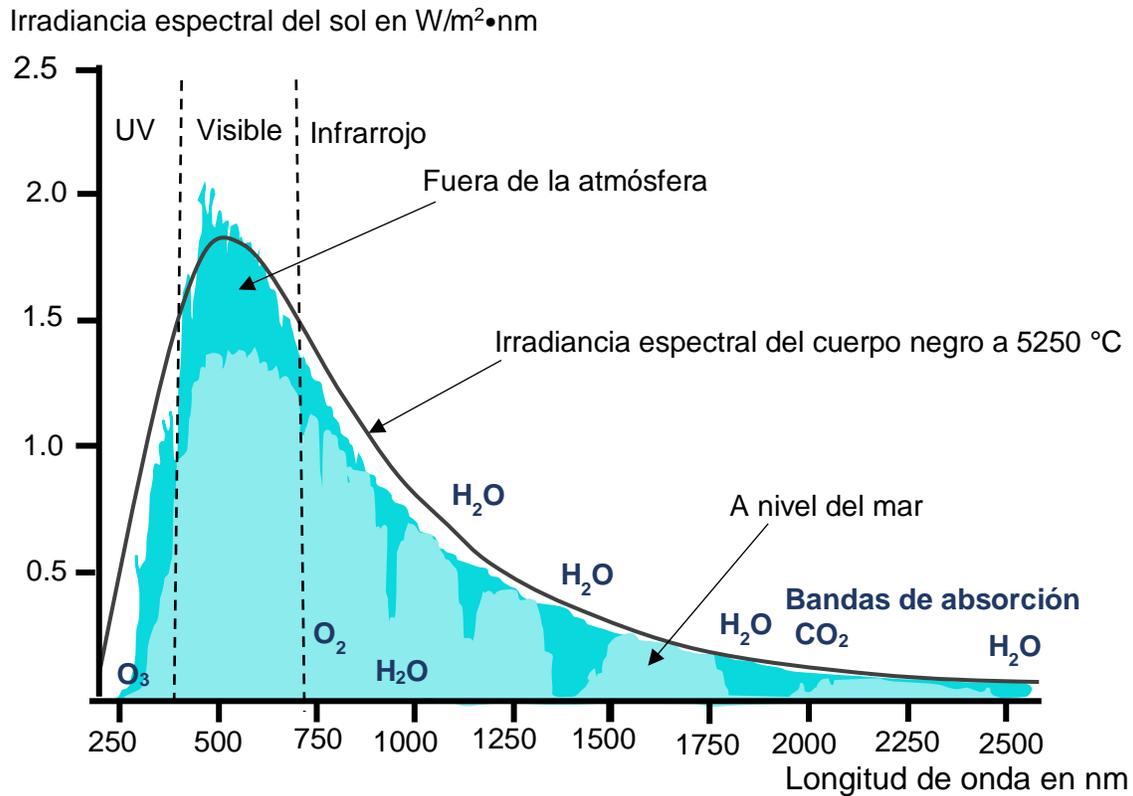


Figura 9. Irradiancia espectral del Sol. Tomada de Salgado (2017).

Las impurezas aportan una vacante, por lo que se les denomina aceptoras (de electrones), y pueden remplazar el oxígeno en la estructura del cristal. Debido a que el Ti es un metal de transición, sus aleaciones reaccionan con varios elementos intersticiales entre los que se encuentran el carbono, el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno (Quíroz, 2014). Estas reacciones pueden inducir modificaciones a nivel estructural y/o electrónico en el semiconductor. Además, la presencia de un catión (dopante) en el seno de la red puede favorecer la actividad catalítica mediante la disminución en la velocidad de la recombinación de carga y, al mismo tiempo, potencia los procesos de reducción en la superficie metálica (Delgado, 2008). Al actuar como intermediario en la transferencia de carga a los reactivos o bien como centro de recombinación.

El dopaje de un material se da con la adición de elementos a la estructura del semiconductor, lo que altera sus propiedades electrónicas al cambiar la concentración de huecos o electrones. Cuando el dopante crea una mayor concentración de electrones que de huecos se dice que el semiconductor es tipo-n, por el contrario, si hay más huecos que electrones, es tipo p (Quíroz, 2014).

El dopaje del  $TiO_2$  puede ser de tipo catiónico y aniónico:

El catiónico sucede cuando un metal (M) entra en la red de la anatasa para sustituir el Ti formando  $M_xTi_{1-x}O_2$ . La presencia del metal permite la creación de bandas intermedias dentro

del band gap del semiconductor, aunque pueden actuar también como centros de recombinación; dependiendo de su concentración, su configuración electrónica y su distribución en el material. Entre los metales estudiados se encuentran el Fe, Mo, Ru, Os, Re, V y Rh, que dieron lugar a un aumento de la actividad fotocatalítica mientras elementos como Co, Cr y Al resultaron nefastos para su actividad (Sauthier, 2012). Se encontró que hay una mejor fotoactividad cuando las cargas fotogeneradas tienen un tiempo de vida mayor, al disminuir este, de igual forma, decrece la fotoactividad (Jagadale, 2008; Baicue, 2015; Hiroshi, 2015).

El aniónico sucede cuando un anión (A) entra en la red en sustitución de un oxígeno y forma  $TiO_{2-x}A_x$ . Los aniones no metálicos han mostrado la habilidad de mejorar la morfología y el desempeño fotocatalítico (Rincón, 2017). Esto se explica debido a que los niveles electrónicos p del N se solapan con los niveles electrónicos 2p del O, lo que origina un estrechamiento de la banda prohibida del  $TiO_2$ . Los dopados por sustitución aniónica más efectivos son los de N y S; sin embargo, en el caso del S se requiere mucha más energía para sustituir un átomo de O por uno de S (4.1 eV), que en el caso del N (1.6 eV). En cambio, el C, P o F, poseen una banda estrecha y la banda del  $TiO_2$  no se desplaza significativamente (Avilés, 2016).

- Dopaje con elementos de tierras raras

Se pueden usar también elementos de la serie de los lantánidos como dopantes. En los diversos estudios que se han realizado al respecto, se distingue la presencia de los orbitales f en estos elementos, lo que les permite formar complejos estables con varias bases de Lewis, tales como grupos amino, aldehídos, alcoholes, entre otros (Avilés, 2016).

Por otro lado, se mencionan las propiedades luminiscentes de algunos de estos elementos, lo cual, al encontrarse en conjunto con titania, permite mayor absorción de la luz en longitudes de onda sobre los 400 nm, mejorando de esta forma, la capacidad fotocatalítica del compuesto formado (Avilés, 2016).

#### b) Dopaje de $TiO_2$ con H

La introducción de H produce vacantes de oxígeno (sitios de  $Ti^{3+}$ ) en la superficie del  $TiO_2$ , así como grupos hidróxilo; los estados de defectos resultantes elevan el nivel de Fermi y originan el estrechamiento de banda prohibida que ayuda a mejorar la velocidad de remoción de contaminantes, al haber un aumento en los sitios activos. A su vez, resulta en un espectro de absorción óptica extendido desde el rango ultravioleta a la región del visible del espectro solar, así como a la formación de un mayor número de especies reactivas de oxígeno. Las vacantes de oxígeno, generadas proporcionan una ruta de transferencia de carga adicional, aumentando la conductividad eléctrica para facilitar el transporte de carga, además evitan la recombinación de carga (Shuhua, 2019; Zhu, 2016; Zhang, 2016; Ha-Rim, 2018; Lin, 2019; Wang, 2018; Chang, 2018; Nam, 2019).

Chang, et. al. (2018) reportan que el dopado con H, introduce estados adicionales, que pueden reducir el intervalo de banda de  $\text{TiO}_2$ , promoviendo la separación de carga, dando lugar a que los electrones excitados queden atrapados en los estados introducidos y, por lo tanto, reducen la recombinación de los pares de electrones. Wang encontró que la brecha de banda entre la valencia  $E_v$  y la banda de conducción del  $\text{H-TiO}_2$  es 0.725 eV más baja que la del  $\text{TiO}_2$ . Esto sugiere que el  $\text{H-TiO}_2$  beneficia la transición de electrones exhibiendo una absorción más fuerte en la región de luz visible (Wang, 2018; Nam, 2019).

Ha-Rim, et. al. (2018), demostraron que los fotocatalizadores de  $\text{H-TiO}_2$  llegan a alcanzar eficiencias de degradación hasta aproximadamente 5 veces mayor que la anatasa comercial  $\text{TiO}_2$  para la eliminación del negro reactivo 5 (RB 5), rodamina B (Rho B) y fenol (Ph) bajo irradiación de luz solar. De igual forma Wang, et. al. (2018), informaron que la hidrogenación del  $\text{TiO}_2$  introduce  $\text{Ti}^{3+}$  u otros estados de reducción que mejoran la absorción en la región de luz visible, ayudando a que el catalizador presente una excelente actividad fotocatalítica impulsada por el sol en la foto-descomposición de tintes orgánicos (Wang, 2018; Nam, 2019).

El dopado con H ocurre de manera intersticial o sustitucional. En el primer caso existen dos posibles sitios no equivalentes: de forma perpendicular y de forma paralela (Pan, 2011).

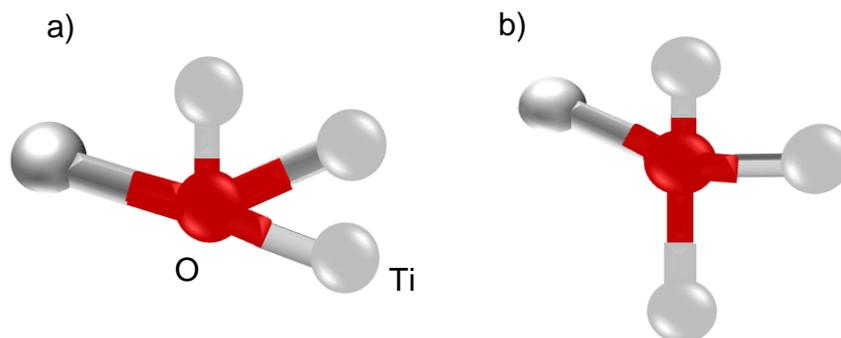


Figura 10. Orientación del átomo de H respecto al plano Ti-O-Ti. a) perpendicular y b) paralelo. Recuperado de (Pan, 2011).

El H se une con el oxígeno con una longitud de enlace de 0.99 Å. La estructura del  $\text{TiO}_2$  se ve distorsionada de manera local por el hidrógeno cuando se introduce a la red, resultando en una elongación de los enlaces Ti-O. Este material posee un ancho de banda prohibida de 2.96 eV (Pan, 2011).

El hidrógeno intersticial ( $\text{H}_i$ ) conduce a  $\text{TiO}_2$  de tipo n, donde el nivel de Fermi se encuentra en la banda de conducción, señalando que el hidrógeno es una de las razones importantes para que el  $\text{TiO}_2$  sea un conductor de tipo n. La densidad total de estados (TDOS) de  $\text{TiO}_2$  con H intersticial es muy similar a la de aquellos sin hidrógeno, y la incorporación de hidrógeno solo eleva el nivel de Fermi en la banda de conducción al introducir electrones en los sistemas (Pan, 2011).

Cuando el hidrógeno se encuentra de manera sustitucional (Hs), también conduce a semiconductores de tipo n. El electrón extra aportado por Hs está completamente deslocalizado, estos electrones extra del Hs tienen una pequeña contribución a los estados superiores de valencia debido a la hibridación sd entre los electrones hidrógeno y Ti. El Hs introduce estados adicionales debajo del fondo de la banda de conducción que se atribuyen a los electrones Ti-3d debido a la hibridación sd, produciendo un estrechamiento de banda prohibida haciendo posible la absorción de luz visible por parte del fotocatalizador (Pan, 2011).

De acuerdo con Hui Pan, et al. (2013) los estados de borde de banda (VBT y CBB) no se ven afectados por la incorporación de hidrógeno, indicando que la movilidad del portador no se reduce. Además, encontraron que el hidrógeno intersticial conduce al estrechamiento de los band gaps de todos los polimorfos de TiO<sub>2</sub>, mientras que el hidrógeno sustitucional solo resulta en el estrechamiento de banda en la broquita y el rutilo (Pan, 2011). De igual forma Junhui, et al. (2011) encontraron que durante el dopaje del TiO<sub>2</sub> con el H, este se ubica en el sitio intersticial de la red y se une con el oxígeno, mejorando las propiedades del material, y donde los niveles de energía del Hi se ubican en la banda de valencia.

### c) Dopaje de TiO<sub>2</sub> con N

De igual manera se ha demostrado que al introducir aniones a la celda, se puede bajar la banda prohibida y modificar la respuesta óptica del material por la aparición de una banda media prohibida por encima de la banda de valencia; en el caso del N se ha reportado que además de introducir una banda aislada por encima del límite de la banda de valencia del TiO<sub>2</sub>, hay un nuevo conjunto de estados por debajo del límite de conducción incrementando así su actividad fotocatalítica en el rango de la luz visible alrededor de los 400 nm. Esto por la transición de los e<sup>-</sup> de la banda de valencia a los nuevos niveles de defectos introducidos por el dopaje con nitrógeno que existe cerca del mínimo de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> (Rincón, 2017; Di Valentin, 2004; Moro, 2012; Enríquez, 2008; Jagadale, 2008; Nakamura, 2008; Gordillo, 2006; Ihara, 2003; Sauhier, 2012).

Como se sabe, el tamaño de los dopantes es importante, puesto que de este va a depender su introducción en la red. El radio iónico del N es de 1.71 Å, mientras que el del O es de 1.41 Å, al ser más grande el N se promueve la electroneutralidad y forma una vacancia de oxígeno, haciendo su introducción en la celda sea muy factible. Por lo tanto, las impurezas aniónicas como N, F, C y S están siendo examinadas como mejores candidatas debido a su posición más cercana al oxígeno en la tabla periódica y a que los estados de impureza relacionados a estos elementos están cerca del máximo de la banda de valencia, lo que favorece la actividad en el visible del catalizador. El dopaje con nitrógeno parece ser más atractivo entre todos estos elementos aniónicos debido a su tamaño atómico comparable con oxígeno, pequeña energía de ionización, formación de centro metaestable y estabilidad (Moro, 2012; Rincón, 2017; Nakamura, 2008; Gordillo, 2006; Diwald, 2003).

Adicionalmente el tamaño de grano en las películas tiene una fuerte influencia sobre esta eficiencia pues cuando disminuye el tamaño de grano se aumenta la razón área superficial/volumen, incrementándose el contacto con la sustancia a degradar. Se ha demostrado que la introducción de Nitrógeno disminuye el tamaño medio de partícula (Jagadale,2008).

El N actúa como un centro de recombinación de espacio de electrones; a medida que aumenta la concentración de dopante, hay un aumento en el número de átomos de nitrógeno en la red de  $\text{TiO}_2$  que causa un aumento en las vacantes de oxígeno y  $\text{Ti}^{3+}$ , resultando en un aumento en la actividad fotocatalítica. Sin embargo, existe la posibilidad de que esa media banda prohibida disminuya el poder de óxido reducción de la titania después de una cierta concentración de agente dopante, relacionado con la tasa de recombinación de los portadores de carga, incrementando la presencia de pares e-/h+, que no permite que estas especies activas alcancen la superficie del catalizador, donde se producen reacciones con las moléculas adsorbidas. Además, el dopaje puede inducir la inestabilidad del  $\text{TiO}_2$ , debido a la introducción de la distorsión de la red y el debilitamiento del enlace (Enríquez, 2008; Rincón, 2017; Nakamura, 2008; Ihara, 2003).

El poder de oxidación reducido se explica porque las especies de nitrógeno dopadas dan lugar a un nivel medio ocupado (N-2p) ligeramente por encima de la parte superior de la banda de valencia (O-2p) y la iluminación de luz visible produce "agujeros" en el nivel medio, mientras que la iluminación UV produce agujeros en la banda de valencia (O-2p), y las diferencias en la mejora de entre la iluminación UV y visible se pueden atribuir a diferencias en la reactividad de estos agujeros (Nakamura, 2004).

Por otra parte, se ha encontrado que el mejoramiento de la actividad fotocatalítica en el rango visible luego de la adición de dopantes no metálicos, se debe a la formación de centros de color dentro del band gap, lo cual permite la absorción dentro de un rango mayor de longitudes de onda. El  $\text{Ti}^{3+}$  presente actúa como un centro de color que absorbe la luz visible. Lo cual sugiere que la respuesta visible del sistema  $\text{TiO}_2$  dopado con N surge de estados ocupados del N 2p ubicados por encima de la banda de valencia en aproximadamente 0.7 eV. También se sugiere el dopaje con N del  $\text{TiO}_2$  crea estados localizados debajo del borde de la banda de conducción. Además, también existen centros de color asociados con las vacantes de oxígeno creadas por el desequilibrio de carga debido al dopaje de nitrógeno, originando el desplazamiento de respuesta a una longitud de onda mayor (Jagadale, 2008; Nakamura, 2008; Hiroshi, 2003; Avilés, 2016).

El  $\text{TiO}_2$  real no es estequiométrico y tiene defectos de oxígeno que generan electrones, conduciendo a un semiconductor tipo n. La cantidad de electrones originada a partir de vacantes de oxígeno se considera mayor que la de las vacantes de electrones, originada por la sustitución de nitrógeno en los sitios del O. Sin embargo, al aumentar el nitrógeno dopante aumentan las concentraciones de portadores. Cuando se incorpora nitrógeno la vacancia de un oxígeno se produce simultáneamente, como se muestra en la Figura 11 (Hashimoto, 2005).

Se sabe que el nivel de impureza (donante) de Ti 3d, derivado de las vacantes de oxígeno, es sensible a la luz no visible; de hecho, los polvos de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) reducidos con hidrógeno, que tienen un color gris, no muestran una sensibilidad a la luz visible. El nivel de N 2p existe mucho más profundo que el nivel de donante de Ti 3d, desde lo cual podemos considerar que el nivel de N 2p tiene un poder de oxidación mucho mayor que el nivel de Ti 3d. Por lo tanto, se considera que el origen de la sensibilidad a la luz visible del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno es la banda estrecha N 2p (Hashimoto, 2005).

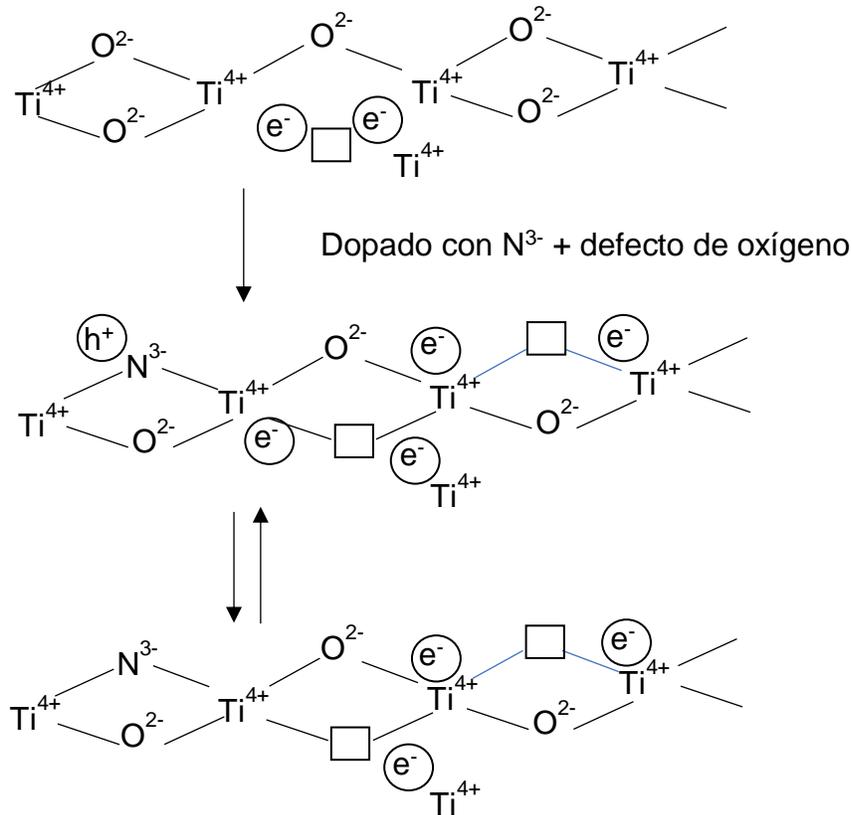


Figura 11. Esquema dopaje de N mediante vacancias de O. Tomada de Hashimoto (2005).

En el Anexo 1 se muestra una recopilación de algunos trabajos que han reportado una mejora en la respuesta del  $\text{TiO}_2$  a una mayor longitud de onda, con base en la cual se establecieron las condiciones para efectuar el presente proyecto.

#### IV. Contaminantes de preocupación emergente en el agua

Los contaminantes de preocupación emergente (CPE) se definen como aquellos que previamente eran desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no era considerada significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que solían pasar inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud.

Sin embargo, se cuenta con poca información acerca de su posible impacto en estos, debido en parte a la limitada o nula existencia de técnicas analíticas para su detección, y sobre todo a la previa falta de atención (Gil, 2012). Actualmente son investigados por los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, como son la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de la Protección del Medio Ambiente (EPA), y la SEMARNAT y la COFEPRIS en México (SEMARNAT, 2016).

Los CPE poseen la característica de no necesitar ser muy persistentes en el medio ambiente para causar un efecto negativo, ya que su alto grado de transformación/eliminación es compensado por su constante ingreso en el medio ambiente, debido a su utilización masiva (Estrada, 2008). Se ha encontrado que entran en el ambiente a través de algunas fuentes y vías, tales como aguas residuales de tipo doméstico, industrial, hospitalario, plantas de tratamiento de aguas, agricultura, ganadería y tanques sépticos, que contienen un gran número de componentes orgánicos específicos y CPE. Los criterios de calidad ambiental aún no se han especificado para muchos de los CPE y las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales no están diseñadas para eliminarlos; motivo de preocupación científica y para las entidades ambientales reguladoras. Algo muy importante es que han sido detectadas en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable (Gil, 2012).

Los CPE comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes, aditivos industriales, surfactantes, retardantes de fuego, esteroides, hormonas y derivados de los procesos de desinfección. Tal es el caso de los aditivos alimentarios. Algunos pueden ser agentes oxidantes o disruptores endocrinos. Los aditivos alimentarios que se han detectado en las aguas subterráneas son el Acesulfamo-K, sacarina y sucralosa, así como otros agentes de conservación tales como parabenos. Este grupo de compuestos no han sido ampliamente estudiados en las aguas subterráneas, pero se considera que son de cuidado y deben tenerse en cuenta en estudios futuros. Algunos ftalatos (n-butilftalato, benzilbutilftalato) suelen usarse en la industria de envasado de alimentos, tratamientos de suelos, como antioxidantes alimentarios y como aditivos en plásticos para proporcionarles elasticidad, en productos tales como bolsas de transfusión de sangre, tetinas y mordedores infantiles (Gil, 2012).

## Tratamientos de eliminación de contaminantes de preocupación emergente

- Oxidación. La oxidación es un mecanismo de remoción prometedora especialmente cuando se emplea cloro u ozono. Sin embargo, se requiere hacer una selección cuidadosa, ya que la reacción de estos químicos produce bioproductos cuyos efectos se desconocen (Gil, 2012).
- Tratamientos biológicos. Johnson y Sumpter mostraron que tratamientos biológicos pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos acuosos en biomasa que luego se puede separar de la fase acuosa por sedimentación. Aun así, no todos los compuestos, tales como esteroides o estrógenos, son completamente degradados o convertidos a biomasa (Gil, 2012).
- Tratamientos avanzados. Entre estos procesos se incluyen la cavitación (generada tanto por medios de irradiación ultrasónica como por medio de constricciones del fluido empleando válvulas, orificios o venturis, entre otros), la oxidación fotocatalítica (usando radiación UV o luz solar en la presencia de catalizadores semiconductores) y la oxidación química de Fenton (usando reacciones entre iones Fe y peróxido de hidrógeno, y de Foto-Fenton (Gil, 2012).

## V. Acesulfamo-K

El Mercado de los edulcorantes en México está modificando el consumo de azúcar, al ser una competencia fuerte para esta; donde se ve desplazada por los jarabes de maíz y edulcorantes (García, 2011). Debido a que, en México más del 70% de la población adulta padece diabetes, sobrepeso u obesidad, a causa del alto consumo de alimentos procesados y comida rápida con altas cantidades de grasas, azúcares y sal a bajo costo; el consumo de edulcorantes se hace más presente en nuestra sociedad, como una opción para controlar la ingesta calórica. Los ENN, también llamados edulcorantes no calóricos, son sustancias que no aportan energía y proporcionan un sabor dulce; sirviendo como reemplazo total o parcialmente el azúcar añadido a los alimentos (Romo, 2017).

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-015-SSA2-1994 para la prevención, tratamiento y control de la diabetes, en la sección de definiciones, señala “Los edulcorantes nutritivos aportan energía a la dieta e influyen sobre los niveles de insulina y glucosa. Los edulcorantes no nutritivos son endulzantes potentes, su aporte energético es mínimo y no afectan los niveles de insulina o glucosa sérica, por ejemplo: sacarina, aspartame, acesulfame de potasio y sucralosa” Esto quiere decir que las autoridades de salud de nuestro país reconocen en los edulcorantes artificiales una alternativa para quienes debido a la diabetes necesitan moderar su consumo de azúcar (Secretaría de gobernación, 2017).

Gracias a los avances sobre la percepción del dulzor a nivel molecular se ha generado una gama de edulcorantes alternativos, que sumadas a los edulcorantes intensos conocidos que poseen la aprobación del gobierno y la aceptación popular, son útiles para funciones como la

reducción de calorías y costos, además de personalización del perfil de dulzor más apropiado para un sistema alimentario determinado. Este es el caso del Acesulfamo-K (Williams, 1991), este se fabrica por derivación química a partir de ácido acetoacético. Es un producto cristalino blanco, no higroscópico. El enlace hidrógeno nitrógeno en la estructura, es bastante ácido (pKa ~ 2) y forma fácilmente sales. Se vende como la sal de potasio, por lo que a menudo es referido como "Acesulfamo-K". Sus propiedades físicas y químicas son (Lawrence, 2003):

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del Acesulfamo-K	
Fórmula	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> KNO <sub>4</sub> S
Peso molecular	201.24 g/mol
Estado físico	Sólido monoclinico, cristalino
Apariencia y color	polvo blanco
Punto de fusión	Se descompone a aproximadamente 225 °C
Solubilidad en agua	270 g / litro a 20 ° C y aproximadamente 1 kg / litro a 100 ° C
Densidad específica	1.83
pH	6.5 - 7.5 a 10 g/L a 20 °C

La vida útil del Acesulfamo-K puro y sólido parece ser casi ilimitada a temperatura ambiente, tiene una excelente estabilidad, incluso con un pH de 3 y una temperatura de almacenamiento de 4.5 °C, puede usarse solo o en combinación con otros agentes edulcorantes (Kapadiya, 2017).

La intensidad del dulzor del Acesulfamo-K, en común con otros edulcorantes artificiales, varía según su concentración y el tipo de aplicación de alimentos. Por ejemplo, es 90 veces más dulce que una solución de sacarosa al 6%, 160 veces más dulce que una solución de sacarosa al 4% y 250 veces más dulce que una solución de sacarosa al 2%. Las mezclas de Acesulfamo-K con otros edulcorantes intensos, como Aspartame o ciclamato, dan como resultado algunos aumentos sinérgicos en la dulzura.

Actualmente es utilizado en más de 4,000 productos en todo el mundo. En los Estados Unidos y en más de 20 países, el Acesulfamo de potasio está aprobado para su uso en dulces,

edulcorantes de mesa, gomas de mascar, bebidas, postres y productos lácteos, productos horneados, bebidas alcohólicas, productos de higiene bucal y productos farmacéuticos, entre otros. Los niveles de concentración usados se muestran a continuación (Lawrence, 2003):

Tabla 2. Niveles típicos de Acesulfamo-K usados en alimentos dietéticos (Lawrence, 2003)	
Producto	Concentración (mg/kg)
Bebidas	1000
Café y té	267
Jaleas y mermeladas	3000
Postres	1000
Goma de mascar	2000

Se ha encontrado que el contenido de Acesulfamo-K en el efluente y el agua de entrada de varias plantas de tratamiento de aguas residuales en Suiza, Alemania, Canadá e Israel presenta un rango excesivamente alto entre 60 y 80 µg/L. La exposición a largo plazo de Acesulfamo-K en el ecosistema marino ha mostrado efectos adversos en la vida acuática. En un estudio realizado en 1997, se ha afirmado que la exposición prolongada y excesiva de Acesulfamo-K en ratones mostró transformaciones mutagénicas en la estructura ósea. En consecuencia, la presencia de una alta concentración de Acesulfamo-K en cuerpos de agua puede tener efectos similares en la vida acuática (Ghosh, 2018).

El Acesulfamo-K y la sucralosa se detectan constantemente en aguas residuales no tratadas y en la columna de efluentes tratados, lo que significa un fuerte carácter recalcitrante, así como una gran falta de eficiencia de eliminación mediante procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. A medida que se descargan, estos edulcorantes de alta estabilidad continúan persistiendo en el medio ambiente con una vida media de varios años: ejemplo de esto es la presencia de Acesulfamo-K en una columna de aguas residuales después de un tiempo de residencia de aproximadamente 1.5 años (Sang, 2014).

Entre los diversos métodos probados para eliminar Acesulfamo-K del agua, se encuentran, a nivel laboratorio investigaciones en un reactor por lotes (SBR) de lodos activados, con el que se logró una remoción de hasta un 80%, aunque la destrucción del compuesto se puede lograr mediante ozonización, deja atrás varios subproductos de oxidación; los cuales son más tóxicos que el compuesto original. Otra de las técnicas estudiadas es la electro-oxidación, si bien se logran altas tasas de eliminación, su uso involucra el uso de diferentes metales pesados para los ánodos: Pt, PbO<sub>2</sub> y BDD; lo cual no es deseable ya que puede resultar contraproducente (Ghosh, 2018).

Entre los diferentes procesos de oxidación avanzada, heterogéneos. La fotocatalisis ha adquirido una importancia inmensa debido a su potencial prometedor para degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos (Ghosh, 2018).

- **Acesulfamo-K en los seres vivos.**

El Acesulfamo-K no es metabolizado por el cuerpo. Es absorbido por el tracto intestinal y se excreta rápida y completamente. La cantidad recomendada de consumo humano diario es de 15 mg/ kg de masa corporal (Liang, 1987).

Los críticos han planteado una serie de problemas de salud en torno a los edulcorantes artificiales, incluido el Acesulfamo-K. Por ejemplo, Durán (2017) encontró que la ingesta alta diaria de bebidas endulzadas artificialmente puede causar que las mujeres embarazadas den a luz prematuramente. Algunos también sugieren que, en la etapa de lactancia, la exposición al Acesulfamo-K podría influir en la preferencia del bebé por los alimentos dulces. Asimismo, el Acesulfamo-K produce la liberación de insulina inducida por la glucosa al actuar sobre los islotes pancreáticos; estudios realizados por Chi-Hang Chow, *et. al*, (2016), demuestran que la secreción de ésta es dependiente de la dosis de Acesulfamo-K administrada, y que pueden provocar una hiperglucemia (Liang, 1987). Además, se ha asociado con efectos adversos tales como depresión, cefalea y cáncer (Stephens-Camacho, 2018).

Es posible que el Acesulfamo-K interfiera en la fotosíntesis de las plantas, y aumente la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS). A su vez, se ha pedido prestar precauciones en su empleo pues se han encontrado efectos genotóxicos en ratones, por ejemplo, el Dr. Bandyopadhyay y sus colaboradores (2017), indican que el Acesulfamo K, el aspartamo y la sacarina; pueden inducir rupturas en el DNA de las células de la médula ósea en ratones. Mientras que el Dr. Mukherjee and Chakrabarti, encontraron que el Acesulfamo-K tiene capacidad clastogénica, es decir, rompe los cromosomas sobre ratones albinos con una dosis de 1.5 a 3 g/kilo de peso (Martínez, 2018).

De acuerdo con Stephan *et. al*. (2016), a una concentración mayor que 5000 mg/L de Acesulfamo-K inducen a efectos significativos adversos en el desarrollo de embriones de peces cebra, tales como el desprendimiento de la cola, alteraciones cardíacas, tasa de eclosión e incluso la muerte.

Por otra parte, algunos métodos para la eliminación del Acesulfamo-K pueden liberar compuestos aún más dañinos que este, como es el caso de la cloración, ya que los subproductos de la desinfección poseen propiedades cancerígenas, mutagénicas, citotóxicas y genotóxicas (Chow, 2019).

## VI. Energía solar en México

En promedio, la energía solar que alcanza la Tierra es cercana a un kilowatt por metro cuadrado. Según la Asociación para la Investigación sobre Energía Solar, se está produciendo energía de forma masiva a una velocidad de 2,850 veces más de la que se necesita en el mundo hoy día. En un día, la luz solar que llega a la Tierra brinda el equivalente a la energía suficiente para satisfacer durante ocho años las necesidades energéticas actuales en el mundo. Y aunque sólo es técnicamente accesible un porcentaje de ese potencial, es aún suficiente para generar casi seis veces la energía necesaria en el mundo (Greenpeace, 2018).

Según nuevas estadísticas publicadas por la Agencia Internacional de las Energías Renovables (IRENA), México alcanzó una potencia fotovoltaica de 3.113 MW. En general, las instalaciones de energía renovable alcanzaron los 2.351 GW a nivel mundial a fines del año pasado, lo que representa alrededor de un tercio de la capacidad de generación eléctrica instalada total del mundo, según IRENA. La mayor parte de esta capacidad proviene de la energía hidroeléctrica, que supone unos 1.172 GW del total, mientras que la energía eólica y solar representan la mayor parte de la capacidad con respectivamente 564 GW y 480 GW (Bellini, 2019).

Según la International Renewable Energy Agency (IRENA), México se encuentra entre 15° y 35° de latitud, región considerada la más favorecida en recursos solares, donde se recibe diariamente, en promedio, 5.000 kWh hora, por día, por cada metro cuadrado (kWh/día/m<sup>2</sup>) por lo que bastaría una superficie de 25 kilómetros cuadrados (km<sup>2</sup>) en el desierto de Sonora o Chihuahua para generar toda la energía eléctrica que requiere hoy en día el país. Aunque más del 70 % del país cuenta con una excelente radiación, el promedio de radiación solar anual es de 5 kWh/m<sup>2</sup>, los cuales varían de acuerdo a la zona del país; pues se encuentran 4.4 kWh/m<sup>2</sup> por día en la zona centro, a los 6.3 kWh/m<sup>2</sup> por día en el norte del país. Sin embargo, los puntos de demanda más altos son en el centro del país. La Ciudad de México se encuentra a una altitud de 2240 msnm y recibe 25% más de radiación UV que otras ciudades al nivel del mar, además por su latitud la ciudad recibe todo el año una gran cantidad de radiación solar (Portillo, 2018).

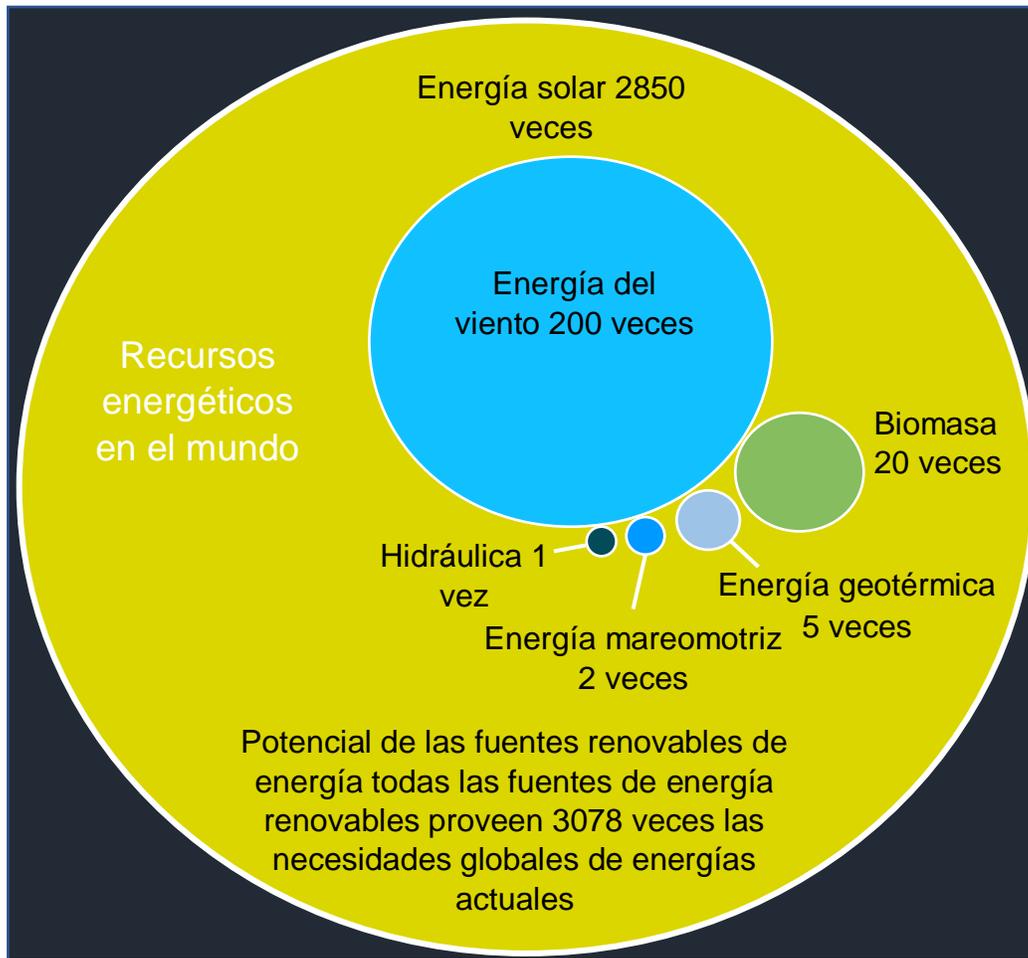


Figura 12. Recursos energéticos en el mundo. Tomada de Greenpeace (2018).

Tabla 3. Cantidad de energía producida para la demanda global (Greenpeace, 2018).	
Sol	3.8 veces
Calentamiento geotérmico	1 vez
Viento	0.5 veces
Biomasa	0.4 veces
Energía hidráulica	0.15 veces
Energía oceánica	0.05 veces

Teóricamente y bajo ciertas condiciones, a la superficie de la Tierra llegan  $1000 \text{ W/m}^2$  de irradiación solar; sin embargo, a lo largo del día esta tiende a variar dependiendo de las condiciones climáticas, la hora del día, la cantidad de nubes presentes, la localización (cuanto más cerca del ecuador mayor será), la época del año, etc. y por lo tanto no siempre es de 1000

W/m<sup>2</sup>. No obstante, durante el día existe un tiempo llamado horas solares pico, lapso durante el cual existe este valor de irradiancia (Valencia, 2019).

Tabla 4. Horas solares pico en las zonas con mayor irradiancia en México (Sebastián, 2019)						
	Chihuahua	Cd México	Puerto Vallarta	Todos Santos	Tuxtla Gutiérrez	Veracruz
Latitud	27.8° N	19.3 ° N	20.0 ° N	23.0 ° N	14.5° C	19.2° C
Enero	5.8	4.9	5.2	5	4.4	4.4
Febrero	6.4	6.8	5.7	5.4	5.1	5.7
Marzo	6.8	7.9	5.9	5.8	4.9	6.1
Abril	6.9	6	5.7	5.9	4.5	5.7
Mayo	6.8	5.5	5.7	6.2	4.4	6.4
Junio	6.4	4.5	5.4	6.1	4.1	6.4
Julio	6.4	4.6	5.6	5.7	4.4	5.3
Agosto	6.5	5.2	5.7	6.1	4.4	6.1
Septiembre	6.7	5	5.5	5.8	4	6.2
Octubre	6.8	4.8	5.5	5.8	4.2	6.3
Noviembre	5.9	5	5.1	5.2	4.4	5.7
Diciembre	5.2	5.2	4.7	4.4	4.2	5.8
Promedio anual	6.4	5.5	5.5	5.6	4.4	5.9

La irradiancia, se puede definir como la velocidad a la cual la energía radiante incide en una superficie por unidad de área [W/m<sup>2</sup>]. Al integrar la irradiancia durante un tiempo específico, generalmente una hora o un día, se obtiene la irradiación o exposición radiante [J/m<sup>2</sup>], que corresponde a la energía incidente por unidad de área en una superficie (Duffie, 2013).

La cantidad de energía solar recibida por un área durante un día o lapso, se le denomina insolación (I) y se mide en kWh/m<sup>2</sup>día. Los principales factores que afectan la insolación sobre una superficie captadora son: las condiciones climáticas y el ángulo de la superficie captadora. En lugares donde los días nublados son relativamente más frecuentes, la insolación promedio es menor. Cuando la latitud del lugar sobrepasa los 15°, los días de invierno son apreciablemente más cortos que los de verano, lo cual resulta en una mayor insolación promedio en el verano (Pérez, 2014) .

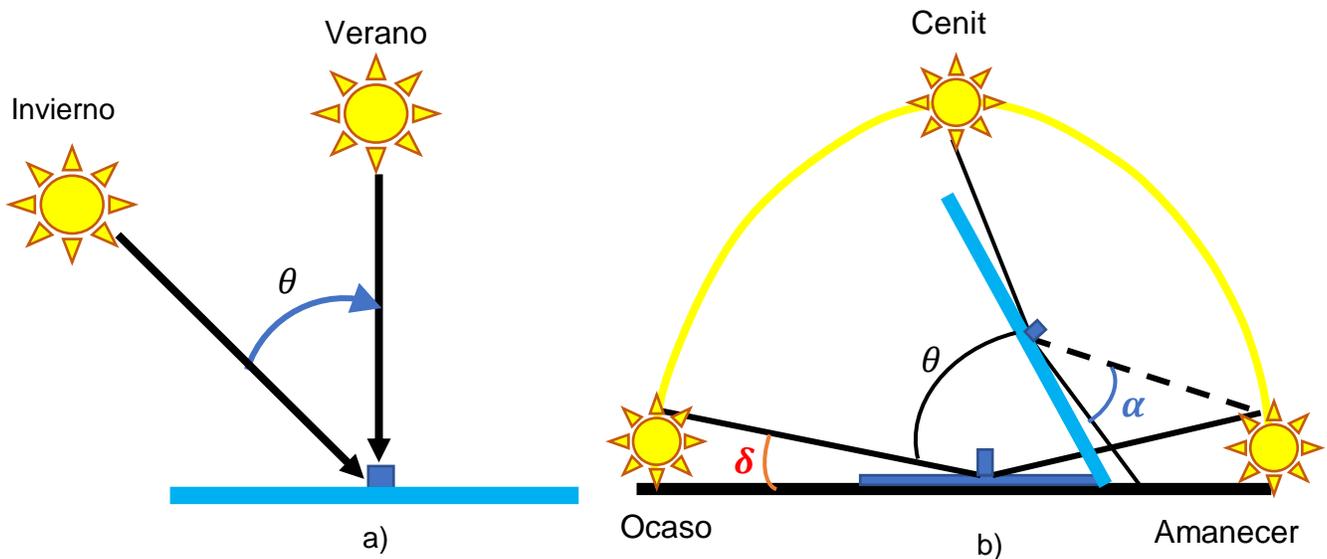


Figura 13. a) Efecto de la radiación solar con respecto a la inclinación; b) Comportamiento del sol para diferentes épocas del año. Tomada de Pérez (2010).

Al atravesar la atmósfera terrestre, las condiciones climáticas y locales introducen modificaciones en la intensidad y espectro de la radiación, además de modificar su dirección original; de esa forma, la irradiación solar que incide sobre los colectores solares se descompone en dos fracciones (Beltrán, 2017; Pérez, 2014):

- Radiación solar directa ( $G_b$ ) también llamada radiación de haz, es la radiación solar que llega a la superficie de la tierra directamente del disco solar (en línea recta), pero atenuada en su intensidad por la acción de la atmósfera, sin sufrir ninguna modificación en su dirección original (Beltrán, 2017; Pérez, 2014).
- Radiación difusa ( $G_d$ ) es la radiación que ha sido dispersada por los componentes de la atmósfera, por aerosoles o polvo, de modo que llega a la superficie desde diferentes puntos, pero no del disco solar (Beltrán, 2017; Pérez, 2014).

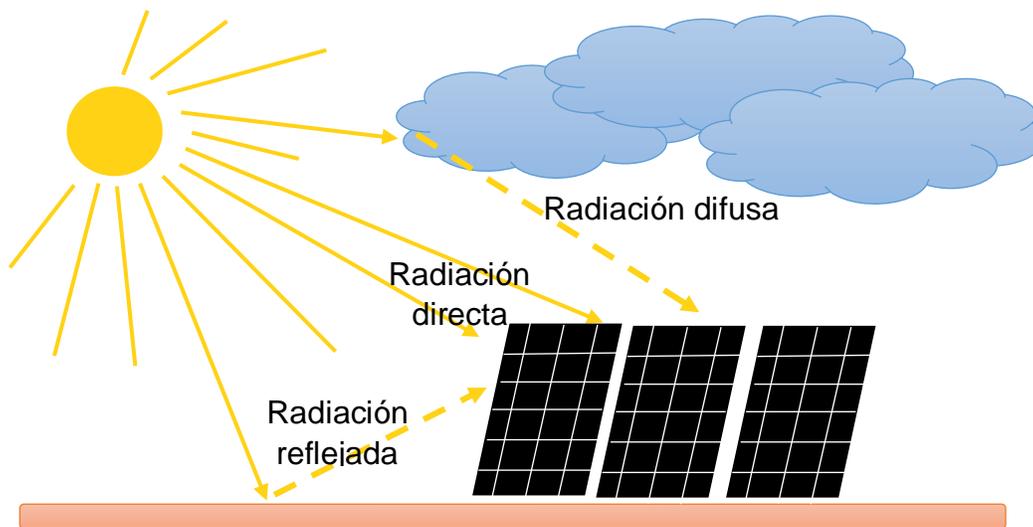


Figura 14. Componentes de la radiación solar. Tomada de Zurita (2017).

Y juntos conforman la radiación la irradiación solar global  $G$ , varía durante el día desde cero  $W/m^2$  a la salida del sol, un valor máximo hacia el medio día ya que puede ser igual o mayor que  $1000 W/m^2$ , si la componente difusa es mínima y el lugar geográfico propicio (Beltrán, 2017).

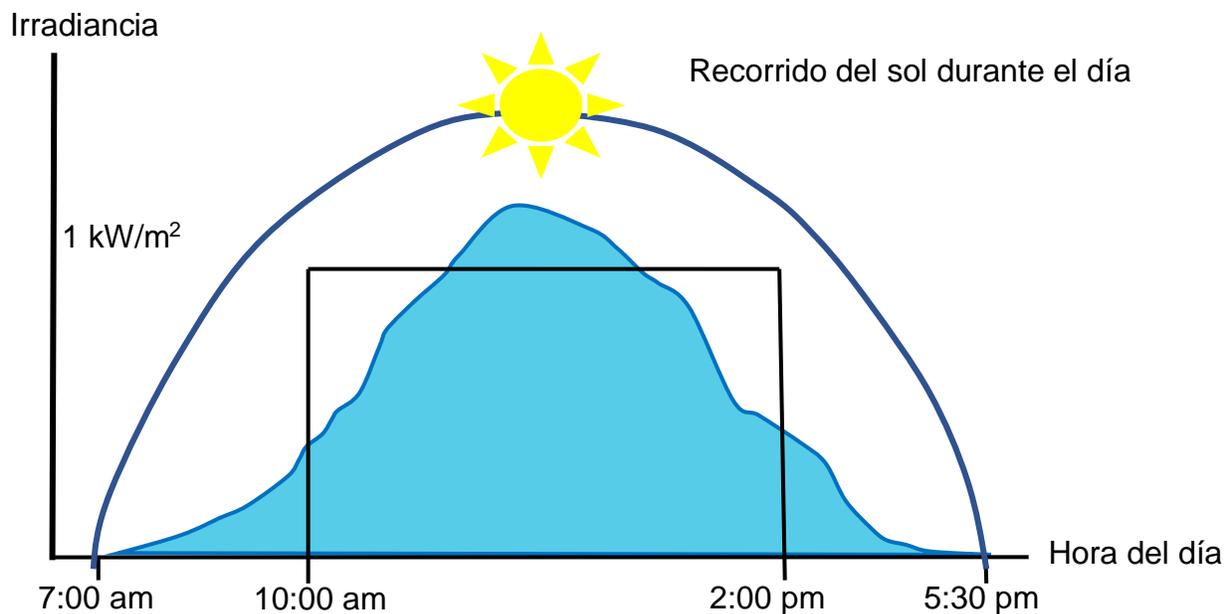


Figura 15. Variación de la irradiancia solar durante el día. Tomada de Beltrán (2017).

Los colectores solares tienen capacidad de utilizar la radiación directa, su capacidad de usar radiación difusa depende del factor de concentración de la radiación que los caracteriza

(Paredes, 2012). Otro factor importante es la orientación que tenga la superficie en cuestión respecto de la dirección de propagación de la radiación. La irradiancia será máxima sobre un plano que esté en posición normal a la dirección de propagación de la radiación. En cambio, será mínima si el plano es paralelo a la radiación (Schallenberg, 2008.)

La colocación de un reactor fotocatalítico o un módulo fotovoltaico, dependerá por tanto de la posición solar, siendo lo ideal que la perpendicular del módulo coincida con el rayo solar. Definido por dos ángulos (Beltrán, 2017; Baselga, 2019):

Acimut del módulo ( $\gamma$ ): ángulo formado entre la dirección norte-sur y la proyección en el plano horizontal de la recta normal a la superficie del colector solar. Es positivo cuando está desviado hacia el Este, negativo cuando lo está al Oeste y vale cero si está orientado hacia el Sur, que es lo ideal para paneles fotovoltaicos estáticos (Beltrán, 2017; Baselga, 2019).

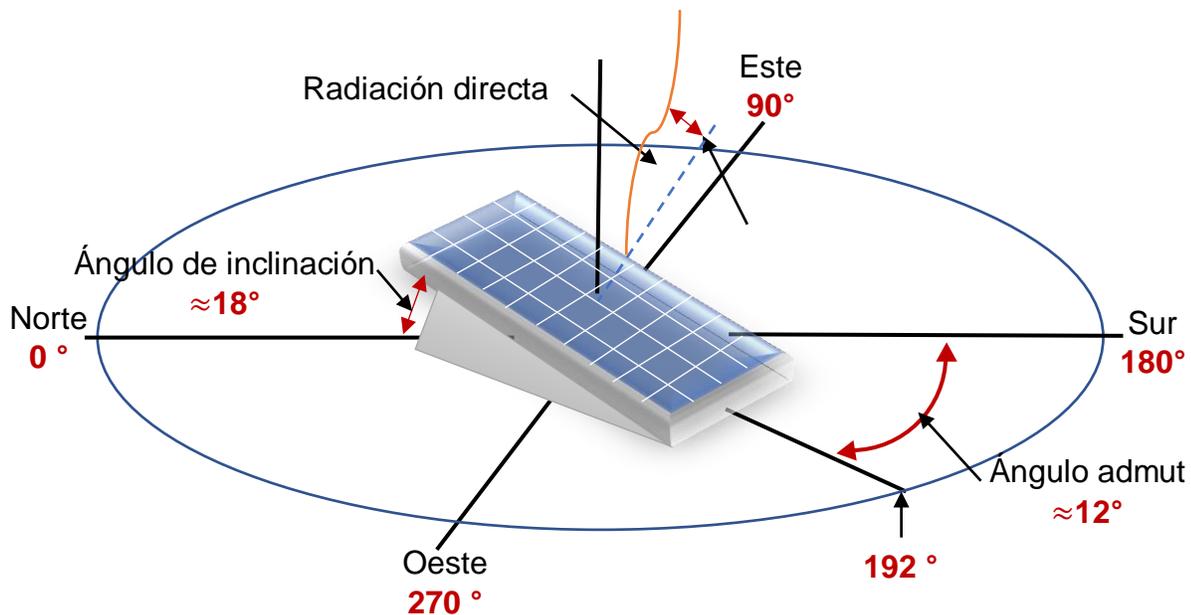


Figura 16. Ángulos de posicionamiento del sol. Tomada de Palacios (2017).

Inclinación del módulo/ colector ( $\beta$ ): ángulo que forma la superficie del módulo respecto al plano horizontal (Beltrán, 2017; Baselga, 2019).

## VII. Tipos de reactores fotocatalíticos

Los diferentes reactores existentes se deben las condiciones de trabajo, y que de acuerdo con el tipo de catalizador (sólido, disuelto o suspendido) utilizado será la forma de este (Salgado, 2018).

En una reacción fotoquímica se requiere que la energía lumínica sea absorbida por la o las sustancias químicas reactantes. Para que esto se dé, es necesario que el dispositivo contenga materiales de alta transmisividad como lo es el vidrio Pyrex. Otro punto importante es coleccionar y/o concentrar la mayor cantidad de radiación en el medio de reacción, lo cual se logra al emplear materiales de alta reflectividad como el aluminio de alta pureza en superficies con geometrías de foco lineal o puntual. Todos estos elementos son esenciales y cruciales en el diseño de los fotorreactores solares (Salgado, 2018).

Entre las diferentes configuraciones que puede adoptar el reactor la forma más usual es la tubular debido a la sencillez de manejo del fluido. La variable más importante es el diámetro del tubo, ya que éste garantizará una adecuada relación entre la distribución de iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Cuanto menor es la concentración de  $\text{TiO}_2$ , menos opaca es la suspensión y mayor va a ser la penetración de la luz. Una concentración de 1 g/L de  $\text{TiO}_2$  reduce la iluminación a cero después de solo 10 mm de trayectoria óptica, por lo que si el diámetro del tubo es superior solo la parte exterior estará iluminada (Salgado, 2018).

- **Captadores cilindro-parabólicos.**

Los primeros foto-reactores para aplicaciones de fotocatalisis solar que se diseñaron, estuvieron basados en Captadores Cilindro Parabólicos (CCPs) de uso termo-solar. Los componentes básicos de un PTC para aplicaciones fotocatalíticas son: el concentrador reflectante, el tubo fotorreactor, el sistema de seguimiento y la estructura soporte. De ellos los dos últimos no ofrecen particularidad alguna en fotocatalisis con respecto a las aplicaciones térmicas para los que fueron originalmente diseñados. En estos sistemas, la estructura soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del captador sea siempre perpendicular a los rayos solares (Blanco, 2004) .

En estos colectores toda la radiación directa solar disponible va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor que se encuentra situado en el foco geométrico de la parábola (curva que refleja sobre su foco todo rayo de luz paralelo a su eje geométrico) (Blanco, 2004).

Existen dos tipos de captadores cilindro-parabólicos:

- a) Los CCP de seguimiento solar en dos ejes. consisten en una torreta en la que hay una plataforma que sostiene normalmente varios captadores cilindro-parabólicos. La plataforma tiene dos motores controlados por un sistema de seguimiento en dos ejes (azimut y elevación), de forma que el área de apertura se encuentra siempre perpendicular a la radiación solar directa. En esta situación, la radiación solar es reflejada por la parábola sobre el tubo reactor a través del cual circula el agua que quiere ser tratada fotocatalíticamente. El factor de concentración de estos dispositivos suele estar entre 5 y 20 (Blanco, 2004; Salgado, 2018).

b) Los CCP de seguimiento solar en un eje. Los CCPs con seguimiento solar en un eje tienen solamente un grado de libertad, por lo que el tubo reactor (línea focal de la parábola) está situado en el mismo plano que contiene tanto el vector normal al plano de apertura del captador como al vector solar. El ángulo formado por estos dos vectores se llama ángulo incidente de la radiación solar. Los componentes básicos de un captador cilindro-parabólico son la superficie reflectora concentradora, el tubo absorbedor (foto-reactor en el caso de aplicaciones fotoquímicas), el sistema de seguimiento solar y la estructura soporte. Las eficiencias ópticas globales típicas en un CCP están en el rango del 50 al 75 por ciento (Blanco, 2004; Salgado, 2018).

c

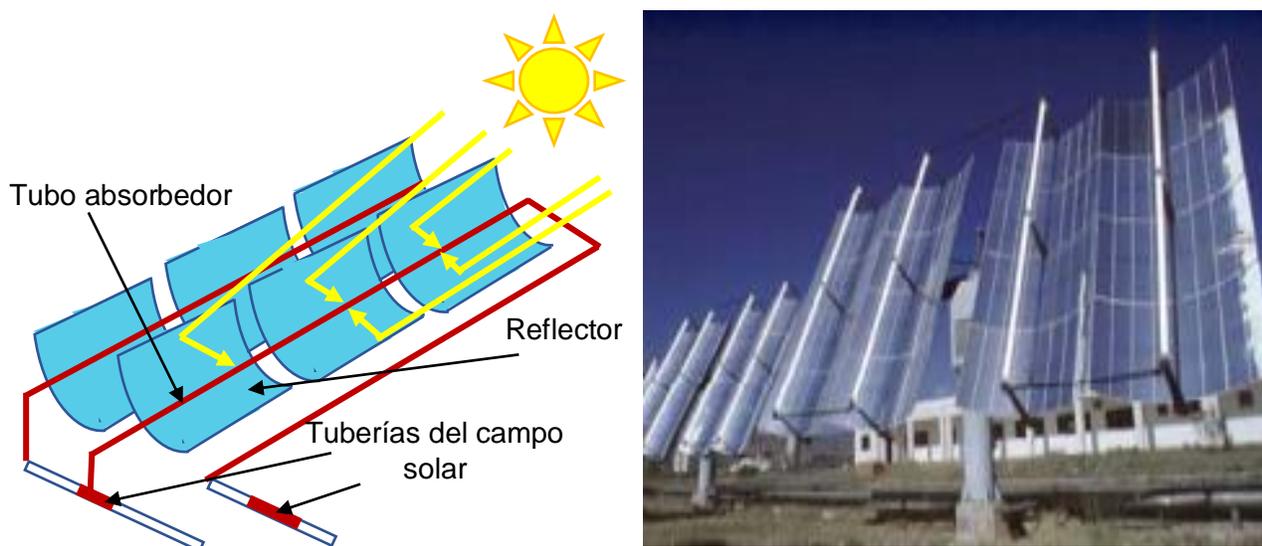


Figura 17. Esquema de CCP con seguimiento en un eje (izquierda) y foto de CCP con seguimiento en dos ejes (derecha) modificado para procesos de fotocatalisis solar. El foto-reactor está situado en el foco de la parábola formada por la superficie reflectora. Tomada de Blanco (2004).

Los captadores cilindro-parabólicos utilizan eficazmente la luz solar directa y, como ventaja adicional, la energía térmica captada procedente de la radiación concentrada puede ser utilizada en paralelo para aplicaciones térmicas (Blanco, 2004; Salgado, 2018).

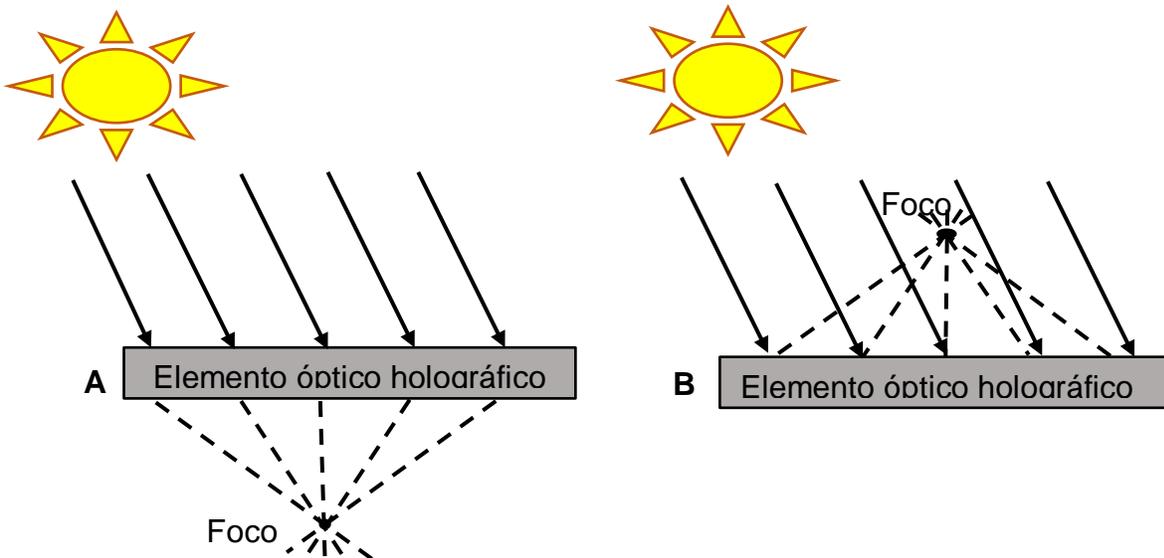
Los primeros fueron desarrollados en los Laboratorios Nacionales Sandia (EE.UU., 1989) y los segundos en la Plataforma Solar de Almería (España, 1990). Ambos se operaron en grandes plantas piloto (cientos de metros cuadrados de superficie colectora) y pueden considerarse las primeras etapas en la industrialización de los procesos fotocatalíticos (Blanco, 2004; Salgado, 2018).

Aunque los CCPs de seguimiento en un eje han demostrado ser los más convenientes (económicamente) para las aplicaciones térmicas, los CCPs con seguimiento en dos ejes, se

han mostrado muy eficientes para el conocimiento exacto de la radiación que llega en cada momento al fotorreactor y permiten evaluar correctamente todos los demás parámetros relacionados con la fotocatalisis solar (Blanco, 2004; Salgado, 2018).

- **Captadores holográficos.**

Tienen una tecnología que se basa en la grabación, sobre un material con propiedades difractivas, del efecto de interferencia entre un haz de referencia de luz monocromática de elevada coherencia y un haz objeto utilizando la misma fuente de luz. El haz objeto es el que está situado en la región focal (punto focal o línea focal del concentrador) y el haz de referencia es la imagen virtual del sol como fuente. Una vez creado el elemento óptico holográfico, la luz solar incidente sobre este elemento reproducirá la región focal que sirvió para crear el holograma, ya sea por transmisión o reflexión, dependiendo si el haz de referencia utilizado para la creación del holograma incide sobre el material difractivo desde la misma dirección o en la dirección opuesta a la del haz objeto (Blanco, 2004; Salgado, 2018; Gálvez, 2000).



*Figura 18.* Concentración holográfica de la luz solar. Existen dos posibilidades de concentración, según esta tenga lugar en la misma dirección que la fuente de luz (A) o en la opuesta (B). Tomada de Blanco (2004).

Este reactor resulta apropiado para los procesos en los que se utilizan estrechos intervalos de longitudes de onda. Los esfuerzos e investigaciones realizadas utilizando el Sol como fuente de luz han dado como resultado un ancho de banda máximo utilizable en torno a los 100 nm. Este ancho de banda resulta claramente insuficiente para aplicaciones térmicas, pero posibilita una buena aplicación de estos concentradores holográficos en procesos fotocatalíticos con  $\text{TiO}_2$ , ya que utilizan la luz solar en el rango de longitudes de onda entre 300 y 385 nm (Blanco, 2004; Salgado, 2018; Gálvez, 2000).

## Reactores solares no concentradores (sistemas de un sol)

Consisten en dispositivos estáticos orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica, dependiendo de la latitud del lugar. Este tipo de sistemas posee importantes ventajas ya que los fotorreactores solares sin concentración (razón de concentración,  $RC = 1$ ) son, en principio, más baratos que los CCPs ya que no tienen partes móviles o mecanismos de seguimiento solar. Al no concentrar la radiación su eficiencia no se ve reducida por factores asociados a la reflexión, concentración y seguimiento solar. Los costes de construcción pueden ser menores al ser sus componentes más simples, lo que también se puede traducir en un mantenimiento más sencillo y reducido. Además, los sistemas sin concentración requieren estructuras más económicas y de instalación sencilla y, finalmente, la superficie requerida para su instalación es más reducida porque, al ser estáticos, las sombras que proyectan son menores que las que proyectan los sistemas con seguimiento solar para la misma superficie de colector (Blanco, 2004; Salgado, 2018; Gálvez, 2000).

Los reactores no concentradores para aplicaciones de fotocatalisis pueden ser divididos en dos grandes grupos: los reactores planos y los concentradores parabólico-compuestos (Gálvez, 2000).

- a) **Reactores planos estáticos.** Su rendimiento no se ve reducido por factores asociados con la concentración y el seguimiento solar, como ocurre con los CCPs (Gálvez, 2000).
- b) **Concentradores cilindro parabólico.** Tienen una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un  $FC=1$  (factor de concentración), teniendo así las ventajas tanto de los CCPs como de los sistemas estáticos (Gálvez, 2000).

A su vez podemos encontrar los siguientes tipos de reactores planos estáticos:

- Placa plana o cascada: están formados por una placa inclinada hacia el sol por la que el agua a tratar fluye. El catalizador se fija a la superficie de la placa. Suelen estar abiertos a la atmósfera, por lo que no pueden ser utilizados para tratar aguas con componentes volátiles. Los reactores de flujo de película son una variante de este tipo de dispositivos (Blanco, 2004).



*Figura 19.* Instalación experimental de un colector de placa plana utilizado por el ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemania) en las instalaciones de la PSA. Tomada de Blanco (2004).

- Placa plana hueca: consisten en dos placas unidas entre las cuales circula el líquido a tratar (Blanco, 2004).



*Figura 20.* Instalación experimental de un colector de placa plana hueca construido a partir de materiales plásticos. Tomada de Blanco (2004).

- Tubulares: esta clase de colectores consisten en gran cantidad de pequeños tubos conectados en paralelo y funcionan con flujos más altos que los de placa plana, aunque el funcionamiento es básicamente el mismos (Blanco, 2004).



*Figura 21.* Colector tubular experimental desarrollado por NREL (National Renewable Energy Laboratory, Denver, USA). Tomada de Blanco (2004).

- Balsa superficial: estos colectores son una interesante variedad (Figura 20), especialmente para la industria de tratamiento de aguas de desecho, ya que son de fácil construcción. Básicamente consisten en un depósito tipo balsa con poca profundidad para permitir que penetre la luz a lo largo del espesor de agua existente (Blanco, 2004).



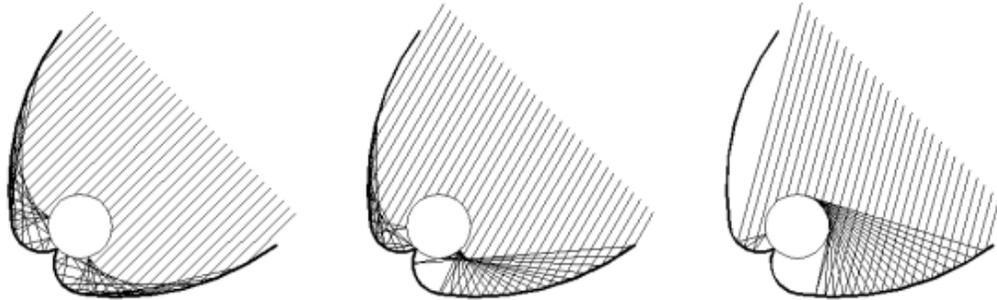
*Figura 22.* Instalación experimental de un colector tipo balsa superficial ensayándose en la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT, España). Tomada de Blanco (2004).

- **Reactores Cilindro-Parabólico Compuestos (CPCs)**

Los colectores solares CPCs son una interesante mezcla entre los CCPs y los sistemas sin concentración y suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando la luz solar (Blanco, 2004; Gálvez, 2000).

Son sistemas estáticos con una superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico siguiendo una involuta (Figura 21). Estos dispositivos proporcionan una de las mejores ópticas

para los sistemas de baja concentración, pudiendo además ser diseñados con una  $RC = 1$ , con lo que se consiguen simultáneamente las ventajas de los CCPs y de los reactores sin concentración (Blanco, 2004; Gálvez, 2000).



*Figura 23.* Radiación solar reflejada en un colector CPC. Toda la luz que llega a la apertura del colector será reflejada sobre el reactor si el ángulo de incidencia es menor del ángulo de aceptación del CPC. Tomada de Blanco (2004).

El diseño de la superficie reflectante permite que casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) pueda ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación UV reflejada por el CPC es además distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor se encuentra iluminada. Además, como en un PTC, el agua es más fácilmente conducida y distribuida que en los diseños de los colectores sin concentración (Blanco, 2004; Gálvez, 2000).



*Figura 24.* Detalle de un colector CPC donde se observa la configuración de los tubos reactores. Tomada de Blanco (2004).

## Capítulo 2. Método experimental

Durante este capítulo se desglosará la metodología experimental utilizada en este trabajo. Para la síntesis y dopaje de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se empleó el método sol-gel haciendo uso de los siguientes materiales, equipos y reactivos:

Tabla 5. Reactivos y materiales para la síntesis de nanopartículas dopadas de $\text{TiO}_2$		
Reactivos	Materiales	Equipos
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , Química asociados	Agitador magnético	Estufa de secado marca Arsa
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (97%)	Desecador con gel de sílice	Mufla marca Felisa
$\text{HNO}_3$ (64.66%, Sigma-aldrich)	Vaso de precipitado de 50 mL	Balanza Analítica marca Ohaus Explorer
$\text{H}_2\text{O}_2$ (30%, Sigma-Aldrich)	Mortero	Parrilla marca Thermoscientific biomédica
Urea (Sigma-Aldrich)	Cápsulas de porcelana	
Agua tridestilada (Química Asociados)	Pipeta graduada de 1 mL	
	Micropipeta de 200 $\mu\text{L}$	
	Micropipeta de 200 $\mu\text{L}$	

Para las pruebas de oxidación fotocatalítica se requirió:

Tabla 6. Reactivos y materiales para pruebas de oxidación fotocatalítica		
Reactivos	Materiales	Equipos
Acesulfamo-K ( $\geq 99\%$ , Aldrich)	Jeringas de 5 ml (2)	Espectrofotómetro UV-1601 marca Shimadzu.
$\text{H}_2\text{O}_2$ (10%, Sigma-Aldrich)	Celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico	Radiómetro marca Lutron UVA.  Reactor solar tipo CPC con un tubo de vidrio borosilicato y concentración solar unitaria. 1 L de capacidad nominal.

## Fase I. Síntesis de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> dopado

Para la preparación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se utilizó Isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) como disolvente, Isopropóxido de titanio (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti) como agente precursor y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) como catalizador.

- Preparación del precursor TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>

Se colocaron 2 gramos de urea en la estufa a 70 °C en 30 minutos, pasado este tiempo se dejó enfriar en el desecador. Una vez a temperatura ambiente, se pesó la cantidad correspondiente para la relación estequiométrica TiO<sub>2</sub>/agente dopante, deseada.

Posteriormente en un frasco ámbar se añadieron los volúmenes mostrados en la Tabla 7, en el orden señalado. Dejando en agitación vigorosa, durante 30 minutos.

Tabla 7. Cantidades necesarias. Precursor TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub>				
Relación	1° C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (ml)	2° C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti (ml)	3° HNO <sub>3</sub> (μ/L)	4° CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (g)
01:01	6.6	1	20	0.1963
01:02	13.2	1	20	0.3926
01:03	19.8	1	20	0.5889

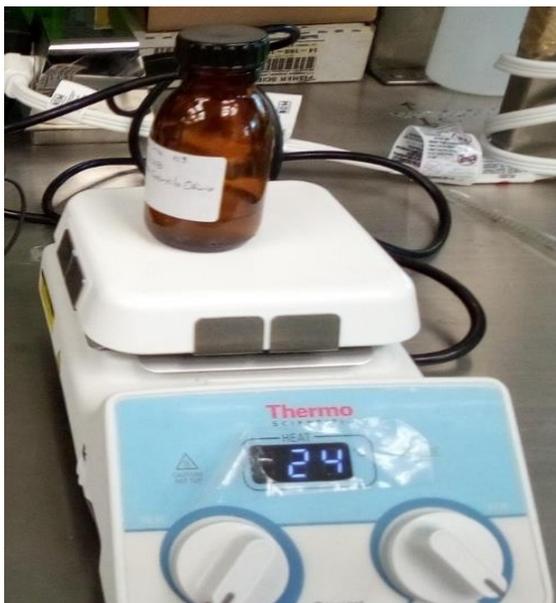


Figura 25. Preparación de precursor TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> relación 1:2.

➤ Preparación del precursor  $\text{TiO}_2\text{-H}$

De igual forma, se mezclaron los volúmenes mostrados en la Tabla 8 en el orden señalado:

Tabla 8. Volúmenes necesarios. Precursor $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$			
1° $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (ml)	2° $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ (ml)	3° $\text{HNO}_3$ ( $\mu\text{L}$ )	4° $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\mu\text{L}$ )
6.6	1	20	28
13.2	1	20	57
19.8	1	20	85

➤ Hidrólisis, condensación y gelificación

Se tomaron 8 mL del precursor y se añadieron gota a gota en agitación constante a una capsula de porcelana que contuviera 16 mL de agua tridestilada.



Figura 26. Etapa de hidrólisis y condensación  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  relación 1:2.

➤ Envejecimiento

La mezcla se deja en agitación vigorosa durante 10 minutos a temperatura ambiente.



Figura 27. Etapa de envejecimiento  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  relación 1:2.

➤ Sinterizado de nanopartículas

Seguidamente, se pasó a la etapa de sinterizado colocando en la mufla, las capsulas a temperaturas de 500 °C y 540 °C durante 1 hora.



Figura 28. Sinterización nanopartículas  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  relación 1:3.

Al finalizar este tiempo se dejó enfriar y se pulverizó el material, repitiendo el proceso hasta obtener una masa de 0.5 g de cada catalizador.



Figura 29. Nanopartículas de  $\text{TiO}_{2x}\text{N}_x$ .

## Fase II. Caracterización de fotocatalizadores

- Difracción de Rayos X

Se analizaron los 12 fotocatalizadores en el Laboratorio de Difracción de Rayos X en la FESC Campo 1 mediante el difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000 rad  $K\alpha\text{Cu}$  1.5406 Å. Con el fin de conocer la fase cristalina formada durante el proceso a través del patrón de difracción de rayos, así como el tamaño de cristalito con ayuda de la ecuación de Scherrer.

- Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM por sus siglas en inglés)

Este análisis permitió conocer la morfología que presentan las nanopartículas. Realizado en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) JEOL JEM-ARM200F.

- Área superficial.

El método estándar utilizada para esta prueba es el método BET, basado en la isoterma Brunauer, Emmet y Teller. En este caso los fotocatalizadores fueron estudiados mediante la adsorción- desorción de  $\text{N}_2$ , en un equipo automatizado para generar isotermas de adsorción de nitrógeno.

A partir de los resultados obtenidos de dichos estudios se seleccionaron los 7 posibles mejores catalizadores de acuerdo con el menor diámetro de partícula y la mayor cantidad de fase anatasa.

## Fase II. Pruebas fotocatalíticas

Se preparó una solución de Acesulfamo-K a 15 ppm, para lo cual se pesaron 15 mg del reactivo y se disolvieron en 1 L de agua tridestilada.



Figura 30. Medición de la masa de Acesulfamo-K.

Posteriormente se realizaron pruebas de oxidación de Acesulfamo-K, por duplicado, para cada uno de los 7 fotocatalizadores seleccionados, así como para el Degussa P25 (Evonik) como referencia. Se colocó un sistema de dos reactores de vidrio borosilicato tipo PFR de un solo paso, con una bomba sumergible y un tanque de 0.6 L.

Cada tanque contuvo 500 mL de la solución de Acesulfamo-K, 10 mL de  $H_2O_2$  al 3% y 0.050 g del fotocatalizador; fueron expuestos simultáneamente a la energía solar en un espacio abierto y de forma horizontal, de 11:30 a.m. a 13:30 p.m. horas, para efectuar la oxidación fotocatalítica.



Figura 31. Sistema de reacción para pruebas fotocatalíticas solares.

Cada 15 minutos se midió la irradiancia UVA, y se tomó una muestra de la mezcla de reacción de 4 mL en cada uno de los tanques. Esta fue filtrada con un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  para evitar el  $\text{TiO}_2$  suspendido.

En seguida se midió la absorbancia usando un espectrofotómetro UV-1601 en la región de 200 a 800 nm, contenido en una celda de cuarzo para seguir la eliminación del Acesulfamo-K.



*Figura 32.* Filtrado de la muestra de la mezcla de reacción.

Una vez realizadas las 7 pruebas, se seleccionaron los dos mejores. Para los cuales se repitió el proceso, esta vez cubriendo el tanque con acrílico debido a que este material bloquea la longitud de onda del 180-385 nm, correspondiente al espectro UV, y permite el paso de la luz a 400-700 nm es decir el espectro de la luz visible.



*Figura 33.* Pruebas fotocatalíticas con luz visible.

### Capítulo 3. Resultados y análisis

En este capítulo se examinarán los resultados obtenidos de las diferentes pruebas de caracterización de las partículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas, a partir del tratamiento de los datos mediante el uso de los programas Image J, Match phase identification from powder diffraction versión 3 y OriginPro 8; con los cuales se desglosó el tamaño de partícula, fase cristalina obtenida y análisis estadístico de la comparativa de las condiciones de trabajo establecidas, para conocer si existe una diferencia significativa entre las variables controladas. Apoyado con las ecuaciones de Scherrer, el modelo de Tauc y el modelo modificado de Langmuir Hinshelwood.

- Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM Field Emission Scanning Electron Microscopy).

La morfología de los fotocatalizadores se obtuvo mediante las imágenes de FESEM (por sus siglas en inglés), las que permiten observar cómo se agrupan las partículas y medir el tamaño de las mismas.

Gracias a las micrografías de 350,000 aumentos y el uso del software Image J, se extrajeron los valores del diámetro de partícula, resumidos en la Figura 29, donde se distingue que a una temperatura de sinterizado de 500 °C, se obtuvieron los menores diámetros de partícula en cinco de los fotocatalizadores; como es el caso del catalizador dopado con N de relación 1:1, y el dopado con H de relaciones 1:2 y 1:3. Por ello se puede considerar que ésta temperatura es mejor que 540 °C, teniendo en cuenta que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de tamaño pequeño proporcionan una mayor relación superficie / volumen, permitiendo una mejor eficiencia del fotocatalizador.

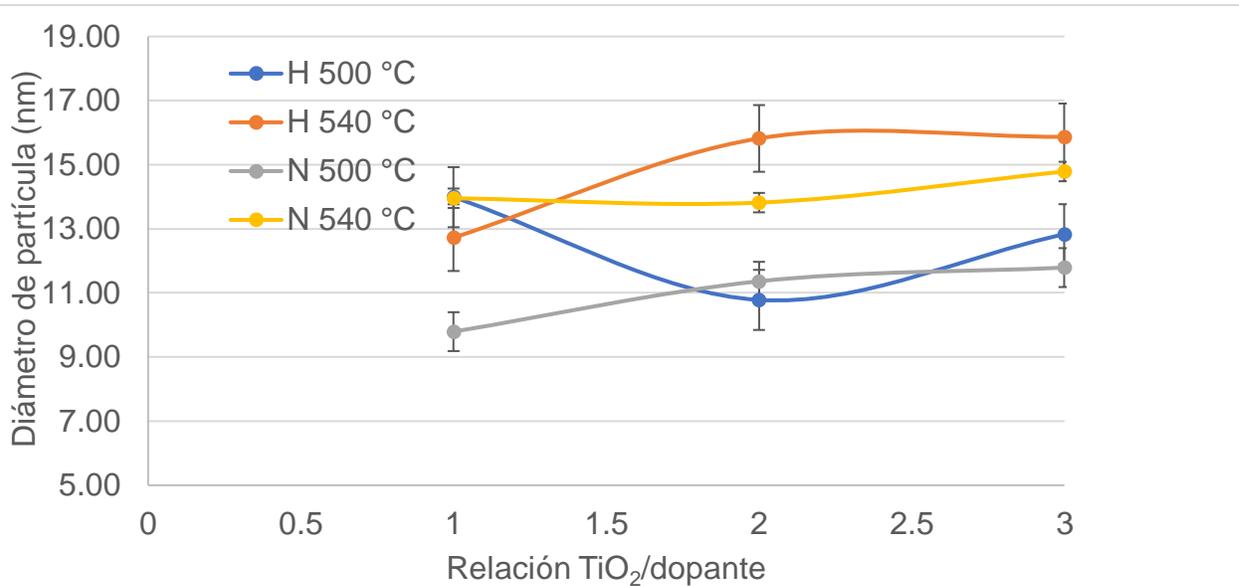


Figura 32. Tamaño de partícula observado con base en las imágenes de FESEM

A su vez se calculó el tamaño de cristalito de las partículas mediante los difractogramas (XRD), al contrastar estos con el diámetro de la nanopartícula, se aprecia que el tamaño de cristalito efectivamente es menor que el tamaño de partícula, aunque no difieren demasiado; variando de 8 nm a 14 nm en el caso del tamaño de cristalito, y entre 9-16 nm en el caso de la partícula lo cual se representa en la Figura 30. Para la obtención del tamaño de cristalito se midió el ancho a mitad de altura (FWHM) de los picos característicos de los difractogramas, para sustituirlo en la ecuación de Debye Scherrer.

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos\theta} \dots ec. 17$$

Donde:

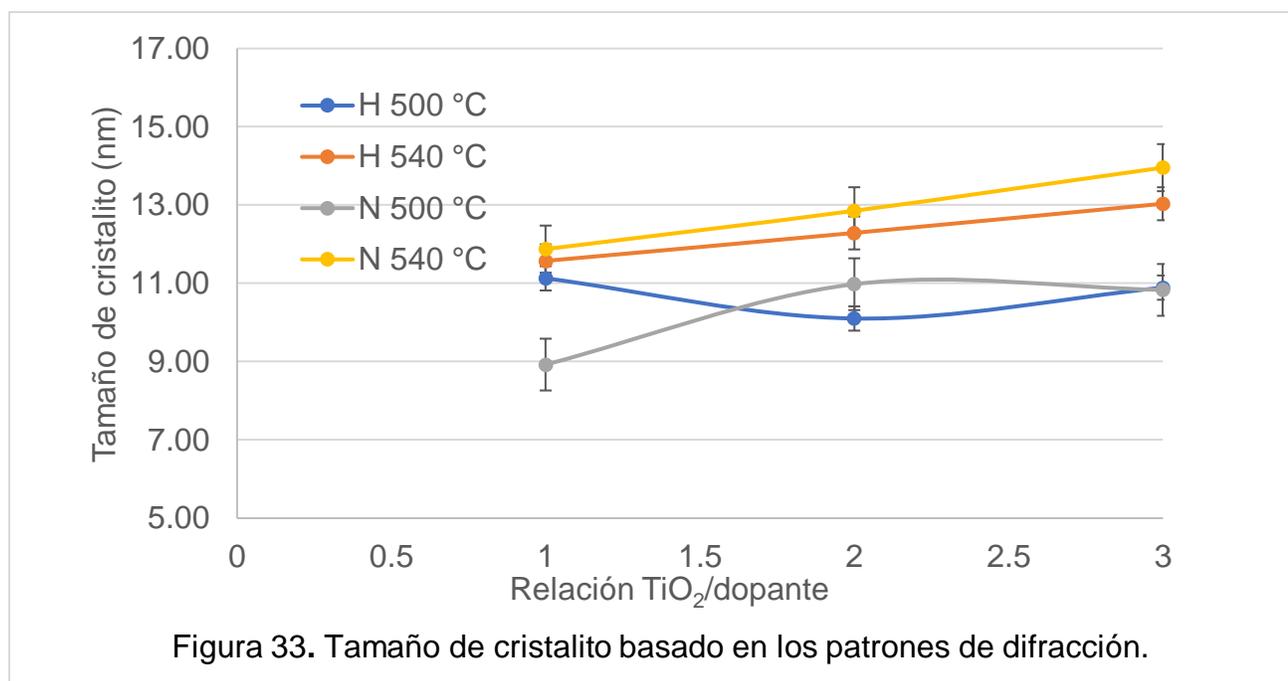
$\beta$  : Tamaño promedio del cristal

K: factor de forma del cristal=1.0

$\lambda$  : longitud de onda de la radiación utilizada  $\lambda_{Cu} = 0.1541$

$\theta$  : Posición del pico de difracción

FWHM(S) ancho a la altura media del pico de difracción



De acuerdo con los valores mostrados, se percibe que al aumentar la cantidad de agente dopante aumentó el tamaño de cristalito. Debido a que el agente dopante posee un radio iónico muy grande comparado con el Oxígeno (1.4 Å), se propicia la formación de vacancias de oxígeno permitiendo que entre en la red una mayor cantidad de N (1.71 Å) y el H (2.08 Å).

De igual forma ocurre un incremento del tamaño al elevarse la temperatura, lo que indica un cambio del estado amorfo, a un estado de ordenamiento (Eslava, 2008). La tendencia observada respecto con al tamaño de cristal se tiene el siguiente orden  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  a 500 °C 1:1 <  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  a 540 °C 1:2 <  $\text{TiO}_2\text{-H}$  500°C 1:2 <  $\text{TiO}_2\text{-H}$  500°C 1:3 <  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  a 500 °C 1:2 <  $\text{TiO}_2\text{-H}$  500°C 1:1 <  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  a 540 °C 1:1 <  $\text{TiO}_2\text{-H}$  a 540 °C 1:3 <  $\text{TiO}_2\text{-H}$  a 540 °C 1:1 <  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  a 540 °C 1:3 <  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  a 500 °C 1:3

Obteniendo, en general, un tamaño de partícula menor con la temperatura de 500 °C y una relación estequiométrica de 1:1.

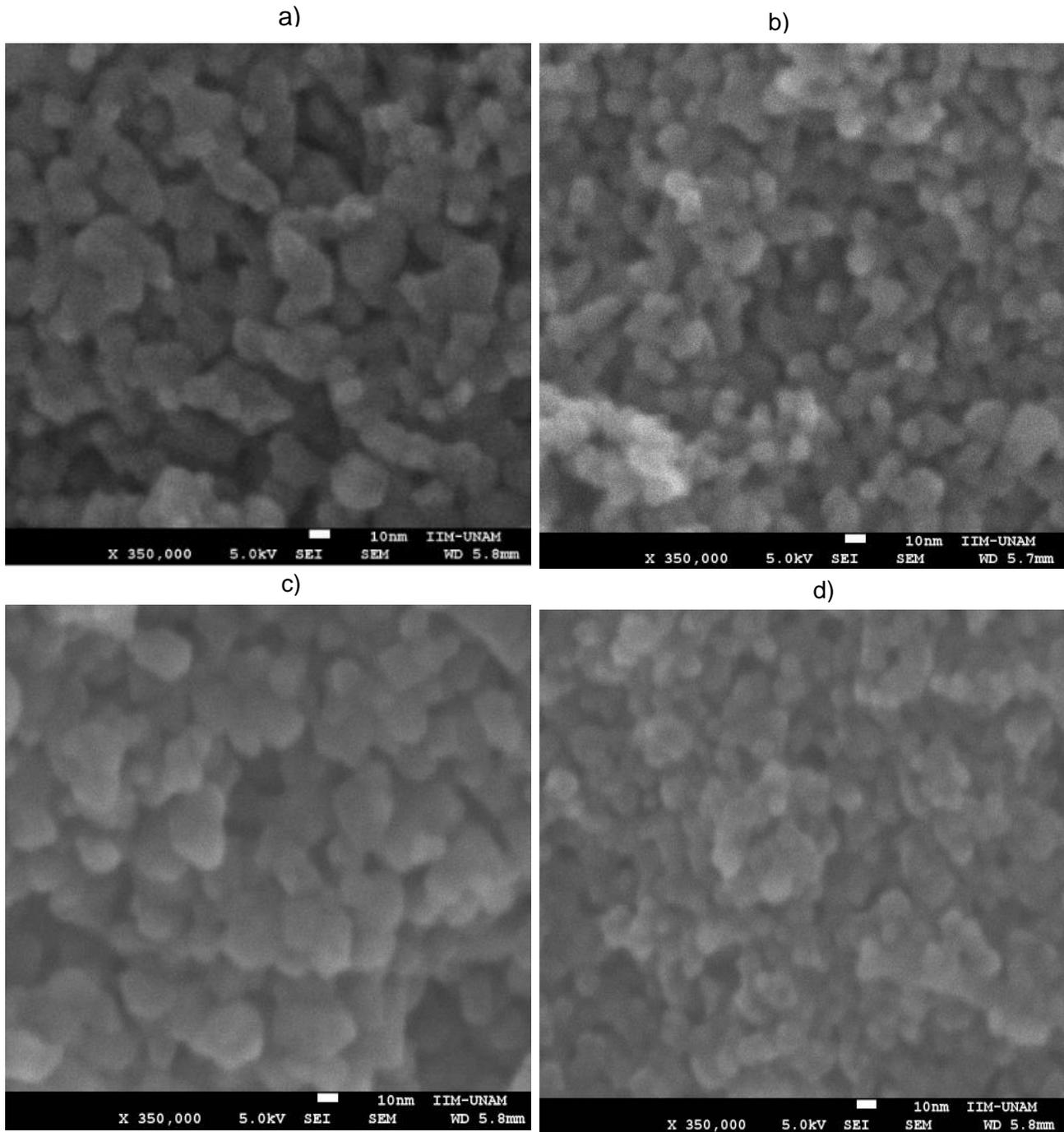


Figura 34. Imágenes FESEM. a)  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  1:1 a  $540^\circ\text{C}$ , b)  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  1:1 a  $500^\circ\text{C}$ , c)  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  1:2 a  $500^\circ\text{C}$ , d)  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  1:3 a  $500^\circ\text{C}$ .

En las imágenes a y b de la Figura 34 se percibe que las partículas del conglomerado tienden, en general, hacia una forma esférica. Apreciándose una superficie homogénea en el fotocatalizador. Se sabe que la cantidad de agua agregada durante el proceso de síntesis repercute directamente en la forma que se presente al final, debido a que de esta depende la

velocidad de polimerización del material. Un volumen menor de agua agregada alenta el proceso de polimerización ya que la velocidad de hidrólisis se vuelve menor. Y al aumentarla, se acelera la tasa de formación de fase de  $\text{TiO}_2$  (Levine, 2013; Corriou, 2009; Hafizah, 2009).

Al haber una hidrólisis acelerada, existe la probabilidad de la conformación de partículas de forma no esférica, como es el caso del catalizador de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  relación 1:1 a  $540^\circ\text{C}$ . Así mismo, las partículas pequeñas tienden a aglomerarse debido a su alta energía superficial para atraer a otras y combinarse, formando partículas primarias grandes (Hafizah, 2009). Un tamaño uniforme de fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  permite acelerar la remoción de la molécula orgánica; al incrementar la cantidad de moléculas contaminantes adsorbidas en la superficie del catalizador, se aumenta su actividad fotocatalítica.

Destacando que las partículas de polvo de diámetros menores proporcionan una distancia más corta para que los electrones viajen desde la banda de valencia al sitio catalítico. Haciendo que los electrones que se mueven a la banda de conducción creen más agujeros en la banda de valencia. Siendo los electrones de la banda de conducción los centros de reducción que reaccionarán con el oxígeno, mientras que los agujeros de la banda de valencia se convierten en los centros de oxidación que reaccionarán con el agua para producir más radicales hidroxilos (Hafizah, 2009).

Al realizar un análisis estadístico para determinar si existe o no, una diferencia significativa entre las condiciones de sinterizado y el tamaño de partícula obtenido, se aprecia que sí existe una diferencia significativa en el caso de las temperaturas utilizadas, ya que como se observa en la Tabla 9 y en la Figura 32, las partículas poseen un menor diámetro al ser sinterizadas a  $500^\circ\text{C}$  con un tamaño promedio de  $11.7\text{ nm}$  contrastado contra un promedio de  $14.5\text{ nm}$  a  $540^\circ\text{C}$ . El cambio de agente dopante no repercute en el tamaño de partícula logrado en el caso del H, mientras que la relación estequiométrica que guarda el N con el  $\text{TiO}_2$  sí afecta dicha variable (significancia igual a 1).

Tabla 9. Análisis estadístico del tamaño de partícula mediante modelo estadístico de Tuckey.				
	Diferencia de medias	SEM	q	Significancia
<b>Diferencia entre proporción de <math>TiO_{2-x}N_x</math></b>				
1:2/ 1:1	0.7200	0.6139	1.6584	1
1:3 /1:1	1.4185	0.6139	3.2675	1
1:3/1:2	0.6985	0.6139	1.6090	1
<b>Diferencia entre proporción de <math>TiO_{2-x}H</math></b>				
1:2/ 1:1	-0.0550	2.2766	0.0342	0
1:3 /1:1	0.9946	2.2766	0.6179	0
1:3/1:2	1.0496	2.2766	0.6520	0
<b>Diferencia entre proporción de <math>TiO_{2-x}N_x</math> y <math>TiO_{2-x}H</math></b>				
500 °C/ 540 °C	1.4470	2.7099	0.7551	0
H/N	-1.4849	2.7099	0.7749	0
<b>Diferencia entre T de sinterizado</b>				
N 540 °C /500 °C	3.2046	0.5013	9.0411	1
H 540 °C/500 °C	2.2708	1.8588	1.7277	0

- Difracción de Rayos X

El tratamiento de los datos para encontrar la estructura del  $TiO_2$  formada, así como el porcentaje de agente dopante que presentan las nanopartículas sinterizadas, se realizó mediante el software Match phase identification from power diffraction versión 3, y los difractogramas de rayos X (Figuras 33 y 34). En la Figura 35 se aprecia que la fase anatasa de los fotocatalizadores, está presente en un alto porcentaje, concordando con lo reportado por Mashid y Askari (Mahshid, 2007), que indican que la fase anatasa de  $TiO_2$  se forma después

de que el precursor se calcina a una temperatura que oscila entre 300 °C y 550 °C. En este caso, los fotocatalizadores con relación 1:2 y sinterizados a 500°C fueron los que presentaron una mayor fracción de fase anatasa, como se puede apreciar (Figura 35).

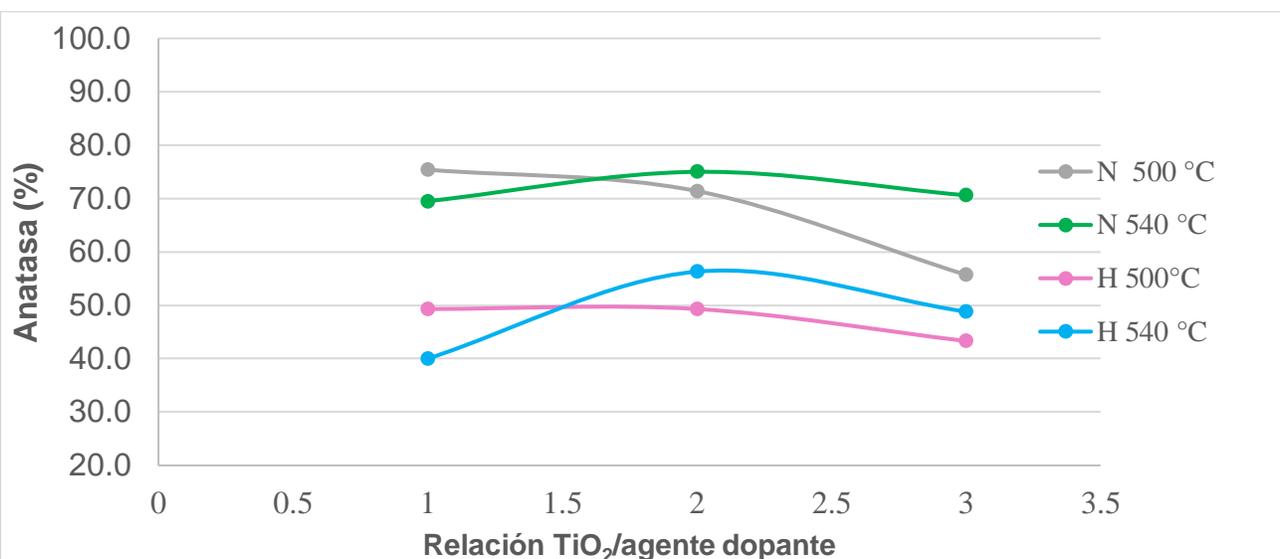


Figura 35. Fracción de fase anatasa con respecto a la temperatura de sinterizado y al agente dopante.

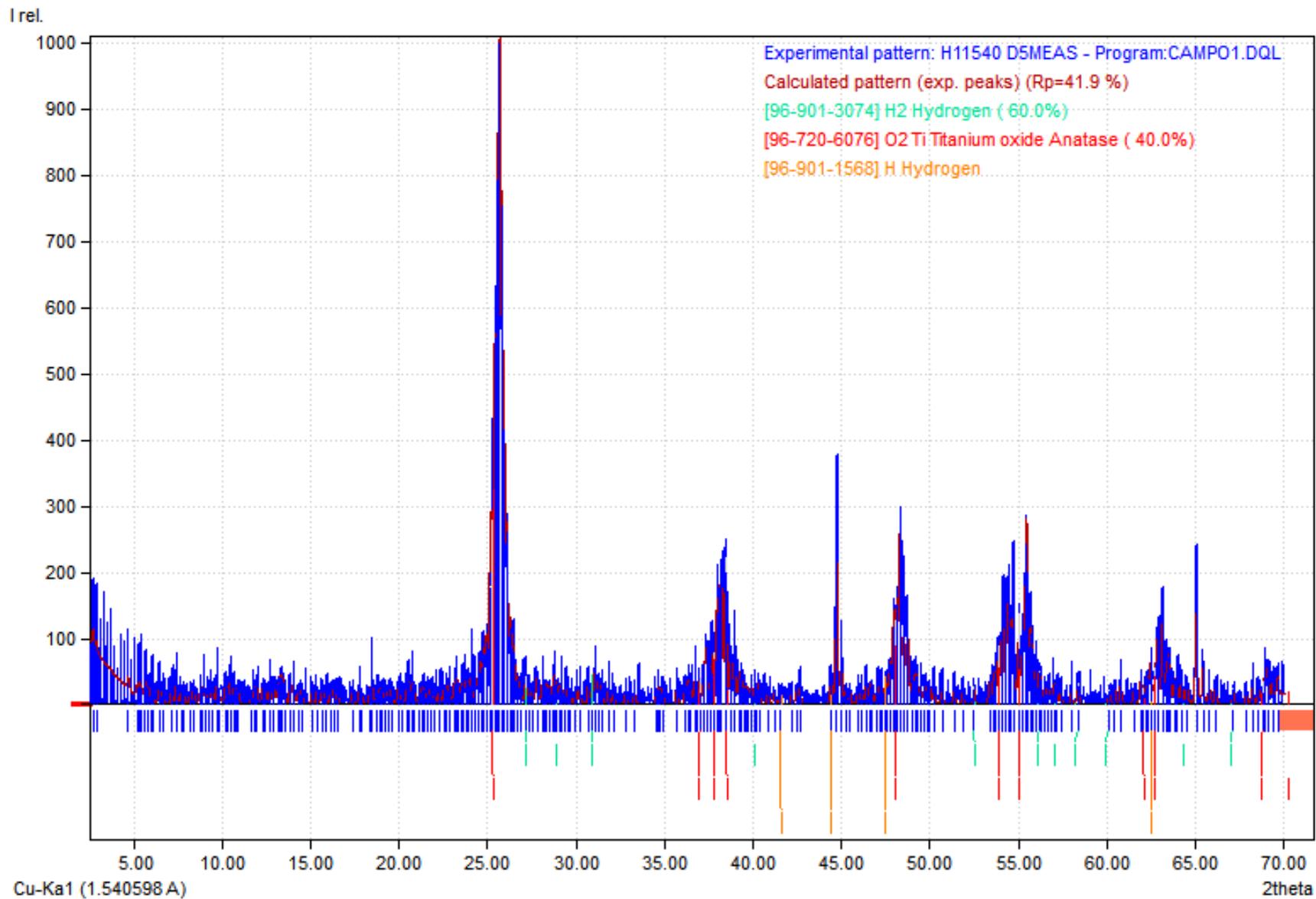


Figura 36. Difractograma  $\text{TiO}_2\text{-xH}$  relación 1:2 a 500 °C

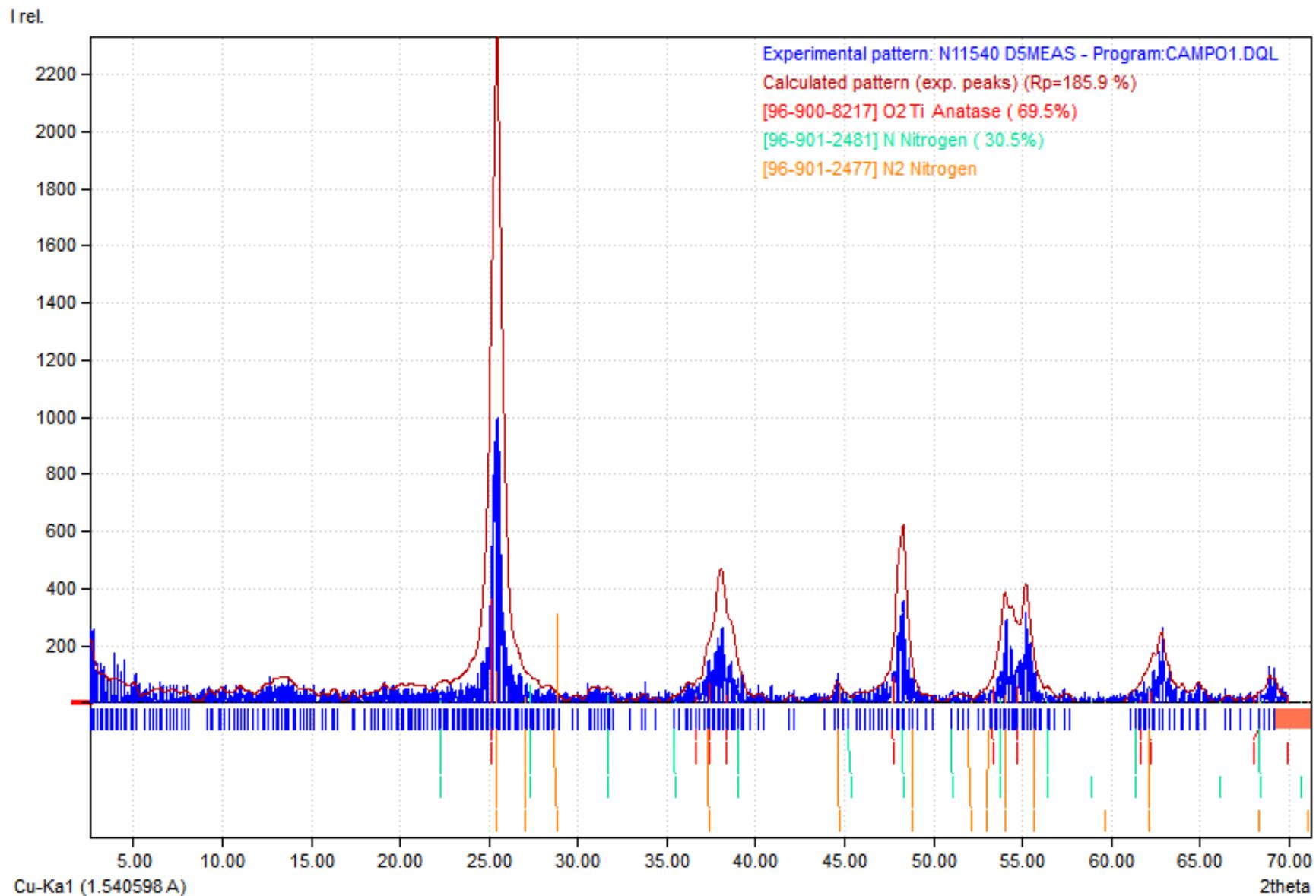


Figura 37. Difractograma  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  relación 1:1 a  $540^\circ$

Los difractogramas del  $TiO_{2-x}H$  presentan ruido en su mayoría, ya que la porción de muestra analizada en el equipo era la mínima necesaria, pues los volúmenes de precursor utilizados daban una cantidad pequeña de masa de fotocatalizador (0.025 g) en cada síntesis, haciendo que la caracterización se efectuara con una porción muy limitada de las nanopartículas.

El  $TiO_2$  con una alta cristalinidad puede producir más portadores de carga en el sitio catalítico para degradar las moléculas orgánicas, influyendo en la eficiencia fotocatalítica. Al contrastar la influencia de la temperatura de sinterizado y de las diferentes proporciones en las que se encuentran el  $TiO_{2-x}N_x$  y  $TiO_{2-x}H$ , mediante el análisis estadístico de Tuckey, se aprecia que hay un efecto significativo de dichas variables sobre los resultados de eficiencia de remoción del contaminante trabajado. Cabe mencionar que los fotocatalizadores de H presentaron un porcentaje de oxidación mayor que los dopados con N. De acuerdo con los datos anteriores, la temperatura de 540 °C, y proporciones del  $TiO_{2-x}N_x$  1:1 y el  $TiO_2-H$  1:2 fueron las mejores.

Tabla 10. Influencia de las condiciones de trabajo en la eficiencia de remoción de Acesulfamo-K.				
	Diferencia de medias	SEM	q	Significancia
<b>Proporciones <math>TiO_2</math>/ agente dopante</b>				
1:2/ 1:1	-13.9043	3.0318	6.4860	1
1:3 /1:2	15.8928	2.4881	9.0330	1
<b>Proporción <math>TiO_{2-x}N_x</math> y <math>TiO_{2-x}H</math></b>				
N 1:3/ 1:2	15.8928	2.4881	9.0330	1
H 1:3/ 1:2	-15.3169	1.1938	18.1470	1
<b>Temperaturas de sinterizado</b>				
N 540 °C 500 °C	8.8462	2.4622	5.0800	1
H 540 °C 500 °C	-22.0409	1.2173	25.6150	1

Se sabe que los parámetros de red de la celda unitaria para una estructura tetragonal son  $a=b \neq c$ . El  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa posee valores de  $a=b=3.78 \text{ \AA}$  y  $c=9.51 \text{ \AA}$  (Giraldo, 2014). Para los sistemas obtenidos en el presente proyecto se encontró que poseen los valores indicados en la tabla 11:

Tabla 11. Parámetros de red de celda unitaria para las nanopartículas de $\text{TiO}_2$ en fase anatasa sinterizadas.			
Sistema	a	b	c
500 °C			
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 1:1	3.7710	3.7710	9.4300
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 1:2	3.7850	3.7850	9.5140
$\text{TiO}_{2-x}\text{H}$ 1:2	3.7842	3.7842	9.5146
$\text{TiO}_{2-x}\text{H}$ 1:3	3.7845	3.7845	9.5143
540 °C			
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 1:1	3.8040	3.8040	9.6140
$\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 1:2	3.7845	3.7845	9.5143
$\text{TiO}_{2-x}\text{H}$ 1:3	3.7710	3.7710	9.4300

De acuerdo con los resultados obtenidos de difracción de rayos X, las condiciones de trabajo permitieron obtener  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. A pesar de detectarse en todos los casos dicha estructura, los parámetros de red no tienen los mismos valores. La cantidad de agente dopante repercute en el tamaño de la celda unitaria, pues al existir un aumento de este se incrementan las dimensiones de la celda. En cuanto a la temperatura, al cambiar de 500 °C a 540 °C, para el Hidrógeno se observa una disminución del tamaño de la celda, y un incremento en la del Nitrógeno.

## Pruebas fotocatalíticas

El seguimiento espectrofotométrico se llevó a cabo mediante un barrido desde una longitud de onda de 200 nm hasta 800 nm, al observar las curvas de degradación obtenidas no se percibe la formación de subproductos no deseados, puesto que se va siguiendo una tendencia sin apreciarse cambios fuera de esta, durante el tiempo de reacción (Figura 38).

La masa ocupada para las pruebas fotocatalíticas fue de 0.05 g debido a que se ha reportado como la cantidad adecuada para evitar el efecto pantalla (Clemente, 2008), ya que cuanto

menor es la concentración de TiO<sub>2</sub>, menos opaca es la suspensión y mayor es la penetración de la luz (Garcés, 2004), ayudando a que en todas las partículas incidan los fotones.

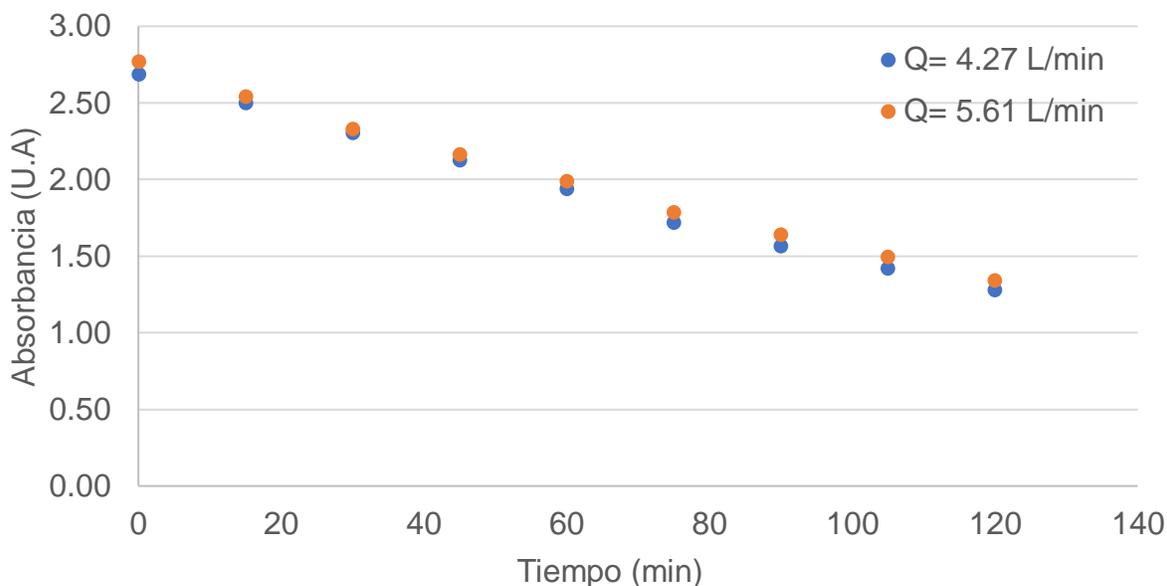


Figura 38. Eliminación de Acesulfamo-K. Sistema TiO<sub>2</sub> /H 1:3, 540°C.

Para efectuar el estudio cinético de la reacción se tomaron los datos de absorbanza a una longitud de onda de 227 nm, valor en el cual absorbe el Acesulfamo-K; considerando la reacción a un volumen constante. Al realizar el tratamiento de los datos mediante el modelo modificado de Langmuir Hinshelwood, se obtuvo que el mejor ajuste es para un modelo cinético de pseudo-primer orden, tal como se ha evidenciado en los trabajos de Moro, Murcia, Chen, Gosh, Dutta y Mohamed, que utilizan TiO<sub>2</sub> para degradar compuestos orgánicos, el cual corresponde a una ecuación de tipo (Moro, 2012; Murcia, 2013; Gosh, 2018; Chen, 1998; Dutta, 2004; Mohamed, 2016):

$$-\ln\left(\frac{A}{A_0}\right)=lk \dots \text{ec. 18}$$

A= Absorbanza [nm]

I = Irradiación [kJ/m<sup>2</sup>]

k= constante de velocidad de reacción aparente

Así, con dicho modelo y la radiación obtenida a través de la integral de la irradiancia durante la experimentación, con respecto al tiempo, realizada con el software Origin Pro; se obtuvieron las figuras siguientes:

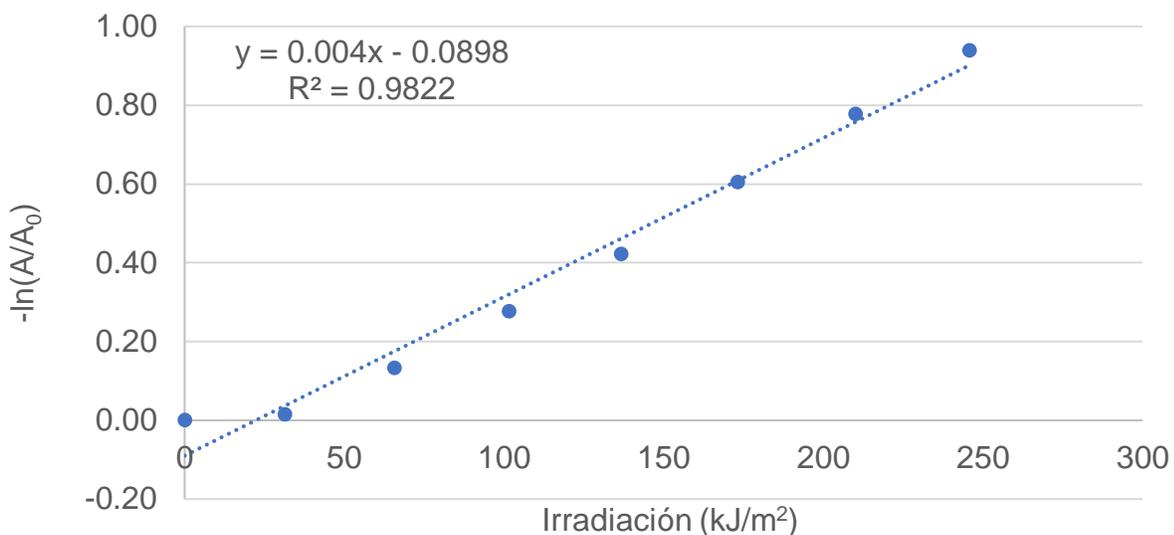


Figura 39. Cinética de reacción pseudo-orden 1. H 1:2 500 °C

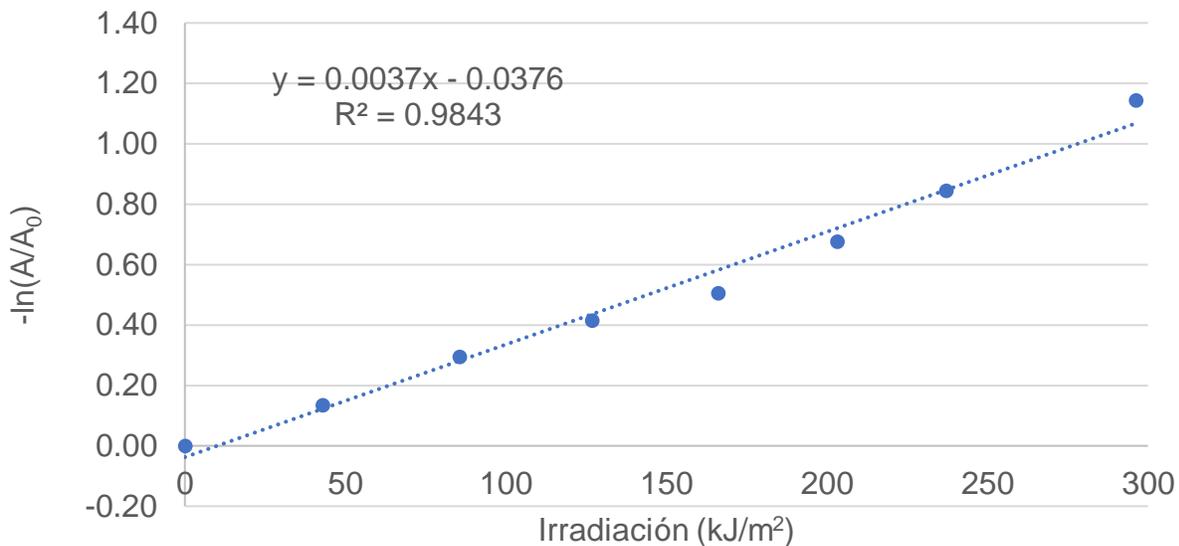


Figura 40. Cinética de reacción pseudo-orden 1. N 1:1 540 °C

Al contrastar las constantes cinéticas aparentes de todos los experimentos (Tabla 12), podemos ver que están en función de la proporción  $\text{TiO}_2$ / agente dopante, disminuyendo al aumentar ésta. Al incrementar el dopaje hay probabilidad de que ocurra el enmascaramiento de la superficie de las partículas, lo que puede causar una baja absorción del contaminante en la superficie, y a su vez, obstruye el paso de la luz en el fotocatalizador (Clemente,2008).

Para el caso del  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ , existe una variación directamente proporcional entre el porcentaje de remoción del Acesulfamo-K con el aumento de la temperatura de síntesis del fotocatalizador, que concuerda con el aumento de fase anatasa con este parámetro. Al contraponer los resultados de ambos agentes dopantes, se aprecia que al subir la relación estequiométrica disminuye la velocidad de reacción en ambas rutas de síntesis, a excepción de la temperatura de 540 °C, donde se incrementó la  $k'_{\text{app}}$  a mayor porcentaje de N.

Tabla 12. Constante aparente de cinética de reacción de pseudo orden 1				
Temperatura (°C)	Relación $\text{TiO}_2/\text{agente dopante}$	$k'_{\text{app}}$ ( $1/\text{kJ}/\text{m}^2$ )	$k'_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
N	500	1:1	$3.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
		1:2	$2.0 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-5}$
	540	1:1	$3.7 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$
		1:2	$4.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
H	500	1:2	$4 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$
		1:3	$2.8 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
	540	1:3	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$

Dicha tendencia concuerda con lo reportado por Moro donde al aumentar la concentración de urea, disminuye la velocidad de reacción (Moro, 2012).

Tabla 13. Constante aparente de cinética de reacción (Moro, 2012)	
Catalizador	$k_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) vis
NTT-4-600/Urea <sup>III</sup> 1:5	$1.8 \times 10^{-3}$
NTT-4-600/Urea <sup>II</sup> 1:10	$2.0 \times 10^{-3}$
NTT-7-600/Urea <sup>I</sup> 1:18	$5.0 \times 10^{-3}$

A su vez las constantes de reacción de la degradación de contaminantes con  $\text{TiO}_2$  dopado, proporcionadas por otros autores que trabajaron con longitudes de onda  $\geq 390$  nm respecto al tiempo son: Yuan, et. al. (2016)  $1.22 \times 10^{-2}$  -  $1.47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , Chen et. al. (2007),  $1.33 \times 10^{-3}$  -  $2.43 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , Rengifo (2010) quien trabajo con luz solar  $5.17 \times 10^{-3}$  -  $7.76 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , Zhou et. al. (2012)  $7 \times 10^{-4}$  -  $1.88 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Las cuales concuerdan con los resultados plasmados en la Tabla 13.

Scheurer (2014), reporta que a niveles de concentración más bajos de  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de Acesulfamo-K la velocidad de reacción depende solo de la intensidad de la luz y solo se consume una pequeña cantidad de fotones para transformar las moléculas de Acesulfamo-K. Por su parte Gosh informa que la constante de tasa de degradación de Acesulfamo-K es directamente proporcional a la intensidad de la luz (Ghosh, 2018). Con el aumento de la carga de catalizador, los aglomerados de partículas de  $\text{TiO}_2$  reducen la disponibilidad de sitios de catalizador activos, aunado a que se puede inducir a que no todos los sitios activos reciban suficiente luz para la activación debido al efecto de protección, reduciendo así las tasas de degradación fotocatalítica. La degradación máxima se ha encontrado cuando la concentración inicial del Acesulfamo-K es de 10 y 20 mg/L. En estos dos casos, se logró una degradación del 100% en 30 minutos, controlando la fuente luminosa (Ghosh, 2018).

Un requisito previo básico para la fotólisis directa de Acesulfamo-K es la absorción de fotones en las longitudes de onda a las que está expuesto. El Acesulfamo-K tiene un máximo de absorción a 227 nm, en condiciones ambientales no se puede esperar fotólisis directa ya que el espectro de la luz solar no coincide con la absorción de Acesulfamo-K (Moro, 2012), por lo que la oxidación del contaminante tardará más tiempo en lograrse al 100 % que en condiciones controladas de laboratorio. Scheurer (2014), reporta tiempos de eliminación de 10 minutos cuando se irradia a la longitud de onda que absorbe el contaminante en cuestión, mientras que Shanmugasundaram (2004), tuvo en 3 horas de irradiación 30 % de remoción de contaminante con luz visible.

La eficiencia se vio favorecida a su vez por utilizar  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, pues este provoca la formación de más radicales hidroxilos a partir de la descomposición fotocatalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Así el  $\text{TiO}_2$  tiene más sitios para llevar a cabo la remoción del contaminante en su superficie, aumentando el agua fisisorbida, lo que mejora la fotoactividad del fotocatalizador. Se han realizado estudios utilizando P25  $\text{TiO}_2$  comercialmente disponible para verificar el efecto de sensibilización de la superficie de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , encontrando resultados favorables pues la oxidación fotocatalítica es eficiente y casi el 60% del contaminante es eliminado completamente después de 210 minutos bajo irradiación con luz visible (Kang, 2017). A su vez, Domènech (Domènech, 2004) reportó que el fotocatalizador P25 presenta una tasa de oxidación de Acesulfamo-K de 86.11% después de 120 minutos, lo que implica el excelente potencial de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en aplicaciones fotocatalíticas (Domènech, 2004). Al confrontar los resultados de los fotocatalizadores sintetizados con la del  $\text{TiO}_2$  comercial P25, reportados en la Tabla 14, se percibe que el  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  1:2 a  $500^\circ\text{C}$  es el más eficiente, seguido por el  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  1:1 a  $540^\circ\text{C}$ .

Ni el peróxido de hidrógeno, ni el óxido de titanio solos pueden absorber la luz visible, pero los grupos -OOH de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reemplazan a los grupos -OH en la superficie de óxido de titanio formando complejos de superficie amarilla debido a la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que cambia la región de absorción de luz de TiO<sub>2</sub> a la región de luz visible (Kang, 2017).

Agente dopante	Temperatura (°C)	Proporción TiO <sub>2</sub> /agente dopante	C <sub>0</sub> <sup>α</sup> Concentración inicial de TiO <sub>2</sub> en cada experimento (g/L)	Eficiencia (%)	
				Q=5.6 L/min	Q= 4.3 L/min
N	500	1:1	1:1	0.1005	58.5
		1:2	1:2	0.1009	45.3
	540	1:1	1:1	0.1006	61.3
		1:2	1:2	0.1004	51.5
H	500	1:2	1:2	0.1003	75.2
		1:3	1:3	0.1005	58.5
	540	1:3	1:3	0.1007	52.4
P-25	-	-	0.1006	88.1	84.1

Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilos en la interfase del semiconductor con el agua. Los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de las especies fotogeneradas. La presencia en el medio de oxígeno o de otros oxidantes, es esencial para que se produzca una oxidación efectiva (Garcés, 2004; Moro, 2012). En este caso la aireación inducida mediante las bombas sumergibles en los tanques, permiten la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una oxidación más homogénea.

Se observó, además, que la diferencia del caudal entre las bombas del sistema fotocatalítico, no afectó significativamente la eficiencia. Sin embargo, en el caso del Nitrógeno, la suspensión de éste durante las pruebas no fue la deseada, ya que no se encontraba a lo largo del paso por el reactor durante la reacción, presentando sedimentación en el tanque de alimentación, en algunas ocasiones, al finalizar el tiempo de experimentación. Posiblemente debido a la falta de mezclado en el reactor.

Como la actividad fotocatalítica está en función de las propiedades físicas del TiO<sub>2</sub>, especialmente de la morfología, la cual depende de la temperatura de sinterizado (ésta afecta a la porosidad de los recubrimientos), ya que, por un lado, tiene efecto sobre el espesor de la

pared de los poros, y por otro, sobre la superficie de los fotocatalizadores, acrecentando la cantidad de poros al subir la temperatura (Corriu, 2009). Durante las pruebas fotocatalíticas, el volumen utilizado del TiO<sub>2</sub> sintetizado en el laboratorio difiere del P-25, a pesar de trabajar con la misma masa total. Adicionalmente, se estima una mayor porosidad del fotocatalizador sintetizado, la cual mejora la eficiencia fotocatalítica al permitir tener recubrimientos con menor espesor de pared en la estructura de poros, favoreciendo así la adherencia del contaminante (Levine, 2013; Zheng, 2017). Esto se debe a que las nanopartículas sinterizadas no presentan una forma esférica completamente. Cuando el material es totalmente esférico, existe una relación directamente proporcional entre el número de átomos y la masa, a su vez posee una mayor densidad pues se pueden colocar más átomos en el mismo volumen físico; a diferencia de un estado amorfo (Martínez, 2011), que es el caso de algunas partículas sinterizadas en este trabajo.

Así mismo, el diámetro de partícula y la fase presentada juegan un rol importante. Estudios demuestran que la fase rutilo es más estable en tamaño microscópico, mientras que la estructura de la anatasa es más pura y termodinámicamente más estable cuando el tamaño del cristal se encuentra en un rango entre 14-28 nm, preferiblemente  $\leq 14$  nm (Mahshid, 2006; Costa, 2006; Jagadale, 2008; Martínez, 2011), lo cual hace más eficiente al catalizador. Tal es el caso del H 1:2 a 500°C que presentó la mayor eficiencia y el menor diámetro de partícula de los 6 casos de hidrógeno, al tener una composición de 63.5 % de fase anatasa y 10.7825 nm de diámetro. Los tamaños con menor tamaño de cristal, las cargas electrón-hueco migran más rápido a la superficie, evitando su pronta recombinación y por tanto participan de manera más eficiente en las reacciones de óxido-reducción (Jagadale, 2008; Nakamura, 2008; Gordillo, 2006).

Además, estadísticamente se determinó (mediante un ANOVA en el software Origin Pro) que existe un efecto significativo del dopaje con N e H, tal como se muestra en la Figura 41:

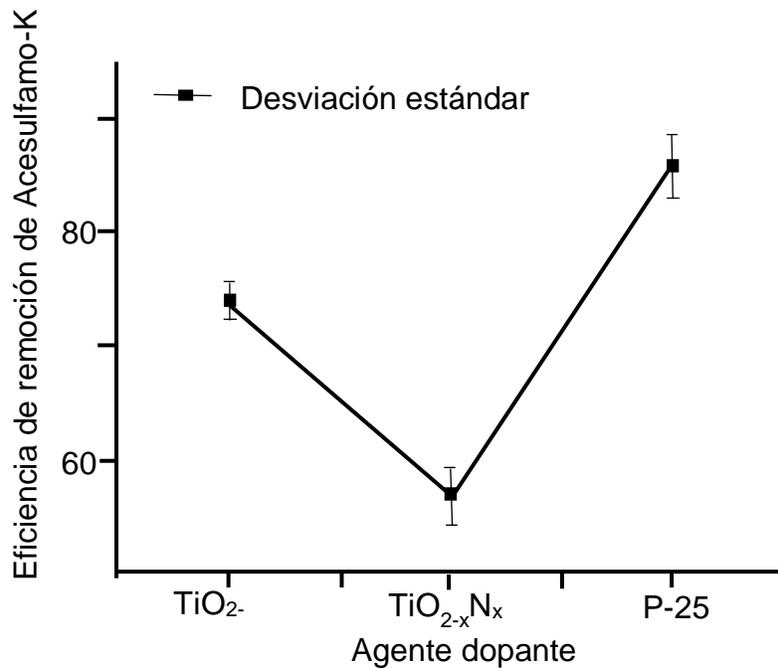


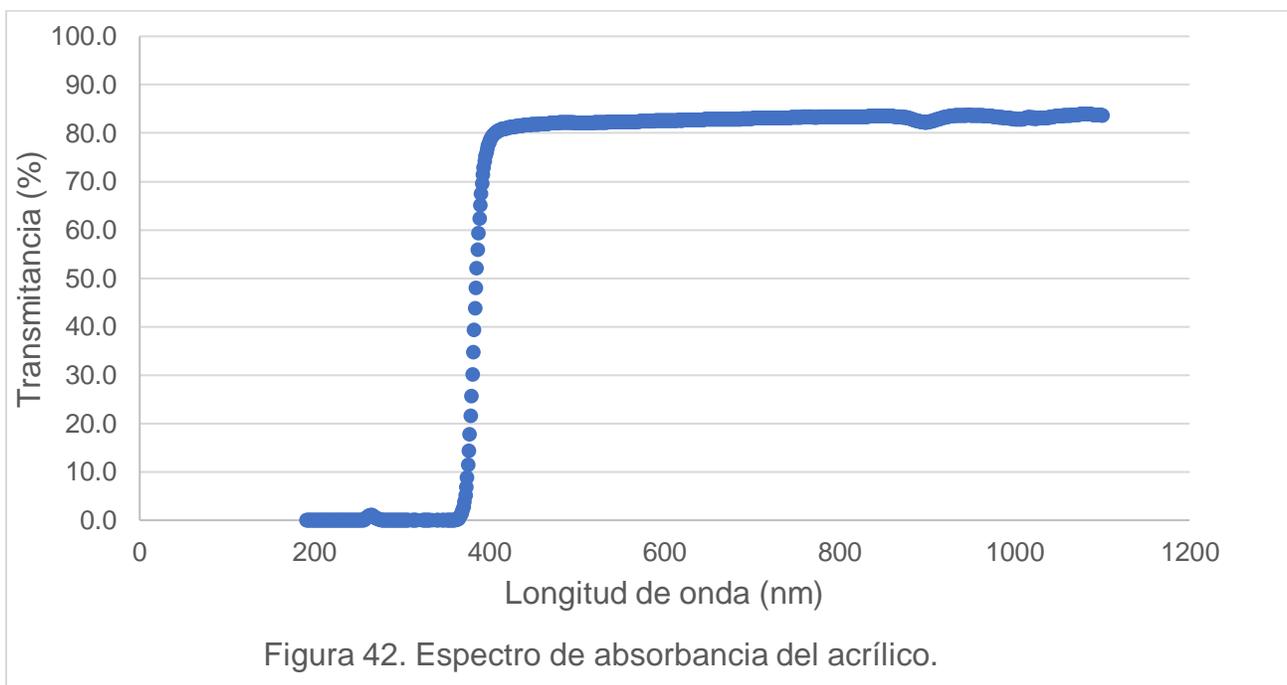
Figura 41. Diferencia de medias estándar entre la eficiencia de los fotocatalizadores.

En la Tabla 15 se nota de forma general, así como en la Figura 41, que la diferencia de eficiencias de oxidación entre los fotocatalizadores dopados y P25 varía significativamente (Sig = 1).

	Diferencia de medias	SEM	q	Significancia
N - H	-17.30813	2.38054	10.2823	1
P25 - H	12.04898	2.38054	7.15796	1
P25 - N	29.35712	2.38054	17.4402	1

Así, la hipótesis nula ( $H_0$ ) que acepta que todos los agentes dopantes tienen eficiencias similares contrastada contra la hipótesis alternativa ( $H_1$ ) que indica que existe diferencia en la eficiencia con respecto al dopar con H o N, con un 95 de confianza, al ser  $p \leq \alpha$ , y la significancia igual a 1, se descarta.

Por otro lado, para comprobar si las muestras se encuentran dopadas, se realizaron dos pruebas más. La primera consistió en dos experimentaciones fotocatalíticas con los dos mejores catalizadores, en este caso el H 1:2 500°C y el N 1:1 a 540 °C; bloqueando el paso de la luz ultravioleta con ayuda de una placa de acrílico, debido a que este material solamente permite el paso de longitudes de onda mayores a 400 nm, como se observa en la Figura 40, haciéndolo ideal para trabajar con la luz visible del espectro solar.



En este par de pruebas se obtuvieron las reacciones descritas en las figuras 43 y 44

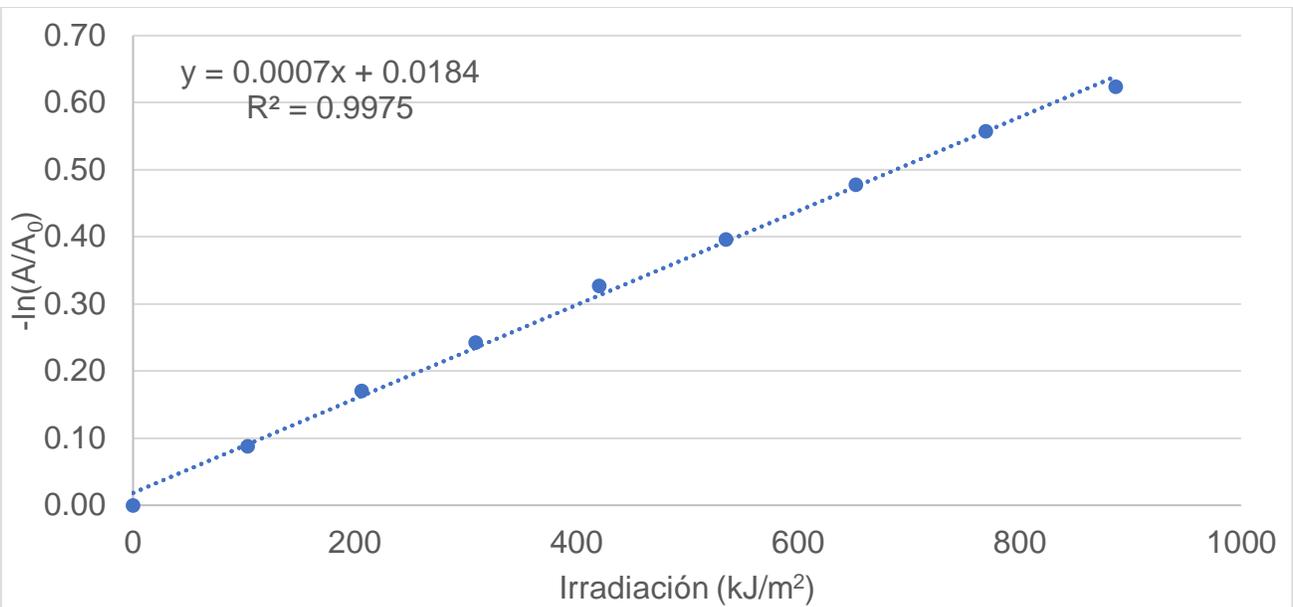


Figura 43. Cinética de reacción pseudo-orden 1. H 1:2 500 °C

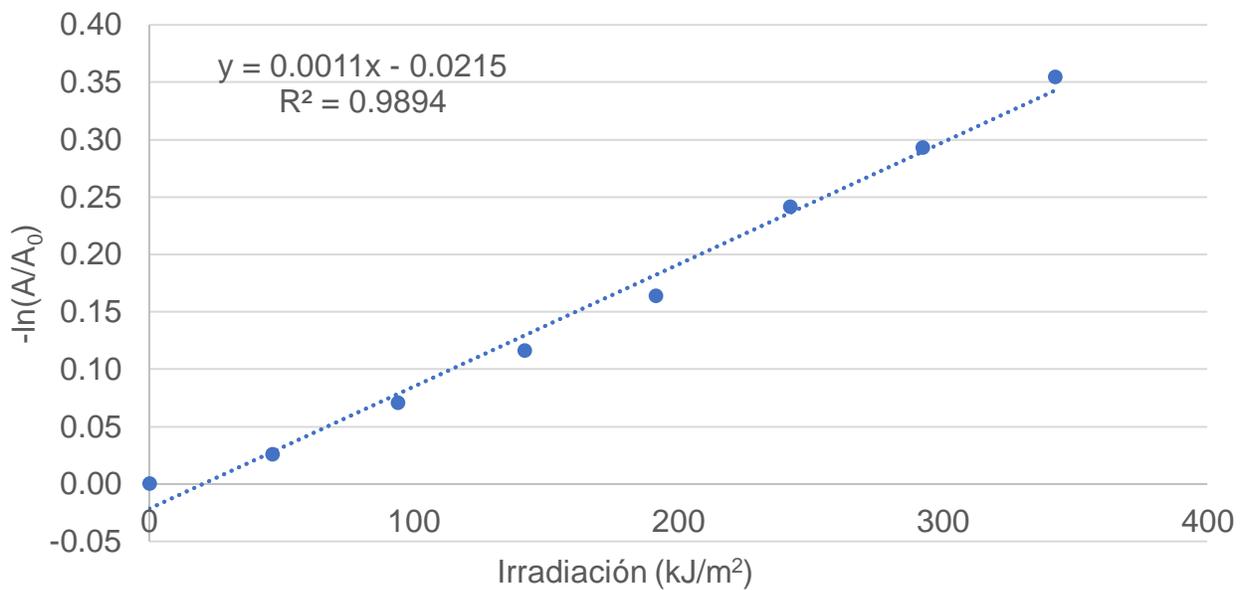


Figura 44. Cinética de reacción pseudo-orden 1. N 1:1 540 °C

Tabla 16. Pruebas con luz visible		
	Eficiencia (%)	$k'_{app}$ (1/kJ/m <sup>2</sup> )
TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> 1:1 540 °C	41.86	$1.1 \times 10^{-3}$
TiO <sub>2-x</sub> H 1:2 500 °C	45.74	$7 \times 10^{-3}$

Al comparar las constantes aparentes de velocidad de las pruebas fotocatalíticas solamente con el paso de luz visible contra las realizadas con el espectro solar completo, se encuentra que las primeras son menores, en vista de tener menos energía de trabajo. Lo que afecta la eficiencia de remoción, variando por 21% y por 28% de eficacia en el caso del N y del H respectivamente. Si bien el porcentaje total obtenido de eficiencia no es mayor en el visible que en el ultravioleta, el dopaje logrado no se descarta al no ser nula la oxidación al cubrir el reactor con acrílico.

- Área superficial.

Los isotermas de adsorción obtenidos por adsorción-desorción de nitrógeno de los fotocatalizadores obtenidos se muestran en la figura 45 y 46, el tamaño de poro y área superficial se condensan en la Tabla 17.

De acuerdo a los isotermas de adsorción-desorción, el proceso presenta un ciclo de histéresis tipo 3 asociado con la condensación capilar en los poros de materiales mesoporosos, con aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija o laminares, y tamaño no uniforme.

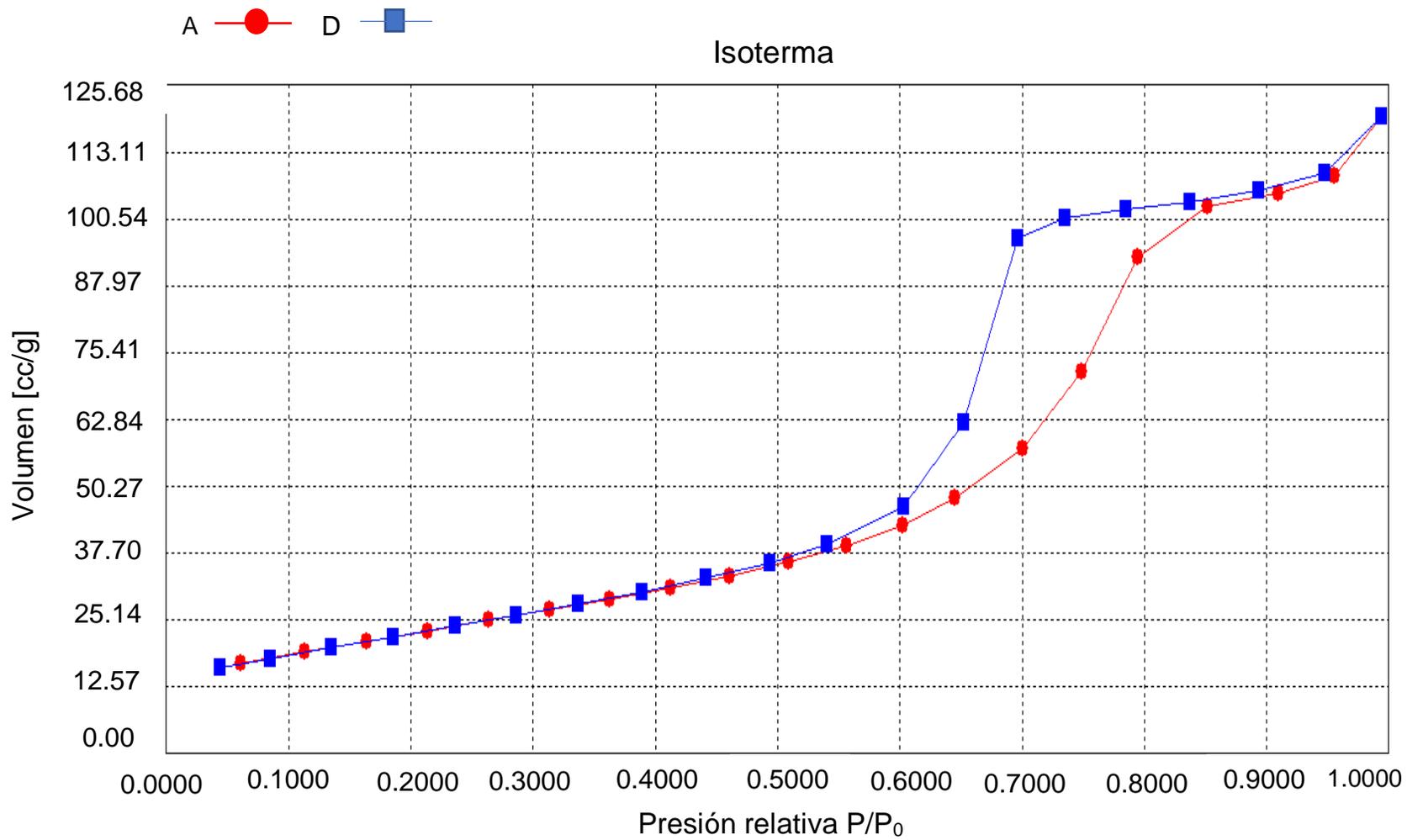


Figura 45. Isotermas de adsorción. Fotocatalizador Ti<sub>2-x</sub>H 1:3 a 500 °C.

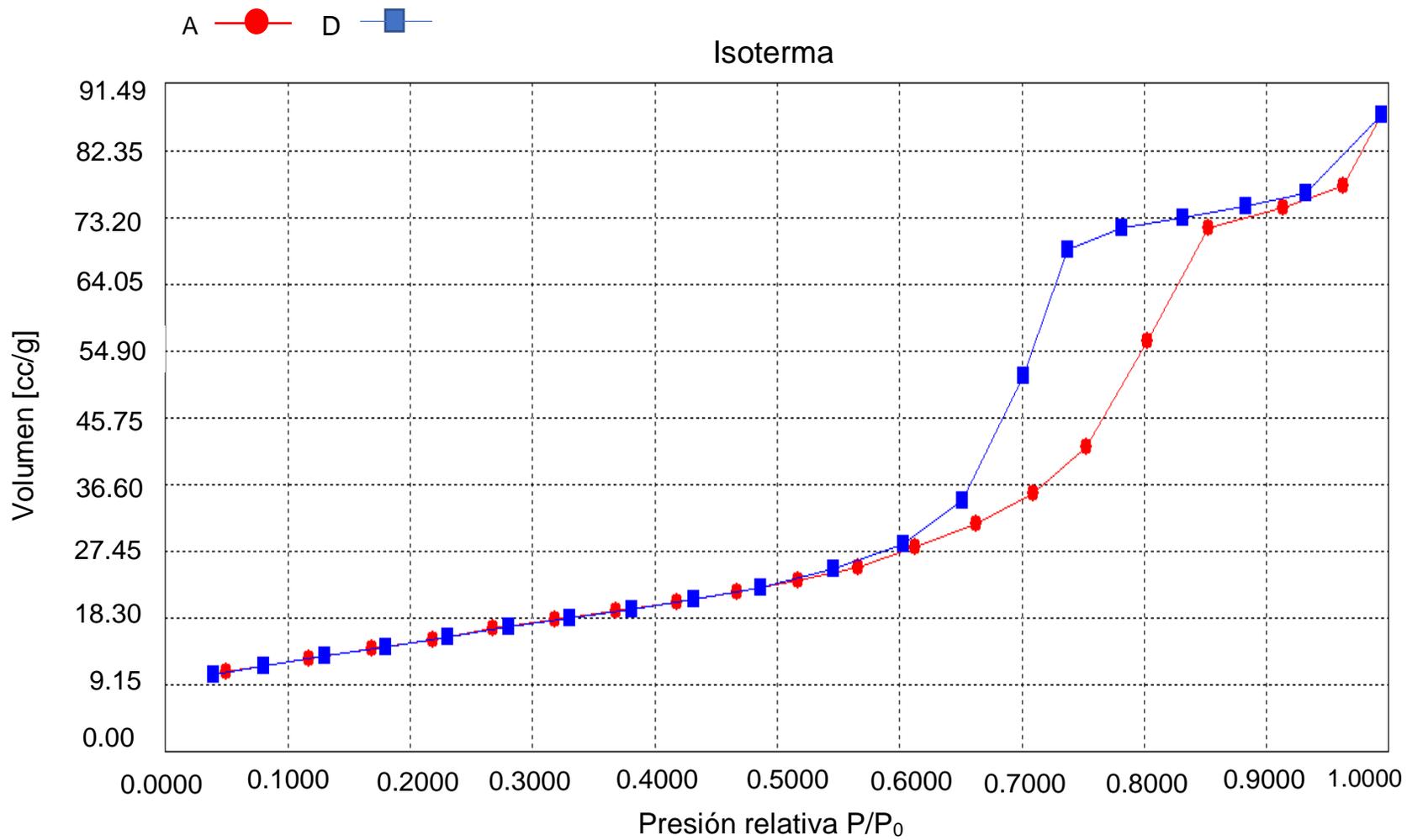


Figura 46. Isotermas de adsorción. Fotocatalizador Ti<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 1:2 a 540 °C.

Tabla 17. Pruebas de área superficial.		
Sistema	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
500 °C		
TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> 1:1	75.04	79.68
TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> 1:2	84.52	83.28
TiO <sub>2-x</sub> H 1:2	79.88	86.75
TiO <sub>2-x</sub> H 1:3	84.12	87.50
540 °C		
TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> 1:1	53.52	98.85
TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> 1:2	56.14	95.46
TiO <sub>2-x</sub> H 1:3	67.10	96.69

A pesar de que el TiO<sub>2-x</sub>H 1:2 sintetizado a 500 °C y el TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 1:1 a 540 °C no presentan el área superficial más grande, son los más eficientes. Lo que se ha explicado anteriormente por el enmascaramiento de las partículas con una gran cantidad de agente, añadiendo en este caso que presentan el mayor diámetro de poro permitiendo que exista una amplia cantidad de contaminante adsorbido por la estructura, confiriendo una eficiencia fotocatalítica superior.

El método sol-gel es óptimo para la obtención de nanopartículas con alta área superficial adecuada para la aplicación en fotocatalisis, ya que varía entre 75.0-84.5 mg<sup>2</sup>/g. En la Tabla 17 se percibe que el área se ve afectada por la temperatura de síntesis pues al incrementarla disminuye el área superficial; paralelamente existe una variación directamente proporcional entre este parámetro y la porción de agente.

De acuerdo a los datos obtenidos de diámetro de poro los fotocatalizadores son mesoporosos, pues según la IUPAC estos se encuentran en un rango comprendido entre 20 Å < tamaño < 500 Å. Lo que quiere decir que existe un área superficial extremadamente alta en una cantidad relativamente pequeña de material y confirman una buena relación pared/sólido y alta porosidad de la red.

## Explicación del color

Como se sabe, el color que se percibe de un compuesto corresponde al color complementario de la longitud de onda a la cual absorbe. Dado que el color que presentan los fotocatalizadores

dopados con N, es amarillo, la longitud de onda a la cual se esperan que absorban es a 435-480 nm, que corresponde a la parte de la luz visible del espectro solar (Castellano, 2019).

Tabla 18. Relación de colores transmitido (Castellano, 2019)

$\lambda$ (nm)	Color	Color complementario
380-435	Violeta	Verde-amarillo
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul-verdoso	Anaranjado
490-500	Verde-azulado	Rojo
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Verde-amarillo	Violeta
580-595	Rojo	Azul
595-650	Anaranjado	Azul-verdoso
650-780	Rojo	Verde-azulado

Autores como Jagadale, Nakamura, Hiroshi y Avilés; han encontrado que el mejoramiento de la actividad fotocatalítica en el rango visible se debe a la creación de centros de color dentro del band gap formados por la adición del N, indicando que está presente en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>, provocando la absorción dentro de un rango mayor de longitudes de onda. Como se puede observar en la Figura 45, se nota la relación directamente proporcional entre el aumento de la cantidad de agente dopante y la coloración que presentan las muestras. El Ti<sup>3+</sup> presente actúa como un centro de color que absorbe la luz visible, lo que sugiere que la respuesta visible del sistema TiO<sub>2</sub> dopado con N surge de estados ocupados del N 2p ubicados por encima de la banda de valencia en aproximadamente 0.7 eV. También se sugiere el dopaje con N del TiO<sub>2</sub> crea estados localizados debajo del borde de la banda de conducción. Además, existen centros de color asociados con las vacantes de oxígeno creadas por el desequilibrio de carga debido al dopaje de nitrógeno, originando el desplazamiento de respuesta a una longitud de onda mayor entre 400 y 500 nm (Jagadale, 2008; Nakamura, 2008; Hiroshi, 2003; Avilés, 2016).



Figura 47. Polvos de nanopartículas de  $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$

Al observar la Tabla 14, se aprecia que los dopajes 1:1 y 1:2 son los que produjeron una mayor remoción. Cuando la concentración de dopante aumenta hay un aumento en el número de átomos de nitrógeno en la red de  $\text{TiO}_2$ , provocando un incremento en las vacancias de oxígeno y  $\text{Ti}^{3+}$ , acrecentando la actividad fotocatalítica. Sin embargo, al añadir más dopante y superar la concentración ideal, se tiene como consecuencia que esas vacantes actúen como centros recombinantes, disminuyendo la actividad fotocatalítica (Moro, 2012; Martínez, 2011; Yixin, 2008, Hashimoto, 2005). A su vez, Enríquez (2008) en su investigación de eliminación de naranja de metilo, reportó que el dopaje con nitrógeno mejora la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  en la región visible con una relación molar óptima de 1:1 para la urea:  $\text{TiO}_2$ . Así mismo, informó que el orbital de nitrógeno 2p era el más fácil de enlazar con el orbital de oxígeno 2p y entre los átomos de nitrógeno no metálicos incorporados en el dopante están ubicados en la posición del oxígeno en la red de  $\text{TiO}_2$  para formar la estructura O-Ti-N.

En el caso del hidrógeno no es posible detectar a simple vista si éste se encuentra dentro de la red del  $\text{TiO}_2$ , al ser blanco el color característico de ambos.



Figura 48. Polvos de nanopartículas de  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$

### Estudios de reflectancia difusa

Estos estudios permiten conocer la longitud de onda a la cual absorben los sistemas, así como la energía de banda prohibida, mediante el tratamiento de los datos con la modificación del modelo de Kubelka Munk, denominado modelo de Tauc:

$$E = \left(\frac{K}{S} * hv\right)^n \dots ec. 19$$

Donde:

$E$  = Energía de banda prohibida (eV)

$K$  = coeficiente de absorción

$S$  = coeficiente de dispersión

$hv$  = Energía

$n$  = Tipo de transición

El  $\text{TiO}_2$  tiene una transición indirecta permitida,  $n$  toma un valor igual a 2 en el caso del modelo de Kubelka Munk, sin embargo, para poder graficarlo se recurre al modelo de Tauc donde  $n$  es igual a  $\frac{1}{2}$  (López, 2012):

Para el caso del cálculo de la energía de banda prohibida del  $Ti_{2-x}N_x$  se prosiguió con el siguiente desarrollo:

A partir del valor de la reflectancia a cada longitud de onda se obtuvieron los coeficientes K y S, donde para 200 nm se tiene

$$K = (1 - R)^2 = (1 - 0.3231)^2 = 0.4581$$

$$S = 2R = 2(0.3231) = 0.6462$$

$$h\nu = \text{Energía} = \frac{1240}{\lambda} = \frac{1240}{200} = 6.2$$

Finalmente se sustituye en el modelo de Tauc:

$$E = \left( \frac{0.4581}{0.6462} * 6.2 \right)^{\frac{1}{2}} = 2.096 \text{ eV}$$

Se realizó el procedimiento anterior para cada longitud de onda leída durante las pruebas de reflectancia difusa, con lo cual se graficaron las figuras 49 y 50. Seguidamente, se trazó una línea que toca la mayor cantidad de puntos posibles en la pendiente de la gráfica para encontrar a energía de banda prohibida.

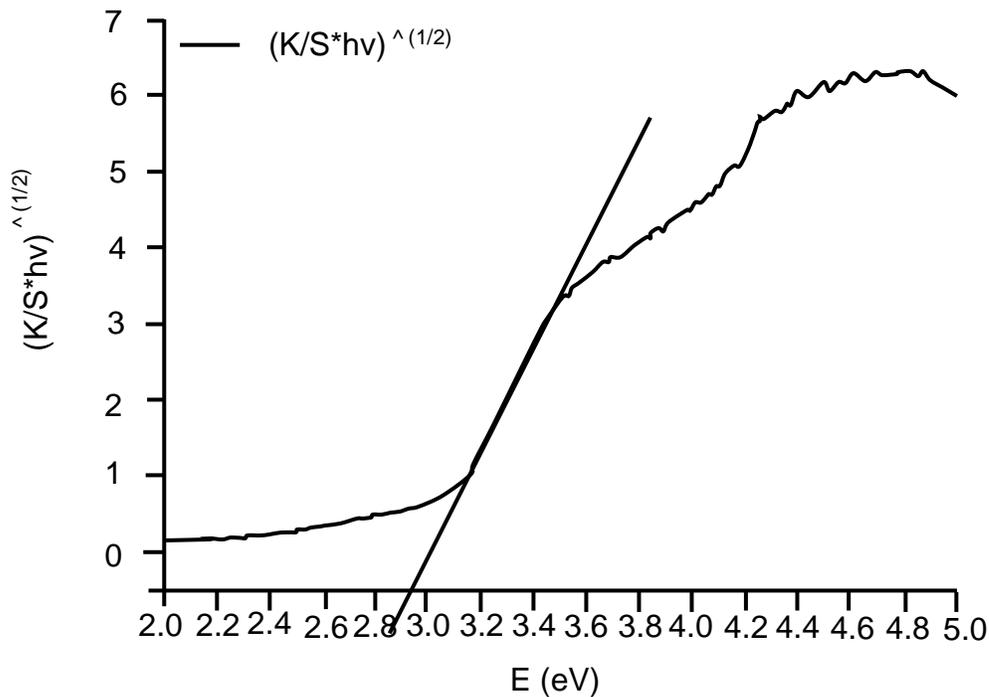


Figura 49. Espectro de reflectancia difusa de  $TiO_{2-x}N_x$  1:1 a 540 °C

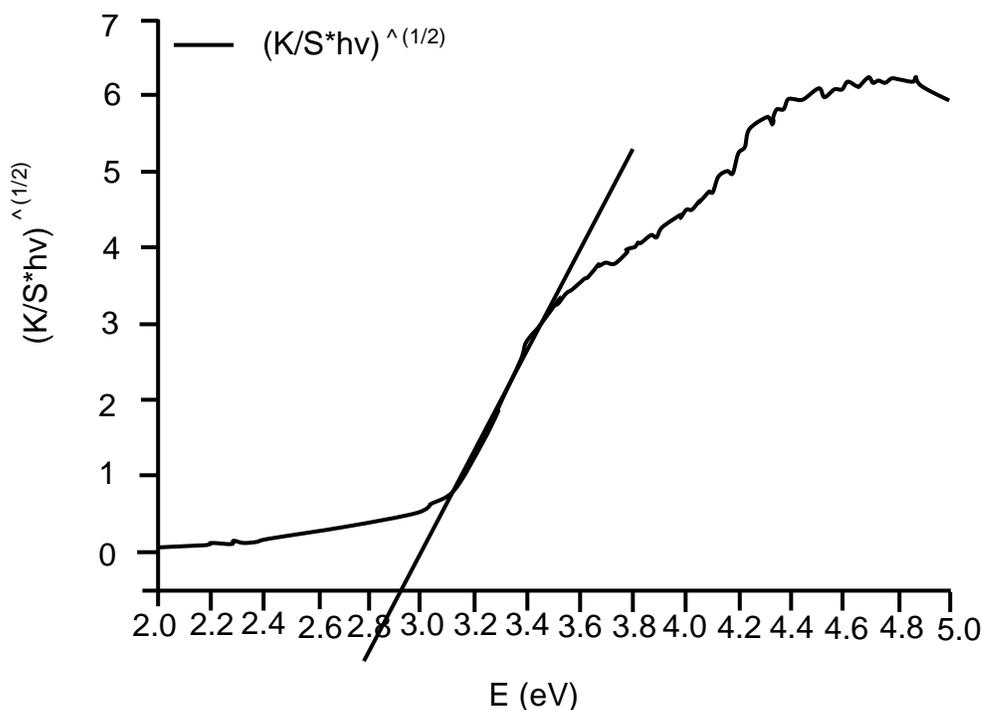


Figura 50. Espectro de reflectancia difusa de  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  1:2 500 °C.

Para calcular la longitud de onda a la cual el catalizador es activado se utilizó la siguiente correlación ( $\lambda$ , ecuación de Planck):

$$\lambda = \frac{1240}{E} \dots \text{ec. 20}$$

Encontrando que la longitud de onda necesaria para excitar el semiconductor es de 424.74 nm y 420.48 nm para el dopaje con N e H, respectivamente. Lo que indica que estos elementos sí están presentes en la red cristalina, ya que es activo a una longitud de onda correspondiente al espectro visible. Para el caso del Nitrógeno es evidente a simple vista por el color de las nanopartículas característico de este elemento.

La disminución del ancho de banda prohibida de las nanopartículas obtenidas respecto al P-25 comercial, es el resultado de producir niveles de energía adicionales entre la banda de valencia y la banda de conducción mediante la introducción de una impureza en la red (Pérez, 2014). A su vez, dichas longitudes de onda, corresponden a una energía de banda prohibida en el caso del  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  de 2.92 eV y del  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}$  de 2.95 eV, lo que explica la  $k'_{\text{app}}$  más pequeña para el H en la Tabla 16, ya que se necesita más energía para ser activo.

El valor de la energía de banda prohibida en el caso del N es similar a lo reportado por Alfaro & Morales (2008), para el  $\text{TiO}_2\text{-Fe-N}$  con un valor de 2.95 eV, por Shanmugasundaram (2004), para sus partículas de  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  2.99 eV y 2.95 eV y Gordillo (2006) con una energía de banda prohibida de 2.8 eV para partículas dopadas con nitrógeno.

## Conclusiones

- Se obtuvieron satisfactoriamente un conjunto de fotocatalizadores dopados con N y con H como nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa mediante el método sol-gel, con forma esférica y diámetros de partícula menores que los del  $\text{TiO}_2$  comercial P25, de acuerdo con los estudios de difracción de rayos X. Los fotocatalizadores tuvieron un diámetro de partícula entre 10-14 nm.
- Los fotocatalizadores dopados que se obtuvieron presentan menor eficiencia de oxidación del contaminante que las de P25, al presentar efecto pantalla con el aumento del dopaje.
- Se considera que dicha diferencia de eficiencias es debida a las condiciones de síntesis, ya que la forma y composición se ven afectadas por éstas. Como se observa con el análisis realizado con el modelo de Tuckey, con una confianza del 95%, se concluye que existe una diferencia significativa entre las eficiencias de los fotocatalizadores con base en la temperatura de sinterizado y en la proporción molar de  $\text{TiO}_2$ / agente dopante.
- Las menores cantidades de dopaje muestran una mayor eficiencia de oxidación, al existir el efecto pantalla al aumentar las cantidades. Para el N, la mejor relación es 1:1, que concuerda con lo reportado por Yun *et. al*, (2016) en su trabajo de sobre la eliminación de ibuprofeno.
- El tamaño de la partícula presentado está en función de la proporción estequiométrica  $\text{TiO}_2$ /agente dopante, por el radio iónico que poseen las impurezas introducidas, y la generación de vacancias de oxígeno en la estructura del  $\text{TiO}_2$ .
- La mejor temperatura de síntesis para este trabajo fue 500 °C para el N y 540 °C para el H, al dar los resultados más favorables para el material en cuanto a tamaño de partícula y porcentaje de fase anatasa.
- Los mejores fotocatalizadores obtenidos fueron los de  $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$  en relación molar 1:2 a 500 °C y el  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  1:1 a 540°C. Al presentar eficiencias de 74.06 % y 62.56 %, respectivamente, en la oxidación del Acesulfamo-K.
- Se comprobó que el dopaje logró ampliar el espectro de absorción del  $\text{TiO}_2$ , mejorando de esta forma sus propiedades, haciéndolo útil para trabajar con el espectro solar. Pues para el caso de los dos mejores fotocatalizadores es evidente que disminuyó la banda de energía prohibida y se activó con longitudes de onda correspondientes al espectro visible.
- El porcentaje oxidación del Acesulfamo-K al exponerlo al espectro visible de la luz solar fue menor que bajo el espectro UV, lo que indica que no se logró insertar de manera óptima el H y el N en la red del  $\text{TiO}_2$ .
- El color obtenido y su intensidad fue función de la proporción estequiométrica entre agente dopante/  $\text{TiO}_2$ .
- El método sol-gel brindó las condiciones adecuadas para obtener nanopartículas con alta área superficial y diámetro de poro, apropiadas para su uso en procesos fotocatalíticos.

- Existió un efecto significativo de la temperatura de sinterizado en el área superficial de las partículas, donde al aumentar el primer parámetro disminuye el área obtenida.
- La cinética de la oxidación fotocatalítica del Acesulfamo-K utilizando nanopartículas de óxido de titanio como fotocatalizador, se ajustó a una reacción de pseudo primer orden.
- De acuerdo con las imágenes de FESEM y los isothermas de adsorción, se obtuvieron nanopartículas mesoporosas. con el rango del diámetro de poro manifestado ( $20 \text{ \AA} < \text{tamaño} < 500 \text{ \AA}$ ), con forma no uniforme y tendencia a aspecto esférico. Posiblemente por una hidrólisis acelerada durante la síntesis.

## Referencias

- Bibliografía

Acosta, A. (2009). Proceso Foto-Fenton de oxidación química para el tratamiento de aguas industriales(tesis de licenciatura) . Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España.

Diomedi,A., Chacón, E., Delpiano, L., Hervé, B., Jemenao, M., Medel, et. al. (2017). Antisépticos y desinfectantes: apuntando al uso racional. Recomendaciones del Comité Consultivo de Infecciones Asociadas a la Atención de Salud, Sociedad Chilena de Infectología. Revista Chilena Infectol, 34 (2),156-174.

Allcock, H. (2008). Introduction to Materials Chemistry. New Jersey, USA: Jonh Wiley & Sons.

Ariza, A.,Yong, K., Ibranim, S., y Pichiah, S. (2011). Enhanced magnetic separation and photocatalytic activity of nitrogen doped titania photocatalyst supported on strontium ferrite. Journal of Hazardous Materials, 199-200, 143-150.

Avanish, S.(Ed.). (2014). Oxide Nanostructures growth, microstructures and properties. Florida, USA: PanStandford Publishing.

Avilés, J. (2016). Estudio de la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$ - quitosano y su aplicación en el rango de luz visible (tesis de licenciatura). Universidad de Chile,Chile.

Baicue, J. (2015). Degradación del azul de metileno y verde de malaquita por fotocatalisis heterogénea utilizando Dióxido de Titanio dopado con Nitrógeno ( $\text{N-TiO}_2$ ) bajo luz visible (tesis de licenciatura). Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira.

Barreda,M., Viniegra, M., Escobar, J., de los Reyes, J. (2002). Control de las propiedades texturales de  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  Sol-Gel. Efecto de parámetros de síntesis. Revista de la Sociedad de Química de México, 46 (2), 73-78.

Baselga, M. (2019). Instalaciones solares fotovoltaicas (ciclos formativos). España: Editex.

Beltrán, J. (2017). Metodología de diseño para instalaciones solares residenciales en la ciudad de Medellín (tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Blanco, &. S. (2004). Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. En Capítulo 11 (págs. 305-330.). Madrid: CIEMAT.

Cadena, A. (2017). Síntesis y caracterización de nanofibras de óxidos metálicos recubiertas con nanoestructuras de plata y platino (tesis de licenciatura). Universidad de las Américas Puebla, Puebla.

Cano, L. (2018). Sintesis y caracterización de fotocatalizadores nanoestructurados  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-C}$  para su aplicación en la oxidación de COVs (tesis de doctorado) . Universidad de Alicante, España.

Chang, Y., Choi, M., Baekb, M., Hsieh, P., Yongb, K., y Hsua, Y. (2018). CdS/CdSe co-sensitized brookite H:TiO<sub>2</sub> nanostructures: Charge Carrier dynamics and photoelectrochemical hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 379-385.

Chawla, K. (1998). Composite materials, science and engineering. USA: Springer.

Chen, Y., Kuo, D., y Lu, D. (2016). N-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by using biological. *Chemical Engineering Journal*, 295(7), 192-200.

Chen, D., y Ray, A. (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension. *Water research*, 32(11), 3223-3234.

Chen, J., Liu, Y., Guo, D., Cao, M., y Jiang, L. (2007). Carbon and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity. *Chemical Engineering*, 46 (9), 2741-2746.

Chow, C., y Leung K. (2019). Removing acesulfame with the peroxone process: Transformation products, pathways and toxicity. *Chemosphere*, 221, 647-655.

Clemente, J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles (tesis doctoral). Universidad Politécnica de Valencia, España.

Corriu, R., y Trong, N. (2009). Molecular chemistry of Sol-gel derived nanomaterials. Francia: Wiley a John Wiley & Sons.

Costa, M., Vilar, M., Lira, H., Kiminami, G., y Gama, L. (2006). Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. *Cerâmica*, 52(324), 255-259.

Rodríguez, J., y Fernández, M. (Ed.). (2007). Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials . Estados Unidos: Wiley & Sons.

Delgado, M. (2008). Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> y Fe-TiO<sub>2</sub> para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar (Tesis doctoral). Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid.

Di Valentin, C., Pacchioni, Gianfranco, Selloni, y Annabella. (2004). Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub>, *Physical Review B*, 70(8), 85-116.

Domènech, X., Wilson, F., Jardim, W., y Litter, M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Unites States: ResearchGate.

Duffie, J., y Beckman, W. (2013). Solar Engineering of Thermal Processes. New Jersey, E.U: John Wiley & Sons.

Durán, S., Salazar, C., Espinoza, J., y Fuentealba, F. (2017). ¿Se pueden recomendar en el embarazo los edulcorantes no nutritivos?. *Revista Chilena de Nutrición*, 44(1), 103-110.

Dutta, P., Ray, A., Virender, K., y Frank, J. (2004). Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of colloid and interface science*, 278(2), 270-275 .

ITE. (2018 de Junio de 28). Flujos de energía entre el sol y la tierra: El espectro de radiación. Obtenido de [https://fjferrer.webs.ull.es/Apuntes3/Leccion02/3\\_el\\_espectro\\_de\\_radiacin.html](https://fjferrer.webs.ull.es/Apuntes3/Leccion02/3_el_espectro_de_radiacin.html)

García, J. (22 de mayo de 2019). CITCEA-UPC: El color. Obtenido de [https://recursos.citcea.upc.edu/llum/luz\\_vision/color.html](https://recursos.citcea.upc.edu/llum/luz_vision/color.html)

Enríquez, J., García, R., y Cueto, A. (2008). Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub>- Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21(4), 1-5.

Eslava, L. (2008). Caracterización de tamaño de cristalita y micro deformación mediante difracción de rayos X de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado por Sol-Gel de citratos (tesis de licenciatura) . Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México.

Estrada, L. (2008). Degradación fotoquímica de contaminantes emergentes mediante procesos solares. Evaluación analítica. (Tesis doctoral), Universidad de Almería, España.

Gálvez, J. B. (2000). El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. España: Plataforma Solar de Almería.

Garcés, L., Mejía, E., y Santamaría, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 1(1), 83-92.

García, L. (2011). Análisis de mercado de los edulcorantes en México. CONADESUCA, Texcoco.

Ghosh, M., Chowdhury, P., y Ajay. (2018). Study of solar photocatalytic degradation of Acesulfame-K to limit the outpouring of artificial sweeteners. *Separation and Purification Technology*, 207, 51-57.

Gil, Soto, Usma, y Gutiérrez. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + limpia*. 7(2), 52-73.

Giraldo, M. (2014). Síntesis y refinamiento de la estructura de dióxido de titanio dopada con cromo (Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) (Tesis de licenciatura). Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), Pereira.

SEGOB (diciembre de 2017). Comisión de Salud. Obtenido de [http://sil.gobernacion.gob.mx/Archivos/Documentos/2017/12/asun\\_3643646\\_20171212\\_1513121539.pdf](http://sil.gobernacion.gob.mx/Archivos/Documentos/2017/12/asun_3643646_20171212_1513121539.pdf)

Gómez, N. (2012). Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO<sub>2</sub>-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos (tesis de doctorado). Instituto de cerámica y vidrio consejo superior de investigaciones científicas, Madrid.

Gordillo, F., Zelaya, O., y Mendoza, J. (2006). Actividad fotocatalítica con luz visible de películas de TiO<sub>2</sub> crecidas por R.F sputtering reactivo. *Revista colombiana de física*, 38(1), 129-132.

Ha-Rim, A., Hongb, Y., Kima, H., Huhb, Y., Parke, E., Parka, S., *et. al.* (2018). Studies on mass production and highly solar light photocatalytic properties of gray hydrogenated-TiO<sub>2</sub> sphere photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, 358, 222-233.

Hafizah, N., y Sopyan, L. (2009). Nanosized TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties. *International Journal of Photoenergy*, 10, 1-8.

Hashimoto, K., Irie, H., y Fujishima, A. (2005). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269-8265.

Herrmann, J. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea. En *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. (págs. 147-164). Solar Safe Water.

Hiroshi, I., Watanabe, Y., y Hashimoto, K. (2003). Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-xNx Powders. *Journal of Phys. Chem.*, 107(23), 5483-5486.

Food Insight. (18 de 03 de 2017). Todo lo que necesita saber sobre el Acesulfame-K. Obtenido de <https://spanish.foodinsight.org/ingredientes-y-nutrimientos/todo-lo-que-necesita-saber-sobre-el-acesulfame-potasico/>

SEGOB. (2010). *Insumos energía renovable Fotovoltaica en México*. México: AUTREN.

Irisceramica. (marzo de 2018). ¿Qué es la Fotocatálisis? Obtenido de <http://versitalia.it/wp-content/uploads/versitalia/fotocatalisis.pdf>

Jagadale, T., Takale, S., Sonawane, R., Joshi, H., Patil, S., Kale, B., y Ogale, S. (2008). N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method. *The Journal of Physical Chemistry*, 112 (37), 14595–14602.

Kang, S. (2017). Hydrogen Peroxide Activated Commercial P25 TiO<sub>2</sub> as Efficient Visible-light-driven Photocatalyst on Dye Degradation. *International journal of electrochemical science*, 12(6):5284-5293.

Kapadiya, B., y Aparnathi, K. (2017). Chemistry and Use of Artificial Intense Sweeteners. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6(6), 1283-1296.

Lawrence, J. (2003). Acesulfame/Acesulphame. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 51(22), 1-3.

Lázaro, P., Rosa, A. (2013). Evaluación de electrodos basados en SnO<sub>2</sub> dopados con Sb, Ru y TiO<sub>2</sub>, fabricados por la técnica Pechini. *Revista de la Sociedad de Química del Perú*, 79(2) 1810-6342.

Levine, K. (2013). *Smart nanocomposites research compendium*. New York, USA: Nova Publishers.

Li, A., Schmitzd, O., Stephan, S., Lenzen, C., Yue, P., Li, K., Li, H., y Leung, K. (2016). Photocatalytic transformation of acesulfame: Transformation products identification and embryotoxicity study. *Water Research*, 89, 68-75.

- Liang, Y., Steinbach G., Maier V., y Pfeiffer E. (1987). The effect of artificial sweetener on insulin secretion. 1. The effect of Acesulfame-K on insulin secretion in the rat (studies in vivo). 19(6), 233-238.
- Liang, J., Wang, N., Zhang, Q., Liu, B., Wei, K., Zhang, D., et. al. (2017). Exploring the mechanism of a pure and amorphous black-blue TiO<sub>2</sub>:H thin film as a photoanode in water splitting. *Nano Energy*, 42,151-156.
- Lin, J., Liu, Y., Liu, Y., Huang, C., Liu, E., Mi, X., Fan, D., et. al. (2019). SnS<sub>2</sub> Nanosheets/H-TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays as a Type II Heterojunctioned Photoanode for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chemsuschem communications*, 12, 961 – 967.
- López, S. (2011). Membranas fotocatalíticas de nanotubos y nanoalambres de TiO<sub>2</sub> sensibilizado (tesis de doctorado). Centro de Investigación en energía, México.
- López,R., y Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *Sol-Gel Sci Technology*, 61(1),1–7.
- Mahshid, S., Askari, M., y Ghamsari M. (2007). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution, *Journal of Materials Processing Technology*,189(1-3), 296–300.
- Martínez, L., y Gómez, M. (2011). Estudio de las propiedades texturales y catalíticas del TiO<sub>2</sub> dopado con indio y níquel, 14(53):23-34.
- Martínez, R. (2018). Síntesis y caracterización de foto-catalizadores deTiO<sub>2</sub> para eliminar un contaminante ECP con energía solar. México.
- Mohamed, S. (2016). Physicochemical characteristic of regenerated cellulose/N-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite membrane fabricated from recycled newspaper with photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 284, 202-215.
- Monrós, B. G. (2003). El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. España: Athenea.
- Moro, A. (2012). Nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. *Quim Nova*,35(8), 1560-1565.
- Murcia, S. (2013). Desarrollo de materiales basados en bismuto con alta eficiencia fotocatalítica en aplicaciones de química verde (tesis doctoral). Universidad de Sevilla, España.
- Nakamura, R., Tanaka, T., y Nakat, Y. (2004). Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO<sub>2</sub> Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 108(45), 10617-10620.
- Nam, M., Huh,Y., Park, Y., Hong, Y., y Ko, D.(2018).Interfacial Modification Using Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Electron-Selective Layers for High-Efficiency and Light-Soaking-Free Organic Solar Cells. *Advanced energy materials*, 8, 1-9.

Ochoa, Y., Ortégón, Y., Vargas, M., y Páez, E. (2009). Síntesis de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el método Pechini. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*, S1(3), 931-937.

Ortega, Y., Gutiérrez, J., Guzmán, V., Delgado, M., López, A., y Collins, V. (2011). Semiconductores alternos al  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizadores para la degradación de compuestos orgánicos. Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Depto. de Materiales Nanoestructurados, Chihuahua.

Pacheco, D., Rico, J., Díaz, F., y Espitia, M. (2014). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y broquita. *Revista colombiana de materiales*. (5), 179-185.

Palacios, & M. (2017). Productividad de paneles solares monocristalinos. *Memorias del XXIII congreso internacional anual de la SOMIM*, 73-81 .

Pan, H., Zhang, Y., Shenoy, V., y Gao, H. (2011). Effects of H-, N-, and (H, N)-Doping on the Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$ . *The journal of physical chemistry*, 115(24), 12224-12231.

Paredes. (2012). Diseño de captador solar cilíndrico parabólico para aplicaciones rurales en Paraguay (tesis de licenciatura). Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Paraguay.

Pérez, J. (2014). Películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos (tesis de licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Pérez, R., Rodarte, J., Paz, J., y Canales I. (2010). Recolección de energía eólica y solar para uso emergente. Estudio de la incidencia solar en la región de Ciudad Juárez para caracterizar el potencial solar-energético. Chihuahua: Reportes técnicos de investigación.

Portales, R. (21 de mayo de 2018). Reactores fotocatalíticos: Agua & medio ambiente. Obtenido de <http://agua-medioambiente.blogspot.com/2014/09/reactores-fotocataliticos.html>

Portillo, A. (4 de Mayo de 2018). Energía solar en México: Potencial y aprovechamiento. Centro de Investigación Económica y Presupuestaria. Obtenido de: [https://es.scribd.com/document/350199005/Energia-solar-en-Mexico-potencial-y-aprovechamiento#from\\_embed](https://es.scribd.com/document/350199005/Energia-solar-en-Mexico-potencial-y-aprovechamiento#from_embed)

PUCC. (2017). Estado del arte y perspectivas de la tecnología CSP y de sistemas de almacenamiento en baterías. Obtenido de [http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno17/csp/Principios\\_funcionamiento.html](http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno17/csp/Principios_funcionamiento.html)

Quiroz, H., Sarmiento, N., Rodríguez, I., Cuenca, A., & Velasquez, X. (2014). Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Universidad Nacional de Colombia, Colombia, Bogotá.

Rengifo, J., & Pulgarin, C. (2010). Photocatalytic activity of N, S co-doped and N-doped commercial anatase  $\text{TiO}_2$  powders towards phenol oxidation and E. coli inactivation under simulated solar light irradiation. *Solar energy* , 84(1), 37-43.

Rincón, G., y Morales, U. (2017). Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-Fe-N por métodos de sol-gel, y su caracterización. *Jóvenes en la ciencia*,3(2), 1928-1932.

Romero, D. (2013). Desarrollo de Fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> Dopados con Tierras Raras y su Aplicación en la Oxidación de α-Metiltestosterona (Tesis de maestría). Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua.

Romo, A.(2017). Prevalencia del consumo de edulcorantes no nutritivos (ENN) en una población de pacientes con diabetes en México. *Gaceta médica de México*, 153,61-74.

Sang, Z., Jiang, Y., Tsoi, Y., y Sze-Yin Leung. (2014). Evaluating the environmental impact of artificial sweeteners: A study of their distributions, photodegradation and toxicities. *Water research*, 52(1), 260-274.

Sauthier, G. (2012). Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotovoltaicas activadas mediante radiación UV o visible (tesis doctoral), Barcelona, España.

Schallenberg, J., Piernavieja, G., Hernández, C., Unamunzaga, P., García, R., Díaz, M., *et. al.* (2008). Energías renovables y eficiencia energética. España: ITC.

Scheurer, S. (2014). Transformation of the artificial sweetener acesulfame by UV light. *Science of the Total Environment*, 481, 425–432.

Sebastián, E. (16 de julio de 2019). Energía solar eléctrica: Hora Solar Pico uso en paneles solares fotovoltaicos. Obtenido de <https://eliseosebastian.com/hora-solar-pico-uso-en-paneles-solares-fotovoltaicos/>

SEMARNAT. (2016). Informe de la Situación del medio ambiente. Compendio de estadísticas ambientales . México: Indicadores clave de desempeño ambiental y de crecimiento verde .

Shanmugasundaram, M. (2004). Visible Light Activity and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub>. *J. Phys Chem*,108, 19384-19387.

Shuhua, Y., Lin, Y., Song, X., Zhang, P., y Gao, L.(2019).Covalently Coupled Ultrafine H-TiO<sub>2</sub> Nanocrystals/Nitrogen-Doped Graphene Hybrid Materials for High-Performance Supercapacitor. *Applied materials & interfaces*.

Stephens, N., Váldez, S., Lastra, G., y Félix, L. (2018). Consumo de edulcorantes no nutritivos: efectos a nivel celular y metabólico. *Perspectivas en Nutrición Humana*, 20 (2).

Terabe, K. (1994). Microstructure and crystallization behaviour of HfO<sub>2</sub>. *Journal of materials science*,53, 79.85.

Valencia. (Mayo de 2019). CCEA. Obtenido de Blog:Energía Solar Fotovoltaica ¿Cómo obtener la hora solar pico en México?: recuperado de: <https://ccea.mx/blog/energia-solar-fotovoltaica/como-obtener-la-hora-solar-pico-en-mexico>

Vargas, & F. (2011). TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método de precursor polimerico (Pechini): estructura de la resina intermedia. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 50(5), 267-272.

Vicent, B. M. (2017). *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua*. España: Cátedra FACSA.

Wang, M., Deng, K., Lü, W., Deng, X., Li, K., Shi, Y., et. al. (2018). Rational Design of Multifunctional Fe@γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@H-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Enhanced Magnetic and Photoconversion Effects for Wide Applications: From Photocatalysis to Imaging-Guided Photothermal. *Advanced materials*, 30, 1-9.

Williams, G. (1991). *Biotechnology and Food Ingredients*. New York, Estados Unidos: Van Nostrand Reinhold.

Yixin, & Q. (2008). The Effects of Sintering on the Photocatalytic Activity of N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *American Chemical Society*, 20 (8), 2629-2636.

Yuan, & H. (2016). Photodegradation of ibuprofen by TiO<sub>2</sub> co-doping with urea and functionalized CNT irradiated with visible light- Effect of dopin content and pH . *Chemosphere*, 155, 471-478.

Zhang, K., Zhou, W., Chi, L., Zhang, X., Hu, W., Jiang, B., Pan, K., et.al.(2016). Black N/H-TiO<sub>2</sub> Nanoplates with a Flower-Like Hierarchical Architecture for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemSusChem*, 9, 2841-2848.

Zhao, K. (2018). Dealloying induced N-doping in spindle-like porous rutile TiO<sub>2</sub> for enhanced. *ElSevier*, 8, 204-211.

Zheng, L. S. (2017). Hydrogen Peroxide Activated Commercial P25 TiO<sub>2</sub> as efficient visible-light driven photocatalyst on Dye degradation. *International Journal of Electrochemical science*, 12(6), 5284-5293 .

Zhou, G. (2012). Preparation and photocatalytic properties of N-doped nano-TiO<sub>2</sub>/muscovite composites. *Application surface sci*, 258, 6136-6141.

Zhu, Z. G. (2000). The synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> powder using a sol-gel method with TiCl<sub>4</sub> as a precursor. *Journal of Materials Science*, 4049-4054.

Zhu, S., Zhang, P., Chang, L., Zhong, Y., Wang, K., Shao, H., et. al. (2016). Photochemical fabrication of 3D hierarchical Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H-TiO<sub>2</sub> composite films with excellent electrochemical capacitance performance. *Royal society of chemistry*, 18, 8529-8536.

- Cibergrafía

Alcubierre, D. (08 de mayo de 2018). *Energía solar en México*. CEMAER. México. Obtenido de <http://www.cemaer.org/energia-solar-en-mexico/>

Barrios, V. (8 de agosto de 2016). Fotocatalizadores, una alternativa para degradación de contaminantes. La crónica. Recuperado de <http://www.cronica.com.mx/notas/2016/988450.html>

Bellini, E. (2 de abril de 2019). Latinoamérica alcanza una potencia fotovoltaica instalada de 10 GW. PV Magazine. Recuperado de <https://www.pv-magazine-latam.com/2019/04/02/latinoamerica-alcanza-potencia-fv-instalada-de-10-gw/>

Castellano. (22 de mayo de 2019). Espectroscopia. Obtenido de [https://www.uv.es/qflab/2018\\_19/descargas/cuadernillos/qf1/castellano/Teoria/Absorbancia.pdf](https://www.uv.es/qflab/2018_19/descargas/cuadernillos/qf1/castellano/Teoria/Absorbancia.pdf)

IGEF. (13 de mayo de 2018). Energía solar disponible. Obtenido de [http://www.geofisica.unam.mx/radiacion\\_solar/archivos/energia\\_solar1.pdf](http://www.geofisica.unam.mx/radiacion_solar/archivos/energia_solar1.pdf)

Greenpeace. (4 de mayo de 2018). Energía limpia sin límites. Obtenido de <http://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2008/7/energ-a-limpia-sin-l-mites.pdf>

Gálvez, J., Malato, S., Peral, J., Sánchez, B., y Cardona, A. (18 de mayo de 2018). Diseño de reactores para fotocátalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. Recuperado de <https://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=3025>

Salgado. (21 de mayo de 2018). Energía solar en México. Obtenido de <http://www.iingen.unam.mx/es-mx/BancoDeInformacion/BancodelImagenes/Documents/EnergiaSolarEnMexico2017.pdf>

## Anexos

### Anexo 1. Recopilación de artículos sobre TiO<sub>2</sub> dopado con N

Partículas y temperatura de sinterizado (°C)	Reactivos	Método de síntesis	Contaminante eliminado	Resultados	Bibliografía
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> 300-700	-Ti [OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (98 % peso) -Propóxido de circonio (70 % peso) -Isopropanol 99.9 % - HNO <sub>3</sub> (66 %), NH <sub>4</sub> OH (30 %) y CH <sub>3</sub> COOH (99.7 %)	Sol-gel		Se sintetizaron partículas con un diámetro de poro promedio entre 5 nm < Ø <sub>p</sub> < 10 nm	Barreda, 2002.
TiO <sub>2</sub> -Fe-N 500	-Ti [OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (>97 %), 20% v/v -Acetilacetato de hierro (III) (>99 %), 0.029 g -HNO <sub>3</sub> (>67 %), -Isopropanol (>98 %) -Urea (>97 %) 25 % m/v.	Sol- gel		Se sintetizaron partículas con un tamaño promedio de 83.3 nm.	Rincón, 2017.
N-TiO <sub>2</sub> 400 y 500	-Ti (OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> , (99.5%) 5 g -Etanol 10 mL + 50 mL agua destilada -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Etilmetilamina (C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N, 99.0%)	Sol-gel	Azul de metileno Lámpara de Mercurio (160 W) 1 hora	Se obtuvieron resultados de tamaño de cristalito entre 5-7 nm y tamaño de partícula entre 5-10 nm	Jagadale, 2008.

1:1 N-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> -N 600 °C y 1:2 TiO <sub>2</sub> -N 400	-Ti [OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> (0.56 M) con tiourea (2.24 M) en etanol (80 mL)	Sol-gel	Lámpara $\lambda \geq 455$ nm 3 horas de irradiación	Después del tiempo de reacción se obtuvo 30 % de remoción de contaminante. Se determinó una energía de banda prohibida de 2.99 eV para el 1:1 TiO <sub>2</sub> -N/2 y de 2.95 eV para el 1:2 TiO <sub>2</sub> -N	Shanmugasu ndaram, 2004.
TiO <sub>2-x</sub> N <sub>x</sub> 550,575,600	Se sinterizó polvo de anatasa TiO <sub>2</sub> bajo flujo de NH <sub>3</sub> durante 3 horas.			Presentaron coloración amarillo pálido, amarillo, y verde oscuro, a 550, 575 y 600 °C respectivamente Absorción a $\lambda=550$ nm.	Hiroshi, 2003.
N-TiO <sub>2</sub> 400	Se añadieron gota a gota 100 ml de una solución acuosa de amoníaco al 28% a 25 ml de Ti [OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> al 95.0% a 0 ° C con agitación	Sol-gel		0.5-1.5 $\mu$ m de diámetro	Nakamura, 2004.
N-TiO <sub>2</sub> Anatasa 450	-12.5 ml de una solución acuosa de TiCl <sub>4</sub> -75 ml de agua desionizada -NH <sub>4</sub> OH al 30% peso	Precipitación de TiCl <sub>4</sub>	naranja de metilo, 20 ppm, lámpara tubular de 150 W	Los catalizadores obtenidos poseen áreas específicas comprendidas entre 79-283 m <sup>2</sup> /g Tamaño de cristal promedio entre 15 y 10 nm. Después de 180 min de reacción se removió el 100 % del contaminante con 0.5 g de catalizador.	Enríquez, 2008.

N-TiO <sub>2</sub> 560 presión parcial entre 8 y 20 mTorr	Gases de Ar, O y N 1 Blanco de Ti de 2 pulgadas de diámetro Sustratos de vidrio Corning 7059	Sputtering reactivo de radio frecuencia (r.f.)	azul de metileno lámpara de Xenón	Los catalizadores obtenidos redujeron su banda prohibida a 2.8 eV.	Gordillo, 2006
TiO <sub>2</sub> 500	-Ácido cítrico 99.5% PA con Ti [OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> 97%, relación 3:1 en mol. Etileno glicol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ) 99.5%.	Pechini		Tamaño de cristalito 15 nm Tamaño de partícula 21 nm Área Superficial (BET) 74.2 m <sup>2</sup> /g	Costa,2006
Nanotubos de N-TiO <sub>2</sub> 600	-6 g TiO <sub>2</sub> P25 -Hidróxido de sodio 80g/200 mL agua desionizada -Etanol -Urea (1:18), (1:10), (1:5) y tiourea -Hidróxido de amonio	Hidrotermal	Rodamina B 30 % en 1 hora Lámpara de vapor de Mercurio de 125 W	Diámetro de poro 5-6 nm Band Gap N-TiO <sub>2</sub> 1:18 = 3.24 eV N-TiO <sub>2</sub> 1:10 = 3.04 eV	Moro, 2012
N-TiO <sub>2</sub> 300	-10:1 (etilenglicol 99,5 %) C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> : TiO <sub>2</sub> -Nitrato de Amonio (9.8%) -Ácido Cítrico 99.5 %) 6:1 TiO <sub>2</sub> -30 mL metanol 99.9 % -Cloruro de Titanio 99.9 % Merck -Acetona 99.8 % Fisher Chemical	Pechini	Azul de metileno Energía solar	La degradación obtenida después de 250 min de reacción fue de 96.6 % con una K <sub>cinética</sub> = 0.0862 min <sup>-1</sup>	Baicue, 2015.