



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL – AGUA

FOTO DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUAS  
RESIDUALES POR NANO MATERIALES DE  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{GO}$

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
CITLALLI ADRIANA RIOS GONZÁLEZ

TUTOR PRINCIPAL  
DR PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR  
DRA. GEORGINA, FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM  
DR. ROBERTO R. SALCEDO PINTOS, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN  
MATERIALES, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO, 2021.



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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. ROBERTO RENÉ SALCEDO PINTOS

Secretario: DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA

1 er. Vocal: DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ

2 do. Vocal: DR. IGNACIO MONJE RAMÍREZ

3 er. Vocal: DR. PANDIYAN THANGARASU

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: LABORATORIO F-114, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

DR. PANDIYAN THANGARASU

-----  
**FIRMA**

(Segunda hoja)

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental por el apoyo brindado durante mis estudios de maestría.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo financiero para realizar mis estudios de maestría.

Gracias a DGAPA (IN222419) por el apoyo financiero para la adquisición de reactivos y materiales.

Gracias a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz (Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM) por el apoyo técnico en la caracterización de las muestras mediante la técnica de Difracción de Rayos X.

Gracias al Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica, LUME\_IIM\_UNAM y a los técnicos Dr. Omar Novelo Peralta, Fis. Josué Romero Ibarra y Dra. Lourdes Bazán Díaz por su apoyo en la caracterización de las muestras mediante las técnicas SEM, TEM y HR-TEM.

Gracias a la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales (Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM) por el apoyo en la caracterización termogravimétrica de las muestras.

Gracias al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez (Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM) por el apoyo en la caracterización FTIR de las muestras.

Gracias al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE\_ICAT\_UNAM y a la Dra. María Beatriz de la Mora Mojica por la caracterización de las muestras mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis.

## RESUMEN

En años recientes, una serie de compuestos detectados en cuerpos de agua ha despertado el interés de diversos grupos de investigación en el mundo. Estas sustancias, de origen antropogénico son conocidos como *contaminantes emergentes* y el interés en ellos radica en que se ha encontrado que algunos de ellos pueden permanecer disueltos en el agua aún después de los tratamientos que tradicionalmente se aplican, incorporándose a cuerpos de agua y a los organismos que los habitan. Pese a que han sido detectados en concentraciones de  $\text{ng L}^{-1}$ , representan un riesgo para los ecosistemas acuáticos debido a la alta frecuencia con la que llegan a ellos. Algunas de las consecuencias de la presencia de estas sustancias en el ambiente son la disrupción endócrina y la resistencia bacteriana. De los contaminantes emergentes, los que han cobrado relevancia y despiertan mayor preocupación son los fármacos, ya que su alto consumo en el mundo hace que estos lleguen a cuerpos de agua de manera constante y sin control, resultando tóxicos para los organismos vivos.

Debido a lo anterior, se han propuesto tratamientos físicos, biológicos y químicos complementarios que posean la capacidad de remover a los contaminantes emergentes del agua. Dentro de los procesos químicos se encuentran los procesos de oxidación avanzada, que se basan en la generación del radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), una especie sumamente oxidante que posee la capacidad de convertir la estructura de los contaminantes emergentes a especies más sencillas o incluso a  $\text{CO}_2$ . Uno de estos procesos es la fotocatalisis, que consiste en la activación de un material semiconductor, generalmente  $\text{TiO}_2$ . En este proceso, el material es activado al ser irradiado con luz con una longitud de onda correspondiente a la región UV del espectro electromagnético y los contaminantes son transformados. Pese a sus buenos resultados, la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  presenta algunas limitaciones relacionadas con la rápida desactivación del material y la necesidad de utilizar lámparas UV. En este sentido, la preparación de materiales en escala nanométrica representa una alternativa, ya que en esta escala el comportamiento y las propiedades de los materiales son distintos a las que tendrían en grano.

En este trabajo se presenta la síntesis de un catalizador de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado y soportado en láminas de óxido de grafeno. El material fue caracterizado mediante las técnicas analíticas de XRD, FTIR, espectroscopía UV-vis, SEM, TEM, HRTEM y TGA. A partir de estos análisis se encontró que las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  aumentaron y que estas mejoras están directamente relacionadas con la estructura del material.

El catalizador sintetizado se aplicó en la degradación del besilato de amlodipino, uno de los fármacos más utilizados en el mundo y en México para tratar la hipertensión arterial y que ha sido detectado en cuerpos de agua en su estado original, representando un riesgo para los ecosistemas acuáticos y en consecuencia para la salud humana. Los resultados mostraron que el catalizador puede ser implementado como un tratamiento específico para eliminar este contaminante del agua.

## ABSTRACT

In recent years a variety of compounds identified in water bodies have drawn attention of many research groups worldwide. Those substances of anthropogenic origin are known as *emerging contaminants* and the interest on them arises from the fact that some of those contaminants can persist even after water treatment and can be easily incorporated into water bodies and living organisms. Although emerging contaminants have been detected in low concentrations of  $\text{ng L}^{-1}$ , they do represent a risk for ecosystems because they are continuously discharged. Some consequences of the presence of those substances in the environment are endocrine disruption and antibiotic resistance. Among all the emerging contaminants, pharmaceuticals have become a major concern because they are highly consumed and are discharged constantly and uncontrollably into water bodies having toxic implications.

From the above mentioned, physical, biological and chemical complementary treatments have been proposed. One of the chemical treatments are the advanced oxidation processes (AOPs) based on the production of hydroxyl radical ( $\text{OH}\cdot$ ) a highly oxidant species capable of transforming the structure of emerging contaminants into simpler species or even into  $\text{CO}_2$ . One of those processes is photocatalysis, which consists in light activation of a semiconductor material, generally  $\text{TiO}_2$  and the transformation of emerging contaminants. The wavelength usually corresponding to the UV region of the electromagnetic spectrum. Despite of the good results,  $\text{TiO}_2$  photocatalysis shows some limitations relates to the fast deactivation of the material and the necessity of UV lamps. An alternative to overcome those constraints is moving towards nanometric scale. Is in this range where properties of materials are different than those showed by bulk materials.

This work shows the synthesis of a nanostructured catalyst based on  $\text{TiO}_2$  and supported on graphene oxide layers. The material was characterized by the analytic techniques XRD, FTIR, UV-vis spectroscopy, SEM, TEM, HRTEM and TGA. Results showed that photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  are better and that the improvements are strongly related to the structure of the material.

The catalyst was applied to the degradation of amlodipine, an antihypertensive pharmaceutical nowadays considered as an emerging contaminant because it has been detected in water bodies due to its high consumption in Mexico and all over the world.

Results showed that the catalyst can be implemented as a specific treatment to eliminate amlodipine from water.

# Contenido

1. Introducción.....	6
2. Marco teórico.....	8
2.1. Contaminación de agua.....	8
2.2. Contaminantes Emergentes .....	10
2.2.1. Besilato de Amlodipino: Propiedades, presencia en el ambiente y tratamientos para eliminarlo.....	15
2.3. Tratamiento de agua residual .....	19
2.3.1. Tratamiento de contaminantes emergentes presentes en agua residual .....	20
2.4. Nanomateriales .....	23
2.4.1. Nanomateriales .....	23
2.4.2. Caracterización de los nanomateriales .....	25
2.5. Fotocatálisis .....	35
2.5.1. Materiales semiconductores.....	35
2.5.2. Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> .....	38
2.5.3. Caracterización de los productos de las reacciones de fotocatálisis.....	42
3. Justificación del trabajo .....	43
4. Objetivos e Hipótesis.....	46
4.1. Objetivo general .....	46
4.2. Objetivos particulares .....	46
4.3. Hipótesis .....	46
5. Metodología Experimental .....	47

5.1.	Síntesis .....	47
5.2.	Caracterización de los materiales.....	48
5.3.	Fotocatálisis y determinación del orden de reacción.....	48
	Fotólisis y adsorción .....	48
	Fotocatálisis .....	49
6.	Resultados y Análisis.....	56
6.1.	Caracterización del catalizador.....	56
	Difracción de Rayos X .....	56
	Espectroscopía infrarroja.....	57
	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	58
	Microscopía de transmisión electrónica y de alta definición (TEM, HR-TEM) .....	59
	Obtención de la brecha energética mediante espectrofotometría UV-Vis .....	61
	Análisis termogravimétrico.....	62
6.2.	Fotocatálisis .....	63
6.2.1.	Fotólisis y Adsorción.....	63
6.2.2.	Fotocatálisis .....	64
	Influencia de la naturaleza de la luz.....	64
	Influencia del pH.....	68
7.	Conclusiones .....	72
8.	Perspectivas.....	73
9.	Referencias .....	74
	APÉNDICE. Parámetros de celda de TiO <sub>2</sub> (anatasa). .....	85



## 1. Introducción

**Agua.**  $H_2O$ . Líquido transparente, incoloro, inodoro e insípido en estado puro, cuyas moléculas están formadas por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, y que constituye el componente más abundante de la superficie terrestre y el mayoritario de todos los organismos vivos<sup>1</sup>.

El planeta Tierra es el único del Sistema Solar en el que existe agua en su forma líquida<sup>2</sup>. El agua es un recurso vital, sin ella la vida en el planeta Tierra no sería posible. Aproximadamente 70 % de nuestro planeta está recubierto de agua, sin embargo, sólo el 2.5 % de esta agua posee la calidad suficiente para ser consumida por los humanos<sup>3</sup>. La calidad del agua es determinada por sus propiedades físicas y químicas, tales como olor, color, sabor, turbiedad, pH, alcalinidad, temperatura, oxígeno disuelto<sup>4</sup>.

El agua cumple un rol fundamental en el desarrollo de la humanidad, como proveedor de bienestar y desarrollo, pero también como receptor y sumidero de residuos derivados de la actividad humana. El incremento descontrolado de la población humana y de sus actividades ha ocasionado a nivel mundial un gran aumento en la demanda de agua potable. De acuerdo con el Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020, el uso global de agua se ha multiplicado por seis en los últimos 100 años y sigue aumentando a un ritmo constante de 1% anual debido al crecimiento demográfico, al desarrollo económico y al cambio en los patrones de consumo<sup>5</sup>. De manera paralela, los residuos que se emiten derivados de las actividades humanas también han incrementado, esto sumado a un ineficiente o a veces inexistente tratamiento de aguas ocasiona la pérdida de la calidad en cuerpos de agua superficiales y subterráneos, irrumpiendo en el equilibrio natural de los ecosistemas. En el ser humano el agua contaminada también tiene consecuencias, ya que puede ocasionar problemas respiratorios, cáncer, diarrea, desorden neurológico y enfermedades cardiovasculares<sup>5</sup>.

Entre los contaminantes que pueden afectar la calidad del agua se encuentran los contaminantes emergentes, sustancias que son mayoritariamente de origen antropogénico y que han despertado gran interés en los últimos 20 años debido a que ha sido reportado que pueden irrumpir en el equilibrio de los ecosistemas acuáticos. Adicionalmente, se ha encontrado que algunos de ellos pueden ocasionar daños a la salud humana, que en ocasiones resultan irreversibles<sup>6-10</sup>.

Se ha encontrado que una gran parte de los contaminantes emergentes no puede ser removido mediante los tratamientos de agua convencionales y han sido detectados en cuerpos de agua superficial y subterráneos. Esto ha incentivado el desarrollo de nuevos tratamientos cuyo

enfoque no es remover estos contaminantes, sino transformar su estructura química, de forma que no generen más daños en el equilibrio ecosistémico ni en la salud humana. Estos tratamientos son denominados Procesos de Oxidación Avanzada<sup>11,12</sup>.

Dentro de esta clasificación se encuentra la fotocatalisis, un proceso que se inicia con la activación mediante energía radiante de un material semiconductor, que generalmente es dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )<sup>13-15</sup>. Dependiendo de las condiciones de reacción y la estructura del contaminante, el proceso de fotocatalisis permite la degradación del contaminante en  $\text{CO}_2$ .

Pese a su buen rendimiento, la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  presenta algunas limitaciones relacionadas con la estructura del catalizador. Debido a esto, se han propuesto diversas estrategias que permitan mejorar sus propiedades y eficiencia. Una de estas, es su modificación estructural a escala nanométrica<sup>16</sup>.

En este sentido, en el presente trabajo se expone la síntesis de un nanocatalizador de  $\text{TiO}_2$  modificado y su aplicación en la degradación del Besilato de Amlodipino, uno de los fármacos más utilizados en México para el tratamiento de la hipertensión arterial y actualmente considerado un contaminante emergente debido a que ha sido detectado en cuerpos de agua y sus efectos negativos en el equilibrio de los ecosistemas han sido comprobados <sup>17-23</sup>.

## **2. Marco teórico**

### **2.1. Contaminación de agua**

La contaminación de agua es la generación de cambios en las propiedades naturales de este recurso debido a la presencia de componentes químicos, físicos o biológicos que no son propios del mismo. Estos elementos pueden llegar a los cuerpos de agua de manera natural; sin embargo, en su mayoría son ocasionados por la actividad humana. Como consecuencia, el recurso pierde la calidad que le permite cumplir con su rol fundamental en el equilibrio de ecosistemas, como hábitat y como proveedor de bienestar para los humanos<sup>4,24-26</sup>.

Las fuentes de contaminantes de origen antropogénico se clasifican en dos, puntuales y no puntuales. Las fuentes puntuales son efluentes colectados por una red de canales que convergen en un solo punto de descarga, lo que permite su localización, monitoreo y posterior reducción o eliminación mediante tratamientos. Las aguas residuales domésticas e industriales pertenecen a esta categoría<sup>27</sup>. Por otro lado, las fuentes no puntuales se refieren a múltiples y pequeñas descargas, cuyos aportes son prácticamente ilocalizables y por ende no reciben el tratamiento adecuado. Se originan usualmente por escorrentías urbanas, de rellenos sanitarios y de diversas actividades humanas como agrícola, ganadera, minera y construcción. El impacto ambiental de estos efluentes no es local, sino que pueden llegar a afectar a toda una cuenca hidrológica<sup>27</sup>.

De acuerdo con su origen, los contaminantes del agua son clasificados como se indica a continuación:

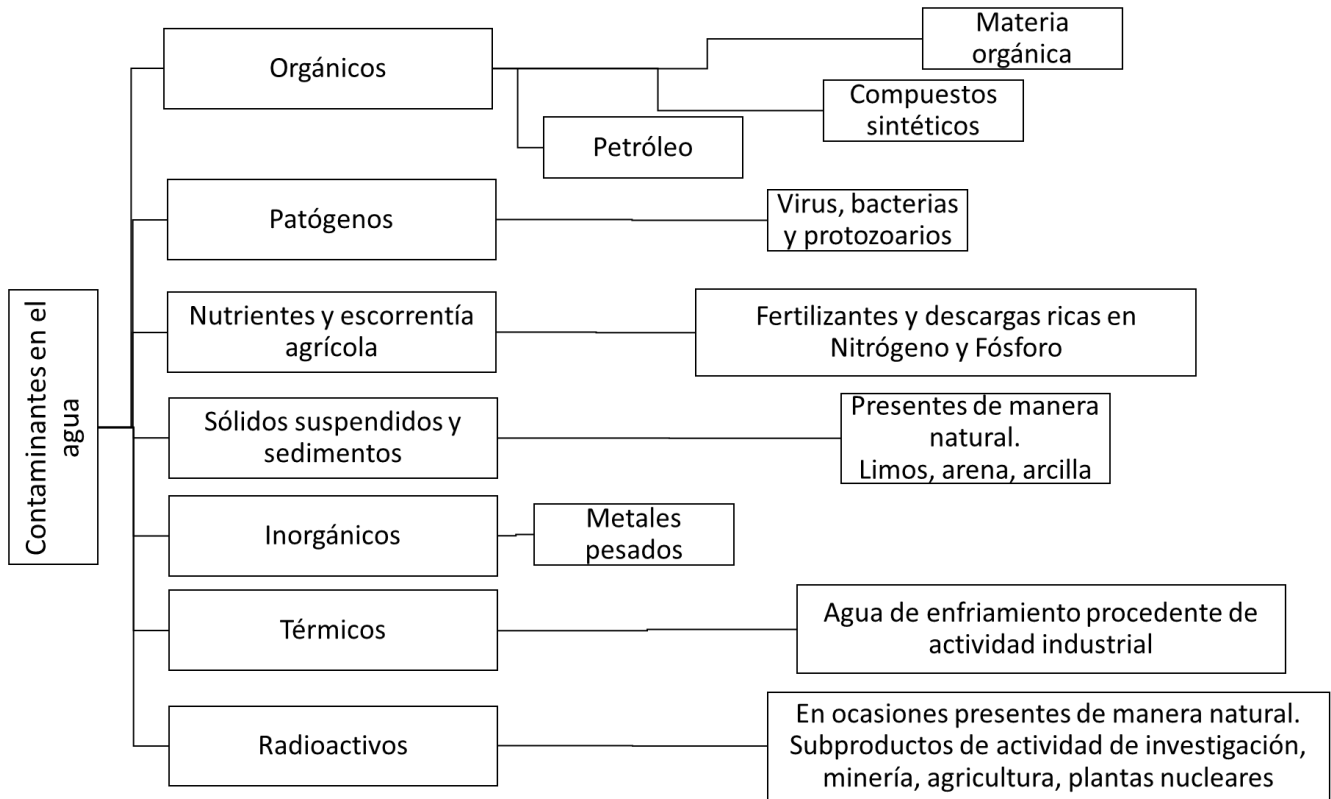


Figura 2.1. Clasificación de los contaminantes del agua<sup>28</sup>.

En la clasificación que se presenta en la figura 2.1 se encuentran los compuestos orgánicos sintéticos, que son sustancias de origen antropogénico y pueden llegar a cuerpos de agua de manera accidental o en descargas industriales o domésticas. La mayoría de estos compuestos comparten características que los hacen particularmente dañinos para los ecosistemas, se sabe que son recalcitrantes y persistentes. Su degradación es difícil y lenta e incluso algunos de ellos poseen la capacidad de inhibir la actividad microbiana de los tratamientos biológicos de agua residual. Estos contaminantes llegan a cuerpos de agua en concentraciones muy pequeñas [ $\text{ng L}^{-1}$ ], sin embargo, al llegar de manera constante y dada la dificultad para su eliminación, representan un riesgo para la salud de flora, fauna y humanos. Estas sustancias han sido denominadas *contaminantes emergentes*; una amplia descripción de sus propiedades, sus efectos en el ambiente y en la salud humana se presentan en la siguiente sección.

## 2.2. Contaminantes Emergentes

El avance de la ciencia y la tecnología ha propiciado el desarrollo de sustancias que han proporcionado diversos beneficios a la humanidad. Por citar algunos, la gran demanda mundial de productos agrícolas ha sido satisfecha en parte gracias a la implementación de plaguicidas que han evitado la pérdida de cosechas por la interferencia de especies no deseadas<sup>29</sup>. Por otro lado, en el área de la salud, la esperanza de vida, así como la calidad de vida han aumentado gracias al desarrollo de nuevos fármacos y tratamientos. Pese a sus beneficios, estas sustancias han demostrado poseer un gran potencial para incorporarse al ambiente y ocasionar cambios en el equilibrio de los ecosistemas y como consecuencia, en la salud humana. Estos compuestos han sido denominados contaminantes emergentes y reciben este nombre no porque su presencia en el ambiente sea necesariamente nueva, sino a que su detección ha sido posible gracias al desarrollo de técnicas analíticas avanzadas<sup>6,30</sup>.

Los contaminantes emergentes han sido definidos de distintas formas, de acuerdo a la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) un contaminante emergente es cualquier sustancia química de origen natural o sintético que no es continuamente monitoreado pero que posee la capacidad de entrar en el ambiente y ocasionar efectos adversos en los ecosistemas o en la salud humana<sup>31</sup>. Otra definición, dada por la red NORMAN<sup>1</sup> enfatiza el hecho de que este tipo de contaminantes no son sustancias nuevas, sino que han sido incorporadas en el ambiente a través de los años debido a actividades humanas y se han convertido en un tema ambiental prioritario gracias al desarrollo de nuevas y más sensibles técnicas de análisis que han permitido detectarlos en el ambiente.

Los contaminantes emergentes en el ambiente provienen de dos tipos de fuentes: puntuales y difusas. Las fuentes puntuales están constituidas principalmente por descargas urbanas (efluentes domésticos y hospitalarios) e industriales; mientras que como fuentes difusas se consideran las escorrentías de actividades de transporte, agrícolas y ganaderas. Los contaminantes emergentes provenientes de fuentes puntuales son descargados en cuerpos de agua debido a que algunos de ellos no son eliminados mediante los tratamientos de agua tradicionales<sup>6,9,10,32-36</sup>. Debido a lo anterior, se han hecho análisis en cuerpos de agua y se han detectado en concentraciones del orden de  $\text{ng L}^{-1}$ . Esta concentración podría parecer nimia, sin embargo, diversos estudios han reportado que algunos de estas sustancias son persistentes y

---

<sup>1</sup> Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. (NORMAN Network). Proyecto creado en 2005 financiado por la Comunidad Europea para el monitoreo de sustancias emergentes en el ambiente.

poseen la capacidad de biomagnificarse y bioacumularse <sup>2</sup>. Adicionalmente, se ha encontrado que algunos de estos contaminantes, como el estradiol, poseen la capacidad de interferir en el desarrollo de peces a concentraciones menores a 1 ng L<sup>-1</sup> <sup>37</sup>. Debido a que su estudio es relativamente reciente, no existe aún un registro de las consecuencias de la presencia de todos los contaminantes en el ambiente y en la salud humana. Pero de manera general, se ha encontrado que en los sistemas acuáticos afectan el metabolismo de microorganismos y peces. En el humano pueden afectar el funcionamiento de órganos como el hígado, los riñones, los sistemas cardiovascular, neurológico y reproductivo, además pueden ocasionar daños en el desarrollo embrionario, causando defectos congénitos<sup>7,18,38,39</sup>.

Los contaminantes emergentes que han sido detectados en cuerpos de agua han sido clasificados de la siguiente forma:

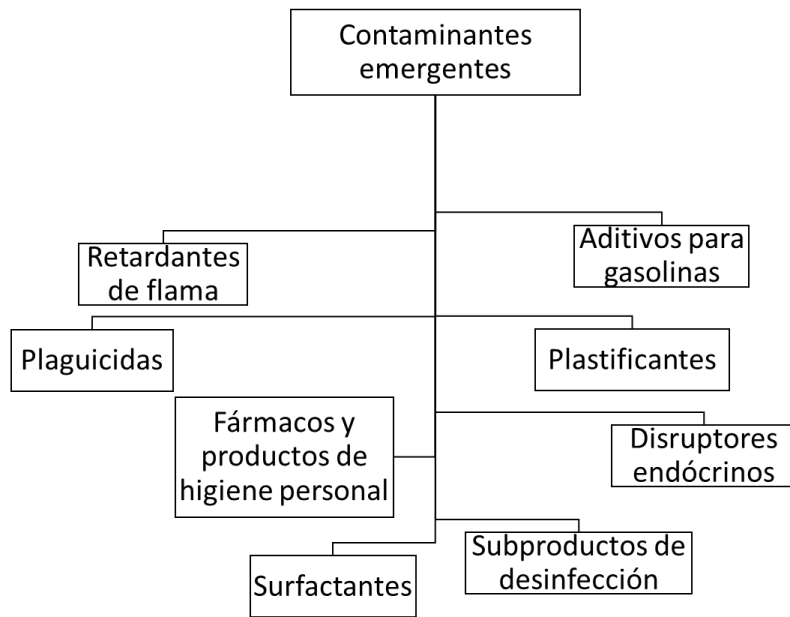


Figura 2.2. Clasificación de contaminantes emergentes<sup>7</sup>.

---

<sup>2</sup> **Biomagnificación:** Aumento sucesivo de los niveles de contaminantes químicos persistentes según se sube de nivel trófico.

**Bioacumulación:** Cantidad total de un contaminante que es absorbida y retenida por los organismos.

A continuación, se presenta una descripción de cada categoría y sus efectos.

**Retardantes de flama**<sup>38</sup>: Son sustancias añadidas a muebles, tapicería y productos electrónicos como computadoras y cables electrónicos para evitar incendios o disminuir la propagación del fuego. Este tipo de contaminantes puede contener en su estructura fósforo, halógenos como los compuestos organobromados, melamina como el cianurato de melamina o hidróxidos metálicos como el hidróxido de magnesio. Los compuestos más utilizados como retardantes de flama son el trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio, espuma de poliuretano, éteres difenilos polibrominados (PBDEs). Éstos últimos son una familia de compuestos más interés han despertado, ya que se han demostrado la capacidad de bioacumularse en humanos y se han detectado en sangre, leche y órganos humanos. Debido a esto, en la actualidad los penta, octa y deca BDE han sido prohibidos en Europa y Estados Unidos.

**Surfactantes**<sup>40</sup>: Incluyen un amplio rango de sustancias químicas orgánicas adicionadas a los jabones, detergentes, lavatrastes y shampoo. También son utilizados en de manera industrial como lubricantes, limpiadores de petróleo y fluidos para fractura hidráulica. Se encuentran principalmente en ecosistemas acuáticos y se incorporan a ellos cuando no se aplica un tratamiento adecuado de agua. Los alquilfenoles son los surfactantes más utilizados.

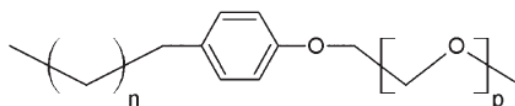


Figura 2.3. Estructura de surfactante no iónico alquilfenol etoxilato (APE).

**Plastificantes**: Son moléculas orgánicas de bajo peso molecular utilizadas en la producción de plásticos. Uno de plastificantes más abundantes y estudiados debido a sus efectos en la salud humana es el Bisfenol A (BPA), el cual ha demostrado ser causante de disrupción endócrina. Otro grupo importante de plastificantes son los ftalatos, que se encuentran en detergentes, jabones, plaguicidas, botellas plásticas, contenedores de alimentos y adhesivos.

**Aditivos para gasolina**: Son sustancias que se adicionan a los combustibles para mejorar la eficiencia de su combustión, el más utilizado de éstos es el metil ter-butil éter (MTBE). Se ha comprobado que, como resultado de derrames, esta sustancia llega al suelo y es fácilmente movilizado por el agua de lluvia, contaminando los mantos freáticos. Debido a esto, es considerado por la EPA como un contaminante prioritario y ha sido prohibido en Europa y Estados Unidos, sustituyéndolo por etanol; sin embargo su uso en el mundo no se ha erradicado por completo<sup>41</sup>.

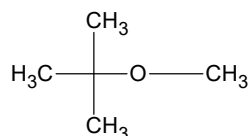


Figura 2.4. Metil ter-butil éter.

**Plaguicidas:** Comprenden a todos los productos químicos utilizados para destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. Los pesticidas pueden clasificarse por su origen en orgánicos e inorgánicos, siendo estos últimos los que menos daños ambientales producen, ejemplos de éstos son los insecticidas con boro. Por otro lado, los pesticidas orgánicos abarcan varias familias de compuestos y su estructura se compone de uno o más anillos aromáticos o de cadenas de carbono. Ejemplo de estas sustancias son los plaguicidas organoclorados como el aldrin o el DDT, los organofosforados como el malatión y el diazinon, las triazinas como la atrazina, por citar algunos<sup>42</sup>.

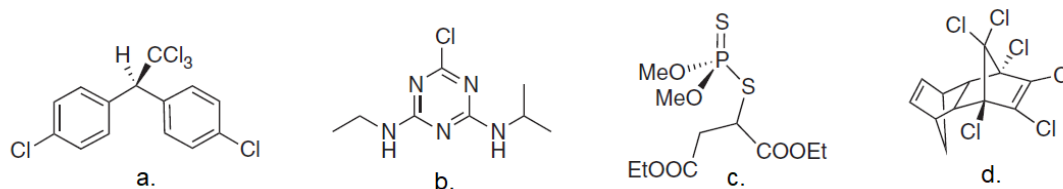


Figura 2.5. Ejemplos de pesticidas. a. Dicloro difenil tricloretoano (DDT) b. Atrazina c. Malatión d. Aldrin. Elaboración propia.

Debido a su persistencia en el ambiente y a los efectos tóxicos que estas sustancias pueden tener, actualmente algunas de ellas han sido prohibidas en algunas partes del mundo.

**Sub productos de desinfección<sup>43</sup>:** Estas sustancias se forman como consecuencia de la desinfección de agua, mediante la reacción de un desinfectante como cloro, dióxido de cloro, cloraminas u ozono con un precursor orgánico (materia orgánica) y un precursor inorgánico como iones haluro. El desinfectante posee la capacidad de oxidar a la materia orgánica y descomponerla en trihalometanos (THM) y ácidos haloacéticos, sustancias reactivas que han demostrado efectos negativos en la salud humana en el desarrollo y la reproducción. Ejemplos de trihalometanos son el cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) y bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ); entre los ácidos haloacéticos se



encuentran los ácidos monocloroacético ( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ), dicloroacético ( $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ), tricloroacético ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ), monobromoacético ( $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ ) y dibromoacético ( $\text{CHBr}_2\text{COOH}$ ). Resulta importante mencionar que el ozono es utilizado como un agente pre oxidante en los procesos de desinfección y puede prevenir la formación de subproductos de desinfección<sup>44</sup>.

**Disruptores endócrinos:** Son sustancias sintéticas de las cuales ya existe un registro de los cambios que pueden inducir dentro del cuerpo humano. Se sabe que poseen la capacidad de interferir en la síntesis, secreción, transporte, mecanismo de acción y eliminación de las hormonas responsables del desarrollo, reproducción y mantenimiento de la homeostasis en el cuerpo; también pueden ocasionar desórdenes neurológicos e inmunológicos, han sido relacionados con el aumento de la obesidad en el mundo, y con cáncer. En esta clasificación se encuentran el bisfenol A (BPA), 17 $\beta$ -estradiol, DDT, parabenos, bifenilos policlorados (PCBs), benzofenona, dioxinas, sustancias perfluoro y polifluoroalquiladas, ftalatos, triclosán, atrazina, nonilfenol, carbamazepina.

**Fármacos y productos de higiene personal:** De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y han sido más estudiados son los productos de higiene personal y los fármacos. Los productos de higiene personal incluyen cosméticos, fragancias, bloqueadores solares y repelentes de insectos. Estas sustancias entran a los ecosistemas acuáticos mediante actividades cotidianas o recreativas. Por otro lado, los fármacos y sus metabolitos<sup>3</sup> son excretados de los organismos en los que son administrados en orina y heces. Debido a su alto consumo a nivel mundial entran constantemente a ambientes acuáticos de manera directa e indirecta y se han detectado tanto en cuerpos de agua superficial como subterránea en concentraciones que van de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$ .

Los fármacos que han sido detectados en cuerpos de agua se clasifican en las siguientes categorías:

- Antibióticos y antimicrobianos de uso humano y veterinario, ejemplos de estos son el ciprofloxacino, amoxicilina, azitromicina, trimetoprim, tetraciclina.

---

<sup>3</sup> **Fármaco:** Cualquier sustancia natural o sintética destinada a curar o prevenir la dispersión de enfermedades y a incrementar la calidad de vida humana y animal. **Metabolito:** sustancias producidas por la transformación del fármaco ya sea dentro de un organismo vivo o en los cuerpos de agua pueden ser compuestos inactivos o presentar la misma actividad que el fármaco del que provienen o incluso pueden presentar toxicidad.

- Antiinflamatorios y analgésicos: naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco, ketoprofeno.
- Antiepilépticos: carbamazepina.
- Beta bloqueadores: amlodipino, propranol, atenolol.
- Antidepresivos: fluoxetina
- Hormonas

A nivel mundial la presencia de fármacos en los cuerpos de agua representa una gran preocupación debido a su entrada constante a los ecosistemas acuáticos y su persistencia en ellos. Una vez en los cuerpos de agua, estas sustancias son sujetas a procesos de degradación que puede ser biológica o fotoquímicas. Sin embargo, se ha encontrado que algunos fármacos no son degradados y pueden permanecer en su estado original por años<sup>34</sup>. Como consecuencia, las especies acuáticas resultan ser receptoras de la actividad farmacológica y sufren afectaciones en órganos. Se ha encontrado que estos trastornos pueden ocasionar: estrés oxidativo en peces, feminización o masculinización de especies, infertilidad, inhibición del crecimiento de algas<sup>31,37</sup>. Otra preocupación es que distintos tipos de fármacos están disueltos en los efluentes, estas mezclas pueden resultar aún más tóxicas para las especies acuáticas y en ocasiones son causantes de la resistencia bacteriana<sup>17,32,34,37</sup>.

### **2.2.1. Besilato de Amlodipino: Propiedades, presencia en el ambiente y tratamientos para eliminarlo**

La cardiopatía isquémica es un trastorno en donde parte del miocardio recibe una cantidad insuficiente de sangre y oxígeno; surge de manera específica cuando hay un desequilibrio entre el aporte de oxígeno y la necesidad de éste por dicha capa muscular. La causa más frecuente de isquemia del miocardio es el ataque aterosclerótico de una arteria epicárdica coronaria (o arterias) que baste para disminuir la circulación sanguínea al miocardio en una región y una perfusión insuficiente de esa capa por parte de la arteria coronaria afectada<sup>45</sup>. En México las enfermedades isquémicas del corazón representan la principal causa de muerte para personas de edad de 65 años en adelante. Esta enfermedad es también causa de discapacidad parcial y permanente de aquellos que la padecen. En el Instituto Mexicano del Seguro Social, la hipertensión constituye la primera causa de atención médica cardiológica en unidades tercer nivel de atención médica.

El amlodipino es uno de los fármacos más utilizados en México para el tratamiento de estas enfermedades. Forma parte del grupo denominado bloqueadores del canal de calcio, de manera que inhibe la entrada de calcio en la célula cardiaca y del músculo liso. Comercialmente se encuentra como besilato o maleato de amlodipino, cuyas estructuras se muestran en la figura 2.6. En México es distribuido por el Instituto Mexicano del Seguro Social como besilato de

amlodipino y está considerado en el Cuadro Básico de Medicamentos, donde forma parte del grupo No. 3 (Cardiología).

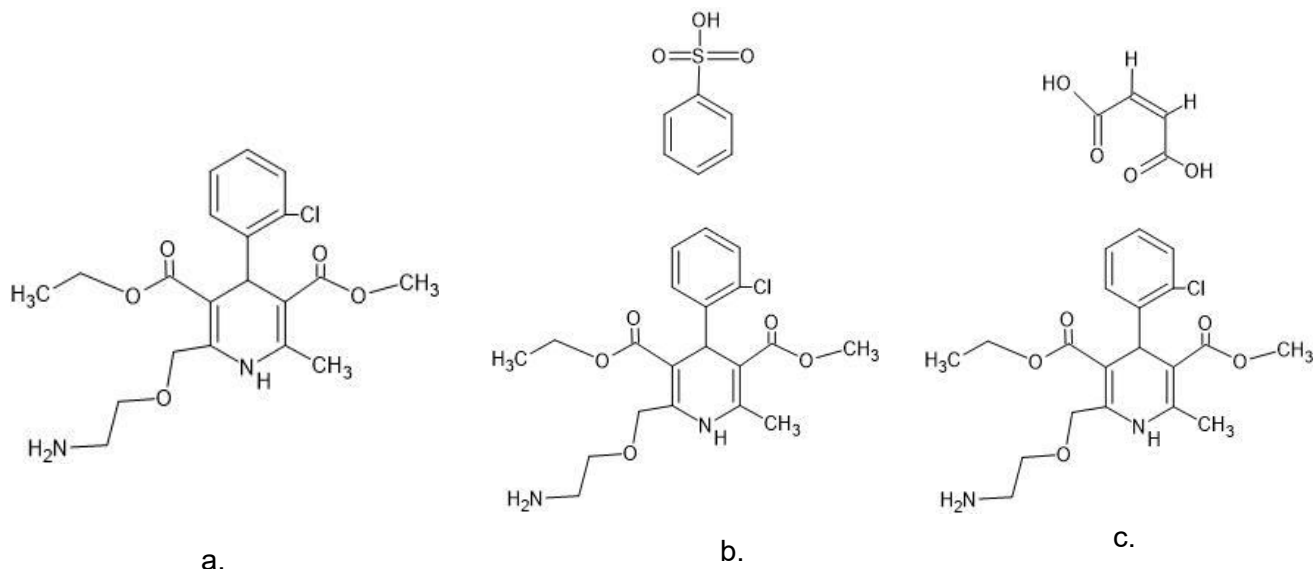


Figura 2.6. Estructuras de a. amlodipino, b. besilato de amlodipino, c. maleato de amlodipino.

A continuación, se presentan las propiedades fisicoquímicas del besilato de amlodipino:

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas del besilato de amlodipino.

NOMBRE IUPAC	(RS)-3-etil-5-metil-2-(2-aminoetoximetil)-4-(2-clorofenil)-1,4-dihidro-6-metil-3,5-piridinadicarboxilato-ácido bencensulfónico
FÓRMULA CONDENSADA	$C_{26}H_{31}ClN_2O_8S$
PESO MOLECULAR	$567.1 \text{ g mol}^{-1}$
APARIENCIA	Sólido blanco o casi blanco
SOLUBILIDAD EN AGUA	$75.3 \text{ mg L}^{-1} @25^\circ\text{C}$
COEFICIENTE DE REPARTO OCTANOL-AGUA LOG P	$0.64 @32^\circ\text{C}$

Dentro del cuerpo humano el amlodipino es degradado mediante metabolismo oxidativo<sup>17,46</sup>. Sin embargo, ha sido detectado que una fracción de entre 6 y 10% del fármaco es excretada en la orina en su forma original<sup>17,18,21-23</sup>. Tanto el besilato de amlodipino como sus metabolitos se encuentran en efluentes domésticos y hospitalarios y ha sido demostrado que el tratamiento de aguas tradicional no posee la capacidad de eliminarlo por completo<sup>17</sup>. El fármaco amlodipino fue detectado por primera vez en cuerpos de agua en Malasia en 2013<sup>47</sup> y se han llevado a cabo estudios para determinar la presencia de este fármaco en animales acuáticos y sus efectos. Como resultado, ha sido detectado en tejidos de salmón en una concentración de 0.16 ng g<sup>-1</sup><sup>19</sup>. Las consecuencias de la presencia de este fármaco dentro de organismos vivos se han estudiado utilizando a la *Hydra vulgaris*, animal cnidario utilizado como referencia para determinar la toxicidad de contaminantes en cuerpos de agua que habita en ambientes marinos, cuya principal característica es que posee la capacidad de regenerar sus extremidades<sup>48</sup>. Estos estudios han demostrado que la exposición al fármaco en concentración de 10µg L<sup>-1</sup> inhibe la capacidad de regeneración de esta especie<sup>21-23</sup>.

En México no se han realizado análisis para identificar la presencia del amlodipino en cuerpos de agua; sin embargo de acuerdo con la Encuesta Nacional de Salud y Nutrición de Medio Camino 2016, realizada por el Instituto Nacional de Salud Pública (INSP) y la Secretaría de Salud, aproximadamente 31 millones de personas padecen hipertensión<sup>49</sup>. Esta cifra representa el 25 % de la población mexicana y se expresa en un alto consumo de amlodipino que, al no ser eliminado por completo en las plantas de tratamiento, llega de manera constante a cuerpos de agua e interfiere en el equilibrio de los ecosistemas acuáticos. Por otro lado, a nivel mundial la Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que alrededor de 250 millones de personas padecen hipertensión y que para el año 2025 habrá 1.5 billones de personas padecerán hipertensión en el mundo, lo cual representa un ingreso constante de amlodipino en cuerpos de agua, que a largo plazo representa un riesgo para el equilibrio de los ecosistemas.

Debido al gran consumo del besilato de amlodipino en el mundo y a los cambios que puede originar en los ecosistemas, se han hecho investigaciones para encontrar alguna ruta que permita su degradación<sup>22,23,50,51</sup>. Se ha encontrado que bajo influencia de luz visible se lleva a cabo la aromatización de la dihidropiridina dando lugar al producto principal de la degradación, como se muestra en la figura 2.7 (Producto 1) y la reacción sigue un pseudo orden uno<sup>23</sup>. Al continuar la reacción de degradación se ha detectado el producto final al transcurrir 45 minutos de irradiación. Por otro lado, se ha encontrado que al irradiar bajo condiciones ácidas (pH 3) se produce la hidrólisis del grupo etil éster, como se observa en la figura 2.7 (Producto 2). Hasta ahora, en las investigaciones realizadas únicamente se ha logrado transformar los grupos funcionales unidos a los anillos aromáticos, permaneciendo estos últimos en su estructura original<sup>22,23</sup>.

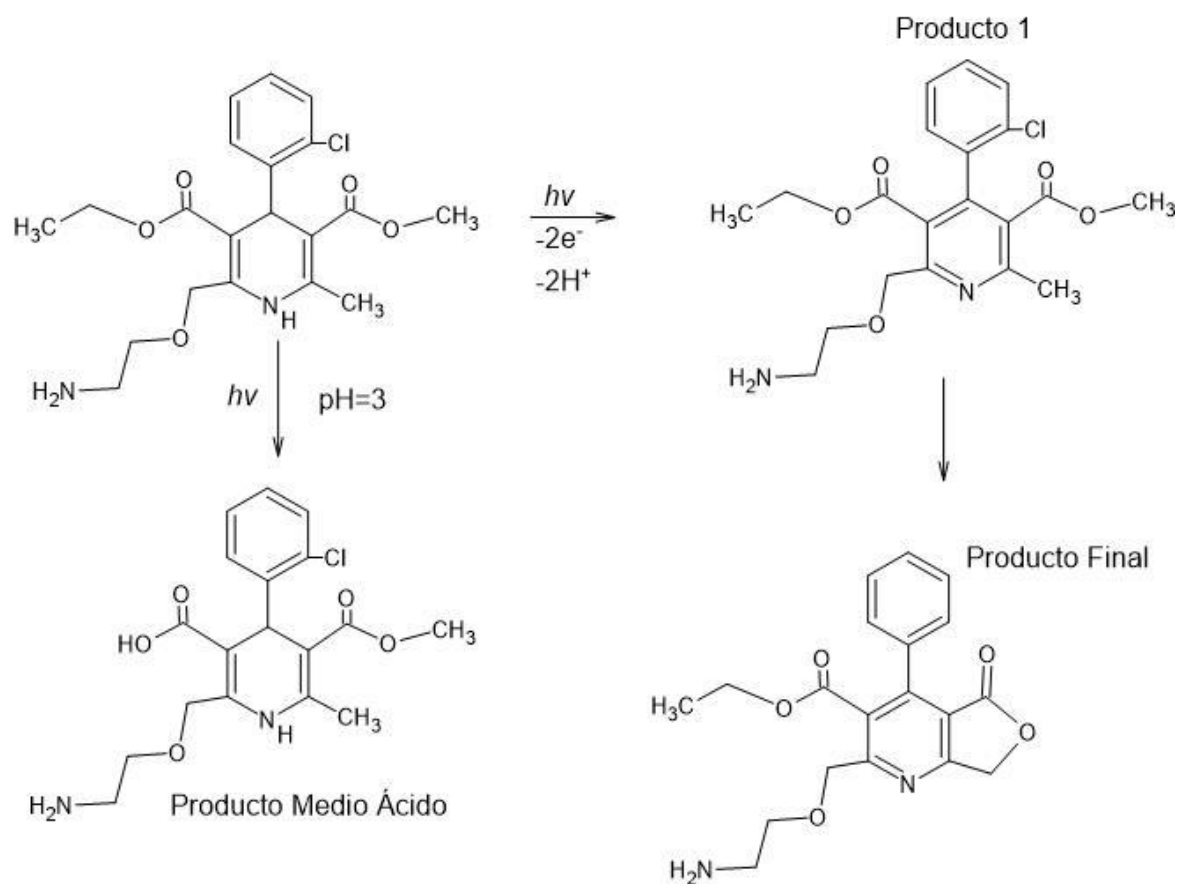


Figura 2.7. Productos de la degradación del amlodipino bajo influencia de luz visible y a pH=3.

Una de las estrategias implementadas a nivel laboratorio para degradar el amlodipino disuelto en agua es la fotocatalisis. En este sentido, existen algunos trabajos en los cuales se han utilizado catalizadores que contienen al semiconductor  $TiO_2$ <sup>52-54</sup>. En estos casos se ha logrado disminuir la concentración del fármaco y han enfatizado que la degradación mejora cuando el pH del medio se encuentra dentro del rango de 2 a 6; sin embargo, los productos de la reacción no han sido identificados.

## 2.3. Tratamiento de agua residual

De manera general, el tratamiento de agua residual se logra mediante la integración de operaciones físicas unitarias y procesos biológicos y químicos unitarios, que conforman un sistema denominado tren de tratamiento. Las operaciones y procesos del tratamiento son seleccionados en función de las características del agua a tratar y de la calidad deseada después del tratamiento<sup>25,26,55,56</sup>. La figura 2.8 presenta un ejemplo de un tren de estas operaciones y procesos<sup>55</sup>.

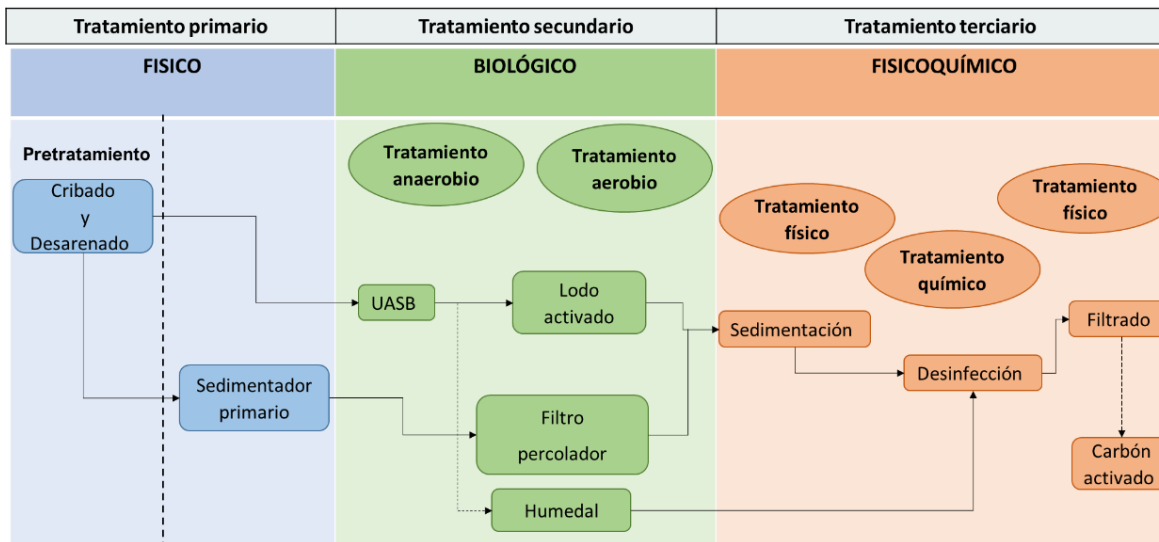


Figura 2.8. Tren de tratamiento de agua residual.

El tren de tratamiento comienza con un tratamiento preliminar en el que se eliminan los componentes que pueden ocasionar problemas operacionales y de mantenimiento como ramas, piedras, animales muertos, plásticos, arenas, grasas y aceites. El tratamiento primario consiste en la remoción de una porción de sólidos y materia orgánica suspendida utilizando la gravedad como principio de funcionamiento. Se realiza mediante sedimentación y es posible retirar hasta 60 % de sólidos suspendidos y 30 % de Demanda Bioquímica de Oxígeno<sup>55</sup>.

El tratamiento secundario comprende la eliminación de materia orgánica biodegradable principalmente soluble, esto se realiza generalmente mediante procesos biológicos, ya sea aerobios o anaerobios, debido a su bajo costo y alta eficiencia de remoción. En este nivel de tratamiento, los contaminantes son transformados por los microorganismos en materia celular y energía. Los microorganismos forman flóculos que son separados de la corriente de agua por sedimentación. Este tratamiento permite la reducción del contenido orgánico y de nutrientes

como nitrógeno y fósforo. El tratamiento terciario o avanzado se refiere a todo tratamiento aplicado después del tratamiento secundario, con el objetivo de eliminar sólidos suspendidos y sólidos disueltos, nutrientes y materia orgánica no biodegradable. Este tratamiento es necesario cuando se deben cumplirse condiciones de descarga estrictas o cuando el agua tratada será destinada a un uso específico.

### 2.3.1. Tratamiento de contaminantes emergentes presentes en agua residual

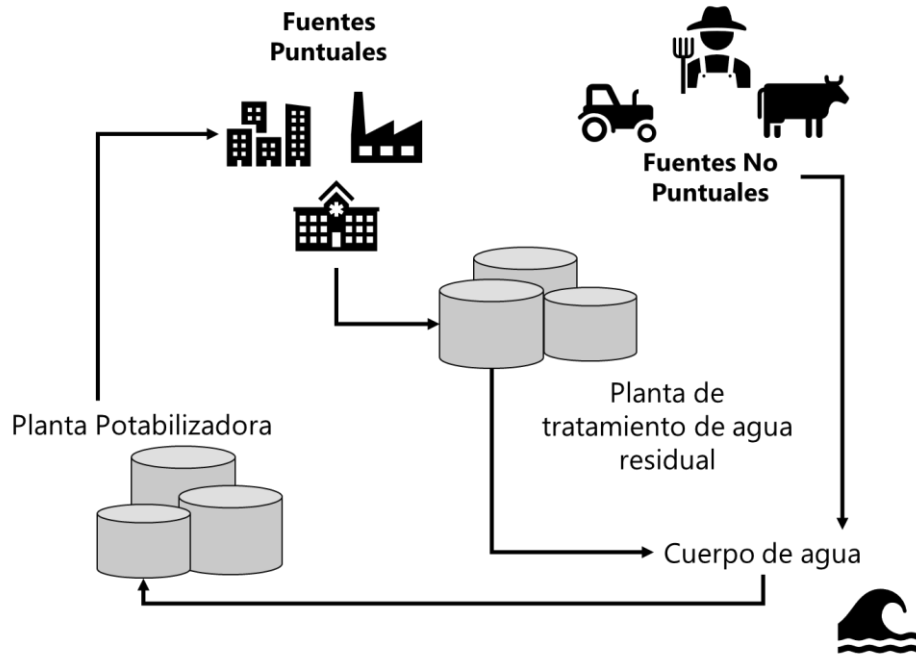


Figura 2.9. Ingreso de contaminantes emergentes a los cuerpos de agua.

Algunos contaminantes emergentes pueden permanecer disueltos en el agua después del tratamiento e incorporarse al ambiente como parte de los efluentes descargados. Una vez presentes en cuerpos de agua, los contaminantes son sometidos a procesos naturales de bio y fotodegradación, así como a procesos abióticos, como hidrólisis, mediante los cuales algunos de los contaminantes son transformados<sup>6,9,10,37</sup>. Sin embargo, la mayoría de ellos puede persistir en el ambiente y ocasionar daños a organismos acuáticos, e incluso ingresar al cuerpo humano al continuar disueltos en el agua después de procesos de potabilización<sup>6,8</sup>. Debido a esto, resulta necesaria su eliminación de los efluentes de plantas de tratamiento.

Con este objetivo, se han propuesto diversos procesos que se dividen en físicos, químicos y biológicos. Los procesos físicos se basan en la transferencia de los contaminantes de una fase

a otra mediante procesos de adsorción o de filtración. La adsorción se realiza en materiales porosos como el biochar, el carbón activado y recientemente, sobre nanoadsorbentes como nanotubos de carbono y grafeno<sup>57</sup>. Los procesos de membrana involucran nano, micro o ultrafiltración, la selección del proceso depende del tamaño aproximado del sistema a remover<sup>58</sup>. Estos procesos presentan la desventaja de conducir a la producción de lodos con alta concentración de contaminantes emergentes que, de no ser tratados adecuadamente, representan un riesgo para el ambiente. En los tratamientos biológicos los contaminantes son asimilados como sustratos mediante la actividad catabólica de los microorganismos. Estos procesos pueden ser aerobios o anaerobios e involucran microorganismos como bacterias y hongos. Por ejemplo, las bacterias *Pseudomonas sp.* han mostrado capacidad para degradar herbicidas, como la atrazina. La actividad de estos microorganismos depende de diversos factores como temperatura, pH, luz incidente, que implican altos costos de operación y mantenimiento. Además, en algunos de estos procesos, como el de lodos activados se genera una fase con alta concentración de contaminantes que requieren un tratamiento posterior, lo cual incrementa el costo del proceso<sup>59,60</sup>.

Como alternativa a los procesos descritos existen los procesos químicos, que se basan en la transformación de los contaminantes emergentes utilizando al radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). Estos tratamientos son denominados procesos de oxidación avanzada (POA). Un proceso de oxidación avanzada es aquel tratamiento desarrollado a temperatura ambiente y presión atmosférica en el cual mediante la generación *in situ* de agentes oxidantes en cantidad suficiente es posible eliminar contaminantes presentes en el agua<sup>61</sup>. El radical  $\text{OH}\cdot$  posee un alto potencial de oxidación ( $E^\circ=2.8\text{ V}$ ), mayor que el de otros oxidantes tradicionales como el  $\text{O}_3$  ( $E^\circ= 2.07\text{ V}$ ), el  $\text{ClO}_2$  ( $E^\circ=1.57\text{ V}$ ) o el  $\text{Cl}_2$  ( $E^\circ=1.36\text{ V}$ ). Esto lo hace más reactivo y menos selectivo, por lo cual puede reaccionar con diversas especies muy rápidamente, esto lo hace un buen candidato para tratamientos de agua<sup>11</sup>. En los procesos de oxidación avanzada, el radical  $\text{OH}\cdot$  puede ser generado mediante reacciones químicas, fotoquímicas, sonoquímicas o electroquímicas y es el método de generación lo que distingue a cada uno de los procesos<sup>12</sup>.

La tabla 2.2 enlista los diferentes procesos de oxidación avanzada, sus condiciones de reacción y el mecanismo de generación del radical  $\text{OH}\cdot$ <sup>11,12,61-64</sup>.



Tabla 2.2 Procesos de Oxidación Avanzada (POA).

<b>Procesos de oxidación avanzada (POA)</b>	
<i>Proceso químico</i>	
Proceso Fenton $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ V}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH} \bullet + \text{OH}^-$
Ozonación (a) y ozonación con $\text{H}_2\text{O}_2$ (b) $E^\circ \text{O}_3/\text{O}_2 = 2.07 \text{ V}$ $E^\circ = \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.68 \text{ V}$	a) $3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH} \bullet + 4\text{O}_2$ b) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} \bullet + \text{O}_2^- + \text{O}_2$
<i>Proceso fotoquímico</i>	
Ozonación + UV (a) y ozonación con $\text{H}_2\text{O}_2$ +UV (b)	a) $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2\text{OH} \bullet + \text{O}_2$ b) $2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH} \bullet + 3\text{O}_2$
Foto fenton	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH} \bullet + \text{H}^+$
Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} \bullet + \text{O}_2 \bullet^-$
<i>Proceso sonoquímico</i>	
En estos métodos las ondas de ultrasonido son aprovechadas para formar microburbujas de cavitación, que al romperse generan la energía suficiente para romper las moléculas de agua produciendo los radicales $\text{OH} \bullet$ , $\text{HO}_2 \bullet$ y $\text{O} \bullet$ . Además de las ondas de ultrasonido, se puede utilizar $\text{O}_3$ o $\text{H}_2\text{O}_2$ , que intensifican la producción de radicales libres.	
<i>Proceso electroquímico</i>	
Oxidación anódica	$\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH} \bullet) + \text{H}^+ + \bar{e}$ Donde M= ánodo
Electro-Fenton	Implica la producción <i>in situ</i> de $\text{H}_2\text{O}_2$ mediante la reducción de $\text{O}_2$ en una celda electroquímica en medio ácido (pH=3) para posteriormente realizar el proceso Fenton convencional. $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

## 2.4. Nanomateriales

### 2.4.1. Nanomateriales

La palabra *nano* proviene del griego \*νανος\* que significa enano. Un nanómetro es equivalente a una billonésima parte de un metro,  $10^{-9}$  m. La palabra *nanociencia* es definida como el estudio de los fenómenos y las propiedades específicas presentadas por los materiales a escala nanométrica, así como la manipulación de éstos a escala atómica, molecular y macromolecular. Por otro lado, la *nanotecnología* es la aplicación de los conocimientos al diseño, producción y caracterización de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y tamaño a escala nanométrica<sup>65</sup>. Finalmente, un *nanomaterial* o *material nano estructurado* es un material diseñado de tal forma que al menos una de sus dimensiones se encuentre a escala nano. El tamaño aproximado de un nanomaterial se ha fijado de 1 a 100 nm como límite; sin embargo se considera que el tamaño máximo de un nano material es aquel en el cual aún pueden observarse fenómenos y propiedades que no existen para el mismo material *en bulto*, es decir, a una escala mayor<sup>66</sup>. Las propiedades de un material *en bulto* son el resultado del promedio de las fuerzas cuánticas que afectan a todos los átomos. Al crear estructuras considerablemente más pequeñas se alcanza un tamaño en el cual este promedio ya no tiene injerencia en las características y comportamiento del material y es en este punto cuando se ha alcanzado la escala nanométrica y los materiales presentan un comportamiento singular que los ha colocado como objetivo de diversas investigaciones. Estas propiedades se deben a dos motivos principales. El primero son los efectos cuánticos que modifican los comportamientos óptico, eléctrico y magnético. El segundo es que los nanomateriales poseen una gran área superficial, esto significa que en una pequeña fracción de superficie hay una gran cantidad de átomos y como consecuencia la reactividad de un nanomaterial es mucho mayor que la de un material *en bulto*<sup>65,67-70</sup>.

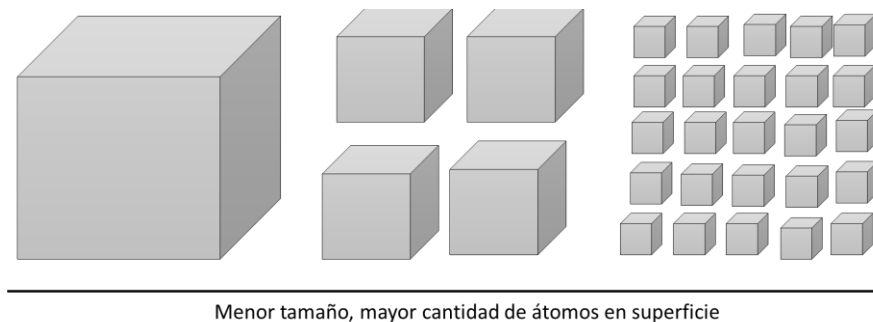


Figura 2.10. Incremento del área superficial al desplazarse a la escala nanométrica. Elaboración propia.

Existen dos clasificaciones principales que agrupan a los nanomateriales. La primera es establecida por la EPA y de acuerdo a esta, existen cinco tipos de nanomateriales<sup>71</sup>:

1. Materiales basados en carbono como el grafeno, los nanotubos de carbono y los fulerenos.
2. Materiales basados en metales como las nanopartículas metálicas de plata, oro, o de óxidos metálicos como las nanopartículas de titanio (TiO<sub>2</sub>), zinc (ZnO<sub>2</sub>) o cerio (CeO<sub>2</sub>).
3. Los puntos cuánticos que pueden ser conformados por selenuro de cadmio (CdSe), telurio de cadmio (CdTe) y selenuro de zinc (ZnSe).
4. Dendrímeros, materiales poliméricos constituidos a partir de unidades ramificadas.
5. Los nanomateriales compuestos que pueden ser nanomateriales combinados en una estructura de mayor escala o materiales en escala nano producidos a partir de la combinación de dos diferentes nanomateriales.

Otra clasificación asocia a los nanomateriales de acuerdo con el número de dimensiones del material que están fuera del rango de la nanoescala. En esta clasificación se establece que el tamaño máximo de un nanomaterial es de 100 nm, así se conforman cuatro grupos<sup>67,68,72</sup>:

1. Nanomateriales 0D: Son materiales que presentan todas sus dimensiones en la nanoescala, los electrones están confinados en las tres dimensiones. En este grupo se encuentran las nanopartículas y los nanocúmulos "*clusters*".
2. Nanomateriales 1D: implica que el material posee una de sus dimensiones fuera de la escala nano, los electrones están confinados en dos dimensiones. Dentro de esta clasificación se encuentran los nanotubos, nanoalambres y nanofibras.
3. Nanomateriales 2D: Dos dimensiones del material están fuera de la nanoescala, los electrones están confinados en una dimensión. Su morfología característica es laminar, en este grupo se encuentra el grafeno, las nanopelículas y los nanorecubrimientos.
4. Nanomateriales 3D: Son los nanomateriales que no presentan ninguna de sus dimensiones en la nanoescala. Sin embargo, se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques para su construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio en forma ordenada. Los electrones no están confinados y pueden moverse libremente. A esta clasificación corresponden las dispersiones de nanopartículas, los policristales y los materiales de múltiples nanocapas como el grafito.

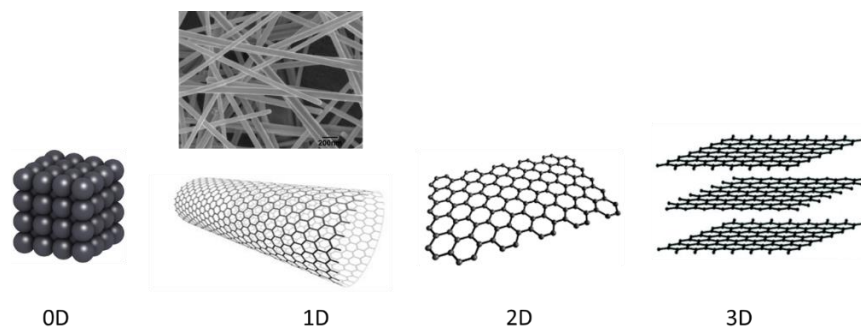


Figura 2.11. Clasificación de nanomateriales de acuerdo con su dimensionalidad (0D cúmulo de nanopartículas, 1D nanoalambres y nanotubo de carbono, 2D grafeno, 3D grafito).

## 2.4.2. Caracterización de los nanomateriales

Dado que las propiedades excepcionales de los nanomateriales dependen de su estructura, es necesario realizar análisis para obtener la mayor información posible de la misma. En este sentido se han desarrollado herramientas e instrumentos con la sensibilidad y resolución requeridas para realizar análisis a escala nano<sup>73,74</sup>. A continuación, se describen las técnicas mediante las cuales se caracterizó el catalizador sintetizado en este trabajo.

### Difracción de Rayos X, DRX

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y una corta longitud de onda que es del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. El material bajo estudio se considera cristalino con una separación regular entre estos espacios y representan una serie de obstáculos para la radiación incidente. Así, cuando un material cristalino es irradiado, su estructura ocasiona la dispersión en todas direcciones de esta radiación, es decir, se separa en las ondas que la componen debido a los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Si las ondas dispersadas resultan desfasadas se interfieren destructivamente y sus amplitudes se anulan entre sí. Por otro lado, si las ondas permanecen en fase se interfieren positivamente y se refuerzan mutuamente sumando sus amplitudes, generando el fenómeno de difracción<sup>74,75</sup>. La figura 2.11 ejemplifica este fenómeno.

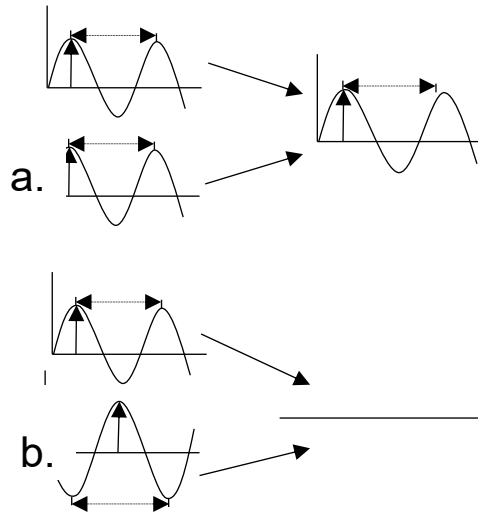


Figura 2.12. a. Interferencia constructiva. b. Interferencia destructiva.

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización no invasiva que permite la determinación de la estructura cristalina del material bajo estudio, también permite conocer la geometría y el tamaño de la celda unitaria del mismo. Esto se logra al considerar que los átomos en un material cristalino presentan un orden periódico y repetitivo en las tres direcciones del espacio y que en esta estructura se localizan infinitos planos paralelos. Si se considera a uno de estos planos, a cierta distancia existirá otro plano donde la distribución atómica será la misma. La distancia entre los planos se denomina distancia interplanar “ $d$ ”. Cuando entre estos dos planos se hace incidir un haz de rayos X con longitud de onda  $\lambda$ , las ondas que son difractadas a un ángulo  $\theta$  por los átomos de un plano serán difractadas con el mismo ángulo por los átomos del segundo plano y la diferencia de recorrido entre los dos planos es múltiplo de la longitud de onda del haz incidente, es decir  $\lambda$ . Lo anterior es expresado matemáticamente en la ley de Bragg (ecuación 2.1), esta ecuación relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde

$n$ : Orden de difracción (cualquier número entero, siempre que  $\operatorname{sen}\theta$  no exceda la unidad)

$d$ : Distancia entre los planos atómicos

$\lambda$ : Longitud de onda de los rayos X

Si la ley de Bragg se satisface, el haz de luz es difractado hacia el detector que mide la intensidad de la radiación en función del ángulo de difracción  $2\theta$ . Como resultado se obtiene un patrón de difracción característico que es utilizado para identificar las fases cristalinas de la muestra y determinar sus propiedades estructurales. Una de estas propiedades es la determinación del tamaño del cristal  $D$  mediante la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde

$\lambda$ : Longitud de onda de los rayos X

$B$ : Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

$\theta$ : Ángulo de difracción

$K$ : Constante de Scherrer, relacionada con la forma del cristal y su valor es 1.0

### **Microscopía Electrónica.**

Un microscopio es un sistema óptico cuyo objetivo es transformar un objeto en una imagen magnificada. Los microscopios ópticos (microscopio de luz visible) utilizan los rayos emitidos por una fuente de luz, que son concentrados mediante un condensador y regulados por un diafragma. Un sistema de lentes permite converger o divergir estos rayos<sup>73,74,76,77</sup>.

Los nano materiales presentan fenómenos particulares que pueden ser aprovechados en diversas áreas y que solo se presentan a esta escala. La caracterización de estas propiedades requiere de herramientas con resolución suficiente para estudiar estas estructuras. Una de estas herramientas es la microscopía electrónica. Un microscopio óptico alcanza un máximo de resolución de  $10^{-6}$  m, siendo el factor limitante la longitud de onda de la luz (450-640 nm). Por otro lado, en un microscopio electrónico se utiliza un haz de electrones para obtener imágenes de la muestra bajo estudio. Este haz presenta una longitud de onda mucho menor que la luz visible y permite alcanzar una resolución 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico.

En la microscopía electrónica se aprovecha la interacción de los electrones con la materia. Así, la fuente luminosa de un microscopio tradicional es sustituida por una fuente de electrones que genera el haz primario con el que se estudiará la muestra. Cuando se produce la interacción entre el haz de electrones y la muestra, se generan tres posibles fenómenos:

Cuando ocurren estas interacciones, pueden ocurrir tres diferentes fenómenos:

- i. Un electrón del haz primario es dispersado por interacción electrostática con el núcleo positivo de un átomo de la estructura. La dispersión se da a un ángulo de más

- de 90° y se generan electrones retrodispersados que poseen prácticamente la misma energía que los electrones del haz primario.
- ii. Un electrón del haz primario es dispersado por interacción electrostática con el núcleo positivo de un átomo de la estructura a un ángulo menor a 90°. Generando electrones con la misma energía que los del haz incidente, denominados electrones elásticamente dispersados Este tipo de electrones suponen la mayor fuente de contraste en el TEM, y también crean la mayor parte de la intensidad de los patrones de difracción (DPs)
- iii. Los electrones pierden energía al interactuar con la nube electrónica de los átomos de la muestra. Esta interacción es denominada dispersión inelástica.

Estas interacciones y las señales que generan han sido aprovechadas en el desarrollo de técnicas de análisis como la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de transmisión electrónica.

### Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

De manera general, un microscopio electrónico de barrido consiste en una columna de alto vacío donde se encuentra una fuente de electrones, un sistema de lentes electromagnéticas que permiten enfocar el haz de electrones, un sistema de detección y colección de electrones que a su vez transforma la señal electrónica en una señal óptica que pueda ser visualizada como imagen en una computadora<sup>76</sup>.

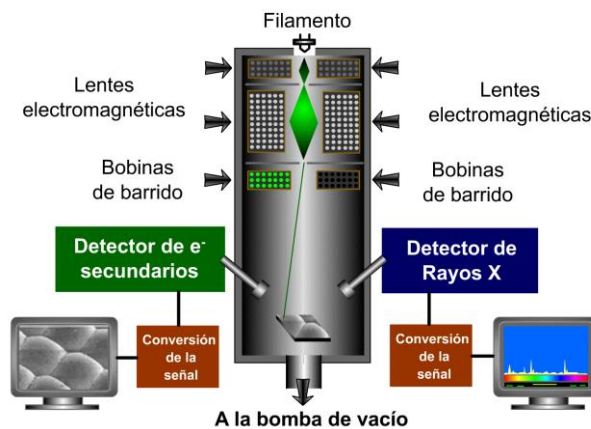


Figura 2.13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido

La presión en la columna de alto vacío es del orden de  $10^{-5}$  mm Hg, esta columna contiene un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor del haz de electrones de alta energía (5-30 kV). El diámetro de este haz es uno de los factores que determinan la resolución final de la imagen. El sistema de lentes electromagnéticas se encarga de reducir el diámetro del haz y de focalizarlo sobre la superficie de la muestra analizada. Esta muestra es colocada sobre una platina ubicada dentro de una cámara con cierre de vacío. Un conjunto de controles externos permite desplazar la platina en los tres ejes *xyz* y variar su orientación según dos ejes de rotación.

Para obtener la imagen de la muestra analizada se emite un haz de electrones que interactúa con la muestra, al hacerlo realiza un barrido línea por línea sobre distintas zonas de la misma. Al mismo tiempo, el haz de electrones penetra una cierta distancia debajo de la superficie e interactúa con los átomos de la muestra. Como resultado de la interacción se originan electrones que salen de la superficie y pueden ser detectados para formar una señal. Posteriormente las señales eléctricas pasan a un fotomultiplicador donde son convertidas a señales ópticas que son convertidas en imágenes que pueden ser visualizadas en la pantalla de una computadora.

### **Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)**

La palabra *transmisión* se refiere al paso *a través de*, esto es porque en este microscopio el haz de electrones atraviesa la muestra para obtener información de ella y generar la imagen. La principal diferencia entre la microscopía de transmisión y la de barrido es que en la primera se puede estudiar la estructura interna de la muestra como la estructura cristalina y la morfología, mientras que en la de barrido el análisis es superficial. Otra diferencia importante es que un microscopio de transmisión se alcanza una magnificación 50 millones de veces más que el tamaño de la muestra, mientras que en un microscopio de transmisión la magnificación va de 1 a 2 millones de veces<sup>77</sup>.

De manera similar al microscopio electrónico de barrido, el microscopio de transmisión electrónica consta de una columna de alto vacío que opera en un rango de  $10^{-5}$  Pa que contiene el cañón generador de electrones, en esta columna también se encuentra un sistema de lentes electromagnéticas cuya función es enfocar el haz de electrones, una pantalla fluorescente que permite observar una primera imagen de la muestra.



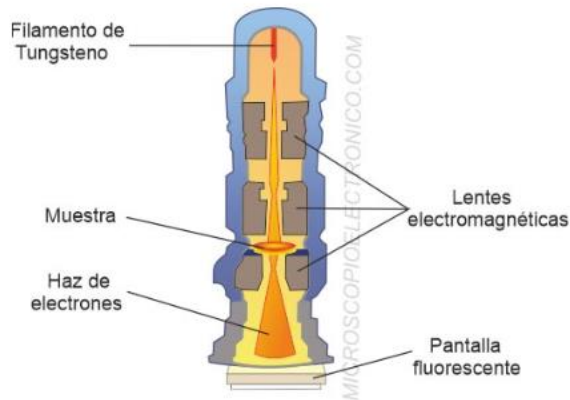


Figura 2.14 Esquema de un microscopio de transmisión electrónica.

El análisis de la muestra se realiza colocándola en un soporte que entra en la columna del microscopio, el espesor de la muestra juega un papel determinante en los resultados, debe ser suficientemente delgada para permitir el paso de los electrones a través de ella, en general se requiere que el grosor de la muestra sea menor a 100 nm. Cuando el haz de electrones impacta a la muestra, algunos de ellos son dispersados, otros son absorbidos por la muestra y otros logran atravesarla, estos electrones transmitidos pasan a través de una serie de lentes bajo la muestra donde son colectados y posteriormente dirigidos para crear la imagen que será visualizada en una pantalla fluorescente o en la pantalla de una computadora.

### Espectroscopía Infrarroja FTIR

El espectro electromagnético está dividido de forma un poco arbitraria en regiones de longitud de onda y permite clasificar a las ondas electromagnéticas de acuerdo con su longitud de onda. La región infrarroja se encuentra en el intervalo de 13000 y 10  $\text{cm}^{-1}$ . Esta región es clasificada a su vez en tres intervalos: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano (NIR, MIR y FIR, respectivamente en sus siglas en inglés). Siendo el Intervalo infrarrojo medio el que proporciona las principales aplicaciones<sup>78</sup>.

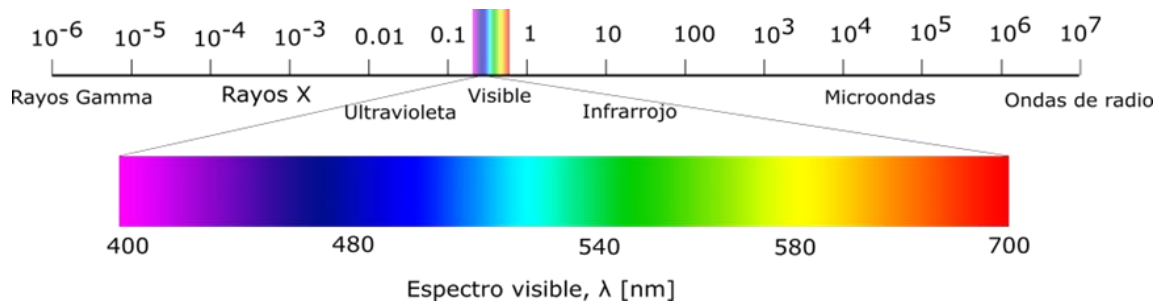


Figura 2.15 Clasificación del espectro electromagnético.

La espectroscopia estudia la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Como resultado de esta interacción, se generan dos fenómenos: reflexión, cuando el haz que incide sobre una superficie es rebotado por ésta. Y absorción, cuando la porción del haz de luz que no es reflejada por la superficie puede ser transformada en otras formas de energía.

La técnica de análisis espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) se basa en la capacidad que poseen las moléculas de absorber energía en la región del infrarrojo. Los átomos que se encuentran en las moléculas unidos por enlaces presentan vibraciones y cuando se hace incidir un haz de luz, estos átomos absorben la radiación que posee la misma energía que sus vibraciones, lo que genera cambios en la intensidad de vibración. Cuando esto sucede los enlaces que mantienen unidos a los átomos de las moléculas, sufren fenómenos de elongación o contracción análogos a la oscilación de un resorte.

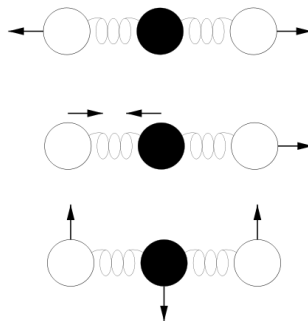


Figura 2.16. Vibraciones en átomos.

Un espectro infrarrojo reporta los resultados de la interacción de la radiación con la muestra bajo estudio en un gráfico que presenta la longitud de onda del infrarrojo vs la absorbancia o transmitancia. En este espectro se observa una serie de bandas o picos que proporcionan información de la sustancia estudiada. La espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes, la frecuencia a la que aparecen las bandas es característica de los diversos

modos de vibración de estos grupos y sus enlaces los átomos y enlaces contenidas en la sustancia. La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra. Debido a esto se considera que un espectro infrarrojo es como la huella digital de las sustancias.

### **Espectroscopía UV-visible por reflectancia difusa (DRS)**

En el estudio de los materiales semiconductores y en particular de los catalizadores, es importante estimar la diferencia energética que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción (*bandgap*). Ya que esta información permite estimar la cantidad de energía que se requiere para lograr que un electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción, esta información resulta determinante en el proceso catalítico, ya que es el paso que inicia la reacción.

La espectroscopía UV-visible es una herramienta que permite estimar el valor de la brecha energética. Este estudio también tiene su fundamento en la interacción de la luz con la materia y se considera la región del espectro electromagnético que va de 190 a 380 nm UV y de 380 a 780 nm para las secciones de UV y visible respectivamente<sup>79,80</sup>.

El tipo de muestra a analizar determina el análisis que se realizará, si la muestra es translúcida se analiza la transmitancia, es decir la cantidad de radiación que puede atravesar la muestra. Si la muestra es opaca la información se obtiene mediante reflectancia. El catalizador que se presenta en este trabajo pertenece al segundo tipo de muestra, por lo tanto, a continuación, se describe brevemente en que consiste el cálculo de la brecha energética mediante reflectancia difusa. El haz incide sobre la muestra y el equipo mide la porción de luz que es reflejada, es decir la porción del haz que no atraviesa la muestra. El fenómeno de reflectancia se divide a su vez en dos, reflectancia especular y difusa. La primera ocurre cuando el haz interactúa con la muestra y es reflejado con el mismo ángulo de incidencia. En la reflectancia difusa el haz incidente penetra la superficie de la muestra, es parcialmente absorbido y una fracción del mismo es reflejado a diversos ángulos. El resultado se reporta en un gráfico de longitud de onda vs % de reflectancia. El valor de la brecha energética es estimado gráficamente extrapolando el valor de la pendiente mediante el método de Tauc, que relaciona el coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  con el valor de la brecha energética de acuerdo con la ecuación 2.3.

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^n \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde

$h\nu$ : Energía del fotón incidente

$n$ : Coeficiente que depende del tipo de transición electrónica y puede tomar los valores:  $\frac{1}{2}$  para transición permitida directa,  $\frac{3}{2}$  para transición prohibida directa, 2 para transición permitida indirecta y 3 para transición prohibida indirecta.

$E_g$ : Brecha energética

Los parámetros necesarios para el método gráfico se obtienen al analizar los resultados obtenidos por reflectancia difusa mediante la ecuación de Kubelka-Munk, que permite convertir la reflectancia medida experimentalmente en valores del coeficiente de absorción  $\alpha$ , para que puedan ser posteriormente graficados. Para realizar esto, primero se calcula la función Kubelka-Munk o función de reemisión  $f(R_\infty)$ <sup>81</sup>:

$$f(R_\infty) = \frac{R_{Muestra}}{R_{Referencia}}$$

$$f(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Finalmente

$$f(R_\infty)hv \propto (hv - E_g)^n \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde

$f(R)$ : es la función Kubelka-Munk

$K$ : Coeficiente de absorción

$S$ : Coeficiente de dispersión

La ecuación 2.4 permite considerar a la función Kubelka-Munk  $f(R)$  como el coeficiente de absorción  $\alpha$  que es graficado, como resultado el valor de la brecha energética puede ser determinado extrapolando el valor de la pendiente de la curva obtenida en el gráfico de Tauc, como se muestra en la figura 2.17.

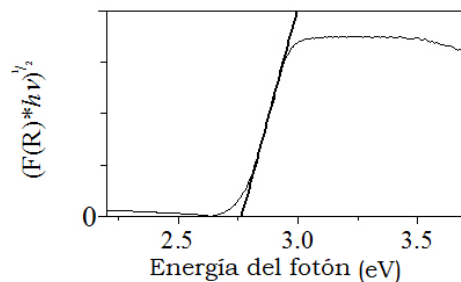


Figura 2.17. Determinación gráfica de la brecha energética<sup>82</sup>.

## **Análisis Termogravimétrico**

En esta técnica la pérdida o ganancia de masa de una sustancia de interés es monitoreada como función de la temperatura o del tiempo mientras es sometida a calentamiento o enfriamiento en una atmósfera controlada. El estudio se lleva a cabo en un analizador termogravimétrico que consiste en una balanza de precisión con una bandeja para la muestra dentro de un horno con temperatura de control programable. La bandeja es calentada o enfriada durante el experimento mientras que la masa de la muestra es monitoreada. La atmósfera es controlada mediante la inyección de un gas de purga que puede ser inerte o reactivo. Como resultado se obtiene un termograma que relaciona en la abscisa el tiempo o la temperatura y en la ordenada la masa o la fracción masa de la sustancia estudiada. Mediante esta técnica se puede obtener información acerca de los procesos de absorción, adsorción, desorción, vaporización, sublimación, descomposición, oxidación y reducción. También se puede determinar la volatilización de productos gaseosos generados durante estos procesos. Los objetivos principales de realizar este análisis en los nanomateriales son:

- Determinar su estabilidad térmica, es decir si capacidad de mantener inalteradas sus propiedades cuando es expuesta a calentamiento.
- Conocer la composición de la muestra, la pérdida de masa puede ser relacionada con los diferentes componentes de la misma y su proporción en una mezcla de diferentes componentes.

## 2.5. Fotocatálisis

Antes de describir qué es la fotocatalisis, es importante saber que la catálisis es un proceso en el cual se lleva a cabo una reacción química mediante la intervención de un catalizador. A su vez, un catalizador es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción sin consumirse en el proceso. Esto sucede porque el catalizador proporciona un mecanismo de reacción diferente, de manera que la energía necesaria para iniciar la reacción disminuye y la rapidez para alcanzar el equilibrio aumenta, como se muestra en la figura <sup>83</sup>.

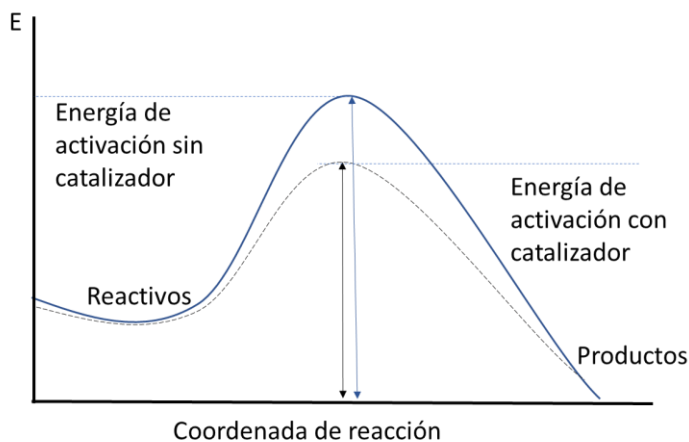


Figura 2.18. Cambio en energía de una reacción catalizada y no catalizada<sup>83</sup>.

Existen tres tipos de catálisis: la catálisis enzimática, de origen biológico. La catálisis homogénea, en la que los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase. Y La catálisis heterogénea, en la que los reactivos y el catalizador se presentan en fases diferentes. La fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  se lleva a cabo de manera heterogénea.

### 2.5.1. Materiales semiconductores

De acuerdo con su comportamiento electrónico los materiales son clasificados en aislantes, semiconductores y conductores. Este comportamiento, descrito por la teoría de bandas, tiene su origen en los átomos de las moléculas que conforman a los sólidos. Cuando se une un gran número de átomos y sus orbitales moleculares poseen energía similar, se puede producir un traslape entre ellos y pasan de ser entidades definidas a conformar dos regiones continuas, la banda de valencia y la banda de conducción, los electrones deslocalizados de los átomos se distribuyen en estas regiones. Los electrones de valencia de los átomos, es decir aquellos electrones de la última capa o nivel energético de los átomos y que participan en la formación de enlaces se localizan en la banda de valencia. Por otro lado, la banda de conducción se

compone de los electrones con libre movimiento y que son responsables de conducir la corriente eléctrica.

Como se observa en la figura 2.19, la diferencia energética entre estas dos bandas se denomina brecha energética o *band gap* y es esta diferencia la que determina el comportamiento electrónico del material. En un material conductor, la diferencia energética es menor a 1eV y prácticamente no existe separación entre las bandas, lo cual permite que los electrones puedan trasladarse con facilidad entre ellas. En un material semiconductor la diferencia energética va de 1 a 3.5 eV y en un material aislante la diferencia energética es mayor a 4 eV<sup>75,84</sup>.

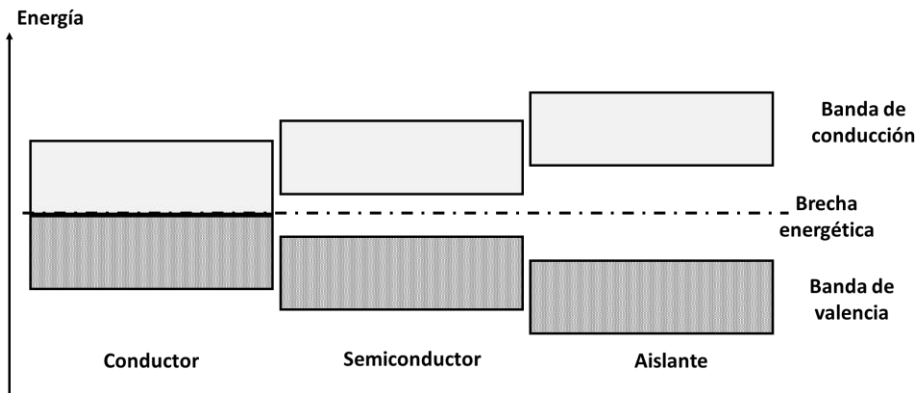


Figura 2.19. Estructura de bandas de los materiales.

La estructura de bandas en los semiconductores produce en estos materiales un comportamiento que resulta determinante en las aplicaciones que tienen. Los electrones localizados en la banda de valencia poseen la capacidad de absorber fotones y si la energía de éstos es igual o mayor que el valor de la brecha energética, se produce la migración de electrones hacia la banda de conducción. La figura 2.20 muestra la relación entre el valor de brecha energética y la energía requerida para excitar a los electrones de la banda de valencia.

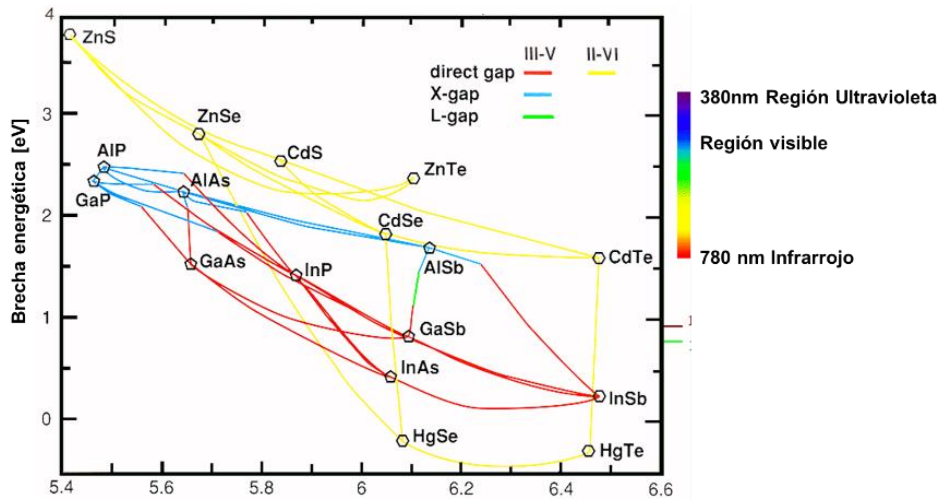


Figura 2.20. Relación entre brecha energética y espectro electromagnético<sup>85</sup>.

Por cada electrón que migra, se genera un espacio vacío con carga positiva en la banda de valencia, estas especies son denominadas par electrón-hueco  $\bar{e}/h^+$ , este fenómeno se denomina fotoexcitación. En el proceso inverso, la recombinación, los electrones pueden “caer” desde un estado energético superior a un hueco de la banda de valencia ocasionando la desaparición del par electrón-hueco. Este fenómeno es la base de la fotocatalisis, figura 2.21.

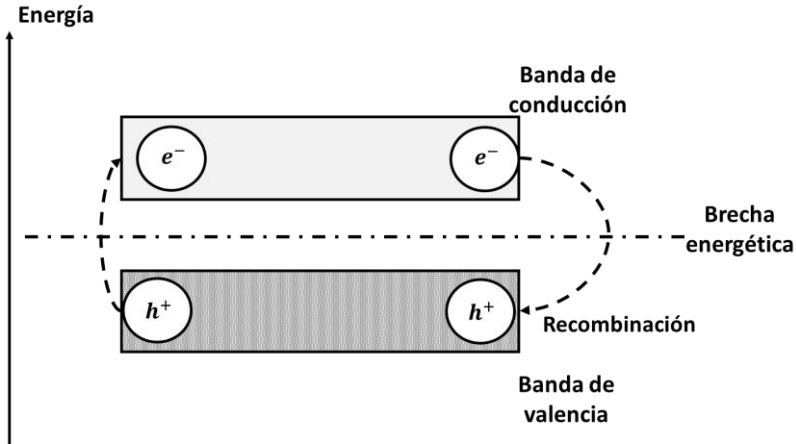


Figura 2.21. Excitación y recombinación de electrones en las bandas de conducción y valencia.



## 2.5.2. Fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>

La fotocatalisis aplicada a la degradación de contaminantes es un proceso que se realiza en presencia de oxígeno y agua y consiste en la aceleración de una reacción química mediante materiales semiconductores, denominados fotocatalizadores, que son activados al absorber fotones con la energía proporcional a su brecha energética<sup>15</sup>. El principal requisito que debe cumplir un semiconductor para ser utilizado en fotocatalisis es la posición adecuada de sus bandas de valencia y conducción con respecto a los potenciales de oxidación y reducción del agua, esto para promover la generación de las especies oxidantes necesarias para el proceso. La energía de la banda de valencia del semiconductor debe encontrarse por debajo del potencial de reducción del agua, que es 1.25 eV. Mientras que la energía de la banda de conducción debe ser superior al potencial de reducción del agua, 0.0 eV, tomando como referencia al electrodo estándar de hidrógeno<sup>86-88</sup>. En la figura 2.22 se observa que existen varios semiconductores que cumplen con este requisito, sin embargo, algunos pueden ser tóxicos, como el sulfuro de cadmio (CdS). Los semiconductores que han sido más estudiados en fotocatalisis son el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Pero el material preferido es el TiO<sub>2</sub> debido a que posee múltiples ventajas como no toxicidad, bajo costo, gran estabilidad térmica y química, además el titanio es una especie abundante en el planeta por lo cual resulta más económico<sup>89</sup>. Estas propiedades han convertido al TiO<sub>2</sub> en el semiconductor más utilizado en fotocatalisis.

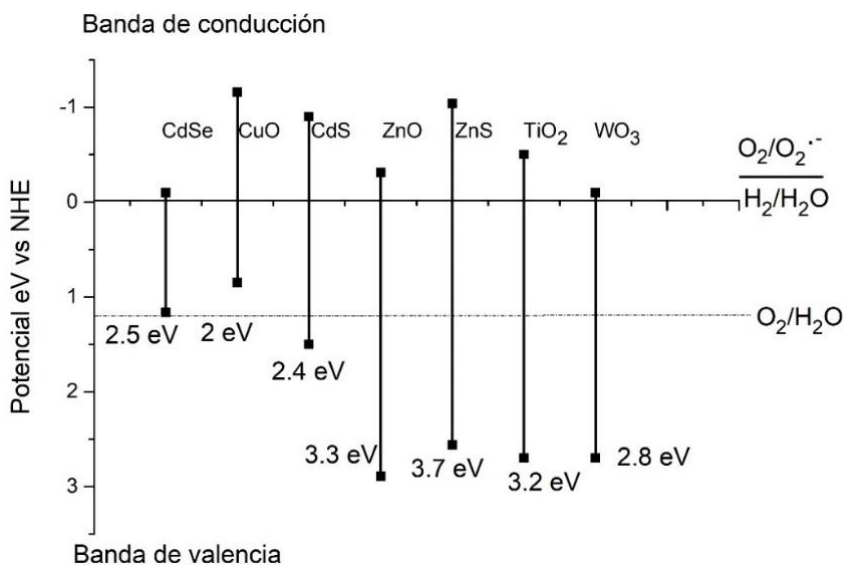


Figura 2.22. Posición de las bandas de valencia y conducción para diferentes semiconductores. Elaboración propia.

El TiO<sub>2</sub> puede presentarse en tres distintas fases cristalinas, anatasa, rutilo y brookita. La principal diferencia entre éstas es el valor de la brecha energética entre la banda de valencia y

la banda de conducción, siendo 3.2, 3.0 y 3.3 eV para anatasa, rutilo y brookita respectivamente. Otra diferencia es la estructura cristalina de cada fase, el  $\text{TiO}_2$  está, conformado por la coordinación octaédrica de un catión  $\text{Ti}^{4+}$  rodeado de seis aniones  $\text{O}_2^-$ . El rutilo y la anatasa presentan estructura tetragonal, la diferencia entre ellos es que en la fase anatasa cada octaedro comparte esquinas, sus parámetros de red son  $a=b=3.78 \text{ \AA}$ ,  $c=9.50 \text{ \AA}$ . En la estructura de la fase rutilo los octaedros comparten sus bordes, sus parámetros de red son  $a=b=4.58 \text{ \AA}$ ,  $c=2.95 \text{ \AA}$ . Por otro lado, la fase brookita se presenta como un cristal ortorrómbico en el que los octaedros comparten esquinas y bordes y sus parámetros de red son  $a=5.43 \text{ \AA}$ ,  $b=9.16 \text{ \AA}$ ,  $c=5.13 \text{ \AA}$ . La figura 2.23 muestra las estructuras mencionadas<sup>90-93</sup>.

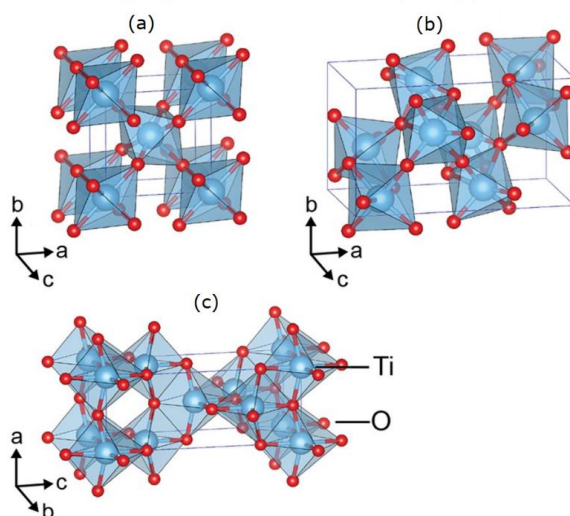


Figura 2.23. Fases principales de  $\text{TiO}_2$ . (a) rutilo (b) brookita (c) anatasa<sup>90</sup>.

Las fases anatasa y brookita son metaestables por lo que cuando son sometidas a temperaturas mayores a  $600^\circ\text{C}$  se transforman de manera irreversible en rutilo que es la fase más estable termodinámicamente. Sin embargo, en la anatasa la especie  $\bar{e}/h^+$  presenta mayor movilidad y un mayor tiempo de vida antes de recombinarse debido a la difícil transición de los electrones generados de la banda de conducción a la banda de valencia por lo cual esta fase ha sido la más estudiada y la que ha demostrado mayor actividad fotocatalítica<sup>94</sup>.

Una vez que el catalizador es activado, el proceso global en su superficie involucra cinco pasos, como se muestra en la figura 2.24<sup>95</sup>.

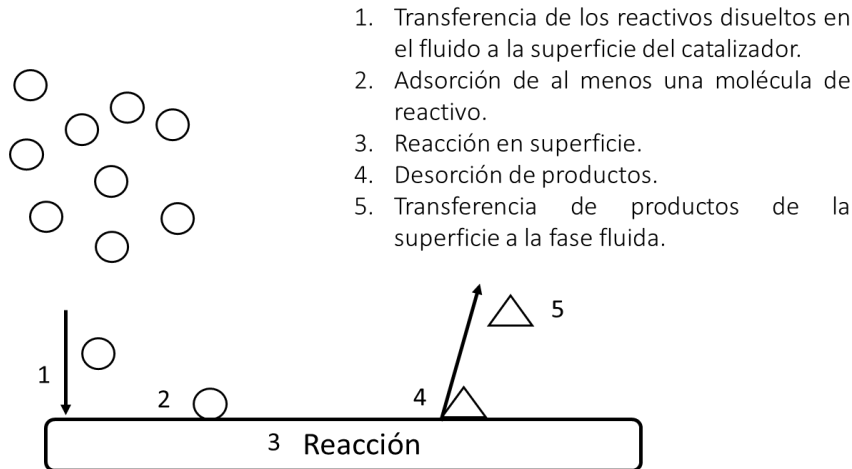
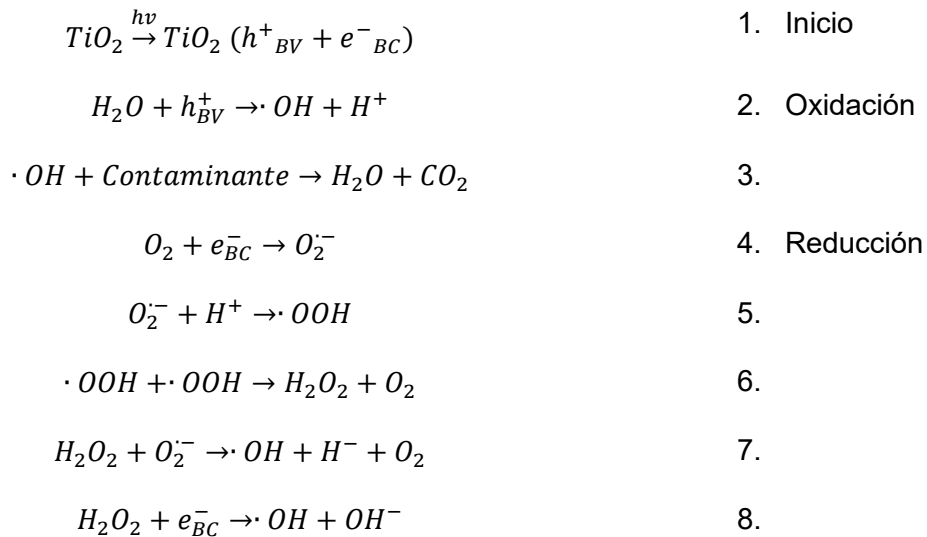
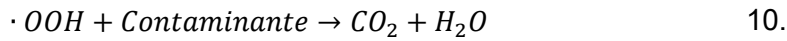
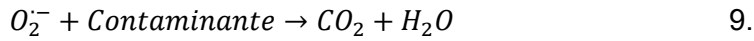


Figura 2.24. Esquema global del proceso de fotocatalisis. Elaboración propia.

Las reacciones que suceden en la superficie del catalizador se describen a continuación. El proceso se realiza en presencia de agua y oxígeno que son adsorbidos en la superficie del catalizador y cuando éste es fotoexcitado comienza una serie de reacciones de óxido reducción que conducen a la formación de especies reactivas (reactive oxygen species, ROS):  $\cdot OH$ ,  $O_2^{\bullet -}$  y  $\cdot OOH$ . Las cuales resultan esenciales en la descomposición del contaminante. El mecanismo de reacción general de la fotocatalisis es el siguiente<sup>13,93,96-98</sup>:





El proceso de descomposición del contaminante comienza con la adsorción de este en la superficie del catalizador, de manera simultánea se produce también la adsorción del agua y el oxígeno. Cuando se hace incidir fotones con la energía apropiada y se da la fotoexcitación (Paso 1) se generan los pares  $e^-/h^+$  que migran a la superficie del catalizador, conformando sitios reductores ( $e^-$ ) y oxidantes ( $h^+$ ). El agua adsorbida es oxidada por los sitios  $h^+$  generados en la banda de valencia y se disocia formando el radical hidroxilo  $\cdot OH$  que posee una gran capacidad oxidante y el protón  $H^+$  (Paso 2). Por otro lado, el oxígeno es reducido por los electrones que migraron a la banda de conducción, generando el radical superóxido  $O_2^{\bullet -}$  (Paso 4), que a su vez, reacciona con los protones generados en la oxidación del agua para formar el radical peróxido  $\cdot OOH$  (Paso 5) que reacciona para generar  $H_2O_2$  que al reaccionar con  $O_2^{\bullet -}$  o con los electrones de la banda de conducción produce más radicales hidroxilo (Pasos 7 y 8). De manera simultánea, las especies reactivas oxidan al contaminante en la superficie del catalizador (Pasos 3, 9 y 10). Si la reacción es lo suficientemente eficiente, oxidará por completo al contaminante generando  $CO_2$  y  $H_2O$  en un proceso denominado mineralización<sup>96</sup>.

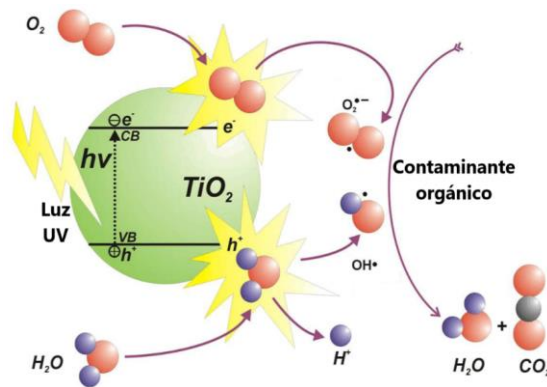


Figura 2.25. Esquema de fotocatalisis en la superficie del  $TiO_2$ .

### 2.5.3. Caracterización de los productos de las reacciones de fotocatalisis

Para estudiar las reacciones de fotocatalisis es necesario contar con técnicas analíticas, como la espectrofotometría UV-Vis y la fluorometría, que permitan determinar la concentración de los reactivos y productos durante la reacción; así como la identificación de los productos obtenidos. A continuación se presentan estas técnicas<sup>99,100</sup>.

#### Espectroscopía UV-visible

Esta técnica que surge a partir del fenómeno de absorción ocasionado por la interacción de la luz con la materia. Las moléculas a temperatura ambiente se encuentran en su estado basal o de mínima energía, cuando se hace incidir radiación UV-Vis de intensidad inicial ( $I_0$ ) sobre una sustancia que contiene especies capaces de absorber parte de esa radiación, estas especies adquieren energía como consecuencia de la absorción. Como resultado se produce la transición de un electrón de su estado basal  $A$  a un estado excitado  $A^*$  ( $A + h\nu \rightarrow A^*$ ). Debido a que una fracción de la radiación ha sido absorbida la intensidad del haz de luz incidente disminuirá al atravesar la muestra ( $I$ ); la fracción de la radiación no absorbida es denominada transmitancia ( $T = I / I_0$ ). Esta técnica permite estimar la concentración en una disolución de la molécula bajo estudio a partir de la porción del haz que es absorbido, mediante la ecuación de Beer.

$$A = \varepsilon \ell c \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde

$A$ : Absorbancia medida

$\varepsilon$  : Coeficiente de absorptividad molar, característico de cada sustancia absorbente a cada longitud de onda, [ $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ].

$\ell$  : Distancia de la trayectoria recorrida por la luz dentro de la muestra, [cm]. La celda estándar es rectangular, su ancho interno es de 1 cm ( $l = 1 \text{ cm}$ ), y su volumen interno es de 2.5 mL

$c$  : Concentración de la muestra, [ $\text{molL}^{-1}$ ].

#### Espectroscopía de fluorescencia

Esta técnica espectroscópica se basa también en la capacidad que tiene una molécula para absorber parte de la radiación que incide sobre ella, en principio cualquier molécula que absorbe energía puede presentar fluorescencia y ambos fenómenos son proporcionales, a mayor absorbancia mayor fluorescencia y viceversa. Una molécula a temperatura ambiente se

encuentra en su estado basal o de mínima energía. Cuando la molécula absorbe energía que incide sobre ella los electrones pasan a un nivel energético superior, es decir a un estado excitado. De manera general, la energía absorbida por las moléculas se disipa en forma de calor mediante colisiones. Sin embargo, en algunos sistemas los electrones regresan del estado excitado a su estado basal o de mínima energía emitiendo un fotón de menor energía y mayor longitud de onda que el haz incidente. La energía emitida es detectada por un tubo fotomultiplicador y la señal es transformada para ser visualizada en la pantalla de una computadora. Como resultado se obtiene un espectro de emisión en el que se muestra la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda, este espectro al igual que el de excitación o absorción es característico de la sustancia bajo estudio por lo cual resulta una técnica analítica muy útil. La fluorescencia de una sustancia es directamente proporcional a su concentración en una disolución, por lo cual esta técnica es utilizada en la determinación de la concentración de la sustancia bajo estudio durante el proceso de degradación<sup>101</sup>.

### 3. Justificación del trabajo

El TiO<sub>2</sub> es un material con alta capacidad catalítica, no tóxico y económico, por lo cual se le considera un catalizador ambientalmente amigable. Sin embargo, pese a su buen desempeño en la oxidación de contaminantes, la fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> presenta las limitaciones que se enuncian a continuación<sup>16,98,102,103</sup>.

1. La superficie del TiO<sub>2</sub> en grano presenta poca afinidad por sustancias con estructura orgánica, como los contaminantes emergentes. Para mejorar esta interacción se ha propuesto aumentar el área superficial del catalizador, lo cual puede lograrse al trabajar con estructuras de tamaño nanométrico, como las nanopartículas sintetizadas sobre soportes que permitan aprovechar la mayor área superficial posible.
2. La rápida recombinación del par  $\bar{e}/h^+$ , es decir los electrones que fueron excitados hacia la banda de conducción regresan a la banda de valencia interrumpiendo la formación de las especies reactivas y finalizando el proceso sin haber conseguido la oxidación completa de los contaminantes.
3. El objetivo de implementar la fotocatalisis como tratamiento de agua es lograr un proceso eficiente y ambientalmente amigable, por lo cual es deseable que el proceso sea activado mediante lámparas convencionales o incluso mediante la radiación solar. Sin embargo, el valor de la brecha energética del TiO<sub>2</sub> (3.2eV) representa un inconveniente para lograr lo anterior ya que la energía requerida para iniciar el proceso debe poseer una longitud de onda  $\lambda < 400\text{nm}$ , que corresponde a la radiación UV (figura 2.18). Esto hace necesario el uso de lámparas de luz UV que incrementan el costo económico del

proceso<sup>16</sup>, además de representar la desventaja ambiental de que la radiación UV es capaz de romper las moléculas de oxígeno del aire para generar ozono. Para mejorar las propiedades del TiO<sub>2</sub> se han propuesto diversas estrategias. Una de ellas es la preparación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con metales como Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Ru, Fe, Au, Ag y óxidos metálicos como SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales además confieren estabilidad térmica y mayor área superficial al catalizador. El SiO<sub>2</sub> es uno de los materiales más utilizados ya que es de fácil preparación, posee alta estabilidad térmica y mecánica y alta capacidad superficial. Si el objetivo es la obtención de sistemas a nano escala, el SiO<sub>2</sub> ofrece la ventaja adicional de funcionar como soporte limitando la autoagregación de las partículas de TiO<sub>2</sub>.

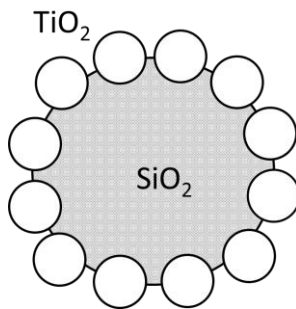


Figura 3.1. Sistema nanoestructurado SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>.

El sistema SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>, que se muestra en la figura 3.1, ha sido estudiado y aplicado con éxito en fotocatalisis debido a que presenta mejores propiedades que el TiO<sub>2</sub>. Esto debido a que el SiO<sub>2</sub> funge como soporte para la formación de nanopartículas evitando su aglomeración y limita el crecimiento de los cristales, permitiendo la homogeneidad de tamaño de las nanopartículas. Lo anterior implica mayor área superficial y por ende mayor capacidad de adsorción de las moléculas de contaminante<sup>104</sup>. Estas nuevas características tienen su origen en la interacción entre el SiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub>, que puede darse de dos formas<sup>105</sup>. La primera es una interacción física o débil, en la cual participan fuerzas de Van der Waals. En la segunda se da una interacción química o interacción fuerte, que resulta en la formación de enlace Ti-O-Si.<sup>104-109</sup>

Los materiales de carbono como el grafeno y el óxido de grafeno han sido también considerados para mejorar las propiedades del TiO<sub>2</sub>. Se ha encontrado que al crearse el enlace Ti-O-C el valor de la brecha energética del TiO<sub>2</sub> disminuye lo cual mejora la capacidad del material para absorber energía en el rango de la luz visible. Esto se debe a que el óxido de grafeno posee una brecha energética menor que la del TiO<sub>2</sub>, que depende del porcentaje de oxígenos en su estructura<sup>110</sup>, pero en general oscila entre 1.5 y 3.89 eV y al existir interacción entre estos materiales, las bandas de conducción y valencia se combinan con las del TiO<sub>2</sub>, disminuyendo el espacio entre ellas<sup>111,112</sup>. Adicionalmente, el óxido de grafeno presenta deslocalización

electrónica en su estructura, por lo cual posee la capacidad de aceptar y transportar los electrones excitados del  $\text{TiO}_2$ . Esto brinda estabilidad al par  $\bar{e}/h^+$  e impide su recombinación aumentando su tiempo de vida y mejorando la actividad fotocatalítica<sup>113-116</sup>.

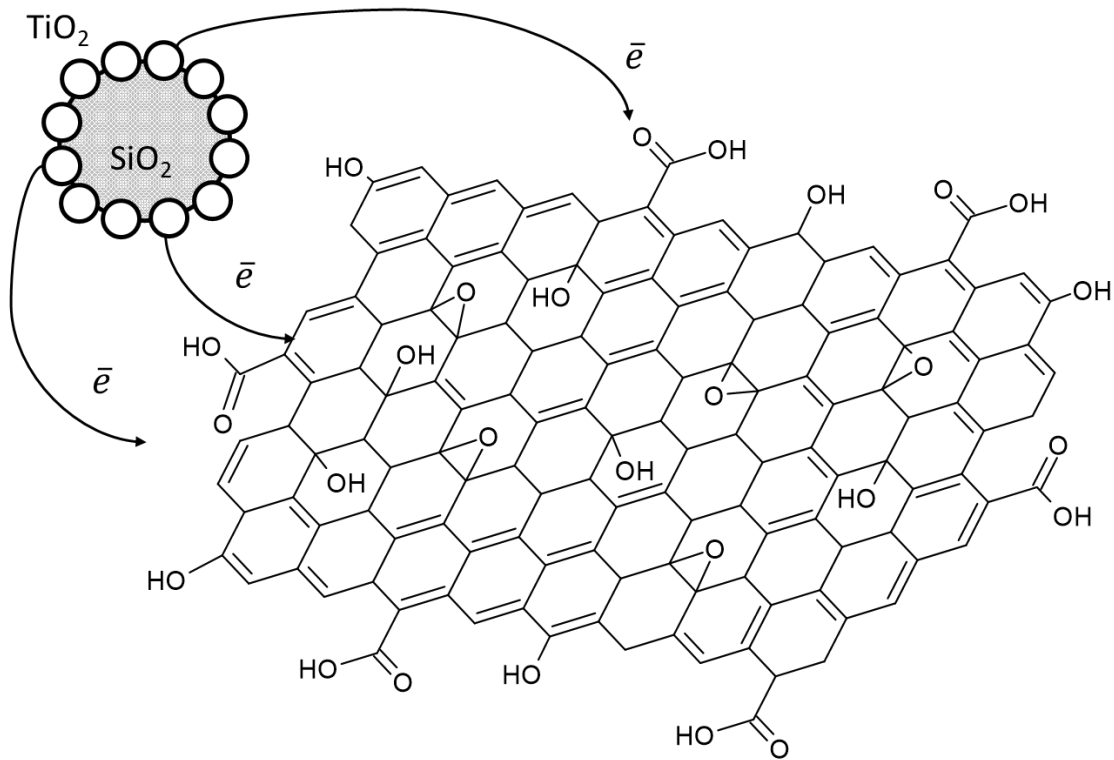


Figura 3.2. Estructura del sistema propuesto. Elaboración propia.



## 4. Objetivos e Hipótesis

### 4.1. Objetivo general

Evaluar a nivel laboratorio el proceso de degradación mediante fotocátalisis del fármaco Besilato de Amlodipino utilizando el nanomaterial  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  activado con luz visible.

### 4.2. Objetivos particulares

- Sintetizar las nanopartículas  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  mediante la técnica sol-gel para conformar el nanocatalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$ .
- Caracterizar el sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión y de transmisión de alta definición (TEM y HR-TEM) y termogravimetría (TGA).
- Evaluar la actividad del nanocatalizador bajo la influencia de luz UV y luz visible mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (DRS).
- Degradar el Besilato de Amlodipino en disoluciones sintéticas mediante la implementación del sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  activado con luz visible.
- Estudiar la cinética de las reacciones de degradación mediante las técnicas de espectroscopía UV-Vis y fluorometría.

### 4.3. Hipótesis

1. La síntesis seleccionada permite obtener la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ .
2. El uso de soportes como  $\text{SiO}_2$  y óxido de grafeno modifican las propiedades del  $\text{TiO}_2$  de manera que la brecha energética disminuye y la actividad fotocatalítica aumenta.
3. Al disminuir la brecha energética, el  $\text{TiO}_2$  puede ser activado con luz visible.
4. Es posible aplicar el material sintetizado en la degradación fotocatalítica del contaminante emergente Besilato de amlodipino.

## 5. Metodología Experimental

### 5.1. Síntesis

El nanocatalizador se obtuvo de acuerdo con la literatura. Como primer paso se sintetizó la estructura  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  denominada “raspberry” a partir del método sol-gel<sup>104</sup>. Las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  se sintetizaron a partir del precursor tetraetilortosilicato (TEOS) y su hidrólisis a temperatura ambiente en una disolución de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  y etanol en la proporción 15mL: 4mL: 100 mL respectivamente. La reacción se realizó con agitación constante durante 1 hora, posteriormente se neutralizó con HCl. El precipitado resultante se recuperó y purificó con agua para después ser secado a  $75^\circ\text{C}$  por aproximadamente 20 horas. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se depositaron sobre la superficie de  $\text{SiO}_2$  mediante la impregnación de la superficie con el precursor isopropóxido de titanio (TiP). 0.2 g de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  se dispersaron en 30 mL de isopropanol y lentamente se adicionó el TiP. La impregnación se realizó durante 19 horas a temperatura ambiente y agitación constante, posteriormente se realizaron las reacciones de hidrólisis y condensación mediante la adición de una disolución agua-isopropanol, en la proporción 3mL: 6mL. La disolución se mantuvo con agitación constante por una hora y el coloide formado se depositó en un reactor de teflón y se le dio un tratamiento térmico durante 24 horas a  $100^\circ\text{C}$ . El producto obtenido se recuperó por centrifugación y se secó a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Para activar la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , el material se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  durante tres horas.

El sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se soportó sobre óxido de grafeno mediante una síntesis ex-situ para lo cual se realizaron funcionalizaciones a la nanopartícula y a la superficie del óxido de grafeno. La funcionalización del sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  se realizó a partir de la suspensión de  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  en una mezcla de etanol con agua desionizada (20mL: 4mL) a la cual se adicionaron 0.5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 50  $\mu\text{L}$  de (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) y se permitió la reacción durante 24 horas. Esto para generar el grupo funcional amino ( $-\text{NH}_2$ ) en la superficie del sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ . El producto se lavó con etanol y se secó a  $60^\circ\text{C}$  durante 2 horas. La superficie del óxido de grafeno se modificó para obtener el sistema OG-COOH, esto para generar sitios con grupos  $-\text{COOH}$  que permitieran la unión de la nanopartícula ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2\text{-NH}_2$ ). La modificación consistió en la preparación mediante ultra sonicación de una suspensión en agua de óxido de grafeno y la adición de NaOH y  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ , la reacción se realizó durante dos horas a temperatura ambiente. El producto se lavó utilizando una membrana de diálisis durante 72 horas. Finalmente, el precipitado se secó a  $90^\circ\text{C}$  durante 12 horas. La obtención del nanocatalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{GO}$  se realizó mediante la conjugación por enlaces covalentes de los grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{COOH}$  de los sistemas modificados. Se preparó una disolución de 20 mL de agua desionizada y 20 mg de EDC-HCl y en ella se dispersaron 10 mg de OG-COOH, posteriormente se llevó a un baño ultrasónico durante 2 horas y se adicionaron 10 mg de

SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>. Se permitió la reacción durante 24 horas con agitación constante. El producto se lavó con agua desionizada y etanol y se secó a 60°C durante 2 horas.

## 5.2. Caracterización de los materiales

Las propiedades del nano catalizador se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja (IR) y UV, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución (TEM y HR-TEM).

La difracción de rayos X se realizó mediante el equipo Bruker D8 Advance, geometría Bragg-Brentano (método de polvos) con detector de centelleo y longitud de onda 1.5406Å y el equipo Rigaku Ultima-IV con las mismas características. Los patrones de difracción fueron analizados utilizando los softwares Match! y Origin.

El tamaño y la forma del catalizador se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando el microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600; microscopía de transmisión electrónica (TEM) y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) mediante el microscopio de transmisión electrónica. El análisis estructural del material se realizó utilizando el software Digital Micrograph, Gatan Microscopy Suite (GMS).

La espectroscopía infrarroja se realizó utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 510P.

El valor de la brecha energética del catalizador se obtuvo utilizando un espectrofotómetro UV VIS Cary 5000 y el análisis de los datos se realizó utilizando la ecuación 2.4 Kubelka-Munk<sup>81</sup>.

## 5.3. Fotocatálisis y determinación del orden de reacción

### Fotólisis y adsorción

Previo a las reacciones de fotocatálisis se realizaron pruebas de fotólisis y adsorción. Esto para asociar la disminución de la concentración del fármaco únicamente a su degradación. Las pruebas de fotólisis se llevaron a cabo con el objetivo de determinar si el fármaco podía ser degradado únicamente por su exposición a la luz visible y UV. Estas pruebas se realizaron durante 80 minutos (4800 seg) de acuerdo con las condiciones de pH establecidas en la tabla 5.1. La concentración inicial ( $C_0$ ) se estableció en  $5.3 \times 10^{-3}$  mmol L<sup>-1</sup>.

Las pruebas de adsorción se realizaron para determinar si una cantidad significativa de besilato de amlodipino en disolución podía adsorberse sin reaccionar en la superficie del catalizador, ocasionando así una aparente disminución de la concentración del fármaco y como consecuencia un error en el estudio de la degradación por fotocátalisis. Estas pruebas se llevaron a cabo en un cuarto oscuro para mantener el catalizador inactivo y poniendo en contacto el catalizador con una disolución acuosa del fármaco. Estos experimentos se realizaron por triplicado.

## **Fotocátalisis**

Las disoluciones del besilato de amlodipino se prepararon con agua destilada a partir del fármaco de venta comercial. La dosis de catalizador se fijó en  $3 \text{ mg L}^{-1}$  y se estableció la concentración inicial de una tableta correspondiente a  $5 \text{ mg}$  de besilato de amlodipino, que a su vez corresponde a  $8.8 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  ( $C_0$ ). Las reacciones de degradación se realizaron durante  $3 \text{ horas}$  ( $10\ 800 \text{ segundos}$ ) a temperatura ambiente y con agitación constante. Se utilizaron reactores de  $100 \text{ mL}$  y muestras de  $50 \text{ mL}$ . Cada reacción se realizó por triplicado. Para comparar el comportamiento del catalizador al ser expuesto a distintas longitudes de onda, las reacciones se realizaron activando el catalizador con una lámpara de luz visible y una lámpara de luz UV. En el caso de la activación con luz visible, se utilizó una lámpara de halógeno de  $250 \text{ W}$  ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) que se mantuvo a una distancia constante para obtener una intensidad de entre  $30\text{-}32 \text{ lux}$  [ $\text{lumen m}^{-2}$ ]<sup>4</sup>. En este caso, para evitar el aumento de la temperatura de reacción se utilizó un reactor con reflujo, como se muestra en la figura 5.1. Por otro lado, la activación con luz UV ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) se realizó con una lámpara de vapor de mercurio de  $120 \text{ W}$ .

---

<sup>4</sup> Intensidad de la luz solar en un día medio, tomado en un plano horizontal a  $70 \text{ cm}$  sobre el suelo<sup>122</sup>.

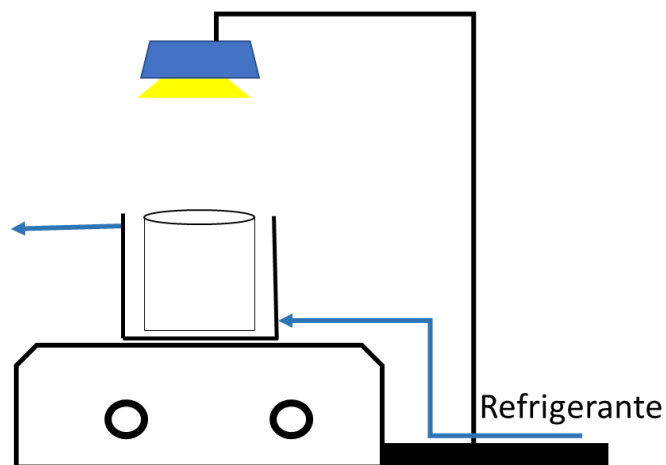


Figura 5.1. Esquema de reactor.

Ha sido demostrado que las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  aumentan cuando las reacciones se llevan a cabo en medio ácido<sup>117,118</sup>. Por lo cual las reacciones de degradación del besilato de amlodipino se llevaron a cabo a condición estándar (pH 7) y en medio ácido (pH 4). La tabla 5.1 resume las condiciones seleccionadas para las degradaciones:

Tabla 5.1. Condiciones establecidas para las reacciones de degradación.

pH 7	pH 4
Catalizador + Luz UV	Catalizador + Luz UV
Catalizador + Luz visible	Catalizador + Luz Visible

La degradación del besilato de amlodipino se estudió mediante las técnicas de espectrofotometría UV y fluorimetría. El estudio mediante espectrofotometría se realizó tomando alícuotas en tiempos establecidos durante el proceso de degradación y determinando la absorbancia de las mismas. El besilato de amlodipino presenta dos picos máximos de absorción, a 238 y a 365nm. En este trabajo las reacciones de degradación se estudiaron considerando el pico ubicado a 365 nm. Una vez obtenida la absorción, se calculó el valor de la concentración del fármaco en la disolución durante la reacción ( $C_t$ ) mediante la ecuación 2.5 y

se obtuvo el orden de reacción. Para garantizar la precisión de los resultados, todos los experimentos se realizaron por triplicado.

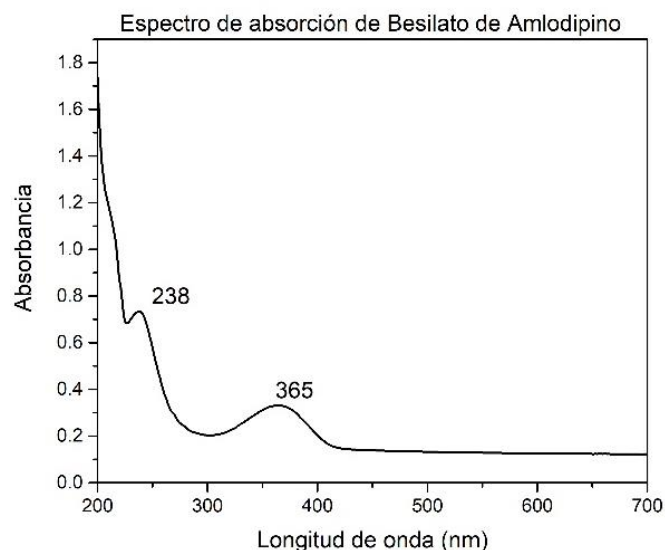


Figura 5.2. Espectro de absorción del besilato de amlodipino en agua.

La eficiencia de degradación se determinó a partir de la concentración ( $C_t$ ) utilizando la ecuación 5.1:

$$\%D = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 5.1}$$

La figura 5.3 presenta el espectro de emisión del besilato de amlodipino, se observa que presenta un máximo de emisión a 453 nm. El estudio de fluorimetría se realizó tomando alícuotas en tiempos establecidos durante la reacción y posteriormente se midió el espectro de emisión para observar el cambio en la intensidad del pico máximo.

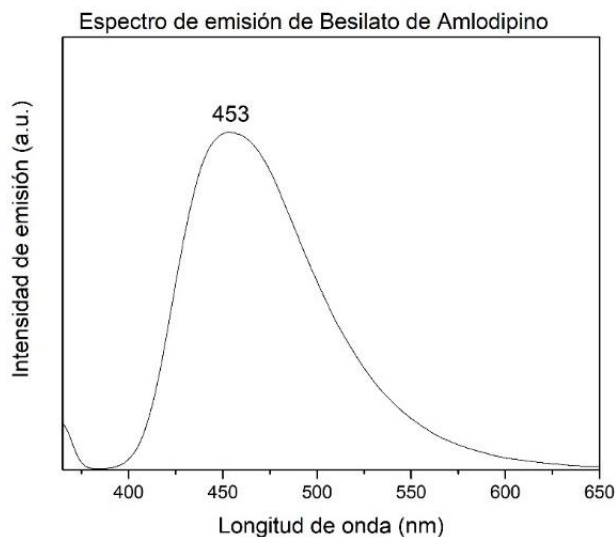


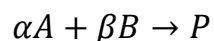
Figura 5.3. Espectro de emisión del besilato de amlodipino en agua.

### Reacciones de degradación y determinación del orden de reacción.

Las reacciones químicas pueden estudiarse desde el punto de vista termodinámico o cinético. La termodinámica estudia los cambios de energía y otras funciones a partir de los estados inicial y final de un sistema cuando se lleva a cabo un proceso. Por otro lado, la cinética química permite formular una ley de velocidad que describe adecuadamente la velocidad de las reacciones y su dependencia con algunos parámetros, como concentración, temperatura y catalizadores. Adicionalmente, permite comprender el mecanismo de la reacción, es decir, el número de etapas o pasos involucrados en la misma<sup>83,119</sup>. La velocidad de una reacción se expresa como el cambio en la concentración con respecto al tiempo:

$$\text{Reactivo} \rightarrow \text{Producto} \quad \text{velocidad} = - \frac{\Delta[\text{Reactivo}]}{\Delta t}$$

La expresión que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los compuestos que participan en ella se denomina ley de velocidad y establece que la rapidez de una reacción no es constante, sino que su valor en cualquier tiempo es proporcional a las concentraciones de los reactivos elevados a sus correspondientes coeficientes estequiométricos, como se muestra a continuación:



$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad \text{Ecuación 5.2}$$

La constante de proporcionalidad  $k$  se denomina constante de rapidez. Los coeficientes estequiométricos  $\alpha$  y  $\beta$  son los órdenes de reacción para cada reactivo y el orden total de la reacción es  $\alpha + \beta$ . El orden de reacción especifica la dependencia empírica de la rapidez con las concentraciones y puede tomar valores de cero, un número entero o un número fraccionario. Cuando se aborda el estudio cinético de una reacción, el primer objetivo es establecer la ecuación de velocidad. Lo cual supone la determinación de los órdenes de reacción y de la constante de velocidad. Los órdenes de reacción más comunes son cero, uno y dos.

El orden cero de reacción establece que la rapidez de la reacción es independiente de la concentración del reactivo:

$$A \rightarrow P$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Al reorganizar la ecuación 5.3 e integrar se obtiene la expresión lineal que describe el orden cero de reacción:

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Donde  $k = [\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}]$

En una reacción de primer orden la velocidad depende sólo de la concentración de uno de los reactivos del reactivo elevada a la primera potencia:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{Ecuación 5.5}$$

Al integrar la ecuación 5.5 se obtiene la forma lineal de la ecuación de orden uno de reacción:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{Ecuación 5.6}$$

Donde  $k = \text{s}^{-1}$

Existen dos tipos de reacciones de segundo orden, en el primero solo hay un reactivo y se representa:





La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de A elevada a la segunda potencia, de la siguiente forma:

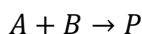
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{Ecuación 5.7}$$

Al integrar la ecuación 5.7 se obtiene:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{Ecuación 5.8}$$

Donde  $k = \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right]^{-1} \text{s}^{-1}$

El segundo tipo de reacción de segundo orden considera dos reactivos, es decir:



La reacción es de primer orden respecto a A y respecto a B y de segundo orden global, de manera que:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad \text{Ecuación 5.9}$$

Que al ser reordenada e integrada resulta en:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt \quad \text{Ecuación 5.10}$$

## Ajuste mediante velocidades iniciales

En este trabajo se observó que las reacciones de degradación realizadas bajo la influencia de la luz visible se llevaron a cabo muy rápido, durante los primeros 10 minutos de reacción. Por lo cual, para obtener el orden de dichas reacciones se optó por analizar los resultados mediante el método de velocidades iniciales que se explica a continuación.

El método de velocidades iniciales permite obtener el orden de reacción a partir de la medida de la velocidad inicial  $V_0$  para las mezclas de reacción en las que se mantienen constantes todas las concentraciones, excepto una. Bajo esta condición, la velocidad aparece como función

de la única concentración variable y permite determinar el orden de reacción respecto a esta especie. Considerando la expresión  $A + B \rightarrow P$ , se mantendría constante la concentración de B y se plantearía la siguiente expresión<sup>120,121</sup>:

$$V_o = k'[A]_0^n \quad \text{Ecuación 5.11}$$

Donde  $k'$  considera el término constante de concentración de B. Tomando la ecuación 5.11 como logaritmos resulta la expresión lineal de este método:

$$\log V_o = \log k' + n \log [A]_0 \quad \text{Ecuación 5.12}$$

En este método se determina la velocidad inicial de una reacción para distintas concentraciones iniciales del reactivo A determinando la concentración dentro de un intervalo de tiempo suficientemente pequeño al comienzo de la reacción. Los parámetros cinéticos se determinan a partir de la ecuación 5.12, que es la ecuación de la recta. Donde la pendiente es el orden de reacción  $n$  y la constante de rapidez se obtiene a partir de la ordenada al origen  $\log k'$ <sup>119</sup>.

## 6. Resultados y Análisis

### 6.1. Caracterización del catalizador

#### Difracción de Rayos X

Como primer paso, se obtuvo el sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ . Para determinar el tamaño de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y comprobar que la fase obtenida correspondiera a anatasa, se realizó el estudio de difracción de rayos X. Las figuras 6.1. a y b muestran los patrones obtenidos.

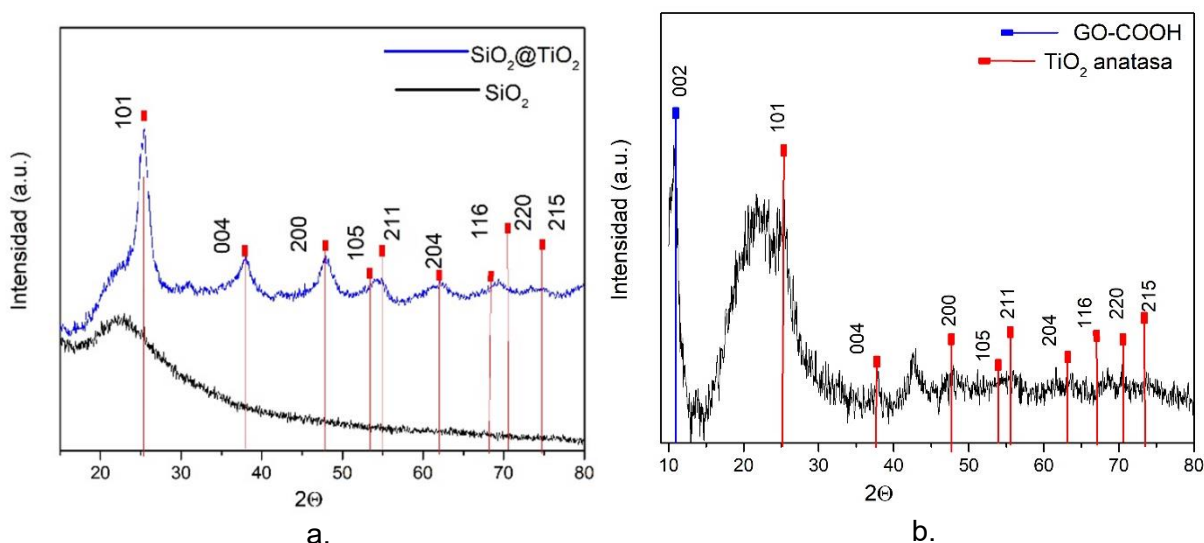


Figura 6.1. Patrón de difracción de Rayos-X (XRD). a. Sistema  $\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ . b. Catalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$ .

A partir del patrón de difracción que se muestra en la figura 6.1.a se encontraron los índices de Miller: [101], [004], [200], [105], [211], [204], [116], [220], [215] en los valores de  $2\theta$ :  $25.3^\circ$ ,  $37.9^\circ$ ,  $47.9^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $55.5^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $70.5^\circ$  y  $75^\circ$  respectivamente. Estos parámetros fueron comparados con los reportados en la American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) para la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$  y se encontró buena concordancia (Apéndice). Este resultado es importante ya que de las tres fases del  $\text{TiO}_2$ , la fase anatasa es la que ha demostrado la mayor actividad fotocatalítica.

El valor del ancho a la altura media de los picos de difracción (FWHM) se obtuvo analizando el patrón de la figura 6.1.a y se determinó que el tamaño promedio de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  es de 8 nm, mediante la ecuación 2.2.

Una vez que se confirmaron las características de la fase anatasa en el sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sintetizado, se realizó su montaje sobre láminas de óxido de grafeno, para obtener el catalizador

SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/OG. En la figura 6.1.b se observan, además de los índices de la anatasa, el índice [001] cuando 2θ = 11.97°, característico del óxido de grafeno.

## Espectroscopía infrarroja

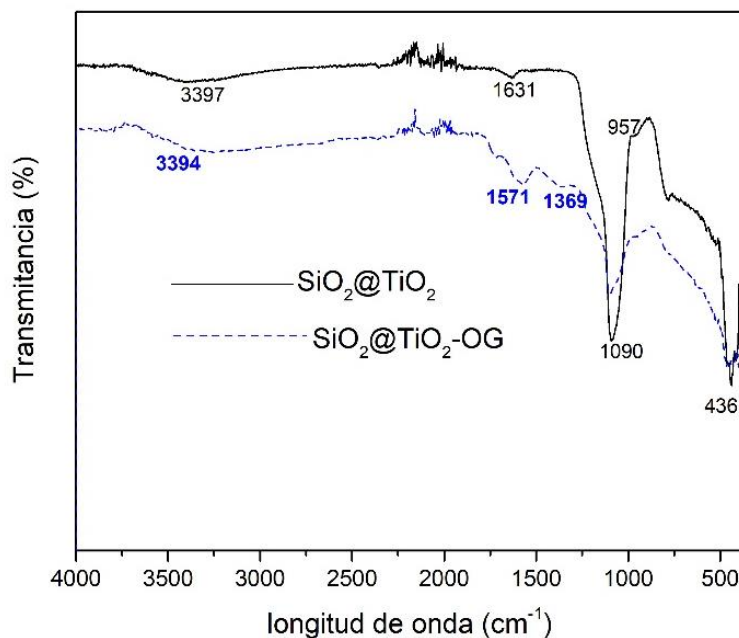


Figura 6.2. Espectro infrarrojo para la nano partícula SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> y nano catalizador SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/OG.

En la figura 6.2 se muestra el patrón infrarrojo para el sistema SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> y el catalizador SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/OG. Estos patrones permitieron identificar los picos correspondientes a los enlaces formados en los sistemas sintetizados. Para la nanopartícula SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> se observan las señales 3397 y 1631 que corresponden a la vibración del grupo OH, mientras que las señales 1090, 957 y 436 corresponden de manera respectiva a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si, Ti-O-Si y Ti-O-Ti. El patrón del catalizador muestra además de las señales ya descritas, las señales 3394, 1571, 1369, las cuales corresponden respectivamente a las vibraciones de los enlaces -NH-, -CO-NH y C-N.

## Microscopía electrónica de barrido (SEM)

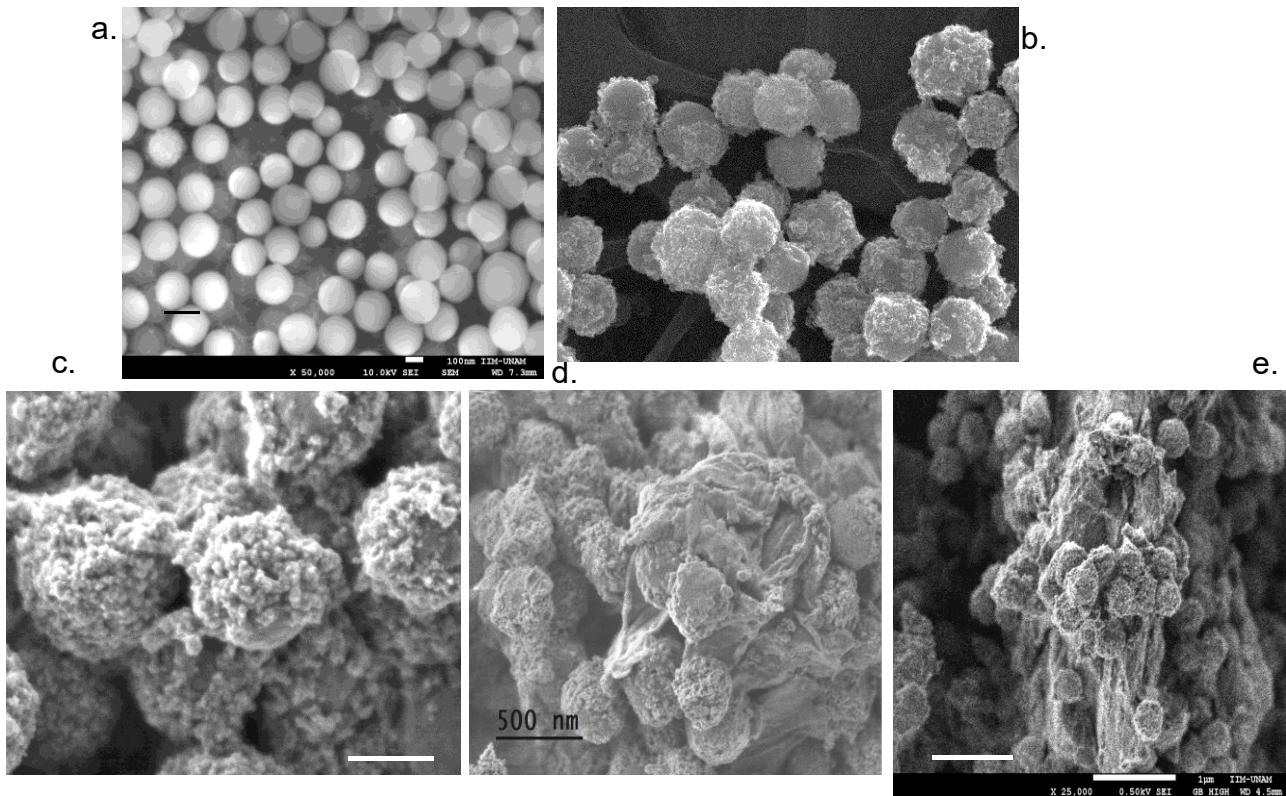


Figura 6.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). a.  $\text{SiO}_2$  y b  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  (20%) c.  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  (30%) d. y e. nano catalizador  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2/\text{OG}$ .

La figura 6.3 muestra la microscopía electrónica de barrido para la nano partícula de  $\text{SiO}_2$ . En la figura 6.3.a se observa que las nanopartículas presentan tamaño y forma homogénea, propiedades que indican que el  $\text{SiO}_2$  funciona como un buen soporte para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Mediante este análisis se determinó el tamaño promedio de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  de 250 nm. Las figuras 6.3.b y 6.3.c. muestran a los sistemas  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  con 20 y 30 % de  $\text{TiO}_2$  respectivamente. Se observa que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son de tamaño y forma homogénea; sin embargo, para el material con 30% de  $\text{TiO}_2$  se observa una mejor dispersión de nano partículas y un mayor recubrimiento del soporte  $\text{SiO}_2$ . Esto implica que en el material 30% de  $\text{TiO}_2$  se tendrá un mayor aprovechamiento del área superficial para el proceso de fotocatalisis y por tanto, este material fue seleccionado para ser enlazado a la superficie del óxido de grafeno y posteriormente realizar las reacciones de degradación. Por otro lado, las figuras 6.3.d. y 6.3.e muestran que el sistema  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  se enlazó a la superficie de las láminas

de óxido de grafeno. Esto resulta relevante en la mejora de la actividad catalítica del  $\text{TiO}_2$  ya que se permitirá el flujo electrónico hacia el óxido de grafeno.

### Microscopía de transmisión electrónica y de alta definición (TEM, HR-TEM)

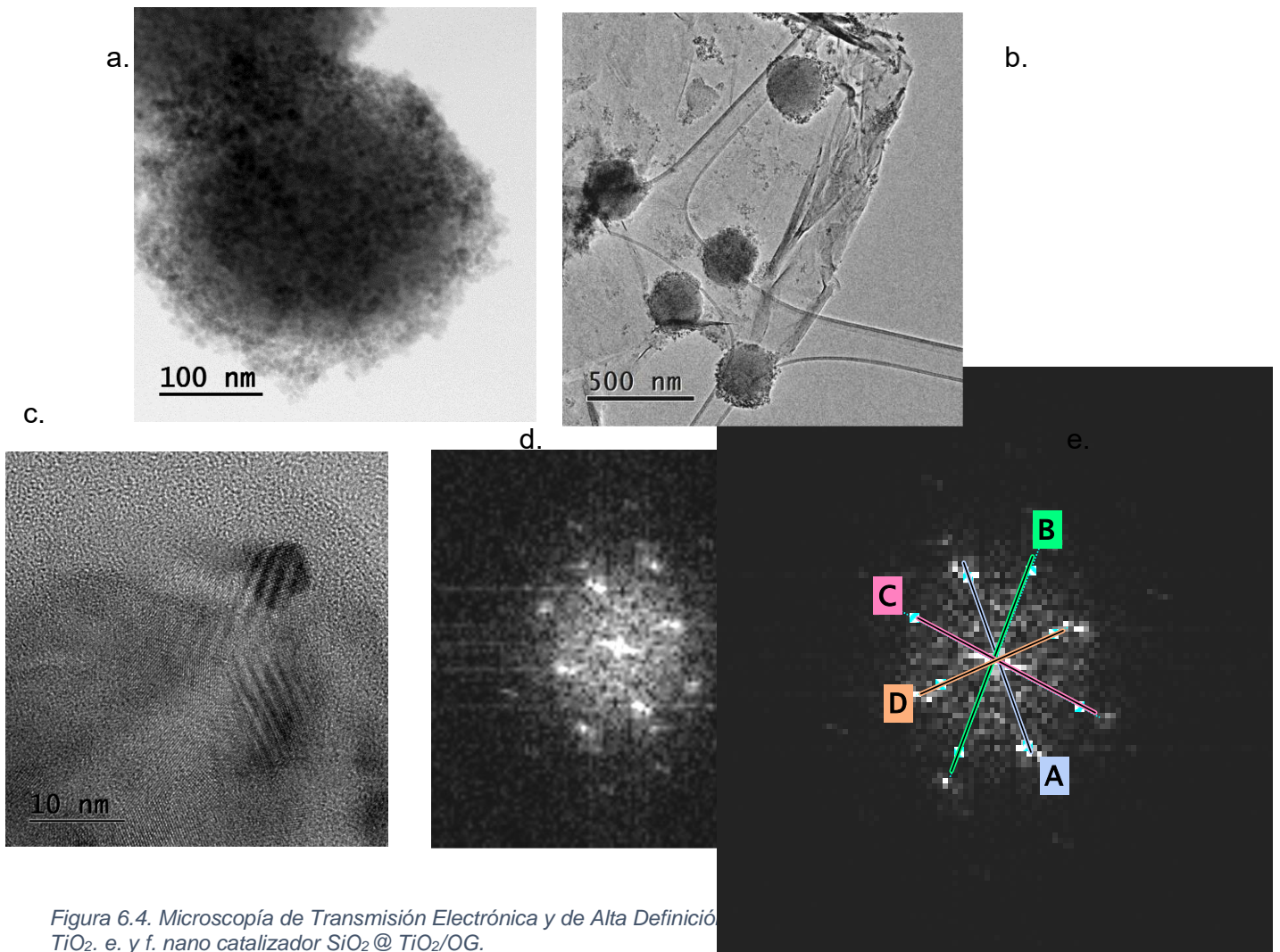


Figura 6.4. Microscopía de Transmisión Electrónica y de Alta Definición  $\text{TiO}_2$ . e. y f. nano catalizador  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2/\text{OG}$ .



Tabla 6.1. Parámetros de red para la fase anatasa de TiO<sub>2</sub>.

	Distancia obtenida [Å]	Distancia reportada [Å]	Índices de Miller [h k l]
<b>A</b>	2.56	2.43	1 0 3
<b>B</b>	2.33	2.33	1 1 2
<b>C</b>	2.33	2.33	1 1 2
<b>D</b>	3.55	3.52	1 0 1

La microscopía de transmisión electrónica permitió corroborar la forma y tamaño de 250 nm de la nanopartícula SiO<sub>2</sub>. En la figura 6.4.a se observa que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se encuentran adecuadamente unidas a la superficie del SiO<sub>2</sub>. La figura 6.4.b muestra que en el catalizador SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/OG hay interacción entre las láminas del óxido de grafeno y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Esta interacción es relevante debido a que para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> debe ser posible la transferencia de cargas de este hacia el óxido de grafeno, lo cual garantizará una mayor estabilidad del par  $\bar{e}/h^+$ . Adicionalmente, el óxido de grafeno presenta un valor de brecha energética menor que la del TiO<sub>2</sub>, por lo que al inducir la interacción entre estos materiales se conseguirá modificar la estructura de bandas del TiO<sub>2</sub> reduciendo su brecha energética.

A partir de la microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se estudiaron los planos cristalinos de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas, como se muestra en las figuras 6.4.c, 6.4.d y 6.4.e. Los parámetros de red obtenidos mostraron buena coincidencia con los que han sido reportados.

## Obtención de la brecha energética mediante espectrofotometría UV-Vis

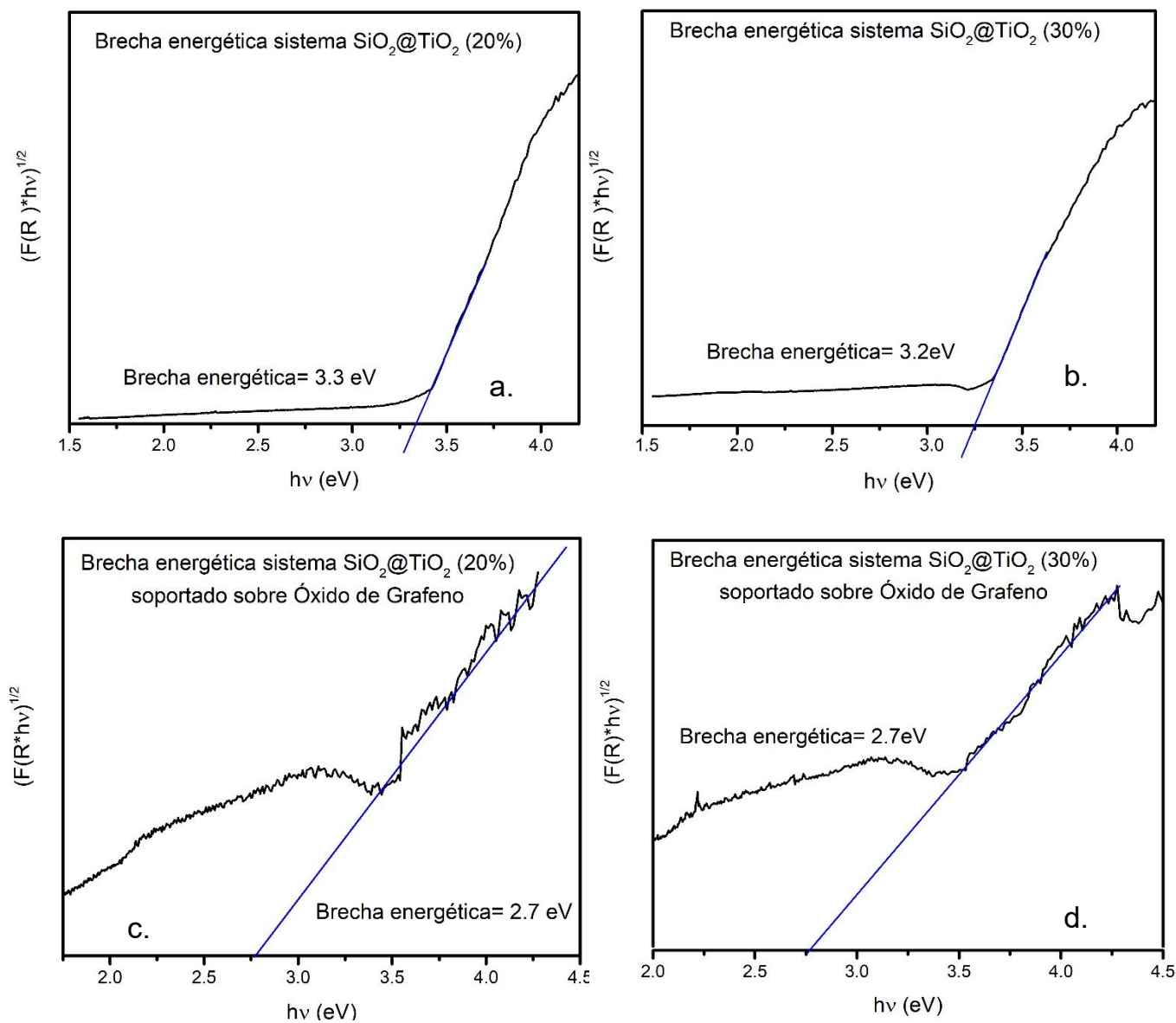


Figura 6.5. Valor de la brecha energética para los materiales sintetizados a.  $\text{SiO}_2@TiO_2$  al 20% b.  $\text{SiO}_2@TiO_2$  al 30%. c y d.  $\text{SiO}_2@TiO_2$  al 20% y 30% soportados sobre óxido de grafeno.

Las figuras 6.5 a y 6.5 b muestran que el valor obtenido para el material  $\text{SiO}_2@TiO_2$  al 20% es de 3.3 eV mientras que el valor para el material con  $TiO_2$  al 30 % es de 3.2 eV. Estos valores



corresponden con el reportado para la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . En las figuras 6.5 c y d se observa que al soportar el sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  sobre óxido de grafeno la brecha energética disminuye a 2.7eV. Esto debido a que el óxido de grafeno tiene una brecha energética menor que el  $\text{TiO}_2$  (eV) y al entrar en contacto, la estructura de bandas del  $\text{TiO}_2$  es modificada, de forma que las bandas de valencia y conducción se encuentran más cerca y por lo tanto la energía requerida para excitar a los electrones de la primera a la segunda disminuye. De acuerdo con la figura 2.18 la brecha energética del catalizador (2.7 eV) puede ser sobrepasada con una longitud de onda de entre 492-455 nm, que corresponde a la sección azul de la región visible del espectro electromagnético. Este resultado es importante, ya que implica que el catalizador sintetizado puede ser activado con luz visible, como fue planteado en la hipótesis de este trabajo.

### Análisis termogravimétrico

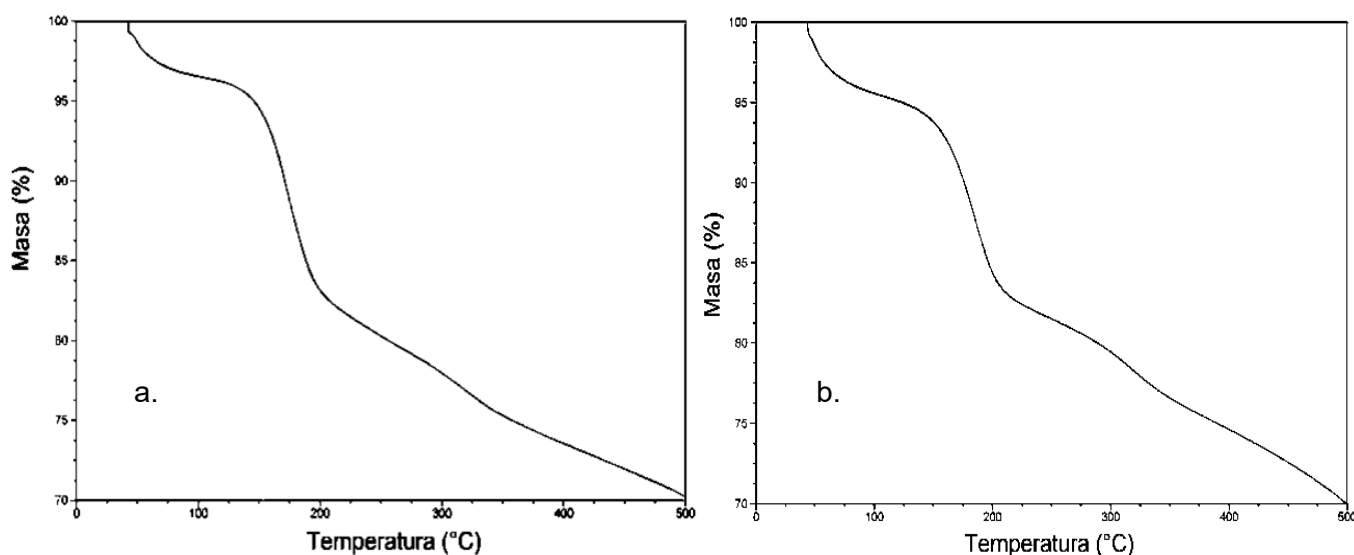


Figura 6.6. Diagramas termogravimétricos a.  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  (20%) b.  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  (30%).

Las figuras 6.6.a y 6.6.b muestran dos pérdidas de masa que corresponde a aproximadamente el 20 % de la masa total de la muestra. Ambas figuras presentan la primer pérdida de masa que corresponde al 5% de la muestra y puede ser asociada a la eliminación de agua que fue quimi o fisisorbida en la superficie del material durante la síntesis. A la temperatura de 200°C se observa la segunda pérdida de masa, correspondiente a aproximadamente 15 % del material. Esta pérdida puede asociarse a la descomposición de grupos funcionales epoxi, hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) que forman parte de la superficie modificada del óxido de grafeno y que participan en la unión del sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  a la superficie del óxido de grafeno.

## 6.2. Fotocatálisis

### 6.2.1. Fotólisis y Adsorción

La figura 6.7 muestra los resultados de las pruebas de fotólisis y adsorción. En la figura 6.7.a se observa que la concentración del fármaco no presenta cambios significativos producidos por su adsorción en la superficie del catalizador. De manera similar, en la figura 6.7.b no se observan cambios en la concentración del fármaco al ser expuesto a luz visible. Por otro lado, en la figura 6.7.c se observa que la exposición a luz UV ocasiona la degradación del fármaco y, por lo tanto un cambio en su concentración, siendo  $C_0=5.3 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  y  $C_f=1.6 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ . El porcentaje de degradación del fármaco es de 69 % en el tiempo final. Los resultados indican que, si bien el besilato de amlodipino puede ser transformado por la radiación UV, esta degradación no puede ser completada de manera natural, ya que este tipo de radiación corresponde solo a una fracción de la energía emitida por el Sol.

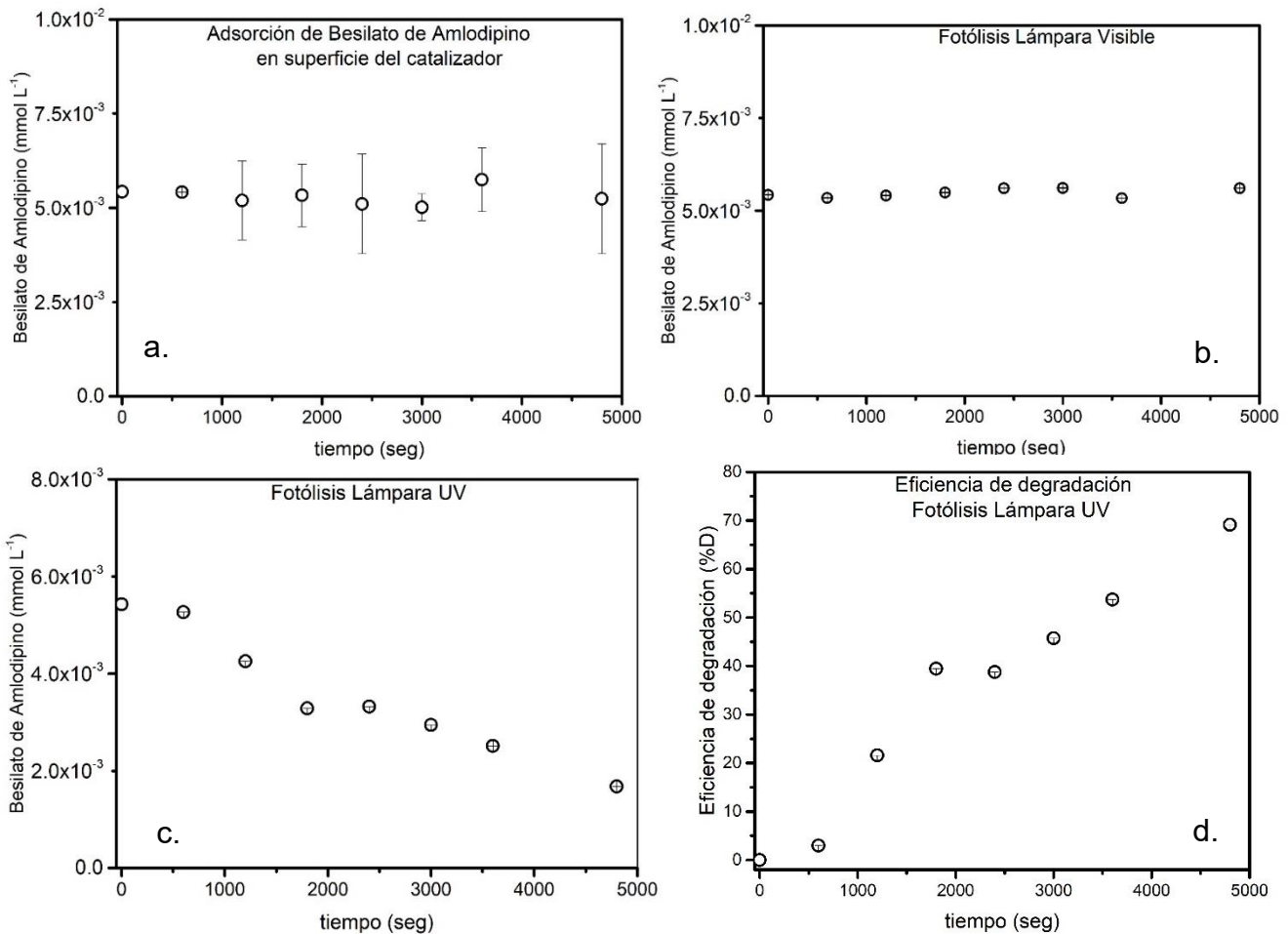


Figura 6.7. Pruebas de a. adsorción, b. fotólisis con luz visible y c. fotólisis con luz UV. Figura 6.7.d. Eficiencia de degradación de fotólisis con luz UV.

## 6.2.2. Fotocatálisis

Como se mencionó al describir la caracterización mediante microscopía electrónica de los catalizadores sintetizados, el material seleccionado para llevar a cabo las reacciones de fotocatálisis es el que se preparó con 30% de  $\text{TiO}_2$ . A continuación se presentan los resultados obtenidos con dicho material.

### Influencia de la naturaleza de la luz

#### Luz UV

La figura 6.8 muestra los resultados de la degradación del besilato de amlodipino utilizando el catalizador sintetizado activado con luz UV. Se observa que la concentración del fármaco en la disolución disminuye paulatinamente desde una  $C_0=8.8 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  hasta una concentración  $C_f = 4.2 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ . A partir de estos resultados se realizó el análisis del orden de la reacción y se encontró que la degradación bajo estas condiciones corresponde a orden uno, esto significa que la velocidad de la reacción depende únicamente de la concentración del fármaco. Mediante este análisis se obtuvo una constante de rapidez  $k=4.96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . En la figura 6.8.c se observa que a estas condiciones se obtiene una eficiencia de degradación de 50 %. La figura 6.8.d muestra que el porcentaje de disminución de la fluorescencia del amlodipino es de 30% al terminar la reacción. Este cambio se debe a las transformaciones que sufre la molécula de amlodipino en el proceso de fotocatálisis.

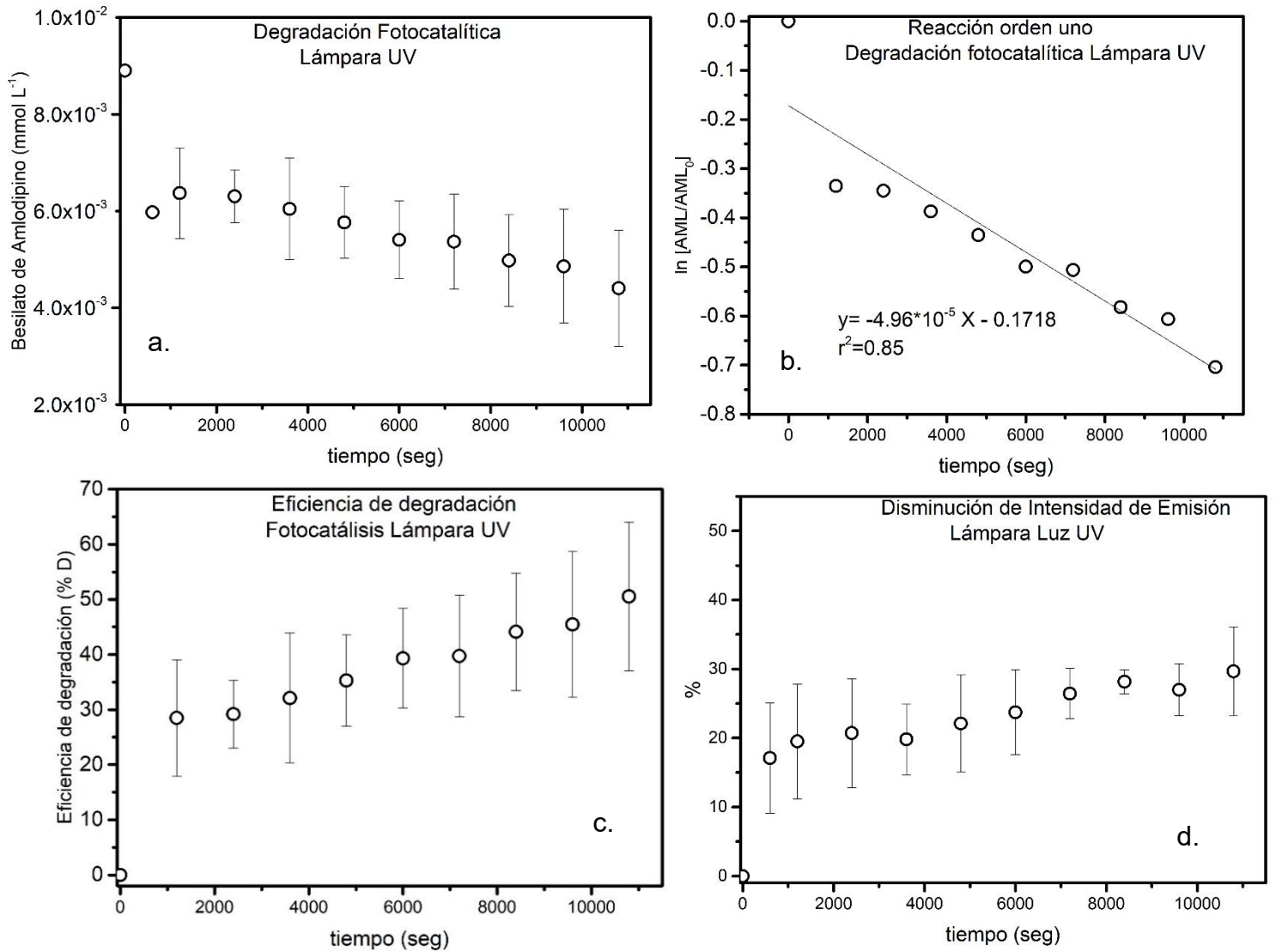


Figura 6.8. Degradación de besilato de amlodipino utilizando el catalizador SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/OG activado con luz UV.

## Luz visible

En la figura 6.9.a se observa que la concentración del fármaco disminuye al ser expuesto a luz visible y utilizando el catalizador preparado, esto significa que la energía necesaria para iniciar la reacción de degradación ha disminuido gracias a la presencia del catalizador. Se observa también que durante los primeros 1000 segundos (16 min) de reacción la concentración del fármaco disminuye de  $C_0=8.8 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  a una concentración  $C_f=5.8 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  y una vez alcanzado este valor de  $C_f$ , no hay cambios significativos en la concentración del fármaco hasta el tiempo final de 3 horas. Esto se debe a que, al utilizar un catalizador la rapidez de la reacción de degradación aumenta y el equilibrio de la reacción se alcanza más rápido, al llegar al equilibrio de reacción no es posible cuantificar los cambios en la concentración de los reactivos. Para obtener el orden de reacción se realizó un análisis con el método de velocidades iniciales (ecuación 5.12) y se consideró el primer cambio de concentración determinado, como concentraciones iniciales se tomaron los valores de  $8.8 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  y  $6 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ .

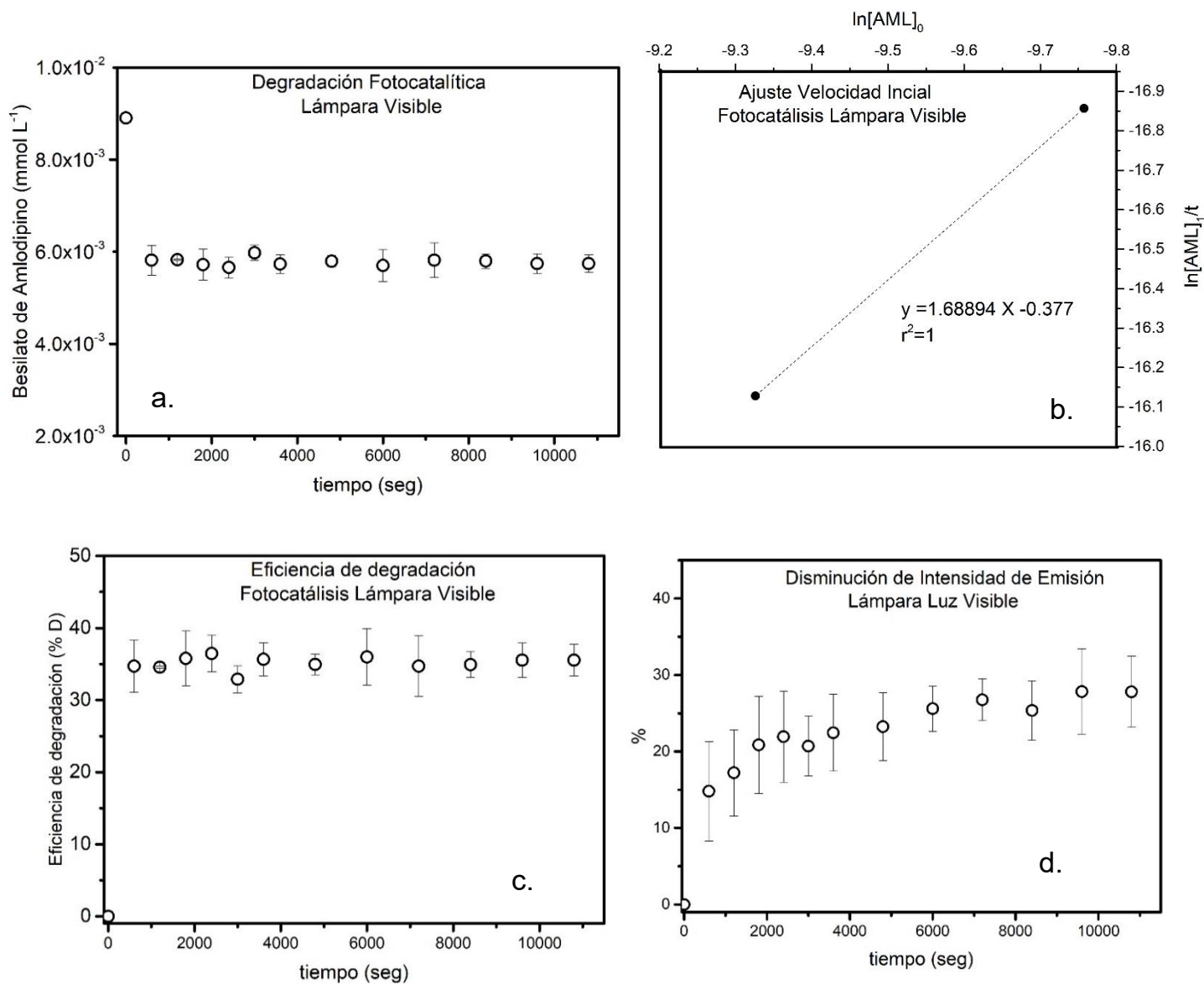


Figura 6.9. Degradación de besilato de amlodipino utilizando el catalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  activado con luz Visible.

Como resultado se encontró que la degradación sigue un pseudo orden uno de reacción. Este resultado coincide con un estudio en el cual se realizó la degradación del fármaco bajo la influencia de una lámpara de xenón ( $\lambda = 250$  a  $1000\text{nm}$ ) como fuente de radiación<sup>23</sup>. Mediante este análisis se calculó también la constante de rapidez y se obtuvo  $k = 0.419 \text{ s}^{-1}$ . La figura 6.9.c muestra que se alcanza un 35 % de degradación. Este porcentaje de degradación es menor que el obtenido con la lámpara UV; sin embargo, el valor de la constante de velocidad es mucho mayor que el obtenido para la degradación con la lámpara UV.

Estos resultados indican que al utilizar el catalizador SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/OG activado con luz visible, la reacción es mucho más rápida que con luz UV, lo cual representa una ventaja ambiental y económica sobre las lámparas de luz UV. En la figura 6.9.d se observa que al final de la reacción el porcentaje de disminución de la emisión es de 27%, este cambio se debe a las transformaciones de la molécula de amlodipino en el proceso de fotocatalisis. La tabla 6.2 presenta una comparación entre los parámetros obtenidos para la degradación del fármaco bajo la influencia de una lámpara de xenón y los obtenidos en este trabajo. De acuerdo a esta tabla, el besilato de amlodipino puede ser transformado

Tabla 6.2 Comparación de la degradación del besilato de amlodipino bajo la influencia de lámpara de xenón y utilizando el catalizador SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/GO activado con luz visible<sup>23</sup>.

	Este trabajo (Degradación mediante catalizador activado con luz visible)	Referencia (Degradación bajo influencia de lámpara de xenón)
Tiempo de reacción	1000 seg (16min)	(90 min)
Constante de rapidez $k$	0.419 s <sup>-1</sup>	2.66 día <sup>-1</sup>
Orden de reacción	Pseudo orden uno	Pseudo orden uno

## Influencia del pH

### Luz UV

La figura 6.10 muestra los resultados de la degradación del fármaco cuando el catalizador es activado con luz UV a pH 4. En este caso la concentración del besilato de amlodipino disminuye gradualmente al avanzar la reacción, de  $C_0=8.8 \times 10^{-3}$  mmol L<sup>-1</sup> hasta  $C_f=4.9 \times 10^{-3}$  mmol L<sup>-1</sup>, esta concentración final es un poco mayor que la  $C_f$  obtenida para el mismo proceso a pH 7. Como sucedió con la reacción a condición estándar, la degradación sigue un orden uno de reacción. El valor de la constante de rapidez en este caso es  $k=3.97 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup>, este valor es ligeramente menor que el obtenido para la reacción a condición estándar, esto significa que la reacción a pH 4 es un poco más lenta. El porcentaje de degradación para este caso es de 44%, menor que el obtenido en la degradación con lámpara UV a pH 7 (50%). Los resultados indican que el pH ácido no influye de manera significativa en la degradación del fármaco cuando se utiliza el catalizador activado con luz UV.

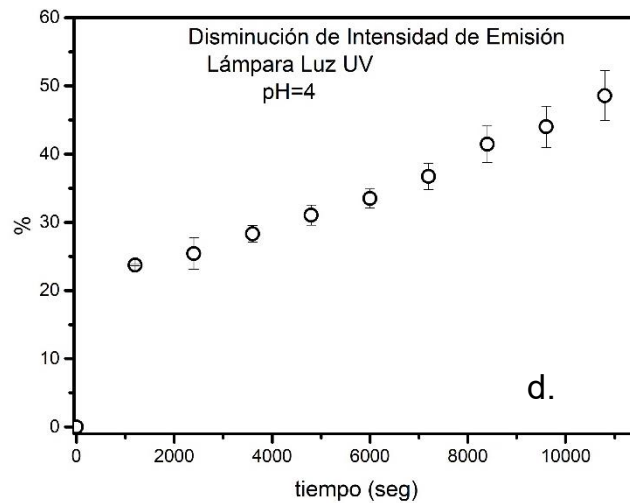
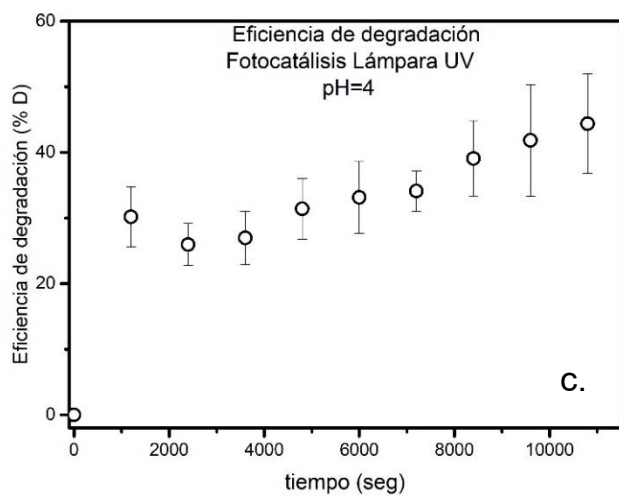
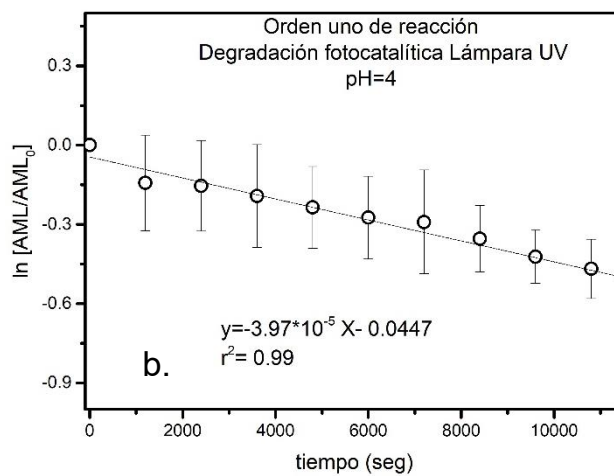
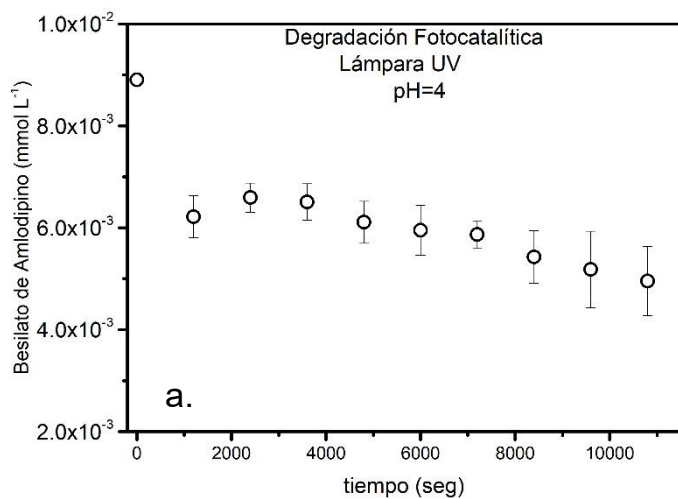


Figura 6.10. Degradación de besilato de amlodipino utilizando el catalizador  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2 / \text{OG}$  activado con luz UV y a condiciones ácidas (pH 4).



## Luz visible

La figura 6.11 muestra los resultados de la degradación del fármaco utilizando el catalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  bajo la influencia de luz visible y en condiciones ácidas (pH 4). En la figura 6.11.a se observa que de manera similar a la degradación con luz visible a pH 7, la degradación se lleva a cabo en los primeros 1000 segundos (16 min) de reacción, esto debido a que al utilizar el catalizador, la reacción alcanza el equilibrio más rápido. El orden de reacción se determinó mediante el método de velocidades iniciales, considerando como concentraciones iniciales los valores  $8 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  y  $6 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$  a partir del cual se encontró que la degradación del fármaco sigue un pseudo orden uno de reacción. El valor de la constante de rapidez  $k=263.026 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ , este valor es mucho mayor que el obtenido para la reacción a pH 7, indicando que el medio ácido estimula la degradación del fármaco haciéndola más rápida. Sin embargo, pese a ser más rápida, no es más eficiente, ya que se alcanza 20% de degradación, mientras que en la reacción a pH 7 se alcanza un 35% de degradación. Los resultados obtenidos son relevantes, ya que permiten afirmar que el catalizador sintetizado puede ser implementado como un tratamiento para la degradación de besilato de amlodipino sin la necesidad de modificar las condiciones del agua residual. Lo anterior resulta conveniente teniendo bajo consideración que el objetivo de este trabajo es proponer un catalizador que permita tratar el contaminante de interés de manera económica y sencilla.

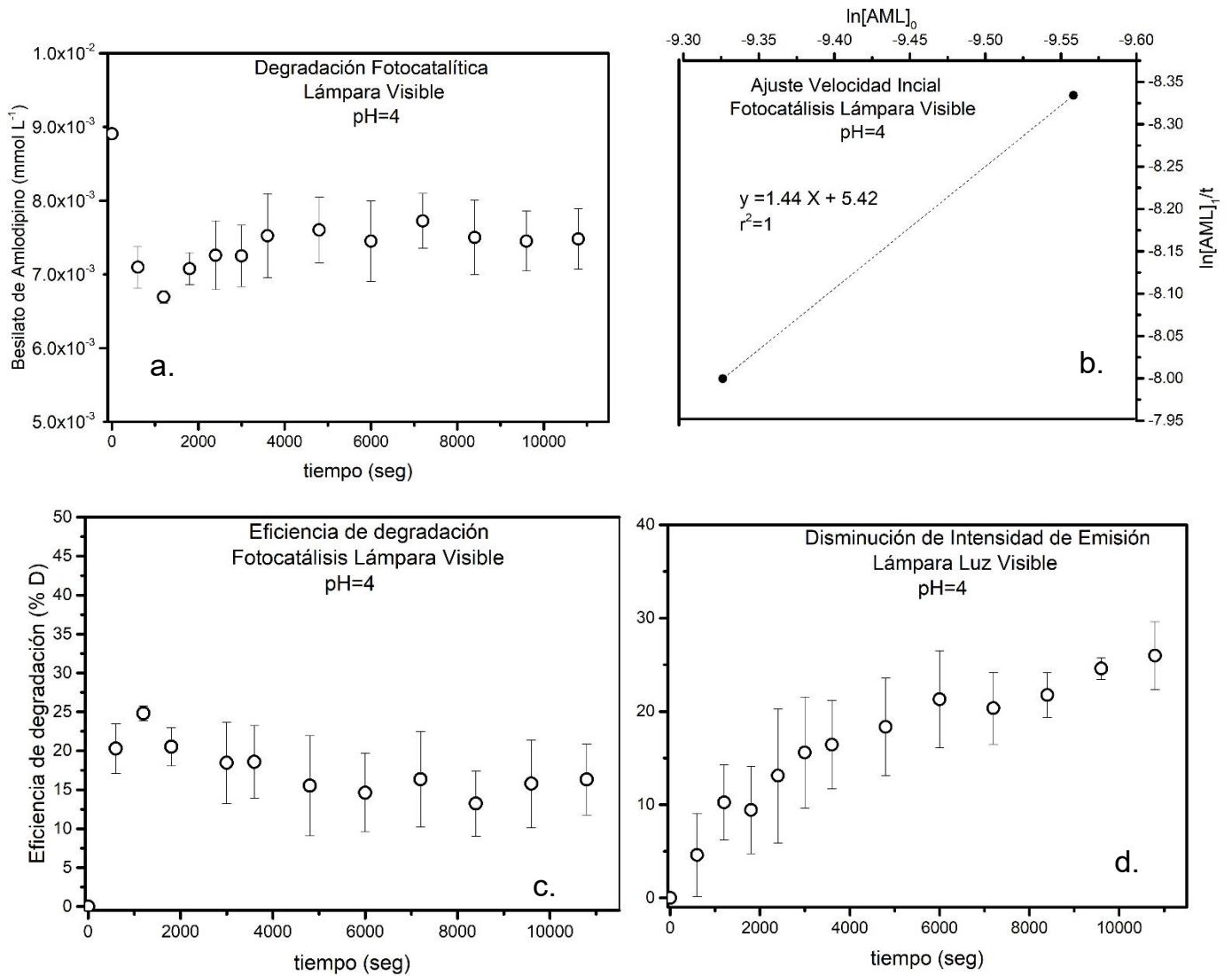


Figura 6.11. Degradación de besilato de amlodipino utilizando el catalizador SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>/OG activado con luz Visible y a condiciones ácidas (pH=4).

## 7. Conclusiones

Se sintetizó el nanocatalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$ . La síntesis consistió en tres pasos. En el primero se obtuvo la nanopartícula  $\text{SiO}_2$  que fue utilizada como soporte para la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Como resultado se obtuvo el sistema  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  que fue soportado sobre láminas de óxido de grafeno previamente modificadas para este objetivo. Mediante el análisis de difracción de rayos X se identificó la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , lo cual permite aceptar la primera hipótesis del trabajo.

Las propiedades de los nanomateriales se identificaron mediante las técnicas de caracterización de espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (DRS), XRD, FTIR, SEM, TEM, HRTEM. Se encontró que brecha energética del  $\text{TiO}_2$  de 3.2 a 2.7 eV, como se estableció en la segunda hipótesis de este trabajo.

Mediante la técnica de reflectancia difusa (DRS) se demostró que, al disminuir la brecha energética, la longitud de onda requerida para la activación del material cambia de la región UV a la región visible. Estos resultados permiten aceptar la tercera hipótesis planteada.

Se realizaron pruebas de fotólisis para el besilato de amlodipino con luz UV y luz visible y se encontró que el fármaco puede ser degradado al ser expuesto a radiación UV. Sin embargo, este tipo de radiación representa solo una fracción de la energía emitida por el Sol, por lo cual el fármaco no podría ser degradado por completo de manera natural. Haciendo necesario el uso de lámparas UV.

El catalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  fue aplicado en la degradación fotocatalítica del fármaco besilato de amlodipino. Se encontró que cuando el catalizador es activado con luz UV a pH 7 la reacción es de orden uno, se alcanza un 50% de degradación y la rapidez de reacción es  $k=4.96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Por otro lado, cuando el catalizador es activado con luz UV en a pH 4 la constante de rapidez es  $k=3.97 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la reacción sigue un orden uno y se alcanza un 44% de degradación. Para el catalizador activado con luz visible se observó que a pH 7 la reacción sigue un pseudo orden uno, el porcentaje de degradación es 35 % y la rapidez de reacción es  $k=0.419 \text{ s}^{-1}$ . En la literatura se ha reportado que la degradación del fármaco al ser expuesto a la radiación de una lámpara de xenón ( $\lambda= 250$  a  $1000\text{nm}$ ) presenta un pseudo orden uno. Por lo cual el resultado obtenido en este trabajo presenta buena coincidencia. Sin embargo, en este trabajo la reacción procede en menos tiempo, debido al uso del catalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{GO}$ . Mientras que a pH 4, la reacción sigue un pseudo orden uno y la constante de rapidez es mucho mayor que para la reacción a pH 7, siendo  $k=263.026 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Pese a ser mucho más rápida, esta reacción es menos eficiente que la reacción a pH 7, produciendo 20 % de degradación. Los resultados

indican que el nanocatalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{GO}$  preparado y caracterizado en este trabajo puede ser implementado como un tratamiento de agua para degradar el fármaco y contaminante emergente besilato de amlodipino.

## 8. Perspectivas

En este trabajo se encontró que el catalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  puede degradar el fármaco besilato de amlodipino, sin embargo, resulta necesario evaluar si el material puede ser reutilizado y si su fotoactividad se ve alterada.

Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2/\text{OG}$  posee la capacidad de degradar el besilato de amlodipino, sin embargo, para encontrar las condiciones óptimas se recomienda realizar más pruebas de degradación fotocatalítica considerando como factores la concentración del contaminante, la concentración del fármaco y modificando los intervalos de tiempo para la toma de muestras.

Para obtener una descripción completa del proceso de fotocatalisis es necesario analizar los productos de la reacción mediante las siguientes técnicas:

- Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS), que proporcionará información acerca de la estructura de los productos de la reacción, a partir de la cual se podrán plantear los mecanismos de las reacciones. Al conocer cuáles son los productos de la reacción, se puede estimar si estos pueden resultar tóxicos para organismos acuáticos y si es así, proponer algún tratamiento adicional.
- Carbono orgánico total (TOC), proveerá información más detallada acerca de la degradación del amlodipino para determinar si mediante el tratamiento aplicado se logra su transformación a  $\text{CO}_2$ .

## 9. Referencias

1. agua | Diccionario panhispánico de dudas | RAE - ASALE.
2. Rockstrom, J. *Balancing Water for Humans and Nature: The New Approach in Ecohydrology*. (Taylor & Francis, 2013).
3. Edition, F. Guidelines for drinking-water quality. *WHO Chron.* **38**, 104–108 (2011).
4. Snoeyink, V. L. & Jenkins, D. *Water Chemistry*. (1980).
5. UNESCO. *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2020. Agua y Cambio Climático* (2020).
6. Geissen, V. *et al.* Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.* **3**, 57–65 (2015).
7. López-Pacheco, I. Y. *et al.* Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. *Sci. Total Environ.* **690**, 1068–1088 (2019).
8. Teodosiu, C., Gilca, A. F., Barjoveanu, G. & Fiore, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J. Clean. Prod.* **197**, 1210–1221 (2018).
9. Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. & Hartemann, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **214**, 442–448 (2011).
10. Gogoi, A. *et al.* Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundw. Sustain. Dev.* **6**, 169–180 (2018).
11. Deng, Y. & Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Reports* **1**, 167–176 (2015).
12. Oturan, M. A. & Aaron, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **44**, 2577–2641 (2014).
13. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem.*

*Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 169–189 (2012).

14. Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **44**, 8269–8285 (2005).
15. Serpone, N. & Emeline, A. V. Semiconductor photocatalysis - Past, present, and future outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 673–677 (2012).
16. Dong, H. *et al.* An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Res.* **79**, 128–146 (2015).
17. Santos, L. H. M. L. M. *et al.* Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Sci. Total Environ.* **461–462**, 302–316 (2013).
18. Ashfaq, M. *et al.* Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **136**, 31–39 (2017).
19. Meador, J. P., Yeh, A., Young, G. & Gallagher, E. P. Contaminants of emerging concern in a large temperate estuary. *Environ. Pollut.* **213**, 254–267 (2016).
20. Celle-Jeanton, H. *et al.* Evaluation of pharmaceuticals in surface water: Reliability of PECs compared to MECs. *Environ. Int.* **73**, 10–21 (2014).
21. Pascoe, D., Karntanut, W. & Müller, C. T. Do pharmaceuticals affect freshwater invertebrates? A study with the cnidarian *Hydra vulgaris*. *Chemosphere* **51**, 521–528 (2003).
22. DellaGreca, M. *et al.* Phototransformation of amlodipine in aqueous solution: Toxicity of the drug and its photoproduct on aquatic organisms. *Int. J. Photoenergy* **2007**, (2007).
23. Jakimska, A., Tiwka-Kaszyńska, M., Nagórski, P., Namieśnik, J. & Kot-Wasik, A. Phototransformation of Amlodipine: Degradation Kinetics and Identification of Its Photoproducts. *PLoS One* **9**, (2014).
24. Owa, F. W. Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management. *Int. Lett. Nat.*

*Sci.* **8**, 1–6 (2014).

25. Francisco, A. R. L. The Water Encyclo. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 1689–1699 (2013).
26. Spellman, F. R. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations. Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations* (2013). doi:10.1201/b15579.
27. Davis, M. L. & Cornwell, D. A. *Introduction to Environmental Engineering. Introduction to Environmental Engineering* (Mc Graw Hill, 2013). doi:10.1002/9783527659487.
28. Ghangrekar, M. M. & Chatterjee, P. Water pollutants classification and its effects on environment. *Carbon Nanostructures* 11–26 (2018) doi:10.1007/978-3-319-95603-9\_2.
29. FAO. Eliminación de grandes cantidades de plaguicidas en desuso en los países en desarrollo. Capítulo 1 <http://www.fao.org/3/W1604S/w1604s04.htm> (1996).
30. Rosenfeld, P. E., Feng, L. G. H., Rosenfeld, P. E. & Feng, L. G. H. Emerging Contaminants. *Risks Hazard. Wastes* 215–222 (2011) doi:10.1016/B978-1-4377-7842-7.00016-7.
31. Beaman, J., Co-chair, W., Eignor, D. & Huff, L. AQUATIC LIFE CRITERIA FOR CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN Prepared by the. (2008).
32. Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-Hordern, B. & Wolfaardt, G. M. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere* **174**, 437–446 (2017).
33. Lamastra, L., Balderacchi, M. & Trevisan, M. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX* **3**, 459–476 (2016).
34. Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M. & Harrad, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.* **3**, 1–16 (2017).
35. Thomaidis, N. S., Asimakopoulos, A. G. & Bletsou, A. A. Emerging contaminants: A tutorial mini-review. *Glob. Nest J.* **14**, 72–79 (2012).

36. Barceló, D. & Petrović, M. *Emerging Contaminants from industrial and municipal waste: Occurrence, Analysis and Effects*. Springer (2008). doi:10.1007/s12302-010-0136-3.
37. Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S. & Swinden, J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environ. Pollut.* **231**, 954–970 (2017).
38. Richardson, S. D. & Kimura, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environ. Technol. Innov.* **8**, 40–56 (2017).
39. Kabir, E. R., Rahman, M. S. & Rahman, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **40**, 241–258 (2015).
40. Ivanković, T. & Hrenović, J. Surfactants in the environment. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **61**, 95–110 (2010).
41. Liquid Chromatography – Mass Spectrometry Method for the Determination of Amlodipine in Human Plasma and its Application in a Bioequivalence Study.
42. Calvo-flores, F. G. Pesticides as Pollutants. *Emerg. Pollut.* 197–232 (2017) doi:10.1002/9783527691203.ch7.
43. Krasner, S. W. The formation and control of emerging disinfection by-products of health concern. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **367**, 4077–4095 (2009).
44. *Ozone in Water Treatment*. (Routledge, 2019). doi:10.1201/9780203744635.
45. Longo, D. et al. Harrison: principios de medicina interna (18° ed). in *Harrison Principios de Medicina interna* (2012).
46. Yacoub, M., awwad, A. A., Alawi, M. & Arafat, T. Simultaneous determination of amlodipine and atorvastatin with its metabolites; ortho and para hydroxy atorvastatin; in human plasma by LC-MS/MS. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **917–918**, 36–47 (2013).
47. Al-Odaini, N. A., Zakaria, M. P., Yaziz, M. I., Surif, S. & Abdulghani, M. The occurrence of human pharmaceuticals in wastewater effluents and surface water of Langat River and its



tributaries, Malaysia. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **93**, 245–264 (2013).

48. Beach, M. J. & Pascoe, D. The role of hydra vulgaris (pallas) in assessing the toxicity of freshwater pollutants. *Water Res.* **32**, 101–106 (1998).
49. M, P.-P., G, A.-P. & Castillo-Castillo. Hipertensión arterial un problema de salud pública en México. [https://www.insp.mx/avisos/5398-hipertension-arterial-problema-salud-publica.html#:~:text=De acuerdo con la Encuesta,cuales aproximadamente el 40 por \(2020\).](https://www.insp.mx/avisos/5398-hipertension-arterial-problema-salud-publica.html#:~:text=De acuerdo con la Encuesta,cuales aproximadamente el 40 por (2020).)
50. Rabhi, S. *et al.* Effect of Ag doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on anatase-rutile phase transformation and excellent photodegradation of amlodipine besylate. *Mater. Lett.* **236**, 640–643 (2019).
51. Fasani, E., Albini, A. & Gemme, S. Mechanism of the photochemical degradation of amlodipine. *Int. J. Pharm.* **352**, 197–201 (2008).
52. Maletić, M. *et al.* Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>/carbon composites and their application for removal of organic pollutants. *Arab. J. Chem.* **12**, 4388–4397 (2019).
53. Rabhi, S. *et al.* Effect of Ag doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on anatase-rutile phase transformation and excellent photodegradation of amlodipine besylate. *Mater. Lett.* **236**, 640–643 (2019).
54. Teimouri, M., Husain, S. W., Saber-Tehrani, M. & Aberoomand-Azar, P. Preparation of novel Ni/Co co-doping Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites and their use in effective photocatalytic degradation of Amlodipine drug. *Sep. Sci. Technol.* **54**, 634–641 (2019).
55. Noyola, A., Morgan, J. & Guereca, L. *Contacto : idrc@pumas.ii.unam.mx. Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales* (2013).
56. Cheremisinoff, N. P. *Preface. Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production* (2012). doi:10.1016/b978-1-4377-7815-1.05001-3.
57. Sophia A., C. & Lima, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **150**, 1–17 (2018).
58. Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A. & Bandala, E. R.

Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* **323**, 361–380 (2017).

59. Ahmed, M. B. *et al.* Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *J. Hazard. Mater.* **323**, 274–298 (2017).
60. Kanaujiya, D. K., Paul, T., Sinharoy, A. & Pakshirajan, K. Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review. *Curr. Pollut. Reports* **5**, 112–128 (2019).
61. Glaze, W. H., Kang, J. W. & Chapin, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* **9**, 335–352 (1987).
62. Oturan, N. & Oturan, M. A. *Electro-fenton process: Background, new developments, and applications. Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0.
63. Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **2**, 557–572 (2014).
64. Babu, S. G., Ashokkumar, M. & Neppolian, B. The role of ultrasound on advanced oxidation processes. *Top. Curr. Chem.* **374**, 1–32 (2016).
65. The Royal Society *et al.* Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *London R. Soc. R. Acad. Eng. Rep.* **46**, 618–618 (2004).
66. Kreyling, W. G., Semmler-Behnke, M. & Chaudhry, Q. A complementary definition of nanomaterial. *Nano Today* **5**, 165–168 (2010).
67. Ngô, Christian, Van de Voorde, M. Chapter 4 Nanomaterials : doing more with less. 67–83 (2014).
68. Sudha, P. N., Sangeetha, K., Vijayalakshmi, K. & Barhoum, A. *Chapter 12 - Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market. Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures* (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-323-51254-1/00012-9.

69. Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B. & Murday, J. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology* vol. d (2013).
70. Kumar, N. & Kumbhat, S. *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology*. (Wiley & Sons Inc, 2016). doi:10.1002/9781119096122.
71. Environmental Protection Agency Federal Facilities Restoration, U. & Office, R. EPA Technical Fact Sheet – Nanomaterials. 9 (2017).
72. *Magnetic Nanoparticles*. *Magnetic Nanoparticles* (Wiley, 2009). doi:10.1002/9783527627561.
73. Mourdikoudis, S., Pallares, R. M. & Thanh, N. T. K. Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale* **10**, 12871–12934 (2018).
74. Mayeen, A., Shaji, L. K., Nair, A. K. & Kalarikkal, N. Chapter 12 - Morphological Characterization of Nanomaterials. in *Micro and Nano Technologies* (eds. Mohan Bhagyaraj, S., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N. & Thomas, S. B. T.-C. of N.) 335–364 (Woodhead Publishing, 2018). doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2.
75. Callister, W. D. J. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. (Editorial Reverté, S.A., 2007).
76. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L. & Joy, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* 1–40 (2007) doi:10.1007/978-0-387-39620-0\_1.
77. Goodhew, P. J. General Introduction to Transmission Electron Microscopy TEM. *Aberration-Corrected Anal. Transm. Electron Microsc.* 1–19 (2011) doi:10.1002/9781119978848.ch1.
78. Dendisová, M. *et al.* The use of infrared spectroscopic techniques to characterize nanomaterials and nanostructures: A review. *Anal. Chim. Acta* **1031**, 1–14 (2018).
79. Murphy, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1326–1337 (2007).

80. Chen, Z. & Jaramillo, T. F. ★The Use of UV-visible Spectroscopy to Measure the Band Gap of a Semiconductor. *Dep. Chem. Eng. Stanford Univ.* (2017).
81. KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448–457 (1948).
82. Cambridge, U. of. UV-Vis spectroscopy. <https://ascg.msm.cam.ac.uk/characterisation/uvvis.php>.
83. Chang, R. *Fisicoquímica*. (McGraw-Hill Interamericana de España S.L., 2008).
84. Askeland, Donald R., Fulay Pradeep P., W. W. J. *Ciencia e ingeniería de materiales*. (CENGAGE Learning, 2012).
85. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Wavelength Engineering. [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi\\_en/kap\\_5/backbone/r5\\_1\\_4.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semi_en/kap_5/backbone/r5_1_4.html).
86. Zhou, R. Semiconductor Photocatalysis: Mechanisms, Photocatalytic Performances and Lifetime of Redox Carriers. (2017) doi:10.13023/ETD.2017.394.
87. Zhang, F. *et al.* Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. *Appl. Sci.* **9**, (2019).
88. Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M. & Rodriguez, J. J. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. *Nanoscale Mater. Water Purif.* **108**, 581–651 (2018).
89. Daghbir, R., Drogui, P. & Robert, D. Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 3581–3599 (2013).
90. Landmann, M., Rauls, E. & Schmidt, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Condens. Matter* **24**, (2012).
91. Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20382–20386 (2014).
92. Reyes-Coronado, D. *et al.* Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Anatase, brookite and rutile.

*Nanotechnology* **19**, (2008).

93. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
94. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. & Pillai, S. C. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **25**, 1–29 (2015).
95. Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**, 115–129 (1999).
96. Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185–297 (2011).
97. Schneider, J. *et al.* Schneider et al. - 2014 - Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Mechanisms and Materials(2).pdf. (2014).
98. Etacheri, V. *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **25**, 11–29 (2015).
99. Hernández-Gordillo, A. *et al.* Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a case study. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 1476–1496 (2019).
100. Ohtani, B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chem. Lett.* **37**, 216–229 (2008).
101. Bravo, S. R. FLUORESCENCE | Environmental Applications. in (eds. Worsfold, P., Townshend, A. & Poole, C. B. T.-E. of A. S. (Second E.) 178–186 (Elsevier, 2005). doi:<https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00171-0>.
102. Park, H., Park, Y., Kim, W. & Choi, W. Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **15**, 1–20 (2013).
103. Fang, W., Xing, M. & Zhang, J. Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **32**, 21–39 (2017).

104. Ullah, S. *et al.* Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO@TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Appl. Catal. B Environ.* **179**, 333–343 (2015).
105. Gao, X. & Wachs, I. E. Titania-silica as catalysts: Molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catal. Today* **51**, 233–254 (1999).
106. Li, X. & He, J. Synthesis of raspberry-like SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanoparticles toward antireflective and self-cleaning coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5282–5290 (2013).
107. Lee, J., Kong, S., Kim, W. & Kim, J. Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> core-shell particles with controlled shell thickness. **106**, 39–44 (2007).
108. Landmann, M., Köhler, T., Rauls, E., Frauenheim, T. & Schmidt, W. G. The atomic structure of ternary amorphous Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> hybrid oxides. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, (2014).
109. Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D. & Sun, Y. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. **288**, 149–154 (2005).
110. Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M. & Singh, A. Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik (Stuttg.)* **143**, 115–124 (2017).
111. Khan, S. A. *et al.* Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin. *Compos. Part B Eng.* **175**, 107120 (2019).
112. Martins, P. M. *et al.* TiO<sub>2</sub>/graphene and TiO<sub>2</sub>/graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications: A computer modeling and experimental study. *Compos. Part B Eng.* **145**, 39–46 (2018).
113. Yadav, H. M. & Kim, J. S. Solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* **688**, 123–129 (2016).
114. Gao, Y., Hu, M. & Mi, B. Membrane surface modification with TiO<sub>2</sub>-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance. *J. Memb. Sci.* **455**, 349–356 (2014).
115. Minella, M., Sordello, F. & Minero, C. Photocatalytic process in TiO<sub>2</sub>/graphene hybrid

- materials. Evidence of charge separation by electron transfer from reduced graphene oxide to TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today* **281**, 29–37 (2017).
116. Ryu, J. *et al.* Self-assembled TiO<sub>2</sub> agglomerates hybridized with reduced-graphene oxide: A high-performance hybrid photocatalyst for solar energy conversion. *Chem. Eng. J.* **262**, 409–416 (2015).
  117. Alkaim, A. F., Kandiel, T. A., Hussein, F. H., Dillert, R. & Bahnemann, D. W. Enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by pH control: A case study for the degradation of EDTA. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 3216–3222 (2013).
  118. Azeez, F. *et al.* The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. *Sci. Rep.* **8**, 1–9 (2018).
  119. Castellan, G. W. *Physical Chemistry*. (Addison-Wesley Publishing Company, 1964).
  120. Casado, J., López-Quintela, M. A. & Lorenzo-Barral, F. M. The initial rate method in chemical kinetics: Evaluation and experimental illustration. *J. Chem. Educ.* **63**, 450–452 (1986).
  121. Elen, K. *et al.* Kinetic Analysis of the Redox Reaction in an Aqueous Vanadium-Oxalate System. *J. Chem. Educ.* **97**, 1650–1654 (2020).
  122. EcuRed. Lux (unidad de medida). [https://www.ecured.cu/Lux\\_\(unidad\\_de\\_medida\)](https://www.ecured.cu/Lux_(unidad_de_medida)).

## APÉNDICE. Parámetros de celda de TiO<sub>2</sub> (anatasa).

Anatase

Howard C J, Sabine T M, Dickson F

Acta Crystallographica B47 (1991) 462-468

Structural and thermal parameters for rutile and anatase

Locality: synthetic

\_database\_code\_amcsd 0019093

CELL PARAMETERS: 3.7845 3.7845 9.5143 90.000 90.000 90.000

SPACE GROUP: I4<sub>1</sub>/amd

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

Cell Volume: 136.268

Density (g/cm<sup>3</sup>): 3.892

MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME\*\*2: 60.40086703

RIR: 5.053

RIR based on corundum from Acta Crystallographica A38 (1982) 733-739

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity
25.33	100.00	3.5165	1	0	1	8
36.98	6.32	2.4308	1	0	3	8
37.82	20.47	2.3786	0	0	4	2
38.60	7.17	2.3323	1	1	2	8
48.08	28.85	1.8922	2	0	0	4
53.93	18.58	1.7001	1	0	5	8
55.12	18.21	1.6663	2	1	1	16
62.17	3.07	1.4932	2	1	3	16
62.75	14.36	1.4808	2	0	4	8
68.82	6.39	1.3642	1	1	6	8
70.36	7.10	1.3380	2	2	0	4
75.12	11.03	1.2646	2	1	5	16
76.12	2.96	1.2506	3	0	1	8
82.76	5.64	1.1662	2	2	4	8
83.25	2.12	1.1606	3	1	2	16

=====

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs  
For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.