



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
COMPOSITOS DE SEMICONDUCTORES PARA LA
REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE MEDIOS DE
CONTRASTE DE RAYOS X EN AGUA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

VICTORIA ABRIL HERNÁNDEZ MORALES



Ciudad de México

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:

Profesor: Perla Yolanda Castillo Villalón

VOCAL:

Profesor: Víctor Manuel Luna Pabello

SECRETARIO:

Profesor: Juan Carlos Durán Álvarez

1er. SUPLENTE:

Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara

2° SUPLENTE:

Profesor: Anna Kozina

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico-Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental. Ciudad Universitaria, CDMX.

Asesor del tema:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Sustentante:

Victoria Abril Hernández Morales

AGRADECIMIENTOS

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

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

ÍNDICE

RESUMEN	12
1. ANTECEDENTES	13
1.1. CATÁLISIS HETEROGÉNEA	13
1.2. FOTÓLISIS Y FOTOCATÁLISIS	14
1.2.1. FOTÓLISIS	14
1.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	15
1.4. USO DEL TiO₂ COMO FOTOCATALIZADOR	20
1.5. MODIFICACIÓN EN SUPERFICIE DEL TiO₂	20
CUO	26
Ag₂O	27
1.6. CONTAMINACIÓN DEL AGUA	28
1.6.1. CONTAMINANTES EMERGENTES	29
1.6.2. TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL	29
1.6.3. TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL EN MÉXICO	31
1.7. MEDIOS DE CONTRASTE DE RAYOS X	32
1.7.1. IOPROMIDA	33
HIPÓTESIS	35
OBJETIVOS	35
OBJETIVO GENERAL	35
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
ALCANCES	35

2. METODOLOGÍA	36
<hr/>	
2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES FOTOCATALÍTICOS	36
2.1.1. DEPÓSITO DE PLATA Y COBRE SOBRE TiO ₂	36
2.2. CALCINACIÓN DE LOS CATALIZADORES MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE COBRE Y PLATA.	37
2.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	38
2.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	38
2.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	38
2.3.3. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL	38
2.3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN	38
2.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	39
2.4.1. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA POR ICP-OES	39
2.4.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	40
2.4.3. DETERMINACIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS POR XPS	40
2.5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	41
2.5.1. FOTOESPECTROSCOPIA UV VISIBLE	41
2.5.2. ESPECTROSCOPIA DE CATODOLUMINISCENCIA	42
2.6. PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	43
2.7. DETERMINACIÓN DE LA MINERALIZACIÓN FOTOCATALÍTICA DE IOPROMIDA	45
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
<hr/>	
CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES FOTOCATALÍTICOS	47
3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA	49
3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	49
3.1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
3.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	54
3.1.4. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL	56
3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.	57
3.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO POR ICP-OES	57
3.2.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	58
3.2.3. FOTOESPECTROSCOPIA DE RAYOS X	60

3.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	66
3.3.1. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA	66
3.3.2. CATODOLUMINISCENCIA	70
3.4. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	73
3.4.1. FOTÓLISIS	73
3.5. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO IRRADIACIÓN UV-C	74
3.5.1. FOTOCATÁLISIS EMPLEADO ÓXIDOS METÁLICOS	74
3.5.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS COMPOSITOS Ag_2O/TiO_2	76
3.5.3. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS COMPOSITOS CuO/TiO_2	78
3.6. PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA BAJO LUZ VISIBLE	80
3.6.1. FOTOCATÁLISIS EMPLEADO ÓXIDOS METÁLICOS	80
3.6.2. FOTOCATÁLISIS EMPLEANDO LOS MATERIALES Ag_2O/TiO_2	82
3.6.3. FOTOCATÁLISIS EMPLEANDO LOS MATERIALES CuO/TiO_2	83
3.6.4. OPTIMIZACIÓN Y PRINCIPIOS DE ESCALAMIENTO DEL PROCESO	84
3.6.5. DETERMINACIÓN DE LA CARGA ÓPTIMA DEL FOTOCATALIZADOR	84
3.6.6. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL FOTOCATALIZADOR	85
3.7. RENDIMIENTO FOTOCATALÍTICO EN CONDICIONES NO IDEALES	89
3.7.1. MINERALIZACIÓN FOTOLÍTICA	89
3.7.2. MINERALIZACIÓN FOTOCATALÍTICA	90
4. CONCLUSIONES	92
5. RECOMENDACIONES	94
6. REFERENCIAS	95
7. ANEXOS	105
ANEXO 1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	105
CARACTERIZACIÓN FÍSICA	105
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	105
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	106
MÉTODO BRUNAUER EMMETT TELLER	106

ESPECTROSCOPIA RAMAN	107
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	108
ICP-OES	108
REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	108
FOTOESPECTROSCOPIA DE RAYOS X (XPS)	109
CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	110
ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS	110
CATODOLUMINISCENCIA.	111
ANEXO 2. CÁLCULO DEL DEPÓSITO DE COBRE SOBRE TiO₂.	111
ANEXO 3. CÁLCULO DEL DEPÓSITO DE PLATA SOBRE TiO₂.	112
ANEXO 4. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA LOS MATERIALES Ag₂O/TiO₂ CALCINADOS A 350°C.	114
ANEXO 5. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN PARA EL MATERIAL 0.5AT200.	114
ANEXO 6. FOTOCATÁLISIS DE IOPROMIDA UTILIZANDO LOS CATALIZADORES 3CT Y 2CT CON LA ALCANCES DE LUZ VISIBLE.	115

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1. PROCESO DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA	13
FIGURA 1.2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL PROCESO FOTOCATÁLITICO	18
FIGURA 1.3. COMPARACIÓN CUALITATIVA DEL CAMBIO DEL VALOR DEL BAND GAP EN CADA TIPO DE MATERIAL	21
FIGURA 1.4. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO	22
FIGURA 1.5. EJEMPLOS DE DIFERENTES MÉTODOS DE MODIFICACIÓN EN LA SUPERFICIE DEL TiO_2	23
FIGURA 1.6. MODIFICACIÓN DE UN SEMICONDUCTOR MEDIANTE DEPÓSITO DE UNA NANOPARTÍCULA METÁLICA	24
FIGURA 1.7. ESTADÍSTICAS DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL EMPLEADOS EN MÉXICO	32
FIGURA 1.8. FÓRMULA ESTRUCTURAL DE IOPROMIDA	33
FIGURA 2.1. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA ACOPLADO AL EQUIPO RAMAN-LUNA	39
FIGURA 2.2. EQUIPO DE FOTOESPECTROCOPIA DE RAYOS X DE LAS MARCA SPECS	41
FIGURA 2.3. ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS-NIR CARY 5000	42
FIGURA 2.4. EQUIPO DE CATODOLUMINISCENCIA JEOL JIB 4500	42
FIGURA 2.5. ESQUEMA DE LOS SISTEMAS DE REACCIÓN FOTOCATALÍTICA	43
FIGURA 2.6. ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL TOC-L SHIMADZU	45
FIGURA 3.1. DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTE DEL MATERIAL 25% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	50
FIGURA 3.2. DIFRACTOGRAMA CORRESPONDIENTE DEL MATERIAL 25% CuO/TiO_2	50
FIGURA 3.3. ESPECTRO RAMAN DE TiO_2 DEGUSSA P25	51
FIGURA 3.4. ESPECTRO RAMAN DEL MATERIAL 25% CuO/TiO_2	52
FIGURA 3.5. MICROGRAFÍA AFM DEL MATERIAL 3AT150 ANTES DE SER INCIDIDA POR EL LÁSER (IZQUIERDA) Y DESPUÉS DE LA INCIDENCIA (DERECHO), OBSERVÁNDOSE CAMBIO DE COLOR	53
FIGURA 3.6. ESPECTRO RAMAN DEL MATERIAL 25% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ CON CALCINACIÓN A 150°C	54
FIGURA 3.7. MICROGRAFÍAS DEL MATERIAL 2AT150 (IZQUIERDA) Y 2AT200 (DERECHA)	55
FIGURA 3.8. SEÑALES DE REDUCCIÓN OBTENIDAS PARA LOS MATERIALES CuO/TiO_2 CON ALTAS CARGAS DE COBRE	59
FIGURA 3.9. ESPECTROS XPS DE BAJA RESOLUCIÓN PARA LOS MATERIALES MODIFICADOS EN SUPERFICIE CON NANOPARTÍCULAS DE Ag_2O Y CuO	60
FIGURA 3.10. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN DE CARBONO 1S EN EL CATALIZADOR 2AT150	61
FIGURA 3.11. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN DE Ti 2P PARA EL MATERIAL 2AT150	62
FIGURA 3.12. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN DE Ag 3D PARA EL MATERIAL 2AT150	63
FIGURA 3.13. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN DE O 1S PARA EL MATERIAL 2AT150	64
FIGURA 3.14. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN DE Cu 2P PARA EL MATERIAL 0.5CT	65

FIGURA 3.15. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN DE O 1s PARA EL MATERIAL 0.5CT	66
FIGURA 3.16. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA LOS MATERIALES Ag_2O/TiO_2 CON CALCINACIÓN A 150°C	67
FIGURA 3.17. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA LOS MATERIALES Ag_2O/TiO_2 CON CALCINACIÓN A 200°C	68
FIGURA 3.18. ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA PARA LOS MATERIALES CuO/TiO_2	69
FIGURA 3.19. ESPECTROS DE CATODOLUMINISCENCIA DE LOS MATERIALES Ag_2O/TiO_2	71
FIGURA 3.20. ESPECTROS DE CATODOLUMINISCENCIA DE LOS MATERIALES MODIFICADOS CON DIFERENTES CARGAS DE Ag_2O Y CALCINADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS	71
FIGURA 3.21. ESPECTROS DE CATODOLUMINISCENCIA DE LOS MATERIALES CuO/TiO_2	72
FIGURA 3.22. TASAS DE MINERALIZACIÓN FOTOLÍTICA DE LA MOLÉCULA IOPROMIDA BAJO IRRADIACIÓN CON LUZ UV Y LUZ VISIBLE	73
FIGURA 3.23. TASAS DE MINERALIZACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA MOLÉCULA IOPROMIDA BAJO IRRADIACIÓN CON LUZ UV Y LUZ VISIBLE	74
FIGURA 3.24. TASAS DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA EMPLEANDO ÓXIDOS METÁLICOS BAJO IRRADIACIÓN UV-C	75
FIGURA 3.25. TASAS DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA BAJO IRRADIACIÓN UV-C EMPLEANDO LOS MATERIALES Ag_2O/TiO_2 CALCINADOS A 150°C	76
FIGURA 3.26. TASAS DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA BAJO IRRADIACIÓN UV-C EMPLEANDO LOS MATERIALES Ag_2O/TiO_2 CALCINADOS A 200°C	77
FIGURA 3.27. TASAS DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA BAJO IRRADIACIÓN UV-C EMPLEANDO LOS MATERIALES CuO/TiO_2	79
FIGURA 3.28. TASA DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA EMPLEANDO A LOS FOTOCATALIZADORES ÓXIDOS METÁLICOS SIN MODIFICAR BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE	81
FIGURA 3.29. TASA DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA EMPLEANDO A LOS MATERIALES Ag_2O/TiO_2 BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE	82
FIGURA 3.30. TASA DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA EMPLEANDO A LOS MATERIALES CuO/TiO_2 BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE	83
FIGURA 3.31. TASA DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA EMPLEANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DEL FOTOCATALIZADOR 2AT150 BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE	85
FIGURA 3.32. TASA DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA EN TRES CICLOS DE REACCIÓN EMPLEANDO EL FOTOCATALIZADOR 2AT150 BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE	86

FIGURA 3.33. ESPECTROS XPS DEL MATERIAL 2AT150 ANTES (IZQUIERDA) Y DESPUÉS DE TRES CICLOS DE REACCIÓN BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE (DERECHA)	87
FIGURA 3.34. TASA DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA EN UNA SOLUCIÓN DE 0.5 G/L DE AgNO_3 BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE	88
FIGURA 3.35. TASA DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA EMPLEANDO EL MATERIAL 2AT150 CON LUZ VISIBLE Y AUSENCIA DE O_2 DISUELTO	88
FIGURA 3.36. TASA DE MINERALIZACIÓN DE IOPROMIDA POR FOTÓLISIS EN AGUA DE LA LLAVE EMPLEANDO LUZ UV Y LUZ VISIBLE	89
FIGURA 3.37. TASA DE MINERALIZACIÓN FOTOCATALÍTICA DE IOPROMIDA EN AGUA DE LA LLAVE EMPLEANDO EL MATERIAL 2AT150	91
FIGURA 7.1. EJEMPLO DE DIFRACTOGRAMA	105
FIGURA 7.2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE EXCITACIONES POSIBLES EN ESPECTROMETRÍA RAMAN	108
FIGURA 7.3. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL PROCESO DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	109

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1. VALORES DE ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DE ENLACE PARA ALGUNAS MOLÉCULAS Y EL TIPO DE LUZ QUE LO GENERA	15
TABLA 1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	19
TABLA 1.3. VALOR DE BAND GAP PARA DIVERSOS SEMICONDUCTORES	21
TABLA 1.4. LONGITUD DE ONDA A LA CUAL SE EXPRESA LA RESONANCIA SUPERFICIAL DEL PLASMÓN EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	25
TABLA 1.5. PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE COBRE (II)	26
TABLA 1.6. PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE PLATA	27
TABLA 1.7. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE IOPROMIDA MARCA ULTRAVIST	34
TABLA 3.1. NOMBRE DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS	48
TABLA 3.2. PARÁMETROS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Ag_2O DEPOSITADAS EN TiO_2	56
TABLA 3.3. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS Y LOS ÓXIDOS METÁLICOS POR SEPARADO	57
TABLA 3.4. CONCENTRACIONES TEÓRICA Y REAL DE LOS CATALIZADORES Ag_2O/TiO_2 Y CuO/TiO_2	58
TABLA 3.5. VALORES DE ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA "BAND GAP" DE LOS MATERIALES MODIFICADOS EN SUPERFICIE	70
TABLA 3.6. TASA DE MINERALIZACIÓN FOTOCATALÍTICA (%) TRAS 5 HORAS DE IRRADIACIÓN UV-C EMPLEANDO LOS MATERIALES SINTETIZADOS	80
TABLA 3.7. TASA DE MINERALIZACIÓN FOTOCATALÍTICA (%) TRAS 5 HORAS DE IRRADIACIÓN VISIBLE EMPLEANDO MATERIALES SELECCIONADOS Y COMPARACIÓN CON LA EFICIENCIA DEL PROCESO DE FOTÓLISIS	84

RESUMEN

En la actualidad, la escasez de agua para consumo humano es uno de los principales problemas de la sociedad, igual de preocupante es la contaminación y la falta de un uso sustentable de la misma. La propuesta para combatir este problema es un ciclo urbano sustentable del agua, el cual involucra el tratamiento del agua residual y pluvial hasta un nivel que genere la confianza para ser consumida. Ello implica la remoción de contaminantes recalcitrantes a niveles de trazas y de microorganismos patógenos resistentes. Un ejemplo de los primeros, son los contaminantes emergentes, los cuales son sustancias químicas contenidas en productos de uso cotidiano, tales como los fármacos, productos de aseo personal y diversos aditivos industriales, los cuales entran al ambiente a través de las descargas de agua residual.

Los procesos de fotocatalisis heterogénea han demostrado ser capaces de remover algunos contaminantes emergentes. Para llevar a cabo dichos procesos es necesario un catalizador sólido –que puede ser un semiconductor– y una fuente de luz. En este trabajo se estudió la actividad fotocatalítica de compositos binarios formados por nanopartículas de óxidos de plata y de cobre soportados en dióxido de titanio ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y CuO/TiO_2 , respectivamente), para la degradación del medio de contraste de rayos X Iopromida, utilizando luz UV y luz visible.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), método BET para la determinación del área superficial, espectroscopia Raman, ICP-OES, reducción a temperatura programada (TPR), fotoespectroscopia de rayos X (XPS), espectrofotometría UV-vis por reflectancia difusa y catodoluminiscencia.

Las pruebas de actividad fotocatalítica realizadas con luz UV mostraron que, en la mineralización de la Iopromida, los catalizadores con depósito de nanopartículas de óxido de plata fueron los más eficientes. Además, se demostró que la modificación del TiO_2 con estas nanopartículas incrementa la mineralización de la Iopromida en fotocatalisis con luz visible. Los sub-productos de la degradación mostraron ser más biodegradables que la molécula madre.

1. ANTECEDENTES

En 1836, Berzelius planteó un nuevo concepto llamado fuerza catalítica, la cual fue propuesta a partir de observar que algunas sustancias tenían un efecto en otros componentes de descomposición y transformación al entrar en contacto con ellos, sin llegar a ser parte de esos componentes (Izquierdo et al., 2013). Actualmente, el término de fuerza catalítica no es empleado, pero sí se utiliza el término «catálisis». En la catálisis se emplea un catalizador, el cual es la sustancia química que dará inicio al proceso y aumentará la velocidad de la reacción química que lo produce, ello sin ser modificado de manera permanentemente. La catálisis puede catalogarse como homogénea, heterogénea y enzimática. (Izquierdo et al., 2004). En este trabajo se explorará la catálisis heterogénea con fines de remediación ambiental.

1.1. Catálisis heterogénea

La catálisis ocurre en fase heterogénea cuando el catalizador presenta un estado de agregación diferente a los reactivos (gas/sólido, líquido/líquido y líquido/sólido) (Carberry, 2001). Cuando el proceso es heterogéneo, la reacción catalítica ocurre en la frontera entre fases o interfase. Un típico ejemplo de ello son los procesos de catálisis que ocurren en solución al adicionar un catalizador sólido; en este caso, la reacción ocurre en la superficie del material catalítico mediante la interacción de las especies adsorbidas con las especies reactivas formadas en la superficie del catalizador sólido (Deutschmann et al., 2011). En la Figura 1.1 se muestra esquemáticamente el proceso de catálisis en fase heterogénea.

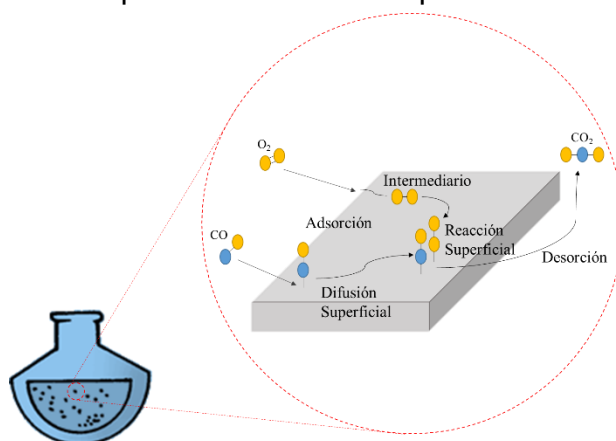


Figura 1.1. Proceso de catálisis heterogénea.

1.2. Fotólisis y fotocatalisis

1.2.1. Fotólisis

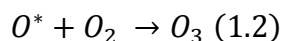
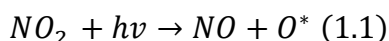
La fotólisis o foto disociación ocurre cuando una molécula es irradiada con un fotón que cuenta con la suficiente energía para modificar a los enlaces químicos, formando nuevas especies. Estas nuevas especies pueden ser estados moleculares excitados, subproductos de degradación o radicales libres (Sánchez, 2007). En la naturaleza, la principal fuente de fotones es el Sol, cuando la luz solar alcanza la tropósfera, su espectro cuenta principalmente con luz infrarroja y ondas de radio, cerca de un 45% corresponde a luz visible y solamente un 4-5% es luz ultravioleta. (Oros-Ruiz et al., 2013).

Los fotones que inciden sobre las moléculas orgánicas que están presentes en el aire, el agua o el suelo son absorbidos por éstas y una porción de la energía asimilada puede ser empleada para modificar a los enlaces químicos establecidos por los átomos, ya sea a través de oscilaciones, estiramientos, contracciones y rompimientos. Adicionalmente, los electrones de enlace en las moléculas orgánicas pueden alcanzar estados energéticos superiores, formando lo que se conoce como estado triplete; no obstante, en estos casos el estado basal es rápidamente recuperado a través de la emisión energética en forma de calor o fotoluminiscencia (García, 2005). Los diferentes enlaces químicos presentan valores propios de entalpía de disociación por fotólisis, tal y como se muestra en la Tabla 1.1. Al observar los datos proporcionados en la Tabla, queda claro que, para algunos enlaces químicos se requiere una notable cantidad de energía. Debido a que la energía de un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda, resulta necesario suministrar radiación de alta energía, como la contenida en la luz ultravioleta los rayos X o gamma, para poder romper estos enlaces químicos. No obstante, existen enlaces químicos más lábiles, los cuales sí pueden ser disociados por el fenómeno de fotólisis. Esto se ve constantemente en la naturaleza, especialmente para los contaminantes atmosféricos y en la formación del ozono troposférico.

Tabla 1.1. Valores de energía de disociación de enlace para algunas moléculas y el tipo de luz que lo genera.

Compuesto	Energía necesaria para la disociación (kJ/mol)	Tipo de luz necesaria
Agua	237.2	Ultravioleta
N₂	226	Ultravioleta
Cloro	244	Ultravioleta
CO	256	Ultravioleta

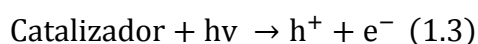
Las reacciones de fotólisis juegan un papel relevante en la química ambiental, el cual resulta dual. Por un lado, la formación de óxidos de nitrógeno mediante la descomposición de hidrocarburos volátiles de cadena corta y la posterior fotólisis de estos óxidos de nitrógeno, la cual ocurre entre 290 nm y 430 nm, son los principales precursores del smog fotoquímico y el ozono troposférico como se puede ver en las ecuaciones 1.1 y 1.2, estos son contaminantes de alto impacto en las ciudades (Madruga y Patier, 2006). Por el otro lado, las reacciones de fotólisis son capaces de descomponer a ciertos contaminantes orgánicos en agua y suelo, así como de acelerar la inactivación de microorganismos patógenos en las mismas matrices a través de procesos de desecación (en el caso del suelo) o daño en el ADN o membranas celulares (Hirakawa et al., 2004). Es por esto último, que en el área de Ingeniería Ambiental se plantea potenciar el efecto de la fotólisis para la degradación de contaminantes y la inactivación de microorganismos en agua y suelo. Una de las estrategias seguidas se basa en el proceso de fotocatalisis heterogénea.



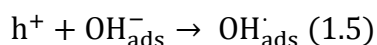
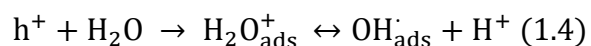
1.3. Fotocatalisis heterogénea

El proceso de fotocatalisis se define como la aceleración de la rapidez de una reacción química, inducida mediante la absorción de energía lumínica por un catalizador, el cual se encuentra en un estado de agregación diferente a la matriz

de los reactantes –sólido-gas o sólido-líquido– (Gaya, 2014). Los materiales más comúnmente empleados como fotocatalizadores son los materiales conductores y los semiconductores cristalinos, tales como los óxidos metálicos, los calcogenuros, los haluros o las nanopartículas metálicas (Zanella, 2014). En el proceso de fotocatalisis heterogénea empleando semiconductores, se precisa excitar a los electrones presentes en la banda de valencia, para así lograr su promoción hacia la banda de conducción y con ello, generar pares redox. En términos generales, el mecanismo fotocatalítico consta de los siguientes pasos. Inicialmente, una fuente lumínica provee fotones con la energía suficiente para que los electrones del catalizador sean promovidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, logrando con ello la formación del par hueco-electrón de acuerdo con la Ecuación 1.3.

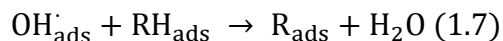
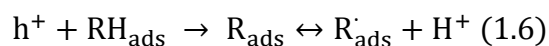


El electrón fotoexcitado puede regresar a su estado basal en la banda de valencia a través de la disipación de la energía ganada, la cual se pierde como calor o fotoluminiscencia. Si la recombinación no se presenta con la suficiente rapidez, el par hueco-electrón migra hacia la superficie del cristal (Durán-Álvarez et al, 2015). El hueco producido (h^+) reacciona con las especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. Cuando el proceso se lleva a cabo en fase acuosa, las moléculas de agua son oxidadas produciendo radicales libres de alto potencial de oxidación, como se muestra en las Ecuaciones 1.4 y 1.5.

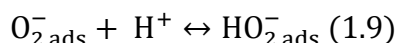
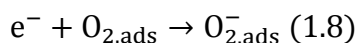


Así mismo, el hueco fotoformado es capaz de generar una reacción de oxidación con las especies orgánicas adsorbidas en la superficie del material. De esta forma, los compuestos orgánicos en la solución no solo pueden ser hidroxilados por los radicales libres generados en la superficie sino directamente oxidados por el hueco en la superficie del material fotocatalítico (Durán-Álvarez et

al, 2015). Este proceso se muestra en las Ecuaciones 1.6 y 1.7, en donde se representa al compuesto orgánico como RH.



En el caso del electrón fotoexcitado, las reacciones que ocurren con los componentes adsorbidos se ciñen principalmente a la molécula de oxígeno disuelto, un electrófilo fuerte (Durán-Álvarez et al., 2015). La reducción de la molécula de oxígeno lleva a la generación del radical libre superóxido, el cual es de vida muy corta y rápidamente reacciona con un ion hidronio para generar una molécula de peróxido de hidrógeno, el cual es un electrófilo fuerte. Finalmente, el peróxido de hidrógeno retiene a un electrón fotogenerado, resultando en la formación de radicales OH^{\cdot} activos. Las reacciones 1.8 a 1.11 muestran este proceso.



Como se muestra en la Figura 1.2, los procesos de oxidación y reducción ocurren de manera concomitante. La ausencia de uno de ellos puede resultar en la recombinación del par hueco-electrón (Gelover, 2015). Este aspecto tiene una enorme relevancia en el diseño del esquema de fotocatalisis, ya que se precisan de ambos procesos, aun cuando solo se requiera oxidar a una molécula orgánica o reducir a los iones de metales pesados. Del tal modo que, si se requiere oxidar a una molécula orgánica disuelta en agua, debe coexistir en la solución un electrófilo fuerte, como el oxígeno molecular. Así mismo, para el proceso de reducción de Cr^{+6} en Cr^{+3} es necesario mantener un agente oxidable que reaccione con el hueco foto-formado.

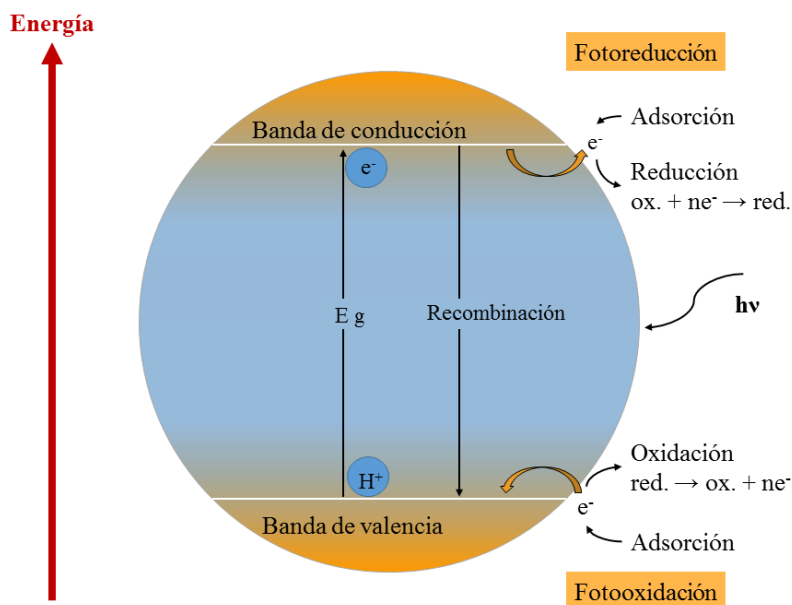


Figura 1.2. Representación esquemática del proceso fotocatalítico.

El proceso de la fotocatalisis empezó a tener importancia alrededor de 1913, cuando se mencionó su uso en artículos científicos que reportaban la degradación de ácido oxálico bajo iluminación empleando para ello a sales de uranilo (UO_2^{2+}). Posteriormente, se publicaron más estudios acerca de la producción de formaldehído bajo irradiación con luz visible, utilizando sales de uranio y de hierro como catalizadores. En 1938, fue reportado por Doodeve y Kitchener, el uso de TiO_2 como blanqueador de tintes en presencia de oxígeno bajo irradiación con luz UV (Coronado et al., 2013).

Hasta ahora, no existe un consenso en relación al primer grupo de investigación en usar el proceso de fotocatalisis para la degradación de contaminantes orgánicos. Sin embargo, alrededor de 1956 se reportó la oxidación de diferentes solventes empleando al TiO_2 como fotocatalizador, descubriendo la producción de H_2O_2 durante estas reacciones (Hashimoto et al., 2005). Aun obteniendo resultados de interés en el área de la química y la ciencia e ingeniería de los materiales, la mayoría de los estudios en fotocatalisis no estaban encaminados hacia una aplicación viable, por lo que por varios años se investigó mínimamente.

A partir de la década de 1980 comienzan a realizarse los primeros estudios de fotocátalisis enfocados en la oxidación de compuestos orgánicos, en la inactivación de microorganismos y en la precipitación de metales pesados en agua (Ibhadon y Fitzpatrick, 2013). En la actualidad, la fotocátalisis heterogénea se enlista como uno de los llamados «procesos de oxidación avanzada», los cuales son vistos como altamente eficientes para la depuración de aguas naturales y aguas residuales tratadas. Existen una amplia variedad de procesos de este tipo, como los nombrados en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Procesos de oxidación avanzada.

Procesos Heterogéneos
Ozonización catalítica (O₃/Cat.)
Ozonización fotocatalítica (O₃/TiO₂/UV)
Fotocátalisis Heterogénea (H₂O₂/TiO₂/UV)
Sono-fotocátalisis (TiO₂/Fe²⁺/sonólisis)
Electrocátalisis
Fotoelectrocátalisis

Para que un material pueda ser considerado como un buen fotocatalizador debe de cumplir ciertas características. En primer lugar, debe contar con alta eficiencia de formación y separación del par hueco-electrón, debe también ser fotoestable, pues la reacción precisa de la luz para iniciar.

El material debe ser inocuo, es decir, no debe de tener actividad química ni biológica (Zanella, 2014). Existen muchos semiconductores con potencial para ser usados como fotocatalizadores, en los que se ha encontrado gran capacidad para la degradación de contaminantes. El semiconductor más utilizado en la fotocátalisis es el TiO₂, debido a su bajo costo, alta estabilidad química, baja corrosividad y fotoestabilidad (Hashimoto et al., 2005).

1.4. Uso del TiO₂ como fotocatalizador

El óxido de titanio fue descubierto en 1791 por el químico inglés Williams Gregor. Sin embargo, tal nombre le fue conferido cuatro años después por el alemán Martín Heinrich Klaproth, quien le dio el nombre al Ti(Titanio) en honor a los titanes (Wiberg y Wiberg, 2001). El primer reporte del TiO₂ como agente fotocatalizador data de los años 70, cuando Fujishima y Honda reportaron la capacidad de este material para romper a la molécula de agua bajo irradiación UV. (Linsebigger et al., 1995). Posteriormente, el estudio del TiO₂ se diversificó hacia la oxidación de hidrocarburos en agua, la generación de hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula de agua, la inactivación de bacterias en agua y aire, la oxidación de CO y la reducción de óxidos de nitrógeno, diversos procesos de química fina, entre otros procesos (Nakata y Fujishima, 2012).

En 1980 Kawai y Sakata realizaron pruebas de fotocatálisis en las que agregaron compuestos orgánicos a la reacción química con un catalizador de TiO₂-platinizado. Los investigadores descubrieron que los compuestos orgánicos se oxidaban gracias a la reacción química con los huecos generados en la superficie del TiO₂. (Hashimoto et al., 2005).

El interés de trabajar con el TiO₂ incrementó gracias a su utilidad para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos en sistemas de tratamiento de aguas residuales y de agua potable (Ibhadon y Fitzpatrick, 2013). Sin embargo, todas las pruebas fotocatalíticas seguían realizándose con una fuente lumínica con longitud de onda en la región de luz UV, por lo que el costo del proceso era muy alto y el objetivo es que sea aplicable a escala real en un futuro.

Debido a esto se empezaron a realizar propuestas de la modificación superficial del TiO₂, para trabajar con este catalizador en la región de luz visible.

1.5. Modificación en superficie del TiO₂

Para iniciar con el proceso de fotocatálisis heterogénea se precisa la excitación lumínica del fotocatalizador. La energía necesaria para lograr la activación de un material se conoce como energía de banda prohibida o *band gap*. En la Figura 1.3 se muestra como el valor del *band gap* disminuye para un metal y aumenta para un

aislante. Ello quiere decir que los materiales con menor valor de banda prohibida son activados con luz de menor energía que los materiales aislantes.

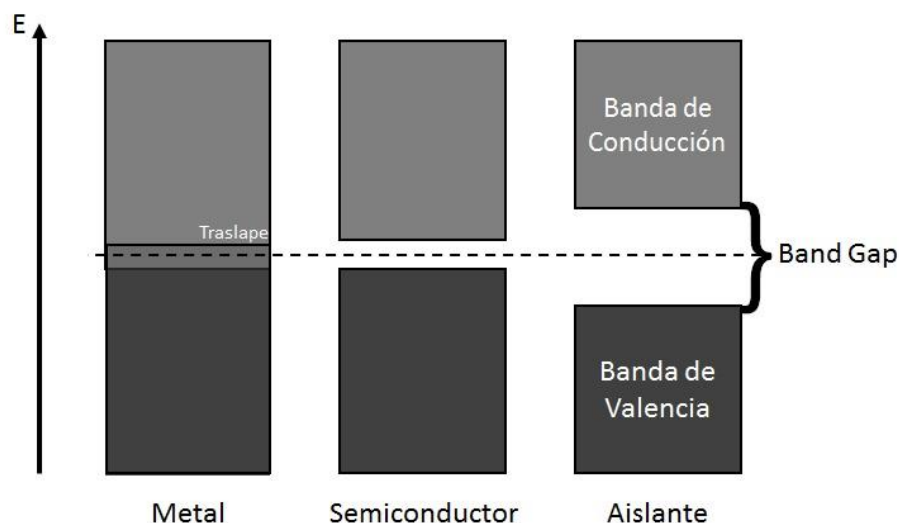


Figura 1.3. Comparación cualitativa del cambio del valor del band gap en cada tipo de material.

En la Tabla 1.3 se muestra el valor de energía de banda prohibida para algunos de los semiconductores más comúnmente empleados en el proceso de fotocatalisis. Para los diferentes materiales semiconductores existen variaciones en el valor de banda prohibida en función de la fase cristalográfica predominante.

Tabla 1.3. Valor de band gap para diversos semiconductores. Valores tomados de Hou y Cronin, 2012.

Compuesto	Band gap (eV)
TiO₂ anatasa	3.2
TiO₂ rutilo	3.0
Fe₂O₃	2.3
WO₃	2.8
PbO	2.8
CdSe	2.25

Por ejemplo, el valor de *band gap* para el compuesto TiO₂ varía de 3.0 a 3.2 eV para las fases cristalográficas rutilo y anatasa respectivamente (Hashimoto et al., 2005). Este rango de valores de energía de banda prohibida indica que la activación

fotocatalítica del material ocurre principalmente en la región UV-A (315 nm a 400 nm) del espectro electromagnético (Figura 1.4) (Oros-Ruiz, et. al, 2013).

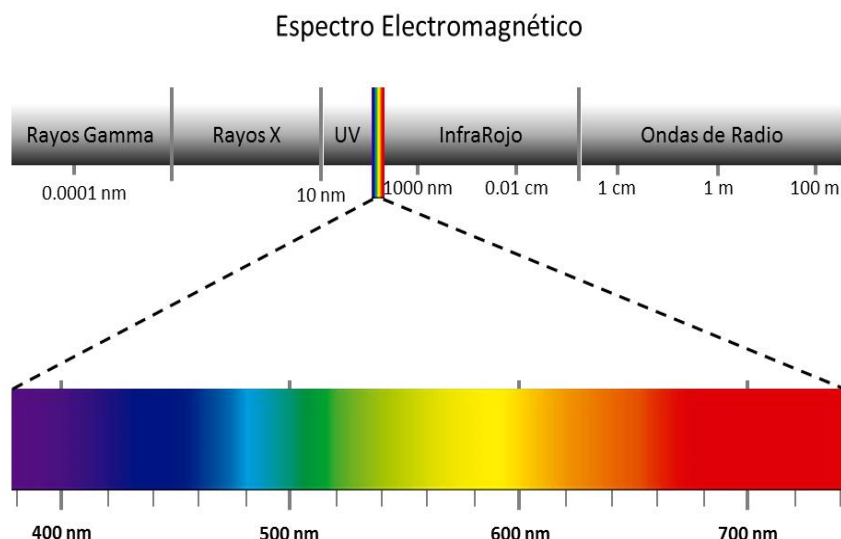


Figura 1.4. Espectro electromagnético.

Aun cuando rutilo muestra una menor energía de activación que anatasa, el proceso de recombinación en el primero es menor que para el segundo, debido a la disposición de los átomos en la red cristalina (Sachs et al., 2016). Es por esta razón que al sintetizar al compuesto TiO_2 para su uso como fotocatalizador se privilegia la formación de la fase anatasa. Aun así, ocurre que la combinación de dos fases en el material trae consigo un incremento en la actividad fotocatalítica.

Ejemplo de ello es el material P25, el cual es una combinación 80%-20% anatasa-rutilo, y presenta una notable actividad fotocatalítica, mayor incluso que la fase anatasa en estado puro. (Hurum et al., 2003).

Debido a que el límite de absorción del material TiO_2 se encuentra en aproximadamente 380 nm, su actividad fotocatalítica ocurre principalmente en el espectro de luz UV-A. (Nakata y Fujishima, 2012). Es por ello que los sistemas de fotocatalisis que emplean a este compuesto como fotocatalizador precisan del uso de una lámpara UV, ya que el uso exclusivo de luz solar resulta en la subutilización del material fotocatalítico (Oros-Ruiz et al., 2013). Aun cuando otros materiales como WO_3 , Bi_2O_3 o BiVO_4 presentan valores de energía de banda prohibida mucho más bajos que el mostrado para cualquiera de las fases cristalinas del TiO_2 , las

tasas de recombinación del par hueco-electrón suelen ser mucho mayores (Durán-Álvarez et al., 2014), por lo que el uso de TiO_2 prevalece sobre el de otros semiconductores. No obstante su alta actividad fotocatalítica y baja tasa de recombinación, el uso de TiO_2 como fotocatalizador entraña la necesidad de implementar lámparas de luz UV, lo cual implica el incremento en el costo del sistema de tratamiento

En la actualidad, se han desarrollado diversos enfoques para disminuir el valor de energía de banda prohibida del TiO_2 y con ello llevar la actividad fotocatalítica del material hacia el espectro de luz visible. Algunas de las modificaciones más usadas son la sensitización con colorantes depositados en la superficie del TiO_2 , así como el dopaje con átomos de metales y no metales. Como se puede observar en la Figura 1.5, en la sensitización del material se posicionan moléculas de un colorante azoderivado para provocar su absorción de luz en la región del visible, logrando la aparición de electrones foto-excitados en el estado de triplete. En este caso, los electrones excitados en la molécula del colorante se transfieren a la banda de conducción del TiO_2 ya que tiene un nivel de energía más negativo que el del TiO_2 . (Ola y Maroto-Valer, 2015). En la Figura 1.5b se muestra el dopaje del soporte con átomos de un no metal. En este caso, el dopaje con nitrógeno ha demostrado disminuir el valor de la banda prohibida del material modificado.

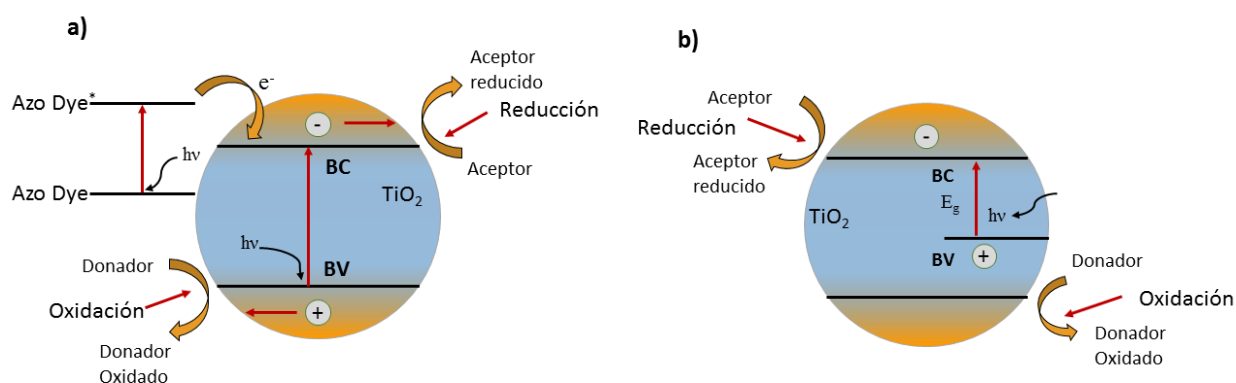


Figura 1.5. Ejemplos de diferentes métodos de modificación en la superficie del TiO_2 .
a) sensitización del TiO_2 con compuestos orgánicos, b) dopaje con no metales.

Por último, la figura 1.6 muestra la modificación superficial del TiO₂ mediante el depósito de nanopartículas metálicas (Ag, Au, Pt), incrementando así la actividad fotocatalítica tanto en el espectro de luz UV como en el visible (Bian et al., 2012). Esto se debe a que el depósito de nanopartículas metálicas modifica el nivel de Fermi del semiconductor como se puede observar en la Figura 1.6.

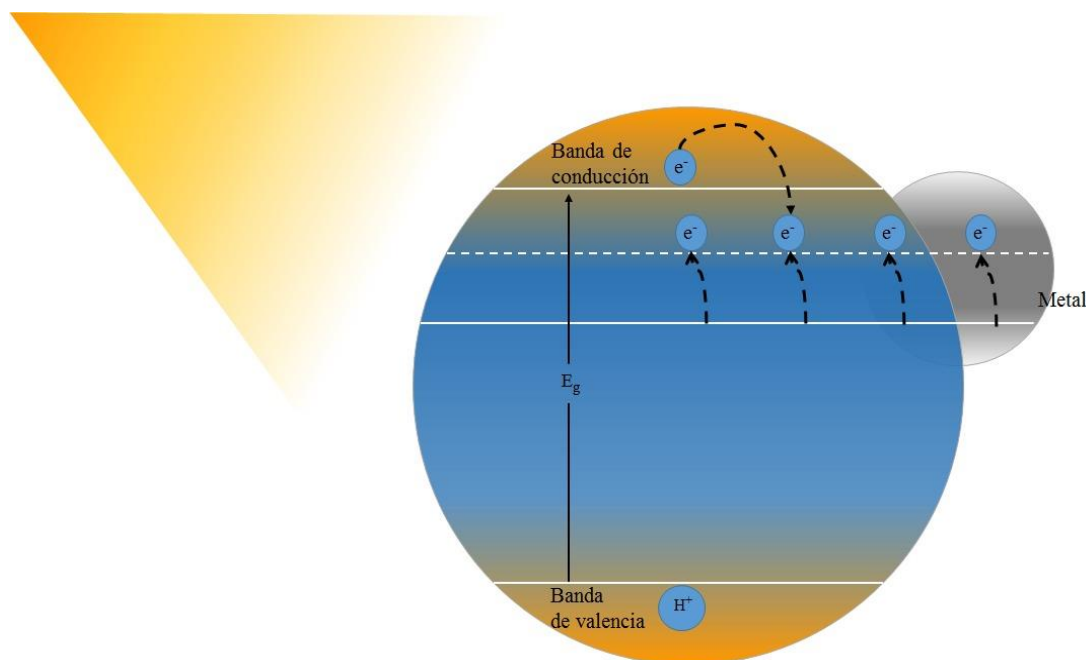


Figura 1.6. Modificación de un semiconductor mediante depósito de una nanopartícula metálica.

Los electrones foto-excitados en la banda de conducción del semiconductor migran hacia las nanopartículas del metal noble, inhibiendo la recombinación del par hueco-electrón. Tal efecto obedece a que los metales nobles cuentan con una mayor electronegatividad y función trabajo que el semiconductor (Durán-Álvarez et al., 2014). Esto resulta en la inmovilización de los electrones foto-formados en la banda de conducción de la nanopartícula metálica debido a la formación de una barrera entre ambos sólidos, conocida como barrera de Schottky (Ola y Maroto-Valer, 2015). De este modo, el hueco foto-formado en la banda de valencia del semiconductor queda libre, permitiendo la oxidación, tanto de las moléculas de agua, como de los de compuestos orgánicos absorbidos en el semiconductor cristalino.

Otro efecto que se produce por el depósito de nanopartículas metálicas en la superficie del semiconductor es el de resonancia superficial del plasmón, el cual se define como la oscilación de electrones en la banda de conducción de la nanopartícula metálica por efecto de la excitación de una onda electromagnética de longitud de onda específica (Hou y Cronin, 2012). En la Tabla 1.4 se muestra la longitud de onda a la cual se expresa la resonancia del plasmón por diferentes metales; todas estas longitudes de onda se encuentran en el espectro de luz visible. Debido a este efecto, se puede decir que los materiales modificados por depósito de nanopartículas metálicas pueden presentar actividad en el espectro de luz visible. No obstante, para que ello ocurra, se precisa de mantener el tamaño de las nanopartículas por debajo de los 50 nm de diámetro, así como de lograr una buena dispersión de las mismas en la superficie del semiconductor (Durán-Álvarez et al., 2015). Aun cuando la resonancia superficial del plasmón ocurra a un valor de longitud de onda específico, como se muestra en la Tabla 1.4, la longitud de onda de la banda plasmónica puede desplazarse hacia el rojo o el azul en el espectro electromagnético en función del tamaño y morfología de las nanopartículas metálicas, así como del semiconductor en donde se depositen (Noguez, 2006).

Tabla 1.4. Longitud de onda a la cual se expresa la resonancia superficial del plasmón en nanopartículas metálicas. Tomada de Durán-Álvarez et al, 2015.

Metal	longitud de onda (nm)	Referencia
Oro	552	Eutis y El-Sayed (2006)
Plata	480	You et al. (2009)
Cobre	578	Gwak et al. (1998)
Platino	420	You et al. (2009)
Níquel	400	Chen et al. (2011)

Al emplear nanopartículas de metales nobles, como Au, Pt, Pd, Ru, se mantiene el estado de valencia cero durante el proceso de fotocatalisis (Wei, 2016). Sin embargo, al emplear otros metales como generadores de nanopartículas metálicas, tales como Ag, Cu y Ni, ocurre la oxidación gradual de las mismas, desde la superficie hacia el centro de las mismas. Este proceso ocurre de manera casi

instantánea para metales oxófilos, como Co, Cu y Ni, y de manera gradual para metales como Ag. En este último caso, la fotoactividad del metal resulta en un equilibrio entre la formación del óxido correspondiente (Ag_2O), un estado intermedio (AgO) y el estado metálico (Ag^0) (Albiter et al., 2015). Aun cuando los óxidos metálicos formados por las nanopartículas metálicas no son capaces de expresar la resonancia plasmónica, puede ocurrir la activación fotocatalítica en el espectro de luz visible (Ibhadon y Fitzpatrick, 2013). Este fenómeno se debe a que los óxidos de metales tales como Ag_2O , NiO , Cu_2O y CuO cuentan con valores bajos de energía de banda prohibida. No obstante, hay que tener en consideración que estos óxidos pueden también presentar alta recombinación del par hueco-electrón. Se sabe que la mayoría de estos óxidos metálicos cuentan con una mayor capacidad de aceptar electrones en comparación con el TiO_2 , debido a que tienen una mayor función trabajo que el TiO_2 . Estas dos propiedades, pueden conferir a los compositos de óxidos metálicos basados en TiO_2 alta actividad y estabilidad fotocatalítica. Es por lo anterior, que desde la década pasada se ha probado el poder fotocatalítico de compositos binarios basados en óxidos metálicos soportados en TiO_2 para la oxidación de moléculas orgánicas (Patsoura et al., 2007) y para la producción de hidrógeno molecular a partir del rompimiento de la molécula del agua (Jungwon y Choi, 2010). Para este trabajo se realizó la modificación en superficie de TiO_2 mediante depósito de nanopartículas de dos óxidos metálicos; de estos se hablará a continuación

CuO

El óxido de cobre (II) es también conocido como óxido cúprico. En la Tabla 1.5 se muestran algunas de sus propiedades.

Tabla 1.5. Propiedades del óxido de cobre (II).

Masa molar	79.545 g/mol
Band gap	1.2 eV
Estructura cristalina	Monoclínico
Color	Polvo pardo a negro
Tipo de semiconductor	p

El CuO tiene diversas aplicaciones entre ellas su uso en sensores, electrodos de ion litio, interruptores ópticos, emisores de emisión de campo y en fotocatalisis. (Hiep et al., 2013). Además, en la industria es utilizado para la oxidación selectiva del *o*-xileno a anhídrido ftálico, para la oxidación de CO y para la completa mineralización de compuestos orgánicos volátiles (Francisco y Mastelaro, 2001).

A pesar de ser un óxido metálico usado más en procesos industriales, en el proceso de fotocatalisis es de los óxidos recomendados con los cuales trabajar debido a ser resistente a la fotocorrosión y ser activo en la región de luz visible. (Hiep et al., 2013). Es por esto que se espera que al depositar a este semiconductor sobre el TiO₂ se efectúe un cambio en la activación de este material y trabaje en la región de la luz visible.

Ag₂O

En la Tabla 1.6 se pueden ver las principales características de este óxido metálico. Ha tenido mucha utilidad en diversas ramas de la industria, como en la de agentes de limpieza, preservativos, colorantes, desinfectantes, electrodos y como catalizadores para activación de alcanos. (Wang et al., 2011).

Tabla 1.6. Propiedades del óxido de plata.

Masa Molar	231.74 g/mol
Band gap	1.9 eV
Estructura Cristalina	Cúbico
Color	Polvo gris a negro
Tipo de semiconductor	p

Previamente, este óxido metálico se empleó sin ninguna modificación como catalizador, para la mineralización del naranja de metilo (Wang et al., 2011). Sin embargo, se han reportado mayores ventajas al usar el Ag₂O como dopante de TiO₂, debido a su bajo valor de banda prohibida en comparación con otros metales, logrando así una disminución en el band gap del material modificado (Kerkez y Boz, 2015).

La ventaja que se ha encontrado al utilizar materiales mixtos conformados por $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ es que se reduce significativamente la rapidez de recombinación del par hueco electrón del soporte TiO_2 (Li et al., 2014). Entre los contaminantes que se han logrado mineralizar a partir de utilizar a este óxido metálico como modificador del TiO_2 han sido el azul de metileno (Kerkez y Boz, 2015), metanol (Lalitha et al., 2010), fenol (Jiang et al., 2014), entre otros. Sin embargo, todos estos sistemas en los que se han probado han utilizado moléculas modelo que sirven como estándares simples, en este caso se busca aplicar a otro tipo de contaminantes del agua.

Para conocer las propiedades de los catalizadores sintetizados se precisa de una caracterización profunda. Las técnicas de caracterización se enfocan en conocer las propiedades del material sintetizado, tales como su morfología y estructura, composición química y propiedades ópticas, las cuales son importantes conocer para determinar su potencial como fotocatalizador y aproximarse a los mecanismos que llevan a que los procesos de fotoactivación y fotocátalisis ocurran. En el anexo 1 podemos encontrar para que se utilizó cada técnica en este trabajo.

1.6. Contaminación del agua

La contaminación del agua es un tema de alta importancia como problemática social y económica. La cantidad de agua contaminada es muy elevada y requiere diversos tratamientos para ser reutilizada. Es por este motivo que se ha generado una gran preocupación, ya que el agua disponible para el desarrollo de actividades económicas como la agricultura, la ganadería y la industria alimentaria está disminuyendo (Gelover, 2015). Aunado a esto, se cuenta con menos agua potable para el consumo humano y debido a la forma en que el agua residual es transportada de las ciudades a lugares encargados del tratamiento de aguas, se puede llegar a generar contaminación en el ambiente al hacer un manejo inadecuado de este residuo (Golet et al., 2003).

Los contaminantes encontrados en el agua pueden ser de carácter orgánico, inorgánico, microbiológico, provenientes de un origen natural o antropogénico (Durán-Álvarez et al., 2015). Sin embargo, actualmente ha surgido un nuevo grupo de contaminantes que no son capaces de ser eliminados del agua residual debido

a las tecnologías insuficientes para realizarlo, estos son llamados contaminantes emergentes.

1.6.1. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son un grupo creciente de sustancias químicas que están contenidos en los productos de uso cotidiano, por ejemplo en los fármacos, los productos de aseo personal, los plásticos, los detergentes y las telas (Daughton, 2004). Este tipo de contaminantes se caracteriza por no estar regulados por las normas de calidad del agua residual, natural o de consumo y por encontrarse en concentraciones de trazas (ng/L a mg/L). Debido a que no se cuenta con estudios sistemáticos que muestren su concentración en el ambiente y al hecho de tener un conocimiento limitado acerca de los efectos toxicológicos que en los organismos expuestos y en el ecosistema en general, su legislación ha sido mínima (Sugihara, Moeller, Paul, Strathmann, 2012). Sin embargo, con base en el principio precautorio, el cual indica que es mejor remover del agua a las sustancias de las que se sospecha son contaminantes antes de que implique un riesgo real para el ambiente. Seleccionar el tratamiento de agua a utilizar para la remoción de contaminantes emergentes depende en gran parte del propósito a la que se destinará el agua después de ser tratada. Es por ello necesario conocer cuáles contaminantes se pueden remover empleando a los tratamientos convencionales de agua residual, mismos que son lo más utilizados, y buscar una alternativa o incluir un nuevo proceso que logre contemplar la remoción de los contaminantes emergentes.

1.6.2. Tratamiento de agua residual

Los tratamientos de agua han sido desarrollados como una herramienta para mitigar la contaminación del agua y permitir el reuso de la misma en el sector económico y público. Los tratamientos convencionales de agua residuales buscan reducir la carga de materia orgánica y de sólidos en suspensión mediante una combinación de procesos y operaciones físicas, químicas y biológicas (Hendricks, 2011).

Normalmente, el proceso de tratamiento de agua residual se divide en las siguientes etapas:

- Tratamiento preliminar. Consiste en eliminar a los sólidos de gran tamaño, facilitando los tratamientos posteriores. En esta etapa podemos encontrar el tamizado grueso, la eliminación de granos, la trituración de objetos grandes entre otros.
- Tratamiento primario. En esta etapa se eliminan sólidos orgánicos e inorgánicos sedimentables y materiales que flotan (escoria) por rozamiento.
- Tratamiento secundario. Este tratamiento busca degradar el contenido biológico proveniente de materia orgánica disuelta y coloidal. En la mayoría de los casos se utiliza un proceso biológico aerobio, los más usados son lodos activados, biofiltros y películas biológicas rotativas.
- Tratamiento terciario. Este tratamiento es aplicado como pulimiento, con el fin de eliminar aquellos contaminantes que el tratamiento secundario no fue capaz. Algunos de estos contaminantes son nitrógeno y fósforo contenidos en pesticidas, sólidos disueltos, metales como cromo, cadmio, cobalto, mercurio, zinc y cobre productos de los procesos industriales; además de los mencionados contaminantes emergentes provenientes de las actividades comunes.

En muchos países industrializados, el tratamiento primario es el nivel mínimo requerido para que las aguas residuales se utilicen en campos de riego. Sin embargo, este tipo de proceso no produce agua tratada con la calidad necesaria para plantíos de consumo humano, generando un posible riesgo para la población en caso de ser usada en la agricultura. Un ejemplo de esto sucede en el Valle de Mezquital, en México, en donde se usa el agua residual para riego sin el tratamiento adecuado (Siemens et al., 2008).

En ocasiones, algunos contaminantes emergentes persisten al tratamiento terciario, ya que son poco biodegradables, afines a los lodos residuales o resistentes a los procesos de desinfección (Durán-Álvarez et al., 2014). Esto ha llevado a

plantear procesos complementarios a los tratamientos convencionales, entre ellos, a los llamados procesos de oxidación avanzada (POA). Como se mencionó anteriormente, la fotocátalisis heterogénea es considerado uno de estos procesos, en el que se puede lograr una mineralización completa de los contaminantes a tratar (Malato et al., 2009). Estos métodos están basados en la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), los cuales son altamente reactivos y de baja selectividad.

Sin embargo, la incorporación de estos sistemas a los tratamientos de agua sigue teniendo dificultades, ya que muchos de estos procesos pueden ser costosos. En México, se cuentan con tratamientos convencionales de agua residual, en buena medida debido a la falta de recursos económicos para implementar nuevas tecnologías. En específico la fotocátalisis heterogénea se ha trabajado con luz UV, por lo que ahora se busca incorporar este tratamiento a los convencionales, Utilizando plantas solares de tratamiento de agua, buscando su utilización en zonas con alta radiación solar, como ocurre en muchas zonas de México.

1.6.3. Tratamiento de agua residual en México

Para lograr que todos los cuerpos de agua superficiales y subterráneos del país recuperen su salud y con ello satisfacer las necesidades de la población se debe de reconocer el suministro de agua de buena calidad como un asunto estratégico y de seguridad nacional. En 2014, el registro de plantas de tratamiento de agua residual en operación aumentó a 2,337 instalaciones, con una capacidad instalada de 151,883.43 L/s y un caudal tratado de 111,253.51 L/s, equivalente a un 52.7% de las aguas residuales generadas (CONAGUA, 2015).

En la Figura 1.7 se muestra que los tratamientos de agua residual más usados en México son las lagunas de estabilización, los procesos de lodos activados, las fosas sépticas, los tratamientos anaerobios y los reactores enzimáticos. Ninguno de estos tratamientos contempla la remoción de los contaminantes emergentes, en buena medida debido a la falta de información el marco normativo mexicano. Por ello es importante desarrollar la tecnología suficiente para remover contaminantes emergentes de agua residual dependiendo del uso que se le dará post tratamiento.

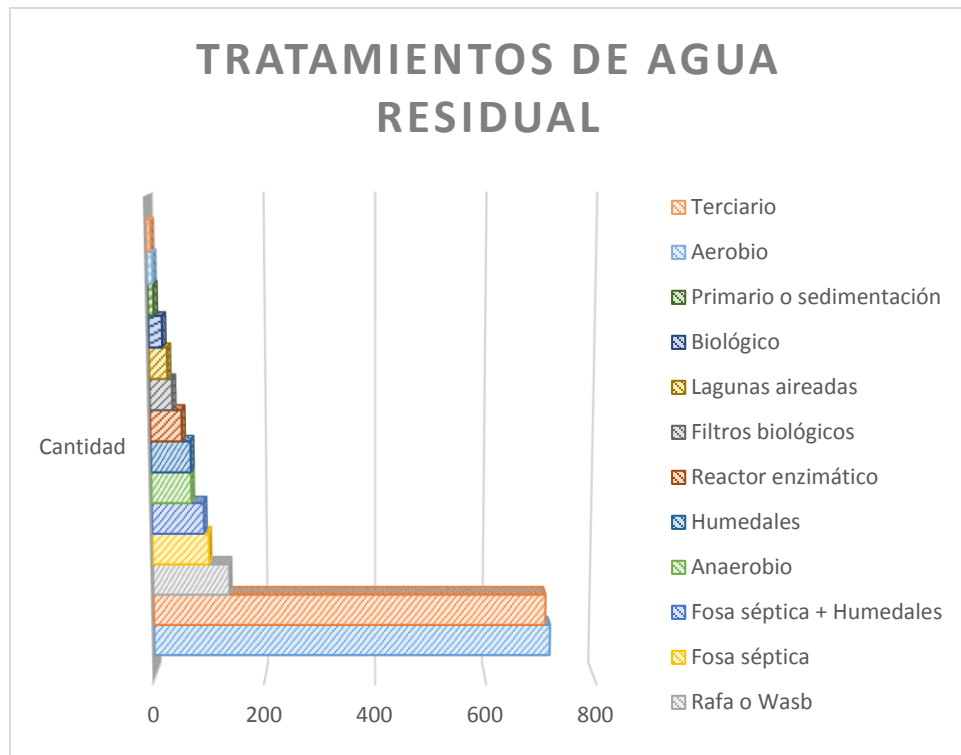


Figura 1.7. Estadísticas de sistemas de tratamiento de agua residual empleados en México. Datos tomados de CONAGUA-Inventario Nacional de Plantas 2014.

En este proyecto se buscó trabajar con un contaminante orgánico emergente que demuestre comportamiento recalcitrante a los tratamientos convencionales de agua. En este caso, los medios de contraste de rayos X han presentado degradación limitada a procesos de tratamientos de agua y biotransformación limitada en los procesos biológicos (Kormos et al., 2011). Anteriormente, se ha reportado una tasa de uso global de estos agentes en el orden de los 3.5×10^6 kg/año (Doll, T., Frimmel, F., 2004). Debido a este elevado consumo y a la baja degradabilidad de estos compuestos, se ha detectado su presencia en las descargas de aguas residuales de hospitales y municipales, en los efluentes de tratamiento de aguas residuales, en agua superficial, agua subterránea e incluso en agua potable.

1.7. Medios de contraste de rayos X

Los medios de contraste de rayos X son utilizados en diferentes técnicas de imagen, como radiografías y tomografías. Estos compuestos posibilitan la obtención de imágenes debido a que generan una diferencia de atenuación de los rayos X con respecto a los tejidos biológicos adyacentes (Gaudix et al., 2006).

Los medios de contraste de rayos X se clasifican en dos grupos. Por un lado, están los medios de contraste negativos, siendo aquellos que tienen una densidad menor a los tejidos corporales y que proporcionan placas de tonalidad oscura. Por el otro lado, están los medios de contraste positivos, los cuales tienen una mayor densidad que los tejidos, propiciando imágenes en tonos blancos. En el caso de los primeros, normalmente se utilizan gases como helio y nitrógeno; sin embargo, son de difícil manejo y dosificación. Para los segundos, se pueden usar contrastes no yodados, como el sulfato de bario, o moléculas yodadas (Fernández y Graña, 2009).

Dentro del grupo de los medios de contraste yodados se encuentran del tipo iónico, que teniendo carga eléctrica se disocian en solución, formando metabolitos. Existen también los contrastes yodados no iónicos, los cuales se usan preferentemente, ya que no forman metabolitos en el cuerpo (Gaudix et al., 2006). Debido a esto, el 95% del medio de contraste es eliminado por la orina en las primeras 24 horas tras su suministro. Es por esto que estos compuestos se pueden encontrar en las aguas residuales en su forma original, sin la presencia de metabolitos o conjugados.

1.7.1. Iopromida

La Iopromida (Figura 1.8) es un compuesto no iónico utilizado como medio de contraste de rayos X.

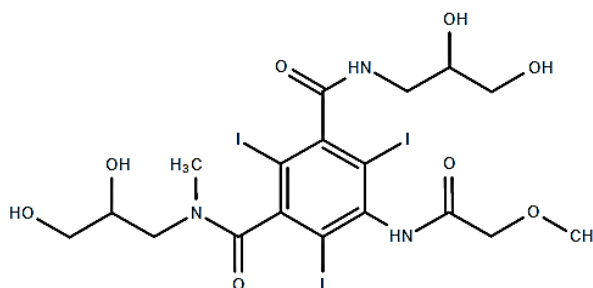


Figura 1.8. Fórmula estructural de Iopromida.

Está reportado como uno de los medios de contraste de rayos X más administrados en hospitales (Kormos et al., 2011). El uso comercial más común es en presentación de solución inyectable, uno de los medios de contraste de rayos X de este tipo más usado es el Ultravist 300 mg/mL. Las características físicas de este compuesto se muestran en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Características físicas y químicas de iopromida marca Ultravist.

Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₄ I ₃ N ₃ O ₈
Peso molecular	791.11 g/mol
Osmolalidad (osm/kg H ₂ O) a 37°C	0.62
Viscosidad (mPa.s)	
a 20°C	8.7
a 37°C	4.7
Densidad (g/mL)	
a 20°C	1.328
a 37°C	1.322
pH	6.5-8

Algunos procesos de oxidación avanzada, como la ozonización y algunos procesos biológicos han sido capaces de transformar los medios de contraste de rayos X no iónicos. Sin embargo, no han sido capaces de mineralizar estos productos, y en la mayoría de los casos resulta en la formación de subproductos (Drewes et al., 2001). Es por esto que se decidió trabajar con la fotocatalisis heterogénea para la mineralización de este compuesto, al haberse demostrado anteriormente que tienen gran potencial para mineralizar en comparación con otros procesos de oxidación avanzada.

HIPÓTESIS

Dado su menor valor de banda prohibida, el depósito de nanopartículas de óxido de plata o de cobre sobre dióxido de titanio ($\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, CuO/TiO_2 , respectivamente) tendrá como resultado un composito con elevada actividad fotocatalítica al ser irradiado tanto con luz UV como con luz visible, comparado con sus componentes individuales.

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el efecto que tiene el depósito de nanopartículas de óxido de plata y óxido de cobre sobre TiO_2 en la actividad fotocatalítica del semiconductor para la mineralización del contaminante orgánico Iopromida.

Objetivos específicos

1. Obtener materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 modificado en superficie mediante el depósito de diferentes cargas de Ag_2O y CuO .
2. Determinar el efecto que tiene esta modificación en las propiedades físicas, químicas y ópticas del TiO_2 a través de las pruebas de caracterización apropiadas.
3. Establecer el efecto que sobre la actividad fotocatalítica tiene la formación de los compositos binarios en comparación a los componentes individuales, ello mediante pruebas de mineralización empleando una molécula modelo.

ALCANCES

- ✓ La modificación de TiO_2 se realizó empleando solo dos óxidos metálicos: Ag_2O y CuO .
- ✓ Las pruebas de actividad fotocatalítica se realizaron empleando agua destilada y fuentes artificiales de luz ($\lambda = 254 \text{ nm}$ y $330 < \lambda < 800 \text{ nm}$).
- ✓ Como prueba de actividad fotocatalítica se siguió la mineralización de la molécula modelo Iopromida, sin evaluar su degradación o la formación de subproductos.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se detallan los pasos metodológicos seguidos para la realización del experimento y el cumplimiento de los objetivos arriba planteados. Inicialmente, se describen los métodos de síntesis empleados para la obtención de los compositos binarios basados en TiO_2 . En la siguiente sección, se enlistan los procedimientos de caracterización de los materiales modificados, incluyendo la identificación de la actividad fotocatalítica para las variantes de los materiales probados. Para este último punto, se realiza una descripción precisa de las pruebas fotocatalíticas. Finalmente, se muestran los métodos analíticos usados para evaluar la mineralización de la molécula de prueba en los ensayos de fotocátalisis.

2.1. Síntesis de los materiales fotocatalíticos

2.1.1. Depósito de plata y cobre sobre TiO_2

Los compositos empleados en este trabajo se basaron en nanopartículas de Ag_2O y CuO soportadas sobre TiO_2 . El soporte empleado fue dióxido de titanio comercial Degussa P25, ($51 \text{ m}^2/\text{g}$, mesoporoso, 80% anatasa y 20% rutilo, pureza >99.5%), mientras que las nanopartículas soportados fueron sintetizadas por el método de depósito precipitación desarrollado por Zanella et al. 2002. Como parte del experimento, se varió la carga de nanopartículas de óxido metálico soportadas sobre el TiO_2 , tanto para óxido de plata como para óxido de cobre; ello con el fin de encontrar la carga óptima de estas nanopartículas en términos de actividad fotocatalítica. Los precursores para la síntesis de las nanopartículas de Ag_2O y CuO fueron AgNO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente; mientras que NaOH y urea fueron empleados como agentes precipitantes. Las cargas de los óxidos metálicos soportadas sobre TiO_2 fueron 0.25%, 0.5%, 1.5%, 2% y 3% en peso para cada óxido metálico. Los cálculos para la determinar la cantidad de precursor en la síntesis de cada material se presentan en el Anexo 1. El procedimiento para el depósito y formación de los óxidos metálicos sobre TiO_2 se detalla a continuación.

La cantidad apropiada de los precursores de nanopartículas se disolvió en un volumen de agua tridestilada. Entonces, la solución se colocó en un reactor de vidrio de doble cara con control de temperatura, empleando agitación magnética vigorosa.

Posteriormente se adicionaron 3 g del soporte TiO₂ Degussa P25, continuando con la agitación por unos minutos. El agente basificante urea fue adicionado en la cantidad necesaria (Anexo 1) para producir la precipitación controlada del cobre sobre el soporte, En el caso de la plata, la precipitación controlada de las nanopartículas del óxido metálico se realizó mediante la adición gota a gota de una solución 0.05 M de NaOH. Finalmente, se fijó la temperatura de la reacción en 80°C y la suspensión fue vigorosamente agitada durante 16 horas para el depósito de cobre, y 4 horas cuando se depositó óxido de plata.

Para ambos casos, al finalizar el depósito, el material se recuperó mediante centrifugación a 10,500 rpm durante 5 min (usando un equipo de la marca eppendorf, modelo 5804). Posteriormente, el sólido fue lavado 4 veces con agua tridestilada (100 mL por cada gramo de soporte de TiO₂ lavado), para eliminar cualquier exceso de iones en el material. Una vez terminados los lavados, los materiales se secaron a 80°C durante 2 horas y media en un horno de vacío (0.08 MPa) VDO-6050.

2.2. Calcinación de los catalizadores modificados con óxidos de cobre y plata.

Las nanopartículas de óxido de cobre en la superficie del TiO₂ fueron formadas mediante una calcinación que consistió en una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta llegar a los 350°C, permaneciendo constante a esta temperatura por un periodo de 3 horas. El tratamiento se realizó en un reactor tubular, por donde se hizo circular un flujo de aire para garantizar la oxidación del metal; un flujo del gas de 0.5 mL/mg fue empleado. En el caso de la formación de nanopartículas de óxido de plata, se emplearon las mismas condiciones para la calcinación. No obstante, debido a la notable reducción de la plata a temperaturas superiores a los 300°C, se procedió a probar la eficiencia en la formación de las nanopartículas del óxido metálico empleando temperaturas menores, a saber 200 y 150°C. Una vez realizado la calcinación, todos los materiales fotocatalíticos se guardaron en condiciones de vacío y sin luz para evitar cualquier modificación en éstos, por ejemplo, la aglomeración de las nanopartículas.

2.3. Caracterización física

2.3.1. Difracción de rayos X

Para determinar la estructura y fase cristalina tanto del soporte como de las nanopartículas de óxidos metálicos soportadas en el TiO₂ se empleó el análisis por difracción de rayos X en polvos. Los ensayos de caracterización se desarrollaron en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, usando un equipo BRUCKER AXS, modelo D8 Advance. La irradiación de 1.54 Å de longitud de onda se suministró con una lámpara Cu-K_α. El análisis se realizó en la ventana de 10 a 90 grados, con un paso de 0.02.

2.3.2. Microscopía electrónica de transmisión

La determinación del tamaño de partículas del óxido metálico depositado sobre la superficie del TiO₂-P25 se llevó a cabo en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEM-2010FEG, en el laboratorio central de microscopía del Instituto de Física de la UNAM. El método utilizado para visualizar a las partículas fue el de contraste Z, mientras que el conteo y medición de tamaño de partícula se realizó utilizando el software Gatan. Para la obtención de la distribución del tamaño de las nanopartículas se aplicaron técnicas de estadística descriptiva, midiendo un mínimo 300 partículas. Debido a la baja carga de las nanopartículas de óxidos metálicos, solo se evaluaron los materiales con una carga de 3% y 2% en peso para cada material modificado.

2.3.3. Determinación del área superficial

La determinación del área superficial específica se realizó con el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), en un equipo Autosorb-1 Quantachrome Instruments que pertenece al CCADET. Para realizar esta caracterización se tomaron 250 mg de muestra, los cuales fueron desgasificados. El análisis de adsorción-desorción de N₂ se llevó a cabo en condiciones de vacío y a una temperatura de -196°C.

2.3.4. Espectroscopia Raman

La obtención del espectro Raman de cada material sintetizado se realizó con el fin de confirmar los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Esta prueba se realizó en el LUNA-CCADET, en el que se empleó un equipo Raman WITec

equipado con un microscopio de fuerza atómica (Figura 2.1). Para realizar el ensayo se utilizó un láser de 532 nm y las pruebas se realizaron a una potencia inicial de 22.4 μ W, 5 acumulaciones y 5 intervalos de tiempo.



Figura 2.1. Microscopio de fuerza atómica acoplado al equipo Raman-LUNA.

2.4. Caracterización química

2.4.1. Determinación de la composición química por ICP-OES

Para determinar la carga real de los metales soportados sobre las partículas de TiO_2 , y con ello la eficiencia del método de depósito empleado, se realizó el análisis elemental de cada uno de los materiales modificados en superficie por la técnica ICP-OES. Para este estudio, 50 mg de cada muestra se sometieron a un proceso de digestión, mediante su mezcla con 5 mL de HNO_3 concentrado en un tubo de teflón de 50 mL de capacidad. El ciclo de digestión asistida se realizó en un equipo de microondas EPA 3051A, en el cual se programó una rampa de la temperatura ambiente hasta $175^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ en 5.5 minutos, manteniendo esta temperatura durante 4.5 minutos, y posteriormente se dejó enfriar por 30 min. La digestión se realizó en tubos cerrados, aplicando una presión máxima de 20 bar. La muestra digerida se filtró y se llevó a un volumen final de 50 mL (concentración de 5% de ácido v/v). Posteriormente, la composición elemental de las muestras se analizó en un equipo Optima 8300, con una curva de calibración de los analitos en HNO_3 al 5%.

2.4.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

El análisis de la especiación de los óxidos metálicos se realizó mediante el ensayo de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés), empleando para ello un equipo *In-situ* Research RIG-150 Cat Characterization System. Para este ensayo, 50 mg de muestra fueron pesados y colocados en un reactor tubular de vidrio con un soporte cerámico poroso en la parte central del tubo. El reactor se colocó en una línea de alimentación de gas, por donde se hicieron fluir dos gases, por un lado, argón como el gas acarreador, y una mezcla de hidrógeno (10%) diluido en argón, como gas reductor. La temperatura del sistema fue incrementada gradualmente con ayuda de una chaqueta térmica con la que se envolvió al reactor. El programa de temperatura fue como se indica a continuación: 23°C hasta 25°C con una rampa de 1°C/min; posteriormente, de 25°C hasta 50°C, con una rampa de 5°C/min; y, finalmente de 50°C hasta 600°C a una velocidad de 10°C/min. La concentración de gas hidrógeno en la corriente gaseosa a la salida del reactor fue medida empleando un detector de conductividad térmica. Los cambios en la concentración del gas reductor fueron interpretados como reducción de las especies químicas contenidas en el material. La temperatura de reducción fue empleada para identificar a las especies químicas en el material tratado.

2.4.3. Determinación de especies químicas por XPS

Este estudio se realizó empleando un equipo de última generación de la marca SPECS (Figura 2.2), en el laboratorio de XPS de Alta resolución del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM.

Para el análisis, las muestras se colocaron sobre un porta muestras que consiste en una placa de cobre sobre la que se colocan 4 pedazos de cinta de carbono y encima de ésta las muestras. Posteriormente, se introdujo el porta muestras en un sistema de vacío por aproximadamente 12 horas hasta que la presión se fue suficientemente estable para realizar la prueba. El análisis químico elemental se realizó en una cámara en la que se bombardearon electrones con un rayo que proviene de un cátodo de aluminio. Las muestras fueron bombardeadas por un haz

de electrones de 15 kV durante 90 minutos. Los espectros de baja y alta resolución fueron obtenidos y analizados en el programa Origin 11.0.



Figura 2.2. Equipo de fotoespectroscopia de rayos X de la marca SPECS, CNYN-UNAM.

2.5. Caracterización óptica

2.5.1. Fotoespectroscopia UV visible

Con el fin de conocer la absorción de luz de los materiales fotocatalíticos, y con ello el valor de la energía de banda prohibida, se procedió a realizar ensayos de espectroscopia de reflectancia difusa. Para esta prueba se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 de la marca Agilent Technologies. Las mediciones se realizaron en un intervalo espectral de 200-800 nm, utilizando el accesorio Praying Mantis para medir la reflectancia difusa en polvos. El resultado obtenido es un espectro que en el eje Y presenta $F(R)$ y en el eje X la longitud de onda. A partir de los espectros de absorción obtenidos se calculó el valor de la energía de banda prohibida empleando la ecuación de Kubelka-Munk.



Figura 2.3. Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000.

2.5.2. Espectroscopia de catodoluminiscencia

Para determinar el grado de recombinación del par hueco-electrón, y la disminución de la misma por la modificación en superficie del TiO_2 , se procedió a realizar un estudio de catodoluminiscencia. Las mediciones se realizaron en un equipo JEOL JIB 4500 en el laboratorio de Nanocaracterización en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (Figura 2.4).



Figura 2.4. Equipo de catodoluminiscencia JEOL JIB 4500.

Los catalizadores analizados fueron puestos sobre un porta muestras usando una cinta adhesiva de carbono y colocados en una cámara de vacío para realizar la prueba. La longitud de onda de excitación empleada para los diferentes materiales fue menor a los 450 nm, mientras que la longitud de onda de emisión fue detectada en el espectro de luz visible.

2.6. Pruebas de actividad fotocatalítica

La actividad catalítica de los materiales sintetizados fue probada mediante la mineralización del medio de contraste de rayos X Iopromida, empleando tanto luz UV como visible. Un esquema del sistema de reacción utilizado se muestra en la Figura 2.5. Este sistema consiste de una cámara de reacción de vidrio con doble pared y 250 mL de capacidad y un recirculador de agua para mantener una temperatura constante en 25°C. Las fuentes lumínicas empleadas fueron una lámpara UV Pen-Ray de 15 W, con una longitud de onda primaria de 254 nm, mientras que para las pruebas con luz visible se usó una lámpara PHILLIPS de 25 W con un rango de longitud de onda de 330 a 800 nm. En las pruebas fotocatalíticas empleando luz UV, la fuente lumínica se colocó dentro de la cámara de reacción, mientras que, en los ensayos con luz visible, la lámpara se mantuvo suspendida sobre el reactor, para lo cual se empleó un soporte universal.

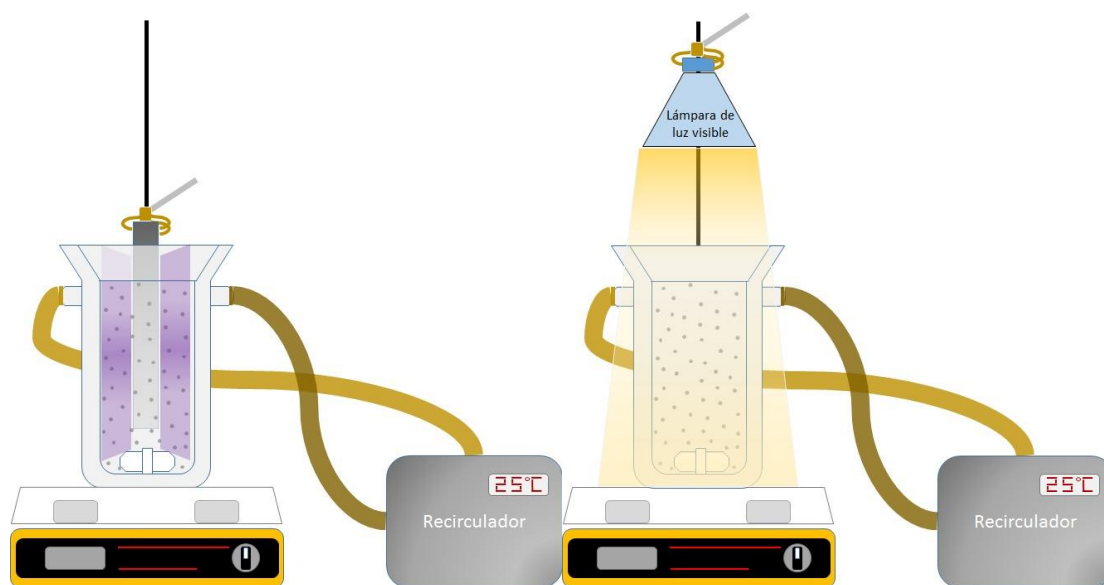


Figura 2.5. Esquema de los sistemas de reacción fotocatalítica empleando luz UV (izquierda) y luz visible (derecha).

El sistema de reacción contó también con una línea para suministrar una corriente de aire, con un flujo constante de 100 mL/min, con el fin de garantizar la saturación de oxígeno en el sistema.

En cada uno de los ensayos se emplearon 250 mL de una solución de 30 ppm de Iopromida en agua tridestilada. La solución se colocó dentro de la cámara de reacción y se agitó vigorosamente con ayuda de un agitador magnético; entonces, se adicionaron 125 mg del catalizador, para alcanzar una concentración de 0.5 g/L del material sólido. La suspensión formada se dejó en agitación constante en ausencia de luz durante 30 min para lograr el equilibrio de adsorción entre el contaminante disuelto en el agua y el catalizador sólido. Terminando los 30 min, se inició la irradiación por un periodo de 5 horas, durante el cual se tomaron muestras de 8 mL tras 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos de irradiación, así como al inicio del ensayo. Este procedimiento se realizó para todos los catalizadores sintetizados empleando ambas fuentes lumínicas.

Con el fin de evaluar la estabilidad de los catalizadores sólidos se realizaron pruebas de reusabilidad del material. En estos ensayos se llevaron a cabo tres ciclos consecutivos de reacciones, recuperando el material sólido al final de cada una de ellas. Para la recuperación del material sólido se procedió a centrifugar a 10,500 rpm durante 5 minutos la suspensión remanente al final de cada ensayo; posteriormente, los sólidos recuperados se secaron a 80°C en condiciones de vacío. Para los tres ciclos consecutivos de reacción se tomaron muestras de 8 mL, las cuales fueron empleadas para evaluar la mineralización del compuesto Iopromida. Para estas pruebas solamente se emplearon los materiales que mostraron la mejor actividad fotocatalítica bajo irradiación visible.

Como último ensayo, se evaluó el efecto que tiene la matriz acuosa sobre la actividad fotocatalítica de los materiales. Para ello, se realizó una prueba de actividad fotocatalítica bajo las mismas condiciones mencionadas previamente y usando agua de la llave como matriz líquida. En este ensayo se empleó el material que mostró la mejor actividad fotocatalítica en los ensayos con luz visible.

2.7. Determinación de la mineralización fotocatalítica de Iopromida

Para determinar la eficiencia fotocatalítica de los materiales sintetizados se siguió la mineralización de la molécula de prueba Iopromida, es decir la degradación completa del compuesto a sus constituyentes minerales, tales como CO_2 y H_2O . La tasa de mineralización se evaluó mediante el análisis de la concentración de carbono orgánico total en las muestras de agua tomadas a lo largo de la reacción. La preparación de las muestras consistió en su filtración empleando una membrana de nylon con 13 mm de diámetro y tamaño de poro de 0.45 micras. Para la determinación de la mineralización se empleó un equipo analizador de carbono orgánico e inorgánico TOC-L de la marca Shimadzu (Figura 2.6).



Figura 2.6. Analizador de carbono orgánico total TOC-L Shimadzu-LUNA.

Para realizar la medición del carbono orgánico total, se vertieron 7 mL de la muestra en viales de vidrio, los cuales se colocan en el automuestreador del equipo. La muestra es transportada mediante una aguja muestreadora del equipo a la cámara de combustión. Posterior a esto, se realiza la combustión completa de la muestra, a 700°C empleando un catalizador de platino y en un ambiente rico en oxígeno. El CO_2 producido a través de esta combustión se enfría, y pasa por un deshumidificador, para finalmente ser analizado en un detector de infrarrojo. La cuantificación del carbono inorgánico se realiza mediante la transformación en CO_2 de los iones carbonato y bicarbonato contenidos en la muestra a través de la

acidificación por la adición de HCl 1N. Finalmente el carbono orgánico total se calcula mediante la Ecuación 2.1.

$$COT = CT - CI \quad (2.1)$$

Donde:

COT es el carbono orgánico total en mg/L.

CT es el carbono total en mg/L.

CI es el carbono inorgánico en mg/L.

Con esta información se puede calcular la mineralización fotocatalítica de Iopromida, debido a que el carbono orgánico en las muestras de agua pura es suministrado solamente por la molécula, y los cambios en su concentración obedecen solamente a la completa oxidación del contaminante por la acción fotocatalítica.

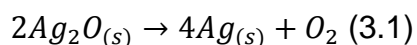
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados mostrados a continuación muestran, en primer lugar, la caracterización de los materiales obtenidos en la etapa de síntesis. En este apartado se destacan las modificaciones observadas en el TiO₂ debidas al depósito de nanopartículas de óxidos de plata o cobre bajo diversas condiciones de preparación. La caracterización de la actividad fotocatalítica de los materiales se presenta en una sección subsecuente, por ser este el tema principal de la tesis. Adicionalmente, se presentan los ensayos de biodegradabilidad de los subproductos generados en las pruebas de fotocatalisis.

Caracterización de los materiales fotocatalíticos

En el caso de los materiales modificados en superficie con nanopartículas de óxido de cobre (CuO/TiO₂), la calcinación realizada se fijó en 350°C con atmósfera de aire y una rampa de calentamiento de 2°C/min, obteniendo un polvo de color gris; característica esperada en materiales que contienen óxido de cobre depositado (Vigil et al., 2008). Como se mencionó previamente en la sección de metodología, cinco cargas de nanopartículas de CuO fueron probadas sobre TiO₂, a saber 3%, 2%, 1.5%, 0.5% y 0.25%.

Para la síntesis de los materiales modificados en superficie con óxido de plata (Ag₂O/TiO₂), inicialmente se empleó la misma temperatura de calcinación usada para los materiales de CuO/TiO₂; sin embargo, los materiales obtenidos presentaron un color blanco. Esto fue inesperado, ya que se prospectaba obtener materiales de tonos grises, tonos que son típicos del TiO₂ modificado en superficie con óxido de plata (Zhou et al., 2010). La falta de cambio en la coloración del TiO₂ tras el depósito de nanopartículas de Ag₂O se explica por la descomposición del óxido metálico a temperaturas por encima de los 300°C, tal y como se muestra en la ecuación 3.1 (Weaver y Hoflund, 1994).



Al realizar las pruebas de reflectancia difusa, los espectros de los materiales modificados (Anexo 4), no mostraron una modificación significativa con respecto a

la del soporte, confirmando así que no se encontró la presencia de las partículas de óxido de plata. Debido a que el objetivo del trabajo estriba en evaluar el efecto del depósito de óxidos metálicos sobre TiO_2 , se decidió realizar la calcinación del material modificado con plata a temperaturas menores a los 350°C . Inicialmente se propuso una temperatura de calcinación a 250°C ; sin embargo, en 3 de los 5 materiales persistía la coloración blanca, sugiriendo la prevalencia de plata en estado metálico. Es por ello que se propusieron 2 tratamientos más, a temperaturas de 200°C y 150°C . Estos tratamientos térmicos produjeron materiales con tonalidades grisáceas, indicando una mayor proporción de óxido de plata en la superficie del soporte.

Las caracterizaciones de los materiales se llevaron a cabo empleando las metodologías mencionadas previamente, y con el fin de explicar el impacto que tienen las modificaciones en superficie realizadas al TiO_2 en términos de su composición química, estructura física y propiedades ópticas.

Los materiales empleados en este trabajo son los mostrados en la tabla que se presenta a continuación:

Tabla 3.1. Nombre de los catalizadores sintetizados.

Nombre	Material Sintetizado Calcinación 350°C	Nombre	Material Sintetizado Calcinación 200°C	Nombre	Material Sintetizado Calcinación 150°C
0.25CT	0.25% CuO/ TiO_2	0.25AT200	0.25% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0.25AT150	0.25% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$
0.5CT	0.5% CuO/ TiO_2	0.5AT200	0.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	0.5AT150	0.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$
1.5CT	1.5% CuO/ TiO_2	1.5AT200	1.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	1.5AT150	1.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$
2CT	2% CuO/ TiO_2	2AT200	2% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	2AT150	2% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$
3CT	3% CuO/ TiO_2	3AT200	3% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	3AT150	3% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

3.1. Caracterización física

3.1.1. Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X mostró una mezcla de fases cristalográficas anatasa y rutilo en el soporte TiO_2 . Este resultado era esperado, ya que el material Degussa P25 se caracteriza por presentar una mezcla 80:20 de anatasa:rutilo, lo cual le confiere una notable actividad fotocatalítica debido a la disminución de la recombinación del par hueco-electrón en la heteroestructura formada por la combinación de fases (Ohno et al., 2001).

Con respecto a los óxidos metálicos soportados, el análisis por difracción de rayos X se realizó empleando materiales modificados con cargas tan altas como el 25% en peso preparados bajo el mismo método de síntesis. Ello debido a que el límite de detección de esta técnica es cercano al 3% en peso, por lo que al analizar los materiales sintetizados para el experimento no se obtuvieron patrones de difracción suficientemente claros para lograr asignación de fases cristalográficas. La Figura 3.1 muestra los difractogramas del material 25% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, en donde los patrones de difracción corresponden a la fase cúbica del óxido de plata. Esta fase cristalográfica es la más comúnmente formada en óxidos mixtos, debido a que es metaestable (Reddy et al., 2014). Interesantemente, una de las fases encontradas a través de estos dos ensayos fue un dímero del peróxido de plata (Ag_2O_2), el cual apareció de manera perceptible cuando el análisis se realizó por periodos tan prolongados como 90 minutos. Este resultado puede deberse al efecto de reducción de la plata por la prolongada incidencia de rayos X en el material.

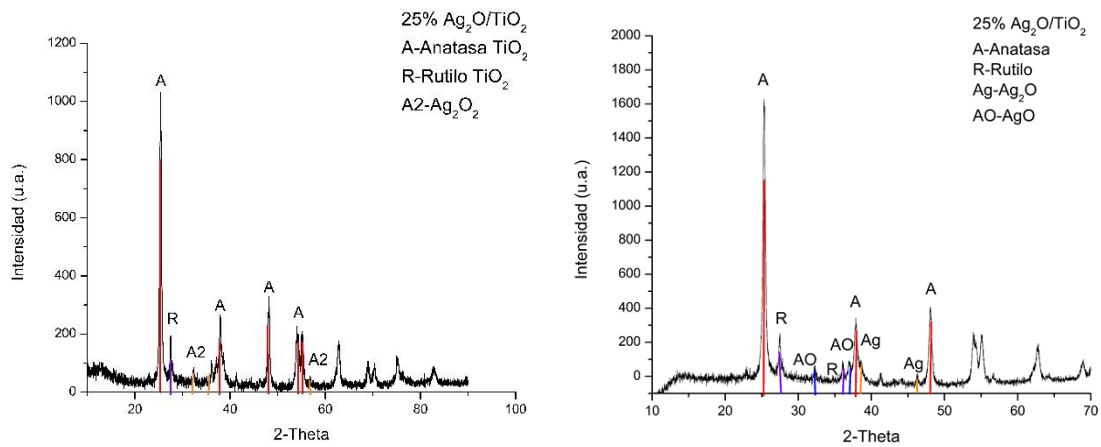


Figura 3.1. Difractogramas correspondiente al material 25% Ag₂O/TiO₂.

En el caso del material modificado con nanopartículas de óxido de cobre, se encontró prevalencia de la fase monoclinica, tal y como se muestra en la Figura 3.2. Las señales de difracción encontradas corresponden principalmente al óxido de Cu⁺², las cuales son 35.6 y 38.2.

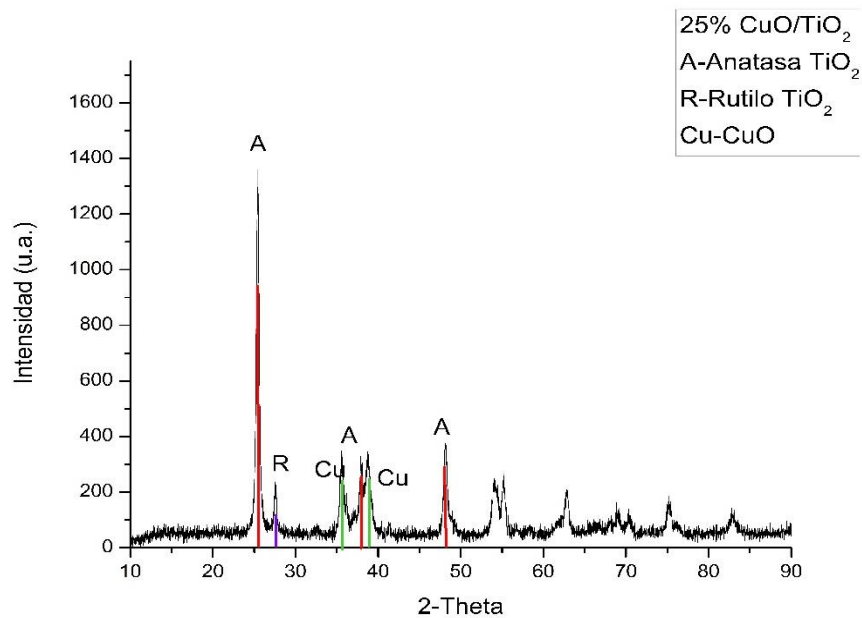


Figura 3.2. Difractograma correspondiente al material 25% CuO/TiO₂.

Para ambos materiales se determinó el tamaño promedio de las partículas a partir de la ecuación de Scherrer. El tamaño promedio de las partículas de TiO_2 fue de 25.3 nm, mientras que para las nanopartículas de Ag_2O y CuO , los tamaños calculados fueron de 5.8 y 17.19 nm, respectivamente. A partir de estos resultados se puede observar la cristalización efectiva de los óxidos metálicos depositados, los cuales se mantuvieron en escalas nanométricas.

3.1.2. Espectroscopia Raman

El análisis de los materiales por espectroscopia Raman fue realizado para corroborar los resultados de fases cristalógicas obtenidos por difracción de rayos X, mediante la obtención de los espectros que muestren los óxidos metálicos deseados. En la Figura 3.3 se muestra el espectro Raman del soporte TiO_2 Degussa P25. Se observa la presencia de las fases anatasa y rutilo, tal y como fue observado en los difractogramas previamente presentados. El pico característico del TiO_2 anatasa se encuentra en 141.74 cm^{-1} , aproximadamente; mientras que también se observan señales en 396.6 cm^{-1} , 516.29 cm^{-1} y 639.14 cm^{-1} . La presencia de la fase rutilo fue determinada por la aparición de la señal en 194.2 cm^{-1} (Lagopati et al., 2014).

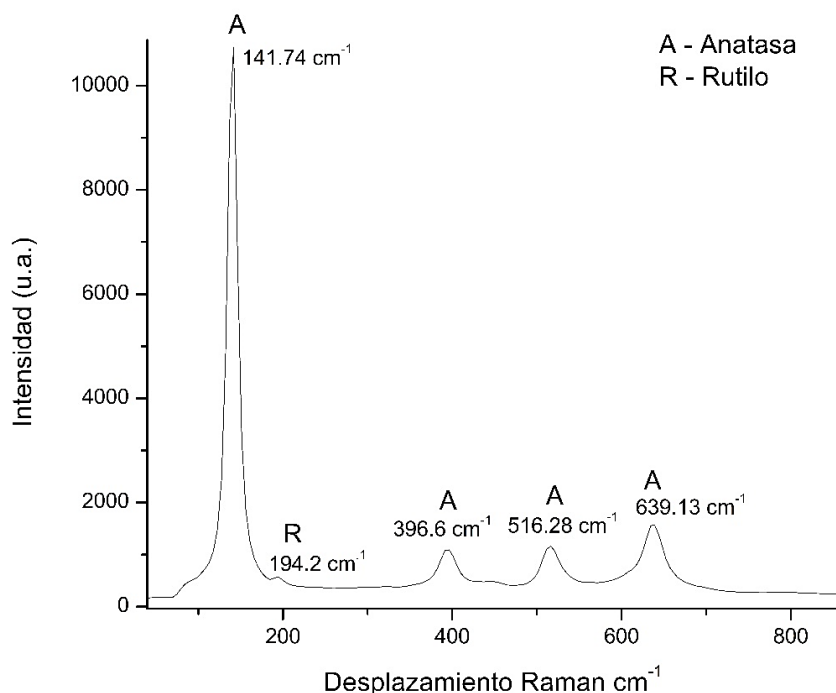


Figura 3.3. Espectro Raman de TiO_2 Degussa P25.

Al igual que para el análisis por difracción de rayos X, la carga de los óxidos metálicos originalmente soportada en TiO₂ se encuentra por debajo del límite de detección del espectrómetro Raman; por ello, se emplearon los materiales modificados en superficie con cargas del 25% en peso para ambos óxidos.

En el caso del material 25% CuO/TiO₂, cuatro señales principales fueron obtenidas, la primera de ellas en 141.74 cm⁻¹, la misma obtenida para el material sin modificar. Las siguientes señales se centran en 235 cm⁻¹, cerca de 450 cm⁻¹ y 615 cm⁻¹, y corresponden al compuesto CuO (Li et al., 2014). La Figura 3.4 muestra el espectro Raman correspondiente a la heteroestructura 25% CuO/TiO₂.

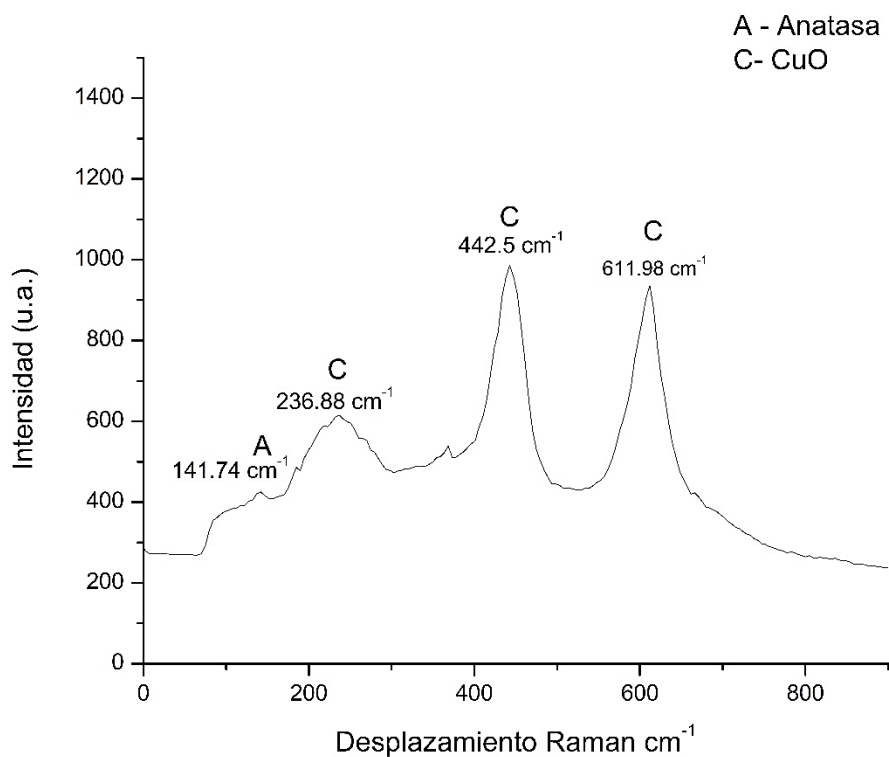


Figura 3.4. Espectro Raman del material 25% CuO/TiO₂.

En el caso del material Ag₂O/TiO₂, al ser este fotosensible, el análisis por espectroscopia Raman presentó ciertas dificultades, ya que al apuntar el láser al material se provocaba la reducción del Ag₂O hacia Ag⁰. En la Figura 3.5 se puede observar la reducción de la plata tras la incidencia del láser en la superficie de la muestra. Debido a lo anterior, se realizaron pruebas variando la potencia de la luz y

el tiempo de acumulación; sin embargo, en los casos en que la muestra no sufría ningún cambio, la señal del espectro mostraba solamente ruido. Posteriormente, se realizó la misma prueba para una carga de nanopartículas de Ag_2O del 25% en peso (25% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$), logrando medir con éxito. En este caso, la prueba precisó realizarse con una potencia del láser de 0.403 mW –la cual es considerada como baja–; ello con el fin de evitar la reducción de la plata.

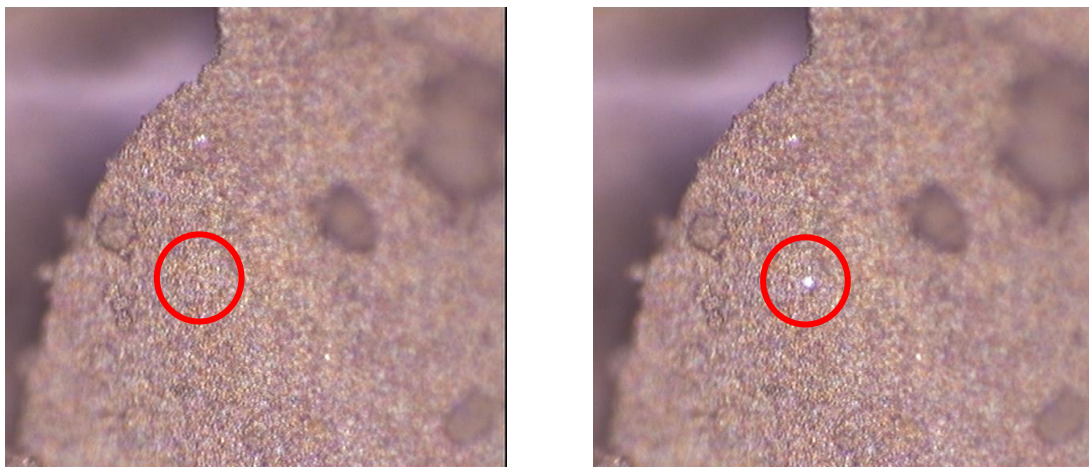


Figura 3.5. Micrografía AFM del material 3AT150 antes de ser incidida por el láser (izquierda) y después de la incidencia (derecho), observándose el cambio de color asignable a la reducción de la plata.

La Figura 3.6 presenta el espectro Raman del material modificado en superficie con 25% en peso de nanopartículas de Ag_2O . En este espectro se observan dos características diferentes al espectro del TiO_2 P25. La primera de ellas es la aparición de un hombro, considerándolo como un nuevo pico, el cual se encuentra en 88.97 cm^{-1} . La segunda diferencia es el desplazamiento de las señales características del TiO_2 Degussa P25, sugiriendo la presencia de otro compuesto unido al TiO_2 . El Ag_2O presenta señales Raman características, la primera de ellas en 85 cm^{-1} , siendo muy cercano al obtenido en el catalizador sintetizado. Otros picos característicos se encuentran en los siguientes valores: 146 cm^{-1} , 342 cm^{-1} , 487 cm^{-1} , 565 cm^{-1} (Martina et al., 2012). Aun cuando ninguno de estos valores coincide exactamente con los obtenidos, sí sugieren la presencia de Ag_2O en la superficie del TiO_2 y provocaron el corrimiento de los valores característicos del TiO_2 .

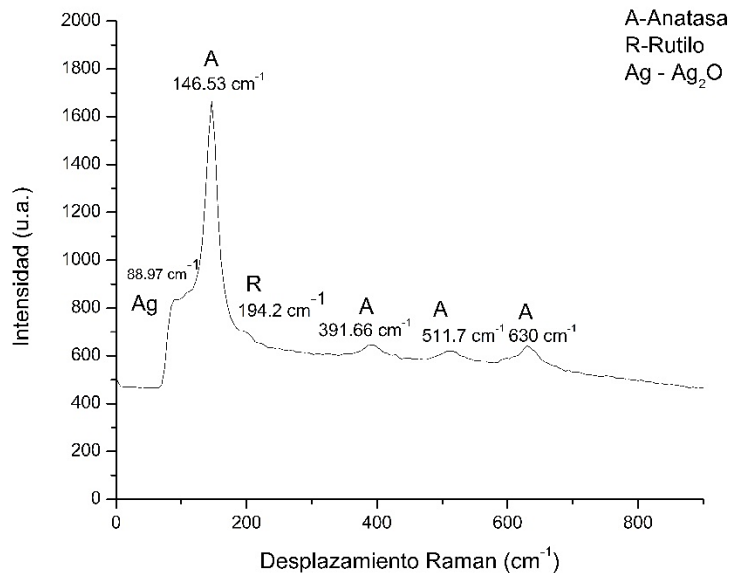


Figura 3.6. Espectro Raman del material 25% Ag₂O/TiO₂ con calcinación a 150°C.

A partir de estos resultados se concluye que el catalizador formado por Ag₂O/TiO₂ es sensible a la potencia del láser y las mediciones de esta prueba deben realizarse a baja potencia. Además, se encontró la presencia de CuO depositado en el TiO₂ y lo mismo para Ag₂O.

3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó empleando a los materiales modificados en superficie con las cargas de Ag₂O y CuO más altas, a saber 2 y 3% en peso. Para la determinación de la distribución del tamaño de partícula se obtuvieron alrededor de 50 micrografías para cada material y se realizó el conteo de las nanopartículas soportadas, determinando con ello el tamaño de cada una de ellas, al final se realizó un análisis de estadística descriptiva (ver Tabla 3.2). En la Figura 3.7 se muestran las micrografías obtenidas para los materiales 2AT200 y 2AT150.

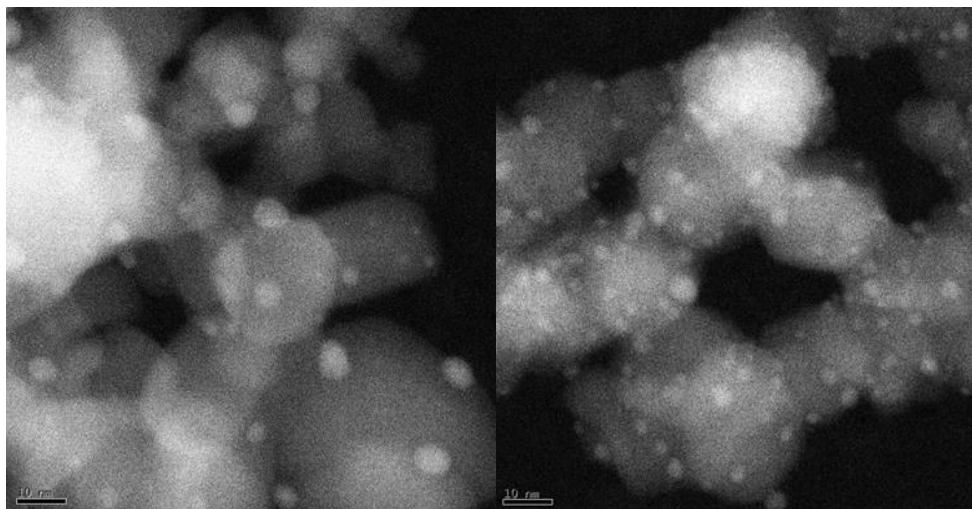


Figura 3.7. Micrografías del material 2AT150 (izquierda) y 2AT200 (derecha).

En el caso de los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Ag_2O , se analizaron por esta técnica los polvos calcinados a 150°C y 200°C . Para los materiales 2AT con diferente calcinación, no se observaron diferencias estadísticamente significativas al comparar el tamaño promedio de las nanopartículas del óxido metálico. Para ambas temperaturas de calcinación se obtuvieron nanopartículas de óxido de plata de entre 2.25 y 2.31 nm. Para los materiales modificados en superficie 2AT200 y 2AT150, se observó una mayor diferencia en el tamaño promedio de las nanopartículas que si se compara 3AT200 y 3AT150 entre sí. No obstante, un análisis de la desviación estándar da fe de que no existe diferencia estadísticamente significativa entre los tamaños al comparar ambos tratamientos. Aun cuando no se encontraron diferencias significativas en el tamaño promedio de las nanopartículas al comparar los dos tratamientos térmicos, sí se observó un incremento en el tamaño de las partículas al comparar las dos cargas del óxido metálico. Este resultado es contrario a lo típicamente reportado para los semiconductores modificados en superficie con nanopartículas, y puede deberse a una baja dispersión del óxido de plata durante la síntesis cuando se sintetizó este material. A diferencia de lo reportado para el depósito de nanopartículas de oro y cobre mediante depósito-precipitación con urea, en donde se observa una marcada dispersión de las nanopartículas, el depósito de óxido de

plata empleando NaOH ha mostrado sistemáticamente una menor dispersión de las nanopartículas (Durán-Álvarez et al., 2015).

Tabla 3.2. Parámetros de distribución de tamaño de las nanopartículas de Ag₂O depositadas en TiO₂.

Parámetro	3AT200	3AT150	2AT200	2AT150
Media (nm)	2.26	2.31	3.49	4.08
Mediana (nm)	2.2	2.2	3.40	4.00
Moda (nm)	1.9	1.9	3.10	4.30
Desviación (nm)	0.65	0.72	0.66	0.99
Varianza (nm²)	0.42	0.52	0.43	0.98

Esto se debe principalmente al incremento del valor de pH en la zona de dispersión donde se agrega la gota de la solución básica, provocando una precipitación elevada en un solo punto. Por el contrario, cuando se emplea urea como agente basificante, ésta se descompone térmicamente en el bulto de la solución, provocando una precipitación homogénea.

Se puede concluir que las temperaturas de calcinación utilizadas no provocan una diferencia significativa en el tamaño de las nanopartículas del óxido metálico. En este caso el tamaño de las nanopartículas puede verse afectado solamente por la cantidad del Ag₂O depositado en el soporte.

3.1.4. Determinación del área superficial

Inicialmente se determinó el área superficial específica BET del material de soporte TiO₂ Degussa P25; ello con el fin de conocer el efecto que el depósito de nanopartículas de óxidos metálicos tiene en el área de contacto entre el compuesto (adsorbente) y los contaminantes disueltos (adsorbato) durante las pruebas de actividad fotocatalítica. Como se observa en la Tabla 3.3, el área superficial específica del material de soporte fue de 51.8 m²/g, valor que es típico del material Degussa P25. Así también, se presenta el valor de área de las nanopartículas de los óxidos metálicos sin ser soportadas.

Tabla 3.3. Área superficial específica de los materiales sintetizados y los óxidos metálicos por separado.

Material	TiO ₂ P25	3CT	1.5CT	CuO	3AT150	1.5AT150	Ag ₂ O
Área superficial (m²/g)	51.8	50.88	52.17	24.27	53.49	52.96	1.53

Al determinar el área superficial específica de los materiales modificados en superficie, no se encontró diferencia significativa al compararlos con el soporte sin modificar, lo cual es compatible con lo previamente reportado en la literatura (Oros-Ruiz, 2014). Esto puede explicarse por el mínimo tamaño de las nanopartículas de los óxidos metálicos, tal y como se observó para el semiconductor CuO, el cual presentó un área de 24.27 m²/g, mientras que para Ag₂O este valor fue de 1.53 m²/g. Debido a que las nanopartículas presentan forma esférica (ver Figura 3.7), se espera que el incremento en el área superficial del TiO₂ sea mínimo al soportar incluso a las nanopartículas de mayor tamaño (a saber, CuO).

Al observar estos valores de área superficial específica se puede predecir la baja actividad fotocatalítica que mostrarán las nanopartículas de los óxidos metálicos sin soportar, debido a su baja capacidad de adsorción.

3.2. Caracterización química.

3.2.1. Análisis químico por ICP-OES

La determinación de la carga real de plata y cobre soportada en los materiales modificados se determinó por la técnica de ICP-OES. En la Tabla 3.4 se presenta la comparación entre la carga teórica y la real de los metales soportados. En el caso del material modificado en superficie con nanopartículas de Ag₂O, se presentó una notable diferencia al comparar la carga teórica con la real, siendo esta última mucho menor a la esperada. Para las cargas más altas de plata se observa una diferencia entre los valores reales y teóricos del 100%, mientras que para las cargas de 1.5 y 0.5% en peso, la masa soportada fue 5 veces menor a lo esperado. Para la carga menor, se encontró una diferencia de 10 veces al comparar el valor teórico con el

real. Estos resultados son consistentes con lo previamente explicado acerca del deficiente depósito de plata sobre TiO_2 al emplear NaOH como agente basificante, y se soportan con lo reportado previamente en la literatura.

Tabla 3.4. Concentraciones teórica y real de los catalizadores $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y CuO/TiO_2 .

$\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$		CuO/TiO_2	
Concentración teórica (% en peso)	Concentración real (% en peso)	Concentración teórica (% en peso)	Concentración real (% en peso)
3	1.826	3	3.73
2	1.154	2	2.35
1.5	0.254	1.5	1.64
0.5	0.155	0.5	0.62
0.25	0.032	0.25	0.31

En el caso de los materiales modificados en superficie con CuO, se observan diferencias mínimas al comparar la carga real vis a vis la carga teórica. Resultados similares han sido previamente reportados por Oros-Ruiz et al., 2014; y dan fe de la elevada eficiencia del depósito de metales empleando urea como agente basificante. En términos generales, se observa una carga de cobre mayor a la estipulada teóricamente, lo cual puede deberse a errores en las fases críticas de la síntesis, tales como el pesaje de los precursores de óxido de cobre.

3.2.2. Reducción a Temperatura Programada

El análisis mediante reducción a temperatura programada se utilizó para determinar los estados de oxidación de los metales depositados en forma de óxidos. Para este ensayo se emplearon los materiales modificados con las mayores cargas de óxidos metálicos, con el fin de obtener señales por encima del límite de detección del equipo TCD. En la Figura 3.8 se muestran los espectros de reducción obtenidos para los materiales de CuO/TiO_2 . Para el material 3CT se observó una señal de reducción en 197°C , mientras que para el material 2CT, el centroide del pico fue recorrido hasta los 209°C . Estas temperaturas de reducción solo corresponden al óxido de cobre, ya que el TiO_2 reduce a una temperatura más alta.

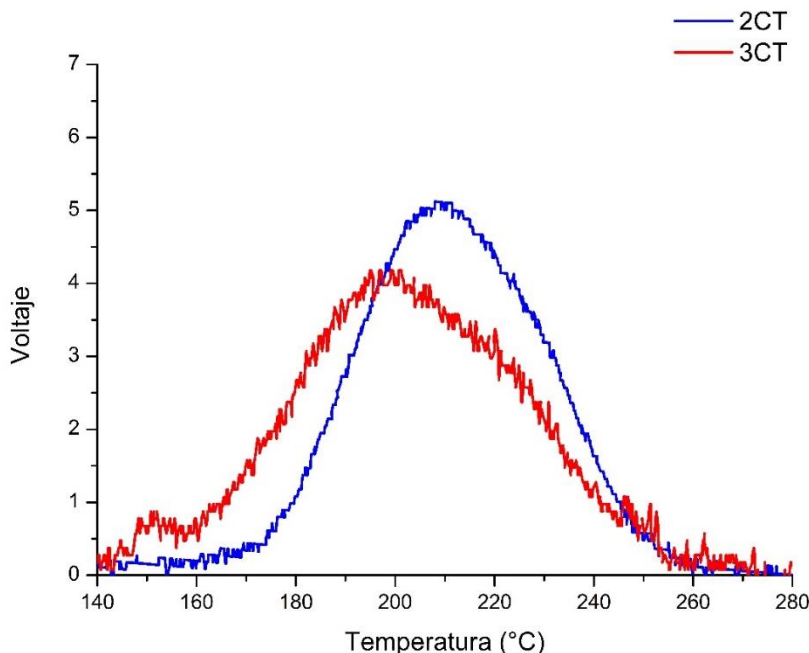


Figura 3.8. Señales de reducción obtenidas para los materiales CuO/TiO₂ con altas cargas de cobre.

Los resultados obtenidos sugieren la presencia concomitante de dos estados de oxidación del cobre, basados en el ancho de las señales obtenidas. Además, se comprobó gráficamente la asimetría de ambos picos usando el programa OriginPro 8. Es sabido que el compuesto CuO depositado sobre TiO₂ normalmente se reduce a 190°C, mientras que la reducción de la especie Cu₂O ocurre arriba de los 200°C (Liu et al., 2016).

Es por esto que tanto la amplitud de los picos como la asimetría aluden a la existencia de diferentes especies de cobre presentes en la superficie de los catalizadores. En casos reportados sobre óxido de cobre, es normal encontrar ambas especies presentes, además el ancho de los picos obtenidos para estos materiales, coincide con el obtenido cuando se presentan diferentes especies de cobre (Li et al., 2009). La reducción de las dos especies de cobre ocurre en el siguiente orden $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+1}$ y $Cu^{+1} \rightarrow Cu^0$. Al comparar la señal de reducción térmica de ambos materiales se observa que aquel con mayor carga de cobre es el que podría presentar una mayor proporción de CuO, comparado con el material modificado en superficie con 2% en peso de cobre.

Infortunadamente, no fue posible lograr un análisis apropiado de los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ debido a que no se lograron obtener las señales correspondientes a la reducción del Ag_2O en AgO y finalmente en Ag^0 . Por esta razón, y para corroborar las observaciones obtenidas para CuO/TiO_2 se realizó el estudio por XPS, cuyos resultados se muestran a continuación.

3.2.3. Fotoespectroscopia de rayos X

La determinación de las especies químicas soportadas se realizó mediante el análisis por fotoespectroscopia de rayos X empleando dos cargas de cada óxido metálico. Los materiales analizados fueron: 2AT150 y 2AT150, y 0.5CT y 0.25CT. Estos catalizadores fueron seleccionados con base en su desempeño fotocatalítico, el cual será mostrado en los siguientes apartados.

De acuerdo con los espectros de baja resolución obtenidos para los dos tipos de materiales analizados (Figura 3.9), los elementos presentes en éstos fueron los siguientes: carbono, oxígeno, titanio y plata o cobre, según el depósito realizado.

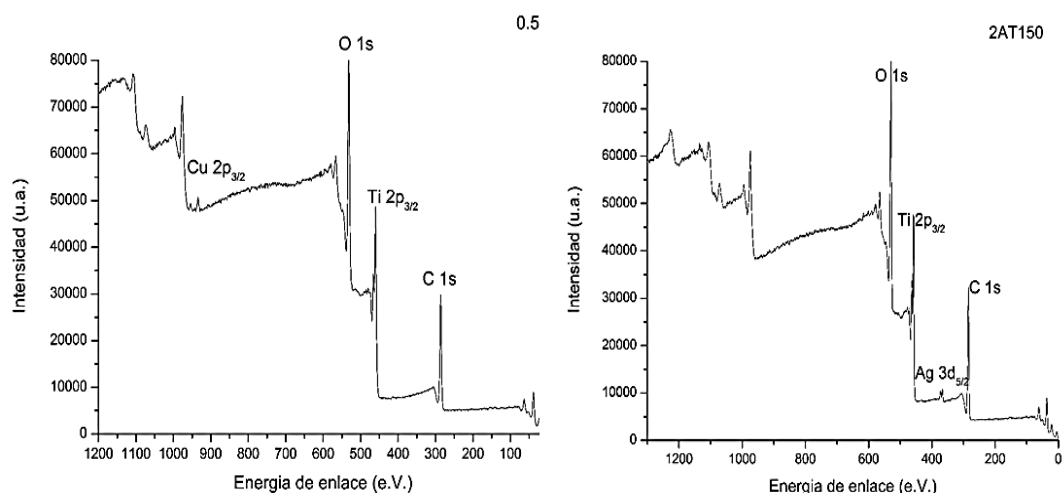


Figura 3.9. Espectros XPS de baja resolución para los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Ag_2O y CuO .

En el caso de los espectros de alta resolución, se analizaron principalmente los obtenidos para oxígeno y los metales de transición usados en el depósito. La señal del carbono fue usada para normalizar las señales de los elementos encontrados en las muestras sólidas. No obstante, se observaron señales de carbono no

deseadas, conocidas como señales de carbono adventicio. En la Figura 3.10 se muestra el espectro de alta resolución correspondiente al carbono obtenido en el material 2AT150. La señal centrada en 284.5 eV, correspondiente a carbono 1s es asimétrica, por lo que se asume que existen varias contribuciones a la señal principal. A través del proceso de deconvolución se obtuvieron dichas posibles contribuciones, atribuibles a contaminación del material, lo cual es plausible toda vez que se sabe que el TiO_2 es un material con alto poder adsorbente y por ello puede atrapar a los compuestos volátiles ubicuos en el laboratorio. Entre las especies de carbono encontradas se encuentran los enlaces carbono-carbono, que pueden relacionarse con cadenas alifáticas; adicionalmente, se observaron señales correspondientes a enlaces C-OH. Existe también una pequeña contribución de carbonatos, observada en 288.4 e.V. y una más de C=O en 287 e.V.

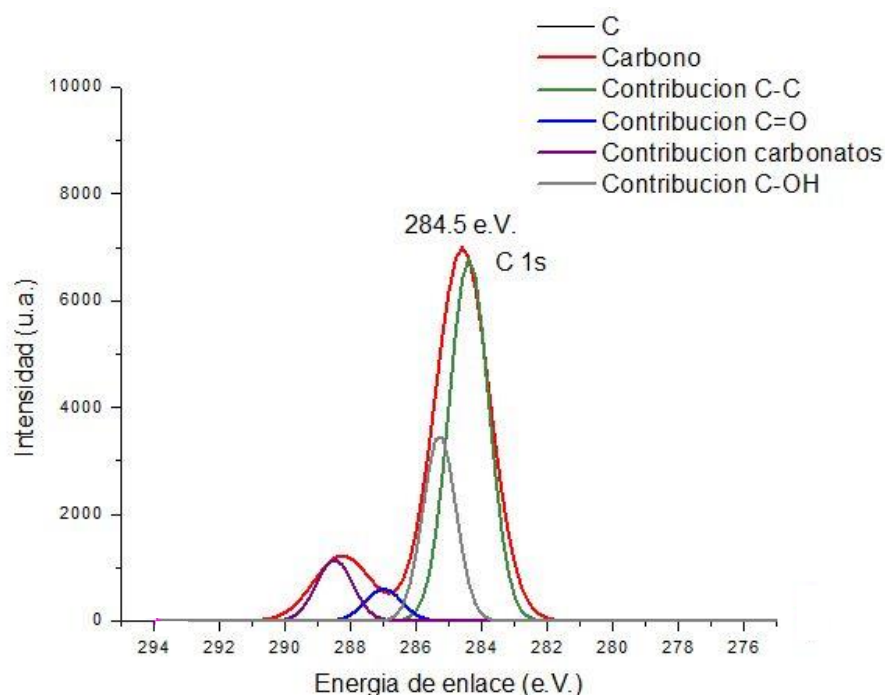


Figura 3.10. Espectro de alta resolución de carbono 1s en el catalizador 2AT150.

En la Figura 3.11 se presenta el espectro de alta resolución correspondiente a titanio para el material 2AT150. Las señales del titanio en 458.3 y 464 eV corresponden a $\text{Ti } 2p_{3/2}$ y $\text{Ti } 2p_{1/2}$, respectivamente. En este caso los picos obtenidos presentaron simetría, aunque un ligero corrimiento respecto al valor habitual del TiO_2 , encontrado en 458.6 eV. Se ha mencionado anteriormente la presencia de

TiOH en la superficie del TiO₂ (Kumar et al., 2000), gracias a esta contribución se puede explicar el corrimiento de esta señal. Igualmente, se observa el satélite característico de la señal de TiO₂. No se encontró ninguna diferencia significativa en la señal del carbono 1s y del titanio 2p entre los materiales Ag₂O/TiO₂ y CuO/TiO₂. En los siguientes párrafos se presentan el análisis de los espectros de alta resolución de oxígeno 1s y de los metales en los materiales modificados en superficie.

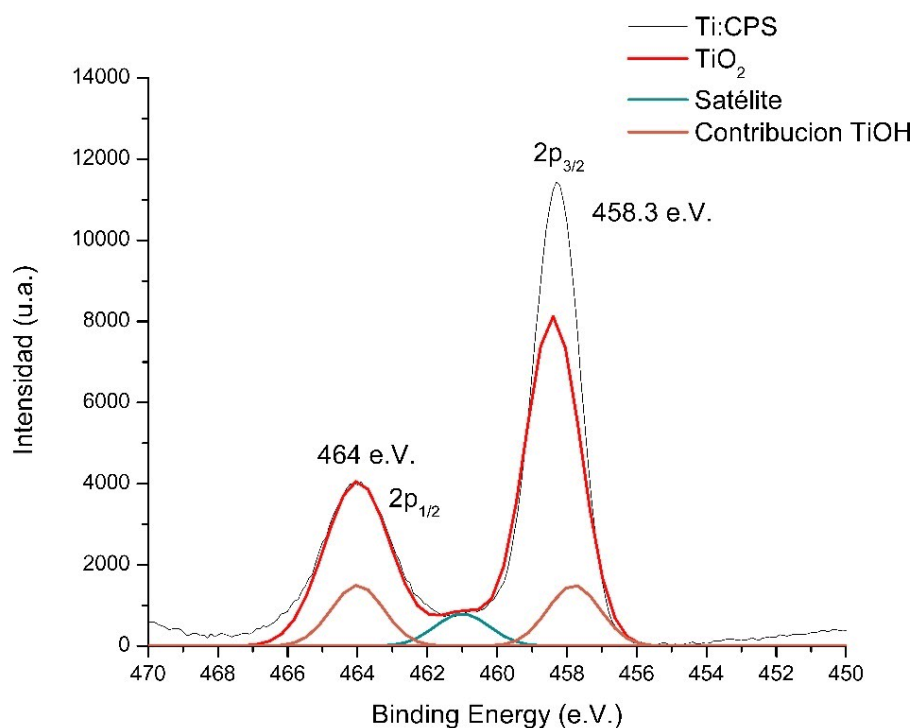


Figura 3.11. Espectro de alta resolución de Ti 2p para el material 2AT150.

Ag₂O/TiO₂

En la Figura 3.12 se presenta el espectro de alta resolución de plata en el material 2AT150. A diferencia de este material, el catalizador 0.5AT150 presenta muy baja intensidad de la señal debido a su ínfima carga, cercana al límite de detección de esta técnica. En el Anexo 4 se muestra el espectro respectivo de este material. Dos señales fueron identificadas para el metal, la primera centrada en un valor de 367.2 eV, correspondiente a 3d_{5/2} y la segunda en 373.2 eV, haciendo referencia a 3d_{3/2}. Estas señales son asimétricas, haciendo referencia a la existencia de dos estados de oxidación. A partir de la deconvolución de ambas señales se encontraron

contribuciones del óxido de plata (Ag_2O), correspondientes a 367.8 e.V., y del peróxido de plata (AgO) en 367 e.V. para el pico correspondiente a $\text{Ag } 3d_{5/2}$. Los otros valores encontrados fueron del óxido de plata (Ag_2O) en 373.5 e.V., y el de peróxido de plata (AgO) en 372.7 e.V. para el pico correspondiente a $\text{Ag } 3d_{3/2}$.

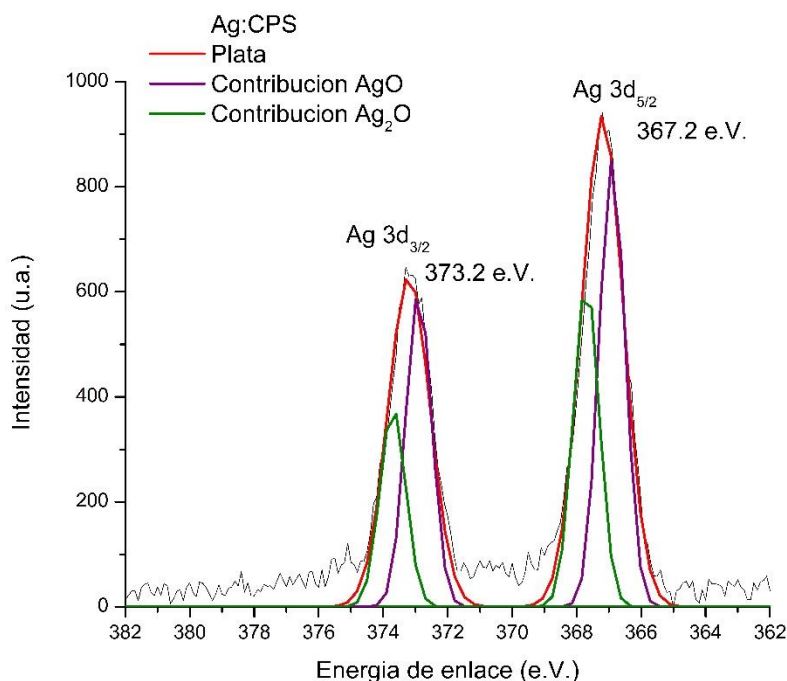


Figura 3.12. Espectro de alta resolución de $\text{Ag } 3d$ para el material 2AT150.

Es posible observar una intensidad de la señal más alta para el peróxido de plata (AgO) que para el óxido de plata (Ag_2O). Esta especie de plata aparece con el incremento de la temperatura durante la calcinación, ya que este óxido es termosensible (Waterhouse et al., 2001), por lo que el incremento en la temperatura de calcinación termina por oxidar al compuesto para obtener Ag_2O (Al-Kuhaili, 2007). Este proceso es gradual, por lo cual la coexistencia de las dos fases es razonable.

En la Figura 3.13 se muestra el espectro de alta resolución correspondiente a oxígeno 1s en el catalizador 2% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Debido a que no se encontró diferencia significativa de esta señal *vis a vis* el material 0.5% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. La señal del oxígeno se encuentra centrada en 529.5 eV; sin embargo, muestra un corrimiento de 0.5 eV con respecto al valor comúnmente reportado para el oxígeno en el TiO_2 de 531 eV,

además de presentar asimetría. Este comportamiento puede explicarse por la unión del oxígeno con dos átomos de baja electronegatividad, tales como el titanio y la plata.

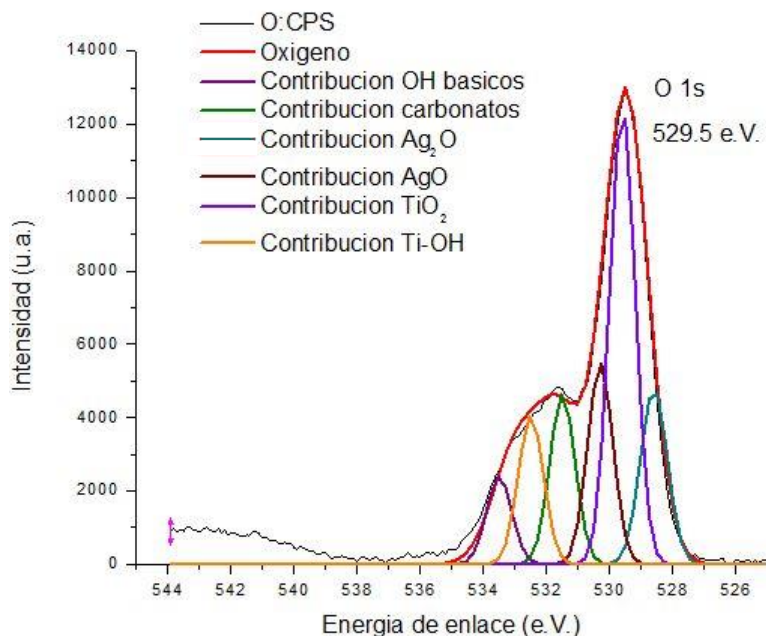


Figura 3.13. Espectro de alta resolución de O 1s para el material 2AT150.

A partir de la deconvolución del espectro se encontraron las siguientes contribuciones. La principal señal se encuentra en 529.5 eV, correspondiente a la unión del O-Ti en el compuesto TiO_2 (Bozorgtabar y Jafarpour, 2015). Otra contribución importante es la del Ti-OH encontrada en 532.5 eV (Kumar et al., 2000); su importancia estriba en mostrar las terminaciones OH del soporte TiO_2 P25. Es muy usual encontrar las terminaciones OH en la superficie del TiO_2 , como recurrentemente se muestra en estudios basados en espectroscopia de infrarrojo (FTIR) (Panayotov y Yates, 2005). Referente a dichas terminaciones, se encontraron señales que indican uniones OH básicas, lo cual puede explicarse considerando el método de síntesis empleado para este catalizador, i.e., condiciones de pH de 9. La aparición de estas contribuciones puede ser benéfica para el proceso de fotocatalisis, ya que facilitan la adsorción de compuestos orgánicos mediante la formación de interacciones electrostáticas, tales como puentes de hidrógeno. En el espectro de alta resolución del oxígeno 1s también se

encontraron, mediante la deconvolución, los dos estados de oxidación de la plata unidos al oxígeno. En una energía de enlace de 528.7 eV se encontró un átomo de Ag unido a dos átomos de O, como óxido de plata (Ag_2O) y en la energía de enlace de 530.2 eV se encontró a un átomo de Ag unido a un átomo de O como peróxido de plata (AgO). Por último, se encontró nuevamente la presencia de carbonatos, debido a la contaminación antes indicada.

CuO/TiO₂

En la Figura 3.14 se muestra el espectro de alta resolución obtenido para el material 0.5CT. Aunque para este catalizador se presentó una señal de baja intensidad, en el caso del catalizador 0.25CT resultó muy difícil el análisis mediante deconvolución debido a la baja carga del óxido metálico depositado, aunado a la baja sensibilidad del cobre a este análisis. Se observan dos picos característicos ubicados en 932 eV y 925 eV, correspondiente a Cu 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, respectivamente.

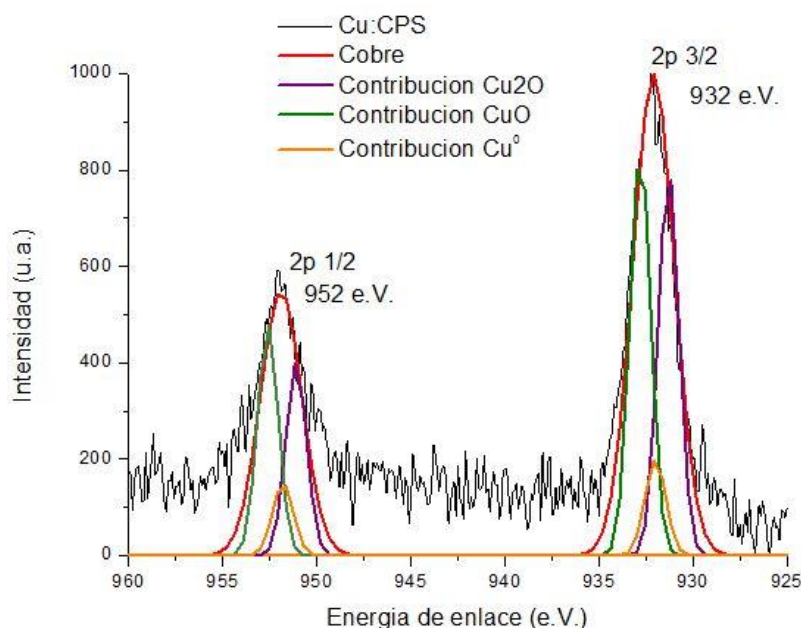


Figura 3.14. Espectro de alta resolución de Cu 2p para el material 0.5CT.

La señal obtenida resultó asimétrica, siendo así necesaria la deconvolución. En este caso, fueron tres los estados de oxidación presentes en la señal del cobre, a saber, CuO, Cu₂O y Cu⁰. Esta técnica corroboró lo mencionado en el análisis de estados de oxidación mediante TPR, dando el mismo resultado para el Cu⁺¹ como

CuO y para el Cu^{+2} como Cu_2O ; no obstante, la presencia de Cu^0 resultó inesperada. Este resultado puede deberse a la alta temperatura de calcinación usada en la síntesis de las nanopartículas (350°C), la cual provocó la reducción del Cu^{+1} hacia Cu^0 (Kundakovic y Flytzani-Stephanopoulos, 1998).

En la Figura 3.15 se puede observar la señal del oxígeno 1s para el catalizador 0.5% CuO/TiO_2 . Se manifestaron contribuciones similares a las mencionadas para los catalizadores con depósito de óxido de plata. El corrimiento, con un valor 0.5 eV, de la señal por la unión del oxígeno a elementos con baja electronegatividad se muestra nuevamente. Asimismo, se presentan las contribuciones del TiO_2 , TiOH , OH básicos y carbonatos. En este caso, se encontraron las señales correspondientes a la unión del oxígeno con los dos estados de oxidación del cobre, esto es Cu^{+1} y Cu^{+2} en 530.8 y 529.2 eV, respectivamente. No se encontró diferencia significativa entre los catalizadores 0.5% CuO/TiO_2 y 0.25% CuO/TiO_2 .

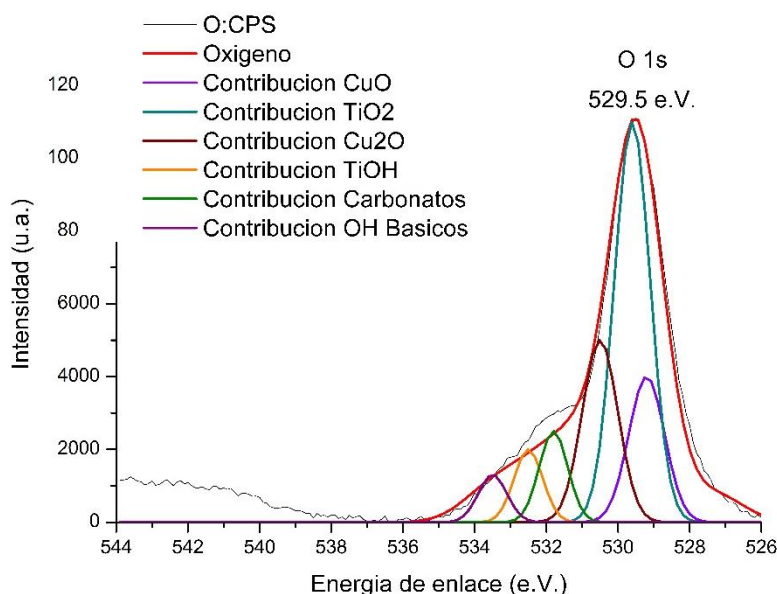


Figura 3.15. Espectro de alta resolución de O 1s para el material 0.5CT.

3.3. Caracterización óptica

3.3.1. Espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa

A través de esta técnica se obtuvieron los espectros de absorción de luz de los materiales sintetizados. En la Figura 3.16 se muestran los espectros de absorción de los materiales modificados en superficie con distintas cargas de Ag_2O . El límite

de absorción del material de soporte TiO_2 fue encontrado en aproximadamente 380 nm, lo cual es típico del material Degussa P25 con la proporción de anatasa y rutilo antes descrita (Hurum et al., 2003). Esta longitud de onda se encuentra dentro del espectro de luz UV, lo cual significa que el material es escasamente activo en el espectro de luz visible.

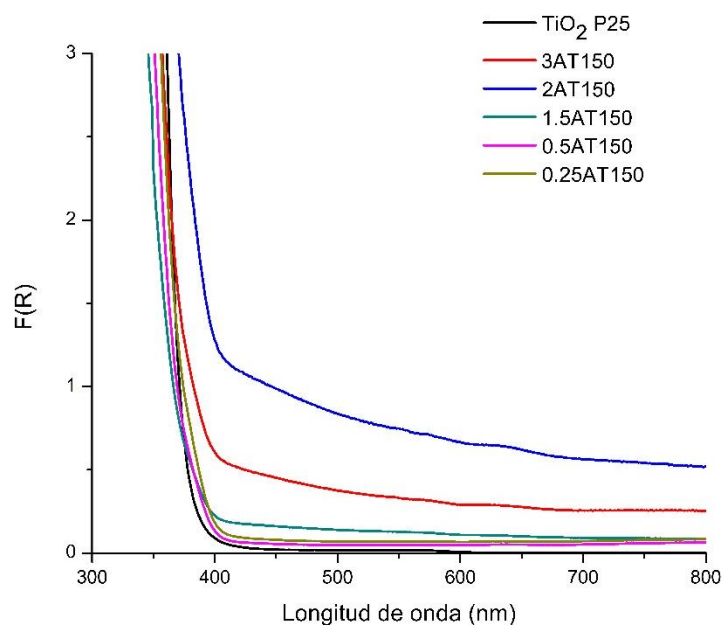


Figura 3.16. Espectro de reflectancia difusa para los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ con calcinación a 150°C .

Tras el depósito de las nanopartículas del óxido de plata, el límite de absorción de luz en el compuesto se recorre hacia el espectro de luz visible ($\lambda = 400\text{-}800$ nm). Para los materiales con bajas cargas del óxido metálico, se observa un corrimiento incipiente, mientras que para cargas mayores al 2% en peso, se observa una modificación en las bandas de absorción hacia el espectro visible en comparación con el TiO_2 sin modificar, típica de la presencia de Ag_2O (Wang et al., 2011). Esto es un indicio de la posible actividad fotocatalítica del material bajo irradiación visible, aunque no es del todo concluyente, pues el proceso de fotocátalisis depende de otros factores, tales como el área superficial específica y la geometría del cristal. Cuando se comparan los espectros de absorción de luz de los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ calcinados a 150 y 200°C se encuentran diferencias importantes en el corrimiento del límite de absorción del compuesto, ya que para los materiales calcinados a 200°C

se observa un menor corrimiento del límite de absorción tras el depósito de cargas menores de nanopartículas de Ag_2O .

En la Figura 3.17 se muestran los espectros de absorción de luz de los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Ag_2O y tratadas a 200°C . Para estos materiales, se presenta el corrimiento del límite de absorción al modificar la superficie del soporte con cargas tan pequeñas como 0.25% en peso, mientras que la señal de absorción correspondiente al Ag_2O se presenta de la misma forma para los materiales con mayores cargas. Para los materiales 2AT200 y 2AT150 se observa una mayor absorción de luz en el espectro de luz visible que para los materiales 3AT200 y 3AT150. Este comportamiento puede estar relacionado con la concentración de las nanopartículas de Ag_2O depositadas, así como en su distribución en la superficie del TiO_2

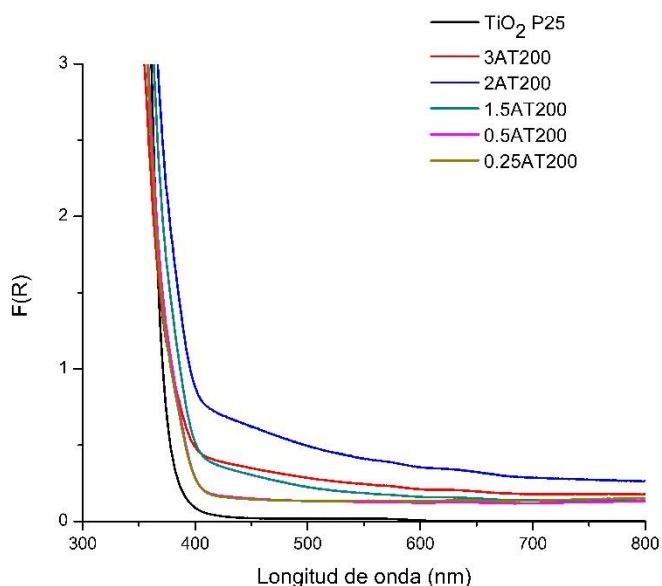


Figura 3.17. Espectro de reflectancia difusa para los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ con calcinación a 200°C .

En lo que respecta a los materiales modificados en superficie con nanopartículas de CuO , el corrimiento del límite de absorción hacia el espectro de luz visible es más marcado que para los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Ag_2O , tal y como se muestra en la Figura 3.18. Incluso para las cargas menores, la absorción del compuesto se observó por encima de los 400 nm, esto es, en el

espectro de luz visible. Para cargas intermedias, i.e., 0.62% (0.5CT) y 1.64% (1.5CT) en peso, la absorción aumenta hasta cerca de 500 nm, sugiriendo un alto potencial de actividad en el espectro visible. Finalmente, en lo que respecta a las cargas de 2.35% (2CT) y 3.73% (3CT) en peso, se observa con mayor claridad la señal de absorción de CuO, la cual está centrada en 550 nm, similar a lo reportado por Liu et al., 2015.

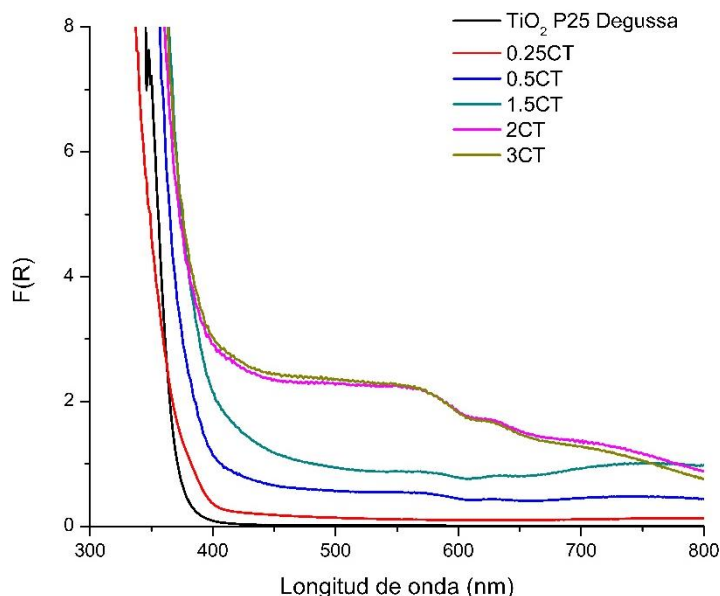


Figura 3.18. Espectro de reflectancia difusa para los materiales CuO/TiO₂.

En la Tabla 3.5 se muestran los valores de energía de banda prohibida de los materiales fotocatalíticos modificados en superficie. Estos resultados fueron obtenidos mediante la ecuación de Kubelka-Munk, empleando la aproximación de Tauc. Es posible reconocer un valor elevado de *band gap* para el material de soporte TiO₂, el cual es similar a lo típicamente reportado en la literatura (Rehman et al., 2009). Se puede observar que el valor de *band gap* de los materiales modificados disminuye respecto al valor del soporte. El resultado indica que el depósito de nanopartículas de óxidos metálicos favorece la disminución entre el nivel de Fermi y la banda de conducción del compuesto (Hisatomi et al., 2014).

Tabla 3.5. Valores de energía de banda prohibida “band gap” de los materiales modificados en superficie.

Material		Band gap (eV)
TiO₂ P25 Degussa		3.22
CT	3	2.98
	2	2.94
	1.5	3.09
	0.5	3.05
	0.25	3.03
AT200	3	3.05
	2	2.94
	1.5	2.97
	0.5	3.11
	0.25	3.11
AT150	3	2.88
	2	2.97
	1.5	3.07
	0.5	2.99
	0.25	2.99

3.3.2. Catodoluminiscencia

Para conocer el efecto del depósito de óxidos de partículas en la recombinación del par hueco electrón se realizó el ensayo de catodoluminiscencia tanto para el soporte TiO₂ Degussa P25 como para los materiales modificados en superficie. En la Figura 3.19 se muestran los espectros de catodoluminiscencia de los materiales modificados con nanopartículas de Ag₂O a diferentes cargas. Es posible observar que con el incremento en la carga del óxido metálico se reduce la luminiscencia del material, indicado menor recombinación del par hueco-electrón. Ello significa un mayor periodo de vida del par redox para migrar hacia la superficie del material y realizar la oxidación de los compuestos disueltos.

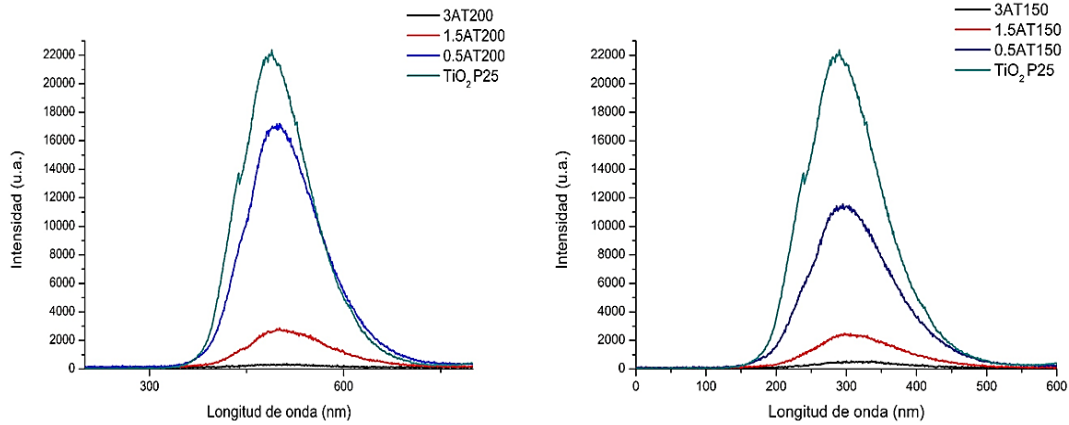


Figura 3.19. Espectros de catodoluminiscencia de los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

Al comparar la caída en la tasa de recombinación para los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Ag_2O calcinadas a diferentes temperaturas se observó una diferencia ínfima entre los tratamientos probados. Una mayor caída en la tasa de recombinación se observó en el material $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ tratado a 200°C comparado con su contraparte a 150°C . Esta tendencia se observa al comparar los materiales 1.5AT200 y 1.5AT150, así como al observar lo obtenido para el material 0.5AT200 *vis a vis* 0.5AT150 (Figura 3.20). Por otro lado, para los materiales 3AT200 y 3AT150, fue difícil encontrar una tendencia debido la cercanía de la señal de emisión de luminiscencia con el ruido del equipo.

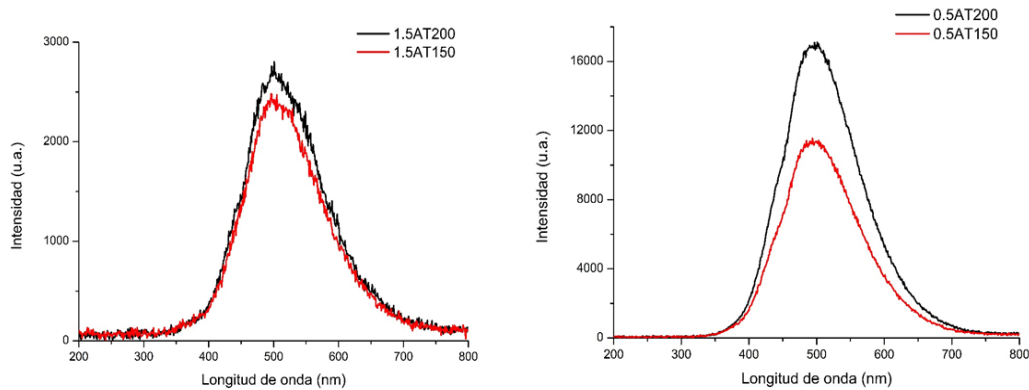


Figura 3.20. Espectros de catodoluminiscencia de los materiales modificados con diferentes cargas de Ag_2O y calcinados a diferentes temperaturas.

Cuando se analizaron los materiales modificados en superficie con nanopartículas de CuO , se determinó la misma tendencia observada para los

materiales modificados en superficie con Ag_2O (Figura 3.21). A diferencia de lo encontrado para los aquellos materiales, el TiO_2 modificado en superficie con CuO mostró una disminución menos pronunciada en la emisión de luminiscencia, indicando que esta modificación en superficie no es tan eficiente para evitar la recombinación del par hueco-electrón, comparado con los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

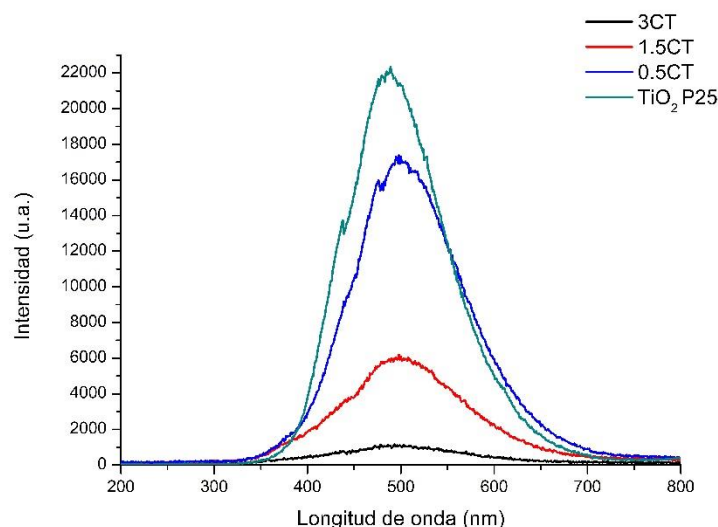


Figura 3.21. Espectros de catodoluminiscencia de los materiales CuO/TiO_2 .

La caída en la tasa de recombinación del par hueco electrón, cuando el material se excita a longitudes de onda por debajo del espectro visible, se explica por la transferencia de los portadores de carga –electrones y huecos–, desde un semiconductor a otro (Lattante, 2014). Dado que el valor del parámetro función trabajo del TiO_2 (4.7 eV) es menor a los del óxido de plata (5.3 eV) y los óxidos de cobre (5.6 eV), los electrones fotogenerados en el primero migran hacia los óxidos depositados, impidiendo la recombinación. (Mori et al., 2014).

Debido a la formación de heteroestructuras conformadas por un semiconductor tipo n, como TiO_2 , y otro tipo p, como Ag_2O y CuO , ocurre con mayor facilidad la transferencia de portadores de carga de un semiconductor a otro (Chen, 2016). La tendencia con la que ocurre esta transferencia vendrá a estar dada por la posición de las bandas en el composito, así como por los niveles de Fermi.

La caída en la tasa de recombinación del par hueco-electrón no es del todo determinante para juzgar la actividad fotocatalítica de los compositos binarios sintetizados, ya que otros factores, como el potencial de oxidación-reducción de los huecos y electrones foto-formados, resultan tanto o más importantes en el desarrollo de las reacciones de fotocatalisis.

3.4. Determinación de la actividad fotocatalítica

3.4.1. Fotólisis

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron conforme a la metodología antes mencionada. Inicialmente, se evaluó la degradación fotolítica de la molécula modelo lopromida, con el fin de poder dilucidar el aporte verdadero del proceso fotocatalítico en la mineralización del compuesto. En la Figura 3.22 se muestran las tasas de mineralización de lopromida tras 5 horas de irradiación con luz UV-C ($\lambda = 254$ nm) y luz visible (330 nm $< \lambda < 800$ nm). En estos gráficos se refleja la caída en la concentración relativa de carbono orgánico total ($COT_{inicial}/COT_{final}$) a lo largo del ensayo de irradiación. Además, se muestra a partir de la Figura 3.23 las líneas de tendencia que se ajustan mejor a los datos obtenidos en la mineralización de la lopromida; de aquí en adelante se trabajará con las líneas de tendencia que se hayan ajustado mejor a cada serie de datos.

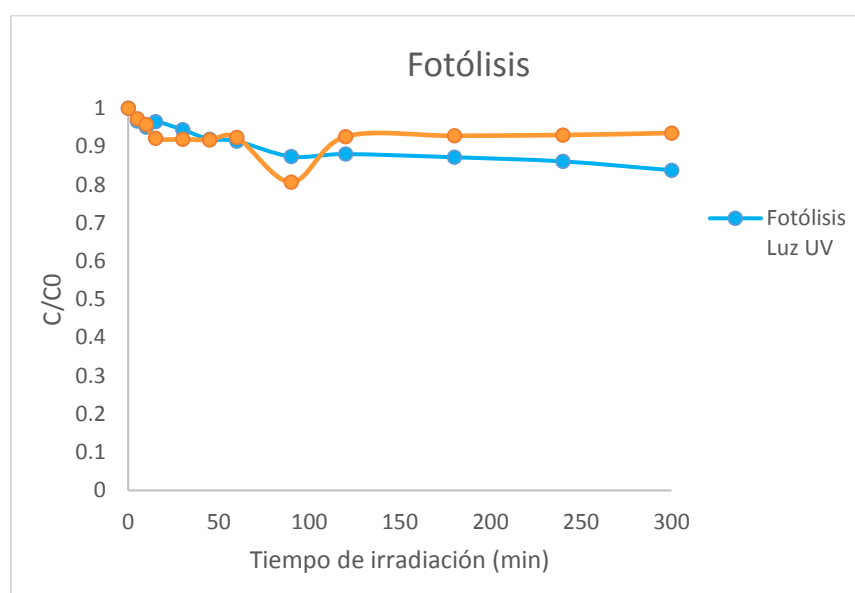


Figura 3.22. Tasas de mineralización fotolítica de la molécula lopromida bajo irradiación con luz UV y luz visible.

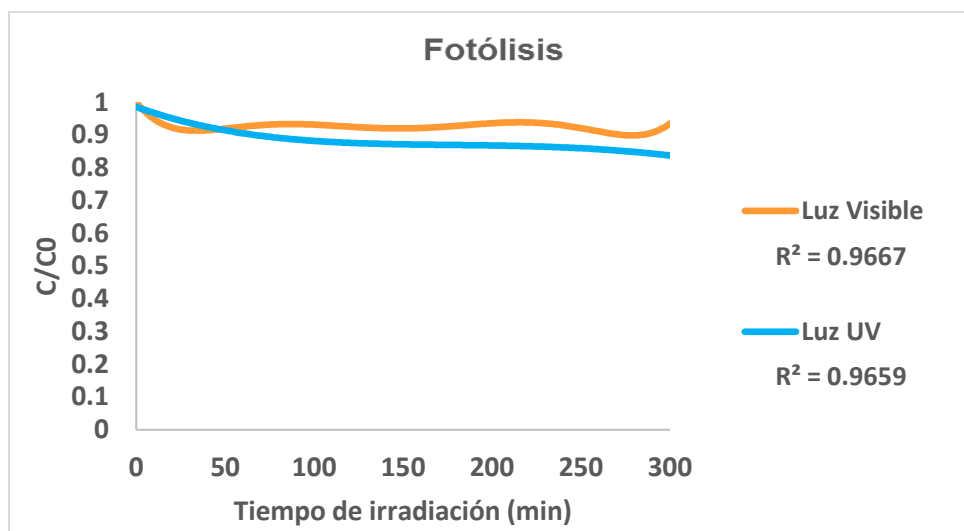


Figura 3.23. Tasas de mineralización fotolítica de la molécula Iopromida bajo irradiación con luz UV y luz visible.

La mineralización del compuesto provocada por la fotólisis con la lámpara de luz visible fue del 6% tras 5 horas de irradiación, mientras que cuando se empleó la lámpara de luz UV, este valor incrementó hasta el 16%. Estos resultados se deben a que la luz UV tiene mayor energía que la luz visible para disociar a la molécula y a los sub productos de la degradación. La tasa de mineralización encontrada en el experimento con luz UV es mayor que lo reportado en los sistemas de potabilización por irradiación UV (Tian et al., 2014), lo cual puede deberse a la configuración del reactor. Existen pocos estudios que comparan la mineralización de Iopromida con luz visible; el estudio de Doll y Frimmel 2004 reporta valores de mineralización mucho menores a los aquí encontrados, probablemente debido a que emplean al sol como fuente lumínica y usan agua de lago. El nivel de mineralización obtenido en estos experimentos será comparado con el obtenido en la fotocatalisis en los siguientes apartados.

3.5. Actividad fotocatalítica bajo irradiación UV-C

3.5.1. Fotocatalisis empleado óxidos metálicos

En esta etapa se realizaron las pruebas de actividad fotocatalítica de los óxidos metálicos sin modificación, a saber, TiO_2 Degussa P25, CuO y Ag_2O . En la Figura

3.24 se muestran las Tasas de mineralización de Iopromida al probar a los óxidos metálicos sin modificación tras 5 horas de irradiación UV-C¹.

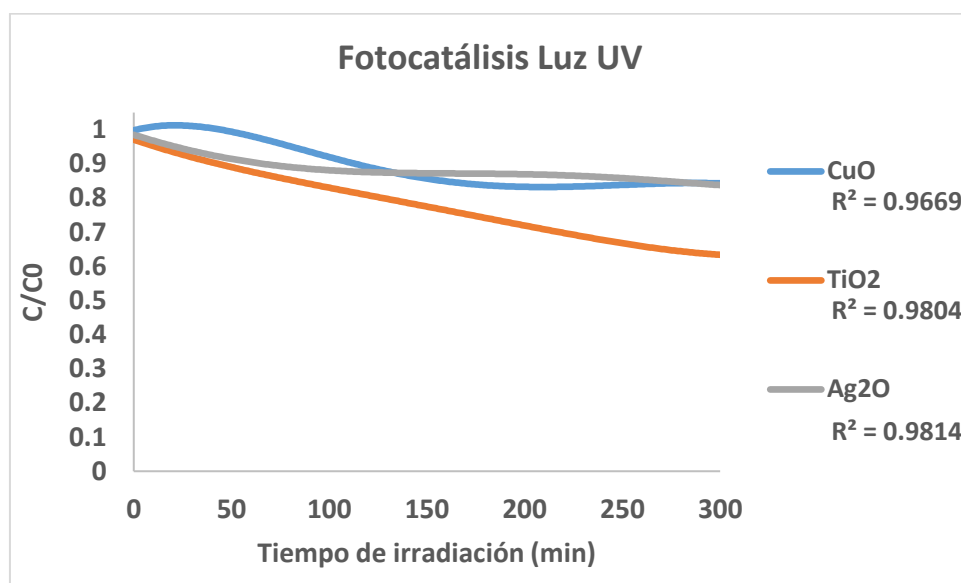


Figura 3.24. Tasas de mineralización de Iopromida empleando óxidos metálicos bajo irradiación UV-C.

Los resultados demuestran que el TiO₂ es el material que presenta una mayor actividad fotocatalítica, logrando alrededor del 37% de mineralización. Los óxidos de plata y de cobre, por su parte, lograron un menor porcentaje de mineralización, el cual fue cercano al 15%. Esto implica que no hay una mejora en términos de mineralización en comparación con la fotólisis; aun así, dado que no se está evaluando la degradación de la molécula de prueba, sino a una serie de reacciones que llevan a la mineralización, no es posible aseverar que solo está ocurriendo el proceso de fotólisis y no el de fotocatalisis. La baja actividad de los óxidos de plata y cobre, en comparación con el TiO₂ puede deberse a la escasa área superficial de los materiales, lo que limita su adsorción y con ello el contacto entre la Iopromida y las especies oxidantes en la superficie del material.

¹ UV-C ($\lambda = 100 \text{ nm} - 280 \text{ nm}$).

3.5.2. Actividad fotocatalítica de los compositos $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

En la Figura 3.25 se muestran las Tasas de mineralización de Iopromida bajo 5 horas de irradiación con luz UV-C, empleando a los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ calcinados a 150°C .

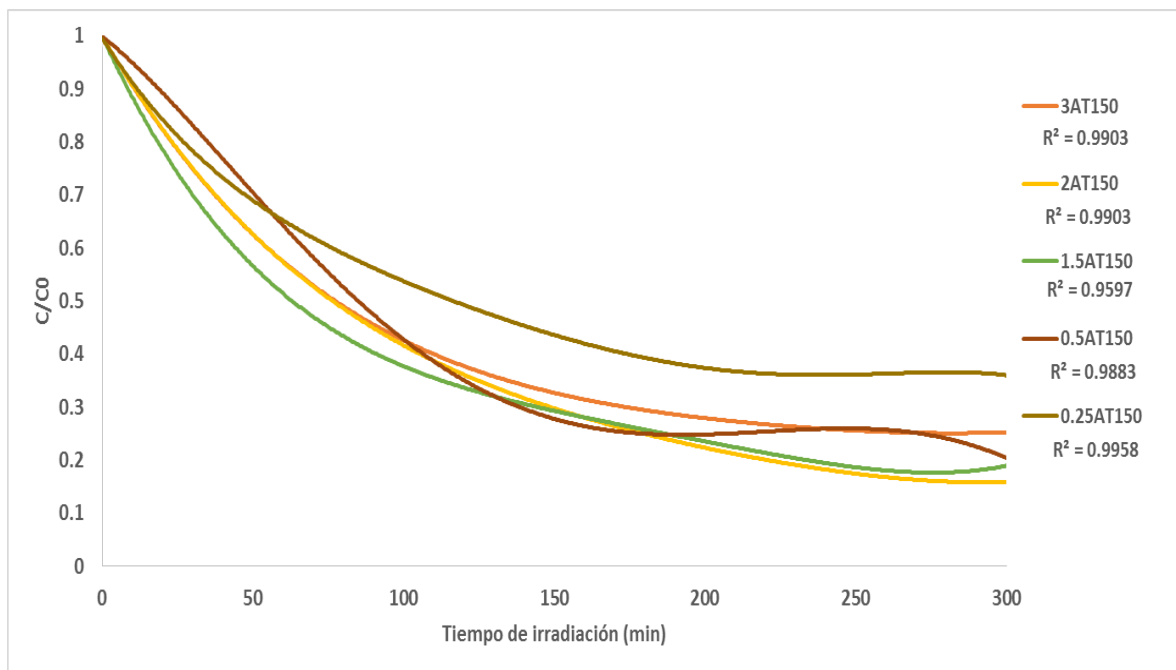


Figura 3.25. Tasas de mineralización de Iopromida bajo irradiación UV-C, empleando los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ calcinados a 150°C .

Para estos materiales, la mayor tasa de mineralización se presentó al emplear el material modificado en superficie 2AT150, alcanzando niveles del 80% de mineralización del contaminante. Por el contrario, el material con el desempeño más pobre fue aquel con una menor carga de nanopartículas (0.25AT150). Así mismo, resulta interesante que la actividad lograda con el material con mayor carga de Ag_2O fue la segunda más baja. Ello quiere decir que la carga óptima de nanopartículas de Ag_2O es de 1.8% en peso, con una clara tendencia al alza de los materiales con menor carga.

El incremento en la tasa de mineralización fue de 65% en comparación con lo obtenido para fotólisis, y del 44% al compararlo con el material de soporte, mostrando con ello un efecto sinérgico entre la actividad del TiO_2 y la del Ag_2O ya que bajo irradiación UV-C, ambos materiales son activados.

Diferente a lo observado para los materiales calcinados a 150°C, el patrón de actividad fotocatalítica de los materiales calcinados a 200°C mostró que la carga óptima de las nanopartículas fue de 0.62% en peso, logrando también una tasa de mineralización del 80% (Figura 3.26).

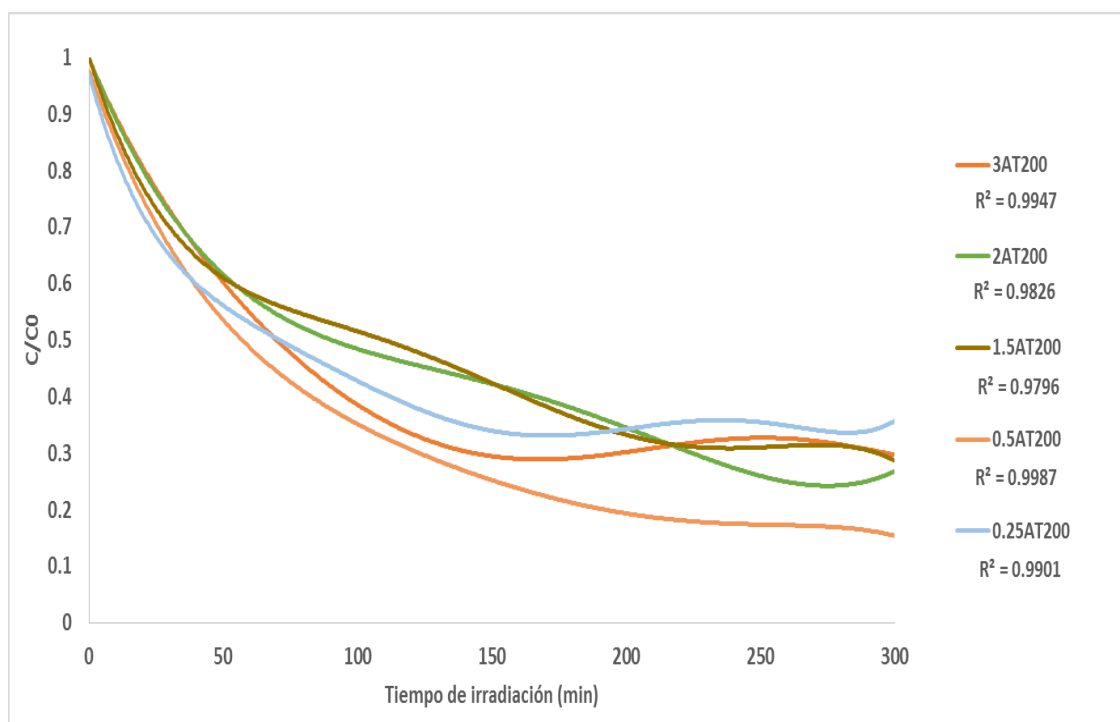


Figura 3.26. Tasas de mineralización de lopermida bajo irradiación UV-C empleando los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ calcinados a 200°C.

Cargas mayores de nanopartículas mostraron una caída sustancial en la actividad fotocatalítica del material en términos de mineralización. El material 0.25AT200, siendo el de menor carga depositada, mostró la menor tasa de mineralización de la molécula modelo. El incremento en la actividad fotocatalítica debido al depósito de nanopartículas de Ag_2O puede explicarse por diversos factores, los cuales pueden actuar de manera aislada o como conjunto, estos son:

- a) La separación prolongada del par hueco-electrón a través de la unión de los óxidos metálicos, lo cual retrasa la recombinación y con ello la inactivación (Priya et al., 2009).
- b) La función de las nanopartículas de Ag_2O como sumideros de los electrones foto-formados en la banda de conducción, propiciando la transformación del

Ag₂O hacia AgO y finalmente la reducción hacia Ag⁰ (Sarkar et al., 2013). Esta reacción es reversible durante el proceso de fotocátalisis debido a la oxidación de la plata al reaccionar con el oxígeno disuelto y las especies oxidantes formadas.

Las diferencias observadas en la actividad fotocatalítica al comparar los materiales con diferente calcinación pueden explicarse, por la diferencia en el tamaño y la distribución de las nanopartículas de Ag₂O soportadas en la superficie del TiO₂. Los materiales calcinados a 200°C mostraron un mayor tamaño de las partículas y una menor dispersión en la superficie del soporte, resultando ello en un número más reducido de sitios activos para realizar la fotocátalisis. Es por esta razón la carga óptima de nanopartículas de Ag₂O tratadas a 200°C resultó ser un valor mínimo, mientras que, al probar cargas mayores, la aglomeración de las nanopartículas de Ag₂O pudo disminuir la cantidad de sitios activos en la superficie del material. Por el contrario, para los materiales calcinados a 150°C, en los que, las nanopartículas de Ag₂O fueron de menor tamaño y alta dispersión en la superficie de TiO₂, se precisó de una mayor carga de nanopartículas para lograr la mayor actividad fotocatalítica.

3.5.3. Actividad fotocatalítica de los compositos CuO/TiO₂

Las pruebas de actividad fotocatalítica de los materiales modificados con CuO mostraron un menor rendimiento que los materiales modificados con nanopartículas de Ag₂O. La carga de CuO encontrada como óptima para el proceso de fotocátalisis fue de 0.15% en peso, obteniendo un 69% de mineralización tras 5 horas de irradiación (Figura 3.27). El incremento en la carga de nanopartículas de óxido metálico resultó en el detrimento de la actividad fotocatalítica.

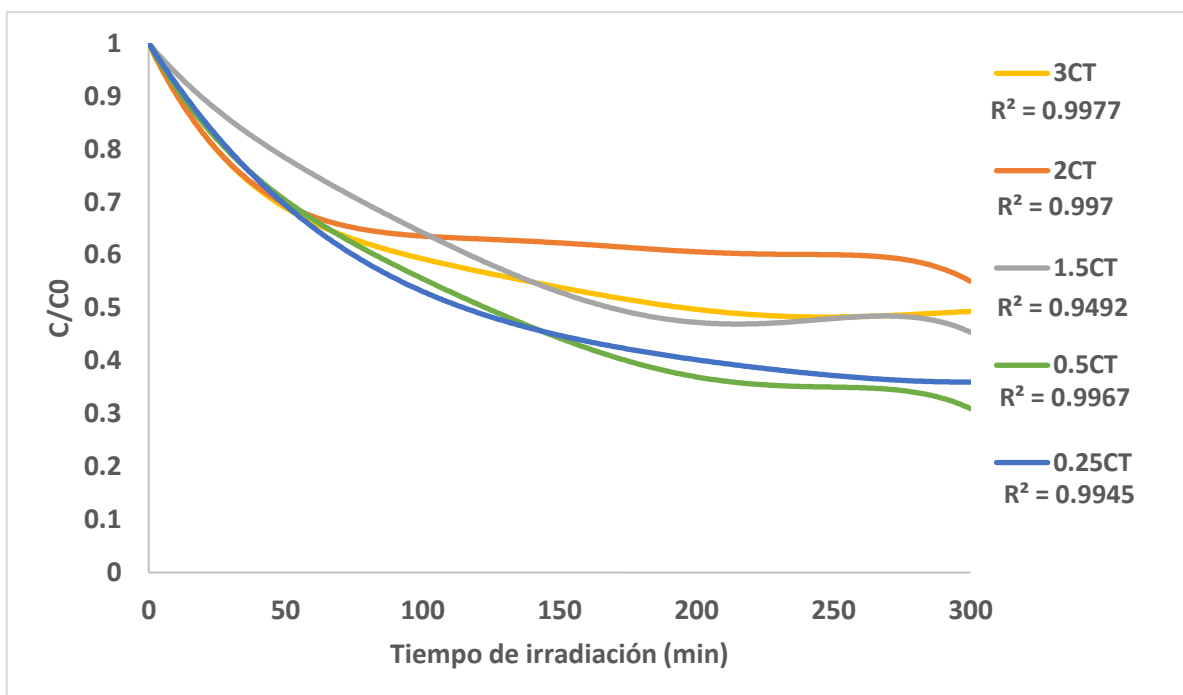


Figura 3.27. Tasas de mineralización de lopromida bajo irradiación UV-C empleando los materiales CuO/TiO₂.

La tasa de mineralización más baja fue conseguida para el material 2CT, obteniendo un 45% de remoción del carbono orgánico en solución. Diferente a lo observado para los materiales Ag₂O/TiO₂, el composito con la menor carga de nanopartículas resultó ser ligeramente menos eficiente que el material con la carga óptima. La menor actividad de los materiales CuO/TiO₂, comparados con los materiales modificados en superficie con Ag₂O puede explicarse considerando dos fenómenos, a saber:

- 1) El valor del parámetro función trabajo es mayor para Ag₂O (5.8 eV) en comparación con CuO (5.3 eV), lo cual implica una mayor movilidad de los portadores en los materiales Ag₂O/TiO₂ que en los modificados con nanopartículas de CuO. Esto implica una menor recombinación en los primeros mencionados, y con ello una mayor actividad fotocatalítica.
- 2) La alta reducibilidad del óxido de plata en comparación al óxido de cobre, lo cual resulta en que las nanopartículas de Ag₂O se conviertan en eficientes

trampas de electrones, impidiendo con ello la recombinación de los pares hueco-electrón.

En la Tabla 3.6 se muestra un resumen de la eficiencia de mineralización, en porcentaje, encontrada en los experimentos de actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz UV-C.

Tabla 3.6. Tasa de mineralización fotocatalítica (%) tras 5 horas de irradiación UV-C empleando los materiales sintetizados.

Carga soportada (peso)	teórica (% en peso)	Ag ₂ O		CuO
		T.T. = 150°C	T.T. = 200°C	T.T. = 300°C
0			37	
0.25		75	70	53
0.5		84	73	45
1.5		80	71	54
2.0		79	84	69
3.0		64	64	64
100			16	16

3.6. Pruebas de actividad fotocatalítica bajo luz visible

3.6.1. Fotocatálisis empleado óxidos metálicos

En esta etapa del experimento se probó la actividad fotocatalítica tanto de los óxidos metálicos como de los materiales modificados bajo irradiación visible. Para realizar estos ensayos se probó a los fotocatalizadores que mostraron el mejor desempeño en los ensayos con luz UV-C. En la Figura 3.28 se muestran las tasas de mineralización de Iopromida empleando a los óxidos metálicos de manera individual. Para el TiO₂, la tasa de mineralización de Iopromida fue ligeramente mayor a lo observado en el ensayo de fotocatálisis con luz UV-C (42% vs. 37%). Ello significa que la fotocatálisis resultó en una tasa de mineralización 7 veces lo observado en el ensayo de fotólisis. Tal resultado puede encontrar su explicación en la fracción de rutilo contenida en el material Degussa P25, ya que esta fase

cristalográfica muestra un valor de *band gap* de 3.0 eV (Ohno et al., 2001), lo cual lo hace activo bajo irradiación visible.

Con respecto a Ag₂O y CuO, el primero muestra una mayor actividad fotocatalítica que en los experimentos empleando luz UV-C. Esto se explica por su bajo valor de *band gap* y su fotosensibilidad, misma que le confiere la habilidad como trampa de electrones al reducir a los átomos de plata durante el proceso de fotocatalisis. Por el contrario, el material CuO presentó menor actividad fotocatalítica al compararlo con su contraparte en los experimentos con luz UV-C. Ello puede deberse a que, a pesar de tener un bajo valor de *band gap*, la tasa de recombinación del par hueco-electrón es elevada, tal y como se menciona en la literatura (Yang et al., 2016), resultando en una caída de la actividad fotocatalítica.

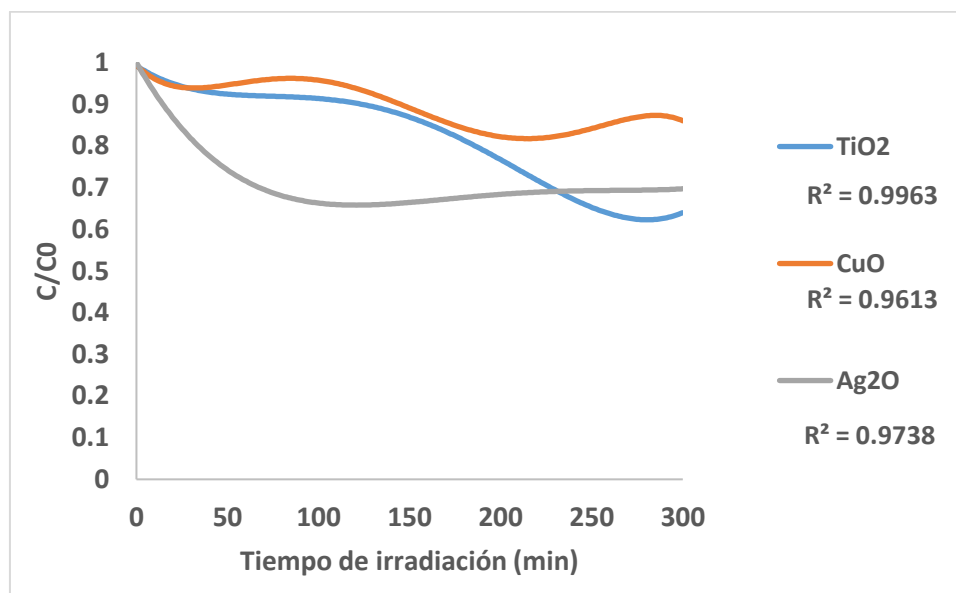


Figura 3.28. Tasas de mineralización de Iopromida empleando a los fotocatalizadores óxidos metálicos sin modificar bajo irradiación visible.

Uno de los factores a destacar en este experimento es la súbita alza de la concentración de carbono orgánico en solución tras 180 minutos de irradiación. Este comportamiento puede explicarse a través del fenómeno de liberación de los subproductos de la degradación de Iopromida, los cuales no pueden seguir la ruta de mineralización debido a la baja energía de la fuente lumínica y son desorbidos del material fotocatalizador hacia la solución, incrementando la concentración de

carbono orgánico. Un estudio completo enfocado en la degradación de Iopromida y la formación de los subproductos de la degradación es necesario para poder validar o descartar esta hipótesis.

3.6.2. Fotocatálisis empleando los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

La mineralización de Iopromida en los sistemas con los materiales modificados bajo irradiación visible fue menor a lo encontrado en los ensayos con luz UV, por esta razón se muestra en las siguientes secciones una comparación entre las tasas de mineralización obtenidas bajo irradiación UV-C y visible.

En la Figura 3.29 se muestran las tasas de mineralización de Iopromida empleando a los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Ag_2O . Para ambos materiales se observó una tasa de mineralización final muy parecida, en ambos casos se superó el 50% de mineralización del compuesto. Esta tasa de mineralización es mayor a lo obtenido en los ensayos de fotocatálisis empleado TiO_2 y Ag_2O sin modificar (1.5 veces superior en ambos casos), y más notablemente que lo obtenido en el proceso de fotólisis (9 veces más alta). Dichos resultados demuestran nuevamente el efecto sinérgico obtenido al sintetizar a la heteroestructura de óxidos mixtos.

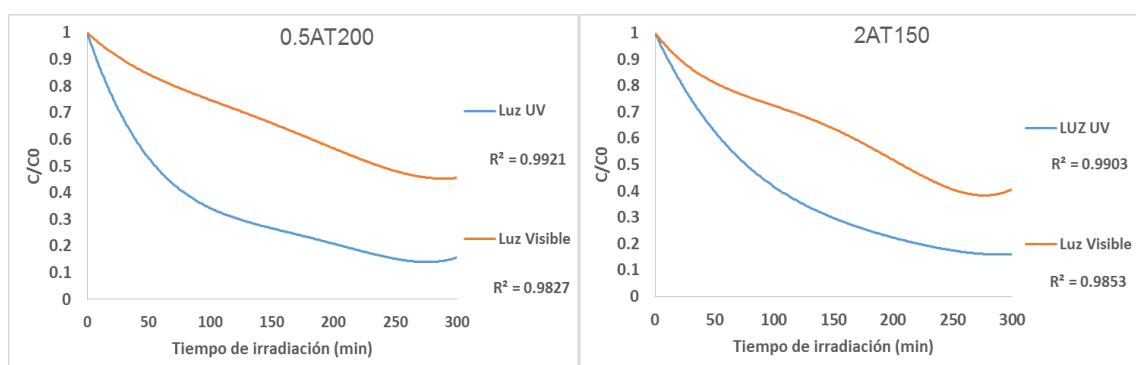


Figura 3.29. Tasas de mineralización de Iopromida empleando a los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ bajo irradiación visible.

No se observó un efecto en la actividad fotocatalítica de los materiales como respuesta a la modificación en la carga superficial de las nanopartículas de Ag_2O .

3.6.3. Fotocatálisis empleando los materiales CuO/TiO₂

La actividad observada al probar a los óxidos mixtos CuO/TiO₂ fue notablemente menor que lo obtenido no solo en las pruebas de actividad fotocatalítica con luz UV-C (Figura 3.30), sino en los ensayos fotocatalíticos con los componentes individuales, y en fotólisis. El que no existe un efecto sinérgico al acoplar a los óxidos metálicos.

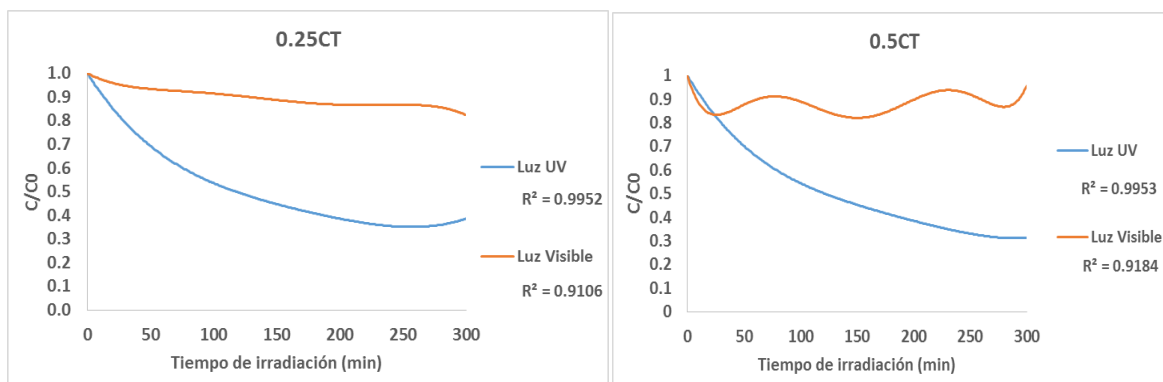


Figura 3.30. Tasas de mineralización de loperomida empleando a los materiales CuO/TiO₂ bajo irradiación visible.

Cuando se probó el material 0.5CT se observó nuevamente la potencial liberación de carbono orgánico desde el material hacia la solución, mostrando la baja capacidad del material para lograr la completa oxidación de los subproductos de degradación de loperomida. En un experimento posterior se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales modificados en superficie con mayores cargas de CuO, a saber 2CT y 3CT (ver Anexo 6). En ambos casos no se encontró un incremento importante en la actividad en comparación a lo mostrado en la Figura 3.29. La baja actividad de los materiales CuO/TiO₂ en los ensayos con luz visible pueden a la baja tasa de transferencia de los portadores de carga entre los semiconductores. Dado que ambos semiconductores son activados en el espectro de luz visible –incluso el TiO₂, como se muestra en la Figura 3.28–, es posible que ocurra la recombinación tras la activación con la luz visible. Un estudio electroquímico profundo para determinar el esquema de bandas en el compuesto binario es necesario para esclarecer este punto.

En la Tabla 3.7 se muestra un resumen de la eficiencia de mineralización, en porcentaje, encontrada en los experimentos de actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible.

Tabla 3.7. Tasa de mineralización fotocatalítica (%) tras 5 horas de irradiación visible empleando materiales seleccionados y comparación con la eficiencia del proceso de fotólisis.

Material	Mineralización	Incremento en la actividad comparado con fotólisis
TiO ₂	42	7 veces
Ag ₂ O	27	4.5 veces
CuO	12	2 veces
0.5AT200	54	1.5 veces
2AT150	56	1.5 veces
0.25CT	12	2 veces
0.5CT	3	-

3.6.4. Optimización y principios de escalamiento del proceso

Como se mostró en los apartados anteriores, los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Ag₂O resultaron ser los más eficientes para la mineralización del contaminante Iopromida. Con el fin de iniciar el proceso de transferencia de este material de las condiciones ideales de laboratorio hacia los escenarios reales en campo o plantas piloto, se realizaron ensayos de optimización del proceso, pruebas de reusabilidad del material y finalmente, experimentos de fotocatalisis en agua de la red de suministro.

3.6.5. Determinación de la carga óptima del fotocatalizador

Debido a que la carga del material en la suspensión tiene un efecto directo en la actividad fotocatalítica, se determinó la tasa de mineralización de Iopromida en sistemas con diferentes concentraciones del fotocatalizador, i.e., 0.25, 0.5 y 1.0 g/L. La reacción se corrió de manera normal durante 5 horas bajo irradiación visible. En la Figura 3.31 se muestran las tasas de mineralización fotocatalítica del compuesto Iopromida al probar las tres concentraciones del catalizador.

Es claro que la concentración del fotocatalizador de 0.5 g/L –la misma usada en los experimentos previamente realizados– es la óptima para el sistema empleado. Una concentración menor (0.25 g/L) mostró menor actividad por la carencia de partículas en suspensión de los semiconductores, mientras que una carga elevada (1 g/L) implica un incremento en la densidad óptica de la suspensión, misma que resulta en baja penetrabilidad o polidispersión de la luz incidente.

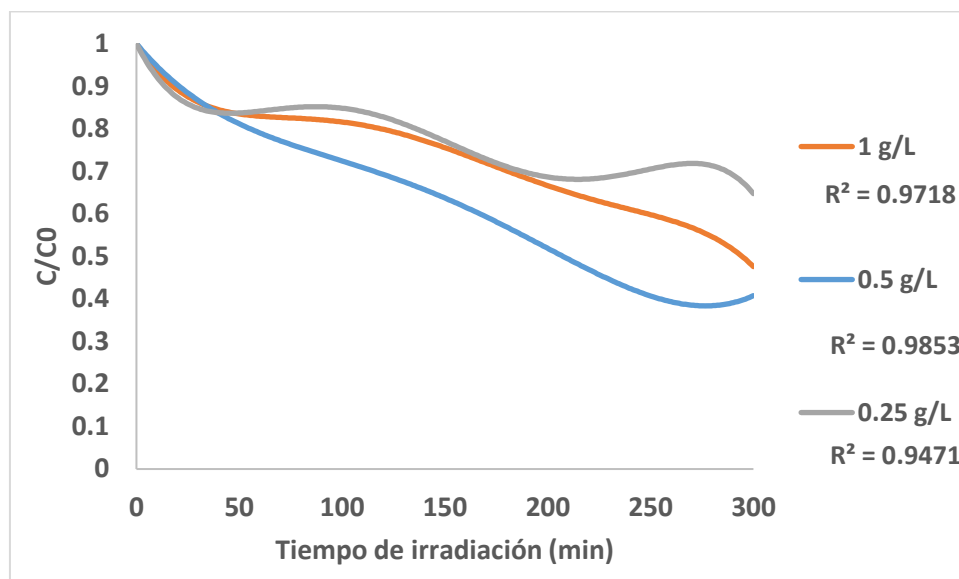


Figura 3.31. Tasas de mineralización de Iopromida empleando diferentes concentraciones del fotocatalizador 2AT150 bajo irradiación visible.

3.6.6. Evaluación de la estabilidad del fotocatalizador

Como parte del inicio del proceso de escalamiento se evaluó la estabilidad del material fotocatalítico 2AT150 a través de 3 ciclos consecutivos de reacción empleando luz visible. En la Figura 3.32 se muestran las tasas de mineralización del compuesto Iopromida para los tres ciclos de reacción probados. En principio, se observa una tasa de mineralización para el primer ciclo de reacción que es repetible con los resultados reportados en los apartados previos. Por el contrario, la eficiencia fotocatalítica disminuyó significativamente para los ciclos subsecuentes. En la tasa del ciclo 2 se nota la liberación de carbono orgánico hacia la solución, indicativo de la disminución en la capacidad del material para degradar a los subproductos de la degradación. Finalmente, para el tercer ciclo de reacción ya no se observa la

liberación de carbono orgánico hacia la solución, mientras que la actividad fotocatalítica se mantiene tan baja como en el segundo ciclo.

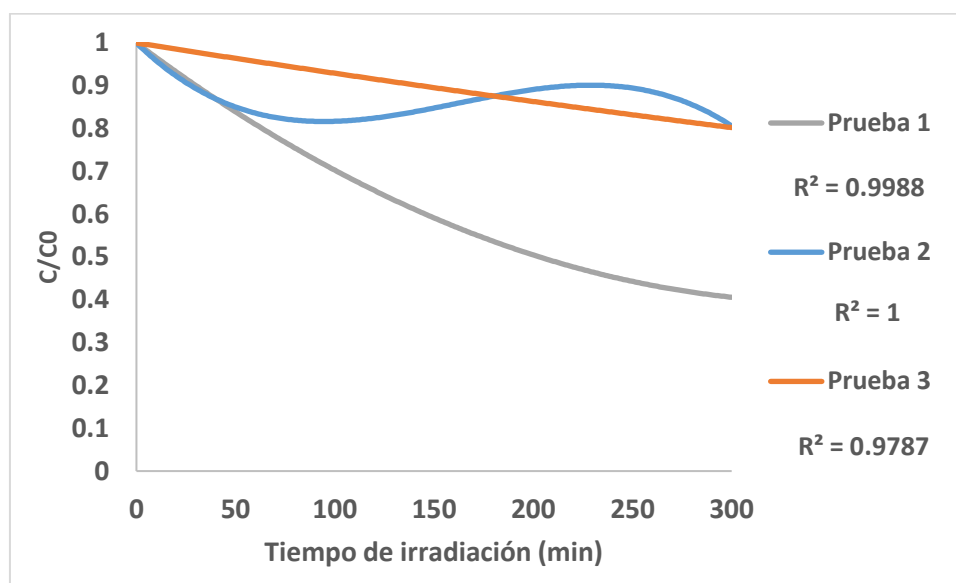


Figura 3.32. Tasas de mineralización de lopromida en tres ciclos de reacción empleando el fotocatalizador 2AT150 bajo irradiación visible.

La disminución en la actividad fotocatalítica del semiconductor Ag_2O a lo largo de varios ciclos de reacción ha sido reportada en estudios previos (Wang et al., 2011). Este comportamiento puede deberse principalmente al cambio del estado de oxidación de la plata. Un análisis del material fotocatalítico por la técnica XPS al finalizar la reacción muestra el incremento en la intensidad de la señal para la especie Ag^0 en las nanopartículas soportadas, e incluso la formación de Ag^0 (Figura 3.33).

Este cambio de especies sin duda impacta en la actividad fotocatalítica del compuesto ya que reduce su capacidad para impedir la recombinación del par hueco-electrón a través de la reducción del óxido de plata, lo cual pone de manifiesto la importancia de este óxido en el compuesto.

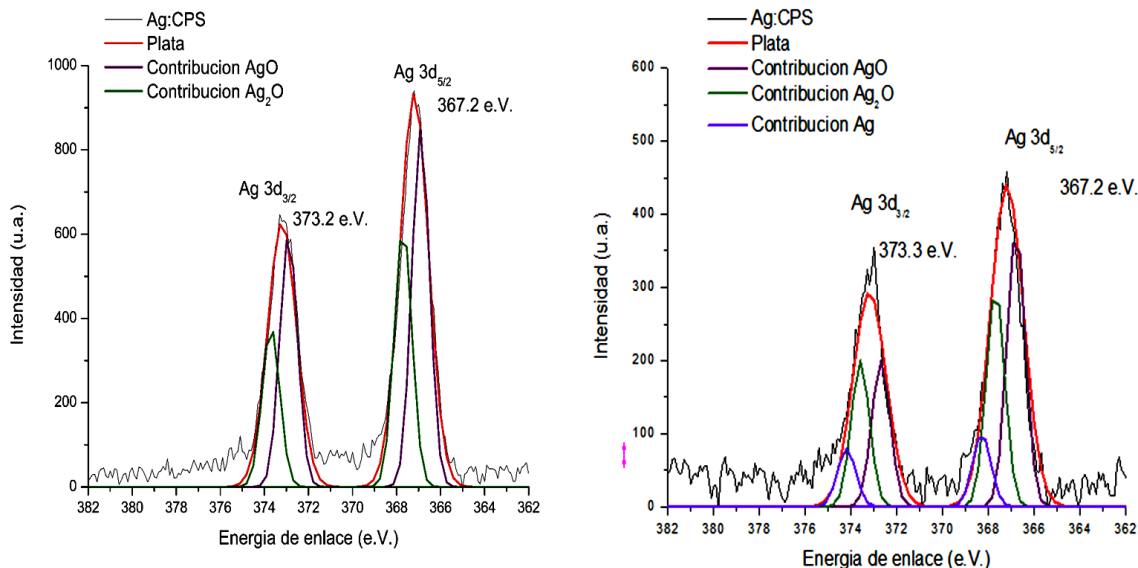


Figura 3.33. Espectros XPS del material 2AT150 antes (izquierda) y después de tres ciclos de reacción bajo irradiación visible (derecha).

Otro factor que se debe tomar en consideración como causa de la disminución de la actividad fotocatalítica del material es la lixiviación de la plata soportada en el TiO_2 . Dicha lixiviación se puede demostrar a través de la disminución de la intensidad de la señal de Ag en el espectro XPS correspondiente al material reusado (Figura 3.33). De cara a este resultado se realizó una prueba rápida de actividad fotocatalítica para conocer si la plata lixiviada tiene algún efecto en cualquiera de los ciclos de reacción. La reacción en fase homogénea se realizó empleando una concentración de 0.5 g/L de AgNO_3 disuelto en 250 mL de una solución de Iopromida 30 mg/L. Los resultados de esta prueba muestran la completa inactividad fotocatalítica de los iones plata en la solución irradiada (Figura 3.34).

Con base en ello se puede decir que: a) la mineralización de Iopromida ocurre por la vía fotocatalítica en fase heterogénea; b) una fracción del óxido de plata soportado en el TiO_2 lixivía durante el reuso del material; y, c) el material lixivado no tiene ningún impacto en los procesos fotocatalíticos subsecuentes.

Debido a lo anterior, se requiere que los próximos trabajos de investigación apunten a encontrar mecanismos de estabilización de la plata en la superficie del TiO_2 .

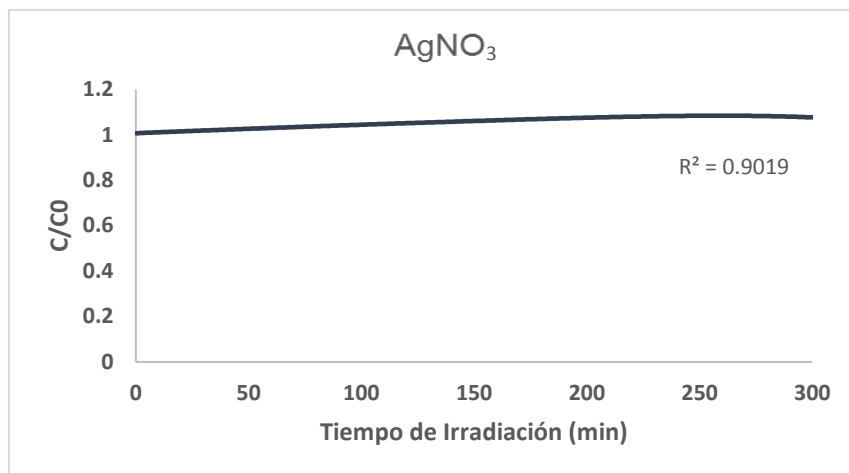


Figura 3.34. Tasas de mineralización de Iopromida en una solución de 0.5 g/L de AgNO_3 bajo irradiación visible.

Con el fin de mostrar el papel de las nanopartículas de Ag_2O en la captura de los electrones foto-formados y su efecto sinérgico junto con el oxígeno disuelto, se llevó a cabo un experimento en el que la reacción de fotocatalisis se realizó con el material 2AT150 en total ausencia de O_2 disuelto, mediante su purga con N_2 .

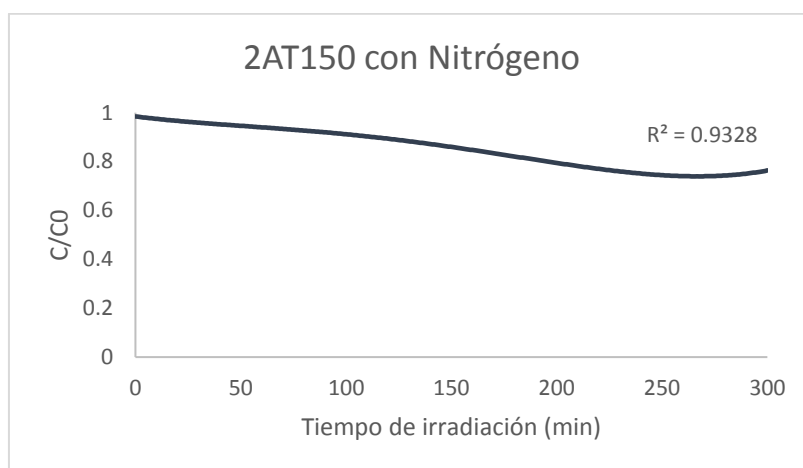


Figura 3.35. Tasas de mineralización de Iopromida empleando el material 2AT150 con luz visible y ausencia de O_2 disuelto.

Los resultados muestran un nivel de mineralización apreciable en ausencia del electrófilo O_2 (Figura 3.35), indicando que en el material existe otro elemento electrófilo; en este caso, las nanopartículas de Ag_2O . Este fenómeno explica el incremento en la especie AgO y la aparición de Ag^0 en los materiales reusados. Es claro, a partir de estos resultados, que el éxito del material 2AT150 se debe en parte

al efecto sinérgico de las especies electrófilas presentes durante el proceso de fotocatalisis.

3.7. Rendimiento fotocatalítico en condiciones no ideales

Para concluir con la evaluación del potencial de escalamiento del material seleccionado, se realizaron pruebas de actividad empleando agua de la llave bajo las mismas condiciones de reacción.

3.7.1. Mineralización fotolítica

Inicialmente, se evaluó la mineralización de Iopromida por fotólisis, tanto con luz UV como con luz visible. Como se muestra en la Figura 3.36, la tasa de mineralización fotolítica no superó el 10% de la masa de carbono inicialmente agregada. El proceso bajo irradiación UV fue más efectivo que aquel con radiación visible, dada la naturaleza energética de la luz UV (ver Figura 3.16), tal y como se mostró en los apartados previos.

La disminución de la actividad fotolítica en los ensayos usando agua de la llave puede explicarse por la presencia de especies predadoras de radicales libres (particularmente del radical $\cdot\text{OH}$), tales como carbonatos, bicarbonatos y sulfatos (Neatu et al., 2014). Estas especies químicas disueltas reaccionan rápidamente con los radicales oxidantes, impidiendo la mineralización de Iopromida.

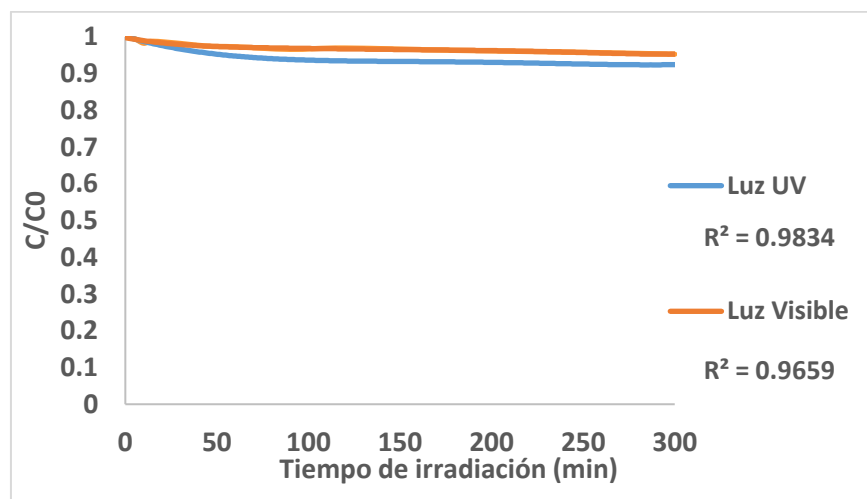


Figura 3.36. Tasa de mineralización de Iopromida por fotólisis en agua de la llave empleando luz UV y luz visible.

Otro de los puntos importantes al estudiar estas matrices es la presencia *a priori* de carbono orgánico en el agua. Debido a que no es posible discernir si el carbono que se mineraliza corresponde al aportado por Iopromida, o forma parte de la materia orgánica lábil en la matriz, no se puede asegurar de manera tajante que la mineralización ocurrida corresponda a Iopromida. Estudios posteriores que sigan la concentración de Iopromida y de sus subproductos de la degradación son necesarios para esclarecer este punto.

3.7.2. Mineralización fotocatalítica

La mineralización de Iopromida por la vía fotocatalítica fue menor a lo encontrado en matrices puras. La tasa de mineralización empleando luz UV fue del 14%, mientras que, en el ensayo con luz visible, este valor se retrajo hasta el 10% de la masa total de carbono adicionada (Figura 3.37). Nuevamente, se puede atribuir el bajo rendimiento fotocatalítico a los componentes de la matriz, los cuales pueden actuar como depredadores de radicales libre, estos componentes son:

- a) Materia orgánica en solución, la cual compite, por un lado, por los fotones incidentes en la suspensión; logrando con ello generar materia orgánica en estado triplete (^3MOD), cuya energía es disipada como calor en el medio circundante (Canonica y Laubscher, 2008). Por otra parte, la materia orgánica disuelta puede reaccionar con los radicales libres formados en superficie, impidiendo la mineralización de la molécula objetivo.
- b) Iones disueltos carbonatos y sulfatos son capaces de rápidamente depredar a los radicales $\cdot\text{OH}$ en la superficie de los materiales fotocatalíticos; adicionalmente, pueden generar incrustaciones en la superficie del material, reduciendo la cantidad de sitios activos (Umar y Aziz, 2013). Los iones cloruro, que son abundantes en el agua de la llave pueden envenenar irreversiblemente al catalizador de plata mediante la formación de haluros insolubles.

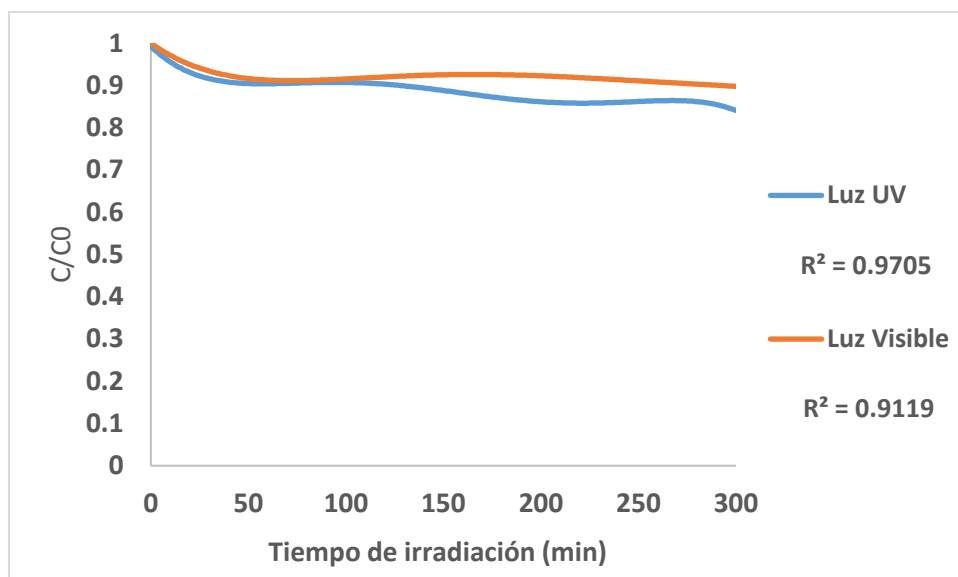


Figura 3.37. Tasa de mineralización fotocatalítica de lopromida en agua de la llave empleando el material 2AT150.

Debido a que se lograron muy bajos niveles de mineralización de lopromida, se considera necesario realizar un estudio profundo acerca de los subproductos de la degradación generados en el proceso de fotocátalisis, así como la evaluación de la toxicidad. Para esta tesis, solamente se evaluó el potencial de biodegradabilidad del efluente producido en los ensayos de fotocátalisis tras 5 horas de irradiación con luz visible. Para tal efecto, se realizaron pruebas para determinar la demanda bioquímica de oxígeno en el agua de la llave inoculada con lopromida, antes y después de la reacción de fotocátalisis. Los resultados mostraron un valor de DBO por debajo del límite de detección de la prueba (< 2 mg O₂/L) al inicio de los ensayos, y un incremento en el valor de este parámetro hasta 5 mg O₂/L al final de la prueba.

Este resultado muestra que, aunque no se logran grandes tasas de remoción, si se logra la transformación de lopromida hacia especies, sino inocuas, por lo menos susceptibles de ser biodegradadas. Así mismo, con base en este resultado, se asumió que no es necesario realizar pruebas de toxicidad aguda en organismos acuáticos, dada la biodegradabilidad de los subproductos generados.

4. CONCLUSIONES

El método de depósito-precipitación es eficiente para la síntesis de materiales semiconductores mixtos, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y CuO/TiO_2 utilizando diferentes cargas del óxido metálico depositado.

El depósito de los semiconductores Ag_2O y CuO tuvo un impacto en las propiedades ópticas del semiconductor, logrando una mayor absorción de luz en el espectro de luz visible, así como una baja en la tasa de recombinación. No obstante, propiedades físicas, como la cristalización y el área superficial específica no se vieron afectadas por esta modificación.

El depósito de metales en la superficie de TiO_2 P25 por el método de depósito-precipitación ocurre más eficientemente al emplear urea como agente basificante, que al usar NaOH .

Los semiconductores depositados en la superficie del TiO_2 mostraron una combinación de especies con diferentes estados de oxidación, tales como AgO y Cu_2O , los cuales ocurren concomitantemente con las especies deseadas Ag_2O y CuO , respectivamente.

La tasa mineralización del medio de contraste de rayos X es notablemente incrementada por el uso del fotocatalizador TiO_2 en ensayos de irradiación en lote empleando tanto luz UV-C como visible.

El depósito de nanopartículas de óxidos metálicos Ag_2O y CuO sobre el semiconductor TiO_2 incrementa la eficiencia de mineralización de Iopromida bajo irradiación UV-C, comparado con el proceso de fotólisis y la fotocatálisis empleando los semiconductores de manera individual. Es por esta razón que se puede catalogar como un proceso sinérgico.

La actividad fotocatalítica de los materiales modificados decae al ser irradiados con luz visible, en comparación a lo observado con luz UV-C. Los catalizadores de CuO/TiO_2 mostraron nula actividad en el espectro de luz visible.

La temperatura de calcinación impacta en el rendimiento de los materiales modificados en superficie con Ag_2O , siendo más activos fotocatalíticamente los materiales calcinados a 150°C .

La carga de óxidos metálicos soportada sobre TiO_2 tiene un efecto en la actividad fotocatalítica, siendo mayor la actividad a bajas cargas para los materiales CuO/TiO_2 y $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ tratado a 150°C .

Aun cuando los materiales modificados en superficie con nanopartículas de Ag_2O mostraron una notable eficiencia fotocatalítica, su estabilidad es baja, siendo poco reusables en varios ciclos fotocatalíticos.

La reacción de fotocatalisis empleando al material más eficiente es sensible al efecto de matriz, disminuyendo la actividad al emplear agua de la llave.

A pesar de no alcanzar la completa mineralización del compuesto, especialmente en los ensayos con agua de la llave, los sub-productos de la degradación resultaron ser más biodegradables que el compuesto original, lo que puede compensar la baja eficiencia del material.

5. RECOMENDACIONES

Investigar acerca de la posibilidad de estabilizar al Ag_2O soportado mediante algún mecanismo químico, para evitar su reducción durante la reacción de fotocátalisis y posibilitar su reuso en varios ciclos de reacción.

Realizar un estudio acerca de la caracterización de subproductos de la degradación generados en la mineralización de Iopromida mediante análisis analíticos.

Mejorar el método de síntesis del catalizador formado por $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$. Por ejemplo, evaluar el método de síntesis mediante reacción hidrotérmal para tener mejor control de la temperatura y la presión necesaria para formar los cristales, evitando así la obtención de diferentes estados de oxidación de la plata.

Investigar el poder contaminante que podría tener la lixiviación de la plata en el ambiente.

6. REFERENCIAS

- Albiter, E., Valenzuela, M.A., Alfaro, S., Valverde-Aguilar, G., y Martínez-Pallares, F.M. (2015). Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. *Journal of Saudi Chemical Society*, 9 (5), 563-573.
- Al-Kuhaili, M.F. (2007). Characterization of thin films produced by the thermal evaporation of silver oxide. *Journal of physics D: Applied physics*, 40, 2847-2853.
- Azerrad, S., Gur-Reznik, S., Heller-Grossman, L., y Dosoretz, C. (2014). Advanced oxidation of iodinate X-ray contrast media in reverse osmosis brines: The influence of quenching. *Water Research*, 62, 107-116.
- Bian, Z., Tachikawa, T., Kim, W., Choi, W., y Majima, T. (2012). Superior Electron Transporte and Photocatalytic Abilities of Metal-Nanoparticle-Loaded TiO₂ Superstructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48), 25444-25453.
- Bozorgtabar, M., y Jafarpour, M. (2015). Structure and Surface Characterization of Nanostructured TiO₂ Coatings Deposited Via HVOF Thermal Spray Processes. *American Journal of Engineering Research*, 4, 82-90.
- Carberry, J.J. (2001). *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. Dover Publications, INC.
- Chen, J., Albella, P., Pirzadeh, Z., Alonso-González, P., Huth, F., Bonetti, S.,... Hillenbrand, R. (2001). Plasmonic nickel nanoantennas. *Small*, 7(16), 2341-2347. DOI: 10.1002/smll.201100640.
- Chen, P. (2016). A novel synthesis of Ti³⁺ self-doped Ag₂O/TiO₂ (p-n) nanoheterojunctions for enhanced visible photocatalytic activity. *Materials Letters*, 163, 130-133.
- CONAGUA. (2014) *Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación*.

- Coronado, J., Fresno, F., Hernández-Alonso, M.D. & Portela, R. (2013). *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. Green Energy and Technology. Springer-Verlag. Londrés.
- Daughton, CG. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24, 711-732.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., y Turek, T., (2011). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalyst*, 1. Fundamentals. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Drewes, J.E., Fox, P., y Jekel, M. (2001). Ocurrence of iodinated X-Ray contrast media in domestic effluents and their fate during indirect potable reuse. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 36(9), 1633-1645.
- Doll, T.E., y Frimmel, F.H. (2004). Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials—determination of intermediates and reaction pathways. *Water Research*, 38, 955-964.
- Durán-Álvarez, J.C., Avella, E., y Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo Nano*, 8(14), 17-39.
- Durán-Álvarez, J.C., Zanella, R., Oros-Ruiz, S. (2014). *Heterogeneous gold catalysts and catalysis*. (154-228) Londres: The Royal Society of Chemistry.
- Baquero, F., Martínez, J.-L., Cantón, R., (2008). Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*, 19, 260-265.
- Eutis, S., El-Sayed, M.A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal Surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews*, 35(3), 209-217.
- Fernández, R., y Graña, L. (2014). *Fármacos en Radiología*. (pp. 19-22). SERAM.

- Francisco, M.S., y Mastelaro, V. (2002). Inhibition of the Anatase-Rutile Phase Transformation with Addition of CeO₂ to CuO/TiO₂ System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and textural studies. *Chemistry of Materials*, 14(6), 2514–2518.
- García, F.D., (2005). Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 227-241.
- Gaudix, Alcaudete, Puente, G., Utrera, y Sierra Norte de Sevilla. *Técnico Especialista en Radiodagnóstico*. (pp. 531-533), Sevilla: MAD.
- Gaya, I.U. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. London: Springer.
- Gelover, S.L. (2015). Nanotecnología, una alternativa para mejorar la calidad del agua. *Mundo Nano*, 8(14), 40-52.
- Gil, M.J., Gutiérrez, O.D., Soto, A.M., y Usma, J.G. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- Golet, E.M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, C.A., y Giger, W. (2003). Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. *American Chemical Society*, 37(15), 3243-3249.
- Gwak, J.H., Kim, S.J., y Lee, M. (1998). Sol-gel preparation of AuCu and Au₄Cu nanocluster alloys in silica thin films. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(40), 7699-7704.
- Hashimoto, K., Irie, H., y Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of applied physics*, 44(12), 8269-8285.
- Hendricks, D. (2011). Fundamentals of Water Treatment Unit Processes. *Physical, Chemical, and Biological*. (pp.3-13). CRC Press.

- Hiep, T.H., Loan, T., Thuy, T.D., y Liem, Q. (2012). Synthesis and characterization of nano-CuO and CuO/TiO₂ photocatalysts. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(2). doi.org/10.1088/2043-6262/4/2/025002.
- Hirakawa, K., Mori, M., Yoshida, M., Oikawa, S., y Kawanashi, S. (2004). Photo-irradiated titanium dioxide catalyzes site specific DNA damage via generation of hydrogen peroxide. *Free Radical Research*, 38(5), 439-447.
- Hisatomi, T., Kubota, J., y Domen, K. (2014). Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews*, 43, 7520-7535.
- Hou, W. and Cronin, S. (2012). A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13), 1612-1619.
- Hurum, D., Agrios, A., Kimberly, G., Rajh, T., y Thurnaur, M. (2003). Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ EPR. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), 4545-4549.
- Ibhadon, A.O., y Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3, 189-218.
- Izquierdo, J., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., y Fité, C. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. (pp.143-146). Edicions de la Universitat de Barcelona.
- Izquierdo, M., Peral, F., De la Plaza, M., y Troitiño, M. (2013) *Evolución Histórica de los Principios de la Química*. Madrid: UNED Ediciones.
- Jiang, B., Jiang, L., Shi, X., Wang, W., Li, G., Zhu, F., Zhang, D. (2014). Ag₂O/TiO₂ nanorods heterojunctions as a strong visible-light photocatalyst for phenol treatment. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 73(2), 314-321.
- Kerkez, Ö., y Boz, I. (2015). Photodegradation of Methylene Blue with Ag₂O/TiO₂ under Visible Light: Operational Parameters. *Chemical Engineering Communications*, 202(4), 534-541.

- Kim, J., y Choi, W. (2010). Hydrogen producing water treatment through solar photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 3(8).
- Kormos, J.L., Schulz, M., y Ternes, T.A. (2011). Occurrence of Iodinated X-ray Contrast Media and Their Biotransformation Products in the Urban Water Cycle. *Environmental Science Technology*, 45(20), 8723-8732.
- Kumar, P.M., Badrinarayanan, S., y Sastry, M. (2000). Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. *Thin Solid Films* 358(10), 122-130.
- Kundakovic, Lj., y Flytzani-Stephanopoulos. (1998). Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Applied Catalysis A: General* 171, 13-29.
- Lagopati, N., Tsilibary, E., Falaras, P., Papazafiri, P., Pavlatou, E., Kotsopoulou, E., y Kitsiou. (2014). Effect of nanostructured TiO₂ crystal phase on photoinduced apoptosis of breast cancer epithelial cells. *International Journal of Nanomedicine*, 9, 3219–3230.
- Lalitha, K., Reddy, J.K., Phanikrishna Sharma, M.V., Kumari, V.D., y Subrahmanyam, M., (2010). Continuous hydrogen production activity over finely dispersed Ag₂O/TiO₂ catalysts from methanol:water mixtures under solar irradiation: A structure–activity correlation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 3991-4001.
- Lattante, S. (2014). Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Electronics*, 3(1), 132-164.
- Li, C., Hsieh, J.H., Cheng, J.C., y Huang, C.C. (2014). Optical and photoelectrochemical studies on Ag₂O/TiO₂ double-layer thin films. *Thin solid Films*, 436-444.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., y Yates, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, Selected Results. *Chemical Reviews*, 95, 735-758.

- Liu, Y., Wang, Z., y Huang, W. (2016). Influences of TiO₂ phase structures on the structures and photocatalytic hydrogen production of CuO_x/TiO₂ photocatalysts. *Applied surface Science*, 389, 760-767.
- Liu, Z., y Zhou, C. (2015). Improved photocatalytic activity of nano CuO-incorporated TiO₂ prepared by spray drying. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(4), 334-341.
- López-Pasquali, C.E. (1999). Aspectos Conceptuales, Históricos y Aplicaciones Actuales de la Espectroscopia De Resonancia Raman. *Información Tecnológica*. 10(6).
- Ma, H.L., Yang, J.Y., Dai, Y., Zhang, Y.B., Lu, B., y Ma, G.H. (2007). Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 253, 7497–7500.
- Madrugá, D., y Patier, R. (2006). Implicación de los NO_x en la Química atmosférica. *Revista Electrónica de Medioambiente UCM*, 2, 90-103.
- Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., y Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59.
- Martina, I., Wlesinger, R., Jembrih-Simbürger, D., y Schreiner, M. (2012). Micro-Raman characterization of silver corrosion products: instrumental set up and reference database. ISSN: 1581-9280 web edition.
- Mori, T., Imai, K., Furuhashi, H., y Nishikawa, T. (2014). Electrical Conduction of Organic Thin Film with Copper/Thiol-based Self-Assembled Monolayer Anode. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 27, 327-332.
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., y Bomben, K.D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer: Eden Prairie.
- Nakata, K., y Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13, 169–189.

- Neatu, S., Maciá-Agulló, J.A., y García, H. (2014). Solar Light Photocatalytic CO₂ Reduction: General Considerations and Selected Bench-Mark Photocatalysts. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(4), 5246-5262.
- Noguez, C. (2006). Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3806-3819.
- Ola, O., y Maroto-Valer, M.M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16-42.
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., y Matsumura, M. (2001). Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, 82-86.
- Oller, I., Malato, S., y Sánchez-Pérez J.A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination- a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., y Prado, B. (2013). Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *Journal of Hazardous Materials*, 263(1), 28-35.
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., Collins, E.S., Hernández-Gordillo, A., y Gómez, R. (2014). Photocatalytic hydrogen production by Au-M_xO_y (M=Ag, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂. *Catalysis Communications*, 47, 1-6.
- Pal, a., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y. C., y Reinhard, M. (2010). Impacts of emerging organic contaminants of freshwater resources: A review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment*, 408(24): 6062-6069.
- Patsoura, A., Kondarides, D.I., y Verykios, X.E. (2007). Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*, 124, 94-102.

- Panayotov, D., y Yates, J.T. (2005). Depletion of conduction band electrons in TiO₂ by water chemisorption – IR spectroscopic studies of the independence of Ti-OH frequencies on electron concentration. *Chemical Physics Letters*, 410, 11-17.
- Priya, R., Baiju, K.V., Shukla, S., Biju, S., Reddy, M.L.P., Patil, K., y Warriar, KG.K. (2009). Comparing Ultraviolet and Chemical Reduction Techniques for Enhancing Photocatalytic Activity of Silver Oxide/Silver Deposited Nanocrystalline Anatase Titania. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(15), 6243-6255.
- Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M., y Gohat, N.D. (2009). Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 560-569.
- Rhai, M., Yadav, A., y Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27(1), 76-83.
- Reddy, P.N., Reddy, M.H., Pierson, J.F., y Uthanna, S. (2014). Characterization of silver oxide films formed by reactive RF sputtering at different substrate temperatures. *ISRN Optics*.
- Sachs, M., Pastor, E., Kafizas, A., y Durrant, J. (2016). Evaluation of Surface State Mediated Charge Recombination in Anatase and Rutile TiO₂. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(19), 3742-3746.
- Sarkar, D., Ghosh, C.K., Mukherjee, S., y Chattopadhyay, K.K., (2013). Three dimensional Ag₂O/TiO₂ type-II (p-n) nanoheterojunctions for superior photocatalytic activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 331-337.
- Sánchez, P.L., (2007). *Estudios de la fotodegradación de compuestos orgánicos mediante la microextracción en fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría de masas*. (pp.7-15). Universidad de Santiago de Compostela.
- Sugihara, M., Moeller, D., Paul, T., y Strathmann, T. (2012). TiO₂-photocatalyzed transformation of the recalcitrant X-ray contrast agent diatrizoate. *Applied Catalysis N: Environmental*, 129, 114-122.

- Suri, R. P., Thornton, H. M., y Muruganandham, M. (2012). Disinfection of water using Pt-and Ag-doped TiO₂ photocatalysts. *Environmental Technology*, 33(14), 1651-1659.
- Tian, F., Xu, B., Lin, Y., Hu, C., Zhang, T., y Gao, N. (2014). Photodegradation kinetics of iopamidol by UV irradiation and enhanced formation of iodinated disinfection by-products in sequential oxidation processes. *Water Research*, 58(1), 198-208.
- Umar, M., y Aziz, H.A. (2013). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *Organic Pollutants- Monitoring, Risk and Treatment*, 195-208.
- Vázquez, A.J., Damborenea, J.J., y Damborenea, G. (2001). *Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Editorial CSIC. –CSIC Press.
- Vigil, E., Fernández-Lima, F.A., Ayllón, J.A., Pedrero, E., Zumeta, I., González, B., Curbelo, L., Fonseca, H.D., Maia da Costa, M.E.H., Domingo, C., Behar, M., y Zawislak, F.C. (2008). TiO₂-CuO three-dimensional heterostructure obtained using short time photochemical deposition of copper oxide inside a porous nanocrystalline TiO₂ layer. *Microporous and Mesoporous Materials*, 109, 560-566.
- Wang, X., Li, S., Yu, H., Yu, J., y Liu, S. (2011). Ag₂O as a New Visible-Light Photocatalyst: Self-Stability and High Photocatalytic Activity. *Chemistry A European Journal*, 17(28), 7777-7780.
- Wang, G., Yang, Y., Han, D., y Li, Y. (2017). Oxygen defective metal oxides for energy conversion and storage. *Nano Today*, 23-29.
- Waterhouse, G., Bowmaker, G.A., y Metson, J.B. (2001). The thermal decomposition of silver (I,III) oxide: A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 3838-3845.
- Weaver, J.F. & Hoflund, G.B. (1994). Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of Ag₂O. *Chemistry of Materials*, 6(10), 1693-1699.
- Wei, Z., Endo, M., Wang, K., Charbit, E., Markowska-Szczupak, A., Ohtani, B. & Kowalska, E. (2016). Noble metal-modified octahedral anatase titania particles with

enhanced activity for decomposition of chemical and microbiological pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 318(15), 121-134.

Wiberg, E. & Wiberg N. (2001). *Inorganic Chemistry*. Academic Press.

Yang, Y., Xu, D., Wu, Q., & Diao, P. (2016). Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Scientific Reports*, 6.

You, J.B., Zhang, X. W., Dong, J. J., Song, X. M., Yin, Z. G., Chen, N. F. & Yan, H. (2009). Localized-surface-plasmon enhanced the 357 nm forward emission from ZnMgO films capped by Pt nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 4(10), 1121-1125.

Zhou, W., Liu, H., Wang, J., Liu, D., Du, G., Cui, J. (2010). Ag₂O/TiO₂ Nanobelts Heterostructure with Enhanced Ultraviolet and Visible Photocatalytic Activity. *Applied Materials & Interfaces*, 2(8), 2385-2392.

Zanella, R. (2014). Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano*, 7(12).

Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. & Louis, C. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 7634-764.

7. ANEXOS

Anexo 1. Caracterización de los materiales

Caracterización física

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para el análisis de una amplia gama de materiales como metales, polímeros, plásticos, semiconductores, catalizadores, entre otros. Dentro de sus aplicaciones se pueden mencionar, el análisis cualitativo para conocer la fase cristalina, la determinación del tamaño del cristal, la determinación de la distribución de tamaño de nanopartículas y la determinación de ingredientes activos en fármacos, entre otros.

Para este trabajo, el análisis mediante difracción de rayos X se usó para conocer la fase cristalina de los óxidos metálicos depositados sobre el soporte, así como el tamaño del cristal formado. El resultado obtenido de esta técnica es un difractograma como el que se muestra en la Figura 7.1, del cual se pueden obtener datos de intensidad en función del ángulo de difracción 2Theta. Utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 7.1), se puede obtener el tamaño promedio del cristal.

Ecuación 7.1

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_B)}$$

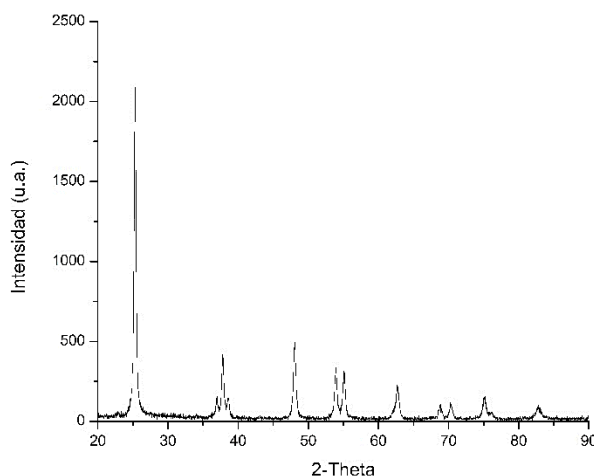


Figura 7.1. Ejemplo de difractograma.

En donde,

- τ Tamaño promedio del cristal.
- K Es el factor de la forma de cristal y su valor es de 1.0
- λ Longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}).
- β Ancho medio del pico.
- θ_B Ángulo correspondiente con el máximo del pico.

Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión permite realizar un análisis químico, la detección y cuantificación de impurezas o elementos minoritarios, la determinación de la celda unitaria y la medida de tamaños a escalas nanométricas entre otras cosas. Para este trabajo su utilidad radicó en conocer el tamaño de las nanopartículas de los óxidos metálicos depositados sobre el soporte. La imagen obtenida es conocida como micrografía y a partir del software llamado Gatan, se puede realizar la medición de las partículas para obtener información y poder conocer la distribución de las partículas.

Método Brunauer Emmett Teller

Este método es el más empleado para determinar el área superficial de un sólido. Está basado en la fisisorción de moléculas de gas sobre la superficie del sólido. El gas adsorbido normalmente es nitrógeno gaseoso a -195.8°C en un intervalo de presiones menores a 1 atm. El equipo consiste de un sistema de vidrio en el que se coloca el sólido a analizar y es en donde se realiza la medición de volumen de gas adsorbido. El equipo permite obtener una gráfica llamada isoterma. La gráfica obtenida registra volúmenes adsorbidos para diferentes presiones empleadas en la cámara de adsorción. Posterior a esta información obtenida, se puede hacer uso del modelo matemático (Ecuación 7.2) de Brunauer-Emmet-Teller para adsorción en capas múltiples como es el caso del sólido a analizar.

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)p}{c v_m p_o} \quad (7.2)$$

En este modelo p_0 es la presión de vapor, v es el volumen de gas adsorbido y c es una constante que cambia para cada sólido y para cada temperatura. Al final se obtendrá el volumen de la monocapa que podrá ser aplicado en la ecuación 7.3, de la cual se obtendrá el área superficial.

$$S_g = \left(\frac{V_m N_A}{v} \right) a \quad (7.3)$$

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que permite conocer la composición y la estructura cristalina de un material sólido. En este ensayo, el material sólido se somete a radiación con un láser de alta (532 nm) o baja energía (633 nm) en el que las moléculas son excitadas para conseguir vibraciones, estiramientos o contracciones de los átomos contenidos en el cristal. Lo que se consigue normalmente es la luz dispersada sin cambios, conocido como efecto Rayleigh. Sin embargo, es posible encontrar también un efecto Raman espontáneo, lo cual implica que un fotón excita a la molécula en un estado virtual de diferente frecuencia a la emitida por el láser, y posteriormente se relaja desde este estado excitado, generando una dispersión conocida como Raman-Stokes. La molécula puede llegar a encontrarse en un estado ya excitado en el que la dispersión que ocurra cuando se encuentre con el fotón se conoce como Raman anti-Stokes (López, 1999).

Esta respuesta es característica para cada material, al final estas señales generadas se reflejan en un espectro Raman, que registra la intensidad de la señal (en el eje de las y) y un desplazamiento Raman (eje de las x) que es en donde aparece la señal. Finalmente, el espectro obtenido se puede comparar con bases de datos para conocer que compuestos se tiene en la muestra a analizar.

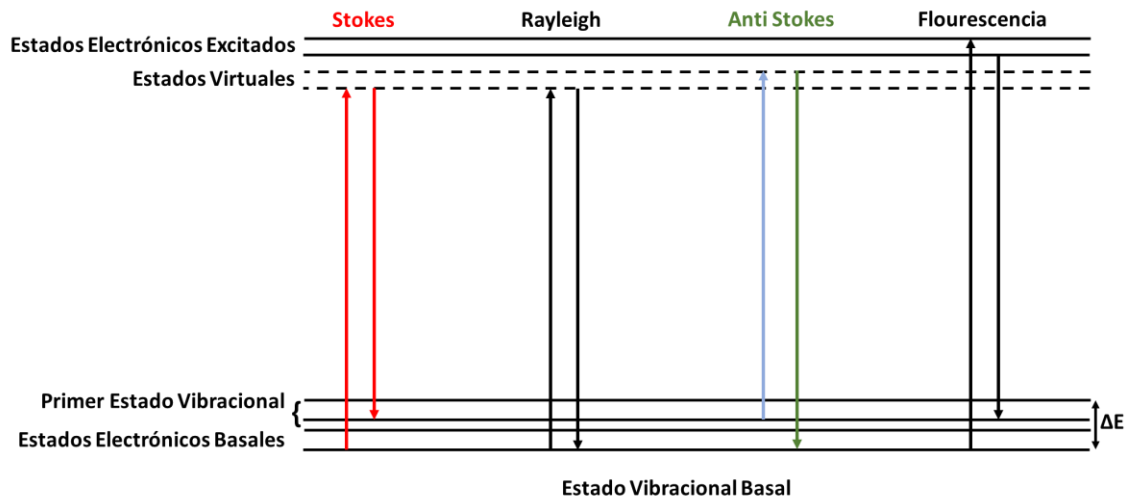


Figura 7.2. Representación esquemática de excitaciones posibles en espectrometría Raman.

Caracterización química

ICP-OES

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) en conjunto con el espectrofotómetro de emisión óptico (OES) forman el equipo utilizado para cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en una muestra. En esta técnica, la muestra pasa a través del plasma, para llevar a los átomos a estados energéticos superiores. Posteriormente, vuelven a su estado fundamental devolviendo energía en forma de radiación electromagnética con una longitud de onda característica del elemento que la compone. Ello da como resultado un espectro característico de cada elemento. Adicionalmente, la intensidad de la radiación generada permite cuantificar la concentración del elemento buscado.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica se utiliza para conocer la reducibilidad de las especies químicas en la superficie del material catalítico a estudiar. En este caso al tener óxidos metálicos depositados sobre el TiO_2 , se busca que los óxidos metálicos ya sea de plata o de cobre se reduzcan en esta prueba. Con ello, generar señales características del estado de reducción en el que se encuentran los metales.

En la Figura 7.3 se puede observar de manera esquemática, el proceso de reducción a temperatura programada. La técnica consiste en aumentar de manera

lineal la temperatura de la muestra. Al mismo tiempo se hace fluir una mezcla de hidrógeno diluido en argón. Durante este proceso se monitorea el flujo de hidrógeno en la corriente, mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

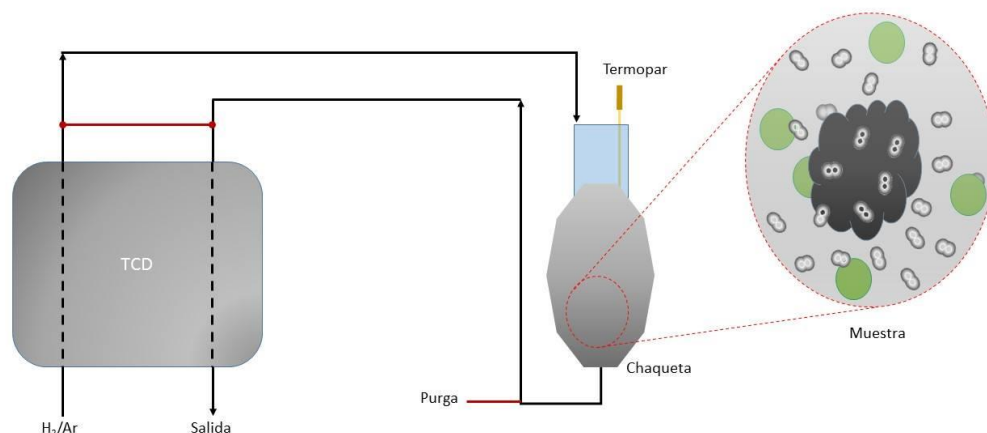


Figura 7.3. Representación esquemática del proceso de reducción a temperatura programada.

El volumen de hidrógeno consumido debido a la adsorción-reducción se cuantifica, lo cual permite determinar cualitativamente la presencia del estado de oxidación del metal. Esto se debe a que cada compuesto tiene un pico característico de reducción, el cual se verá reflejado en un gráfico de temperatura en el eje de las X contra el voltaje en el eje de las Y.

Fotoespectroscopia de rayos X (XPS)

La espectroscopia foto electrónica de rayos X es usada para investigar la composición química de superficies, además de proveer identificación elemental, identificación de estados de oxidación, el análisis cuantitativo y la distribución elemental en muestras sólidas (Moulder et al., 1992).

Esta técnica permite analizar la muestra mediante la incidencia de una radiación mono energética de rayos X suaves. Estos rayos X interactúan con los átomos de la superficie, causando que los electrones pasen a un estado energético excitado, mismos que al perder energía y volver a su estado basal lo hagan generando un

efecto fotoeléctrico. (Moulder et al., 1992). La información recopilada de esta técnica generará un espectro a partir de la intensidad de los fotoelectrones emitidos (eje y) y la energía de enlace del elemento analizado (eje x).

Caracterización óptica

Espectrofotometría UV-vis

En este caso el análisis se empleó para conocer el valor de banda prohibida de los materiales modificados. Además de comprobar que al usar los óxidos metálicos el nuevo catalizador modificado absorberá en la región del visible.

En esta técnica se hace incidir sobre el material un haz de luz monocromático en el espectro ultravioleta (UV), visible e infrarrojo (IR). Esto es para someter a las moléculas a transiciones electrónicas que llevan a absorber o reflejar a los fotones incidentes, generando así una señal que puede ser cuantificada por el equipo. En el caso de la reflectancia difusa, una parte del haz de luz incidido es absorbido por la muestra, y la parte importante a estudiar es reflejada con ángulos en todas las direcciones. En esta técnica también se encuentra reflectancia especular, en la que el haz de luz es reflejado con el mismo ángulo con el que incidió. Al final se obtiene un análisis más completo de las señales y se puede obtener información de materiales muy opacos o poco absorbentes.

El resultado que se obtiene en este análisis es un espectro, el cual representa, en el eje de las X a la longitud de onda y en el eje de las Y la reflectancia difusa. A partir de estos resultados y utilizando la Ecuación 7.4, tomada del modelo de Kubelka-Munk mostrada a continuación se pueden obtener los valores del Band Gap del material.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (7.4)$$

Donde: R es la reflectancia absoluta de la muestra, K es el coeficiente molar de absorción y S es el coeficiente de dispersión.

Catodoluminiscencia.

La catodoluminiscencia hace referencia a la emisión de luminiscencia visible cuando una sustancia es bombardeada con electrones. Cada electrón que incide sobre la muestra generará pares hueco-electrón, pudiendo generarse la recombinación del par hueco-electrón, misma que genera centros luminiscentes (Boggs y Krinsley, 2006). La catodoluminiscencia en este caso servirá como identificador de la capacidad de recombinación del material. se utilizará para conocer si hay algún cambio en la luminiscencia del TiO₂ con respecto al material modificado con nanopartículas de óxidos metálicos en la superficie del catalizador.

Anexo 2. Cálculo del depósito de cobre sobre TiO₂.

Cantidad buscada de cobre sobre TiO₂: 3%

Cantidad usada de TiO₂: 3g

$$3g \text{ de } \frac{Cu}{TiO_2} \rightarrow 100\%$$

$$X \rightarrow 3\%$$

$$X = 0.09 \text{ g de Cu}$$

El Cu depositado se obtiene de Cu (NO₃)₂ · 2.5 H₂O

Peso molecular Ag: 63.546 g/mol

Peso molecular Cu (NO₃)₂ · 2.5 H₂O: 232.59 g/mol

$$232.59 \frac{g}{mol} \text{ Cu (NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 63.54 \frac{g}{mol} \text{ Cu}$$

$$Y \rightarrow 0.09 \text{ g de Cu}$$

$$Y = 0.3294 \text{ g de Cu (NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$$

Moles de Cu (NO₃)₂ · 2.5 H₂O

$$\frac{0.3294 \text{ g de Cu (NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}}{232.59 \frac{g}{mol} \text{ Cu (NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}} = 1.42 \times 10^{-3} \text{ mol de Cu (NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$$

Concentración óptima de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$: $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

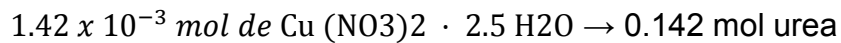
Cantidad requerida de agua:

$$C = \frac{m}{V}$$

$$4.2 \times 10^{-3} \text{ M} = \frac{1.42 \times 10^{-3}}{V}$$

$$V = 338.09 \text{ ml agua}$$

Cantidad de requerida de urea para la precipitación 1:100 molar.



Peso molecular urea: 60.06 g/mol

$$\text{masa} = 60.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ urea} * 0.142 \text{ mol urea} = 8.53 \text{ g de urea}$$

Este cálculo se repite cambiando el porcentaje deseado de cobre depositada para así encontrar la cantidad de g a usar de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, la cantidad de agua y la cantidad de urea siguiendo la metodología ya mencionada.

Anexo 3. Cálculo del depósito de plata sobre TiO_2 .

Cantidad buscada de plata sobre TiO_2 : 3%

Cantidad usada de TiO_2 : 3g

$$3 \text{ g de } \frac{\text{Ag}}{\text{TiO}_2} \rightarrow 100\%$$

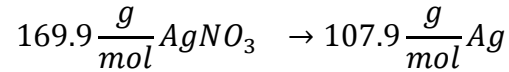
$$X \rightarrow 3\%$$

$$X = 0.09 \text{ g de Ag}$$

El Ag depositado se obtiene de AgNO_3

Peso molecular Ag: 107.9 g/mol

Peso molecular AgNO_3 : 169.9 g/mol



$$Y \rightarrow 0.09 \text{ g de Ag}$$

$$Y = 0.1417 \text{ g de AgNO}_3$$

Moles de AgNO_3

$$\frac{0.1417 \text{ g de AgNO}_3}{169.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{AgNO}_3} = 8.34 \times 10^{-4} \text{ mol de AgNO}_3$$

Concentración óptima de AgNO_3 : $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

Cantidad requerida de agua:

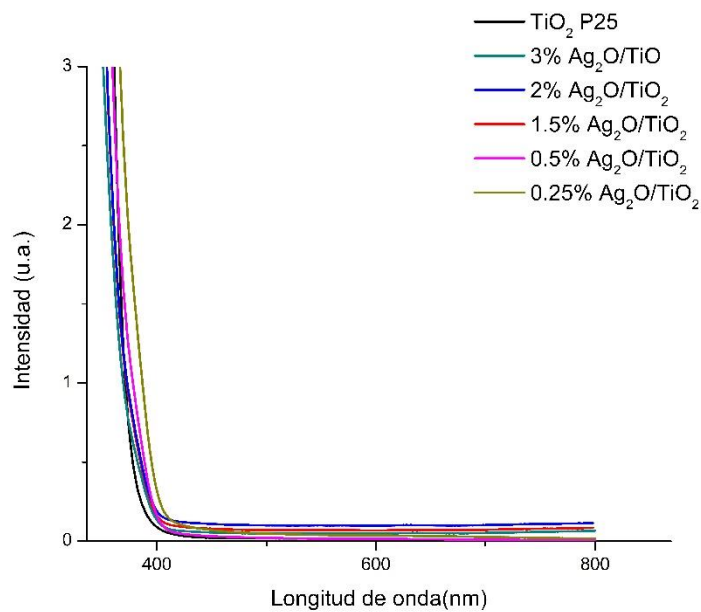
$$C = \frac{m}{V}$$

$$4.2 \times 10^{-3} \text{ M} = \frac{8.34 \times 10^{-4}}{V}$$

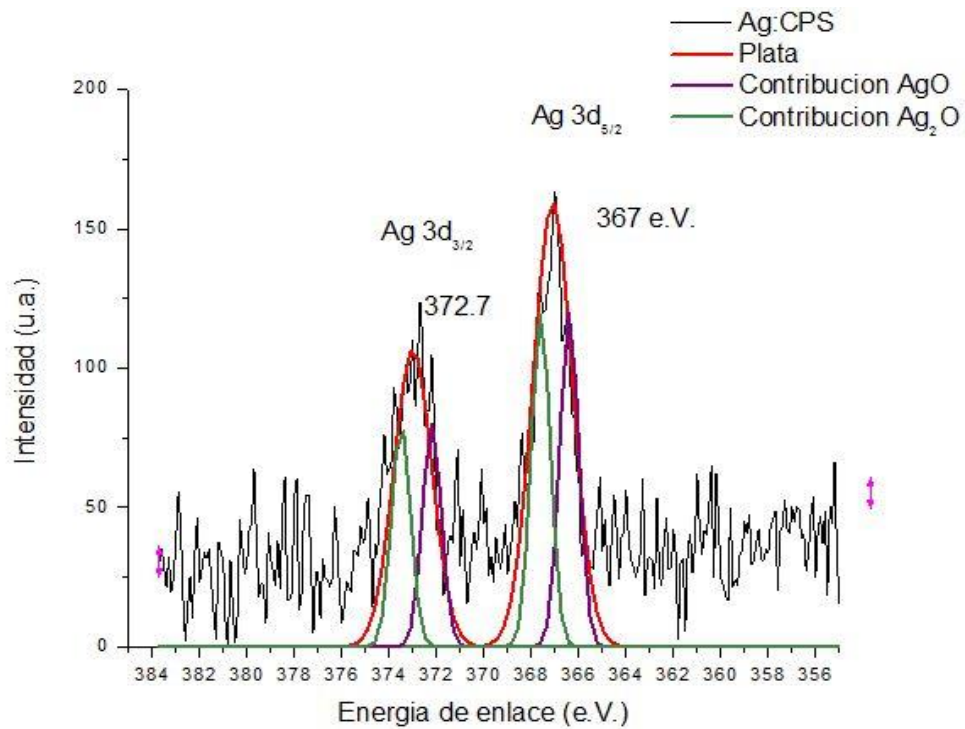
$$V = 199 \text{ ml agua}$$

Este cálculo se repite cambiando el porcentaje deseado de plata depositada para así encontrar la cantidad de g a usar de AgNO_3 y la cantidad de agua, siguiendo la metodología ya mencionada.

Anexo 4. Espectro de reflectancia difusa para los materiales $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ calcinados a 350°C .



Anexo 5. Espectro de alta resolución para el material 0.5AT200.



Anexo 6. Fotocatálisis de Iopromida utilizando los catalizadores 3CT y 2CT con la alcances de luz visible.

