



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Películas de TiO_2 dopado con oro sobre dos
soportes microscópicos. Síntesis y
caracterización.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A N

MARÍA GUADALUPE BUSTOS BÁEZ

ALEXSANDRA GARCÍA CERGUEDA

ASESOR: DR. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA

COASESOR: M. C. RAFAEL ALMANZA SALGADO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2020



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



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

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

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

Películas de TiO₂ dopado con oro sobre dos soportes microscópicos. Síntesis y caracterización.

Que presenta la pasante: **María Guadalupe Bustos Báez**

Con número de cuenta: **415077255** para obtener el Título de la carrera: **Ingeniería Química**

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 27 de Noviembre de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
VOCAL	<u>Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Julio César Morales Mejía</u>	
1er. SUPLENTE	<u>Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández</u>	
2do. SUPLENTE	<u>Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez</u>	

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



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

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

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

Películas de TiO2 dopado con oro sobre dos soportes microscópicos. Síntesis y caracterización.

Que presenta la pasante: **Alexsandra García Cergueda**

Con número de cuenta: **415084996** para obtener el Título de la carrera: **Ingeniería Química**

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 27 de Noviembre de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
VOCAL	<u>Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Julio César Morales Mejía</u>	
1er. SUPLENTE	<u>Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández</u>	
2do. SUPLENTE	<u>Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez</u>	

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

DEDICATORIAS

A mi madre.

Por apoyarme, brindarme el apoyo moral y soporte que necesite, los cuales fueron indispensables para mí durante el desarrollo de este proyecto, por siempre creer en mí y ayudarme a tener el coraje necesario para afrontar todos mis retos y cumplir mis sueños futuros.

A mi padre.

Por brindarme el apoyo económico y brindarme valores como esfuerzo, determinación y responsabilidad los cuales fueron indispensables en este proyecto.

A mis amigos.

Por siempre estar apoyándome en todo momento, sacarme muchas risas, darme consejos y desentresarme durante el desarrollo de esta tesis, los cuales son Yoka, Brenda, Lili e Iván. Quiero agradecerle en especial a Lupita que aparte de ser una gran amiga también fue mi compañera de tesis, gracias a ella esta tesis fue todo menos aburrida, ya que entre las dos siempre nos dábamos apoyo una a la otra y sobre todas las cosas, las risas nunca nos faltaron.

A mi madre, mi abuelita y mi hermano

Por ser los pilares en mi formación, brindarme siempre su apoyo y acompañarme siempre en este camino, dándome todo su amor; gracias a ustedes culminé un paso importante en mi vida.

Igualmente, por siempre alentarme cuando las cosas se ponían difíciles y demostrarme que era capaz de lograr lo que me propusiera y sobre todo escuchar mis anécdotas.

A mis amigos

Por no dejarme caer y darme ánimos cuando lo necesité, brindarme una sonrisa y buenos momentos que recordar; a Lau por estar conmigo toda la carrera, a Yoka, Bren por asesorarme en todas mis dudas y dejarme ser parte de su grupo; y a Lili y Gaby por su compañía en la realización de este trabajo. Sobre todo, gracias a Alexs por mantener la relación de amistad durante este proyecto y hacer esta investigación más fácil al contar con su apoyo y ocurrencias.

AGRADECIMIENTOS

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (**PAPIIT**), *Depositado de TiO₂ sobre soportes densos para la oxidación fotocatalítica solar de contaminantes de preocupación emergente en agua. IA106318*. Agradecemos la beca recibida.

Al Dr. Julio César Morales Mejía.

Por aceptarnos en el proyecto de investigación del que se encontraba a cargo y asesorarnos en el proceso de investigación.

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio (Laboratorio de Difracción de Rayos X, FES-C Campo 1).

Por su apoyo en las pruebas de Difracción de Rayos X (FES-C Campo 1)

Al Dr. Omar Novelo Peralta y al Físico Josué Esaú Romero Ibarra (Instituto de Investigaciones en materiales, UNAM).

Por su apoyo en las pruebas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

Al Dr. Jesús Abraham Méndez Albores (UIM FES-C Campo 4).

Por ayudarnos en las pruebas de Reflectancia Difusa por Esfera de Integración y asesorarnos en el cálculo de la Energía de Banda Prohibida.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	1
INTRODUCCIÓN	2
JUSTIFICACIÓN	3
OBJETIVOS	3
GENERAL	3
PARTICULARES	3
CAPÍTULO 1.- MARCO TEÓRICO	4
1.1.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	4
1.2.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	6
1.3.- FOTOCATALIZADORES.....	9
1.4.- FOTOCATALÍISIS CON TiO ₂	12
1.4.1.- RUTILO	13
1.4.2.- ANATASA	14
1.4.3.- TiO ₂ NANOESTRUCTURADO	16
1.5.- ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA	17
1.6.- NANOMATERIALES	18
1.7.- MODIFICACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR.....	19
1.7.1.- ANISOTROPÍA. MORFOLOGÍA CRISTALINA.....	20
1.7.2.- ACOPLAMIENTO DE SEMICONDUCTORES	21
1.7.3.- FOTOSENSIBILIZACIÓN	22
1.7.4.- OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO CRISTALINO	23
1.8.- DOPADO DE FOTOCATALIZADORES.....	24
1.8.1.- DOPADO DE TiO ₂	26
1.8.2.- DOPADO CON ORO	30
1.9.- SOPORTES PARA FOTOCATALIZADORES	39
1.9.1.- TIERRA DE DIATOMEAS.....	40
1.9.2.- SILICA GEL	42
1.10.- PRINCIPALES MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES	43
1.10.1.- PROCESO SOL-GEL	44
1.10.2.- COPRECIPITACIÓN	51
1.10.3.- DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR (CVD)	52
1.10.4.- MÉTODO HIDROTÉRMICO.....	54
1.11.- TÉCNICAS IMPORTANTES DE CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.....	55

1.11.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X	56
1.11.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	57
1.11.3.- REFLECTANCIA DIFUSA POR ESFERA DE INTEGRACIÓN	59
1.11.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)	59
1.11.5.- ÁREA SUPERFICIAL POR ADSORCIÓN / DESORCIÓN DE N ₂	61
1.11.6.- ESPECTROSCOPIA DE RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD.....	61
1.12.- ACESULFAME POTÁSICO	62
CAPÍTULO 2.- MÉTODO EXPERIMENTAL	64
2.1.- MATERIALES Y REACTIVOS.....	64
2.2.- DISEÑO EXPERIMENTAL.....	65
2.2.1.- LIMPIEZA DE LOS SOPORTES	65
2.2.2.- PREPARACIÓN DE LAS SUSTANCIAS PRECURSORAS	65
2.2.3.- SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES	66
2.2.4.- CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.....	66
2.2.5.- PRUEBAS EN MICRORREACTOR FOTOCATALÍTICO.....	68
2.2.6.- DETERMINACIÓN DE CINÉTICAS QUÍMICAS Y EFICIENCIA DE OXIDACIÓN DE ACESULFAME-K.....	70
2.2.7.- REFLECTANCIA DIFUSA POR ESFERA DE INTEGRACIÓN. KUBELKA-MUNK.....	73
2.2.8.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X	74
2.2.9.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	77
CAPÍTULO 3.- ANÁLISIS DE RESULTADOS	79
3.1- CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LOS FOTOCATALIZADORES	79
3.2- ORDEN DE REACCIÓN Y CINÉTICA QUÍMICA	85
3.3- ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA.....	86
3.4- DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	87
3.5- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	90
CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES.....	98
REFERENCIAS	99
ANEXOS	109
ANEXO 1. BALANCES DE MATERIA PARA LA SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES.....	109
ANEXO 2. RESULTADOS DE REFLECTANCIA DIFUSA POR ESFERA DE INTEGRACIÓN. KUBELKA-MUNK.....	111
ANEXO 3. DIFRACTOGRAMAS DE LOS FOTOCATALIZADORES MÁS EFICIENTES	133
ANEXO 4. TARJETAS DE DATOS CRISTALOGRAFÍCOS.....	141

RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en la síntesis y caracterización de una serie de fotocatalizadores dopados con oro por el método sol-gel, para la obtención del más eficiente con base en la eliminación de un contaminante de preocupación emergente presente en agua. Se prepararon 36 fotocatalizadores, repartidos sobre 2 diferentes soportes (silica gel y tierra de diatomeas), cada uno impregnado por 2 soluciones precursoras con concentraciones al 0.3% y 0.5% (peso) de oro, y, a su vez, se emplearon 3 temperaturas (450, 500 y 550°C) y 3 tiempos de sinterizado distintos (1, 2 y 4 horas).

Una vez concluida la etapa de síntesis, se realizó un estudio de su eficiencia en la oxidación de Acesulfame-K (edulcorante artificial) empleando un microrreactor en presencia de una luz artificial y midiendo espectrofotométricamente el avance de la reacción, recirculando la disolución hasta que el tiempo de reacción termino y se prosiguió con el cálculo de las constantes cinéticas y la eficiencia para identificar los 8 mejores fotocatalizadores y llevarlos a las pruebas de caracterización.

Los fotocatalizadores más eficientes se caracterizaron mediante difracción de rayos x, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y también se utilizó la esfera de integración para calcular la energía de banda prohibida del fotocatalizador TiO₂/Au.

ABSTRACT

The present work focuses on the synthesis and characterization of a series of photocatalysts doped with gold by the sol-gel method, to obtain the most efficient based on the elimination of a contaminant of emerging concern present in water. 36 photocatalysts were prepared, distributed on 2 different supports (silica gel and diatomaceous earth), each impregnated with 2 precursor solutions with concentrations of 0.3% and 0.5% (weight) of gold, and, in turn, 3 temperatures (450, 500 and 550 ° C) and 3 different sintering times (1, 2 and 4 hours).

Once the synthesis stage was completed, a study of its efficiency in the oxidation of Acesulfame-K (artificial edulcorant) was performed using a microreactor in the presence of an artificial light and spectrophotometrically measuring the progress of the reaction, recirculating the solution until the Reaction time ended and the calculation of the kinetic constant and the efficiency to identify the 8 best photocatalysts and take them to characterization tests continue.

The most efficient photocatalysts were characterized by x-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and the integration sphere was also used to calculate the band-gap energy of the TiO₂ / Au photocatalyst.

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un creciente interés por los contaminantes de preocupación emergente, ya que, son compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente o las posibles consecuencias de ésta han pasado, en gran medida, inadvertidas; causando problemas ambientales y de riesgo para la salud. Estos compuestos se encuentran diseminados en el ambiente y se han detectado ya en fuentes de abastecimiento de agua. Dichos contaminantes comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal e higiene, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas; este grupo de compuestos no han sido ampliamente estudiados en las aguas subterráneas, pero se considera que son de cuidado y se deben tener en cuenta en estudios futuros **(Gil et. al., 2012)**.

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos. Gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías, los procesos de oxidación avanzada (POA) serán en el futuro una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Entre estos procesos, los de mayor perspectiva son los de la fotooxidación, como la fotocatalisis heterogénea **(Remtavares, 2011)**.

La fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la catálisis. Tanto luz como fotocatalizador son necesarios para efectuar o acelerar una reacción química mediante fotocatalisis heterogénea. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un fotocatalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores sólidos (en suspensión acuosa o gaseosa o como películas sobre un soporte). Existen múltiples de estos fotocatalizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio, ya que ha presentado mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico como partículas microscópicas, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado exitosamente diferentes estructuras de este para depurar efluentes **(Garcés y Pañuela, 2004)**.

Con base en lo anterior, en este trabajo nos hemos enfocado en la preparación y caracterización de diferentes fotocatalizadores de TiO_2 dopados con Au, así como en el estudio del efecto que tienen sobre la oxidación de Acesulfame Potásico, un compuesto que es considerado un contaminante de preocupación emergente.

JUSTIFICACIÓN

Un problema ambiental de gran importancia en aguas residuales de origen urbano e industrial, es la presencia frecuente de contaminantes de preocupación emergente, ya que, este tipo de contaminantes pasan inadvertidos al no estar en las normas de calidad del agua de muchas naciones. Por ello, se han vuelto un riesgo; actualmente se está prestando especial interés en el destino de estos contaminantes, por lo cual se ha trabajado en el desarrollo de técnicas para su identificación, cuantificación y aplicar nuevas tecnologías para su eliminación. En este trabajo, de todos los tipos de contaminantes catalogados como de preocupación emergente, se enfocó la atención en uno, que es parte de los edulcorantes: el acesulfame potásico. Este se encuentra presente en muchos alimentos procesados de consumo habitual, tales como: refrescos, dulces, endulzantes de mesa, postres y, una vez consumido, no puede ser metabolizado por el cuerpo humano y se integra directamente a la red pública de agua residual tras su descarga en orina. En el presente proyecto se sintetizaron 36 fotocatalizadores dopados con oro y se estudiaron las condiciones de oxidación fotocatalítica necesarias para el tratamiento de este tipo de desechos, ya que, la fotocatalisis heterogénea es un proceso viable y que puede disminuir el impacto ambiental provocado cuando se vierten desechos con compuestos orgánicos no biodegradables. El dopado con oro se justifica ya que, favorece la separación de cargas en el fotocatalizador activado y, en consecuencia, la eficiencia del proceso de oxidación ha de incrementarse, debido que el oro genera una reducción en la energía de banda prohibida y permite la transferencia de electrones del semiconductor al metal, lo que acelera la captura de los foto-electrones por los oxidantes. El depositar el fotocatalizador se considera importante debido a que, una vez que se trata el agua, el sólido debe ser separado de ésta; esta separación es más ágil y eficiente con sólidos microscópicos que con nanoscópicos.

OBJETIVOS

GENERAL

- Obtener un fotocatalizador de TiO_2 dopado con oro y depositado sobre un soporte adecuado que sea eficiente y activo fotocatalíticamente.

PARTICULARES

- Probar los fotocatalizadores en un microrreactor fotocatalítico.
- Oxidar eficientemente Acesulfame potásico.
- Hacer un estudio cinético para seleccionar los mejores fotocatalizadores.
- Caracterizar los mejores fotocatalizadores por las técnicas de Reflectancia difusa por esfera de integración, Difracción de rayos X y Microscopia de transmisión electrónica.
- Determinar el efecto de la temperatura y tiempo de sinterizado en las propiedades del fotocatalizador.
- Conocer si el material del soporte afecta las propiedades del fotocatalizador.
- Determinar si hay efecto de la composición del precursor sobre las propiedades del fotocatalizador.

CAPÍTULO 1.- MARCO TEÓRICO

1.1.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) son un conjunto de técnicas en las cuales hay un ataque a enlaces estructurales de los compuestos orgánicos volátiles (COV) que se lleva a cabo con especies transitorias de alto poder oxidante, como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Estos radicales son altamente inestables debido a su elevada reactividad, por lo que se *generan in situ*. Cabe destacar su potencial para mineralizar totalmente los contaminantes orgánicos e inorgánicos hasta CO_2 , H_2O y compuestos inorgánicos simples. Los POA's se clasifican en procesos fotoquímicos (inducidos por la luz) y no fotoquímicos (a través de reacciones químicas de oxidación/reducción, asistidas externamente mediante otra fuente de energía) **(Cano, 2018)**.

Las características más importantes de los POA's se pueden resumir en:

- Capacidad para hacer cambios en la estructura química de los compuestos orgánicos, en algunos casos hasta dióxido de carbono.
- No selectividad por parte del radical hidroxilo, se aumenta la oxidación de subproductos potencialmente tóxicos procedente de los compuestos originales que por otros métodos no se podrían destruir si no después de un proceso prolongado.

Entre los procesos de oxidación avanzada se pueden mencionar los no fotoquímicos tales como: ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrógeno, proceso Fenton, oxidación electroquímica, radiólisis, tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido; y los procesos fotoquímicos en los que se encuentran: oxidación húmeda (subcrítica y supercrítica), fotólisis de agua en ultravioleta de vacío, ultravioleta y peróxido de hidrógeno, ultravioleta y ozono, foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea **(Candal et al., 2001)**. La mayoría de los POA's puede aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, y pueden ser aplicados también a contaminantes en aire y suelos; incluso, permiten la desinfección de agua por inactivación de bacterias y virus **(Arroyave y Garcés, 2011)**.

En la Figura 1 se muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua. Con ella se puede establecer las condiciones de caudal (m^3h^{-1}) y de Carbono Orgánico Total (COT) (mg L^{-1}) en los cuales es posible efectuar un tratamiento por procesos de oxidación avanzada; por ejemplo, comenzando por un caudal de $0 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y una valor de COT de $100\text{-}1000 \text{ mg L}^{-1}$ se puede notar que es posible efectuar este proceso, así mismo, si tenemos un caudal entre $30\text{-}50 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y una COT con valores comprendidos ente $50\text{-}1000 \text{ mg L}^{-1}$ obtenemos el mismo resultado, en cambio, si contamos con un caudal de $10\text{ m}^3\text{h}^{-1}$ y un COT entre $1000\text{-}2000 \text{ mg L}^{-1}$ es más recomendable utilizar la incineración, así esta figura nos ayuda a reconocer el proceso a utilizar más adecuado de acuerdo a nuestras variables.

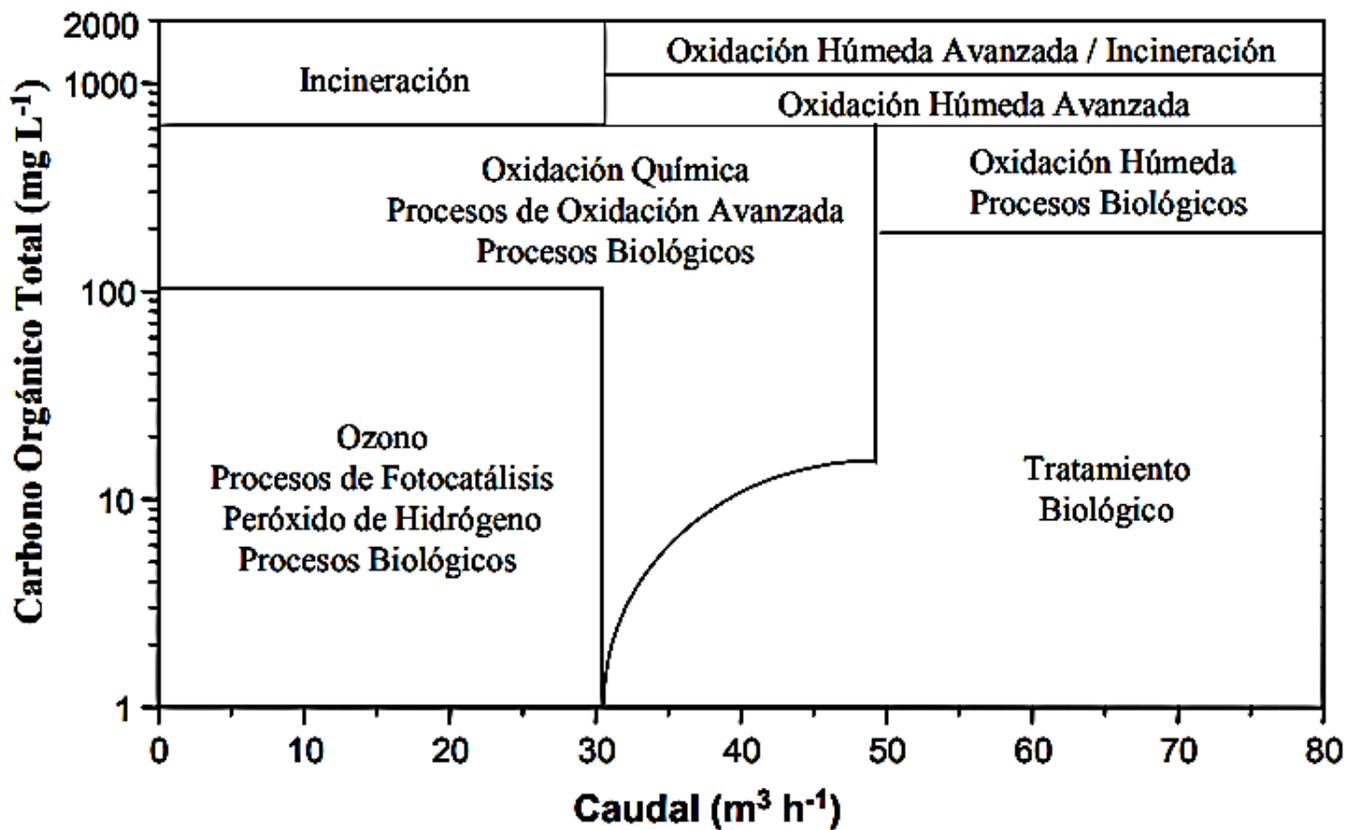


Figura 1.- Tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar (Blanco et al., 2002).

El término fotocatalisis se empezó a usar en la rama de la catálisis a partir de 1930 y se definió como un cambio en la velocidad de una reacción debido a la interacción entre el catalizador y la luz incidente, interacción que origina en el catalizador una transferencia interna de electrones (Fechete et al., 2012).

La fotocatalisis heterogénea presenta una elevada eficiencia en el tratamiento de sustancias difícilmente biodegradables, siendo un claro ejemplo del empleo con éxito de catalizadores sólidos en la oxidación de concentraciones bajas o moderadas de contaminantes orgánicos (Carbajo, 2013). Una de las principales ventajas de la fotocatalisis es su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos (Blanco et al., 2002).

La Fotocatálisis Heterogénea es un ejemplo de los POA's; utiliza energía radiante (visible o UV) para generar especies transitorias de gran poder oxidante. El catalizador es activado por la incidencia de la radiación y genera en él estados electrónicos excitados que, al interaccionar con la matriz del contaminante en medio acuoso, producen especies altamente oxidantes como el radical ($\bullet\text{OH}$) que se encarga de degradar la materia orgánica. (Reinosa, 2009).

1.2.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

El término de fotocatalisis heterogénea fue introducido y desarrollado en Lyon en 1970 para describir la oxidación parcial (no total) de alcanos e hidrocarburos olefínicos. En las últimas décadas se ha incrementado el interés en las fases gas/líquido y aplicaciones superficiales en varios campos, tales como: el tratamiento de agua contaminada y tratamiento de aguas residuales, procesos de limpieza de aire contaminado, producción de fuentes de energía renovable y materiales con propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas (**Bieber et al., 2007**).

La primera publicación sobre este proceso de eliminación de contaminantes en fases acuosa y gaseosa se debe a Carey en 1976. Entre los años 1976 y 1985 se da una investigación pobre sobre el tema, a mediados de la década de los 80 hasta los primeros años de la década de los 90 debido a la preocupación mundial por la contaminación ambiental se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua; ya para finales de los años 80 se consideró esta técnica como un posible método universal para la oxidación de contaminantes orgánicos, entre mediados y finales de la década de los 90 se generan estudios donde se mantiene una actitud positiva ante la técnica pero también se obtienen datos desalentadores; por ejemplo en la lentitud del proceso y la dificultad de producir grandes cantidades de radicales hidroxilo, generando, una grado de desconfianza en el público en general. Por último, se puede visualizar la etapa actual donde se tiene una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones que parecen más prometedoras (**Blanco et al., 2002**).

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción (directa o indirecta) de energía radiante (visible o UV) por un sólido denominado fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de energía de banda prohibida alta. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas: por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso y por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor, en un proceso denominado sensibilización (**Sun et al., 2009**).

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fase líquida orgánica pura o disoluciones acuosas. Al igual que la catálisis heterogénea clásica, el proceso general en fotocatalisis heterogénea puede descomponerse en seis pasos independientes:

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

La única diferencia de la fotocatalisis heterogénea con la catálisis heterogénea convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica (**Herrmann, 2005**).

El proceso de descontaminación por medio de fotocatalisis cumplen varios principios de química verde, como el principio 3 y 4 ya que el fotocatalizador es inocuo; principio 5 ya que, la reacción fotocatalítica no usa sustancias auxiliares; principio 6, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, es decir, en condiciones suaves y bajo consumo de energía; principio 7, el fotocatalizador es activo bajo la luz ultravioleta o visible lo que permite que esta técnica se lleve a cabo usando luz solar como fuente de energía, lo que la convierte en una alternativa más accesible y de bajo costo (principio 8), la reacción catalítica es selectiva (principio 9) el catalizador luego de cumplir su función se puede recuperar y de esta forma se deduce que la fotocatalisis es un ejemplo claro de una aplicación de la química verde o sustentable **(Hernández y Prieto, 2017)**.

En contraste con otros métodos convencionales de limpieza ambiental, la fotocatalisis heterogénea implica la oxidación de contaminantes de moléculas complejas a sustancias simples y no peligrosas, por lo que no se producen residuos ni lodos y, por tanto, no son necesarios tratamientos secundarios. Asimismo, el catalizador permanece sin cambios durante el proceso y se puede reutilizar **(Kaan et al., 2012)**.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico donde se irradia un semiconductor, que tiene la característica de tener una banda de valencia llena de electrones y una banda de conducción vacía. El semiconductor se activa al hacerle irradiar luz con una energía de longitud de onda adecuada, que tiene que ser mayor o igual que su energía de banda prohibida (E_g) la cual es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (característica para cada semiconductor), fotones capaces de excitar los electrones que se encuentran en la banda de valencia. Los electrones son promovidos a la banda de conducción dejando huecos cargados positivamente en la banda de valencia. La formación de estos pares de electrón-hueco ($e^- - h^+$) son responsables de las reacciones redox. En la Figura 2 se muestra un diagrama del proceso de activación del fotocatalizador.

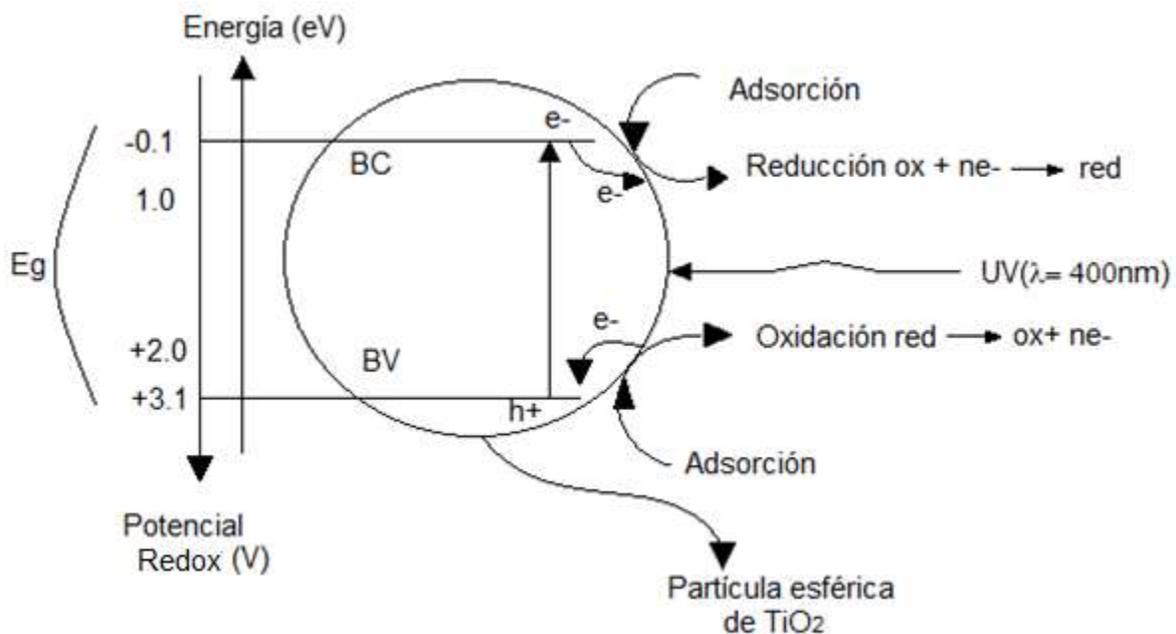
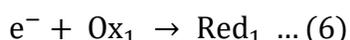
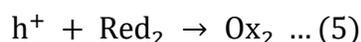
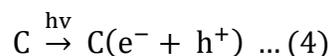


Figura 2.- Activación de un fotocatalizador de TiO_2 **(Hermann, 2010)**.

Dentro de la fotocatalisis se tienen dos tipos de técnicas: Procesos heterogéneos, los cuales son mediados por un semiconductor como catalizador y los procesos homogéneos o procesos mediados por compuestos férricos, en donde el sistema es usado en una sola fase.

Ecuaciones descriptivas del proceso fotocatalítico

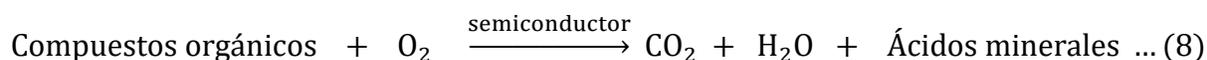


La especie que absorbe fotones (C) es activada y acelera el proceso de oxidación interactuando con las otras especies en su nuevo estado de excitación (C*). En el caso de los procesos heterogéneos, la interacción de un fotón produce la aparición de un electrón – hueco (e⁻ y h⁺). En este caso los electrones excitados son transferidos a la especie reductora (Ox₁) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable (Red₂) la cual ocupa los espacios huecos (**Pavas et al., 2005**). Así la fotocatalisis heterogénea está basada en la capacidad que tiene el óxido semiconductor o fotocatalizador para adsorber fotones y reactivos simultáneamente. Primero el semiconductor es activado por la excitación fotónica proveniente de la luz UV artificial o el sol como fuente natural. La energía del fotón es absorbida por el fotocatalizador y como consecuencia se generan los pares electrón-hueco (e⁻ - h⁺), electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia (**Hernández et al., 2017**).



Generación del par electrón – hueco.

Espontáneamente y de forma simultánea ocurre la adsorción de los reactivos que de acuerdo con su potencial redox, se produce la transferencia de fotón-hueco hacia la molécula donora (corresponde a transferencia de electrones desde la molécula danora de e⁻ hacia el semiconductor) o electrones hacia la molécula aceptora. Luego cada ion reacciona para formar productos intermediarios hasta los productos finales o mineralización, la reacción fotocatalítica ocurre en la superficie en la interface líquido-sólido o gas-sólido. La oxidación y mineralización de los compuestos orgánicos contaminantes se da según la reacción global (**Hernández et al., 2017**).



Mineralización de compuestos orgánicos.

La fotocatalisis heterogénea, es entonces una alternativa para incrementar la eficiencia de la desinfección por luz solar, a partir de la absorción de fotones a longitudes de onda inferiores a 400 nm y en presencia de un fotocatalizador. Este mecanismo de desinfección se basa en un fenómeno físico por el cual las ondas cortas de la radiación ultravioleta producen una división entre la pared de la célula y la membrana de los microorganismos y los virus, lo cual deteriora su membrana celular e inhibe su reproducción, y esto genera su eliminación sin causar cambios fisicoquímicos que puedan alterar el agua tratada **(Quintero et al., 2018)**.

La eficiencia del proceso fotocatalítico está gobernada por distintos parámetros que afectan a la velocidad de fotooxidación, entre los que cabe destacar: distribución espectral e intensidad de la radiación incidente, concentración y tipo de oxidante, concentración de catalizador, pH y temperatura del medio **(Carbajo, 2013)**.

Los componentes necesarios para llevar a cabo una reacción de fotocatalisis heterogénea son **(Malato et al., 1996)**:

1. El contaminante por oxidar. Generalmente se trata de un compuesto orgánico, pero como la fotocatalisis se trata de una reacción de oxidación-reducción, pueden tratarse también metales, en cuyo caso, éstos serían reducidos a un estado de toxicidad menor.
2. Un elemento oxidante. En toda reacción redox es necesaria la presencia tanto del elemento oxidante como del reductor. Puede utilizarse oxígeno, peróxido de hidrógeno, aire, nitratos, ácido nítrico, peróxidos, persulfatos, etc.
3. Un medio en el cual se lleve a cabo todo el proceso. El medio puede ser acuoso o gaseoso.
4. El catalizador. Debido a sus características y propiedades, el TiO_2 es el semiconductor más empleado para la fotocatalisis; sin embargo, también son usadas especies iónicas de diferentes metales, así como otros óxidos, por ejemplo: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc.
5. La luz puede provenir de sol o pueden utilizarse lámparas que produzcan la radiación específica

1.3.- FOTOCATALIZADORES

Los materiales semiconductores han sido ensayados históricamente como probables fotocatalizadores en la fotólisis del agua. De hecho, se dispone de datos sobre los potenciales Redox estándar de las bandas de conducción y de valencia de varios semiconductores, los que nos informará sobre la utilidad de estos materiales como posibles fotocatalizadores para la fotodisociación del agua **(Rodríguez y Marín., 2008)**.

Los fotocatalizadores son compuestos que toman ventaja de su cualidad semiconductor, es decir, son capaces de transportar electrones toda vez que han sido excitados por alguna fuente de energía como la luz ultravioleta o solar **(Escobar, 2016)**.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos, generalmente óxidos o calcogenuros donde los átomos constituyen una red tridimensional. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que se

representan por bandas de estados electrónicos permitidos: la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía **(Martínez, 2013)**.

De acuerdo con el potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua, se pueden dividir en tres grupos **(Rodríguez y Marín, 2008)**:

- Reductivos: Pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo, su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.
- Redox: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS, SrTiO, TiO_2 , ZnO, Nb_2O_5 .
- Oxidativos: Pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 , ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo, el potencial de reducción de la banda de conducción es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 y SnO_2 , la Figura 3 muestra las energías de la banda prohibida (E_g) de distintos semiconductores, expresadas en eV y en voltios, respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno.

Los criterios para la selección del semiconductor son **(Cano, 2018)**:

- Bajo costo.
- Baja toxicidad.
- Abundancia natural.
- Estabilidad química, resistencia al ataque de reactivos presentes en el medio e insolubilidad en agua.
- Posición energética de los niveles electrónicos intermedia entre los materiales efectivos para la oxidación y los adecuados para la reducción. Estos valores se referencian siempre a los valores de potencial redox de oxidación del hidrógeno (H_2/H^+) y reducción del oxígeno (O_2/H_2O);
- Ancho de banda o gap que permita la activación del semiconductor mediante radiación visible o UVA.
- Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como para oxidar el contaminante directamente, y potencial redox de la banda de valencia suficientemente negativo como para reducir el oxígeno o las especies existentes en el medio.

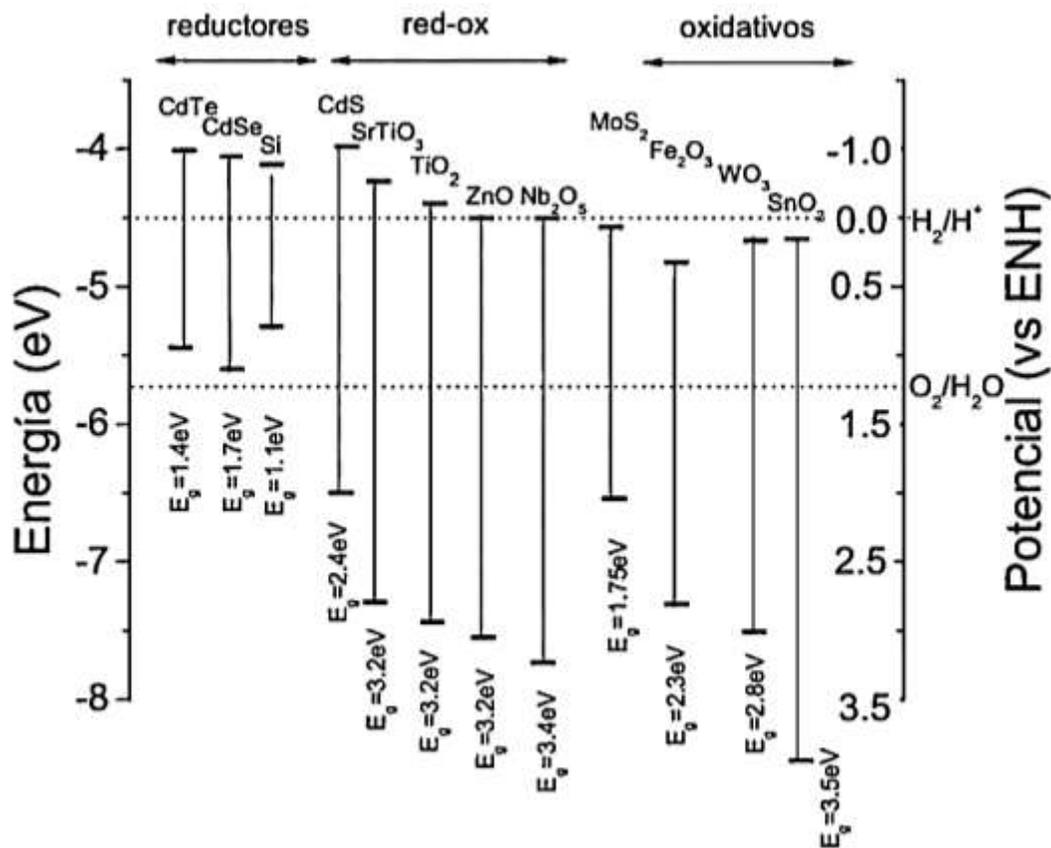


Figura 3.- Energías de la banda prohibida y posición de las bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores, junto con algunos potenciales redox (Cano, 2018).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como: TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. Estos materiales son económicamente accesibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO₂, que presenta una elevada estabilidad química y es apto para trabajar en un amplio rango de pH (Doménech *et al.*, 2004).

Los semiconductores más comunes para la fotocatalisis heterogénea se presentan en la Tabla 1.

Desde un punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la Tabla 1 es mayor para los semiconductores que tienen valores de la energía Gibbs ($-\Delta G_f$) de formación más grandes. Es por eso que el TiO₂ es el semiconductor más ampliamente usado en fotocatalisis (Candal *et al.*, 2001).

Tabla 1. Energía de banda prohibida y energía de Gibbs de formación para algunos semiconductores.

Semiconductor	TiO ₂ (rutilo)	TiO ₂ (anatasa)	ZnO	α-Fe ₂ O ₃	α-ZnS	CdS	ZnSe	CuO
E _g [=] eV	3.03	3.2	3.35	2.2	3.68	2.43	2.58	1.2
-ΔG _f [=] kJmol ⁻¹	889.406	883.266	320.5	743.523	201.3	156.5	163	-

1.4.- FOTOCATALÍISIS CON TiO₂

El TiO₂ ha sido el fotocatalizador más ampliamente estudiado en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, ello debido a que se trata de un compuesto muy estable, no tóxico, fácil de producir, barato y fotosensible a una fracción del espectro solar. No obstante, siguen existiendo limitaciones que debe ser resueltas, y, en ocasiones, es preciso una mayor eficiencia. Para ello, se han planteado diversas estrategias que persiguen la modificación de la energía de banda prohibida (E_g) del óxido de titanio (3.0-3.2 eV), la disminución de la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco o la mejora de sus propiedades fisicoquímicas (dopaje catiónico y aniónico, acoplamiento de semiconductores, preparación de cristales anisotrópicos [**Carbajo, 2013**]).

El TiO₂ es un sólido blanco, insoluble y con tamaño de partícula entre 30-300 nm en las preparaciones sintetizadas por la industria (**Portela, 2008**). El dióxido de titanio es el catalizador más estudiado en la destrucción de compuestos orgánicos, ya que tiene una alta actividad fotocatalítica, gran actividad química en disolución acuosa y no daña el medio ambiente, es apto para trabajar en un amplio rango de pH y de bajo costo (**Fujishima et al., 1999**).

El TiO₂ se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas (**Carp et al., 2004**). Anatasa (estructura tetragonal centrada en el cuerpo), brookita (estructura ortorrómbica) y rutilo (estructura tetragonal) véase en Figura 4. La fase más estable termodinámicamente es el rutilo, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables. La estabilidad termodinámica de las fases presenta el siguiente orden, rutilo > brookita > anatasa (**Zhang et al., 2000**); por tanto, la anatasa puede, por un lado, transformarse directamente en rutilo, o primero a brookita y luego a rutilo. La secuencia de transformación entre las tres fases se ha visto que depende del tamaño de la partícula.

La generación de las fases de TiO₂ depende significativamente de los parámetros de síntesis. La fase brookita suele aparecer, por ejemplo, cuando se lleva a cabo la síntesis en medio ácido y en presencia de aniones cloruro (**Pottier et al., 2001**). Por otro lado, la cinética de los procesos de transformación de una fase en otra generalmente se considera en términos de temperatura y tiempo. En términos de temperatura, la anatasa comienza a transformarse irreversiblemente en rutilo a 600 °C en aire. Sin embargo, esta temperatura de transición puede variar, y en la bibliografía se recogen valores en el rango de 400-1200 °C (**Hanaor y Sorrell, 2011**).

La anatasa se considera la fase cristalina más fotoactiva (**Hägglund et al., 2015**). Sin embargo, otros trabajos concluyen que los materiales de TiO₂ que contienen fases cristalinas mixtas (principalmente anatasa y rutilo) son más activos en los procesos de oxidación (**Mutuma et al.,**

2015). Este efecto positivo sinérgico de las fases mixtas se atribuye a que en ellas la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco es menor (Bacsa y Kiwi, 1998) y/o a defectos particulares en la interfase anatasa/rutilo donde la transferencia de carga sería más favorable (Hurum *et al.*, 2006).

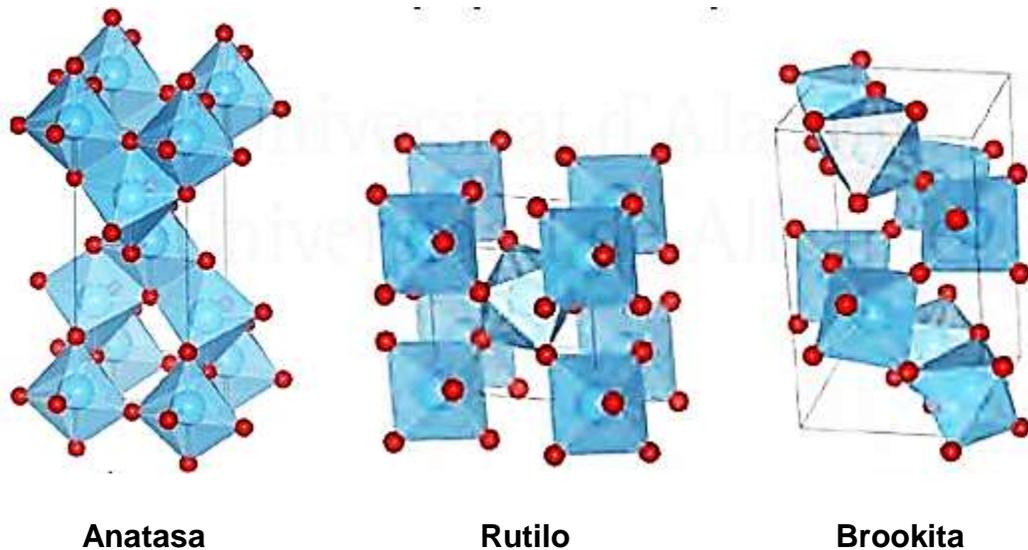


Figura 4.- Estructura de las diferentes fases cristalinas del TiO_2 (Cano, 2018).

Las fases anatasa y rutilo han sido las más estudiadas por sus diferentes propiedades físicas como un intervalo de energías prohibidas relativamente grande (3.0 – 3.2 eV), transparencia a la radiación visible, buena conductividad eléctrica o índice de refracción alto ($n > 2$), que las hacen apropiadas para aplicaciones de interés tecnológico como celdas solares, producción de hidrógeno, baterías de ion Litio o sensores de gases, destacando en particular su demostrada actividad catalítica y fotocatalítica para el tratamientos de residuos en agua o reducción de agentes contaminantes. En muchas de estas aplicaciones las nanoestructuras juegan un papel fundamental, puesto que el aumento de la relación superficie/volumen característico de las nanoestructuras, así como las propiedades optoelectrónicas que aparecen en la nano escala, mejoran la respuesta del TiO_2 en dispositivos fotocatalíticas, sensores de gases o celdas solares (Vásquez, 2015).

1.4.1.- RUTILO

La fase rutilo posee una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial de simetría $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$ véase la Figura 5. Los parámetros de red que definen este sistema tienen los siguientes valores: $a = b = 4.5937 \text{ \AA}$ y $c = 2.9587 \text{ \AA}$. En la fase rutilo cada átomo de Ti está coordinado con seis átomos de O formando octaedros, TiO_6 que se encuentran conectados con los octaedros vecinos compartiendo dos aristas y dos vértices. La diferencia que existe entre los enlaces Ti-O basales ($d_o = 1.946 \text{ \AA}$) y apicales ($D_o = 1.984 \text{ \AA}$), y la pequeña deformación de los ángulos O-Ti-O en el plano basal (81.2°) hacen que los octaedros se encuentren ligeramente distorsionados tetragonal y trigonalmente, respectivamente.

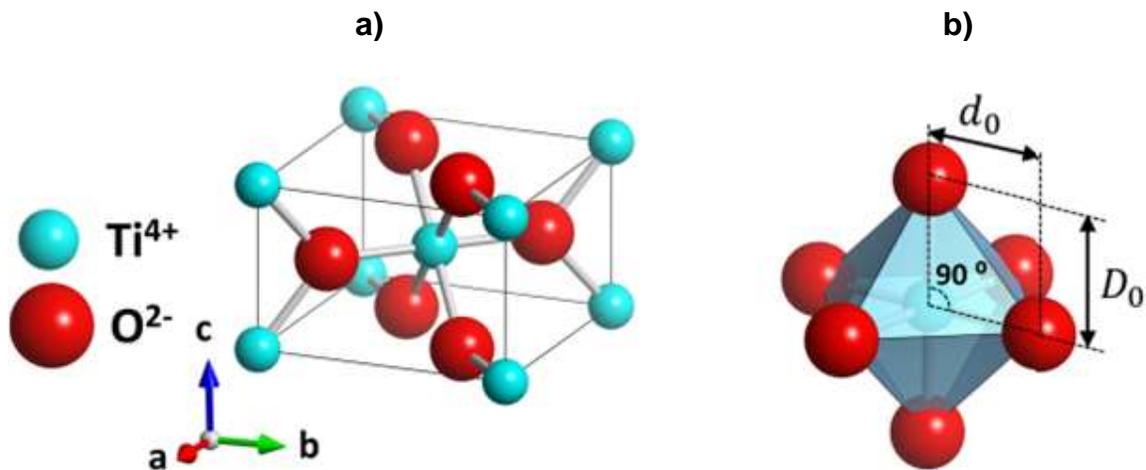


Figura 5.- a) Celda unitaria de la fase rutilo del TiO₂; b) Octaedro TiO₆ característico de rutilo (Vásquez, 2015).

La fase rutilo del TiO₂ es considerada un óxido semiconductor de “banda ancha”, ya que, posee energías prohibidas (E_g) de alrededor de 3.05 eV a 300 K. Rutilo es la fase cristalina más abundante y termodinámicamente más estable del TiO₂, con un punto de fusión relativamente alto (1840 °C). Su alto índice de refracción y transparencia, su resistencia a los ácidos, a la fotocorrosión, su baja toxicidad y su bajo costo hacen de esta fase del TiO₂ un material idóneo para un gran número de aplicaciones. Esta fase se emplea frecuentemente en dispositivos de purificación de agua, celdas fotovoltaicas, recubrimientos autolimpiables e hidrófilos o, incluso, en aplicaciones médicas.

De las familias de planos (conjunto de planos formado por la combinación de los índices de Miller en un plano particular, en otras palabras se obtiene una familia de planos cuando se realizan todas las combinaciones posibles de los índices (h k l) incluyendo los índices negativos) del TiO₂ en fase rutilo, la más estudiada ha sido la familia de planos {110}. Es la familia de planos más estable (de menor energía) del rutilo y se ha demostrado que es apropiada para su utilización como agente fotocatalítico en la disociación de H₂O, producción de H₂ o la fotodegradación de moléculas orgánicas. Además, el interés del estudio de esta familia de planos no sólo se debe a su facilidad para obtener superficies con esta orientación en películas delgadas o monocristales, sino también porque es frecuentemente empleada como prototipo o modelo para el estudio fundamental de otros óxidos metálicos, en especial los que también cristalizan en la fase rutilo, como el SnO₂, CrO₂, MnO₂, VO₂, MoO₂ o RuO₂, por mencionar algunos (Vásquez, 2015).

1.4.2.- ANATASA

La fase anatasa del TiO₂ posee una estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial de simetría $D_{4h}^{19} - I_{41/amd}$ cuyos parámetros de red tienen las dimensiones $a = b = 3.7845 \text{ \AA}$ y $c = 9.5143 \text{ \AA}$. Al igual que en la fase rutilo, en la fase anatasa cada átomo de Ti está coordinado con seis átomos de O formando octaedros TiO₆, con cuatro enlaces Ti-O “basales” de $d_0 = 1.932 \text{ \AA}$ y dos apicales de $D_0 = 1.979 \text{ \AA}$. A diferencia de la fase rutilo, los octaedros se encuentran conectados con octaedros vecinos compartiendo cuatro aristas. En este caso las distorsiones de los octaedros son más complejas, como se puede observar en la Figura 6.

La fase anatasa también se comporta como un semiconductor tipo-n debido a que la estructura de defectos comparte ciertas similitudes con la fase rutilo (intersticiales de Ti^{3+} y defectos de oxígeno). Sin embargo, las diferencias en la estructura cristalina también están relacionadas con una diferente estructura electrónica, por lo que las propiedades físicas y químicas de esta fase son ligeramente diferentes a las del rutilo. De esta forma, la fase anatasa del TiO_2 posee un intervalo de energías prohibidas ligeramente mayor que la fase rutilo, en torno a 3.2 eV a 300K, un índice de refracción menor ($n = 2.5$), es soluble en ácidos como el HF y es una fase metaestable que se transforma irreversiblemente en rutilo a temperaturas por encima de $600^\circ C$, lo que puede resultar un factor limitante para ciertas aplicaciones (Vásquez, 2015).

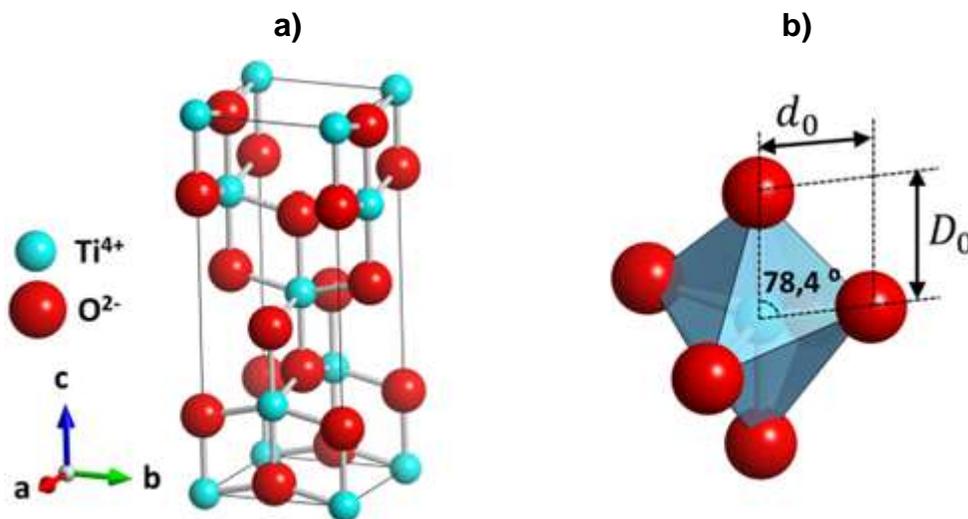


Figura 6.- a) Celda unitaria de la fase anatasa del TiO_2 ; b) Octaedro TiO_6 característico de anatasa (Vásquez, 2015).

Pese a que en condiciones normales de presión y temperatura, la fase rutilo es termodinámicamente más estable que la fase anatasa, en 1997 se publicó el trabajo de Gribb y Banfield donde estudiaron en profundidad la dependencia de la estabilidad de la fase anatasa durante la cinética de transición de fase anatasa-rutilo con el tamaño de partícula. En este estudio descubrieron que existe un tamaño de partícula crítica, en torno a los 14 nm de diámetro, por debajo del cual la fase anatasa es termodinámicamente más estable que la fase rutilo. Los estudios teóricos de Bernard *et al.* Indicaban, además, la influencia de la pasivación de la superficie en el tamaño y forma de los cristales. Con el objetivo de incrementar la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio se investigaron nuevos métodos de crecimiento que permitieron reducir la dimensión de los cristales de TiO_2 . De esta manera, se obtenía una mayor proporción de superficie reactiva y de adsorción de moléculas frente al material masivo. Sin embargo, se observó que la disminución de tamaño era más ventajosa en el caso del óxido de titanio en fase anatasa frente al rutilo, mejorando significativamente sus propiedades fotocatalíticas. Una de las razones de su mayor eficiencia puede ser debido a un mayor potencial reductor de los electrones fotogenerados, debido a que la posición de la banda de conducción de la anatasa es 0.2 eV más negativa que el rutilo. Sin embargo, no existe una respuesta definitiva a este comportamiento y es un tema que aún se sigue debatiendo (Vásquez, 2015).

El TiO₂ en fase anatasa puede absorber (para su foto-activación) una pequeña fracción del espectro solar, aproximadamente del 5% (2-8 %), correspondiente a la radiación UV. Ésta es una de sus principales desventajas, que trata de solventarse en la actualidad mediante la síntesis de fotocatalizadores activos en la región visible del espectro, por ejemplo, mediante el dopado aniónico o catiónico.

Las diferencias entre las tres fases cristalinas dan lugar a distintas propiedades (Tabla 2).

Fase	Anatasa	Brookita	Rutilo
Estructura cristalina	Tetragonal centrada en el cuerpo	Ortorrónica	Tetragonal simple
Energía de banda prohibida (E _g) (eV)	3.20	3.15	3.00
Parámetros reticulares (Å)	a= 3.785 c=9.514	a=5.445 b=9.184 c=5.145	a=4.594 c=2.958
Longitud de onda de banda prohibida (nm)	384	393	410
Radios iónicos (Å)	r(Ti ⁴⁺) = 0.605	r (Ti ⁴⁺) = 0.605	r (Ti ⁴⁺) = 0.605
r(O ²⁻) (Å)	1.36	1.36	1.36
d(Ti ⁴⁺ -O ²⁻) (Å)	1.93-1.98	1.86-2.04	1.95-1.99
Número de coordinación	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3
Densidad (g/cm ³)	4.06	4.13	4.21
Dureza (Mohs)	5.5-6.0	5.5-6.0	6.0-6.5
Índice de refracción	2.48-2.56	2.58-2.70	2.61-2.89
Entalpía de formación ΔH _f ⁰ (25°C) (KJ.mol ⁻¹)	-939.27	-941.00	-44.50

1.4.3.- TiO₂ NANOESTRUCTURADO

Las propiedades eléctricas y ópticas del TiO₂ están relacionadas con los defectos intrínsecos de este material, que son principalmente intersticiales de titanio (Ti³⁺) y vacantes de oxígeno. Por un lado, las vacantes de oxígeno y los intersticiales de Ti³⁺ forman niveles donores dentro del intervalo de energías prohibidas, mientras que las vacantes de titanio (menos comunes) forman niveles aceptores. Dado que los defectos más comunes del dióxido de titanio generan niveles donores, el TiO₂ policristalino en su estado natural se comportará como un semiconductor tipo-n. Sin embargo, las investigaciones de (Nowotny *et al.*, s.f) confirman que también puede comportarse como semiconductor tipo-p en atmosferas ricas en oxígeno, modificando principalmente el balance de los defectos intrínsecos en TiO₂. Estos defectos también son los causantes de su actividad fotocatalítica. Los pares electrón-hueco generados por medio de la irradiación UV pueden separarse y migrar a la superficie para reaccionar con moléculas adsorbidas (Vásquez, 2015).

Características relevantes del TiO₂ (Kellersohn, 1998).

- Elevada estabilidad química. Sólo se disuelve en ácido sulfúrico o fluorhídrico concentrados. A elevadas temperaturas los cationes Ti⁴⁺ pueden ser reducidos a Ti³⁺ por especies reductoras (CO, H₂ y NH₃), proceso asociado a un cambio de color desde el blanco característico a violeta.
- Elevada resistencia a la fotocorrosión. Sólo se ha detectado degradabilidad bajo irradiación en medios fuertemente ácidos con iones sulfato.
- Es un material anfótero, con carácter ácido y básico débil, mostrando un punto isoeléctrico en torno a pH = 6.5. Este valor depende del método de preparación.
- Su superficie es polar, por tanto, hidrofílica. Esto es ventajoso ya que puede quimisorber y disociar agua, y producirse la hidroxilación superficial. Además, presenta una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica.
- Es un material inocuo. Por tanto, su manejo no supone riesgo para la salud humana ni para el medio ambiente.

1.5.- ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA

La banda prohibida de un semiconductor es la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción. La estructura de bandas de un semiconductor da la energía de los electrones en el eje Y se llama un “diagrama de banda”. El menor nivel de energía de un semiconductor se denomina “banda de valencia” (E_V) y el nivel de energía en el que un electrón puede ser considerado libre se llama “banda de conducción” (E_C). La banda prohibida (E_G) es la diferencia de energía entre el estado ligado y el estado libre, entre la banda de valencia y la banda de conducción. Por lo tanto, la banda prohibida es la energía mínima necesaria para excitar el electrón de manera que pueda participar en la conducción (Honsberg y Bowden, s.f).

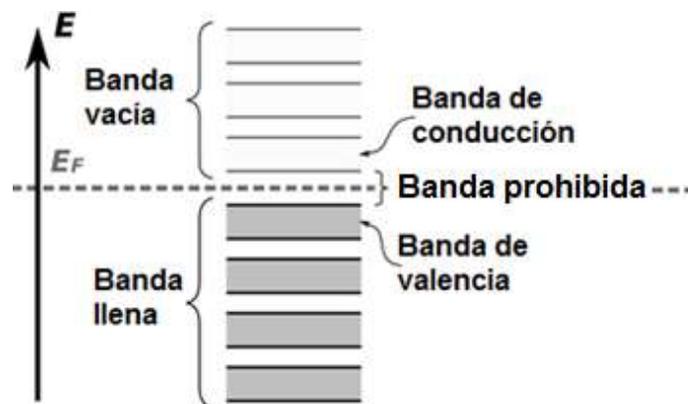


Figura 7.- Estructura de bandas en un semiconductor (Honsberg y Bowden, s.f).

Una vez que el electrón se excita a la banda de conducción, es libre para moverse sobre el semiconductor y participar en la conducción. Sin embargo, la excitación de un electrón a la banda de conducción también permitirá un proceso de conducción adicional para tomar su lugar dejado. La excitación de un electrón a la banda de conducción deja tras de sí un espacio vacío

para un electrón. Un electrón de un átomo vecino puede moverse en este espacio vacío. Cuando este electrón se mueve, deja tras de sí otro espacio. El movimiento continuo del espacio para un electrón, es llamado “hueco” y se puede ilustrar como el movimiento de una partícula cargada positivamente a través de la estructura cristalina. En consecuencia, la excitación de un electrón a la banda de conducción no resulta sólo en un electrón en la banda de conducción, sino también en un agujero en la banda de valencia. Así, tanto el electrón y el hueco pueden participar en la conducción y se llaman “portadores” **(Honsberg y Bowden, s.f)**.

A través de la técnica de espectroscopia de UV-VIS, es posible determinar el valor de la energía de banda prohibida (E_g) mediante la medición del porcentaje de energía reflejada ajustado por el algoritmo de Kubelka-Munk

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \dots \dots (9)$$

Donde:

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{muestra})}{R_{\infty}(\text{estandar})} \dots \dots (10)$$

$R_{\infty} = (I/I_0)$ es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito (>2 mm) de material no transparente, y en el intervalo $0 < R_{\infty} < 1$, α es la absorbancia en unidades cm^{-1} y S el factor de dispersión. Esto permite conocer el comportamiento de la muestra en el espectro electromagnético UV-visible, ya que es en esta región donde se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del material semiconductor **(Ahumada, 2014)**.

1.6.- NANOMATERIALES

La Nanociencia es el estudio de la materia a nivel nanométrico, en esta escala las propiedades físicas y químicas cambian en comparación a los sistemas macroscópicos, convirtiéndolas en únicas. La Nanociencia estudia materiales y fenómenos en diversas áreas del conocimiento, tales como la Química (por ejemplo, para estudios de catálisis y de reactividad química) o la Física (en el estudio de propiedades magnéticas y mecánicas), el término Nanotecnología se emplea para describir la creación y manipulación de materiales con características estructurales dentro de la escala nanométrica, abarca la producción y aplicación de materiales a escalas que van desde los átomos o moléculas individuales hasta materiales con dimensiones de 100 nm (nanómetros) en sistemas biológicos, físicos y químicos **(Kim et al., 2007)**.

El término nanomateriales (NM) engloba todos aquellos materiales desarrollados con al menos una dimensión en la escala nanométrica. Cuando esta longitud es, además, del orden o menor que alguna longitud física crítica, tal como la longitud de Fermi del electrón, la longitud de un monodominio magnético, etc., aparecen propiedades nuevas que permiten el desarrollo de materiales y dispositivos con funcionalidades y características completamente nuevas **(Palacio 2016)**; mientras que las nanopartículas (NP) incluyen aquellas con al menos dos dimensiones entre 1 y 100 nm. Los nanomateriales son sintetizados y modificados con el fin del mejorar su

desempeño en procesos tecnológicos e industrializados y la composición del material difiere de acuerdo con su potencial **(Klaine, 2008)**.

Se sabe que, al reducir el tamaño de los materiales a escala nanométrica, éstos adquieren propiedades que pueden ser diferentes en relación con aquellas a su tamaño macroscópico (partículas micrométricas). Por ejemplo, las nanoestructuras presentan mayor área superficial, mayor reactividad química y selectividad, son más ligeras y presentan propiedades electrónicas y ópticas que dependen de su tamaño en esta escala **(Iijima, 1991)**. Una de las clasificaciones propuestas y más acertadas para los nanomateriales se divide con base a sus dimensiones, estableciéndose cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D. Se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos que presentan una estructura interna controlada a escala nanométrica replicándose en las 3 direcciones del espacio **(Kim et al., 2007)**. Las nanoestructuras pueden tener cero, una o dos dimensiones (0D, 1D y 2D respectivamente). En el primer caso, se conocen como puntos cuánticos y un ejemplo de ello son las nanopartículas. Los nanoalambres y nanotubos son nanoestructuras de 1D, mientras que los recubrimientos de capas delgadas son nanoestructuras de 2D **(Iijima, 1991)**.

Las características de los materiales tradicionales dependen de cómo se comportan los electrones y de cómo están ordenados los átomos en la materia. Esto también ocurre en el caso de los nanomateriales, pero además es importante considerar las características particulares que surgen de las dimensiones del propio material y de la elevada proporción de la superficie de los átomos. Es por ello que éstos presentan propiedades físicas y químicas novedosas que pueden ser utilizadas en diferentes aplicaciones nanotecnológicas **(Kim et al., 2007)**.

Una de las principales ventajas en el caso de las nanopartículas metálicas es la existencia de una serie de estados discretos de energía que aumentan conforme disminuye el tamaño de la nanopartícula. Las nanopartículas metálicas, en 1857, Faraday realizó un primer estudio sistemático, basado en la síntesis y propiedades de suspensiones coloidales de oro **(Feng et al., 1998)**. Desde entonces, las nanopartículas metálicas se han utilizado ampliamente, especialmente en catálisis, durante los últimos años se ha logrado la mayor parte de los avances en este campo **(Yuranova et al., 2003)**.

1.7.- MODIFICACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

A pesar de que varios semiconductores (ZnO, ZrO₂, SnO₂, CdS, WO₃, etc) han sido empleados en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos, el dióxido de titanio (TiO₂) ha sido el semiconductor que ha recibido mayor interés en la investigación y desarrollo para su aplicación en fotocatalisis heterogénea. En este sentido, el TiO₂ presenta, entre otras ventajas deseables, un costo moderado o bajo, debido a que el titanio es un elemento abundante en la corteza terrestre (0.44 % de la corteza terrestre), por lo que es utilizado en una gran cantidad de productos como pigmentos, protecciones solares, pinturas, pasta de dentífrica, etc. Por otro lado, posee el inconveniente de que su ancho de banda prohibida corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar, por lo que, se han planteado diversas estrategias de modificación del TiO₂, recogidas en la Figura 8, que persiguen la modificación del band-gap del óxido de titanio (3.0-3.2 eV), la disminución de la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco o la mejora de sus propiedades fisicoquímicas. El método más utilizado es el dopaje, normalmente esta estrategia persigue extender la fotoadsorción de la luz a longitudes de onda de menor

energía, o a favorecer la separación de las cargas fotogeneradas. La extensión de la absorción al rango del visible, que constituyen el 43 % de la energía del espectro solar en la superficie de la tierra, es una alternativa muy interesante para aplicaciones de fotocatalisis solar. La modificación del TiO_2 mediante dopaje está basada en la introducción de elementos ajenos en la estructura del TiO_2 en concentraciones lo suficientemente bajas como para no producir por ello cambios en su fase cristalina. **(Carbajo, 2013).**

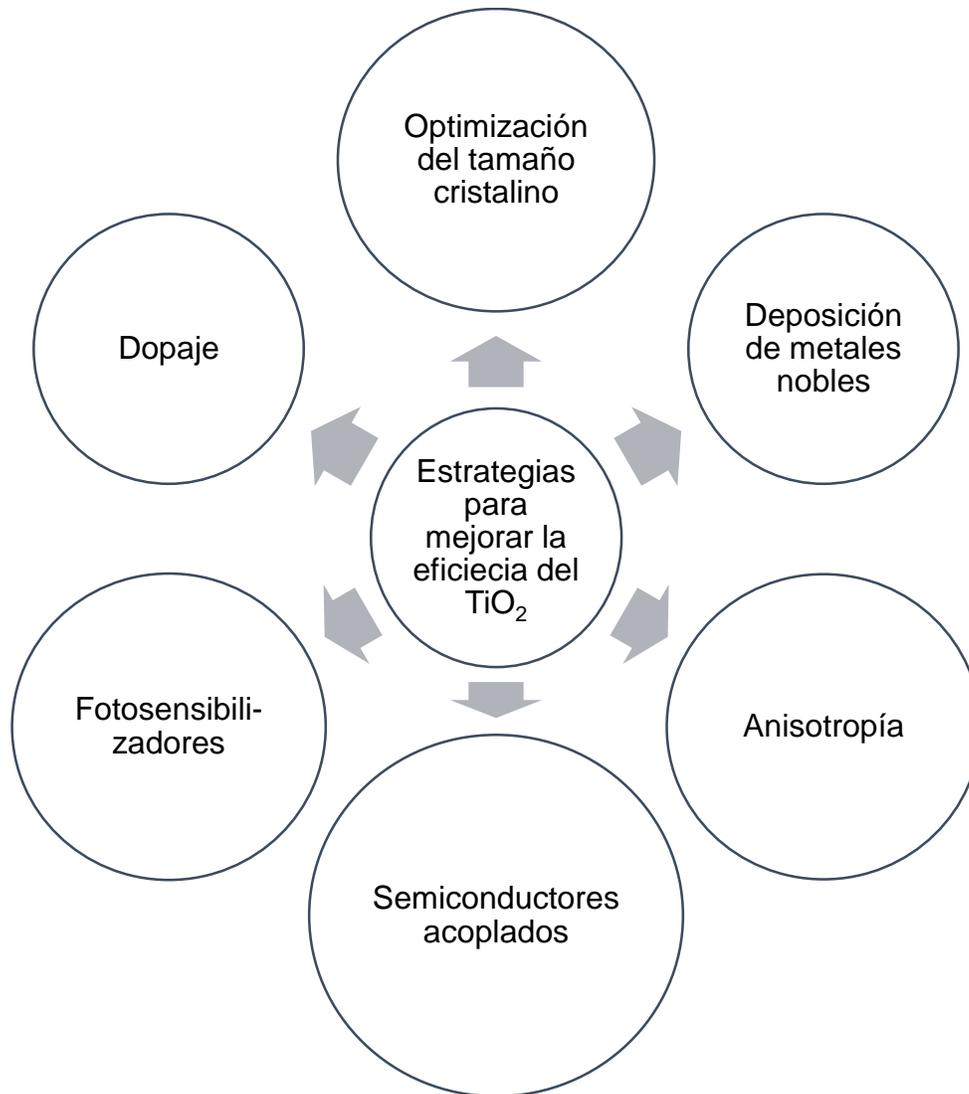


Figura 8.- Estrategias para mejorar la eficiencia del TiO_2 parcialmente modificado de Carbajo, 2013.

1.7.1.- ANISOTROPÍA. MORFOLOGÍA CRISTALINA

La anisotropía es una consecuencia de la estructura interna del mineral. Si carece de organización interna (minerales amorfos) o si presenta una organización muy regular son isótropos, los demás son anisótropos **(Schulmberger, 2019).**

Algunos autores han observado una clara dependencia entre la forma de los nanocristales de TiO_2 y la actividad fotocatalítica, en este sentido, la morfología cristalina puede afectar a las propiedades superficiales, a la adsorción o a la dinámica de las cargas fotogeneradas. Sin embargo, el papel específico que tiene la forma de los nanocristales en el proceso fotocatalítico es difícilmente identificable debido, entre otros motivos, a la dificultad que entraña el control de la morfología cristalina durante la síntesis de TiO_2 **(Carbajo, 2013)**.

El grado de cristalinidad, las fases cristalinas presentes y la proporción de cada una de ellas, y el tamaño de los cristales influyen en gran medida en la producción de los pares e^-/h^+ y en su disponibilidad para las reacciones redox superficiales. Además, la presencia de defectos en la estructura del cristal puede favorecer los procesos de recombinación. Por otro lado, las propiedades texturales (área superficial y porosidad) y la morfología afectan a la eficiencia del contacto entre el catalizador y las especies reaccionantes **(Cano, 2018)**.

Tachikawa *et al.* Observaron, mediante espectroscopia de fotoluminiscencia en tiempo real, una distribución heterogénea de las cargas fotogeneradas (h^+/e^-) en partículas cristalinas de TiO_2 con forma de “nanocables”. Otros autores apuntan en esta misma dirección, al señalar que la relación entre la actividad y la forma cristalográfica está ligada a la exposición de caras cristalinas específicas en las distintas morfologías cristalinas. Aunque algunos trabajos han relacionado una elevada fotoactividad en nanocristales de TiO_2 con una elevada exposición de las caras más energéticas, como la cara $\{001\}$ de la anatasa ($\{001\} = 0.90 \text{ Jm}^{-2}$, $\{010\} = 0.53 \text{ Jm}^{-2}$, $\{101\} = 0.44 \text{ Jm}^{-2}$, el papel que juegan las distintas caras cristalinas expuestas en el proceso es actualmente, objeto de debate.

En este contexto, Ohno *et al.*, relacionan la elevada actividad de un TiO_2 decaédrico regular con una exposición distal de las caras $\{001\}$ de la anatasa (asociadas a sitios de oxidación) y las caras $\{101\}$ (asociadas a sitios de reducción). Estos autores concluyen que esta geometría permite a los e^- y a los h^+ migrar a las caras distales ($\{101\}$ y $\{001\}$, respectivamente de los cristales de anatasa, evitando su recombinación **(Carbajo, 2013)**.

1.7.2.- ACOPLAMIENTO DE SEMICONDUCTORES

Es posible crear estructuras coloidales acopladas, en el cual la iluminación de un semiconductor produce una respuesta en el otro en la interfase entre ellos. Los fotocatalizadores semiconductores acoplado, presentan una alta actividad fotocatalítica en las reacciones en fase gas y líquida por el incremento de la separación de cargas y al extender el rango de energía de fotoexcitación. La geometría de las partículas, textura superficial y tamaño de las partículas juegan un papel importante en la transferencia de electrones entre partículas. La distribución apropiada de los semiconductores individuales y un óptimo espesor de cobertura de semiconductor son cruciales para la separación eficiente de cargas. Peng *et al.*, reportan que con una relación molar 7:3 en los semiconductores acoplados $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ se logra la mejor actividad fotocatalítica en la fotooxidación del colorante textil Naranja II, mientras que Palanisami *et al.*, 2013 reportan que con una relación 3:7 en fotocatalizadores mesoporosos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ logran la mejor actividad fotocatalítica en la oxidación de 4-clorofenol **(Medina, 2014)**.

El TiO_2 comercial Degussa-P25, una referencia en fotocatalisis heterogénea por su buena respuesta fotocatalítica, es básicamente una mezcla de anatasa y rutilo, con la primera en

mayor proporción. Por esta razón, constituye en sí mismo un ejemplo de acoplamiento de dos semiconductores **(Murcia, 2013)**.

Además de la mezcla anatasa-rutilo, se ha estudiado la unión de TiO_2 con otros semiconductores, como el CdS , el SnO_2 o el ZrO_2 . Si las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores son adecuadas y el contacto suficientemente efectivo se puede disminuir la recombinación electrón-hueco por transferencia de cargas entre los semiconductores. Además, mediante la modificación de la superficie del TiO_2 con óxidos metálicos se puede cambiar las propiedades ácido base de la superficie, mejorado la adsorción. Por otro lado, mediante el acoplamiento con algunos semiconductores como el WO_3 , pueden obtenerse fotocatalizadores activos en el visible **(Portela, 2008)**.

La unión entre semiconductores persigue la disminución de la recombinación e^-/h^+ gracias a la separación física de los portadores de carga. Sin embargo, para que la separación sea efectiva, las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción de los dos semiconductores deben ser las adecuadas y los contactos entre ambos lo suficientemente efectivos **(Carbajo, 2013)**.

Hernández-Uresti *et al.*, realizaron un sistema acoplado entre los semiconductores CdS y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a través de un método de síntesis bajo irradiación de microondas con diferentes cantidades de CdS para evaluar su efecto en el comportamiento fotoactivo del sistema. Obtuvieron que la incorporación de sulfuro de cadmio produjo un desplazamiento del borde de adsorción del $\text{g-C}_2\text{N}_4$ hacia longitudes de onda mayores, debido a la alta dispersión de las nanopartículas de CdS que cubren la superficie del $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Las velocidades de reacción de la oxidación del antibiótico tetraciclina mostraron un considerable aumento, a pasar de la constante cinética 1.04×10^{-4} a $1.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, siendo estos resultados la evidencia experimental que confirma el eficaz acoplamiento entre ambos semiconductores

1.7.3.- FOTOSENSIBILIZACIÓN

Normalmente, toda molécula que absorbe un fotón de luz de longitud de onda adecuada puede alcanzar alguno de sus estados excitados. Sin embargo, las reglas de la mecánica cuántica establecen que, en ciertos casos, la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula. En estos casos, para pasar al estado excitado es necesario el proceso de fotosensibilización, en el cual se transfiere la energía de excitación electrónica de una molécula a otra. El fenómeno de la fotosensibilización es utilizado en fotoquímica para la generación de moléculas en estado excitado o activado, es decir, con exceso de energía, lo que las convierte en mucho más reactivas. El uso de la fotosensibilización para la producción de oxígeno singlete (estado excitado del oxígeno molecular o O_2) mediante energía solar permite el desarrollo de nuevas tecnologías fotoquímicas limpias y basadas en energías renovables, aplicables a la desinfección de aguas **(García, 2015)**.

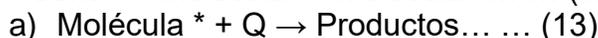
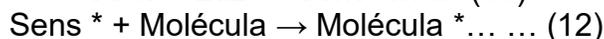
Una alternativa que viene siendo explorada para mejorar la eficiencia del TiO_2 y extender su rango de fotorespuesta a la región del visible es emplear compuestos fotosensibilizadores, tales como colorantes; ya que estos, pueden sufrir fotoexcitación en visible, pasando a estados excitados singletes (cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, es decir, cuando tienen números cuánticos de espín opuestos o antiparalelos) e inyectando electrones en la banda de valencia del semiconductor. Uno de los colorantes que puede

constituir una alternativa es el azul directo 199 ($C_{32}H_{14}CuN_8Na_2O_6S_2$), que pertenece a la familia química de las ftalocianinas. Las ftalocianinas son sustancias químicas de colores intensos muy estables, no son tóxicas o contaminantes, presentan propiedades semiconductoras y tienen diversas aplicaciones en la industria, principalmente, en la producción de pigmentos. El empleo de ftalocianinas para funciones relacionadas con fotocatalisis heterogénea en remediación ambiental ha sido estudiado por **Iliev et al. (2007)**. La cantidad de colorante adsorbido sobre el TiO_2 es proporcional al tiempo de sensibilización (**Leguizamón et al., 2010**).

La adsorción de sensibilizadores basados en complejos de coordinación o colorantes orgánicos, que absorben la luz visible, ha demostrado ser efectiva para incrementar la fotoactividad, aunque su utilización está limitada por la oxidación progresiva del componente orgánico; si el potencial de oxidación del estado excitado del colorante es más negativo que la banda de conducción del semiconductor, el primero puede transferir un electrón al último, lo que permite la oxidación de compuestos que se encuentran absorbidos en la superficie (**Portela, 2008**).

En resumen la fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz, del estado excitado de un colorante, llamado fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circundante, obteniéndose un estado excitado de la misma. La nueva molécula excitada, durante su tiempo de vida, puede reaccionar con otras especies químicas (Q) existentes en el medio, dando lugar a productos de reacción o, en caso de que no lo haga, terminará regresando a su correspondiente estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía (ΔE) al medio circundante (**García, 2015**).

A continuación, se muestra las reacciones del proceso de fotosensibilización para un fotosensibilizador genérico (Sens) y una molécula cualquiera. El asterisco (*) representa los correspondientes estados excitados



1.7.4.- OPTIMIZACIÓN DEL TAMAÑO CRISTALINO

La utilización de nanopartículas de TiO_2 (tamaños de cristal del orden de los nanómetros) es ventajosa desde el punto de vista de la catálisis. El motivo principal parece ser el incremento de la superficie específica con la disminución del tamaño de partícula y la consiguiente mayor proporción de átomos en posiciones superficiales, donde se hallan los sitios activos. Para nanocristales de 10 nm se han obtenido valores de área específica del orden de $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Al mismo tiempo, a tamaños nanométricos se modifica la estructura electrónica. Aunque el aumento del ancho de banda que se produce a escala nanométrica en los semiconductores no ha sido detectado para los tamaños de TiO_2 empleados en fotocatalisis (sólo para partículas inferiores a 6.5 nm) la anatasa pasa a comportarse como un semiconductor directo, con lo que el rendimiento cuántico se ve favorecido. A los efectos positivos de la disminución de tamaño hasta el orden de los nanómetros se añade el efecto negativo de la pérdida de cristalinidad y el aumento de la concentración de defectos asociados al pequeño tamaño de los cristales, por lo

que existe un tamaño óptimo, que en el caso de la anatasa está en torno a los 5-6 nm (**Portela, 2008**).

Se ha reportado que la fase rutilo es más estable en tamaño microscópico, mientras que la estructura de la anatasa es termodinámicamente más estable cuando el tamaño de cristal es menor a 14 nm. Igualmente, se ha llegado a la conclusión que las nanopartículas amorfas de la Titania se transforman en anatasa, una vez que el cristal posee un tamaño superior a 2.5-3 nm (**Torres y Ruiz, 2011**).

1.8.- DOPADO DE FOTOCATALIZADORES

En los semiconductores puros existen siempre en cantidades iguales, electrones de conducción y huecos, dichos materiales no serán lo suficientemente válidos para la mayoría de las aplicaciones prácticas de los semiconductores. De hecho, el desarrollo de éstos no sería posible si no se tuviese la libertad de agregar al material puro cantidades pequeñas de sustancias que actúen como dopantes (impurezas) y que añaden niveles intermedios a la estructura electrónica. De esta forma es posible crear semiconductores que presenten conductividad extrínseca para una gama de temperaturas bastante amplia. Este resultado no puede lograrse sin más que añadir o quitar electrones al material puro original, ya que esto destruiría la neutralidad eléctrica del cristal poniendo en juego grandes fuerzas eléctricas. En cambio, se puede sustituir algunos de los átomos del semiconductor original por otros diferentes que tengan un electrón de valencia de más o de menos (**Cabello, 2000**).

Este fenómeno es conocido como dopaje, viene del inglés “doping” que significa agregar impurezas a un material semiconductor con el fin de modificar sus propiedades electrónicas. Estas impurezas deben de estar uniformemente distribuidas en la red cristalina del material, y deben sustituir lugares atómicos del material base, para así poder influir directamente en las propiedades electrónicas del material (**Corona, 2013**). Estos procesos se pueden lograr a través del proceso de sol-gel, la síntesis hidrotérmica y la implantación de iones metálicos por “sputtering”.

Para que un compuesto o elemento se considere dopante debe de estar por debajo del 5% en peso en el catalizador. Los catalizadores regularmente tienen un mejor desempeño cuando se añade el dopante en un porcentaje por debajo de 1% en peso. Esto puede favorecer la dispersión y la formación de defectos (**Martínez, 2013**).

Existen dos tipos de semiconductores, los intrínsecos y los extrínsecos. Los primeros son aquellos que no han sido dopados y, por ende, tienden a exhibir conductividades bajas como consecuencia de su baja densidad de portadores. Los segundos son aquellos que se han sometido a la adición de impurezas. Si las impurezas con las que se dopa al semiconductor son deficientes en electrones, se denominan impurezas aceptoras y los semiconductores reciben el nombre de semiconductores “tipo p”, en donde la “p” significa positivo (**Díaz, 2017**).

Los semiconductores empleados en fotocatalisis se caracterizan, de una manera general, porque sus conductividades son usualmente bajas y porque éstas aumentan drásticamente con la temperatura. La semiconductividad suele ser extrínseca, es decir, inducida por la acción de dopantes. Dada la capacidad de intercambiar electrones con las especies absorbidas sobre la

superficie reactiva, los semiconductores pueden catalizar las mismas reacciones que los metales nobles o de transición **(Cabello, 2000)**.

El catalizador desempeña un papel esencial en la eficacia de la fotoconversión, siendo importantes su composición química y su estructura, con respecto a las etapas de proceso involucradas, incluyendo la absorción y dispersión de la energía radiante y la adsorción del sustrato y compuestos derivados. Las partículas de un semiconductor coloidal contienen una alta densidad de defectos en su red cristalina, normalmente en su superficie. La naturaleza de estos defectos locales depende fuertemente de los métodos de síntesis empleados. Por encima de la excitación óptica, los portadores libres de carga son rápidamente atrapados en los defectos. Los metales de transición empleados como elementos dopantes pueden ampliar la respuesta espectral, en el rango del visible, de las partículas de óxido metálico. Estos materiales pueden asimismo incrementar la actividad fotocatalítica y la producción de CO₂ y de N₂ en determinadas reacciones debido a la mejora de la razón entre la captura efectiva y la velocidad de recombinación **(Cabello, 2000)**.

Si se tiene un átomo que tenga un electrón de valencia en exceso, éste no ejercerá función alguna en el enlace y la energía requerida para liberarlo será mucho menor de la que haría falta para romper el enlace y liberar algún otro electrón; debido a ello incluso a temperaturas muy bajas puede liberarse este electrón “extraño” y convertirse en un electrón de conducción. La propiedad que tienen determinados elementos de dar un electrón libre al cristal sin crear un hueco al mismo tiempo ha hecho que se les denomine donantes. Se dice que hacen al semiconductor “tipo n”, porque conduce la corriente principalmente mediante electrones de conducción, y es de carácter negativo. La situación opuesta a la anterior se tiene, sustituyendo un átomo original por un elemento extraño de tamaño análogo, pero con un electrón menos en su capa más externa; en este caso disponemos de un hueco para la conducción. Al existir una vacante, los electrones de las inmediaciones tratarán de cubrirla, con lo que el hueco podrá “desplazarse”. En este caso, a los elementos cuyos átomos producen este fenómeno en los semiconductores se les denomina aceptores, por su predisposición a aceptar electrones ligados. Como añaden huecos al material sin añadir los electrones de conducción correspondientes, se dice que hacen al material de “tipo p”, por cuanto éste conduce fundamentalmente por huecos de carácter positivo. Por lo tanto, se tendrá que los huecos son los portadores mayoritarios en el material “tipo p”, y los portadores minoritarios en los de “tipo n”. **(Cabello, 2000)**. Con el dopaje se puede alterar un cristal de tal forma que predominen los electrones o huecos, que como ya se mencionó son el “tipo n” y del “tipo p”; si se dopa un cristal de forma tal que el equilibrio en la concentración de electrones n_0 y la de huecos p_0 , son diferentes de aquellos portadores encontrados en un material intrínseco **(López, 2011)**.

Problemas relacionados con el dopado **(Fernández, 2015)**.

- Elevados niveles de dopado no se pueden obtener debido a la carga iónica o el radio de los iones dopantes y los del material.
- La recombinación de los portadores de carga se ha encontrado que es mayor en los materiales dopados debido a que los estados localizados en el gap y los defectos en el bulk tales como vacantes de oxígeno actúan como centros de recombinación.
- La limitación en la movilidad de los portadores de carga en el interior limita la interacción con las especies químicas.

- La introducción de estados electrónicos por encima de la BV disminuye el poder de oxidación bajo luz visible.

La adición de metales a un semiconductor puede alterar el proceso fotocatalítico cambiando las propiedades de la superficie del semiconductor; el metal puede incrementar la producción de alguna especie en particular o tener un efecto en la velocidad de la reacción fotocatalítica. Esto puede deberse a que se promueve la separación de los huecos y los electrones para evitar la recombinación o porque una de las especies funciona como trampa de electrones. Sin embargo, los trabajos donde se usan metales como dopantes no siempre reportan efectos positivos en la eficiencia fotocatalítica y el papel de las especies dopantes en el mecanismo de reacción a veces resulta ser más complejo que el de funcionar como una trampa de electrones (**Martínez, 2013**) por lo que aún hay mucho que investigar y conocer sobre este tema.

En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar materiales fotocatalizadores heterogéneos que presenten alta actividad fotocatalítica y un potencial tanto en la eliminación de sustancias nocivas como para la generación solar de hidrógeno por ruptura de la molécula de agua. En la actualidad los esfuerzos en este campo se centran en obtener materiales fotocatalizadores activos bajo luz visible ($\lambda=400-700$ nm), para lo cual el valor del band gap debe estar comprendido entre 1.23 y 3.00 eV. Un grupo importante de estos compuestos son los fotocatalizadores semiconductores basados en el TiO_2 . El óxido de titanio ha sido ampliamente estudiado, demostrándose que es un fotocatalizador muy efectivo en la oxidación de contaminantes (**Calatayud et al., 2012**).

1.8.1.- DOPADO DE TiO_2

Todos los elementos tienen su propio conjunto de niveles de energía donde existen electrones, si un metal o no metal se utiliza como un agente de deposición o dopaje para TiO_2 , estos niveles de energía pueden ser incorporados dentro del band gap del TiO_2 . Los nuevos niveles de energía, también conocidos como estados de impureza, pueden aceptar los electrones de la banda de valencia o donar electrones a la banda de conducción. Debido a la menor separación de energía entre los nuevos niveles de energía y la banda de valencia o conducción, la luz visible se vuelve lo suficientemente energética para facilitar las transiciones de electrones. Por otra parte, como ya se había mencionado, se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (un redshift) en los espectros de absorción de TiO_2 , lo que indica que longitudes de onda más largas y de menor energía de luz pueden ser ahora absorbidas. La ubicación de los niveles de energía dentro de la banda prohibida es importante al determinar la reducción de la energía necesaria para la excitación de los electrones. Si los electrones se promueven desde la banda de valencia al nuevo nivel de energía, se forma un agujero altamente oxidante que puede reaccionar con agua para producir radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$); por otro lado, el electrón sólo es capaz de reducir el oxígeno a radical superóxido ($\bullet\text{O}_2$) si su potencial redox es mayor que el del oxígeno ($E_0 = 0.313$ V) (**Huerta, 2015**).

Para el dióxido de titanio, la longitud de onda necesaria para la excitación de los electrones se encuentra en el campo UV. Esta es de 384 nm para la fase anatasa y 410 nm para el rutilo, por lo tanto, la fotocatalisis mediante dióxido de titanio se desarrolla de manera especialmente efectiva, cuando la radiación se encuentra disponible exactamente en esa longitud de onda. Dado que el campo UV constituye sólo una mínima parte de la luz solar y, en la luz artificial no está disponible, la utilización del dióxido de titanio como fotocatalizador estuvo limitada hasta

ahora. Con la incorporación de un átomo externo (dopaje), el número de pares electrón-hueco puede aumentar significativamente con lo cual el efecto catalítico puede ser aprovechado sobre un espectro de ondas considerablemente mayor **(Albarracín, 2014)**.

En los últimos años, varios investigadores se han involucrado para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂. Por ejemplo, se busca una superficie específica alta y una estructura mesoporosa para aumentar la fotoactividad. Los primeros estudios de las propiedades electrónicas del TiO₂ modificado con distintos elementos dopantes datan de los años 70. Motivados por la relativa sencillez de incorporar metales de transición en la celda de rutilo del TiO₂, el posterior desarrollo de los métodos de implantación iónica y el gran interés despertado por las células de Grätzel y las diversas aplicaciones fotocatalíticas que han generado recientemente un gran número de estudios basados en modificaciones de TiO₂ dopado con diferentes tipos de metales. Se ha desarrollado un especial interés en el dopado con metales de transición, como el V, Cr, Mn y Fe, debido a que sus iones más estables suelen tener radios iónicos semejantes al Ti⁴⁺ o Ti³⁺ permitiendo incorporarlos con relativa facilidad, y por su demostrada influencia en las propiedades optoelectrónicas, como una reducción del borde de absorción del TiO₂ hacia el rango visible o un incremento del tiempo de vida de electrones fotogenerados que favorece sus propiedades fotocatalíticas **(Vásquez, 2015)**. El dopaje con diferentes elementos puede disminuir el ancho de la banda prohibida del TiO₂ permitiéndole de esta manera ser activo en presencia de la luz visible incluso con muy poca iluminación. El dopaje del óxido de titanio con diferentes elementos metálicos y no metálicos ha sido muy investigado y se han reportado resultados fotocatalíticas **(Medina, 2014)**.

El principal problema del TiO₂ anatasa es el valor de su *E_g* ya que este es muy ancho (3.20 eV), lo que significa que solamente los fotones que tienen una energía superior pueden activarlo, y estos fotones corresponden a la región del UV. Una manera de aumentar la eficiencia del semiconductor pasa por la disminución de su *E_g*. Hay distintas maneras de dopar el óxido de titanio **(Albarracín, 2014)**:

- * Dopaje catiónico: Cuando un metal entra en la red en sustitución de un Ti para formar MxTi-xO₂. La presencia del metal permite la creación de bandas intermedias dentro del *BG* del semiconductor, pero estas bandas pueden actuar también como centros de recombinación. Entre estos metales están el Fe, Mo, Ru, Os, Re, V y Rh **(Choi et al., 1994)**.
- * Dopaje aniónico: Un anión entra en la red sustituyendo al oxígeno, de manera que se forma TiO_{2-x}Ax. Los elementos más estudiados son el nitrógeno, el carbono y el flúor **(Shen et al., 2006)**.
- * Recubrimiento con nanopartículas metálica: Metales como Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru o Cu. Permiten que los fotoelectrones pueden pasar de la banda de conducción del TiO₂ al metal mientras que los huecos se quedan en el semiconductor permitiendo una mejor separación de cargas, inhibiendo así una mayor recombinación de pares e⁻/h⁺ **(Justicia et al., 2002)**.

Los nanocluster compuestos de semiconductores y metales nobles en el rango de los nanómetros muestran interesantes propiedades ópticas, electrónicas y químicas, en el caso de las nanopartículas de metales nobles, exhiben un incremento en la actividad fotocatalítica, debido a su alta relación superficie/volumen y sus inusuales propiedades electrónicas **(Kamat, 2002)**.

Las nanopartículas de metales nobles, depositados sobre el TiO_2 , son trampas muy efectivas para los electrones debido a la formación de la barrera de Schottky en el contacto del metal-semiconductor, facilitando la separación del par hueco-electrón (Lee *et al.*, 2005). Por otra parte, en las reacciones fotocatalíticas oxidativas en presencia de oxígeno molecular, el dopaje del metal promueve la limitante de la velocidad del paso catódico, es decir, la reducción del O_2 por los electrones de la banda de conducción. Se puede suponer que al momento de depositar las nanopartículas de metales nobles sobre la superficie del TiO_2 existe un aumento en el rendimiento cuántico de la reacción de Fotodegradación del contaminante en estudio, esto se debe principalmente al aumento de la separación de electrones y huecos, la alta tasa de formación de radicales $\cdot\text{OH}$ facilita la reducción del oxígeno lo que, en ausencia del metal, podría ser la limitante de la velocidad de las reacciones de oxidación, (Iliev *et al.*, 2007).

Adicionalmente, se ha reportado que el TiO_2 dopado es un semiconductor extrínseco tipo "p", cuando se le añaden impurezas metálicas en estado de oxidación M^{3+} ; estos átomos se añaden para aumentar el número de portadores de cargas libres (h^+). En este sentido, las impurezas aportan una vacante, por lo que se les denomina aceptoras (de electrones). Ahora bien, el espacio vacante no es un hueco como el formado antes con el salto de un electrón, sino que tiene un nivel energético ligeramente superior al de la banda de valencia (del orden de 0.01 eV) tal como lo muestra la Figura 9 (Candal *et al.*, 2004).

En este caso, los electrones saltarán a las vacantes con facilidad dejando huecos en la banda de valencia en mayor número que electrones en la banda de conducción, de modo que ahora son los huecos los portadores mayoritarios (Cruz, 2013). El incremento del número de huecos se ve compensado en cierta medida por la mayor probabilidad de recombinación (Candal *et al.*, 2004).

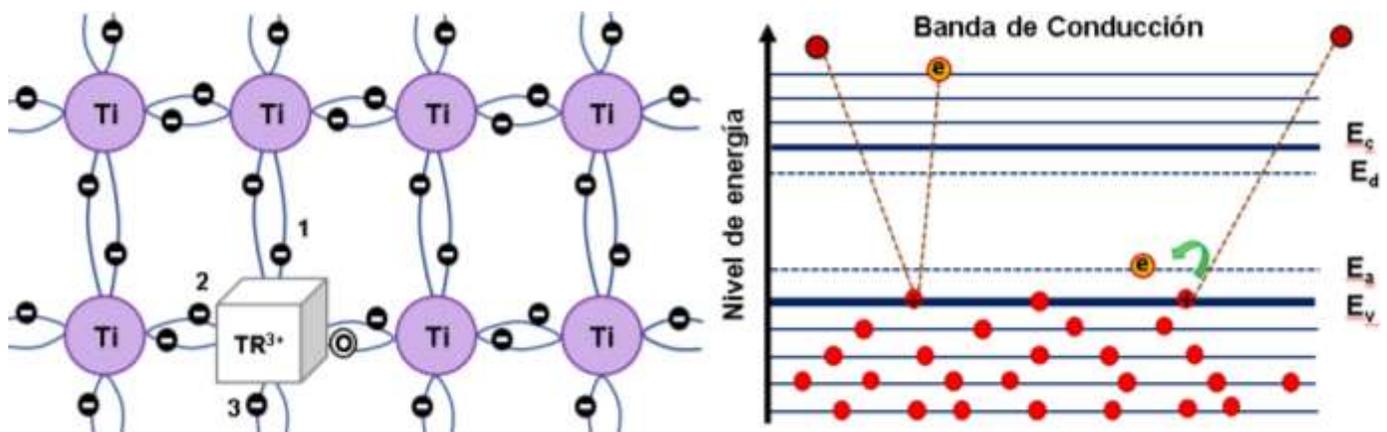


Figura 9.- Efecto en la red de un semiconductor extrínseco tipo "p" (Cruz, 2013).

El dopante metálico de transición funciona mediante la introducción de un donador/ aceptor a nivel de la banda prohibida del TiO_2 , que permite que los fotones con baja energía puedan excitar al fotocatalizador y se pueda llevar a cabo actividad fotocatalítica en el espectro visible, Figura 10 (Zhu *et al.*, 2006).

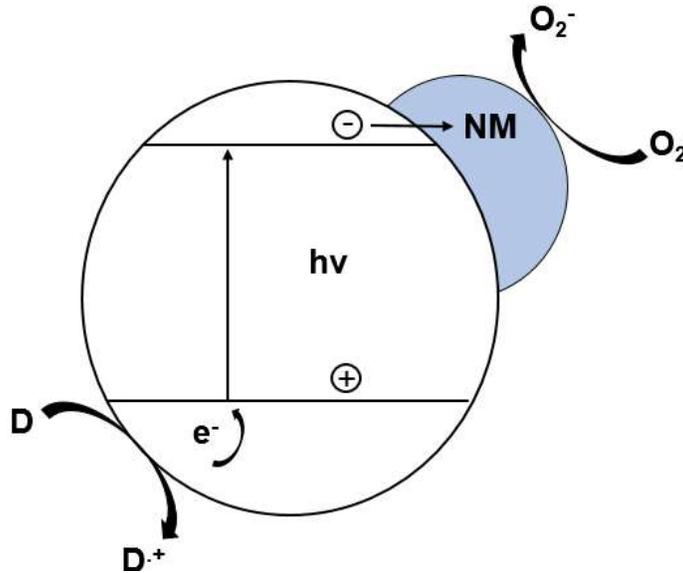


Figura 10.- Captura de un electrón por la partícula de un metal noble en contacto con la superficie de un semiconductor (Iliev et al., 2007).

En la actualidad se pueden encontrar diversos métodos de preparación de nanomateriales de TiO₂ dopado. Empleando métodos basados en deposición química de vapor (CVD) se ha conseguido dopar de forma controlada con una gran variedad de elementos como V, Cr, Fe, Co, Pd, Pt y Nd. Mediante procesos de difusión en atmosfera controlada se ha conseguido dopar con no metales como C o N, y metales como W, Mo, Al, Ra, Zr o Nb (Vásquez, 2015).

De acuerdo con Medina, en el año 2014 se han utilizado muchas estrategias para mejorar la eficiencia del óxido de titanio en diferentes aplicaciones. Una de las técnicas más utilizadas en los últimos tiempos, por procesos de dopado, es la creación de defectos en la estructura, como vacantes de oxígeno, la implantación o deposición de metales de transición como el Cu, Au o W, no metales como el C, N, B o S, y metales de tierras raras como La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy o Gd. El dopado con metales lantánidos le confiere al TiO₂ mejores propiedades luminiscentes, con respecto a otros metales del bloque d, debido a que las transiciones dentro de los niveles 4f dan lugar a líneas de emisión muy delgadas e intensas, las que pueden ser seleccionadas en todo el rango de interés: azul (Ce⁺³), verde (Er⁺³, Tb⁺³), rojo (Eu⁺³, Pr⁺³, Sm⁺³) y en el infrarrojo cercano (Nd⁺³, Er⁺³).

En otros estudios se ha reportado que la presencia de partículas metálicas como Au, Ag y Cu en la superficie del TiO₂ efectivamente puede ampliar la actividad de los catalizadores hacia la región visible debido a la separación efectiva de las cargas y una disminución del band gap del TiO₂. Además, este proceso puede reducir el ritmo de la recombinación de electrones/huecos facilitando la formación de radicales libres. La deposición y dopaje de no metales (nitrógeno, azufre, carbón o boro) en TiO₂ tiene una efectividad limitada debido al aumento de centros de recombinación; Sin embargo, en el caso del TiO₂ modificado por iones metálicos o deposición de metales (molibdeno, manganeso, lantano, samario, zirconio, plata, platino, hierro, vanadio, cromo, zinc, cobre y metales alcalinos) hay formación de “trampas” de electrones en la matriz de TiO₂, lo que aumenta el tiempo de vida de los portadores de carga. Desgraciadamente, estos esfuerzos solo han logrado modestas mejoras en la actividad fotocatalítica porque la absorción de luz visible no está directamente relacionada con la velocidad de reacción; además, hay

especies adicionales que a menudo funcionan como centros de recombinación para los pares e^-/h^+ fotogenerados. Varios estudios se han centrado en catalizadores de Ag-TiO₂ para la foto oxidación de contaminantes en presencia de luz UV; así mismo, Au/TiO₂ ha sido utilizado para la oxidación de las moléculas siguientes en presencia de energía UV: anaranjado de metilo, el azul de metileno, rojo 1, naranja 16, metil tertbutil éter (MTBE), fenol y 4-clorofenol. Estos estudios muestran que las nanopartículas de Au (AuNPs) soportadas mejoran la actividad fotocatalítica ya que las AuNPs pueden almacenar electrones y actuar como un sumidero para los procesos de carga interfacial. Sin embargo, hay pocos informes sobre la oxidación de contaminantes por Ag-TiO₂ o Au-TiO₂ en la luz visible, ya que se centran en colorantes como el anaranjado de metilo, azul de metileno y ácido rojo 88 **(Huerta, 2015)**.

1.8.2- DOPADO CON ORO

Las nanopartículas de oro (AuNPs) exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, que son intrínsecas a su tamaño nanométrico. Destacan especialmente sus peculiares e inesperadas propiedades fototérmicas, por las que, al ser activadas en presencia de luz láser, desprenden calor, actuando como auténticos “nano-calefactores” **(Sánchez, 2017)**.

En los 80's, Haruta y sus colaboradores demostraron que las nanopartículas (Nps) de oro (Au) soportadas en óxidos de titanio (Ti), hierro (Fe) o Cobalto (Co) exhiben una alta actividad catalítica para la oxidación de CO a temperaturas menores a 0°C. Desde entonces muchos grupos de investigación han estudiado el origen de las propiedades catalíticas excepcionales de la Nps de Au soportadas **(Lobão, 2015)**.

El Au era considerado como un catalizador muy pobre **(Jasin et al., 2007)**, sin embargo, el Au ha generado un gran interés en años recientes debido a sus actividades catalíticas en varias reacciones como son oxidación de monóxido de carbono a bajas temperaturas, oxidación parcial de hidrocarburos, hidrogenación de hidrocarburos no saturados **(Kawahara et al., 2005; Denkwitz et al., 2007)**.

Las nanopartículas metálicas pequeñas (10 nm) pueden ser termodinámicamente inestables debido a sus altas energías superficiales y grandes áreas de superficie. Es difícil estabilizar estas nanopartículas manteniendo un rango de tamaño pequeño mientras se mantiene su actividad catalítica. Además, la separación del catalizador de los productos y reactivos al final de la reacción es difícil. Ellas deben ser estabilizadas tanto cinética como termodinámicamente por agentes protectores, los cuales son capaces de superar las fuerzas atractivas de Van der Waals que existen entre las partículas a través de fuerzas repulsivas electrostáticas y esféricas determinadas por los iones absorbidos y los contraiones asociados. Para superar este problema, las nanopartículas metálicas se pueden depositar en una amplia variedad de materiales de soporte como titanio, sílice, carbono, zeolitas y alúmina **(Lobão, 2015)**. En los procesos de síntesis de nanopartículas, las sustancias que actúan como estabilizadores controlan tanto a velocidad de reducción de los iones metálicos como el proceso de oxidación de los átomos metálicos. La agregación comprende un amplio rango de procesos físicos y químicos, incluyendo interacciones de corto y largo alcance de adsorción y desorción de iones y especies neutras, formación de enlaces químicos, etc. **(Friedereci, 2013)**

El rendimiento de los catalizadores de Au es conocido por ser altamente dependiente de la combinación de dos factores, el tamaño de los cristales de oro y el tipo de soporte. Muchos

estudios demuestran que la clave está en los métodos de preparación que afectan en gran medida el tamaño de las partículas de Au y por lo tanto su actividad fotocatalítica (**Cellier et al., 2007**). La actividad del Au es elevada significativamente cuando las partículas se encuentran dispersas sobre los óxidos metálicos en tamaño menor a 5nm (**Zanella et al., 2005; Schumacher et al., 2005**), y cuando los valores de contenido de Au se encuentran en el rango de 0.5 – 1.0 % (**Mirescu et al., 2007**). Muchos investigadores han propuesto al Au⁰ como la especie más activa (**Weiher et al., 2006**).

Se han descrito diferentes métodos en la literatura para el dopaje de partículas de TiO₂ con pequeñas nanopartículas de Au, TiO₂/Au. El método más utilizado para preparar catalizadores TiO₂/Au con tamaños pequeños de Au (<5 nm) es la adsorción de Au. Una interacción íntima con TiO₂ y buena distribución de partículas de Au es el método de deposición-precipitación (DP). Esta técnica implica la deposición de hidróxido de oro sobre la superficie de TiO₂ elevando el pH del precursor de cloruro de oro. El hecho de que el componente activo, el precursor del cloruro de oro, permanezca en la superficie del soporte y no quede oculto en él, la fácil eliminación de los iones de cloruro, que envenenan los NPs son ventajas de este método sobre otros (**Lobão, 2015**).

Una amplia gama de óxidos metálicos se ha investigado como soporte para el Au, siendo el TiO₂ uno de los más utilizados (**Centeno et al., 2005; Kuo et al., 2007**). Dentro de los métodos usuales para la modificación del TiO₂ con Au se encuentra la deposición-precipitación y fotodeposición (**Iliev et al., 2007**). Los nanocompuestos de Au/Ti dopado con iones metálicos aumenta la respuesta de la actividad fotocatalítica en la región del visible (**Sonawane et al., 2006**), esta actividad de los catalizadores de Au soportados es afectada por las condiciones de preparación y el tamaño de las partículas de Au (**Debeila et al., 2004**).

Se ha propuesto que las NPs de Au soportadas sobre TiO₂ juegan un rol de co-catalizador en la obtención de hidrógeno a partir del agua aumentando la producción, pero además del rol de co-catalizador juega un papel importante introduciendo los efectos derivados del tener una banda de resonancia de plasmón en la región del visible (560nm), ya que hacen al material ser activo en el visible (**Liu et al., 2011**). Esta absorción en el visible se debe a que a unos 560nm aparecen movimientos oscilatorios en los electrones de valencia que están confinados en una “caja” de tamaño nanométrico, no exhibiéndose este comportamiento para el material tipo *bulk*. La posición exacta y la forma de la banda de plasmón depende de muchos factores, incluyendo la constante dieléctrica del medio, el tamaño de partícula, la forma de las partículas y la carga coulombica de la nanopartícula entre otros. En la Figura 11 se observa la absorbancia debida al efecto plasmón.

A este efecto, está documentado que la presencia de nanopartículas de Au introduce fotorespuesta en el visible del TiO₂ (**Silvia et al., 2011**). Mientras que el TiO₂ no absorbe luz visible, se ha propuesto que la fotoactividad en la región del visible del Au/TiO₂ debe venir por el hecho de la absorción de luz de las Au NPs y sus propiedades fotofísicas (**Primo et al., 2011**).

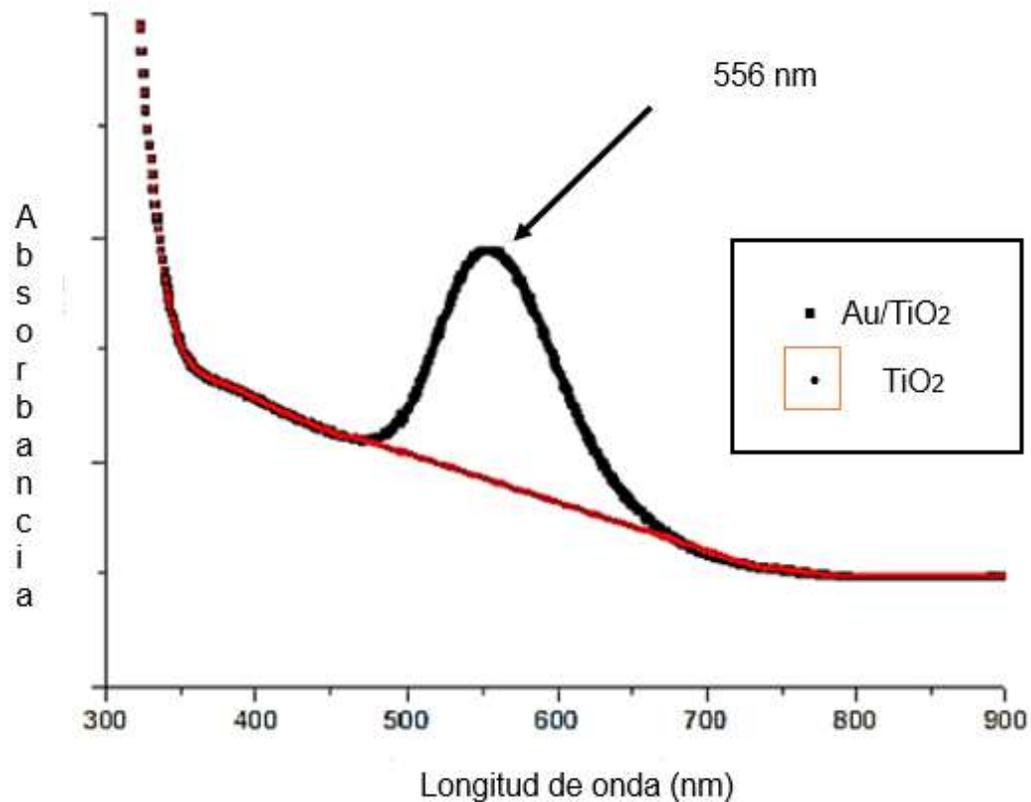


Figura 11.- Absorbancia del Au/P25 (Liu et al., 2011)

Se ha estudiado el mecanismo de absorción de luz en AuNPs/TiO₂ en función de la longitud de onda incidente (Silvia et al., 2011), observándose dos fenómenos diferentes según se irradie con UV o con radiación visible. En las Figuras 12 y 13 se esquematiza dicho comportamiento.

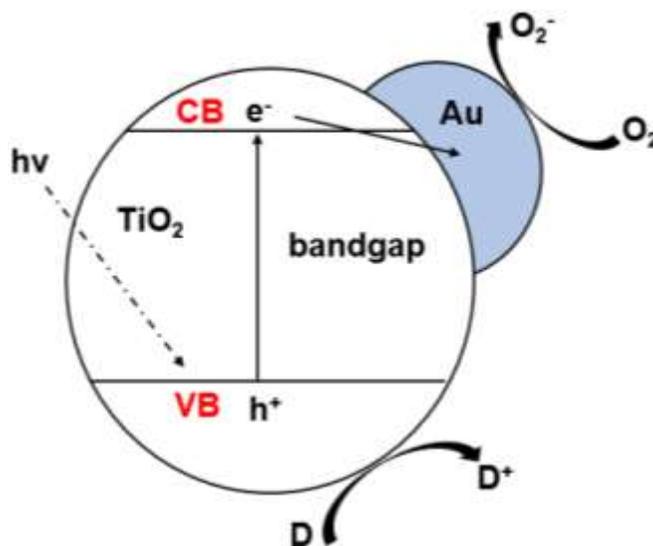


Figura 12.- Mecanismo propuesto de absorción de luz AuNPs/TiO₂ a través de la luz UV (Silvia et al., 2011).

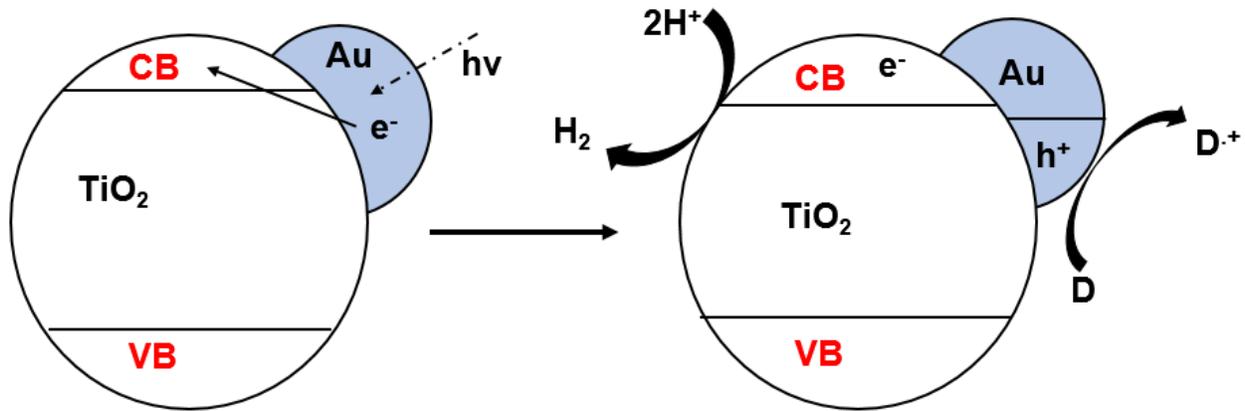


Figura 13.- Mecanismo propuesto de absorción de luz AuNPs/TiO₂ a través de luz visible (Silvia *et al.*, 2011).

La deposición de nanopartículas metálicas, especialmente oro (Au como co-catalizador), sobre la superficie del TiO₂, a relación de 0.5 mg/cm² de Au/TiO₂ (0.5 – 2 % del peso en Au [siendo la máxima eficiencia a 1 – 1.5 %]), incrementa la selectividad y la producción de hidrogeno (Taboada *et al.*, 2014). Las nanopartículas de Au actúan atrayendo y capturando los electrones excitados del TiO₂ (separación de cargas), mejorando la transferencia de electrones y disminuyendo las velocidades de recombinación a favor de las reacciones redox. Además, proporcionan un espacio físico para la reacción de los protones absorbidos (generados en las reacciones redox de oxidación). En consecuencia, las reacciones redox de reducción se presentan en las nanopartículas de oro (presencia de e⁻) y las reacciones redox de oxidación se presentan en la BV del TiO₂ (presencia de h⁺). Esta argumentación se fundamenta a través del Nivel de Fermi (es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema a temperatura de 0 °C. Es un concepto físico que tiene aplicaciones en la física del estado sólido. Se puede decir que el Nivel de Fermi divide los estados electrónicos ocupados de los que permanecen libres.), teniendo el Au en un Nivel de Fermi inferior al del TiO₂. Generando una correcta interacción entre nanopartículas de Au y TiO₂ (fotocatalizadores Au/TiO₂) que resulta indispensable para conseguir un buen fotocatalizador (Jovic *et al.*, 2013).

Para la selección de las proporciones de Au respecto al TiO₂, las temperaturas y tiempo de sinterizado, se revisaron distintos artículos. En la Tabla 3 se reportan los resultados encontrados.

Tabla 3. Recopilación de artículos sobre TiO₂ dopado con Au, método de síntesis y resultados encontrados

MÉTODO DE SÍNTESIS	TEMPERATURA (°C)	CONCENTRACIONES	TIEMPO (h)	RESULTADOS	REFERENCIA
Deposición de nanopartículas metálicas	400	Relación de 0.5 mg/cm ² de Au/TiO ₂ máxima eficiencia a 1.0–1.5 %	2	Incremento del diámetro de 2 nm a 3.9 ± 0.8 nm como consecuencia directa del proceso de calcinación para este tipo de nanopartículas preformadas	Bonmatí, E. (2014).
	300	Relación de 0.5 mg/cm ² de Au/TiO ₂ máxima eficiencia a 1.0–1.5 %	2	Las nanopartículas de oro soportadas sobre TiO ₂ presentan una absorción de su plasmón de superficie en torno a 567 nm.	
Sol-gel	300	Au/TiO ₂ 3.0 % (Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl ₄ *3H ₂ O)	4.5	λ=468 nm, Eg=2.64	Hernández, J. (2012).
		Au/TiO ₂ 1.0 % (Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl ₄ *3H ₂ O)		λ =437.3 nm, Eg=2.83	
		Au/TiO ₂ 0.7 % (Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl ₄ *3H ₂ O)		λ =414.4 nm, Eg=2.96	
		Au/TiO ₂ 0.5 % (Tetraisopropóxido + 2 propanol + HAuCl ₄ *3H ₂ O)		λ =423.1 nm, Eg=2.93	
Deposición-precipitación	400	1 g de P25 en 100 mL de una solución acuosa de H ₂ AuCl ₄	2	La presencia de NPs de Au no introduce una fotorespuesta en el rango visible debido al efecto plasmón.	Albarracín, F. (2014).

Sol-gel	300		0.5	Las partículas contienen pocos cristales de TiO ₂ en fase anatasa y la mayoría es amorfa	Mosquera E. et al, (2015).
	500		1	Partículas de tamaño menor a 10 nm y contienen cristales de TiO ₂ en fase anatasa	
Deposición-precipitación	200	HAuCl ₄ =4.2 mM; CO(NH ₂) ₂ =42 mM; TiO ₂ =0.7 mg/mL	24	Desplazamiento al rojo, más acentuado, presenta la mayor cantidad de Pequeños NPs de oro en el soporte de TiO ₂ .	Lobão, A.C. (2015).
		HAuCl ₄ =4.2 mM; CO(NH ₂) ₂ =42 mM; TiO ₂ =7.0 mg/mL		Nanoestructuras de TiO ₂ /Au son potencialmente muy activos en la región visible.	
		HAuCl ₄ =4.2 mM; CO(NH ₂) ₂ =42 mM; TiO ₂ =3.5 mg/mL		Nanoestructuras de TiO ₂ /Au son potencialmente muy activos en la región visible.	
		HAuCl ₄ =4.2 mM; CO(NH ₂) ₂ =42 mM; TiO ₂ =10.5 mg/mL		Nanoestructuras de TiO ₂ /Au son potencialmente muy activos en la región visible	
		HAuCl ₄ =4.2 mM; CO(NH ₂) ₂ =42 mM; TiO ₂ =8.5 mg/mL		Nanoestructuras de TiO ₂ /Au son potencialmente muy activos en la región visible	
		HAuCl ₄ =4.2 mM; CO(NH ₂) ₂ =420 mM; TiO ₂ =10.5 mg/mL		Nanoestructuras de TiO ₂ /Au son potencialmente muy activos en la región visible	
Sol-gel	500	15 % en peso de AuNPs cargando en el peso total de la muestra y la relación en peso estimada de CNT a TiO fue de 0.4.	0.5	Se mostró una mejora significativa en la reactividad fotocatalítica hacia la oxidación y mineralización de contaminantes orgánica. Irradiación de Luz visible >420 nm	Gianluca Li Puma et al. (2010)

Sol-gel	500	Se solubiliza Tetrabutóxido de Titanio (TBT), $Ti(OBu)_4$ en alcohol etílico anhidro, posteriormente se adiciona agua destilada y desionizada.	72	La presencia de AF y Au en el nanomaterial TiO_2 -mod-AF-Au incrementa el efecto fotocatalítico del mismo.	Basante-Romo, M. J. et al (2016)
Sol-gel	450	$Ti(OC_3H_7)_4$ con concentración $C=0.05$ mol/L, $pH=1.25$, la solución precursora de las nanopartículas de oro fue una solución estándar con una concentración nominal de oro de 1000 mg/L	0.25	Se consigue un espesor de aproximadamente 50 nm en la película de TiO_2	Gutiérrez, R. S. (2017).
Sol-gel	100	Au-1.0%	2	$\lambda =400$ nm	Sonawane, R. S. et al (2006)
		Au-2.0%		$\lambda =540$ nm	
		Solo TiO_2		$\lambda =360$ nm	
Deposición-precipitación	100	Concentración del precursor de 4.2×10^{-3} M, 2.0 % porcentaje en peso de Au, concentración de urea de 0.42 M y una relación 1:100 Au^{3+} - urea	24	Existe una dispersión homogénea de nanopartículas de oro en la superficie de los soportes, con tamaños promedio de 3 nm, el tratamiento térmico garantiza la formación de nanopartículas de oro reducidas Au^0 .	Hinojosa, M. (2015).
Deposición-precipitación	300	Au 2% la concentración del $H AuCl_4$ fue 4.2×10^{-3} M, y de urea (0.42 M) fue disuelto en 49.29 mL de agua destilada y se le	2	Se observa la formación de anatasa en su forma cristalina	Zanella, R. (2016)

		agregaron 2 g del soporte			
Sol-gel	500	Au 1.0%	4	$\lambda = 560 \text{ nm}$	Kumare-san, L. et al (2011)
Sol-gel	60	0.5 %	12	Muestra mejora en fotoactividad, las nanopartículas son menor tamaño son de 13 nm y una conversión de 73 %	Luna, M. et al. 2019
Deposición-precipitación	80	0.10 %	48	En luz visible se incrementa la actividad en un 80-83 % con tamaños de 11-14 nm En luz visible se incrementa la actividad en un 80-83 % con tamaños de 11-14 nm	Cojocar, B. et al (2017)
		0.30 %			
		0.70 %			
Deposición-precipitación	300	Una relación de 1:3 de Au con H ₂ O, 30 mg correspondiente a 1.5%	24	La oxidación de azul de metileno fue al 99.5% en 50 minutos bajo luz visible	Kumar, N. y Kryschi, C. (2016)
Fotoreducción	110	0.5 % Au	12	Hubo un incremento en su rendimiento cuántico, en la destrucción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético la descomposición es 5.6 veces mayor que con el TiO ₂ sólo.	Iliev. V. (2018).
Sol-gel	500	0.005 g Au	2	Se observa un a conversión significa con 10mg (0.17 mol%), se observa un menor rendimiento en la ausencia del Au en la ausencia de luz visible rendimiento 29%	Gogoi. N. (2018).

Sol-gel	500	0.3 %	4	El nanocompuesto TiO ₂ /Au muestran un buen desempeño en la fotoxidación en metanol, los pequeños tañamos de nanopartículas y fuerte capacidad de absorción	Bahnemann, W. (2009)
		0.5 %		Más fotoactivo que el TiO ₂ puro	
		1.0 %			
Sol-gel	650	0.5 % Au	12	TiO ₂ dopado uniformemente Au muestra una buena actividad fotocatalítica y TiO ₂ dopado no uniformemente muestra una mejor actividad fotocatalítica	Zhang. Y. (2017)

Las nanopartículas exhiben la absorción óptica a longitudes de onda muy específicas, en función de su tamaño, lo cual puede ser explotado para fabricar sensores ópticos extremadamente precisos en el intervalo que va desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. En este sentido las de Au muestran bandas de absorción de plasmones que dependen de su forma y tamaño. Típicamente, la banda de absorción es alrededor de 520 nm, correspondiendo a la solución de color rojo, ver Figura 14. En una nanopartícula de Au, los electrones pueden moverse libremente, pero estos electrones presentan una particularidad. Bajo ciertas condiciones, se consigue que estos electrones se muevan de manera ordenada y no al azar. Este movimiento colectivo se denomina “plasmón” y la existencia de estos plasmones origina que el Au no presente un color negro al disminuir su tamaño. Las nanopartículas de Au en disolución debido a este fenómeno presentan color, el cual dependerá del tamaño de la partícula y de su concentración (**Palomar, 2011**).



Figura 14.- Colores de suspensiones de nanopartículas de oro con diferentes tamaños de partícula (Palomar, 2011).

1.9.- SOPORTES PARA FOTOCATALIZADORES

El soporte es un material generalmente nada o poco activo en la reacción fotocatalítica, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del fotocatalizador y aumentar su superficie activa. Los soportes pueden promover la migración de los grupos $\bullet\text{OH}$ hacia las partículas de metal. Por lo tanto, los catalizadores deben estar soportados sobre sólidos porosos de alta área específica, y cumplen con los requerimientos de alta reactividad y selectividad, para poder hacer un tratamiento profundo de los contaminantes presentes a condiciones menos severas de presión y temperatura (**Cuevas, 2009**).

La selección de un soporte debe considerar una serie de requisitos dependiendo de la aplicación, aunque es difícil que un mismo soporte cumpla todo ello (**Suárez et al., 2013**):

- Debe ser transparente, idealmente, a la radiación.
- Debe favorecer una fuerte interacción fisicoquímica con el TiO_2 sin afectar negativamente a las propiedades químicas del fotocatalizador.
- Poseer una elevada área superficial y una elevada capacidad de adsorción del contaminante a tratar.
- Estar estructurado de forma que sea sencillo su manejo y separación del medio.

- Poseer una geometría adecuada de forma que la configuración del reactor sea tal que se faciliten los procesos de transferencia de materia.
- Debe ser químicamente inerte.

La naturaleza y geometría de los materiales empleados como sustratos o soportes son muy variadas y su selección está condicionada fundamentalmente por los requerimientos del proceso, el precio y durabilidad del material. Las técnicas de deposición del fotocatalizador son muy variadas (sol-gel, electrospray, métodos de deposición química en fase vapor, etc.) y tanto el precio, la posibilidad de preparar grandes cantidades, así como la complejidad y disponibilidad de la técnica, son factores para tener en cuenta **(Maldonado et al., s.f.)**.

1.9.1.- TIERRA DE DIATOMEAS

La diatomita, tierra de diatomeas o también conocida como kieselguhr, es una roca silícica sedimentaria biogénica, compuesta por esqueletos fosilizados de las frústulas de las diatomeas. Se forma por la acumulación sedimentaria de los restos microscópicos de algas unicelulares y acuáticas hasta formar grandes depósitos con un grosor suficiente para tener un potencial comercial **(Baglione, 2011)**. Tiene un tamaño de partícula que varía de menos de 3 micrómetros a más de 1 milímetro, pero típicamente de 1 a 5 micrómetros. Dependiendo de la granularidad, este polvo puede tener una sensación abrasiva, similar al polvo pomez, y tiene una baja densidad como resultado de su alta porosidad. La composición química típica de tierra de diatomeas secada al horno es de 80 a 90% de sílice, con 2.0 a 4.0% de alúmina y 0.5 a 2.0% de óxido de hierro **(Educalingo, s.f.)**.

La diatomita pura está formada por sílica opalina o hídrica, puede contener pequeñas cantidades de componentes inorgánicos como alúmina, hierro, tierras y metales alcalinos, así como otros constituyentes menores. La diatomita también contiene cantidades inusuales de agua libre, la cual puede variar de 10% a 60% aproximadamente. Los principales depósitos en el mundo se han caracterizado por ser depósitos de tipo seco, en donde la diatomita se presenta como material de peso liviano. La densidad aparente (base seca) in situ varía de 0.32 a 0.64 ton/m³ **(SE, 2017)**.

Los usos principales de la diatomita son como medio filtrante, aditivo para cemento y agente adsorbente. Entre las propiedades que hacen atractiva a la diatomita para la adsorción de sustancias químicas en comparación con otros materiales se encuentran: tamaño de partícula pequeño, alta porosidad, elevada área superficial, composición relativamente inerte de silicio, baja conductividad térmica y baja gravedad específica **(Bahramian et al., 2008)**.

Propiedades físicas de la tierra de diatomeas **(SE, 2017)**:

- Aspecto macroscópico: Roca purulenta, fina y porosa con aspecto margoso.
- Color por lo regular blanco brillante (en el caso de alta pureza) - Pueden estar coloreadas - Blanco (calcinado con fundente) - Rosa (calcinado) - Gris (sin calcinar)
- Alta porosidad
- Muy alta capacidad para absorber líquidos (absorbe hasta 150% de su peso en agua)
- Capacidad abrasiva suave
- Conductividad térmica y eléctrica muy baja

- Alta resistencia a la temperatura
- Punto de fusión entre 1,400° a 1,750°C
- Peso específico 2.0 (la calcinación la incrementa a 2.3)
- Área superficial 10 a 30 m²/g (la calcinación la reduce de 0.5 a 5 m²/g)
- Índice de refracción 1.4 a 1.46 (la calcinación la incrementa a 1.49)
- Dureza (Mohs) 4.5 a 5 (la calcinación la incrementa de 5.5 a 6)
- Químicamente inerte
- El porcentaje de humedad varía de acuerdo con el depósito (de 10% hasta un 60%)
- La densidad aparente (base seca) in situ varía de 0.32 a 0.64 Ton/m³.
- Absorción de aceite: 120 g/100 g de aceite
- pH ~7.0

Entre las ventajas más importantes del filtro-ayuda con tierras diatomáceas tenemos **(SE, 2017)**:

- Filtra altos volúmenes con buena calidad, debido a que la filtración se realiza tanto por los espacios entre partículas como por los propios poros del material.
- La filtración es constante y la disminución del flujo se va dando gradualmente conforme avanza el ciclo de filtración, lo que ayuda a obtener ciclos más largos.
- La diatomita no presenta materiales flotantes, por lo que todo el filtro-ayuda colabora en la filtración.
- Es un material que no tiende a compactarse, lo que ayuda a que se forme una torta de fácil remoción, ahorrando tiempo en la limpieza y disminuyendo el desgaste del equipo.

Es capaz de absorber y retener gran cantidad de líquidos con los cuales tiene grandes superficies de contacto. Como consecuencia de su coeficiente de conductibilidad extremadamente reducido y la resistencia permanente a las temperaturas más variables, la diatomita llega a formar el aislante más ampliamente utilizado. Uno de los usos importantes de la diatomita es cuando actúa como soporte o agente para llevar a cabo el proceso de catálisis. Para el primer caso, se tiene la notable catálisis del vanadio para oxidación del dióxido de azufre en la fabricación de ácido sulfúrico; el segundo caso ocurre en la catálisis de tierra diatomácea para los procesos de hidrogenación de níquel. También actúa como promotor de reacciones, en la ruptura de emulsiones, en procesos de asentamiento; en fundición para lavado de moldes o compuesto de partición **(SE, 2017)**. Por lo tanto, la diatomita, puede utilizarse como un soporte conveniente para los procesos de catálisis heterogénea **(Zhang y Wang, 2006)**.

La tierra de diatomeas amorfa puede afectar la salud al inhalarla. Esta forma de sílice se considera un polvo inerte y no es igual que la sílice cristalina. La tierra de diatomeas calcinada normalmente contiene aproximadamente 1% de sílice cristalina. Cuando se presuriza o procesa (calcina) por encima de (1000°C) se convierte en sílice cristalina en forma de cristobalita. Calcinada puede contener del 1% al 75 % de cristobalita, una sustancia cristalina aún más patógena que el cuarzo. En exposición prolongada o repetida la sustancia puede afectar a los pulmones, dando lugar a fibrosis. Esta sustancia se puede absorber por inhalación por lo cual es imprescindible evitar su evaporación **(Bottoni, 2006)**.

La tierra de diatomeas está en la lista de Sustancias Peligrosas, por lo cual su manipulación se debe realizar teniendo en cuenta la legislación de protección ambiental. Los límites legales de exposición admisible en aire son de 10 mg/m³ (como partículas inhalables) y de 3 mg/m³ (como

partículas respirables) como promedio durante un turno de trabajo de 8 horas. Se debe evitar la dispersión del polvo, ya que cuando éste está en contacto con la piel y los ojos puede producir enrojecimiento y dolor (**Bottoni, 2006**).

1.9.2.- SILICA GEL

El gel de sílice, también conocido como silica gel, es un producto adsorbente, catalogado como el de mayor capacidad de adsorción de los que se conocen actualmente. Es una sustancia química de aspecto cristalino, porosa, inerte, no tóxica e inodora, de fórmula química molecular $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, insoluble en agua ni en cualquier otro solvente, químicamente estable, sólo reacciona con el ácido fluorhídrico y el álcali. Gracias a su composición química única y a su estructura física, el gel de sílice/silica gel posee unas características incomparables con otros materiales similares, por ejemplo, la alta adsorción, funcionamiento termo-estable, características físicas estables, fuerza mecánica relativamente alta, etc. Según el diámetro del poro se categoriza el gel de sílice/silica gel como de poro fino o macro poroso, cada uno de ellos con una capacidad diferente de adsorción en función de la humedad relativa, por lo que la elección del tipo debe ajustarse según las condiciones de utilización (**Grupo Haiyang Yin Hai, 2019**).

La forma más común en la que se puede encontrar el SiO_2 en un arreglo ordenado, es el cuarzo- α , el cual es el constituyente de muchas rocas minerales. Estructuras menos comunes del SiO_2 son la tridimita, cristobalita y los minerales extremadamente raros como coesita y estisovita (**Pascual, 2013**).

Tabla 4. Especificaciones de la silica gel (**Grupo Haiyang Yin Hai, 2019**).

ESPECIFICACIONES VALORES TÍPICOS		GEL DE SÍLICE ALÚMINA
Capacidad de adsorción	Humedad relativa 20%	8.5% mínimo
	Humedad relativa 50%	18% mínimo
	Humedad relativa 90%	43.7% mínimo
Superficie específica		600-800 m ² /g
Volumen del poro		0.4-0.7 mL/g.
Densidad aparente		650 g/L.
Pérdida por calentamiento		3.0 %

Adherencia TiO_2 -vidrio: El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el TiO_2 . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el TiO_2 y el vidrio tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato (**Elkoro, 2013**). Esta es una marca comercial de vidrio borosilicato con contenido bajo de álcalis. Resiste los ataques del agua y de casi todos los ácidos en el campo de temperatura general de trabajo. Su contenido relativamente bajo de álcalis mantiene el valor pH de los medios prácticamente invariable siendo, además, transparente en aproximadamente un 80% a longitudes de onda mayores de 350 nm. Estas propiedades hacen que el vidrio PYREX sea un soporte adecuado en el proceso fotocatalítico (**Valencia et al., 2013**). Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado (el sinterizado es un proceso que parte de un material en polvo y mediante la combinación de presión y temperatura consigue la unión de las partículas.), entre las partículas del catalizador

y el vidrio durante el tratamiento térmico o a una unión covalente Si - O - Ti. Debe notarse que el tratamiento térmico, está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los 500°C; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100°C (**Elkoro, 2013**).

Adherencia TiO₂-SiO₂: El estudio de los sistemas TiO₂/SiO₂ se está realizando con particular énfasis en aplicaciones fotocatalíticas debido a las propiedades de estabilidad térmica (**Beyers et al., 2009**), altas áreas superficiales, estabilidad de cargas que presentan estos compositos, así como el efecto adsorbente que aporta el SiO₂ al proporcionar mejores sitios de adsorción en la vecindad de TiO₂ durante la fotocatalisis. Una particular aplicación es la configuración de estructuras autolimpiables basadas en la acción fotocatalítica del TiO₂ y las propiedades que aporta el SiO₂ al composito aunadas al aumento de transparencia óptica en aplicaciones sobre sistemas vítreos (**Pino y Mosquera, 2013**).

La actividad de un fotocatalizador está influenciada por el área superficial disponible, propia o aportada por otros materiales como el SiO₂, la cual posibilita y potencializa fenómenos como la adsorción y reacciones catalíticas, y además por la eficiencia en la absorción de fotones, la cual es definida por el tamaño de sus partículas primarias. Cuando el tamaño de la partícula semiconductor decrece a magnitudes nanométricas, las proporciones relativas entre la superficie y el seno del material son comparables, el área superficial del material es incrementada y su estructura de bandas de energía se vuelve discreta, exhibiendo propiedades ópticas y químicas diferentes a las generales del material (**Brus, 1986**). La morfología y el tamaño de las partículas y de los agregados pueden afectar las propiedades de la dispersión de la luz (**Maira et al., 2000**), así como también el grado de penetración del fotón, las propiedades de transporte de los reactivos y productos, y de la actividad fotocatalítica. Para controlar estos fenómenos se proponen métodos como el anclaje del fotocatalizador sobre una matriz como el SiO₂, que además incrementa el área superficial del sistema.

1.10.- PRINCIPALES MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

Debido a que el tipo y la geometría de las nanopartículas juegan un papel importante en las propiedades del material final, uno de los objetivos más relevantes es el control de estas variables durante su preparación (**Marulanda et al., 2013**).

Existen diversas técnicas (Véase Figura 15) para la obtención de nanopartículas, desde los tradicionales métodos cerámicos hasta rutas de síntesis más novedosas como coprecipitación, método sol-gel, deposición de vapor químico (CDV), etc. Algunas de ellas suponen procedimientos complejos y costosos, por lo que existe un gran interés en usar los métodos más simples y económicos. Una de las razones principales por las que se eligió inicialmente el método de sol-gel, ya que precisamente va enfocado a su facilidad, practicidad y bajo costo (**Marulanda et al., 2013**).

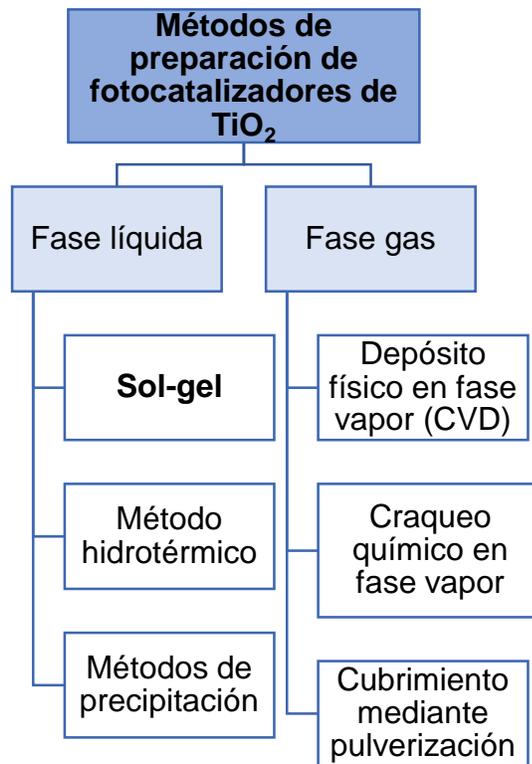


Figura 15.- Principales métodos de preparación de TiO_2

1.10.1.- PROCESO SOL-GEL

Los orígenes del proceso sol-gel datan de 1846, cuando el químico francés Jacques Ebelmen obtuvo de forma accidental un sólido transparente vítreo a partir de la reacción de un éster de ácido silícico con la humedad ambiente. Este nuevo método de procesamiento de materiales vítreos comenzó a desarrollarse en los años 70, por un grupo de científicos entre los que destacan Rawson en Reino Unido, S. Sakka, M. Yamane en Japón, J. Zarzycki en Francia, H. Schmidt, H. Scholze en Alemania y V. Gottardi en Italia **(Gómez, 2012)**.

Es un método muy conocido en la preparación de nanoestructuras de cerámicos y óxidos metálicos, esta metodología se desarrolló como una alternativa para la preparación de vidrios y cerámicos a bajas temperaturas siendo su mayor ventaja, comparado con los métodos tradicionales tales como la reacción en estado sólido, el proceso sol-gel ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaños de partícula del orden de nanómetros. Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidas a través de reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación **(Valencia, 2013)**.

La tecnología sol-gel permite obtener una suspensión de partículas de óxido metálico a partir de reacciones de hidrólisis/condensación de precursores como sales inorgánicas, alcóxidos –M (OR)- u organometálicos **(Portela, 2008)**.

Los procesos sol-gel permiten controlar la composición, homogeneidad, microestructura, tamaño de partícula, porosidad, área superficial y grado de dispersión de materiales cerámicos, vítreos y compuestos durante su síntesis a partir de precursores moleculares. Dos tipos de precursores metálicos moleculares se emplean en la preparación de las dispersiones coloidales (soles) sales inorgánicas como nitratos y cloruros, y compuestos organometálicos, especialmente alcóxidos como isopropóxido, sec-butóxido y etóxido. Los solventes usados son agua (además de ser reactivo), alcoholes, y ocasionalmente benceno (**Carballo y Galindo, 2001**).

Etapas básicas del proceso sol-gel:

1. Hidrólisis

La primera fase de un proceso sol-gel es la hidrólisis que inicia con una mezcla del alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente alcohol). La reacción de hidrólisis ocurre cuando un ion hidroxilo se une con el átomo metálico, cuando el alcóxido reacciona con el agua, esta fase es generalmente favorecida con valores bajos de pH: usualmente entre 0 y 3, preferentemente entre 1 y 2 (**Costa, 2007**). En las reacciones, M representa un metal con valencia n y OR el grupo alcóxido de acuerdo con la reacción:



Donde la reacción (15) representa un proceso de hidrólisis completa, en la que todos los grupos OR han sido reemplazados por grupos OH. La reacción (16) corresponde a una hidrólisis parcial en la que solo algunos grupos OR han sido reemplazados por grupos OH. El grado de hidrólisis depende de la cantidad de agua y catalizador presente (**Ledezma, 2007**).

2. Condensación

La segunda fase en el proceso sol-gel es la condensación de las especies de M (OH) n. Esta reacción, extendida a todas las especies de M(OH)n originalmente presentes en la solución, conduce a un polímero oxídico inorgánico con una estructura abierta englobando dentro de su porosidad a todo el solvente originalmente presente o generado durante la hidrólisis. Durante el proceso de condensación, también llamado polimerización, moléculas hidrolizadas adyacentes reaccionan eliminando H₂O y ROH, además enlaces metal-óxido son producidos. El polímero inorgánico, oxídico así producido es llamado gel (**Ledezma, 2007**). Lo anterior es mostrado en las siguientes reacciones:



3. Gelación

La estructura permanece completamente impregnada por el líquido dispersante del sol y la viscosidad tiende a infinito. El gel puede ser particulado o polimérico. El sol se convierte en un gel cuando puede soportar una tensión elástica. Esto es típicamente definido como el punto de gelación o tiempo de gelación. No hay una energía de activación que pueda medirse, ni se puede medir con precisión el punto donde el sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. El cambio es gradual a medida que más y más partículas se interconectan entre sí. Las subsecuentes etapas del proceso dependen de la estructura inicial del gel húmedo formado en la reacción durante la gelación (**Hench et al., 1990**).

4. Secado y calcinación

Para encontrar aplicación práctica, el gel necesita ser secado mediante la extracción cuidadosa de todo el líquido de sus poros. Un posible método de secado de un gel es mediante la simple evaporación del solvente; el gel seco así producido es conocido como un "Xerogel". La producción de xerogel es extremadamente difícil debido a las fuertes fuerzas capilares producidas por el solvente en la pared del poro durante la evaporación, que normalmente conduce a la destrucción del gel. Un método alternativo para la producción de geles secos es la extracción supercrítica (o hipercrítica) del solvente. Los geles secos producidos mediante esta técnica son conocidos como "Aerogeles" (**Costa et al., 2007**). Generalmente los xerogeles e incluso los aerogeles obtenidos son amorfos, por lo que temperaturas elevadas de calcinación son necesarias para obtener un sólido cristalino; las temperaturas de calcinación pueden ir de 200 °C a los 1000 °C o temperaturas más elevadas dependiendo de la aplicación final de los catalizadores sintetizados. Por otra parte, durante el proceso de calcinación se produce la deshidroxilación, con lo que los compuestos remanentes que estaban unidos químicamente al óxido metálico son removidos produciendo defectos estructurales que dan lugar a los sitios activos del catalizador (**Ledezma, 2007**).

1. Hidrólisis del precursor inorgánico
2. Proceso de condensación, formación y estabilización del sol
3. Crecimiento del cluster que al unirse a otros forman el Gel
4. Reacciones químicas que endurecen y contraen la estructura polimérica
- 5-6. Secado y Evaporación del gel, evaporación del líquido en el interior del gel y difusión del vapor hacia el exterior
7. Obtención de geles secos llamados aerogeles o xerogeles
8. Sinterizado viscoso
9. Formación de material cerámico
10. Formación de una película densa
11. Obtención de diversos materiales mediante el control en su composición y estructuración de un material cerámico (**Brinker, 1990**).

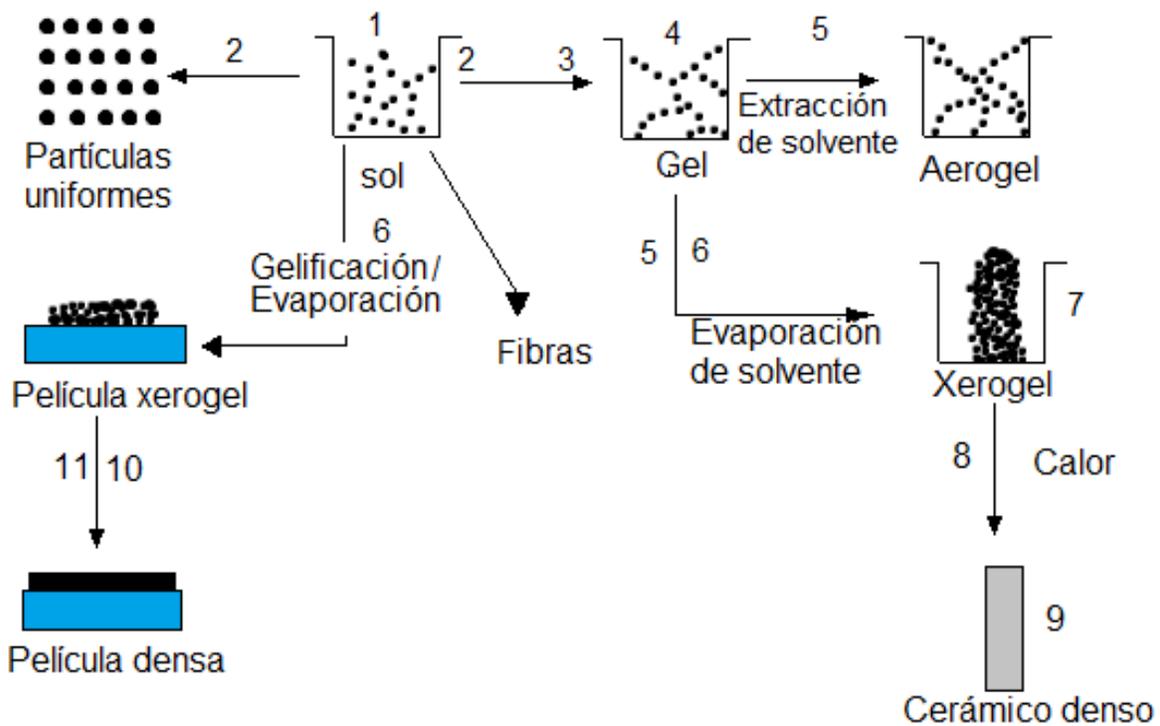


Figura 16.- Esquema de las etapas del proceso Sol-Gel (Brinker, 1990).

Ventajas del proceso sol-gel

- Posibilidad de trabajar a temperatura ambiente
- Alta reactividad de los precursores
- Los materiales obtenidos son de orden manométrico
- Se obtienen materiales muy puros y homogéneos

1.10.1.1.- RECUBRIMIENTOS POR SOL-GEL

La técnica sol-gel tiene su más amplia aplicación en la fabricación de recubrimientos los cuales proveen protección química y mecánica a un amplio rango de materiales estructurales, en particular a aquellos expuestos a ambientes agresivos ácidos y básicos. En comparación con otros tipos de recubrimientos presentan una serie de ventajas fundamentales como: bajo costo, elevado rendimiento, simplicidad del proceso, mínima infraestructura necesaria, gran versatilidad y mínima generación de residuos (Pérez, 2007).

La primera patente relacionada con el proceso sol-gel en 1939, se basa en la obtención de recubrimientos de SiO₂ y TiO₂. Las técnicas de deposición más utilizadas son el centrifugado, la pulverización, la deposición electroforética y la inmersión, siendo ésta última la más estudiada. Comparadas con otros métodos de deposición convencionales como CVD, pulverización asistida por plasma, evaporación/condensación, etc., las técnicas de deposición de soles se caracterizan por ser procesos esencialmente mecánicos que no necesitan un gran equipamiento, que se pueden aplicar a sustratos con formas complejas y de gran tamaño, y

sobre sustratos que no admiten tratamientos a alta temperatura, como es el caso de la mayoría de los metales o polímeros (Gómez, 2012).

1.10.1.1.1.- INMERSIÓN-EXTRACCIÓN

En este método se sumerge el sustrato dentro del sol que estará contenido en un recipiente que permite sumergir el sustrato hasta el nivel deseado, luego el sustrato es retirado a una velocidad constante ya que esto controla en gran parte la calidad del recubrimiento y el espesor de este, como regla general se tiene que a mayor velocidad de extracción mayor espesor (Jeffrey y Hurd, 1990).

El proceso de inmersión-extracción puede estar, generalmente, separada en tres estaciones: Inmersión: el sustrato es inmerso en la solución a una velocidad constante (Jeffrey y Hurd, 1990).

Tiempo de reposo: el sustrato permanece totalmente inmerso en la solución y sin movimiento para permitir que el material se aplique al sustrato.

Extracción: el sustrato es extraído, a velocidad constante para evitar irregularidades.

Con base en lo anterior se puede decir que los únicos requerimientos para un recubrimiento por inmersión-extracción son: que la fase condensada permanezca dispersa en el medio, que se evite la gelación macroscópica y que el Sol esté lo suficientemente diluido para que a la hora de la deposición no se exceda el espesor crítico. Con este método se obtienen películas homogéneas con espesores constantes, pero en su parte inferior se da una zona poco uniforme llamada zona de borde de gota producida por las tensiones superficiales y el efecto de la gravedad (Pérez, 2007).

Conociendo esto, es necesario que el proceso se realice con un dispositivo mecánico que permita controlar la velocidad de extracción y que se eviten las vibraciones u otra clase de movimiento. Con este método se obtienen películas homogéneas con espesores constantes, pero en su parte inferior se da una zona poco uniforme llamada zona de borde de gota producida por las tensiones superficiales y el efecto de la gravedad (Montero, 2007).

Las condiciones principales del sol para preparar recubrimientos por inmersión son principalmente: baja concentración y baja viscosidad. Esto permite usar velocidades de extracción altas al reducirse los efectos de borde o imperfecciones superficiales (Gómez, 2012).

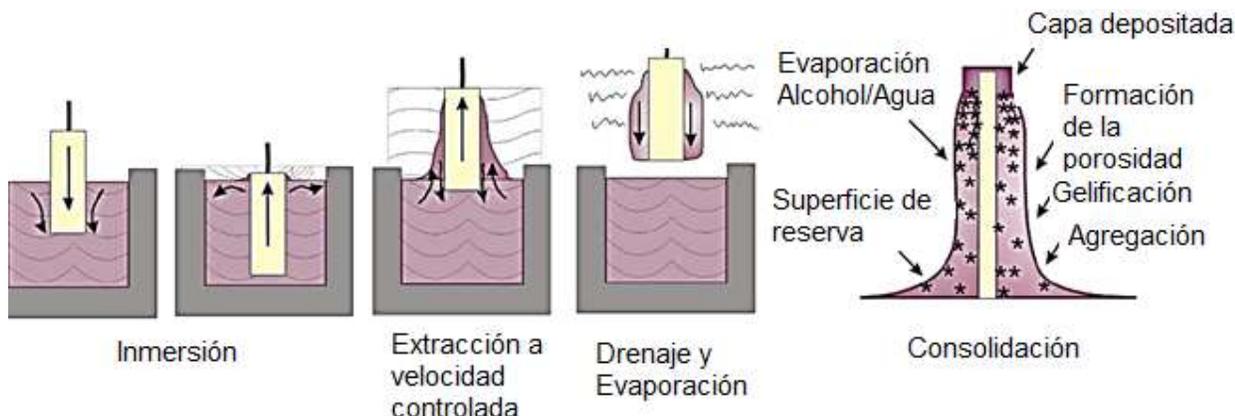


Figura 17.- Etapas del proceso de inmersión (Gómez, 2012).

1.10.1.1.2.- CENTRIFUGADO

El centrifugado (“spin-coating”, en inglés) es una técnica que se utiliza para depositar películas delgadas con una alta uniformidad, sobre sustratos planos (**Gómez, 2012**). En un dispositivo giratorio se fija el sustrato a recubrir y se hace girar a velocidad que van por encima de 1000 rpm y gotas del sol van cayendo sobre el sustrato; esto permite que el sol se distribuya de forma uniforme y homogénea. Como regla general se tiene que a mayor velocidad de giro y mayor tiempo el recubrimiento se vuelve más uniforme (**Montero, 2007**).

En la Figura 18 se muestra el esquema del proceso de centrifugado donde a) es en el momento antes de iniciar el centrifugado y b) en el momento después de obtener el recubrimiento.

Como regla general se tiene que a mayor velocidad de giro y mayor tiempo el recubrimiento se vuelve más uniforme (**Pérez, 2007**).

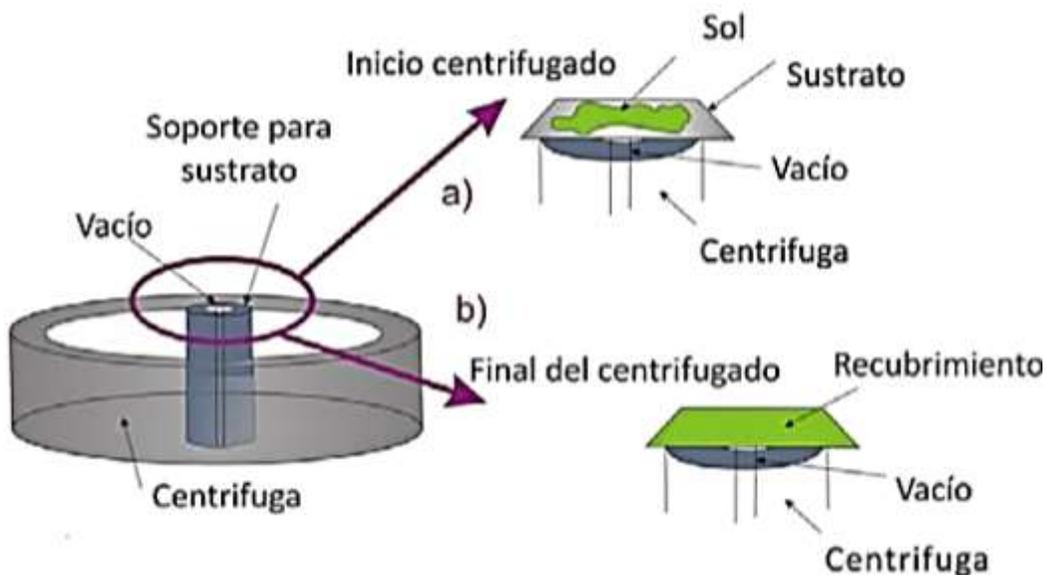


Figura 18.- Etapas del proceso de centrifugado (**Gómez, 2012**).

Bornside *et al.*, En el año 1986 dividen el proceso de deposición en cuatro etapas:

1. Deposición. El líquido se deposita sobre la superficie.
2. Centrifugado. El líquido fluye radialmente hacia los bordes, conducido por la fuerza centrífuga.
3. Drenaje. El exceso de líquido escurre por los bordes abandonando el sustrato. La velocidad de eliminación va disminuyendo al incrementarse el espesor de la película, debido al aumento de la viscosidad.
4. Evaporación. Una de las ventajas del proceso de centrifugación es que la película se vuelve uniforme en espesor durante la etapa de drenaje, ya que la viscosidad no depende de la cizalla y no varía sobre el sustrato. Durante el drenaje la fuerza centrífuga es mayor que la fuerza de la gravedad, generando un rápido adelgazamiento de la capa. De esta forma, el espesor depende de la velocidad y el tiempo de rotación. Una mayor velocidad angular de giro y tiempo de rotación alto produce recubrimientos con espesores bajos. Por otro lado, el espesor también depende de la concentración de la solución y el

solvente, siendo necesario usar disolventes muy volátiles para que se evaporen más rápidamente y se consigan capas más homogéneas

Este método es económico porque se generan pocos desperdicios lo que permite un importante ahorro de materias primas. Con el inconveniente que no se puede hacer en placas de gran tamaño. La técnica puede ser dividida en cuatro partes: deposición, spin on, spin off, y evaporización. Después del paso de deposición, el líquido es esparcido por las fuerzas centrífugas en la estación de spin on, en la estación de spin off, el exceso es removido y la película llega a ser homogénea sobre toda la superficie. La evaporación está presente en todas las estaciones, especialmente si se utiliza un equipo abierto. **(Bornside et al., 1986)**.

1.10.1.1.3.- PULVERIZACIÓN (SPRAY)

El principio de la pulverización se basa en la dispersión y proyección de un líquido (o suspensión) hacia una superficie (sustrato) por medio de un gas de transporte, normalmente aire o nitrógeno. La producción de recubrimientos por pulverización ("spray-coating", en inglés) tiene asociada una serie de ventajas muy importantes frente a la inmersión **(Gómez, 2012)**:

- Mayores velocidades de aplicación.
- Mayor flexibilidad en cuanto a la geometría del sustrato.
- Posibilidad de recubrir sólo una cara.
- Menor cantidad de solución necesaria.
- Menor contaminación de la solución.

El dispositivo utilizado puede ser un atomizador hidráulico de alta presión o un atomizador por ultrasonido. El sol se proyecta por lo tanto en partículas pequeñas que se adhieren fuertemente a la superficie del sustrato. Con este método se obtienen películas más cristalinas que las obtenidas por los otros métodos, además, tiene la ventaja de que los tiempos requeridos para aplicar y secar son más cortos **(Montero, 2007)**.

Al finalizar la pulverización se disminuye la velocidad de pulverizado de forma que las gotas de solución comienzan a evaporarse por completo, dependiendo de su tamaño, tiempo de exposición, humedad relativa y otras condiciones ambientales, lográndose una distribución uniforme en toda la superficie pulverizada. Para la pulverización se usan boquillas atomizadoras neumáticas con distintos diseños; plana, redonda o circular, etc. Entre ellas, la más común es la pulverización plana, la cual distribuye el líquido en forma de abanico o en forma de lámina. Sin embargo, la calidad de los recubrimientos, en particular su rugosidad **(Gómez, 2012)**.

El sol se proyecta por lo tanto en partículas pequeñas que se adhieren fuertemente a la superficie del sustrato. Con este método se obtienen películas más cristalinas que las obtenidas por los otros métodos, además, tiene la ventaja de que los tiempos requeridos para aplicar y secar son más cortos **(Pérez, 2007)**.

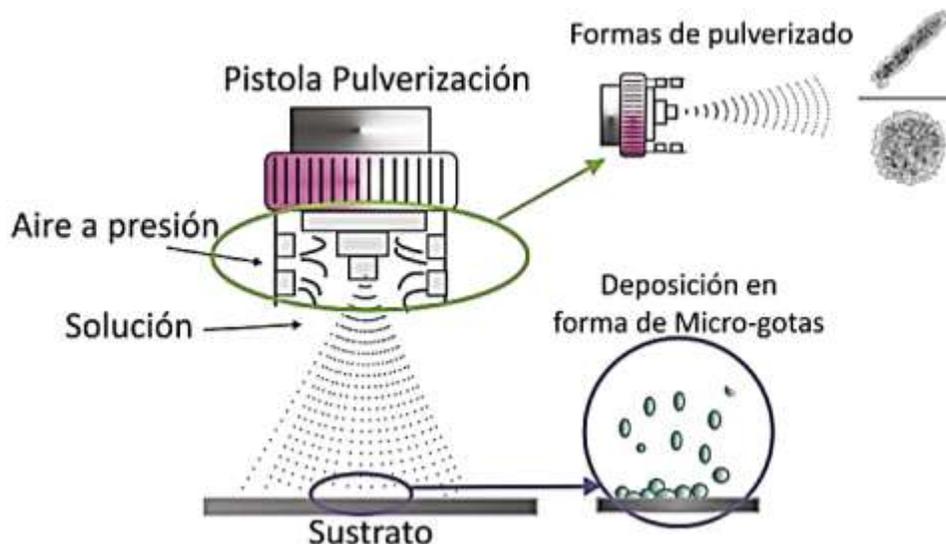


Figura 19.- Etapas del proceso de pulverizado (Gómez, 2012).

1.10.1.1.4.- RECUBRIMIENTOS POR DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA (EPD)

La deposición electroforética (EPD) es un proceso que permite la obtención de recubrimientos y materiales autosoportados cerámicos y vítreos a partir de suspensiones estables de partículas por la acción de un campo eléctrico. Esta técnica es el resultado de dos procesos: electroforesis y deposición. Al aplicar un campo eléctrico, las partículas que se encuentran suspendidas en un líquido son forzadas a migrar por electroforesis hacia el electrodo de signo contrario y formar un depósito sobre el mismo. A través de este proceso se obtienen recubrimientos que deben ser posteriormente tratados térmicamente para obtener un material sinterizado (Gómez, 2012).

1.10.2.- COPRECIPITACIÓN

Este método es adecuado cuando se requiere la formación de partículas bimetálicas o aleaciones. A grandes rasgos consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos en solución acuosa. La solución acuosa contiene a las sales de los respectivos cationes metálicos (provenientes de nitratos o cloruros) y estos precipitan dentro del reactivo precipitante (carbonato o bicarbonato de amonio) a un pH determinado, con el fin de lograr un producto que contenga a todos los cationes en la misma estructura. Una vez realizado esto, se lleva a cabo un secado y posterior calcinación a temperaturas en el intervalo de 200 a 800 °C (Tabata *et al.*, 1995).

El objetivo de la coprecipitación es la obtención de un polvo precursor de mayor homogeneidad, mediante la precipitación de precipitados intermedios (normalmente hidróxidos u oxalatos) que permita una mezcla de los precursores y mejorar así el contacto entre las distintas partículas y por tanto la difusión iónica durante el tratamiento térmico. El proceso de coprecipitación se puede definir como la separación de distintas especies iónicas en fase sólida contenidas en una solución acuosa (Ortega, 2015).

La concentración, el pH, la temperatura y la velocidad de mezclado son parámetros que deben ser controlados de forma cuidadosa en la coprecipitación

- Coprecipitación a pH constante (**Zarazúa, 2018**).

Se disuelven las sales precursoras y por otro lado el agente precipitante, que brindará un pH básico durante el proceso de síntesis. Ambas soluciones se calientan a 70°C aproximadamente y posteriormente se depositan en un tercer recipiente controlando la agitación de la mezcla para tener un pH final aproximado de 10. El gel obtenido al final del proceso se deja en un reactor con presión y temperatura controladas por un periodo que va desde 24 hasta 48 horas. Al terminar este proceso el precipitado se filtra y se lava, para finalmente secar a 70 °C durante 12 horas

- Coprecipitación a pH variable (**Zarazúa, 2018**).

También se le conoce como coprecipitación a alta saturación, los CTH sintetizados resultan menos cristalinas que los sintetizados por el método anterior. La diferencia principal radica en que la solución de las sales se agrega directamente a la solución del agente precipitante con una agitación vigorosa lo que hace que el pH varíe durante el proceso. El material resultante se le da tratamiento térmico, se lava y se seca de manera similar que a pH constante

Una desventaja de este método es la dificultad para controlar el tamaño de la partícula y la distribución de tamaños. Por lo general, una precipitación rápida sin control da como resultado partículas de gran tamaño. Sin embargo, el uso de surfactantes, el empleo sonoquímico, precipitación reactiva de alta gravedad, etc. aparecen como alternativas novedosas y viables para optimizar las características morfológicas del sólido precipitado (**Valencia, 2013**).

1.10.3.- DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR (CVD)

La deposición química de vapor es la descomposición catalítica de compuestos de carbono arrastrados por un flujo continuo de gas que atraviesa un horno a presión atmosférica y permite depositar capas extremadamente delgadas sobre una superficie. Esto se logra calentando la superficie a una temperatura elevada antes de canalizar un monómero en la cámara que deja un recubrimiento sobre cualquier material que el fabricante desee emplear (**Saldaña, 2017**).

La técnica de CVD consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de alta velocidad de bombeo (bomba 'roots') apoyada con rotatoria (**Valle et al., 2015**).

En la Figura 20, se observa un esquema de la secuencia de la deposición química de vapor.

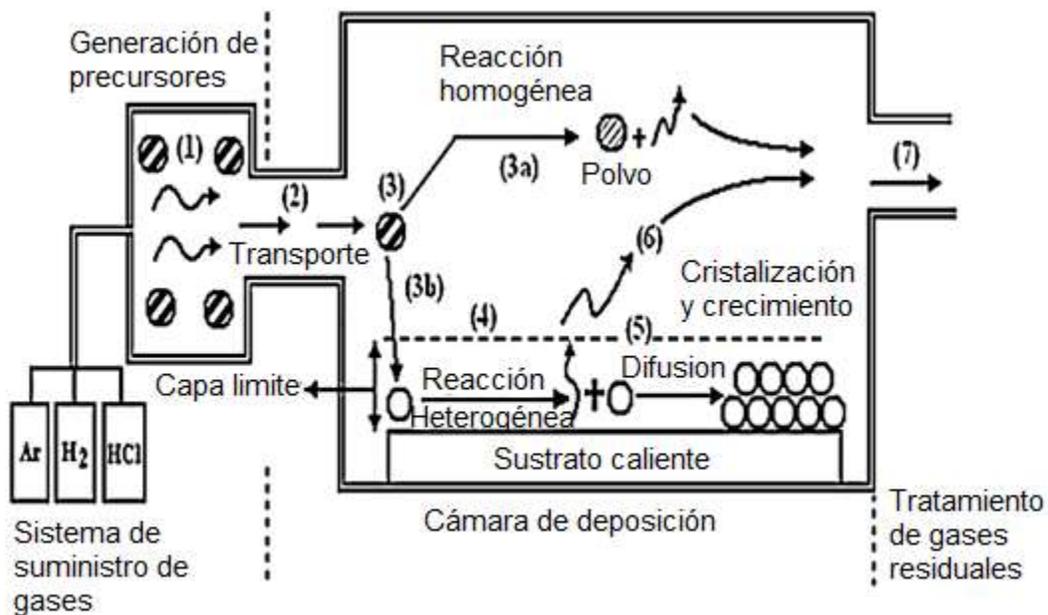


Figura 20.- Pasos en la deposición química de vapor (Marulanda et al., 2013).

La diferencia entre las distintas técnicas de deposición por vapor radica en la naturaleza de la fuente de vapor (sólido, líquido, gas) o en el método usado para producirlo (reacción química, calentamiento, bombardeo de partículas, fotones, plasma entre otras). Este hecho permite hacer una clasificación de los distintos métodos en dos grandes grupos; Técnicas de deposición física de vapor (PVD) en donde se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento o bombardeo con partículas energéticas y técnicas de deposición química de vapor (CVD), en donde se parte de gases precursores que mediante reacción química en el interior de un reactor dan un producto que se condensa en forma de una película delgada sólida sobre el sustrato. Los subproductos resultantes de la reacción en forma de compuestos volátiles son removidos hacia el exterior del sistema por medio de un flujo constante de gas (Ar), que pasa a través de la cámara de reacción. Intermedio de calentamiento; luz, plasma y radiación electromagnética entre otros, para formar el producto sólido y estable (recubrimiento). Las reacciones de la deposición química se pueden clasificar en homogéneas y heterogéneas, según donde sea producida la reacción; cuando ocurre en la fase gaseosa es llamada reacción homogénea. Esta forma partículas de diámetro muy pequeño; de algunas decenas o centenas de nanómetros, depositados por efecto de la gravedad sobre el sustrato y en otras zonas del reactor e incluso a lo largo de las líneas de evacuación. Por ser muy pequeñas pueden ser arrastradas por los gases de salida y si ocurre en contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir es heterogénea, y dan lugar a la película o capa sobre el sustrato (Marulanda et al., 2013).

Un aspecto importante de las reacciones de CVD es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación; presión y temperatura, la velocidad de reacción suele ser baja, siendo el método empleado en la activación lo que diferencia los distintos tipos de deposición química de vapor; como la activación por temperatura, por plasma, por radiación electromagnética entre otras. Aunque en

la mayoría de los casos se deben tener en cuenta la contribución de la temperatura para conseguir la activación total de los reactivos (**Marulanda et al., 2013**).

Aplicación de la CVD (**Saldaña, 2017**).

- El proceso se utiliza a menudo en la industria de semiconductores para producir películas delgadas.
- En un proceso CVD estándar el sustrato (oblea) se expone a uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado.
- Los procesos de microfabricación CVD se emplean ampliamente para depositar materiales en diversas formas como: silicio, fibra de carbono, nanofibras de carbono, tungsteno, carburo de silicio, nitruro de silicio.
- El proceso de CVD se utiliza también para producir diamantes sintéticos.

1.10.4.- MÉTODO HIDROTÉRMICO

El método hidrotermal ha sido muy popular en los últimos 20 años, este término es por semejanza al geológico, empleado para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. A pesar del interés en la síntesis hidrotermal, este método no tiene una definición uniforme entre los científicos. Usualmente es referido a las reacciones heterogéneas en presencia de solventes acuosos o mineralizados bajo condiciones de presión y temperaturas altas para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones normales. Rabenau en 1985 definió la síntesis hidrotermal, como reacciones heterogéneas en medio acuoso arriba de los 100°C y 1 bar. Yoshimura en 1994 definió a la síntesis hidrotermal como reacciones que ocurren en condiciones de alta temperatura y presión (>100°C, >1 atm) en solución acuosa y sistemas cerrados. El término hidrotermal aplica al uso de agua como solvente, sin embargo, la técnica ha tenido grandes avances y se han utilizado con mayor frecuencia otros medios líquidos como disolventes orgánicos; por lo que un término más general entre los químicos para este tipo de síntesis es síntesis solvotermal que agrupa las reacciones químicas en presencia de solventes no acuosos en condiciones supercrítica o muy cercanas a las condiciones supercríticas (**Valencia, 2013**).

El procedimiento del tratamiento hidrotérmico consiste en que la sustancia precursora se coloca en la parte interior de la autoclave, la suspensión se calienta a la temperatura de reacción requerida, donde ahí los nutrientes reaccionan con el agua y los solventes de tal manera que da inicio a la reacción y transformación a través de la disolución y precipitación de un material estable. En la mayoría de las síntesis el material resultante es filtrado, lavado y secado. Este método es ampliamente usado para la obtención de materiales metaestables (**Guzmán, 2014**).

Las condiciones hidrotermales, que corresponden a temperaturas y presiones superiores a 100°C y 0.1 MPa respectivamente (en autoclaves a presión), se han usado con éxito para llevar a cabo la peptización, (en química, un proceso generalmente indeseado, en el que un precipitado cristalino al entrar en contacto con el disolvente frío retorna a su primitiva forma coloidal. Al suceder esto la sustancia puede pasar por el lecho filtrante) resultando nanopartículas cristalinas desagregadas y con bajo contenido de impurezas. Estas condiciones

favorecen la formación de estructuras metastables, más complejas, de baja simetría y que requieren menores cambios de entropía y entalpía que en condiciones normales. Aunque hasta la fecha no hay un estudio sistemático que aclare el rol que juegan tales condiciones en la naturaleza de los productos de la reacción, parece ser que la naturaleza del solvente es fundamental, ya que la temperatura y la presión influyen fuertemente sobre propiedades tales como la constante dieléctrica, la viscosidad, entre otras **(Rodríguez et al, 2005)**

De acuerdo con el tipo de solvente usado en la síntesis, sus propiedades físicas y químicas específicas, así como su poder de solvatación, compresibilidad y el transporte de masa del solvente, se puede esperar que se tengan diferentes tipos de reacciones como:

- Síntesis de nuevas fases o nuevos complejos
- Crecimiento de cristales de compuestos inorgánicos
- Preparación de materiales finamente divididos y microcristales, nanocristales con tamaño y forma definidos para aplicaciones específicas
- Lixiviación de minerales en extracción de metales

Este método presenta algunas ventajas como los son la forma, el tamaño y la distribución homogénea de los materiales. La desventaja de este método radica en que se sintetiza a condiciones de presión y temperaturas altas a tiempo de síntesis largos de aproximadamente de 12-24 horas **(Zarazúa, 2018)**. El objetivo de la técnica es lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales.

El espesor de la película está dado por la velocidad de salida, el contenido de partículas dentro de la solución y la viscosidad del líquido. Existen varias fuerzas que actúan en la película durante la salida del sustrato **(Guzmán, 2014)**.

- Velocidad de arrastre y viscosidad del líquido sobre el sustrato móvil.
- La fuerza de gravedad.
- Fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco.
- Gradiente de la tensión superficial.

El método hidrotermal, que había sido mucho menos utilizado, se está convirtiendo recientemente en una interesante herramienta avanzada para la síntesis de nanomateriales y la preparación de TiO₂ altamente cristalino. Sin embargo, se trata de un método más complejo debido a que normalmente se lleva a cabo en dos pasos y se usan surfactantes y co-surfactante o solventes orgánicos, como n-hexano o ciclohexano **(Cano, 2018)**.

1.11.- TÉCNICAS IMPORTANTES DE CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos tiene como finalidad conocer cuali y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador tanto en el bulk como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico, por ejemplo, una reacción química **(Skoog y West, 2001)**.

La caracterización de un catalizador proporciona tres tipos generales de información **(Skoog y West, 2001)**:

- Composición química y estructura (bulk y superficial).
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

Composición química y estructura. Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el bulk y en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes **(Skoog y West, 2001)**.

Textura y propiedades mecánicas. Trata de la forma y tamaño de las unidades del catalizador, estructura del poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc. **(Skoog y West, 2001)**.

Actividad catalítica. Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos **(Skoog y West, 2001)**.

1.11.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino, es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10-6 nm, sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm **(Skoog y West, 2001)**.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada

y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica mágica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz **(Skoog y West, 2001)**.

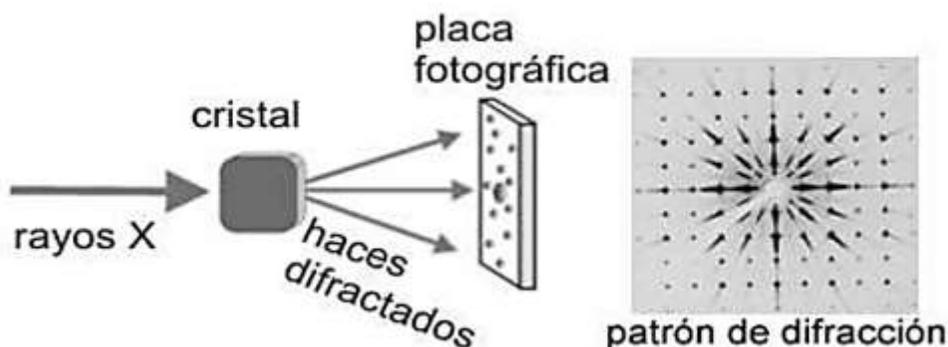


Figura 21.- Difracción de Rayos X **(Skoog y West, 2001)**.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular **(Skoog y West, 2001)**.

1.11.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión ofrece la caracterización de muestras sólidas orgánicas e inorgánicas a nivel nanométrico, mediante la obtención de imágenes y mapas analíticos. Las imágenes de transmisión convencional (CTEM) permiten descubrir la estructura interna de las muestras con una resolución de hasta 0.1nm, y mediante la difracción de electrones (SAED) se puede obtener valiosa información sobre su estructura cristalina **(scai, uma, 2016)**.

Los microscopios electrónicos más sencillos constan de dos lentes formadoras de la imagen de forma muy parecida a los microscopios ópticos convencionales. La iluminación proviene de un cañón de electrones emitidos por un filamento de W o LaB6. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV - 1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones **(Dubessy et al., 1989)**.

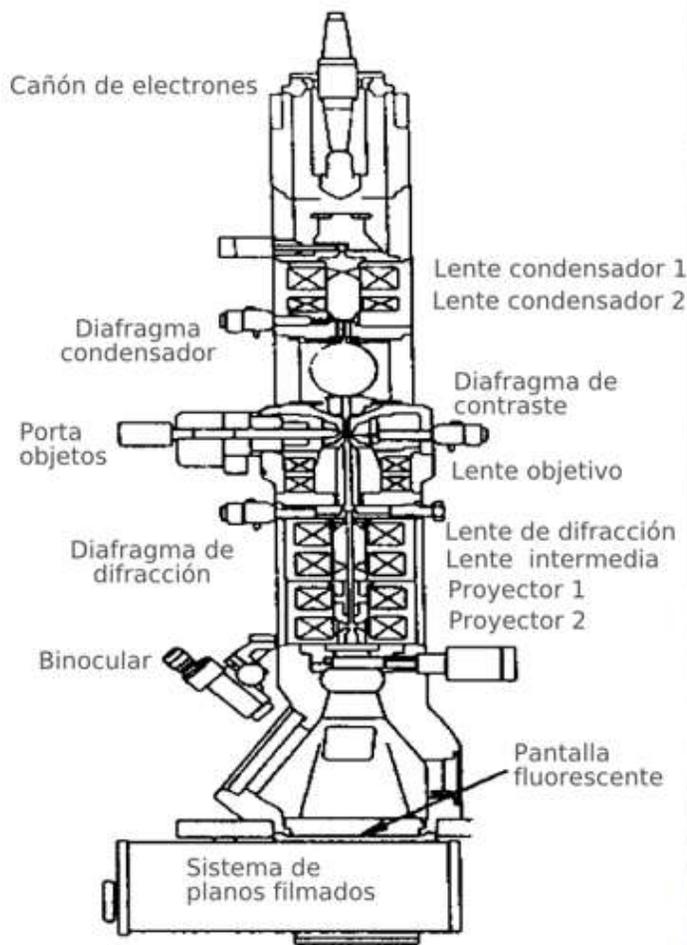


Figura 22.- Microscopio electrónico de transmisión (Dubessy et al., 1989).

Después de pasar a través de la muestra los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica. Un TEM de dos lentes puede llegar a aumentar la imagen alrededor de 1000 veces. El poder de resolución podría llegar hasta 5 nm siempre y cuando se consiguiera aumentos de 50.000 lo que es posible utilizando un vidrio de aumento sobre la imagen fluorescente en el microscopio, o un incremento fotográfico de la imagen registrada en la película. Los microscopios de gran resolución (tres lentes generadoras de imagen) son capaces de ampliar la imagen hasta 500,000 veces y tienen poderes de resolución de unas fracciones de nm. Normalmente poseen aumentos de entre 1000 - 200,000 o de 2500 - 500,000 (Dubessy et al., 1989).

En las imágenes obtenidas en modo TEM el contraste es proporcional al peso atómico de los elementos de la muestra, lo que nos permite comprobar de un vistazo como están estos distribuidos en la estructura (scai uma, 2016).

1.11.3.- REFLECTANCIA DIFUSA POR ESFERA DE INTEGRACIÓN

Las esferas de integración son herramientas ideales para medir radiación óptica, diseñados para espacialmente integrar el flujo radiante, estas esferas radiantes pueden ser acopladas con un sensor para crear un radiómetro, fotómetro, o un espectro-radiómetro. Tal configuración permitiría la medida de flujo geométrico total emanando de una fuente de luz o la densidad de flujo de un área iluminado. Las esferas también proporcionan un método ideal para medir la salida de láser de alta potencia y diodos láser. Estas esferas pueden ser configuradas para medir el reflejo o transmisión de materiales **(Edmund Optics Ltd, 2019)**.

Son un componente óptico que consta de una cavidad esférica hueca con su interior cubierta con un recubrimiento reflectante de color blanco, con pequeños agujeros para los puertos de entrada y salida. Su propiedad relevante es un uniforme de dispersión o efecto de difusión. Luz incidente rayos en cualquier punto de la superficie interior están, por reflexiones múltiples de dispersión, distribuye por igual a todos los demás puntos. Los efectos de la dirección original de la luz se reducen al mínimo. Se utiliza típicamente con alguna fuente de luz y un detector para la medición de potencia óptica. Un dispositivo similar es el enfoque o Coblenz esfera, que se diferencia en que tiene una superficie especular interior, como un espejo, en lugar de una superficie interna difusa **(Qwertyu wiki, 2019)**.

La esfera de integración permite un gran rango de medidas **(lctsl, 2019)**:

- Muestras especulares o difusas.
- Reflectancia hemisférica total.
- Reflectancia difusa excluida la especular.
- Transmitancia de muestras turbias o dispersas.
- Reflectancia de ópticas recubiertas.
- Reflectancia difusa de muestras pulverulentas.
- Reflectancia especular.

Puede medir también:

- Transmisión de lentes oftálmicas.
- Medidas de espesores de películas finas.
- Cálculos de color con el Software opcional capaz de un gran rango de medidas.
- Valores tristimulus, cromaticidad, CIR, L^* , A^* , B, CIE L^* , U^* , V, Hunter, Color métrico, blancura y amarillento.

1.11.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de scanning (SEM) o de barrido, en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para

el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Mientras que en el desarrollo de este último se hicieron grandes y rápidos progresos hasta el punto de que en 1939 Siemens y Halske comercializaron el primer TEM, la microscopía de barrido tendría que esperar hasta que, en 1965, Cambridge Instrument Co. lanzará el primer SEM. Desde entonces y hasta la fecha, este tipo de microscopía ha avanzado rápidamente, constituyéndose en una técnica imprescindible en distintos tipos de estudio, tanto sobre material biológico como en el campo inorgánico **(Reanau y Faura, 2019)**. Aunque los fundamentos teóricos del TEM y del SEM son similares, conviene recalcar cuales son los principales puntos en común y en qué se diferencian ambos sistemas, lo cual se resume en la Tabla 5.

Tabla 5. Diferencias y similitudes entre los métodos TEM y SEM (Reanau y Faura, 2019) .	
TEM	SEM
Necesidad de alto vacío	Necesidad de alto vacío
Haz electrónico estático	Has electrónico móvil
Haz electrónico no puntual	Haz electrónico puntual
Necesidad de secciones ultrafinas	Muestras íntegras
Electrones transmitidos	Electrones secundarios
Lente proyectora	Ausencia de lente proyectora
Pantalla en el interior de la columna	Pantalla en tubo Brown
Imagen en 2 dimensiones	Imagen tridimensional
Resolución de 0.5 nm	Resolución de menos de 0.8 nm usando un detector retráctil STEM.
Aumentos de 500,000 X o aún mayores	Aumentos de 300,000 a 1000000 X
Contraste químico de la muestra	Contraste no químico

El avance en la instrumentación ha permitido (en la nanotecnología, la electrónica y la ciencia de materiales) la caracterización morfológica y composicional para el diseño e implementación de aplicaciones específicas. La microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS por sus siglas en inglés) ha sido una de las más relevantes; su aplicación se ha extendido a análisis arqueométricos, de aleaciones, pigmentos, textiles, polímeros, minería, cosméticos, biomateriales, ciencias de la vida, catalizadores, semiconductores, entre otros. Estas aplicaciones se han realizado gracias al avance en la técnica (SEM/EDS), ya que la electrónica en estos sistemas permite analizar cualquier tipo de muestra sin un tratamiento previo, reduciendo tiempo, costos y complicaciones **(Córdova, 2018)**.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. Se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles **(Gregg y Sing, s.f)**.

El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 – 5 kV); esto ayuda a

minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo **(Gregg y Sing, s.f)**.

1.11.5.- ÁREA SUPERFICIAL POR ADSORCIÓN / DESORCIÓN DE N₂

La caracterización de un catalizador incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y fluidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante. El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción **(Brunauer et al., 1938)**.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo – dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas y la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, como función de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión (a temperatura constante) se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. Las consideraciones generales de la teoría BET son **(Gregg y Sing, s.f)**:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción.

1.11.6.- ESPECTROSCOPIA DE RETRODISPERSIÓN DE RUTHERFORD

El nombre de esta técnica de análisis de materiales proviene de las investigaciones realizadas por el físico Ernest Rutherford a principios de este siglo, y con las cuales llegó a establecer su modelo atómico. Por las características del método también se le conoce como retrodispersión de iones. Básicamente, el principio consiste en colocar un blanco frente a un haz monoenergético de iones de hidrógeno, helio o cualquier otro elemento, normalmente ligeros. Los iones retrodispersados provenientes del blanco como resultado de la interacción son detectados y analizados **(Física UNAM, 2019)**.

La espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) es una poderosa técnica analítica utilizada en ciencia de materiales para la determinación de la composición (y estructura cuando se combina con canalización iónica). Se basa en la medida de un haz de iones retrodispersados

de alta energía que incide sobre una muestra. En algunos laboratorios, las capacidades de RBS pueden estar disponibles en varios sistemas experimentales, que incluyen la Línea Standard, el Microhaz interno y la línea de Microhaz externo. RBS es una de las técnicas IBA mejor establecidas en la caracterización de películas delgadas, en la que un haz (helio o hidrógeno) de alta energía (1-10 MeV) es dirigido a una muestra. Los iones, que son elásticamente dispersados por los núcleos de la muestra, se detectan: cuanto mayor es la masa de un átomo que es golpeado por un haz de iones, mayor será la energía de los iones después de la retrodispersión. Esto da lugar a la discriminación en masa y, contando los iones dispersados en función de la energía, el número de átomos de cada elemento presente puede ser determinado **(CMAM, 2019)**.

El dispositivo experimental típico para aplicar la Retrodispersión de Rutherford se puede apreciar en la Figura 23. En ella, el acelerador provee un haz (generalmente de iones de He con una energía de alrededor de 2 MeV) para hacerlo incidir sobre un blanco que se encuentra en la cámara de dispersión, que debe hallarse al vacío. La corriente del haz puede integrarse mediante un digitalizador de corriente y un escalador. En la cámara, y a un ángulo lo más aproximado posible a 180°, se coloca un detector de barrera superficial. A éste se le conecta un preamplificador, el cual envía la señal al amplificador, que a su vez transfiere la señal al analizador multicanal. Aquí finalmente se obtiene el espectro de RBS de la muestra de interés. Normalmente, el analizador multicanal ya se encuentra conectado a una computadora, con la cual es posible hacer el análisis del espectro mediante programas adecuados, para así obtener las características de la muestra, tanto en concentración como en profundidad **(Física UNAM, 2019)**.

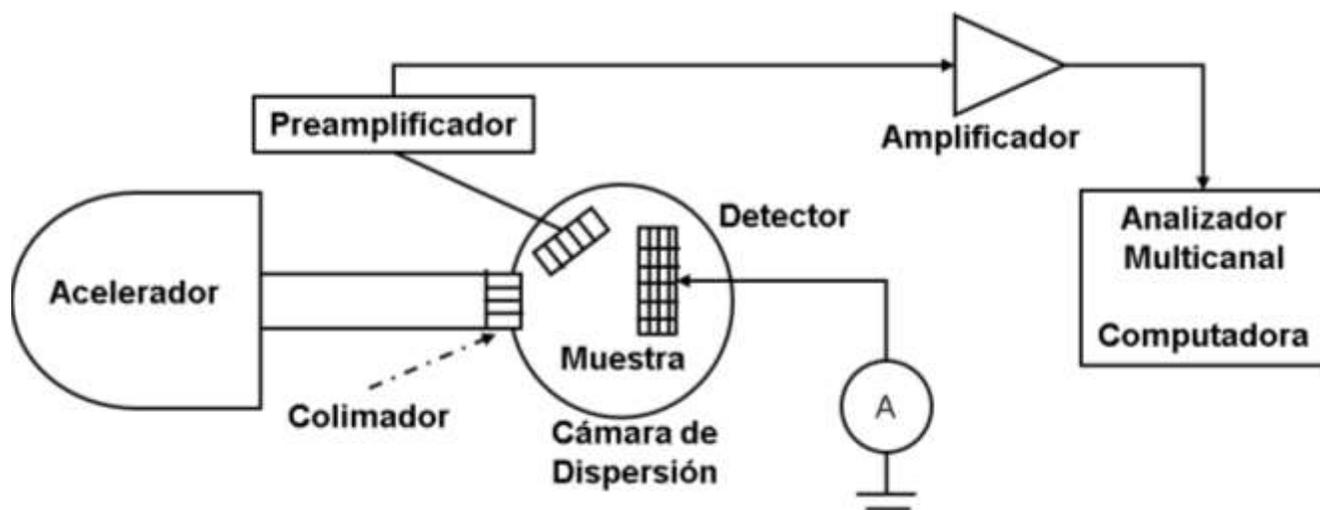


Figura 23.- Esquema del dispositivo experimental para aplicar la Retrodispersión de Rutherford (Física UNAM, 2019).

1.12.- ACESULFAME POTÁSICO

Acesulfame de potasio (ACE), inicialmente llamado acetosulfame, fue desarrollado a principios de la década de 1970. Se aprobó por primera vez como edulcorante en alimentos en el Reino Unido en 1983 y en la Unión Europea en 1994. Es un edulcorante sin calorías que se ha utilizado en alimentos y bebidas en todo el mundo. Esta molécula, que es 200 veces más dulce que el

azúcar, se ha utilizado en numerosos alimentos tales como caramelos, productos horneados, postres congelados, bebidas, mezclas de postres y endulzantes de mesa. A parte de alimentos y bebidas, el edulcorante se utiliza en productos para el cuidado personal (por ejemplo: para la higiene oral) y en productos farmacéuticos (USDA, 2012).

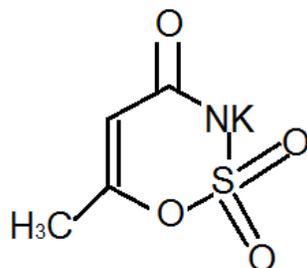


Figura 24.- Acesulfame-K, (C₄H₄O₄NSK, PM=201.24 g/mol).

Entre los aditivos alimentarios que se han detectado en las aguas subterráneas se encuentran el Acesulfame K, sacarina y sucralosa 126, así como otros agentes de conservación, tales como parabenos. Este grupo de compuestos no han sido ampliamente estudiados en las aguas subterráneas, pero se considera que son de cuidado y se deben tener en cuenta en estudios futuros (Arbeláez *et al.*, 2015).

Las últimas estimaciones para el consumo mundial de edulcorantes de alta intensidad son de aproximadamente 117,000 toneladas métricas, con ACE en el puesto 5 en términos de equivalencia de sacarosa (USDA, 2012). Debido a las propiedades sinérgicas ventajosas con otros edulcorantes, su resistencia al calor y su larga vida útil, ACE está aprobado en más de 100 países (von Rymon Lipinski y Hanger, 2001). Después de la ingestión y absorción del intestino, el ACE se excreta en la orina sin sufrir ningún metabolismo (Renwick, 1986, von Rymon Lipinski y Hanger, 2001) y, por lo tanto, está presente en las aguas residuales en concentraciones notables. A escala mundial, se han observado concentraciones en el rango de 10–100 µg / L en influentes y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) en más de 20 países (Arbeláez *et al.*, 2015), con un máximo en su concentración de 2.5 mg/L (Loos *et al.*, 2013). Como consecuencia, el ACE puede detectarse de manera ubicua en ríos y aguas subterráneas con influencia antropogénica con concentraciones de hasta el rango de dos dígitos µg/L en aguas superficiales, cuando estos se ven altamente afectados por la descarga de aguas residuales (Voloshenko-Rossin *et al.*, 2015).

Se ha informado que el Acesulfame-K puede degradarse por procesos técnicos aplicados en los servicios de agua potable, como la fotólisis por luz UV (Gan *et al.*, 2014) y la ozonización (Scheurer *et al.*, 2010), pero se ha considerado que el compuesto es persistente a la biodegradación en plantas de tratamiento de aguas residuales con proceso de lodos activados, así como durante el paso del suelo (Lange *et al.*, 2012). Adicionalmente, estudios previos (Buerge, 2009) han confirmado que el ACE es extremadamente resistente a la biodegradación en las plantas de tratamientos de aguas y es generalmente resistente a la hidrólisis y a la fotólisis, donde sólo algunos estudios han documentado que el ACE puede ser degradado bajo la irradiación UV (Gan Z., 2014).

CAPÍTULO 2.- MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método de preparación de los 36 fotocatalizadores, así como, el procedimiento de limpieza de los soportes, la preparación de las sustancias precursoras, el método de impregnación, además de las pruebas de oxidación del acesulfame K realizadas con los fotocatalizadores en el microrreactor.

2.1.- MATERIALES Y REACTIVOS

Tabla 6. Materiales, equipo y reactivos		
EQUIPO	MATERIALES	REACTIVOS
Mufla (Modelo FE-340 Marca Felisa)	Micropipeta	HNO ₃ Marca: Petroquifin Pureza: 66% PM:63.11g/mol Densidad:1.51 g/mL
Termoagitador (Modelo SP88854100; Marca Thermo Scientific)	Cápsulas de porcelana	HAuCl ₄ Marca: Sigma-Aldrich Pureza:99.9% PM: 393.83 g/mol
Lámpara ultravioleta tipo UVC ($\lambda_{\max} = 254$ nm)	Cristalería	Alcohol Isopropílico (C ₃ H ₈ O) Marca: Química asociados Pureza:70% PM:60.10 g/mol; Densidad:0.79 g/mL
Bomba peristáltica (sin marca comercial)	Microrreactor (volumen irradiado de 1.5 mL)	Isopropóxido de titanio (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti) Marca: Aldrich Chemistry Pureza: 97% Densidad: 0.96 g/mL; PM: 284.22 g/mol
Balanza analítica (Modelo AS 82/220.R2; Marca RADWAG)	Espátulas	TiO ₂ (Evonik P-25)
Espectrofotómetro UV-VISIBLE, (Modelo UV-1601; Marca SHIMADZU)	Propipeta	H ₂ O ₂ (0.3% v/v)
Incubadora (Marca Arsa)	Celdas de cuarzo de 1 cm	H ₂ SO ₄ diluido
	Filtros tipo: 0.45 μ m HARG Marca: Merck Milipore	Acesulfame K Marca:Fluka Pureza: 99% PM: 201.242 g/mol
		Diatomitas Marca: J.T Baker Pureza: 99% PM: 60.8 g/mol
		Silica gel Marca: J.T Baker Pureza: 99% PM:453.6 g/mol

2.2.- DISEÑO EXPERIMENTAL

2.2.1.- LIMPIEZA DE LOS SOPORTES

Se realizó un lavado a los materiales utilizados como soportes (diatomitas y silica gel) para eliminar cualquier impureza existente que pudiese afectar en la realización de las películas de los fotocatalizadores TiO_2/Au , lo cual es descrito a continuación: se pesaron 9 g de cada soporte, los cuales se lavaron con alcohol isopropílico, ácido sulfúrico diluido y se enjuagaron con agua destilada; posteriormente se filtraron con ayuda de un embudo y papel filtro para eliminar el exceso de los líquidos de lavado; posteriormente el papel filtro (con los materiales de soporte) se colocó dentro de la estufa a 35°C por 1h para eliminar el remanente de líquido. Terminando este tiempo de secado, los soportes fueron envasados para proseguir en la síntesis de los fotocatalizadores.

2.2.2.- PREPARACIÓN DE LAS SUSTANCIAS PRECURSORAS

De acuerdo con la información presentada en la Tabla 3 las concentraciones óptimas para fotocatalizadores dopados con Au fueron 0.5% y 0.3% en peso de Au, obteniendo una proporción molar de $1/32.3/0.05/0.002$ y $1/32.3/0.05/0.0012$ respectivamente, correspondiendo al TiO_2 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, HNO_3 y Au, los cuales son necesarios para determinar las cantidades necesarias para la preparación de las sustancias precursoras.

Para la preparación de las soluciones precursoras se realizaron los siguientes cálculos, considerando un volumen de 30 mL:

➤ Primera solución precursora 0.5% m de Au

$$30 \text{ mL } \text{C}_3\text{H}_8\text{O} \left(\frac{0.79 \text{ g RA } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}}{1 \text{ mL RA } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}} \right) \left(\frac{70 \text{ g RP } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}}{100 \text{ g RA } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}}{60.10 \text{ g RP } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}} \right)$$
$$= 0.276 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$$

$$0.276 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O} \left(\frac{1 \text{ mol Ti}}{32.3 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}}{1 \text{ mol Ti}} \right) \left(\frac{284.22 \text{ g RP } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}}{1 \text{ mol } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}} \right) \left(\frac{100 \text{ g RA } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}}{97 \text{ g RP } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}} \right)$$
$$\left(\frac{1 \text{ mL RA } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}}{0.96 \text{ g RA } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}} \right) = 2.608 \text{ mL } \text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$$

$$0.276 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O} \left(\frac{0.05 \text{ mol HNO}_3}{32.3 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}} \right) \left(\frac{63.11 \text{ g RP HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \right) \left(\frac{100 \text{ g RA HNO}_3}{66 \text{ g RP HNO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mL RA HNO}_3}{1.51 \text{ g RA HNO}_3} \right)$$
$$= 0.0271 \text{ mL HNO}_3$$

$$0.276 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O} \left(\frac{0.002 \text{ mol Au}}{32.3 \text{ mol } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HAuCl}_4}{1 \text{ mol Au}} \right) \left(\frac{393.83 \text{ g RP HAuCl}_4}{1 \text{ mol HAuCl}_4} \right) \left(\frac{100 \text{ g RA HAuCl}_4}{99.9 \text{ g RP HAuCl}_4} \right)$$
$$= 0.0067 \text{ g HAuCl}_4$$

- Segunda solución precursora 0.3% m Au

Mismos cálculos que la primera solución precursora exceptuando el HAuCl₄

$$0.276 \text{ mol C}_3\text{H}_8\text{O} \left(\frac{0.00122 \text{ mol Au}}{32.3 \text{ mol C}_3\text{H}_8\text{O}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HAuCl}_4}{1 \text{ mol Au}} \right) \left(\frac{393.83 \text{ g RP HAuCl}_4}{1 \text{ mol HAuCl}_4} \right) \left(\frac{100 \text{ g RA HAuCl}_4}{99.9 \text{ g RP HAuCl}_4} \right)$$

$$= 0.00410 \text{ g HAuCl}_4 \text{ (Como reactivo analítico también)}$$

Las soluciones de los precursores se prepararon en frascos ámbar con agitación constante, se forraron con papel aluminio (el Au es fotosensible) y se resguardaron evitando su exposición al sol.

2.2.3.- SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES

Se pesaron 0.5 g de cada uno de los soportes en un crisol y, con ayuda de una micropipeta, se impregnaron con la sustancia precursora, gota a gota, hasta quedar totalmente húmedos. Se resguardaron en un lugar oscuro mientras se evaporó el exceso de precursor (temperatura ambiente); una vez pasado el tiempo de evaporación, los crisoles anteriormente mencionados se introdujeron a la mufla, de acuerdo con los arreglos de tiempo y temperatura de sinterizado presentados en la Tabla 7.

Tabla 7. Diseño experimental por bloques para síntesis de fotocatalizadores (Temperaturas y tiempos de sinterizado)															
Soporte: Tierra de Diatomitas								Soporte: Silica gel							
Precursor: 0.5% Au				Precursor: 0.3% Au				Precursor: 0.5% Au				Precursor: 0.3% Au			
450°C	1h	2h	4h	450°C	1h	2h	4h	450°C	1h	2h	4h	450°C	1h	2h	4h
500°C	1h	2h	4h	500°C	1h	2h	4h	500°C	1h	2h	4h	500°C	1h	2h	4h
550°C	1h	2h	4h	550°C	1h	2h	4h	550°C	1h	2h	4h	550°C	1h	2h	4h

Es importante comentar que los soportes sin recubrir son sólidos granulares (con aspecto de polvo) y, al impregnarlos con el precursor correspondiente y sinterizar la capa de TiO₂-Au depositada, las películas del fotocatalizador conservaron la apariencia de polvo, por lo que en ocasiones son denominados como polvo en el presente trabajo.

El crisol se pesó antes y después de colocarlo en la mufla y, por diferencia de pesos, se obtuvieron las masas obtenidas de los fotocatalizadores, los cuales se muestran en las Tablas del Anexo 1.

2.2.4.- CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Se preparó una solución stock de Acesulfame-K a 2 ppm, de la cual se realizaron diluciones para obtener soluciones a concentraciones de 1.2, 0.8, 0.4 y 0.2 ppm y se efectuó un barrido en el espectrofotómetro que iba desde 190 hasta 900 nm, empleando para ello una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

En el software Origin Pro 8 se graficaron los resultados de Abs vs longitud de onda (λ) y se identificó ahí el punto de mayor absorbancia.

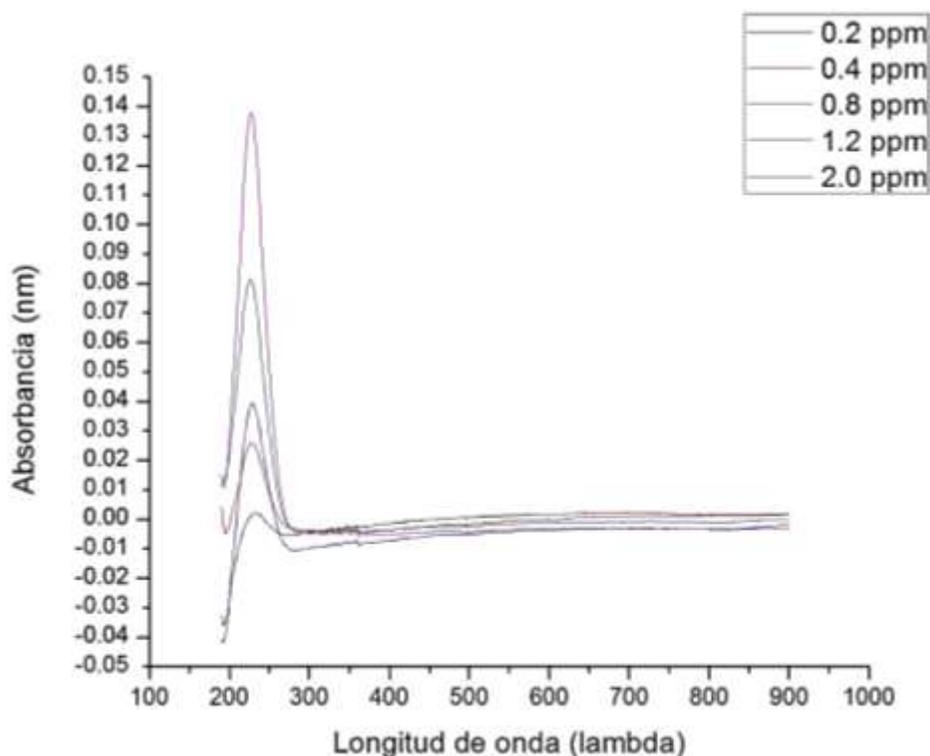


Figura 25.- Espectro de absorción de Acesulfame-K desde 190 hasta 900 nm

En la figura 25 se aprecia que en el intervalo de longitud de onda de 220-230 nm se observó la mayor absorbancia del edulcorante.

Se eligieron dos puntos máximos (227 y 226 nm) y se tomó la Absorbancia correspondiente a cada uno, como se muestra en la tabla 8.

Concentración (ppm)	Absorbancia (nm)	
	226 nm	227 nm
0	0	0
0.2	9×10^{-4}	0.0011
0.4	0.0255	0.0258
0.8	0.0382	0.0388
1.2	0.0813	0.0813
2	0.1375	0.1378

Se graficaron los datos Abs vs Concentración (ppm), se realizó una regresión lineal y se tomó el valor de r^2 más cercano a 1, que correspondió a las mediciones a 227 nm, el cual corresponde con el punto de absorción ultravioleta máxima reportado para el Acesulfame-K (Cuellar y Funes, 2013). Véase en la Figura 26.

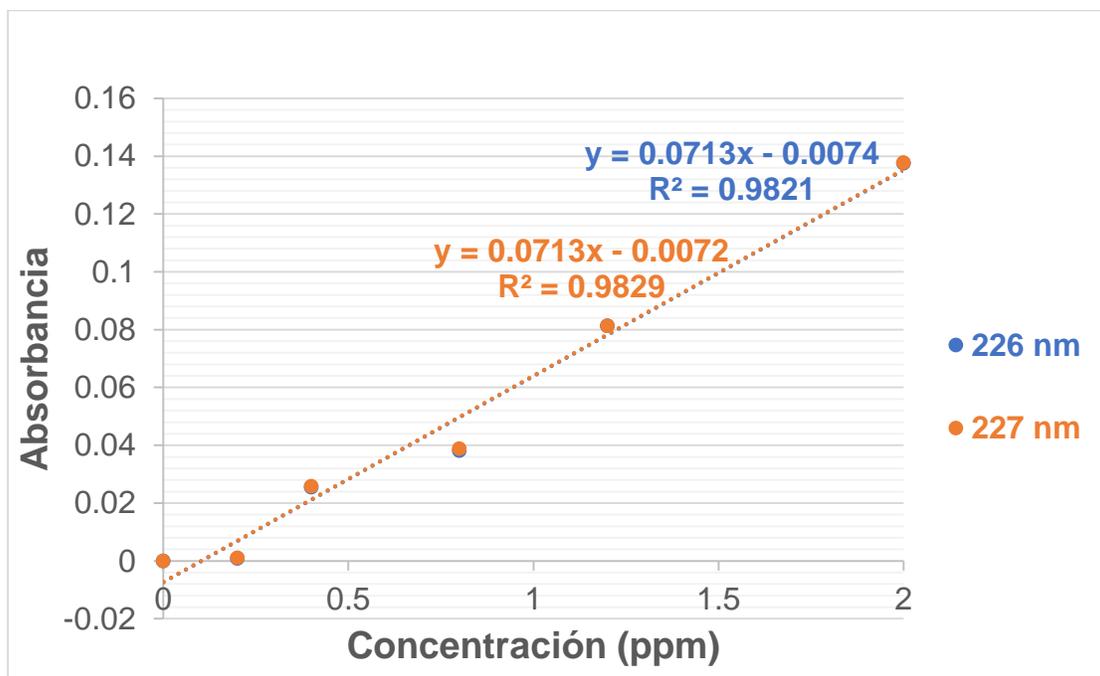


Figura 26. Curva de calibración del Acesulfame-K

2.2.5.- PRUEBAS EN MICRORREACTOR FOTOCATALÍTICO

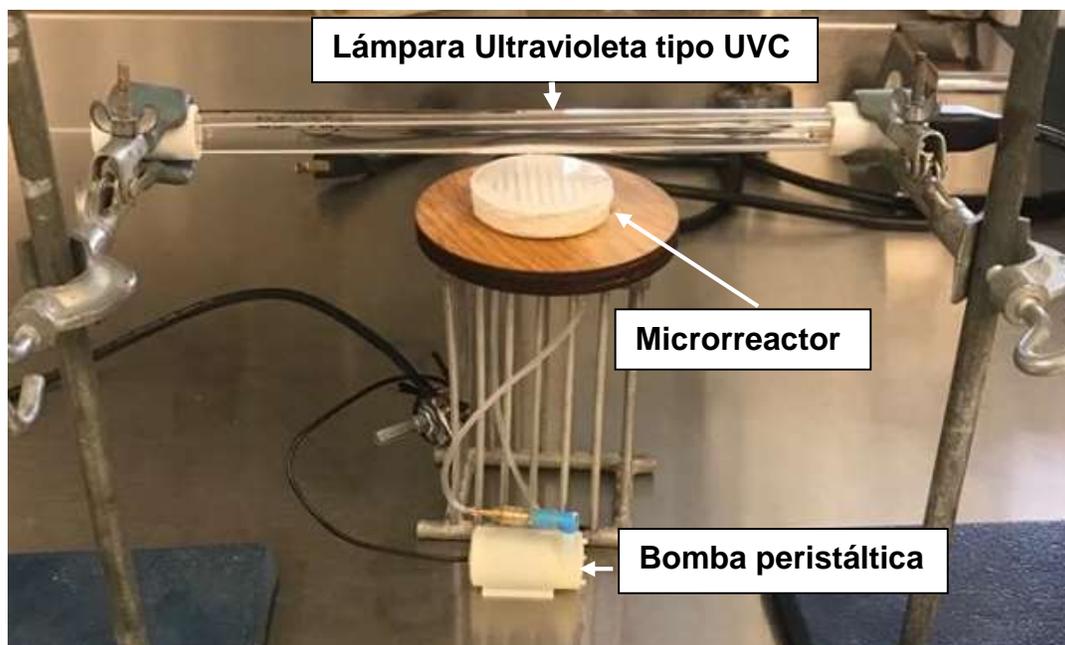


Figura 27.- Equipo y material principales para el montaje del sistema fotocatalítico

Una vez concluida la síntesis se probó la eficiencia de oxidación de los fotocatalizadores en el microrreactor.

Se añadieron 20 mL de Acesulfame K a 15 ppm al tanque junto con 1 mL de peróxido de hidrógeno al 0.3% v/v, se agregó el fotocatalizador el cual se pesó la cantidad acorde a 1 g de TiO₂ por litro de solución y finalmente se encendió la lámpara UVC.

- Ejemplo de determinación de la masa del fotocatalizador de TiO₂/Au diatomitas al 0.3% Au, 1 h a 500°C, a agregar en un experimento de oxidación fotocatalítica de Acesulfame-K:

$$\frac{0.03146 \text{ g (Peso estimado experimentalmente de la película de TiO}_2\text{/Au)}}{0.36 \text{ g (Peso total experimental de ese fotocatalizador)}} = 0.08738 \text{ g de TiO}_2 \text{ por gramo de material fotocatalizador ... (20)}$$

$$20 \text{ mL} \left(\frac{0.1 \text{ g de TiO}_2}{1000 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ g de Fotocatalizador}}{0.08738 \text{ g de TiO}_2} \right) = 0.0229 \text{ g de Fotocatalizador ... (21)}$$

Se tomaron muestras de agua de 0.5 mL cada 10 min para medir el avance de la reacción de oxidación del Acesulfame-K y el fotocatalizador; este seguimiento se efectuó espectrofotométricamente. Al contar con un volumen total en el microrreactor muy pequeño (20 mL) existía el riesgo de quemar la bomba si se extraían muestras de 3 mL para su medición directamente en el espectrofotómetro; por ello, se tomaron volúmenes de muestra pequeños (0.5 mL) y se aforaron individualmente en un matraz de 5 mL, se filtró esta dilución para eliminar los sólidos suspendidos que pudiesen causar turbidez y afectar en la medición, midiendo entonces la muestra y determinando la concentración dentro del fotorreactor previa a la dilución.

El montaje final se muestra en la Figura 28.

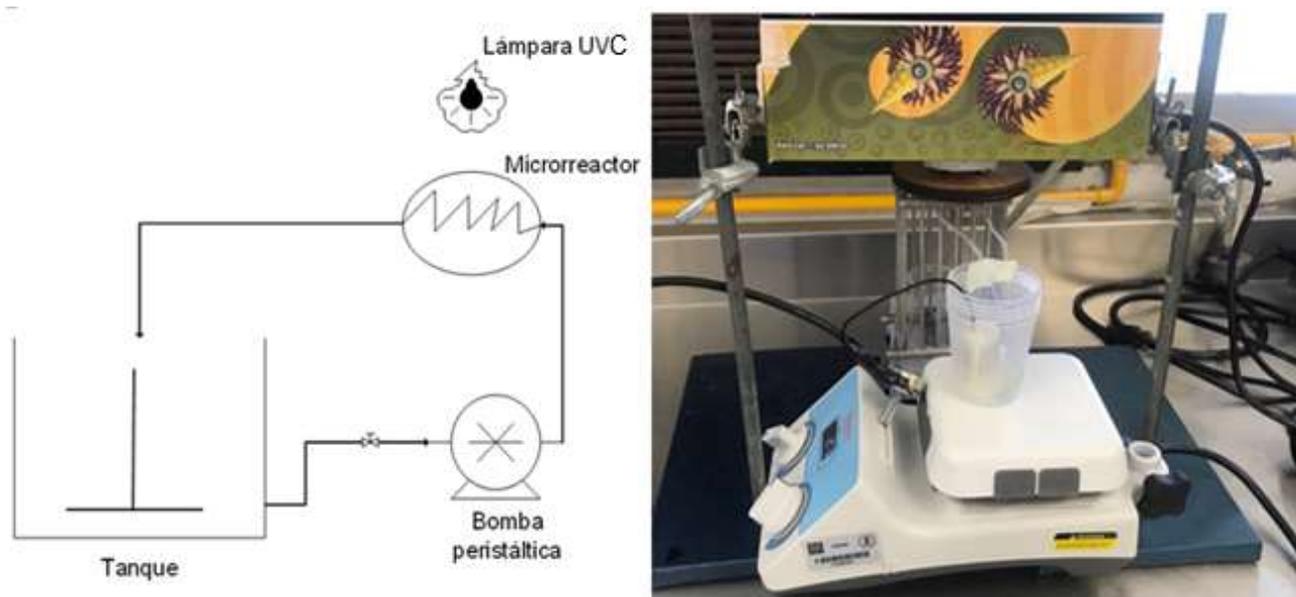


Figura 28.- Montaje del sistema fotocatalítico

En el espectrofotómetro de doble haz se corrió una línea base con agua destilada (ambos compartimientos) que iba desde los 190 hasta los 800 nm, luego se colocó la celda con la muestra filtrada y diluida (y se midió la absorbancia de esta, cada 10 min en un tiempo total de 70 min).



Figura 29.- Espectrofotómetro UV-VISIBLE, UV-1601, SHIMADZU

2.2.6.- DETERMINACIÓN DE CINÉTICAS QUÍMICAS Y EFICIENCIA DE OXIDACIÓN DE ACESULFAME-K

Se efectuaron las reacciones como se describen en el apartado 2.2.4. Una vez concluida la fase de pruebas en el microrreactor, se prosiguió con la determinación de eficiencias y constantes cinéticas para cada uno de los 36 fotocatalizadores.

Se midió el volumen remanente en el tanque al final de cada experimentación, con los datos obtenidos de absorbancia y volumen se calculó la absorbancia corregida (Es la absorbancia que está en función del volumen evaporado con respecto al tiempo).

Para ejemplificar cómo se realizaron las determinaciones del volumen, absorbancia corregida y parámetros cinéticos, se toma una de las reacciones efectuadas con diatomitas recubiertas con precursor al 0.3% Au, sinterizadas a 450°C por 2 h; el $V_r = 16$ mL, $V_i = 21$ mL (considerando los 20 mL de Acesulfame-K a 15 ppm y 1 mL de peróxido de hidrógeno al 0.3%v)

$$V_e = V_i - (V_r + V_m) \dots (22)$$

Donde:

$$\begin{aligned} V_e &= \text{Volumen evaporado} \\ V_i &= \text{Volumen inicial} \\ V_r &= \text{Volumen remanente tras las reacción} \\ V_m &= \text{Volumen de muestra} \\ t &= \text{tiempo} \\ V_e &= [21\text{mL} - (16\text{mL} + 4\text{mL})] = 1 \text{ mL} \end{aligned}$$

Calculamos la diferencial dU/dt

$$\left(\frac{dU}{dT}\right) = \left(\frac{V_e}{\text{tiempo total}}\right) \dots (23)$$

Donde:

$$\frac{dU}{dT} = \text{diferencial del volumen evaporado respecto al tiempo}$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right) = \left(\frac{1 \text{ mL}}{70 \text{ min}}\right) = 0.014285714 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

Y el volumen a tiempo t=t_i (V_{ti})

$$V_{ti} = V_i - \left[t * \left(\frac{dU}{dT}\right)\right] \dots (24)$$

$$V_{ti} = 21 - (0 * 0.014285714) = 21 \text{ mL}$$

La absorbancia corregida se calcula

$$\text{Abs C} = \left(\frac{V_{ti} * \text{Abs}}{V_i}\right) \dots (25)$$

Abs C = Absorcía corregida

Abs = Absorbancia

$$\text{Abs C} = \left(\frac{21 * 0.3243}{21}\right) = 0.3243$$

Se calcularon los parámetros cinéticos para 3 posibles órdenes de reacción con las ecuaciones 26, 27 y 28 y con el método gráfico.

- Orden 0

$$y = A_0 - A_t = x \dots (26)$$

Donde:

$$A_0 = \text{Abs a un tiempo (0)}$$

$$A_t = \text{Abs a un tiempo (t)}$$

$$y = 0.3243 - 0.2114 = 0.1128$$

- Orden 1

$$y = \text{Ln} \left(\frac{A_0}{A_t}\right) \dots (27)$$

$$y = \text{Ln} \left(\frac{0.3243}{0.2114} \right) = 0.4276$$

- Orden 2

$$y = \frac{x}{(A_0 * A_t)} \dots (28)$$

Donde:

$$x = A_0 - A_t$$

$$y = \frac{0.1128}{(0.3243 * 0.2114)} = 1.6456$$

Se graficó cada una de las “y” contra el tiempo de la reacción y se realizó la regresión lineal para conocer el modelo que mejor se ajustase (mayor valor de r²).

Finalmente se calculó la eficiencia (η) como:

$$\eta = 1 - \left(\frac{A_t}{A_0} \right) \dots (29)$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{0.3243}{0.3243} \right) = 0 \text{ (Para inicio de la reacción)}$$

Para calcular la constante cinética (k) de cada uno de los fotocatalizadores que se ajustaron a orden 1 se tomó el valor de la pendiente, mientras que para los que se ajustaron a orden 2 se tomó en cuenta la ecuación 30 (normalmente las unidades para una constante cinética de orden 2 se expresan en [concentración]⁻¹ [tiempo]⁻¹, sin embargo, al manejar términos de Absorbancia normalizada, se dividieron los términos de Abs_t/Abs_{t0} que es equivalente a dividir C₀/C_i, por lo tanto, queda en términos de [tiempo]⁻¹).

$$k = \frac{x}{(A_0 * A_t)} * \frac{1}{t} \dots (30)$$

Donde:

$k = \text{Constante cinética de reacción [min}^{-1}\text{]}$

$$x = A_0 - A_t$$

$$A_0 = \text{Abs a un tiempo } (0)$$

$$A_t = \text{Abs a un tiempo } (t)$$

$$t = \text{tiempo}$$

Por lo cual se multiplicó los resultados de orden 2 por el inverso del tiempo que le correspondía y se sacó el promedio obteniendo así la k para orden 2.

Una vez culminada la etapa de cálculos se prosiguió con la elección de los 8 fotocatalizadores más eficientes para su caracterización.

2.2.7.- REFLECTANCIA DIFUSA POR ESFERA DE INTEGRACIÓN. KUBELKA-MUNK

Se evaluaron los 8 fotocatalizadores con las mejores eficiencias de oxidación del Acesulfame K (ver sección 3.2) en un espectrofotómetro UV-Vis con una esfera de integración. El sulfato de Bario (BaSO_4) fue usado como referencia, el equipo midió la reflectancia difusa de cada fotocatalizador TiO_2/Au en un rango desde 200 hasta 800 nm, con estos parámetros se calculó la energía de banda prohibida con base en la ecuación de Kubelka-Munk

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots (31)$$

Donde:

R= Reflectancia difusa (como fracción)

F(R)= Término proporcional al coeficiente de extinción (α)

Se utilizó la ecuación modificada de Kubelka-Munk (ecuación 32) para determinar la energía de banda prohibida (E_g) para materiales semiconductores

$$[F(R) * hv]^n \dots (32)$$

Donde

F(R)= Es proporcional al coeficiente de extinción (α)

h= Constante de Planck

v= Frecuencia de la luz

hv = Energía = $1240/\lambda$ (longitud de onda)

n= tipo de transición (para el TiO_2 puede ser $n=2$ para transiciones indirectas o $n=1/2$ para transiciones directas).

Y se utilizó el método de Tauc graficando F(R) vs hv para conocer la energía de banda prohibida correspondiente a cada fotocatalizador.

- Ejemplo de cálculo para fotocatalizador TiO_2/Au , Diatomitas 0.5% Au, 500°C a 1 h

$\lambda=200$ nm

$R_{\text{difusa}}= 31.647777$

Para pasar de porcentaje de reflectancia a fracción se dividió sobre 100

$$R = \frac{31.647777}{100} = 0.316477768$$

Sustituyendo en ecuación

$$E = \frac{1240}{200} = 6.2 \text{ eV}$$

$$F(R) = \frac{(1 - 0.316477768)^2}{2(0.316477768)} = 0.7381$$

Sustituyendo en la ecuación modificada obtenemos:

$$F(R) = [(0.738128691)(6.2)]^{1/2} = 2.1392$$

Graficamos $F(R)$ vs $h\nu$ en el software Origin Pro-8 y trazamos una línea que toque la mayor cantidad de puntos en nuestra pendiente hasta cortar con el eje de las x, este valor es la Energía de banda prohibida, los datos se muestran en el ANEXO 2.

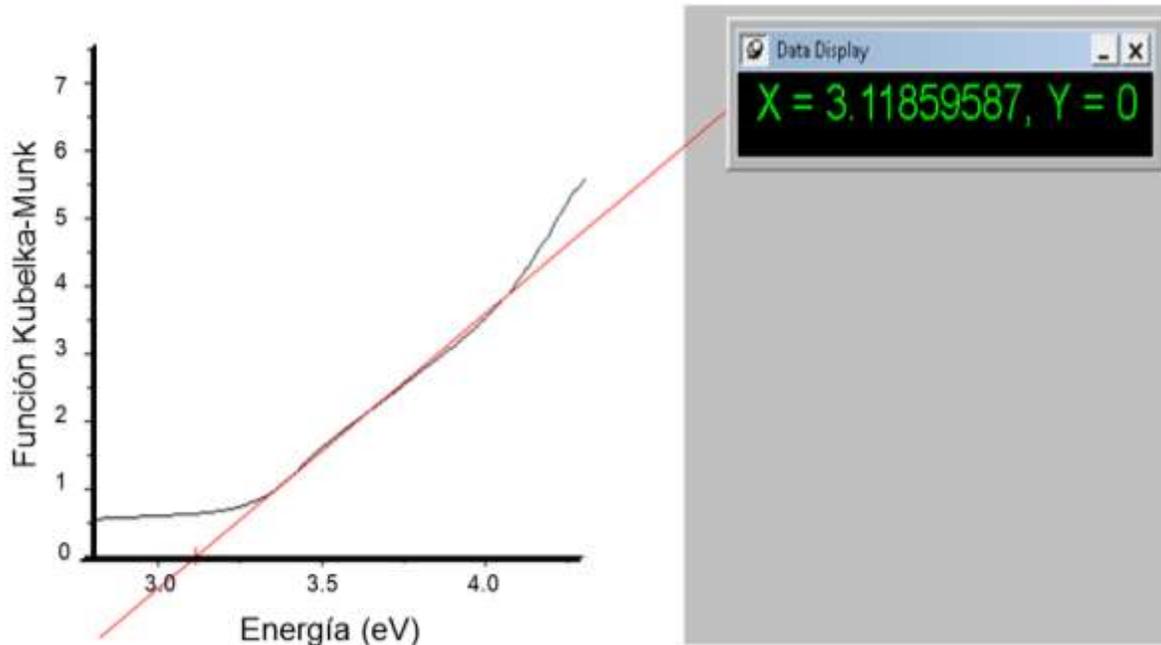


Figura 30.- Energía de banda prohibida para un material.

Y para calcular a que longitud de onda con la cual activa el fotocatalizador se utiliza la siguiente ecuación, derivada de la Ecuación de Planck:

$$\lambda = \frac{1240}{E_g} \dots (33)$$

2.2.8.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se analizaron los 8 fotocatalizadores más eficientes (ver sección 3.2) en un difractómetro, para determinar las fases cristalinas de las especies presentes en estos. Los análisis se efectuaron en el laboratorio de Difracción de Rayos X en FES Campo 1 (UNAM), en el equipo mostrado en la Figura 31.



Figura 31.- Difractómetro, Kristalloflex marca SIEMENS, Diffraktometer D5000.

Antes de analizar las muestras, se trituraron en un mortero de ágata y se ingresaron al difractómetro como polvo compactado, por medio de un portamuestra (Figura 32).



Figura 32.- Portamuestra de acrílico

Una vez terminadas las pruebas los resultados fueron guardados en formato RAW y con ayuda del software Match! versión 3.8.1.143 se realizó su análisis estructural. Con éste, se obtuvieron los distintos difractogramas (ver Anexo 3), para obtener el porcentaje de composición y los valores de celda unitaria de las especies presentes en cada muestra.

Los difractogramas se imprimieron para obtener los parámetros necesarios en la ecuación de Scherrer, con la cual se calculó el diámetro de los cristalitas

$$\beta = \frac{(k)(\lambda)}{[FWHM(S)](\cos \theta)} \dots \dots (34)$$

Donde

β = Tamaño promedio del cristal

k= Factor de forma del cristal (su valor se considera como 1.0)

λ = Longitud de onda de la radiación utilizada (0.151874 nm)

θ = Posición de pico de difracción

FWHM(S)= Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

De los difractogramas se obtuvieron los siguientes datos:

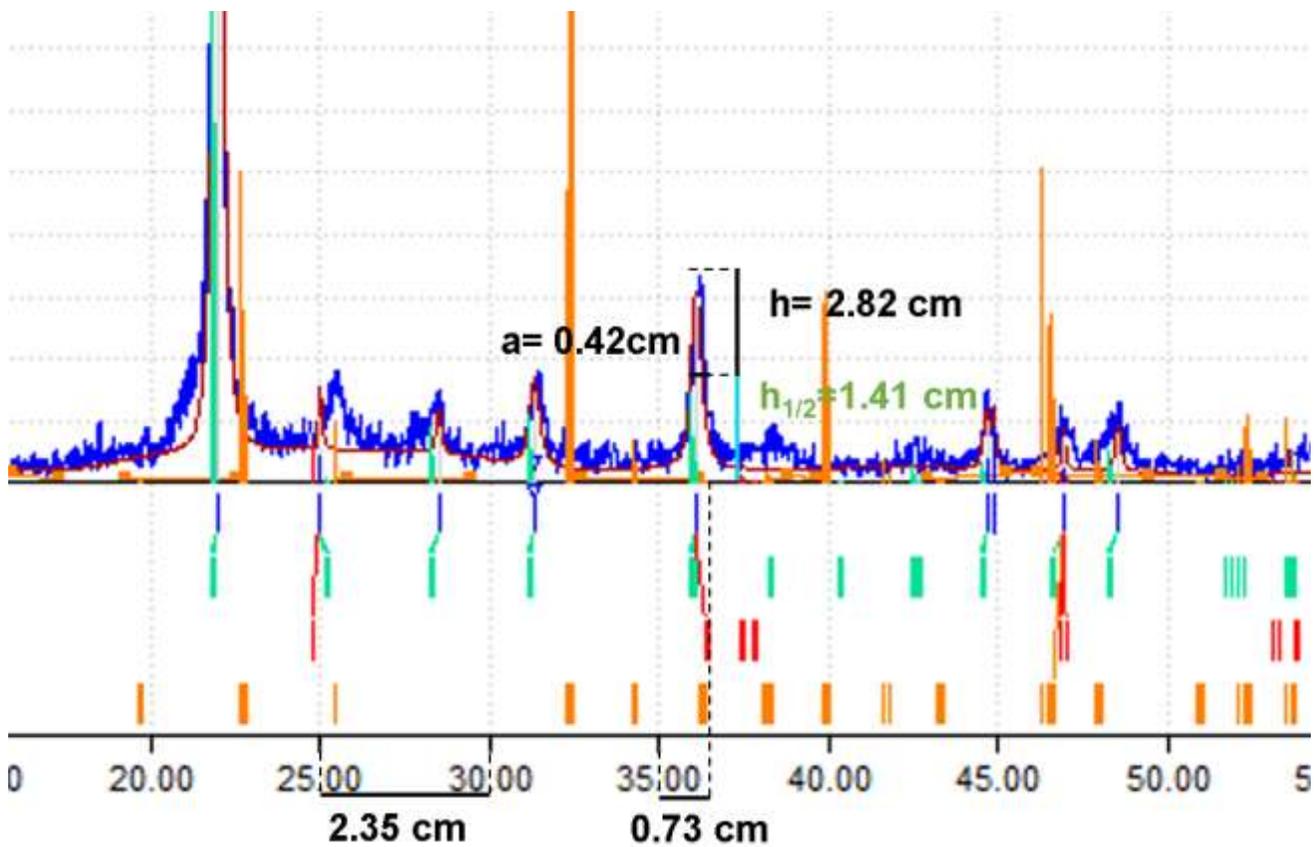


Figura 33.- Descripción gráfica del cálculo de parámetros por Ecuación de Scherrer.

Donde:

a= ancho del pico a la altura media

h= altura del pico

h $\frac{1}{2}$ = altura media del pico

2.2.9.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Para realizar el análisis morfológico se seleccionaron 5 de los 8 mejores fotocatalizadores basándonos en su eficiencia de oxidación, los cuales fueron llevados al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) en Ciudad Universitaria de la UNAM, este análisis requiere una preparación previa de la muestra, esta consiste en triturar la muestra en un polvo muy fino y colocarla en una rejilla de grafeno para TEM, Figura 34.

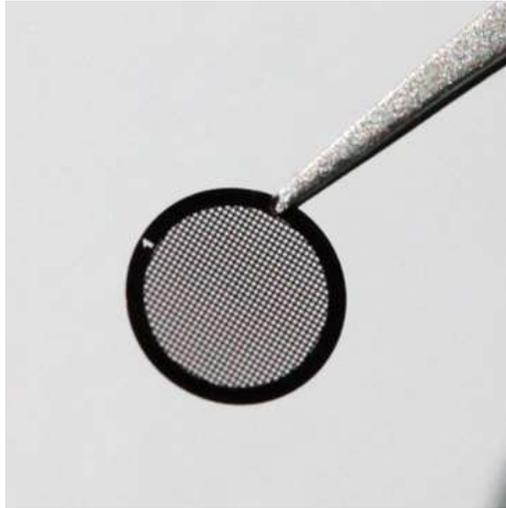


Figura 34.- Rejilla de grafeno para TEM (Graphene square, 2019).

Una vez depositada la muestra en la rejilla se procedió a introducirla en el equipo, presentado en la Figura 35.

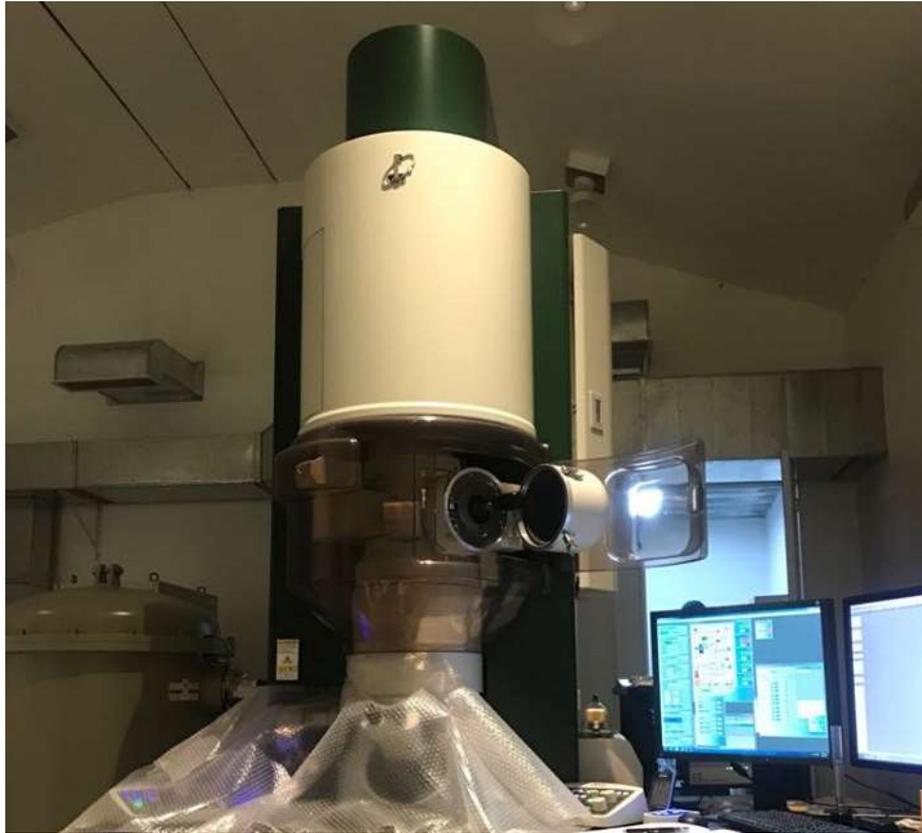


Figura 35.- Microscopio de Transmisión Electrónica JEOL JEM-ARM200F del IIM-UNAM

El análisis morfológico se realizó con 2.5 millones de aumentos, lo que permitió determinar el tamaño de las partículas y la agrupación de estas sobre el soporte.

CAPÍTULO 3.- ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1- CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LOS FOTOCATALIZADORES

Se sintetizaron 36 fotocatalizadores, una vez que estos fueron retirados de la mufla adquirieron tonalidades entre rosa (para el soporte de silica gel) y azul (para el soporte de diatomitas) con algunas variaciones moradas, un indicativo visual de que estos se encontraban dopados.

Tabla 9. Colores característicos de fotocatalizadores al 0.5% _m de Au				
Soporte	Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo de sinterizado (h)	Color	Imagen
Silica gel	500	1	Rosa	
Silica gel	500	4	Rosa	
Silica gel	550	1	Rosa	
Silica gel	550	2	Rosa	

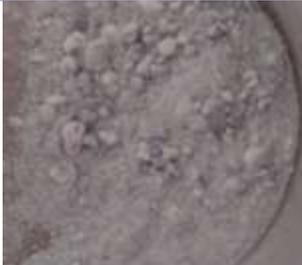
Diatomitas	450	1	Morado	
Silica gel	500	2	Rosa	
Diatomitas	550	1	Azul	
Silica gel	450	4	Rosa	
Diatomitas	450	2	Azul	
Diatomitas	550	4	Morado	

Silica gel	450	1	Rosa	
Silica gel	450	2	Morado	
Diatomitas	450	4	Morado	
Diatomitas	500	4	Morado	
Silica gel	550	4	Rosa	
Diatomitas	500	2	Morado	
Diatomitas	550	2	Azul	

Diatomitas	500	1	Azul	
------------	-----	---	------	---

Tabla 10. Colores característicos de fotocatalizadores al 0.3%_m de Au.

Soporte	Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo de sinterizado (h)	Color	
Diatomitas	450	4	Morado	
Silica gel	500	1	Rosa	
Silica gel	500	4	Rosa	
Silica gel	500	2	Rosa	

Diatomitas	450	1	Azul	
Silica gel	450	2	Rosa	
Silica gel	550	2	Azul	
Diatomitas	500	4	Morado	
Silica gel	450	4	Morado	
Diatomitas	550	2	Morado	

Diatomitas	500	2	Morado	
Diatomitas	550	1	Rosa	
Silica gel	450	1	Rosa	
Diatomitas	500	1	Azul	
Silica gel	550	1	Rosa	
Diatomitas	450	2	Morado	

Diatomitas	550	4	Morado	
Silica gel	550	4	Rosa	

3.2- ORDEN DE REACCIÓN Y CINÉTICA QUÍMICA

Se presentan en la Tabla 11 los resultados cinéticos obtenidos para cada fotocatalizador donde las celdas marcadas con negritas corresponden a los fotocatalizadores más eficientes en la oxidación de Acesulfame-K.

Tabla 11. Resultados cinéticos para fotocatalizadores al 0.5% m de Au

Soporte	Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo de sinterizado (h)	Orden de reacción	r ²	Constante cinética (k)	Eficiencia (η)
Silica	500	1	1	0.995	0.006	0.351
Silica	500	4	2	0.982	0.025	0.433
Silica	550	1	1	0.992	0.008	0.437
Silica	550	2	2	0.998	0.031	0.479
Diatomitas	450	1	2	0.960	0.033	0.488
Silica	500	2	2	0.979	0.042	0.489
Diatomitas	550	1	1	0.993	0.010	0.511
Silica	450	4	2	0.920	0.038	0.518
Diatomitas	450	2	2	0.966	0.032	0.519
Diatomitas	550	4	1	0.963	0.012	0.527
Silica	450	1	1	0.990	0.010	0.533
Silica	450	2	1	0.988	0.011	0.549
Diatomitas	450	4	1	0.986	0.011	0.558
Diatomitas	500	4	1	0.973	0.010	0.561
Silica	550	4	2	0.989	0.046	0.588
Diatomitas	500	2	1	0.969	0.011	0.593
Diatomitas	550	2	2	0.955	0.046	0.604
Diatomitas	500	1	1	0.943	0.012	0.644

Tabla 12. Resultados cinéticos para fotocatalizadores al 0.3%_m de Au

Soporte	Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo de sinterizado (h)	Orden de reacción	r ²	Constante cinética (k)	Eficiencia (η)
Diatomitas	450	4	2	0.927	0.032	0.428
Silica	500	1	1	0.872	0.009	0.507
Silica	500	4	2	0.988	0.046	0.529
Silica	500	2	2	0.965	0.045	0.566
Diatomitas	450	1	1	0.970	0.013	0.567
Silica	450	2	1	0.994	0.012	0.590
Silica	550	2	1	0.999	0.012	0.594
Diatomitas	500	4	1	0.961	0.011	0.594
Silica	450	4	1	0.992	0.013	0.620
Diatomitas	550	2	1	0.993	0.013	0.6223
Diatomitas	500	2	1	0.996	0.014	0.643
Diatomitas	550	1	1	0.951	0.012	0.652
Silica	450	1	2	0.975	0.049	0.665
Diatomitas	500	1	2	0.949	0.074	0.667
Silica	550	1	1	0.949	0.014	0.685
Diatomitas	450	2	2	0.921	0.118	0.717
Diatomitas	550	4	1	0.988	0.017	0.732
Silica	550	4	1	0.985	0.019	0.751

Tabla 13. Resultados cinéticos para fotocatalizador Degussa P-25

Fotocatalizador	Orden de reacción	r ²	k	η
Degussa P-25	1	0.990	0.012	0.693

Se obtuvieron valores de orden entre 1 y 2, comúnmente para este tipo de reacciones se espera que se ajuste al modelo matemático de pseudo-orden 1, la razón por la que no se ajustan completamente es porque al ser un modelo experimental forzamos el ajuste.

Así mismo, dado que tenemos dos distintos órdenes de reacción, no se puede realizar la comparativa entre las constantes cinéticas de cada uno, ya que, estas cuentan con distintas unidades; sólo se puede comparar los resultados cinéticos del fotocatalizador Degussa P-25 con una constante cinética de 0.0127 min⁻¹ con aquellos fotocatalizadores que se ajustaron a pseudo-orden 1, se puede observar que la constante cinética es mayor para los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio, demostrando que los fotocatalizadores TiO₂/Au son más eficientes en la oxidación de Acesulfame-K

3.3- ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA

Se siguió la metodología explicada en el apartado 2.2.6 y se utilizó la ecuación 33 para obtener la longitud de onda de banda prohibida correspondiente a cada uno de los fotocatalizadores TiO₂/Au preparados en el presente trabajo. Los resultados obtenidos para cada fotocatalizador se presentan en la Tabla 14.

Soporte	Concentración Au (%m)	Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo de sinterizado (h)	Eg (eV)	Longitud de onda (nm)
Silica Gel	0.3	550	4	3.027	409.705
Diatomitas	0.3	450	2	3.032	408.928
Silica gel	0.3	550	1	3.037	408.299
Diatomitas	0.3	550	4	3.041	407.808
Diatomitas	0.5	550	2	3.068	404.215
Diatomitas	0.5	500	1	3.119	397.615
Silica Gel	0.5	550	4	3.142	394.657
Diatomitas	0.5	500	2	3.196	388.001

Se puede observar que al dopar con Au se logró disminuir ligeramente la energía de banda prohibida del TiO₂ anatasa, reportado en 3.20 eV (**Fujishima et al., 1999**) y los resultados obtenidos se encuentran por debajo de este valor.

Se puede apreciar también que los 8 fotocatalizadores mas eficientes tienen energía de banda prohibida correspondiente a mas de 380 nm, Considerando que un ojo humano típico percibe como luz visible las longitudes de onda comprendidas entre 400 y 700 nm, si bien algunas personas pueden percibir longitudes de onda de 380 a 780 nm (**Ordoñez, 2012**), se puede afirmar que al menos 7 de los fotocatalizadores preparados aquí son activos a la luz visible y se disminuyó su valor de energía de banda prohibida al doparse con oro.

A primera vista, se notó una probable relación entre el porcentaje de Au en el fotocatalizador y la energía de banda prohibida (Eg), por lo cual se analizó, con ayuda del software Origin Pro-8, para calcular la varianza estadística y confirmar si existió o no esa relación.

	Diferencia media	Error estándar de la media	Evaluación en T	Probabilidad	Alpha	Significancia
0.5% 0.3%	0.0969	0.02678	3.61875	0.01111	0.05	1

Con base en los resultados de ANOVA (Tabla 15), se puede concluir que si hay una diferencia significativa entre el porcentaje de Au en los fotocatalizadores (una significancia igual a 1 indica que hay diferencias significativas entre los resultados.), indicando que, a una concentración del 0.3% de Au en el precursor, la energía de banda prohibida disminuyó en comparación con las de 0.5%. Así mismo, por falta de datos no se pudo realizar un análisis para encontrar alguna relación entre el tipo de soporte y la disminución de la energía de banda prohibida.

3.4- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con ayuda del software Match! versión 3.8.1.143 se obtuvieron los difractogramas característicos de los fotocatalizadores analizados (ver ANEXO 3). En la Tabla 16 se muestran los resultados resumidos de su análisis estructural.

Tabla 16.- Análisis estructural de fotocatalizadores

Soporte	Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo de sinterizado (h)	Concentración Au (%m)	Especies identificadas por DRX	Composición por DRX (%)	Valores de celda unitaria (Å)
Diatomitas	450	2	0.3	SiO ₂ (Cristobalita)	92.2	a= 4.996 c= 7.016
				TiO ₂ (Anatasa)	7.8	a= 3.7892 c= 9.537
Diatomitas	550	4	0.3	SiO ₂ (Cristobalita)	93	a= 4.996 c= 7.016
				TiO ₂ (Anatasa)	7	a= 3.7892 c= 9.537
Diatomitas	500	1	0.5	SiO ₂ (Cristobalita)	94.7	a= 4.996 c= 7.016
				TiO ₂ (Anatasa)	5.3	a= 3.7892 c= 9.537
Diatomitas	500	2	0.5	SiO ₂	83	a= 4.996 c= 7.016
				TiO ₂ (Anatasa)	17	a= 3.7892 c= 9.537
Diatomitas	550	2	0.5	SiO ₂	94.1	a= 4.996 c= 7.016
				TiO ₂ (Anatasa)	5.9	a= 3.7892 c= 9.537
Silica Gel	550	1	0.3	NO IDENTIFICABLE		
Silica Gel	550	4	0.5	NO IDENTIFICABLE		
Silica Gel	550	4	0.3	NO IDENTIFICABLE		

De acuerdo con los resultados de la Tabla 16, se puede observar que el TiO₂ presente está en fase anatasa, la “fase más estable que presenta el TiO₂ en nanopartículas menores a 14 nm” (Vasquez, 2015). Los valores obtenidos experimentalmente de a, b y c son cercanos a los reportados para la anatasa en la Tabla 2. Las muestras analizadas exhibieron líneas de difracción en $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ$ y 62° , que caracterizan la fase anatasa (tetragonal) del óxido de titanio (Weerachawanasak *et al.*, 2008). Un ejemplo de esto se puede ver en la Figura 36.

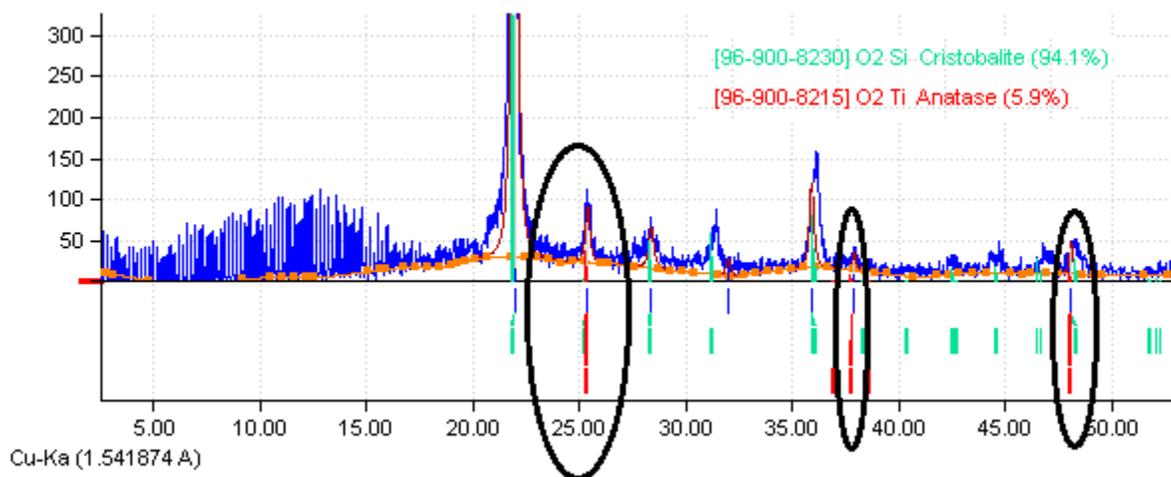


Figura 36.- Ejemplo de un difractograma donde se encuentran picos pertenecientes a TiO_2 fase anatasa.

Los difractogramas muestran para la anatasa picos anchos, lo que significa que se tiene tamaño de cristalito muy pequeño (Zhao, *et al.*, 2007) ver ANEXO 3. Con tamaños de cristal que alcanzaron 15 y 10 nm, respectivamente, con lo cual se clasifican como sólidos nanocristalinos (Sohn y Shin, 2008). Se puede observar que la especie mayoritaria en la composición de los fotocatalizadores de este proyecto es SiO_2 en fase cristobalita en el caso de las diatomitas, esto debido a que este soporte presenta sílice en su composición. En esta prueba no es posible identificar componentes menores al 1%, dado que los fotocatalizadores fueron dopados con 0.3% y 0.5 % en peso de Au, no fue posible identificarlo en esta prueba.

En el caso de los fotocatalizadores que contenían como soporte sílica-gel, no fue posible realizar este análisis, ya que sus difractogramas se muestran amorfos y por ese motivo, no nos fue posible realizar la identificación de sus componentes. Esto se puede apreciar en el ANEXO 3 y de igual forma no fue posible calcular el tamaño del cristalito para los fotocatalizadores depositados sobre sílica gel.

Los componentes que principalmente se identificaron en las muestras de TiO_2/Au corresponden al número de entrada 96-900-8230 (Cristobalita) y 96-900-8215 (Anatasa), podemos observar las tarjetas de datos cristalográficos en el ANEXO 4.

En la Tabla 17 se puede observar que existe una variación con respecto al porcentaje de Au y el diámetro de cristalito en los fotocatalizadores, así como también que el dopaje de la estructura del óxido de titanio con átomos de Au estabiliza la fase anatasa de éste, impidiendo la difusión en estado sólido, la drástica sinterización del material y el crecimiento abrupto del cristal.

Tabla 17. Diámetros de cristalito a partir de XRD

Soporte	Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo de sinterizado (h)	Concentración Au (%m)	Diámetro de cristalito (nm)
Diatomitas	550	2	0.5	14.055
Diatomitas	500	2	0.5	12.817
Diatomitas	450	2	0.3	11.228
Diatomitas	550	1	0.5	9.640
Diatomitas	550	4	0.3	8.643
Silica Gel	550	4	0.5	NO IDENTIFICABLE
Silica Gel	550	1	0.3	NO IDENTIFICABLE
Silica Gel	550	4	0.3	NO IDENTIFICABLE

Con ayuda del software Origin Pro-8, se realizó el análisis de varianza con respecto al diámetro de cristalito, ya que se obtuvieron valores de significancia igual a cero, por lo cual se concluye que no hay una diferencia significativa entre el diámetro cristalito y la combinación de materiales de soporte, temperaturas, tiempos de sinterizado y porcentaje de Au de los mejores fotocatalizadores por lo que el tamaño de cristalito obtenido fue similar entre los mejores fotocatalizadores.

3.5- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

El análisis TEM se realizó con el fin de determinar el tamaño de partículas de Au, confirmar la presencia de estas y visualizar su presencia dentro de los fotocatalizadores en función de las cantidades de dopaje, el tipo de soporte, los tiempos y temperaturas de sinterizado en los fotocatalizadores que presentaron una mejor eficiencia.

Estos fotocatalizadores fueron:

- ✓ TiO₂/ Au Silica Gel 0.3% Au 550°C 4 h
- ✓ TiO₂/ Au Diatomitas 0.3% Au 550°C 4 h
- ✓ TiO₂/ Au Diatomitas 0.3% Au 450°C 2 h
- ✓ TiO₂/ Au Diatomitas 0.5% Au 500°C 1 h
- ✓ TiO₂/ Au Diatomitas 0.5% Au 550°C 2 h

- Fotocatalizador TiO₂/ Au Silica Gel 0.3% Au 550°C 4 h.

La micrografía mostrada en la Figura 37 corresponde al fotocatalizador que presentó mejor eficiencia; se puede observar que el soporte está recubierto por TiO₂ y partículas de Au no aglomeradas, más bien dispersas (ya que la concentración de Au en el precursor era muy

pequeña) con tamaños de partícula que varían desde 10 nm hasta 60 nm, se muestra el TiO_2 que tiene un contraste menor al Au y que se encuentra homogéneamente distribuido por lo cual no se pudo medir exactamente el diámetro de la partícula. Se pueden apreciar las nanopartículas de Au como pequeños puntos blancos.

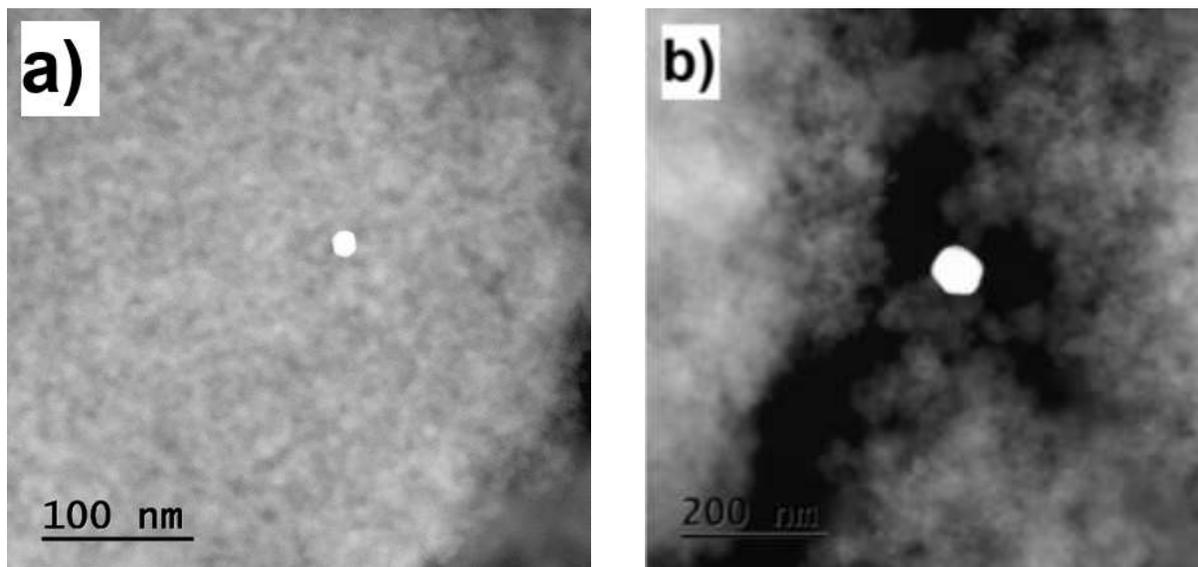


Figura 37.- Micrografías del fotocatalizador TiO_2/Au Silica Gel 0.3% Au 550°C 4 h (Partículas de Au)

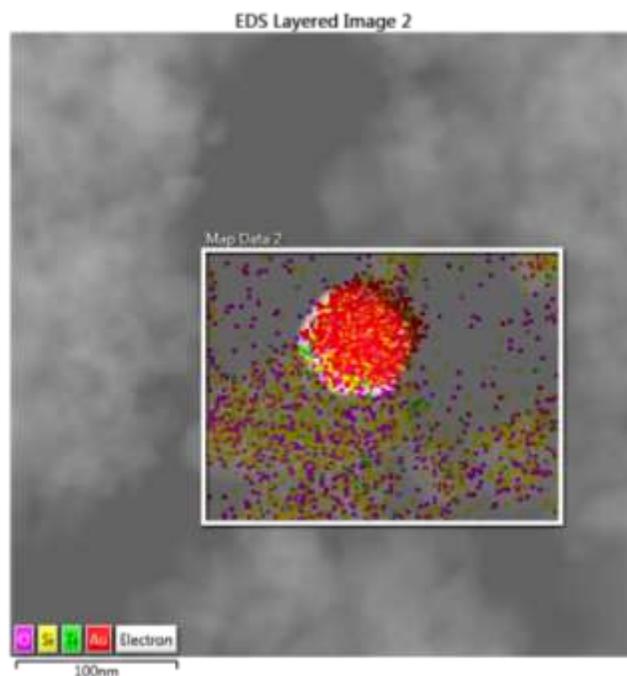


Figura 38.- Análisis EDS de la partícula de Au

En la Figura 38 se presenta el análisis de la región b) de la Figura 37, correspondiente al EDS y en la Figura 39 se puede observar el mapeo de la partícula en busca de Si, Au, O y Ti para analizar su distribución en la misma y se encontró el Au como el componente mayoritario en esta.

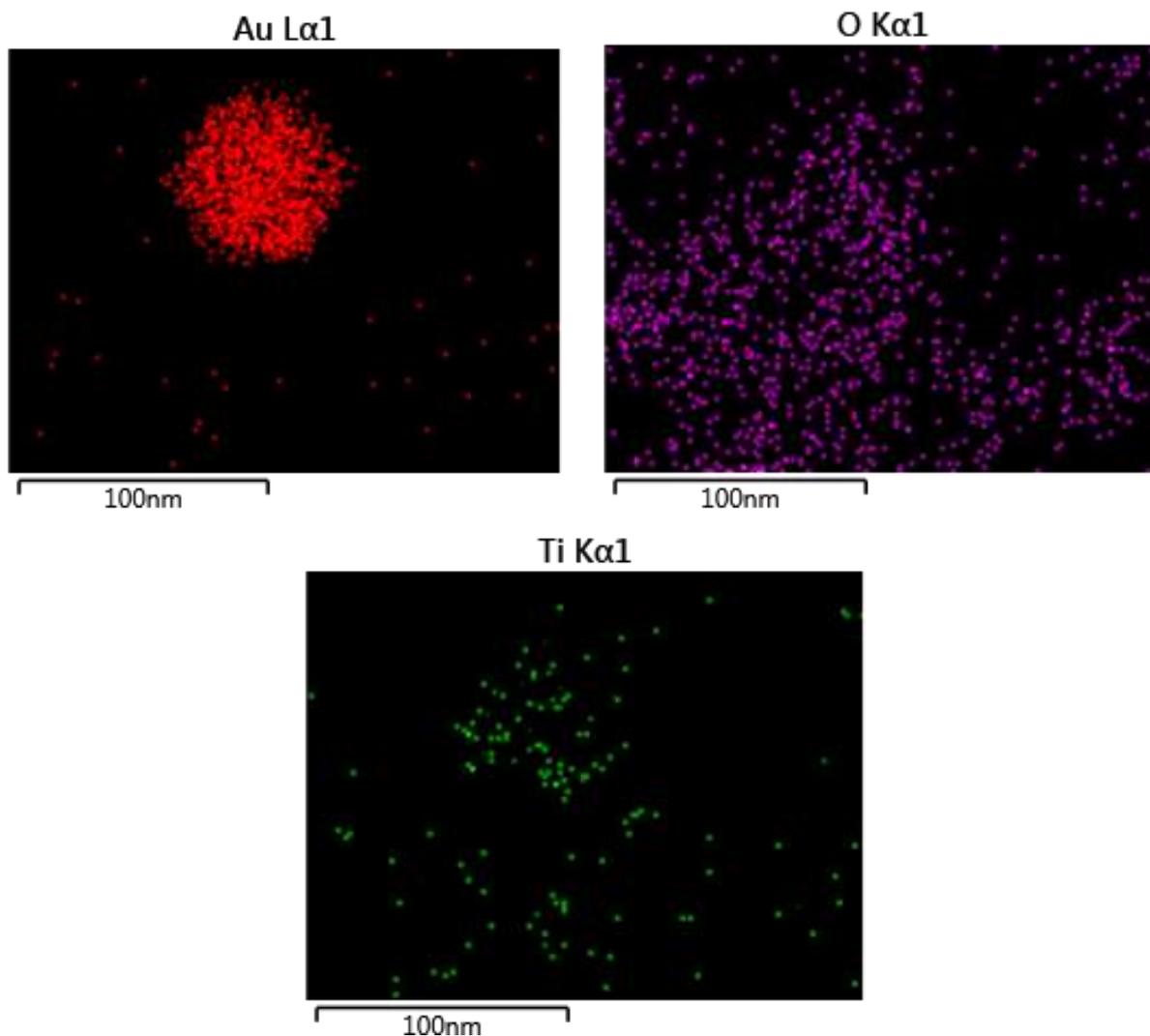


Figura 39.- Mapeo de la Figura 37 para Ti.

Tabla 18. Composición de la región analizada en el fotocatalizador TiO₂/ Au, Silica Gel 0.3%_m de Au, 550°C, 4 h. (%)

Elemento	m	Atómico
O	23.32	63.20
Si	14.80	22.79
Ti	0.90	0.82
Au	60.97	13.38
Total	100	100

Este estudio se realizó con ayuda del software ASTEC OXFORD EDS el cual permitió confirmar la presencia de Au en el fotocatalizador, así como también la presencia de Si (perteneciente al soporte) y de Ti y O con el que quedó recubierta la silica.

Se encontraron partículas dispersas de Au, con diámetro entre 5 nm y 17 nm, demostrando así que el fotocatalizador fue dopado, lo mismo se notó para las otras partículas, en la Figura 40, en éstas se puede apreciar el TiO₂ distribuido homogéneamente en el soporte y diámetros de partícula mayores.

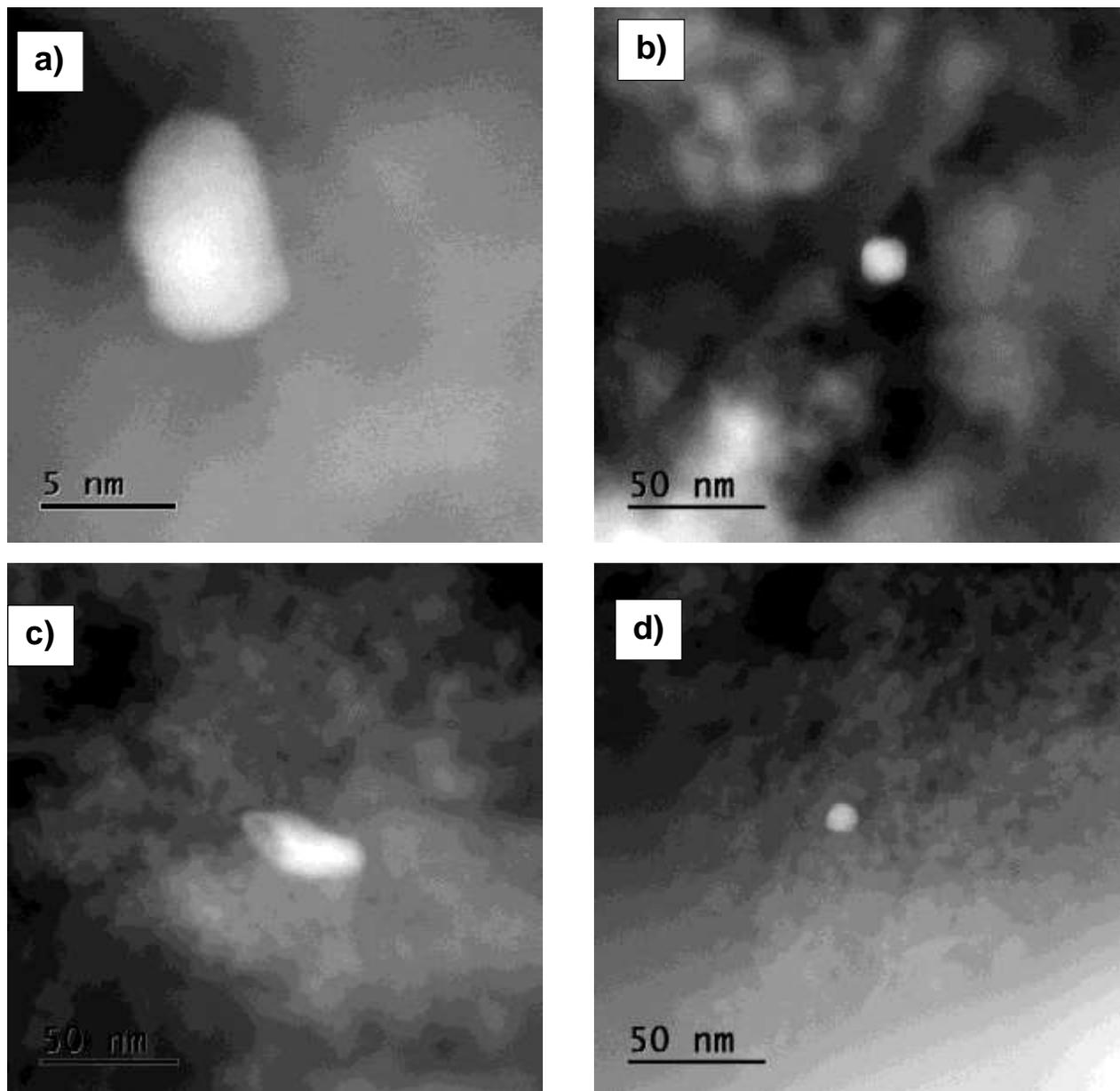


Figura 40.- a) y b) partículas de Au de Fotocatalizador TiO₂/ Au Diatomitas 0.3% Au 550°C 4 h; c) y d) partículas de Au de Fotocatalizador TiO₂/ Au Diatomitas 0.3% Au 450°C 2 h.

- Fotocatalizador TiO_2/Au Diatomitas 0.5% Au 500°C 1 h

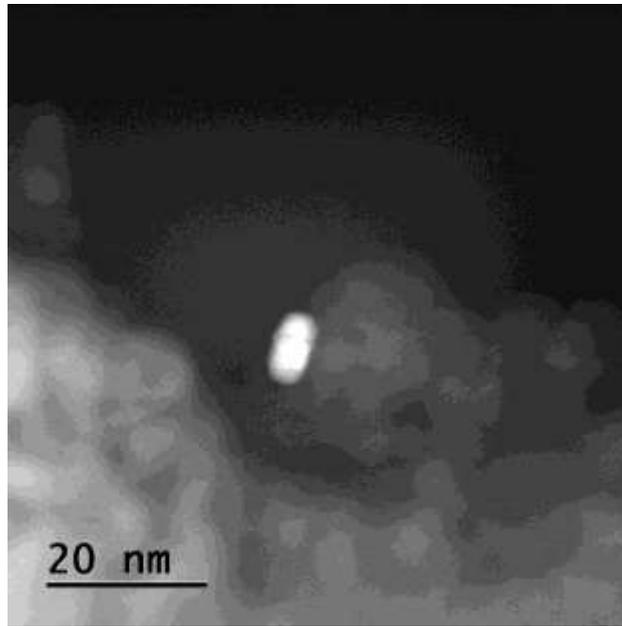


Figura 41.- Micrografías del fotocatalizador TiO_2/Au Diatomitas 0.5% Au 500°C 1 h (Partícula de Au)

Al realizar el análisis TEM solo se encontró una partícula de Au en esa área; esto puede ser debido a que esta técnica solamente toma una superficie muy pequeña de muestra y no es representativo, ya que lo encontrado aquí no necesariamente es igual en el resto del fotocatalizador.



Figura 42.- Mapeo de la Figura 41.

En la Figura 42 se detectaron tres compuestos, los cuales fueron nombrados de la siguiente manera: Spectrum 18, Spectrum 19 y Spectrum 20.

En la Tabla 19 se muestra el EDS de las zonas identificadas como Spectrums de la Figura 42; el spectrum 18 muestra una partícula de Au, ya que el Au se encuentra en un porcentaje mayor con respecto a los demás elementos. En la tabla 19 también se muestra la composición del spectrum 19 el cual corresponde al TiO₂, ya que el porcentaje de Ti y O son mayores con respecto a los demás elementos y el spectrum 20 corresponde a C este atribuido a alguna impureza contenida en el soporte.

Tabla 19. Composición de la región analizada en el fotocatalizador TiO₂/ Au Diatomitas 0.5%_m de Au, 500°C, 1 h. (%)

Spectrum 18			Spectrum 19			Spectrum 20		
Elemento	m	Atómico	Elemento	m	Atómico	Elemento	m	Atómico
O	15.68	55.55	O	40.06	65.20	C	76.55	87.23
Si	7.32	14.78	Si	9.01	8.35	O	8.94	7.65
Ti	8.39	9.93	Ti	47.93	26.05	Si	5.49	2.67
Au	68.60	19.74	Au	3.00	0.40	Ti	8.41	2.40
Total	100	100	Total	100	100	Au	0.61	0.04
						Total	100	100

- TiO₂/ Au Diatomitas 0.5%_m de Au, 550°C, 2 h

La micrografía de la Figura 43 corresponde al fotocatalizador que presentó un color morado más intenso, se puede observar que hay una mayor cantidad de partículas de Au con respecto a los fotocatalizadores mostrados anteriormente. En la misma figura se muestra que el TiO₂ está homogéneamente distribuido sobre el soporte de diatomitas y el Au se encuentra disperso sobre este; los tamaños de partícula de Au en esta muestra oscilan entre los 5 nm a 19 nm.

Los resultados de los tamaños de partícula que se muestran en la Tabla 20 fueron obtenidos con ayuda del software ImageJ. La mayoría de los fotocatalizadores analizados tienen tamaños de partícula de Au pequeños, lo que nos muestra que el tiempo, temperatura de sinterizado y los soportes utilizados son parámetros importantes que influyen en el tamaño de las partículas. El tamaño promedio de las nanopartículas depositadas es de gran importancia, ya que mientras más pequeñas son las partículas mayor resulta la actividad fotocatalítica, siendo la actividad mayor para aquellas con diámetros menores a 8nm (**Hernández, 2012**).

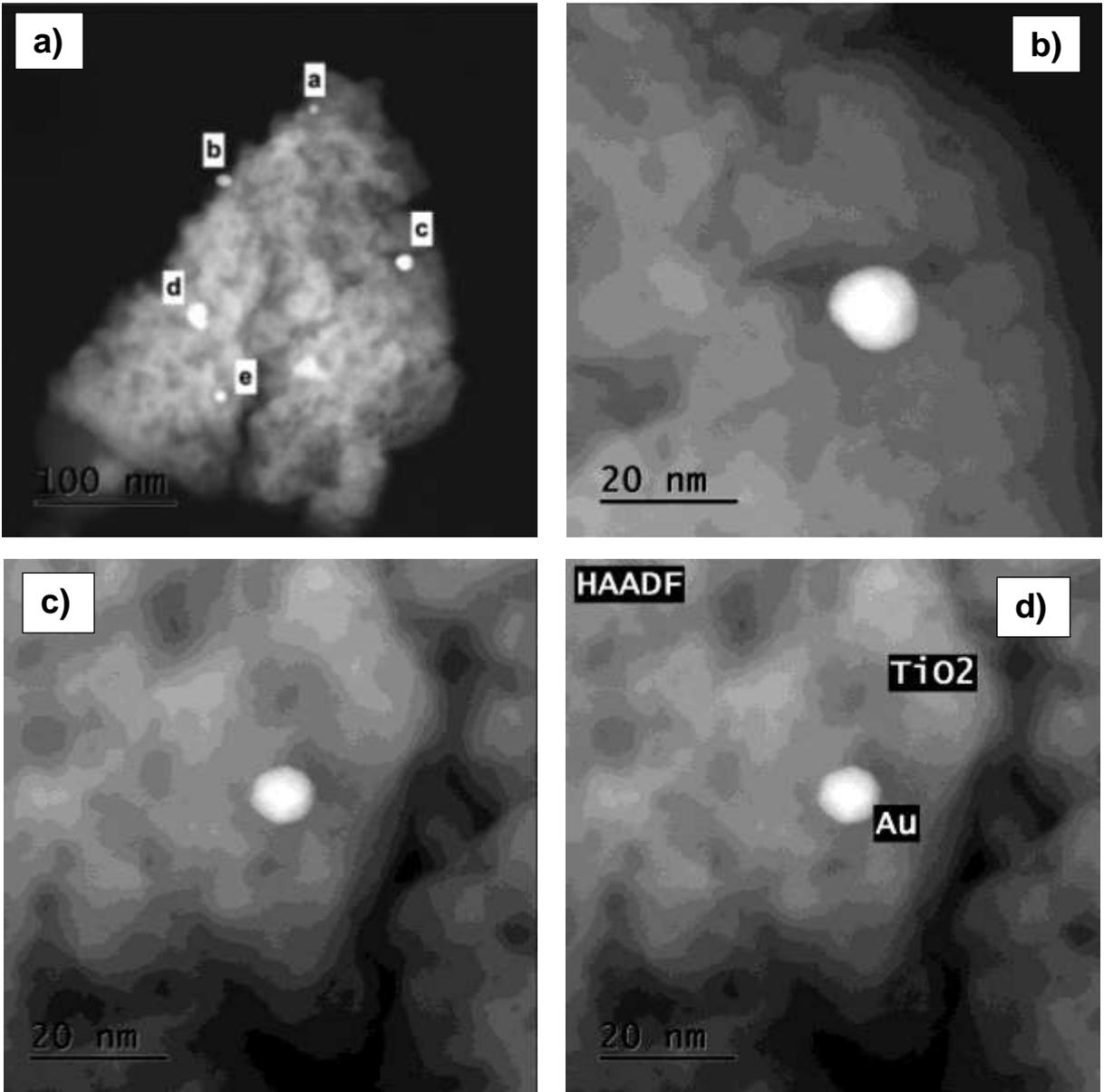


Figura 43.- Micrografías del fotocatalizador TiO_2/Au Diatomitas 0.5% Au 550°C 2 h (Partículas de Au)

De acuerdo con los datos de la Tabla 20 las partículas de Au obtenidas a 0.3% Au fueron más grandes que las obtenidas a 0.5% Au, esto debido al tiempo de sinterizado, temperatura de sinterizado y al soporte utilizado, sin embargo como era de esperarse, se visualizaron más partículas de Au en los fotocatalizadores dopados al 0.5% Au.

Por otro lado, una posible explicación que se puede dar sobre cómo se fija el Au en el TiO_2 es debido a la adsorción, pues las especies de la solución en la reacción son aniónicas y la especie adsorbente puede ser neutral ($Au(OH)_3 \cdot H_2O$), que está en equilibrio con $Au(OH)_4^-$ (Moreau *et al.*, 2006).

Tabla 20. Diámetro de las partículas de Au determinado por TEM				
Soporte	Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo de sinterizado (h)	Concentración Au (%m)	D Au (nm)
Diatomitas	550	4	0.3	a= 5.383; l= 8.571
				17.655
Diatomitas	450	2	0.3	a= 19.857; l= 46.645
				10.141
Diatomitas	500	1	0.5	a= 4.987; l= 9.431
Diatomitas	500	2	0.5	a) 5.191
				b) 10.335
				c) 11.460
				d) a= 13.198 l= 19.220
				e) 7.475
Silica Gel	550	4	0.3	10.141
				62.492

Donde:

a= ancho

l= largo

CAPÍTULO 4.- CONCLUSIONES

- Se sintetizaron exitosamente fotocatalizadores de TiO_2 que presentaron colores entre rosa (silica gel) y azul (diatomitas), el primer indicativo de que estos se encontraban dopados con Au.
- El diseño del microrreactor permitió realizar las pruebas de oxidación con pequeñas cantidades de agua.
- Las reacciones de oxidación para nuestros fotocatalizadores mostraron pseudo-órdenes 1 y 2, los valores de las constantes cinéticas para pseudo-orden 1 fueron comparadas con la constante cinética obtenida para Degusa P25 (TiO_2 comercial), estos fueron mayores, demostrando que nuestros fotocatalizadores tienen una mayor eficiencia de oxidación para Acesulfame-K comparados con el P25 (TiO_2 comercial).
- Se logró la disminución de la energía de banda prohibida del TiO_2 al dopar con Au, obteniendo valores de E_g tales que los catalizadores se activan con la luz visible (3.02 eV para nuestro fotocatalizador más eficiente).
- Se encontró una relación entre el porcentaje de Au en el fotocatalizador y la energía de banda prohibida (E_g), ya que los fotocatalizadores TiO_2/Au con concentraciones al 0.3% en Au lograron una disminución significativa de Banda Prohibida, mientras que para concentraciones del 0.5% un fotocatalizador obtuvo una E_g cercana al 3.20 eV.
- En la difracción de rayos x se encontró TiO_2 en fase anatasa en la mayoría de las muestras, ya que los valores obtenidos experimentalmente de las dimensiones a, b y c de las celdas unitarias y la posición en las líneas de difracción son cercanos o iguales a los reportados en la literatura para esta fase cristalina.
- El tamaño de cristal de TiO_2 (anatasa) fue de entre 15 y 10 nm.
- Existió una variación con respecto al porcentaje de Au y el diámetro de cristalito entre los fotocatalizadores, ya que para concentraciones de 0.5% Au el tamaño del cristalito fue menor que el de los fotocatalizadores con concentraciones del 0.3% Au.
- En la microscopía electrónica de transmisión fue posible visualizar las partículas de Au presentes en los fotocatalizadores, y determinar el diámetro de la partícula encontrando valores entre 5 y 60 nm.
- El TiO_2 se encuentra homogéneamente distribuido sobre el soporte, formando una capa.
- La composición del fotocatalizador fue Ti, Si, O y Au en todos los casos.

REFERENCIAS

- Ahumada, R. (2014). *Crecimiento y caracterización de películas de óxido de zinc por "sputtering" para su potencial aplicación en fotocatalisis*. (Master dissertation). Recuperado de: <http://eprints.uanl.mx/4125/1/1080253822.pdf>
- Albarracín, F. (2014). *Estudio de la fotorrespuesta a la luz visible de nanopartículas de oro depositadas sobre óxido de titanio*. València.
- Arbeláez P, Borrull F, Pocurull E., Marcé R.M. (2015). Determination of high-intensity sweeteners in river water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry *J. Chromatogr. A*, 1393 pp. 106-114
- Arroyave, J. A. y Garcés, L. F. (2011). Evaluación de la degradación del pesticida Mertect empleando procesos avanzados de oxidación (PAO). *P + L*. 6 (2).
- Bacsa, R.R. and Kiwi, J. (1998) Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 19-29.
- Baglione, L. (2011). "Usos de la tierra diatomea". *Tecnicaña* (27), pp. 31-33.
- Bahnemann, W., Ismail, A. (2009). Synthesis of TiO₂/Au Nanocomposites via Sol-Gel Process for Photooxidation of Methanol. *Oxid. Technol.* 12(1).
- Bahramian, B., Doulati Ardejani, F., Mirkhani, V., y Badii, K. (2008). *Diatomite-supported manganese Schiff base: An efficient catalysis for oxidation of hydrocarbons*. *Applied Catalysis A: General*, 345(1), pp. 97103.
- Basante-Romo, M., Gutierrez, O., y Camargo-Amado, R. (2016) Evaluación de la Citotoxicidad Inducida por TiO₂ modificado funcionalizado con Folato y Oro sobre Líneas Celulares de HeLa y CHO.
- Benítez, J. A. (2013). *Deshidrogenación de alcanos y cicloalcanos sobre catalizadores de platino soportado y sistemas relacionados*. (Doctoral dissertation). Recuperado de: <https://helvia.uco.es/xmlui/bitstream/handle/10396/11066/2013000000821.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Beyers, E. (2009), Combined TiO₂/SiO₂ mesoporous photocatalysts with location and phase controllable TiO₂ nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*: 88(3-4), 515-524Beyers.
- Bieber H., Gilliot P., Gallart M., Keller N., Keller V., Begin-Colin S., Pihini C., Millot N. (2007). Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders. *Catalysis Today*. 122.101-108.
- Blanco, J., Malato S., Estrada C. A., Bandala, E. R., Gelover, S. y Leal, T. (2002). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. *Applied Catalysis B: Environmental*. 37 1-15.
- Bonmatí, E. (2014). Obtención de hidrogeno a partir de agua y etanol con fotocatalizadores Au-M/TiO₂.
- Bornside D. E., Masocko C. W. and Scriven L. A. (1986). *On the Modeling of Spin Coating*. *Journal of Imaging Technology*, 13(4). 122-130.
- Bottoni M. (2006). *Tierra de diatomea y su impacto ambiental*. Artículos, Contaminación, Medio Ambiente, Sustancias específicas. Recuperado de: <https://estrucplan.com.ar/articulos/tierras-de-diatomea-y-su-impacto-ambiental/>
- Brinker C. J., Scherer G. W. (1990). *Sol-Gel Science*. Academic Press, Boston USA.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. J. Am. (1938). *Chem. Soc.*, 60, 309.

- Brus, L. (1986). Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *Journal of Physical Chemistry*: 90(12), 2555-2560.
- Cabello, S. A. (2000). *Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato*. Recuperado de: <http://www.biblioteca.uma.es/bbldoc/tesisuma/16279918.pdf>
- Calatayud, David G., Rodríguez M., Gallego B., Fernández H., D. (2012). Preparación de materiales fotocatalizadores basados en Bi₄Ti₃O₁₂ dopados con metales de transición. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.
- Candal, R. Bilmes, S. y Blesa, M. (2004). Semiconductores con actividad fotocatalítica, en *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. CIEMAT, 97-122.
- Candal, R.J, Bilmes, S. A y Blesa, M.A., (2001), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Capítulo 4 Semiconductores con actividad fotocatalítica*. Editado por Miguel A. Blesa (para CYTED. 79-101.
- Cano, L. (2018). *Síntesis y caracterización de fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y TiO₂-C para su aplicación en la oxidación de COVs*. (Doctoral Dissertation). Recuperado de: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/74470/1/tesis_laura_cano_casanova.pdf
- Carbajo, J. (2013). *Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂*. (Doctoral dissertation). Recuperado de: http://digital.csic.es/bitstream/10261/100081/1/Carbajo%20Olleros,%20J.%20Tesis_2013.pdf
- Carballo, L.M., Galindo, H. M. (2001). *Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina*. Recuperado de: [file:///C:/Users/frenc_000/Downloads/Dialnet-EstudioDeLosProcesosSolgelParaLaObtencionDeUnAglut-4902823%20\(2\).pdf](file:///C:/Users/frenc_000/Downloads/Dialnet-EstudioDeLosProcesosSolgelParaLaObtencionDeUnAglut-4902823%20(2).pdf)
- Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. (2004). *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, *Prog. Solid State Chem.* 32 33–177.
- Cellier C., Lambert S., Gaigneaux E.M., Poleunis C., Ruaux V., Eloy P., Lahousse C., Bertrand P., Pirard J.P., Grange P. (2007). *Investigation of the preparation and activity of gold catalysts in the total oxidation of n-hexane*. *Applied Catalysis B: Environmental*. 70:406-416.
- Centeno M. A., Paulis M., Montes M., Odriozola J.A. (2005). *Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/titanium oxynitride catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 177-183.
- Centro de microanálisis de materiales. (2019). *RBS. Técnicas IBA*. Recuperado de: <http://www.cmam.uam.es/es/tecnicas-iba/108-rbs>
- Choi, W., Termin, A., Hoffman, M. J. (1994). *Phys. Chem.* 84, 13669.
- Cojocarua, B., Madalina, V., Feng Linb, T., Cadiganb, C., Richardsb, R., Parvulescua, V. (2017). Enhanced photo-degradation of bisphenol pollutants ontogold-modified photocatalyst. *Catalysis Today*. 284. 153–159.
- Córdova, F. (2018). *Microscopía electrónica de barrido*. Recuperado de: <https://contexto.udlap.mx/microscopia-electronica-de-barrido/>
- Corona R. (2013). "CdS dopado con Cu por medio de la técnica Depósito por Láser Pulsado (PLD)" Recuperado de:

<https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/835/1/Rolando%20Mizquez%20Corona%20MCM.pdf>

- Costa L., Costa F. (2007). *Método de preparación de aerogeles*. Numero de patente 2283785. España.
- Cruz D. (2013) Desarrollo de Fotocatalizadores TiO₂ dopados con Tierras Raras y su Aplicación en la Oxidación de α -Metiltestosterona. Recuperado de: [file:///C:/Users/frenc_000/Downloads/Tesis%20Durvel%20De%20la%20Cruz%20Romer%20%20\(6\).pdf](file:///C:/Users/frenc_000/Downloads/Tesis%20Durvel%20De%20la%20Cruz%20Romer%20%20(6).pdf)
- Cuellar, L. I. y Funes, M. A. (2013). *Determinacion de aspartame, Acesulfame-K y sucralosa por espectrofotometria ultravioleta visible e infrarrojo en jugos dieteticos comercializados en el municipio de Soyapango*. Recuperado de: <http://ri.ues.edu.sv/3269/1/16103238.pdf>
- Cuevas, R. (2009). "Métodos de preparación de catalizadores sólidos." UNIDAD 3. Preparación de catalizadores soportados.
- D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. (1998). Science pp. 279, 548
- Debeila M.A., Coville N.J., Scurrel M.S., Hearne G.R., Witcomb M.J. (2004). *Effect of pretreatment variables on the reaction of nitric oxide (NO), ith Au-TiO₂: DRIFTS studies*. J. Phys. Chem. B 108:18254-18260.
- Denkwitz Y., Zhao Z., Hormann U., Plzak V., Behm R.J. (2007). *Stability and deactivation of unconditioned Au/TiO₂ catalysts during CO oxidation in a near-stoichiometric and O₂ rich reaction atmosphere*. Journal of Catalysis. 251:363-373.
- Departamento de Física UNAM. (s.f.). *Retrodispersion de Rutherford (RBS)*. Recuperado de: http://www.fisica.unam.mx/laboratorios/peletron/INVESTIGACION/tecnica_RBS.html
- Díaz A. (2017). Células tándem fotoelectroquímicas para la generación de hidrogeno y otros combustibles solares. Recuperado de: file:///C:/Users/frenc_000/Downloads/tesis_ana_koirna_diaz_garcia.pdf
- DoméArrocnech, X., Jardim, W. F., y Litter, M. I. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Recuperado de: <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- Dubessy J., Poty B., Ramboz C. (1989) Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. - European Journal of Mineralogy, 1, pp. 517-534.
- Edmund Optics worldwide. (2019). *Esferas de Integración de Propósito General*. Recuperado de : <https://www.edmundoptics.es/f/general-purpose-integrating-spheres/13160/>
- Educalingo. (s.f). *Significado de "kieselgur" en el diccionario de inglés*. Recuperado de: <https://educalingo.com/es/dic-en/kieselgur>
- Elkoro, A. (2013). *Optimización de la aplicación de nanopartículas fotocatalíticas en morteros*. (Master dissertation). Recuperado de: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/26094/TFM-Ander-Elkoro.pdf>
- Escobar, V. A. (2016). *Fotocatalizadores, una alternativa para degradación de contaminantes* Recuperado de: http://www.cronica.com.mx/notas/2016/988450.html?fbclid=IwAR0IUNNisUynpM3DXEuHjPFHyTld3hLwylcz0jjgstjPeEo1_ZbJTOwd-oc.
- Fechete, I., Wang, y. y Védrine, J. C. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 189, 2-27.

- Friederici, M. (2013). Nanopartículas de Au y Pd: Síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas. (Doctoral Dissertation).
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., (1999) *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications*, Editorial BKC Inc.
- [G.-W. von Rymon Lipinski, L.Y. Hanger, L. Ó'Brien Nabors, \(2001\). *Alternative Sweeteners* \(third ed.\), Marcel Dekker, New York, Basel.](#)
- Gan Z., Sun H., Wang R., Hu H., Zhang P., Ren X. (2014). Transformation of acesulfame in water under natural sunlight: joint effect of photolysis and biodegradation *Water Res.*, 64 pp. 113-122
- Garcés, L. F., y Peñuela G. A. (2004). Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. *Revista Lasallista*, 1 (1).
- García, D. (2015). *Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones*
- Gil M., Soto A., Usma J. y Gutiérrez O. (2012). *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*. Recuperado de: <http://www.scielo.org.co/pdf/pml/v7n2/v7n2a05.pdf>
- Gogoi, N., Borah, G., Gogoi, P., Ranjan, T. (2018). TiO₂ supported gold nanoparticles: An efficient photocatalyst for oxidation of alcohol to aldehyde and ketone in presence of visible light irradiation. *Chemical Physics Letters*. 692. 224–231.
- Gómez, M. (S/F), Recubrimiento de sustratos con óxidos metálicos dopados. Preparación, caracterización y aplicaciones, pp. 48-60. Recuperado de: http://dehesa.unex.es/bitstream/handle/10662/4137/TDUEX_2016_Gomez_Tamayo.pdf?sequence=1&isAllowed=y&fbclid=IwAR1TsJPA3eFwGENavfs4dtW3tSMq1hCVh_U30M8Y3-KZRcMdpsEImqk0I6k
- Gómez, N. A. (2012). *Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos*. (Doctoral dissertation). Recuperado de: <https://repositorio.uam.es/handle/10486/11204>
- Graphene square (2019). https://www.graphenesq.com/products/product_detail.asp?idx=60
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 2ed
- Grupo Haiyang Yin Hai España, S.L. (2019). Gel de Silice. Recuperado de: <https://www.geldesilice.com/es/productos/productos-de-gel-de-silicesilicagel/gel-de-silice-alumina/27/10/9>
- Gutiérrez, R. (2017). Estudio de la síntesis, estructural y química de TiO₂ dopado con nanopartículas de Au y Ti en Acero 316-L.
- Guzmán, V. G. (2014). *Recubrimientos Fotocatalíticos sobre Sustratos Poliméricos para la degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles a Baja Temperatura*. (Doctoral Dissertation). Recuperado de: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/73/1/Tesis%20Vanessa%20Guadalupe%20Guzm%C3%A1n%20Valderrain.pdf>
- Häggglund, C., Kasemo, B., Österlund, L., (2005). *In situ reactivity and FTIR study of the wet and dry photooxidation of propane on anatase TiO₂*, *J. Phys. Chem. B*. 109 10886–10895.
- Hanaor A. H., Sorrell C.C., (2011). *Review of the anatase to rutile phase transformation*, *J. Mater. Sci*. 46 855–874.
- Hench L.L., West J.K. (1990). *The sol-gel process*. *Chem. Rev.* 90:33-72.

- Hernández, D. B., Obregón, S., Vásquez, A. (2016). Acoplamiento de CdS/g-C₃N₄ en la degradación fotocatalítica de tetraciclina, *Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL*, 9(71).
- Hernández, M. S., y Prieto, G. A. (2017). El papel de la fotocatalisis en la protección ambiental y química verde. *Investigación Joven*, 4(1), 41-43.
- Herrmann, J.M. (2005). *Destrucción de contaminantes orgánicos por Fotocatalisis Heterogénea*, En: *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Solar Safe Water, 147-164.
- Hinojosa, R. (2015). *Nanocatalizadores Au/TiO₂-X (X = Ni, Fe, Cu) y su aplicación en la producción/purificación sustentable de H₂ y en la oxidación de CO a baja temperatura*. (Doctoral dissertation). Recuperado de: <https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/827/3/TDIPICYTH5N32015.pdf>
- Huerta C. (2015). Aplicación de nano materiales de TiO₂ modificado con magnetita y dopado con Au o Ag para la oxidación fotoquímica de contaminantes aromáticos. Recuperado de: <http://132.248.52.100:8080/xmlui/handle/132.248.52.100/8750>
- Hurum D.C., Agrio, A.G., Crist S.E., Gray K.A., Rajh T., Thurnauer M.C., (2006). *Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂* by EPR, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 150 155–163.
- I. C. T, S. L. Instrumentación científico técnica. (2019). *Espectrofotómetro de reflectancia "reflectascan"*. Recuperado de: <http://www.ictsl.net/productos/aparatos/0000009a990f22f30.html>
- Iijima, S., (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 354, 56-58.
- Iliev V., Tomova D., Bilyarska L., Tyuliev G. (2007). *Influence of the size gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 263:32-38.
- Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L. (2018). Promoting the oxidative removal rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on gold-doped WO₃/TiO₂/reduced graphene oxide photocatalysts under UV light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 351. 69–77
- Jasin D., Abu-Rabi A., Mentus S., Jovanovic D. (2007). *Oxygen reduction reaction on spontaneously and potentiodynamically formed Au/TiO₂ composite surfaces*. *Electrochimica Acta*. 52:4581-4588.
- Jeffrey, C. y Hurd, J. (1990). *Fundamentals of Sol-Gel DipCoating*. *Sol-Gel Science and Technology*. pp 157-171.
- Jovic, V., Wan-Ting Chen, Dongxiao, S.W., Blanckford, M.G., Hicham I., Geoffrey I. N. (2013). Waterhouse. *Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol – water mixtures*. *Journal of Catalysis*, 305, 307-317.
- Justicia, I., Ordejón, P., Canto, G., Mozos, J. (2002). *Advanced Materials*. 14(19), 1399
- Kaan, C. C., Abd, A., Ibrahim, S., Matheswaran, M., y Saravanan, P. (2012). *Studies on Water Management Issues*. Rijeka, Croacia: InTech.
- Kamat P.V. (2002). *Photophysical photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles*. *J. Phys. Chem*. 106:7729-7744.
- Kawahara T., Soejima T., Mitsui T., Kiyonaga T., Tada H., Ito S. (2005). *Photoinduced dissolution and redeposition of Au nanoparticles supported on TiO₂*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 286:816-819.

- Kellersohn T. (1998). Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH (CD-ROM).
- Kim, J. S. *et al.* (2007) "Antimicrobial effects of silver nanoparticles." *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 3.1. p.p. 95-101
- Klaine, S. J., Alvarez, J.J., Batley, G.E., Fernández, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R. (2008). Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, 1825-1851
- Kumar, N., y Kryschi, C. (2016). Improved photocatalytic activity of gold decorated differently doped TiO₂ nanoparticles: A comparative study *Chemosphere*. 144. 1655–1664
- Kumaresan, L., Palanisamy, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. (2011). The Syntheses, Characterizations, and Photocatalytic Activities of Silver, Platinum, and Gold Doped TiO₂ Nanoparticles. *Environ. Eng. Res.* 16(2): 81-90.
- Kuo C. N., Chen H. F., Lin J. N., Wan B. Z. (2007). *Nano-gold supported on TiO₂ coated glass-fiber for removing toxic CO gas from air.* *Catalysis Today*. 122:270-276.
- Lange F.T., Scheurer M., Brauch H.-J. (2012). Artificial sweeteners - a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review *Anal. Bioanal. Chem.*, 403 pp. 2503-2518.
- Ledezma S. J.J. (2007). Combustión catalítica de cloroetileno empleando zirconia dopada con lantano, manganeso y hierro. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey. México. pp. 20-22.
- Lee M.S., Hong S.S., Mohseni M. (2005). *Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-AG particles with sol-gel method using reduction agent.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 242:135-140.
- Legrini, O., Oliveros E. y Braun, a. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93 (2), 671-698.
- Leguizamón, J., Quiñones, J. C., Espinosa, H., Sarria, V. (2010). Fotosensibilización de TiO₂ con un colorante comercial para Fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua. *U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica* 13 (2). 185-190
- Li Puma, G., Zhang, Y., Gao, B., Ray, K., y Zeng, H. (2010) Self-Assembled Au/TiO₂/CNTs Ternary Nanocomposites for Photocatalytic Applications. *American Scientific*. 2. 503-5013.
- Liu, Z.; Hou, W.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. (2011). *Nano Letters*, 11, 1111-1116.
- Lobão, A.C. (2015). *Nobel metal-TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and catalytic activity.*
- López R. (2011). Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO₂ modificados con metales de transición. Recuperado de: <http://148.206.53.84/tesiunami/UAMI15304.pdf>
- Luna, M., Gaticab, J., Vidalb, H., y Mosqueraa, M. (2019). Au-TiO₂/SiO₂ photocatalysts with NO_x depolluting activity: Influence of gold particle size and loading. *Chemical Engineering Journal*. 368. 417–427
- Maira, A.J., K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue y C.K. Chan (2000). Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*: 192(1), 185–196. Maira
- Malato, R. S., Blanco G. J., Richter, I. C., Maldonado R. I. (1996). *Procesos fotoquímicos para la descontaminación de aguas: la fotocatalisis solar y su aplicación.* *Tratamiento del*

agua de lavado en envases de fitosanitarios en la provincia de Almería. IV SIAGA, Almería, España. II: 341-350.

- Maldonado, M. I., Suárez, S., Miranda, N. (s.f). “Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO_2 inmovilizado e irradiación solar”. Recuperado de: https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf?fbclid=IwAR0SgX3L5FbF0nKuY3GDyTOaFwCLXU0zl74v9gtjT7HrAy8-mBx3jD_1dhw
- Martínez, L.I. (2018). *Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO_2 para eliminar un contaminante ECP con energía solar*. 45-46.
- Martínez, X.D., (2013). *Eliminación fotocatalítica de tricloroetileno empleando como catalizador TiO_2 dopado con Cu (II)*, pp. 16-20. Recuperado de: http://eprints.uanl.mx/3564/1/1080256625.pdf?fbclid=IwAR3d_RJWR1xcRtAbSctlq75dKXBJ1rrJaNPFxpi1sYSvRXaFeNol8A2EV8U
- Marulanda J. L., Castañeda S. y Remolina A. (2013). Recubrimientos depositados por CVD-FBR para protección a alta temperatura. Recuperado de: file:///C:/Users/frenc_000/Downloads/Referencias-Formato-APA.pdf
- Medina, M. (2014). *Síntesis, Caracterización y Evaluación de Materiales Nanoestructurados con Propiedades Fotocatalíticas Base TiO_2 , Fe_2O_3 y $TiO_2-Fe_2O_3$* (Master Dissertation).
- Mirescu, A., Berndt, H., Martin, A., y Prube, U. (2007). Long-term stability of a 0.45% Au/ TiO_2 catalyst in the selective oxidation of glucose at optimized reaction conditions. *Applied Catalysis A: General*. 317. 204-209.
- Montero E. (2007). *Producción de recubrimientos vitreos por el método sol-gel*. Instituto Tecnológico de Costa Rica Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Recuperado de: https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/2652/Informe_Final.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Moreau F., Bond G. (2006). Gold on titania catalysts, influence of some physicochemical parameters on the activity and stability for the oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General*. 302: 110-117.
- Mosquera E., Rosas N., Debut A., y Guerrero, V.H. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel.
- Murcia, S. (2013). *Desarrollo de materiales basados en bismuto con alta eficiencia fotocatalítica para aplicaciones de química verde*. (Doctoral Dissertation).
- Mutuma, B.K., Shao, G.N., Kim, W.D., Kim, H.T., (2015). *Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic properties*, *J. Colloid Interface Sci.* 1–7.
- Ortega, M.Y. (2015). *Estudio de ferritas tipo $MeFe_2O_4$ (Me = Co, Ni y Cu) como fotocatalizadores para generación de H_2 a partir de la molécula del agua y luz Visible*. pp. 30-35.
- Palacio, F. (2016). *Nanomateriales*. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Cuatitlán. Departamento de Ingeniería.
- Palomar, F. (2011). *Síntesis de Nanoestructuras bidimensionales de oro y plata depositadas sobre TiO_2 por rocío pirolítico asistido por ultrasonido*. (Doctoral dissertation). Recuperado de: <http://eprints.uanl.mx/2669/1/1080224304.pdf>
- Pascual, M. G. (2013). *Síntesis y caracterización de materiales fotocatalizadores a base de $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2/TiO_2$* . (Master dissertation). Recuperado de: <https://posgrado-mcia.umich.mx/tesis/2013/2013-0884.pdf>

- Pavas, E. G., (2005). Oxidación fotocatalítica de cianuro. *UNIVERSIDAD EAFIT*.
- Pérez, J. (2007). *Producción de recubrimientos vítreos por el método sol-gel*. (Master dissertation). Recuperado de: https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/2652/Informe_Final.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Pino, L. y M.J. Mosquera (2013). Photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading, *Applied Catalysis B: Environmental*: 134– 135, 205– 221.
- Portela, R. (2008). *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*.
- Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L., Jolivet, J.P. (2001). *Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media*, *J. Mater. Chem.* 11 1116–1121
- Primo, A.; Corma, A.; Garcia, H. (2011). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 886-910.
- Quintero, A. C., Vargas, C. A., Sanabria, J. P., (2018). Evaluación de un sistema de fotocatalisis heterogénea y pasteurización para desinfección de aguas lluvias. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. 28 (1), 117-134.
- Qwertyu wiki. (2019). *Esfera de integración - Integrating sphere*. Recuperado de: https://es.qwertyu.wiki/wiki/Integrating_sphere
- Reanau J. y Faura M. (2019). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Sección de Microscopía Electrónica. Centro de Investigación. Hospital "La Fé". Recuperado de: https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011_art_5.pdf;sequence=1
- Reinosa, P. A. (2009). *Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea mediada por TiO₂ y H₂O₂*. (Master dissertation). Recuperado de: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/1790/541395R373.pdf;jsessionid=3C655E0DC2A0FAD7302203213219AB21?sequence=1>.
- Remtavares. (2011). *Tecnologías avanzadas para la eliminación de contaminantes emergentes en estaciones de depuración de aguas residuales*. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA) Universidad Rey Juan Carlos.
- Renwick A.G. (1986). The metabolism of intense sweeteners *Xenobiotica*, 16 (10–11), pp. 1057-1071
- Rodríguez, J., Canda, R. J., Solis, J. Estrada, W., Blesa, M. (2005). El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones. *Sol. Safe Water*, 9.
- Rothschild, A., Sloan, J. y Tenne, R. (2000). Growth of WS₂ Nanotubes Phases. *Journal of the American Chemical Society*. 122(21) 51-69.
- Saldaña D. (2017). *Método de deposición química de vapor* Recuperado de https://prezi.com/tz14vppjrfvl/metodo-de-deposicion-quimica-de-vapor/?fbclid=IwAR2r_se8ykJEz7V1ZUa1AFjP0PT1NTOiO6nUDN0EpgKErWRH2cdhNJZB6WE
- Sánchez, R. (2017). *Estudio de la síntesis, estructural y química de TiO₂ dopado con nanopartículas de Au y Ti en Acero 316-L*
- Scheurer M., Storck F.R., Brauch H.J., Lange F.T. (2010). Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners *Water Res.*, 44 (12) pp. 3573-3584.
- Schulmberger Oilfield Glossary (2019). <https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/a/anisotropy.aspx>

- Schumacher B., Plzak V., Cai J., Behm R.J. (2005). *Reproducibility of highly activate Au/TiO₂ catalyst preparation and conditioning*. *Catalysis Letters*. 101:215-224.
- Secretaría de Economía. SE. (2017). *Perdil del mercado de la diatomita*. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/287797/Perfil_Diatomita_2017.pdf
- Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) (2016). Universidad pública en Malaga (Uma), España. <http://www.scai.uma.es/areas/micr/tem/tem.html>
- Shen, M., Wu, Z. *Matter*. (2006). *Lett.* 60(5), 693.
- Silva, C. G.; Juarez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; Garcia, H. (2011). *Journal of the American Chemical Society*, 133, 595-602.
- Skoog, D., y West, D. (2011). *Análisis Instrumental*. Madrid : Mc Graw Hill.
- Smith, F. W. (2016). *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*
- Sohn J. y Shin D., (2008). *Appl. Catal. B*, 77, 386-394.
- Sonawane R.S., Dongare M.K. (2006). *Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 243:68–76.
- Suárez S., Coronado, J.M., Fresno, F., Hernández, M.D., Portela, R. (2013). *Immobilised photocatalysts, In: Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications, Series: Green Energy and Technology*. (Eds.)
- Sun, Q., Xu, Y.M., (2009). *Sensitization of TiO₂ with aluminum phthalocyanine: factors influencing the efficiency for chlorophenol degradation in water under visible light*. *J. Phys. Chem.* 113, 12387-12394.
- Tabata S., Nishida N., Masaki Y., Tabata K. (1995). *Stoichiometric photocatalytic decomposition of pure water in Pt/TiO₂ aqueous suspension system*. pp. 245 – 249.
- Taboada E., Angurell I., Llorca J. (2014). *Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol – water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂*. *Journal of Catalysis*, 309, 460-467.
- Teichner, S. (2008). *The origins of photocatalysis*. *Journal of Porous Materials*. 15(3). 311-314.
- Torres, L. M., Ruiz, M. A. (2011). *Estudio de las propiedades estructurales, texturales y catalíticas de TiO₂ dopado con indio y níquel*. *Ingenierías*. 14(53).
- USDA (United States Department of Agriculture): *Sugar and Sweeteners Outlook, Report SSS-M-283* (2012). Recuperado de: <http://www.ers.usda.gov/media/372138/sssm283.pdf>
- Valencia H., Calle D., Arias M. (2013). *TiO₂ assessment for supported in glass PYREX photocatalytic degradation*. *Scientia et Technica Año XVIII, Vol. 18, No. 3*. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.
- Valencia, J. P. (2013). *Síntesis y caracterización de cristales de oxiclورو de bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes*. (Master dissertation). Recuperado de: <http://www.bib.uia.mx/tesis/pdf/015743/015743.pdf>
- Valle M., Gómez J., Pérez A. (2015). *La deposición química en fase vapor ó CVD* Recuperado de: https://www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd.html?fbclid=IwAR26AwyyOleBFm24OwB40iekMIgbqv2BXRruSKQFUPew_9uy3oiwN6iBj-0
- Vásquez, G.C., (2015). *Micro-y nanoestructuras de TiO₂ dopado con elementos de interés tecnológico: síntesis, caracterización y simulación de defectos*. (Doctoral dissertation). Recuperado de: <https://eprints.ucm.es/33604/1/T36541.pdf>

- Voloshenko-Rossin A, Gasser G, Cohen K, Gun J, Cumbal-Flores L, Parra-Morales W, Sarabia F, Ojeda F, Lev O, (2015). Emerging pollutants in the Esmeraldas watershed in Ecuador: discharge and attenuation of emerging organic pollutants along the San Pedro–Guayllabamba–Esmeraldas Rivers Environ. Sci. Process. Impacts, 17 (1) pp. 41-53
- Weerachawanasak P., Praserthdam P., Arai. M. y Panpranot, J. Mol. Catal. (2008).A, 279, 133-139
- Weiher N., Bus E., Delannoy L., Louis C., Ramaker D.E., Miller J.T., Van B.J.A. (2006). *Structure and oxidation state of gold on different supports under various CO oxidation conditions*. Journal of Catalysis. 240:100-107.
- Wilke, H., Breuer, H. (1999). *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chem.* 121, 49.
- Yuranova, T., et al. (2003) "*Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver.*" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 161.1 pp.27-34.
- Zanella R., Delannoy L., Louis C. (2005). *Mechanism of deposition of gold precursor onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea*. Applied Catalysis A: General. 291:62-72.
- Zanella, R., Aguilar-Tapia, A., Delannoy, L., Louis, C., WanHan, C., y Ortalan, V. (2016). Selective hydrogenation of 1, 3-butadiene over bimetallic Au-Ni/TiO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation with urea. *Journal of Catalysis.* 344. 515-523.
- Zarazua, Y. (2018). *Encapsulamiento de fotocatalizadores sintetizados por irradiación de microondas-ultrasonido y modo combinado para la degradación de contaminantes*. (Doctoral dissertation). Recuperado de: https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/24346/17012017_tesis%20corregida%20Final_locked_fredkurata.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Zhang, H., Banfield, J.F. (2000). *Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂*, J. Phys. Chem. B. 104 3481–3487.
- Zhang, Z. y Wang, Z. (2006). "*Diatomite- Supported Pd Nanoparticles: An Efficient Catalyst for*
- Zhao, G., Stevens S.E. (1998). "*Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion.*" Biometals 11.1: 27-32.
- Zhu J., Deng Z., Chen F., Zhang J., Chen H., Anpo M., Huang J., Zhang L. (2006). Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺. Applied Catalysis B: Environmental. 62:329-335.

ANEXOS

ANEXO 1. BALANCES DE MATERIA PARA LA SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES

Tabla 21.- Balance de materia de Fotocatalizadores a 0.3%

Soporte	Peso (g)	T (°C)	t (h)	mL precursor	diferencia (g)	Soporte que quedó (g)	Peso estimado de la película (g)
Silica	0.502	450	2	0.5	0.280	0.269	0.010
Diatomitas	0.508	450	2	2.0	0.380	0.338	0.041
Silica	0.501	500	4	0.5	0.260	0.249	0.010
Diatomitas	0.504	500	4	1.5	0.370	0.338	0.031
Diatomitas	0.501	500	2	1.2	0.370	0.344	0.025
Silica	0.503	500	2	0.7	0.280	0.265	0.014
Silica	0.507	550	4	0.8	0.280	0.263	0.016
Diatomitas	0.508	550	4	1.5	0.340	0.308	0.031
Diatomitas	0.504	550	2	1.5	0.380	0.348	0.031
Silica	0.506	550	2	0.7	0.280	0.265	0.014
Diatomitas	0.503	450	4	1.2	0.350	0.324	0.025
Silica	0.507	450	4	0.8	0.270	0.253	0.016
Diatomitas	0.501	550	1	0.5	0.370	0.359	0.010
Silica	0.502	550	1	1.0	0.270	0.249	0.020
Diatomitas	0.509	500	1	1.5	0.360	0.328	0.031
Silica	0.507	500	1	1.0	0.275	0.254	0.020
Silica	0.509	450	1	0.5	0.282	0.271	0.010
Diatomitas	0.503	450	1	1.0	0.370	0.349	0.020

Tabla 22.-Balance de materia de Fotocatalizadores a 0.5%

Soporte	Peso (g)	T (°C)	t (h)	mL precursor	diferencia (g)	Soporte que quedó (g)	Peso estimado de la película (g)
Silica	0.5	450	1	1.2	0.522	0.4975	0.024
Silica	0.5	500	1	1.2	0.514	0.489	0.024
Diatomitas	0.5	450	1	1.8	0.531	0.494	0.036
Diatomitas	0.5	500	1	1.5	0.531	0.500	0.030
Silica	0.5	550	2	1.2	0.509	0.484	0.024
Diatomitas	0.5	550	2	1.7	0.492	0.457	0.034
Silica	0.5	550	1	1.2	0.497	0.472	0.024
Diatomitas	0.5	550	1	1.0	0.515	0.494	0.020
Silica	0.5	550	4	0.7	0.339	0.324	0.014
Diatomitas	0.5	550	4	1.2	0.518	0.493	0.024
Diatomitas	0.5	500	4	1.7	0.527	0.492	0.034
Silica	0.5	500	4	1.3	0.342	0.315	0.026
Silica	0.5	450	4	0.9	0.347	0.328	0.018
Diatomitas	0.5	450	4	1.9	0.526	0.487	0.038
Diatomitas	0.5	450	2	1.5	0.426	0.395	0.030
Silica	0.5	450	2	0.7	0.283	0.268	0.014
Silica	0.5	500	2	0.7	0.276	0.261	0.014
Diatomitas	0.5	500	2	2.0	0.407	0.3662	0.040

ANEXO 2. RESULTADOS DE REFLECTANCIA DIFUSA POR ESFERA DE INTEGRACIÓN. KUBELKA-MUNK

Tabla 23. Cálculos para reflectancia difusa por esfera de integración. Kubelka-munk
(Fotocatalizador TiO₂/ Au Diatomitas 0.5% Au, 2 h 550°C)

Longitud de Onda (nm)	Reflectancia difusa	Energía (eV)	Reflectancia difusa (fracción)	K	S	K/S	Función
354	26.7705	3.5028	0.2677	0.5363	0.5354	1.0016	1.8731
355	27.3989	3.4930	0.2740	0.5271	0.5480	0.9619	1.8330
356	28.0970	3.4831	0.2810	0.5170	0.5619	0.9200	1.7901
357	28.8657	3.4734	0.2887	0.5060	0.5773	0.8765	1.7448
358	29.7204	3.4637	0.2972	0.4939	0.5944	0.8309	1.6965
359	30.6287	3.4540	0.3063	0.4812	0.6126	0.7856	1.6473
360	31.5648	3.4444	0.3156	0.4683	0.6313	0.7419	1.5985
361	32.8633	3.4349	0.3286	0.4507	0.6573	0.6858	1.5348
362	33.7415	3.4254	0.3374	0.4390	0.6748	0.6506	1.4928
363	34.6717	3.4160	0.3467	0.4268	0.6934	0.6155	1.4500
364	35.7102	3.4066	0.3571	0.4133	0.7142	0.5787	1.4041
365	36.8398	3.3973	0.3684	0.3989	0.7368	0.5414	1.3562
366	37.9284	3.3880	0.3793	0.3853	0.7586	0.5079	1.3118
367	39.1145	3.3787	0.3911	0.3707	0.7823	0.4739	1.2653
368	40.2288	3.3696	0.4023	0.3573	0.8046	0.4440	1.2232
369	41.3094	3.3604	0.4131	0.3445	0.8262	0.4169	1.1837
370	42.4114	3.3514	0.4241	0.3316	0.8482	0.3910	1.1447
371	43.5158	3.3423	0.4352	0.3190	0.8703	0.3666	1.1069
372	44.7247	3.3333	0.4472	0.3055	0.8945	0.3416	1.0670
373	45.5385	3.3244	0.4554	0.2966	0.9108	0.3257	1.0405
374	46.1871	3.3155	0.4619	0.2896	0.9237	0.3135	1.0195
375	47.1261	3.3067	0.4713	0.2796	0.9425	0.2966	0.9904
376	48.1153	3.2979	0.4812	0.2692	0.9623	0.2797	0.9605
377	48.7794	3.2891	0.4878	0.2624	0.9756	0.2689	0.9405
378	49.3538	3.2804	0.4935	0.2565	0.9871	0.2599	0.9233
379	49.9414	3.2718	0.4994	0.2506	0.9988	0.2509	0.9060
380	50.5730	3.2632	0.5057	0.2443	1.0115	0.2415	0.8878
381	51.1925	3.2546	0.5119	0.2382	1.0238	0.2327	0.8702
382	51.6523	3.2461	0.5165	0.2337	1.0330	0.2263	0.8570
383	52.1204	3.2376	0.5212	0.2292	1.0424	0.2199	0.8438
384	52.6631	3.2292	0.5266	0.2241	1.0533	0.2127	0.8289
385	53.1982	3.2208	0.5320	0.2190	1.0640	0.2059	0.8143
386	53.5171	3.2124	0.5352	0.2161	1.0703	0.2019	0.8053
387	54.0299	3.2041	0.5403	0.2113	1.0806	0.1956	0.7916
388	54.3764	3.1959	0.5438	0.2082	1.0875	0.1914	0.7821

389	54.4614	3.1877	0.5446	0.2074	1.0892	0.1904	0.7790
390	54.8508	3.1795	0.5485	0.2038	1.0970	0.1858	0.7686
391	55.0116	3.1714	0.5501	0.2024	1.1002	0.1840	0.7638
392	55.4108	3.1633	0.5541	0.1988	1.1082	0.1794	0.7533
393	55.7226	3.1552	0.5572	0.1960	1.1145	0.1759	0.7450
394	55.8365	3.1472	0.5584	0.1950	1.1167	0.1747	0.7414
395	56.0680	3.1392	0.5607	0.1930	1.1214	0.1721	0.7351
396	56.0134	3.1313	0.5601	0.1935	1.1203	0.1727	0.7354
397	56.3251	3.1234	0.5633	0.1907	1.1265	0.1693	0.7272
398	56.6020	3.1156	0.5660	0.1883	1.1320	0.1664	0.7200
399	56.6342	3.1078	0.5663	0.1881	1.1327	0.1660	0.7183
400	56.5173	3.1000	0.5652	0.1891	1.1303	0.1673	0.7201
401	56.3094	3.0923	0.5631	0.1909	1.1262	0.1695	0.7240
402	56.3387	3.0846	0.5634	0.1906	1.1268	0.1692	0.7224
403	56.4322	3.0769	0.5643	0.1898	1.1286	0.1682	0.7194
404	56.5164	3.0693	0.5652	0.1891	1.1303	0.1673	0.7165
405	56.6369	3.0617	0.5664	0.1880	1.1327	0.1660	0.7129
406	56.6067	3.0542	0.5661	0.1883	1.1321	0.1663	0.7127
407	56.6997	3.0467	0.5670	0.1875	1.1340	0.1653	0.7097
408	56.7750	3.0392	0.5678	0.1868	1.1355	0.1645	0.7072
409	56.8016	3.0318	0.5680	0.1866	1.1360	0.1643	0.7057
410	56.8454	3.0244	0.5685	0.1862	1.1369	0.1638	0.7039
411	56.9197	3.0170	0.5692	0.1856	1.1384	0.1630	0.7013
412	56.9542	3.0097	0.5695	0.1853	1.1391	0.1627	0.6997

Tabla 24. Cálculos para reflectancia difusa por esfera de integración. Kubelka-munk
(Fotocatalizador TiO₂/Au Diatomitas 0.3% Au, 2 h 450°C)

Longitud de Onda (nm)	Reflectancia difusa	Energía (eV)	Reflectancia difusa (fracción)	K	S	K/S	Función
330	14.2227	3.7576	0.1422	0.7358	0.2845	2.5866	3.1176
331	14.8188	3.7462	0.1482	0.7256	0.2964	2.4482	3.0284
332	15.4152	3.7349	0.1542	0.7155	0.3083	2.3206	2.9440
333	15.8455	3.7237	0.1585	0.7082	0.3169	2.2347	2.8847
334	16.1281	3.7126	0.1613	0.7034	0.3226	2.1808	2.8454
335	16.6343	3.7015	0.1663	0.6950	0.3327	2.0890	2.7807
336	17.2447	3.6905	0.1724	0.6848	0.3449	1.9857	2.7070
337	17.8287	3.6795	0.1783	0.6752	0.3566	1.8936	2.6396
338	18.2180	3.6686	0.1822	0.6688	0.3644	1.8356	2.5950
339	18.7766	3.6578	0.1878	0.6597	0.3755	1.7568	2.5349
340	19.2980	3.6471	0.1930	0.6513	0.3860	1.6874	2.4808
341	19.8629	3.6364	0.1986	0.6422	0.3973	1.6166	2.4245
342	20.5266	3.6257	0.2053	0.6316	0.4105	1.5385	2.3618
343	21.0736	3.6152	0.2107	0.6229	0.4215	1.4780	2.3115
344	21.8078	3.6047	0.2181	0.6114	0.4362	1.4018	2.2479
345	22.4930	3.5942	0.2249	0.6007	0.4499	1.3354	2.1908
346	23.0777	3.5838	0.2308	0.5917	0.4616	1.2820	2.1435
347	23.8145	3.5735	0.2381	0.5804	0.4763	1.2186	2.0868
348	24.6972	3.5632	0.2470	0.5671	0.4939	1.1480	2.0225
349	25.3425	3.5530	0.2534	0.5574	0.5069	1.0997	1.9767
350	26.1607	3.5429	0.2616	0.5452	0.5232	1.0421	1.9214
351	27.0438	3.5328	0.2704	0.5323	0.5409	0.9841	1.8645
352	27.9416	3.5227	0.2794	0.5192	0.5588	0.9292	1.8092
353	28.9300	3.5127	0.2893	0.5051	0.5786	0.8730	1.7511
354	29.8261	3.5028	0.2983	0.4924	0.5965	0.8255	1.7005
355	30.6825	3.4930	0.3068	0.4805	0.6136	0.7830	1.6538
356	31.6889	3.4831	0.3169	0.4666	0.6338	0.7363	1.6014
357	32.7180	3.4734	0.3272	0.4527	0.6544	0.6918	1.5501
358	33.8419	3.4637	0.3384	0.4377	0.6768	0.6467	1.4966
359	35.0502	3.4540	0.3505	0.4218	0.7010	0.6018	1.4417
360	36.2347	3.4444	0.3623	0.4066	0.7247	0.5611	1.3902
361	37.8098	3.4349	0.3781	0.3868	0.7562	0.5115	1.3254
362	38.8901	3.4254	0.3889	0.3734	0.7778	0.4801	1.2824
363	40.0704	3.4160	0.4007	0.3592	0.8014	0.4482	1.2373
364	41.2530	3.4066	0.4125	0.3451	0.8251	0.4183	1.1937
365	42.3928	3.3973	0.4239	0.3319	0.8479	0.3914	1.1531
366	43.6677	3.3880	0.4367	0.3173	0.8734	0.3633	1.1095
367	44.7389	3.3787	0.4474	0.3054	0.8948	0.3413	1.0738

368	46.0362	3.3696	0.4604	0.2912	0.9207	0.3163	1.0323
369	47.4276	3.3604	0.4743	0.2764	0.9486	0.2914	0.9895
370	48.7141	3.3514	0.4871	0.2630	0.9743	0.2700	0.9512
371	49.7711	3.3423	0.4977	0.2523	0.9954	0.2535	0.9204
372	51.0020	3.3333	0.5100	0.2401	1.0200	0.2354	0.8857
373	52.0123	3.3244	0.5201	0.2303	1.0402	0.2214	0.8579
374	52.8829	3.3155	0.5288	0.2220	1.0577	0.2099	0.8342
375	53.8431	3.3067	0.5384	0.2130	1.0769	0.1978	0.8088
376	54.7776	3.2979	0.5478	0.2045	1.0956	0.1867	0.7846
377	55.4499	3.2891	0.5545	0.1985	1.1090	0.1790	0.7672
378	56.1656	3.2804	0.5617	0.1921	1.1233	0.1711	0.7491
379	56.9720	3.2718	0.5697	0.1851	1.1394	0.1625	0.7291
380	57.7413	3.2632	0.5774	0.1786	1.1548	0.1546	0.7104
381	58.2823	3.2546	0.5828	0.1740	1.1656	0.1493	0.6971
382	58.8884	3.2461	0.5889	0.1690	1.1778	0.1435	0.6825
383	59.5197	3.2376	0.5952	0.1639	1.1904	0.1377	0.6676
384	60.1571	3.2292	0.6016	0.1587	1.2031	0.1319	0.6527
385	60.8148	3.2208	0.6081	0.1535	1.2163	0.1262	0.6377
386	61.4030	3.2124	0.6140	0.1490	1.2281	0.1213	0.6243
387	61.8865	3.2041	0.6189	0.1453	1.2377	0.1174	0.6132
388	62.2072	3.1959	0.6221	0.1428	1.2441	0.1148	0.6057
389	62.4370	3.1877	0.6244	0.1411	1.2487	0.1130	0.6002
390	62.9100	3.1795	0.6291	0.1376	1.2582	0.1093	0.5896
391	63.1936	3.1714	0.6319	0.1355	1.2639	0.1072	0.5830
392	63.6064	3.1633	0.6361	0.1324	1.2721	0.1041	0.5739
393	63.8559	3.1552	0.6386	0.1306	1.2771	0.1023	0.5681
394	63.9324	3.1472	0.6393	0.1301	1.2786	0.1017	0.5659
395	64.3477	3.1392	0.6435	0.1271	1.2870	0.0988	0.5568
396	64.5922	3.1313	0.6459	0.1254	1.2918	0.0970	0.5513
397	64.9385	3.1234	0.6494	0.1229	1.2988	0.0947	0.5437
398	65.1425	3.1156	0.6514	0.1215	1.3028	0.0933	0.5390
399	65.2005	3.1078	0.6520	0.1211	1.3040	0.0929	0.5372
400	65.4530	3.1000	0.6545	0.1193	1.3091	0.0912	0.5316
401	65.4896	3.0923	0.6549	0.1191	1.3098	0.0909	0.5303
402	65.6143	3.0846	0.6561	0.1182	1.3123	0.0901	0.5272
403	65.7412	3.0769	0.6574	0.1174	1.3148	0.0893	0.5241
404	65.8426	3.0693	0.6584	0.1167	1.3169	0.0886	0.5215
405	65.9614	3.0617	0.6596	0.1159	1.3192	0.0878	0.5186
406	65.9985	3.0542	0.6600	0.1156	1.3200	0.0876	0.5172
407	66.1039	3.0467	0.6610	0.1149	1.3221	0.0869	0.5146
408	66.2005	3.0392	0.6620	0.1142	1.3240	0.0863	0.5121
409	66.2679	3.0318	0.6627	0.1138	1.3254	0.0859	0.5102

Tabla 25. Cálculos para reflectancia difusa por esfera de integración. Kubelka-munk (Fotocatalizador TiO₂/Au Silica-Gel 0.3% Au, 4 h 550°C)

Longitud de Onda (nm)	Reflectancia difusa	Energía (eV)	Reflectancia difusa (fracción)	K	S	K/S	Función
340	25.2505	3.6471	0.2525	0.5587	0.5050	1.1064	2.0088
341	25.7506	3.6364	0.2575	0.5513	0.5150	1.0705	1.9730
342	26.5526	3.6257	0.2655	0.5395	0.5311	1.0158	1.9191
343	27.0502	3.6152	0.2705	0.5322	0.5410	0.9837	1.8858
344	27.6483	3.6047	0.2765	0.5235	0.5530	0.9467	1.8473
345	28.2113	3.5942	0.2821	0.5154	0.5642	0.9134	1.8119
346	28.7186	3.5838	0.2872	0.5081	0.5744	0.8846	1.7805
347	29.3443	3.5735	0.2934	0.4992	0.5869	0.8506	1.7435
348	30.0172	3.5632	0.3002	0.4898	0.6003	0.8158	1.7050
349	30.6940	3.5530	0.3069	0.4803	0.6139	0.7825	1.6674
350	31.5749	3.5429	0.3157	0.4682	0.6315	0.7414	1.6207
351	32.3596	3.5328	0.3236	0.4575	0.6472	0.7069	1.5803
352	33.0764	3.5227	0.3308	0.4479	0.6615	0.6770	1.5443
353	33.9845	3.5127	0.3398	0.4358	0.6797	0.6412	1.5008
354	34.5614	3.5028	0.3456	0.4282	0.6912	0.6195	1.4731
355	35.3958	3.4930	0.3540	0.4174	0.7079	0.5896	1.4350
356	36.2815	3.4831	0.3628	0.4060	0.7256	0.5595	1.3960
357	37.2899	3.4734	0.3729	0.3933	0.7458	0.5273	1.3533
358	38.3117	3.4637	0.3831	0.3805	0.7662	0.4966	1.3116
359	39.2514	3.4540	0.3925	0.3690	0.7850	0.4701	1.2743
360	40.2053	3.4444	0.4021	0.3575	0.8041	0.4446	1.2376
361	41.6990	3.4349	0.4170	0.3399	0.8340	0.4076	1.1832
362	42.8069	3.4254	0.4281	0.3271	0.8561	0.3821	1.1440
363	43.9199	3.4160	0.4392	0.3145	0.8784	0.3580	1.1059
364	44.8789	3.4066	0.4488	0.3038	0.8976	0.3385	1.0738
365	45.7129	3.3973	0.4571	0.2947	0.9143	0.3223	1.0465
366	47.0055	3.3880	0.4701	0.2808	0.9401	0.2987	1.0060
367	48.1518	3.3787	0.4815	0.2688	0.9630	0.2791	0.9712
368	49.2411	3.3696	0.4924	0.2576	0.9848	0.2616	0.9389
369	50.3483	3.3604	0.5035	0.2465	1.0070	0.2448	0.9070
370	51.5427	3.3514	0.5154	0.2348	1.0309	0.2278	0.8737
371	52.8858	3.3423	0.5289	0.2220	1.0577	0.2099	0.8375
372	53.9448	3.3333	0.5394	0.2121	1.0789	0.1966	0.8095
373	54.8446	3.3244	0.5484	0.2039	1.0969	0.1859	0.7861
374	55.7332	3.3155	0.5573	0.1960	1.1147	0.1758	0.7635
375	56.7621	3.3067	0.5676	0.1870	1.1352	0.1647	0.7379
376	57.7451	3.2979	0.5775	0.1785	1.1549	0.1546	0.7140
377	58.3486	3.2891	0.5835	0.1735	1.1670	0.1487	0.6993

378	59.1293	3.2804	0.5913	0.1670	1.1826	0.1413	0.6807
379	60.1148	3.2718	0.6011	0.1591	1.2023	0.1323	0.6580
380	60.9616	3.2632	0.6096	0.1524	1.2192	0.1250	0.6387
381	61.6598	3.2546	0.6166	0.1470	1.2332	0.1192	0.6229
382	62.3013	3.2461	0.6230	0.1421	1.2460	0.1141	0.6085
383	63.0095	3.2376	0.6301	0.1368	1.2602	0.1086	0.5929
384	63.7354	3.2292	0.6374	0.1315	1.2747	0.1032	0.5772
385	64.1355	3.2208	0.6414	0.1286	1.2827	0.1003	0.5683
386	64.7646	3.2124	0.6476	0.1242	1.2953	0.0958	0.5549
387	65.2607	3.2041	0.6526	0.1207	1.3052	0.0925	0.5443
388	65.6858	3.1959	0.6569	0.1177	1.3137	0.0896	0.5352
389	66.1048	3.1877	0.6610	0.1149	1.3221	0.0869	0.5263
390	66.5134	3.1795	0.6651	0.1121	1.3303	0.0843	0.5177
391	66.9356	3.1714	0.6694	0.1093	1.3387	0.0817	0.5089
392	67.3170	3.1633	0.6732	0.1068	1.3463	0.0793	0.5010
393	67.5446	3.1552	0.6754	0.1053	1.3509	0.0780	0.4960
394	67.7155	3.1472	0.6772	0.1042	1.3543	0.0770	0.4921
395	68.2783	3.1392	0.6828	0.1006	1.3656	0.0737	0.4810
396	68.3732	3.1313	0.6837	0.1000	1.3675	0.0731	0.4786
397	68.5650	3.1234	0.6857	0.0988	1.3713	0.0721	0.4744
398	68.7635	3.1156	0.6876	0.0976	1.3753	0.0709	0.4702
399	68.8903	3.1078	0.6889	0.0968	1.3778	0.0702	0.4672
400	68.9155	3.1000	0.6892	0.0966	1.3783	0.0701	0.4662
401	69.2979	3.0923	0.6930	0.0943	1.3860	0.0680	0.4586
402	69.5406	3.0846	0.6954	0.0928	1.3908	0.0667	0.4536
403	69.6962	3.0769	0.6970	0.0918	1.3939	0.0659	0.4502
404	69.8167	3.0693	0.6982	0.0911	1.3963	0.0652	0.4475
405	69.9412	3.0617	0.6994	0.0904	1.3988	0.0646	0.4447
406	70.0241	3.0542	0.7002	0.0899	1.4005	0.0642	0.4427
407	70.1468	3.0467	0.7015	0.0891	1.4029	0.0635	0.4399
408	70.2812	3.0392	0.7028	0.0883	1.4056	0.0628	0.4370
409	70.3890	3.0318	0.7039	0.0877	1.4078	0.0623	0.4345
410	70.4273	3.0244	0.7043	0.0875	1.4085	0.0621	0.4333

Tabla 26. Cálculos para reflectancia difusa por esfera de integración. Kubelka-munk
(Fotocatalizador TiO₂/Au Diatomitas 0.3% Au, 4 h 550°C)

Longitud de Onda (nm)	Reflectancia difusa	Energía (eV)	Reflectancia difusa (fracción)	K	S	K/S	Función
330	14.6592	3.7576	0.1466	0.7283	0.2932	2.4841	3.0552
331	15.0801	3.7462	0.1508	0.7211	0.3016	2.3910	2.9929
332	15.5440	3.7349	0.1554	0.7133	0.3109	2.2944	2.9274
333	15.9624	3.7237	0.1596	0.7062	0.3192	2.2122	2.8701
334	16.2459	3.7126	0.1625	0.7015	0.3249	2.1589	2.8311
335	16.5882	3.7015	0.1659	0.6958	0.3318	2.0971	2.7861
336	17.1263	3.6905	0.1713	0.6868	0.3425	2.0051	2.7203
337	17.7368	3.6795	0.1774	0.6767	0.3547	1.9077	2.6494
338	18.2167	3.6686	0.1822	0.6689	0.3643	1.8358	2.5952
339	18.5603	3.6578	0.1856	0.6632	0.3712	1.7867	2.5565
340	18.9209	3.6471	0.1892	0.6574	0.3784	1.7372	2.5171
341	19.3669	3.6364	0.1937	0.6502	0.3873	1.6786	2.4706
342	19.9337	3.6257	0.1993	0.6411	0.3987	1.6080	2.4146
343	20.3614	3.6152	0.2036	0.6342	0.4072	1.5574	2.3728
344	20.8870	3.6047	0.2089	0.6259	0.4177	1.4983	2.3239
345	21.4368	3.5942	0.2144	0.6172	0.4287	1.4396	2.2747
346	21.9873	3.5838	0.2199	0.6086	0.4397	1.3840	2.2271
347	22.5829	3.5735	0.2258	0.5993	0.4517	1.3270	2.1776
348	23.2941	3.5632	0.2329	0.5884	0.4659	1.2629	2.1213
349	23.9209	3.5530	0.2392	0.5788	0.4784	1.2098	2.0733
350	24.6411	3.5429	0.2464	0.5679	0.4928	1.1523	2.0205
351	25.2868	3.5328	0.2529	0.5582	0.5057	1.1037	1.9747
352	25.9704	3.5227	0.2597	0.5480	0.5194	1.0551	1.9279
353	26.9246	3.5127	0.2692	0.5340	0.5385	0.9917	1.8664
354	27.5500	3.5028	0.2755	0.5249	0.5510	0.9526	1.8267
355	28.4771	3.4930	0.2848	0.5116	0.5695	0.8982	1.7712
356	29.2744	3.4831	0.2927	0.5002	0.5855	0.8543	1.7251
357	30.1909	3.4734	0.3019	0.4873	0.6038	0.8071	1.6743
358	31.1974	3.4637	0.3120	0.4734	0.6239	0.7587	1.6211
359	32.2359	3.4540	0.3224	0.4592	0.6447	0.7122	1.5685
360	33.3434	3.4444	0.3334	0.4443	0.6669	0.6663	1.5149
361	34.5022	3.4349	0.3450	0.4290	0.6900	0.6217	1.4613
362	35.6943	3.4254	0.3569	0.4135	0.7139	0.5793	1.4086
363	36.7084	3.4160	0.3671	0.4006	0.7342	0.5456	1.3652
364	37.7381	3.4066	0.3774	0.3877	0.7548	0.5136	1.3228
365	38.8828	3.3973	0.3888	0.3735	0.7777	0.4803	1.2774
366	39.9839	3.3880	0.3998	0.3602	0.7997	0.4504	1.2353
367	41.0328	3.3787	0.4103	0.3477	0.8207	0.4237	1.1965

368	42.2078	3.3696	0.4221	0.3340	0.8442	0.3957	1.1546
369	43.4096	3.3604	0.4341	0.3202	0.8682	0.3689	1.1134
370	44.5136	3.3514	0.4451	0.3079	0.8903	0.3458	1.0766
371	45.4703	3.3423	0.4547	0.2973	0.9094	0.3270	1.0454
372	46.4073	3.3333	0.4641	0.2872	0.9281	0.3095	1.0156
373	47.3687	3.3244	0.4737	0.2770	0.9474	0.2924	0.9859
374	48.3096	3.3155	0.4831	0.2672	0.9662	0.2765	0.9575
375	49.1689	3.3067	0.4917	0.2584	0.9834	0.2627	0.9321
376	50.1415	3.2979	0.5014	0.2486	1.0028	0.2479	0.9042
377	50.7343	3.2891	0.5073	0.2427	1.0147	0.2392	0.8870
378	51.3404	3.2804	0.5134	0.2368	1.0268	0.2306	0.8697
379	52.0294	3.2718	0.5203	0.2301	1.0406	0.2211	0.8506
380	52.6553	3.2632	0.5266	0.2242	1.0531	0.2128	0.8334
381	53.3484	3.2546	0.5335	0.2176	1.0670	0.2040	0.8148
382	53.8881	3.2461	0.5389	0.2126	1.0778	0.1973	0.8003
383	54.4752	3.2376	0.5448	0.2073	1.0895	0.1902	0.7848
384	55.0978	3.2292	0.5510	0.2016	1.1020	0.1830	0.7687
385	55.3900	3.2208	0.5539	0.1990	1.1078	0.1796	0.7606
386	55.9717	3.2124	0.5597	0.1938	1.1194	0.1732	0.7458
387	56.5799	3.2041	0.5658	0.1885	1.1316	0.1666	0.7306
388	56.9626	3.1959	0.5696	0.1852	1.1393	0.1626	0.7208
389	57.0962	3.1877	0.5710	0.1841	1.1419	0.1612	0.7168
390	57.4114	3.1795	0.5741	0.1814	1.1482	0.1580	0.7087
391	57.8524	3.1714	0.5785	0.1776	1.1570	0.1535	0.6978
392	58.1712	3.1633	0.5817	0.1750	1.1634	0.1504	0.6897
393	58.4573	3.1552	0.5846	0.1726	1.1691	0.1476	0.6825
394	58.7531	3.1472	0.5875	0.1701	1.1751	0.1448	0.6750
395	58.9885	3.1392	0.5899	0.1682	1.1798	0.1426	0.6690
396	59.0078	3.1313	0.5901	0.1680	1.1802	0.1424	0.6677
397	59.1731	3.1234	0.5917	0.1667	1.1835	0.1408	0.6633
398	59.4401	3.1156	0.5944	0.1645	1.1888	0.1384	0.6566
399	59.6954	3.1078	0.5970	0.1624	1.1939	0.1361	0.6503
400	59.7556	3.1000	0.5976	0.1620	1.1951	0.1355	0.6482
401	60.0485	3.0923	0.6005	0.1596	1.2010	0.1329	0.6411
402	60.2087	3.0846	0.6021	0.1583	1.2042	0.1315	0.6369
403	60.3348	3.0769	0.6033	0.1573	1.2067	0.1304	0.6334
404	60.4745	3.0693	0.6047	0.1562	1.2095	0.1292	0.6296
405	60.6106	3.0617	0.6061	0.1552	1.2122	0.1280	0.6260
406	60.6826	3.0542	0.6068	0.1546	1.2137	0.1274	0.6237
407	60.7514	3.0467	0.6075	0.1540	1.2150	0.1268	0.6215
408	60.8436	3.0392	0.6084	0.1533	1.2169	0.1260	0.6188

Tabla 27. Cálculos para reflectancia difusa por esfera de integración. Kubelka-munk (Fotocatalizador TiO₂/Au Diatomitas 0.5% Au, 2 h 500°C)

Longitud de Onda (nm)	Reflectancia difusa	Energía (eV)	Reflectancia difusa (fracción)	K	S	K/S	Función
330	22.9447	3.7576	0.2294	0.5938	0.4589	1.2939	2.2050
331	23.6631	3.7462	0.2366	0.5827	0.4733	1.2313	2.1477
332	24.3762	3.7349	0.2438	0.5719	0.4875	1.1731	2.0932
333	24.9576	3.7237	0.2496	0.5631	0.4992	1.1282	2.0496
334	25.5917	3.7126	0.2559	0.5537	0.5118	1.0817	2.0040
335	26.1821	3.7015	0.2618	0.5449	0.5236	1.0406	1.9626
336	26.8590	3.6905	0.2686	0.5350	0.5372	0.9959	1.9171
337	27.5790	3.6795	0.2758	0.5245	0.5516	0.9509	1.8705
338	28.2576	3.6686	0.2826	0.5147	0.5652	0.9107	1.8279
339	28.9943	3.6578	0.2899	0.5042	0.5799	0.8694	1.7833
340	29.6132	3.6471	0.2961	0.4954	0.5923	0.8365	1.7466
341	30.3163	3.6364	0.3032	0.4856	0.6063	0.8009	1.7065
342	31.2472	3.6257	0.3125	0.4727	0.6249	0.7564	1.6560
343	31.9943	3.6152	0.3199	0.4625	0.6399	0.7228	1.6164
344	32.6355	3.6047	0.3264	0.4538	0.6527	0.6953	1.5831
345	33.2954	3.5942	0.3330	0.4450	0.6659	0.6682	1.5497
346	34.0750	3.5838	0.3407	0.4346	0.6815	0.6377	1.5118
347	35.0802	3.5735	0.3508	0.4215	0.7016	0.6007	1.4651
348	36.1207	3.5632	0.3612	0.4081	0.7224	0.5649	1.4187
349	36.9921	3.5530	0.3699	0.3970	0.7398	0.5366	1.3808
350	37.9029	3.5429	0.3790	0.3856	0.7581	0.5087	1.3424
351	38.8437	3.5328	0.3884	0.3740	0.7769	0.4814	1.3041
352	39.8687	3.5227	0.3987	0.3616	0.7974	0.4535	1.2639
353	41.0373	3.5127	0.4104	0.3477	0.8207	0.4236	1.2198
354	42.0194	3.5028	0.4202	0.3362	0.8404	0.4000	1.1837
355	43.1955	3.4930	0.4320	0.3227	0.8639	0.3735	1.1422
356	44.3540	3.4831	0.4435	0.3096	0.8871	0.3491	1.1027
357	45.5450	3.4734	0.4554	0.2965	0.9109	0.3255	1.0634
358	46.8383	3.4637	0.4684	0.2826	0.9368	0.3017	1.0222
359	48.1903	3.4540	0.4819	0.2684	0.9638	0.2785	0.9808
360	49.5533	3.4444	0.4955	0.2545	0.9911	0.2568	0.9405
361	51.5972	3.4349	0.5160	0.2343	1.0319	0.2270	0.8831
362	53.0138	3.4254	0.5301	0.2208	1.0603	0.2082	0.8445
363	54.4250	3.4160	0.5443	0.2077	1.0885	0.1908	0.8074
364	55.7305	3.4066	0.5573	0.1960	1.1146	0.1758	0.7739
365	56.9359	3.3973	0.5694	0.1855	1.1387	0.1629	0.7438
366	58.4174	3.3880	0.5842	0.1729	1.1683	0.1480	0.7081

367	59.9030	3.3787	0.5990	0.1608	1.1981	0.1342	0.6734
368	61.6806	3.3696	0.6168	0.1468	1.2336	0.1190	0.6333
369	63.3023	3.3604	0.6330	0.1347	1.2660	0.1064	0.5979
370	64.4039	3.3514	0.6440	0.1267	1.2881	0.0984	0.5742
371	65.6422	3.3423	0.6564	0.1180	1.3128	0.0899	0.5482
372	66.9245	3.3333	0.6692	0.1094	1.3385	0.0817	0.5220
373	68.0240	3.3244	0.6802	0.1022	1.3605	0.0752	0.4998
374	69.1352	3.3155	0.6914	0.0953	1.3827	0.0689	0.4779
375	70.5337	3.3067	0.7053	0.0868	1.4107	0.0615	0.4511
376	71.3334	3.2979	0.7133	0.0822	1.4267	0.0576	0.4358
377	71.8663	3.2891	0.7187	0.0792	1.4373	0.0551	0.4256
378	72.7672	3.2804	0.7277	0.0742	1.4553	0.0510	0.4089
379	73.9191	3.2718	0.7392	0.0680	1.4784	0.0460	0.3880
380	74.6497	3.2632	0.7465	0.0643	1.4930	0.0430	0.3748
381	75.4539	3.2546	0.7545	0.0603	1.5091	0.0399	0.3605
382	76.1195	3.2461	0.7612	0.0570	1.5224	0.0375	0.3487
383	76.8652	3.2376	0.7687	0.0535	1.5373	0.0348	0.3357
384	77.6168	3.2292	0.7762	0.0501	1.5523	0.0323	0.3228
385	77.7991	3.2208	0.7780	0.0493	1.5560	0.0317	0.3194
386	78.6270	3.2124	0.7863	0.0457	1.5725	0.0290	0.3055
387	79.2566	3.2041	0.7926	0.0430	1.5851	0.0271	0.2949
388	79.7705	3.1959	0.7977	0.0409	1.5954	0.0257	0.2863
389	80.2660	3.1877	0.8027	0.0389	1.6053	0.0243	0.2781
390	80.7116	3.1795	0.8071	0.0372	1.6142	0.0230	0.2707
391	80.9087	3.1714	0.8091	0.0364	1.6182	0.0225	0.2673
392	81.5097	3.1633	0.8151	0.0342	1.6302	0.0210	0.2576
393	81.9793	3.1552	0.8198	0.0325	1.6396	0.0198	0.2500
394	82.1787	3.1472	0.8218	0.0318	1.6436	0.0193	0.2466
395	82.7321	3.1392	0.8273	0.0298	1.6546	0.0180	0.2378
396	82.8890	3.1313	0.8289	0.0293	1.6578	0.0177	0.2352
397	83.0961	3.1234	0.8310	0.0286	1.6619	0.0172	0.2317
398	83.4386	3.1156	0.8344	0.0274	1.6688	0.0164	0.2263
399	83.8538	3.1078	0.8385	0.0261	1.6771	0.0155	0.2198
400	84.1025	3.1000	0.8410	0.0253	1.6820	0.0150	0.2158
401	82.0757	3.0923	0.8208	0.0321	1.6415	0.0196	0.2460
402	81.6287	3.0846	0.8163	0.0338	1.6326	0.0207	0.2525
403	81.7745	3.0769	0.8177	0.0332	1.6355	0.0203	0.2500
404	81.9398	3.0693	0.8194	0.0326	1.6388	0.0199	0.2472
405	82.1055	3.0617	0.8211	0.0320	1.6421	0.0195	0.2443
406	82.2234	3.0542	0.8222	0.0316	1.6445	0.0192	0.2423
407	82.3050	3.0467	0.8230	0.0313	1.6461	0.0190	0.2407
408	82.4154	3.0392	0.8242	0.0309	1.6483	0.0188	0.2388

Tabla 28. Cálculos para reflectancia difusa por esfera de integración. Kubelka-munk (Fotocatalizador TiO₂/Au Diatomitas 0.5% Au, 1 h 500°C)

Longitud de Onda (nm)	Reflectancia difusa	Energía (eV)	Reflectancia difusa (fracción)	K	S	K/S	Función
330	18.6659	3.7576	0.1867	0.6615	0.3733	1.7720	2.5804
331	19.0961	3.7462	0.1910	0.6545	0.3819	1.7138	2.5338
332	19.6144	3.7349	0.1961	0.6462	0.3923	1.6472	2.4804
333	20.0730	3.7237	0.2007	0.6388	0.4015	1.5913	2.4342
334	20.4057	3.7126	0.2041	0.6335	0.4081	1.5523	2.4006
335	20.7709	3.7015	0.2077	0.6277	0.4154	1.5111	2.3650
336	21.1982	3.6905	0.2120	0.6210	0.4240	1.4647	2.3249
337	21.6805	3.6795	0.2168	0.6134	0.4336	1.4146	2.2815
338	22.2011	3.6686	0.2220	0.6053	0.4440	1.3631	2.2363
339	22.6862	3.6578	0.2269	0.5977	0.4537	1.3174	2.1952
340	23.0741	3.6471	0.2307	0.5918	0.4615	1.2823	2.1626
341	23.4984	3.6364	0.2350	0.5852	0.4700	1.2453	2.1280
342	24.0593	3.6257	0.2406	0.5767	0.4812	1.1985	2.0846
343	24.5601	3.6152	0.2456	0.5691	0.4912	1.1586	2.0466
344	25.0545	3.6047	0.2505	0.5617	0.5011	1.1209	2.0101
345	25.5749	3.5942	0.2557	0.5539	0.5115	1.0829	1.9729
346	26.1206	3.5838	0.2612	0.5458	0.5224	1.0448	1.9350
347	26.6312	3.5735	0.2663	0.5383	0.5326	1.0107	1.9004
348	27.3170	3.5632	0.2732	0.5283	0.5463	0.9669	1.8562
349	27.8254	3.5530	0.2783	0.5209	0.5565	0.9360	1.8237
350	28.5350	3.5429	0.2853	0.5107	0.5707	0.8949	1.7806
351	29.3171	3.5328	0.2932	0.4996	0.5863	0.8521	1.7350
352	30.0068	3.5227	0.3001	0.4899	0.6001	0.8163	1.6958
353	30.6105	3.5127	0.3061	0.4815	0.6122	0.7865	1.6621
354	31.3306	3.5028	0.3133	0.4715	0.6266	0.7525	1.6236
355	32.1371	3.4930	0.3214	0.4605	0.6427	0.7165	1.5820
356	32.9537	3.4831	0.3295	0.4495	0.6591	0.6820	1.5413
357	33.7293	3.4734	0.3373	0.4392	0.6746	0.6510	1.5038
358	34.6303	3.4637	0.3463	0.4273	0.6926	0.6170	1.4618
359	35.6673	3.4540	0.3567	0.4139	0.7133	0.5802	1.4156
360	36.6888	3.4444	0.3669	0.4008	0.7338	0.5463	1.3717
361	38.2216	3.4349	0.3822	0.3817	0.7644	0.4993	1.3096
362	39.3189	3.4254	0.3932	0.3682	0.7864	0.4682	1.2665
363	40.3658	3.4160	0.4037	0.3556	0.8073	0.4405	1.2267
364	41.4678	3.4066	0.4147	0.3426	0.8294	0.4131	1.1863
365	42.5986	3.3973	0.4260	0.3295	0.8520	0.3867	1.1462
366	43.4384	3.3880	0.4344	0.3199	0.8688	0.3682	1.1170
367	44.5972	3.3787	0.4460	0.3069	0.8919	0.3441	1.0783

368	45.8535	3.3696	0.4585	0.2932	0.9171	0.3197	1.0379
369	47.0989	3.3604	0.4710	0.2799	0.9420	0.2971	0.9992
370	48.2389	3.3514	0.4824	0.2679	0.9648	0.2777	0.9647
371	49.1614	3.3423	0.4916	0.2585	0.9832	0.2629	0.9373
372	50.1636	3.3333	0.5016	0.2484	1.0033	0.2476	0.9084
373	51.0341	3.3244	0.5103	0.2398	1.0207	0.2349	0.8837
374	51.8145	3.3155	0.5181	0.2322	1.0363	0.2241	0.8619
375	52.6100	3.3067	0.5261	0.2246	1.0522	0.2134	0.8401
376	53.0803	3.2979	0.5308	0.2201	1.0616	0.2074	0.8270
377	53.6072	3.2891	0.5361	0.2152	1.0721	0.2007	0.8126
378	54.2272	3.2804	0.5423	0.2095	1.0845	0.1932	0.7961
379	54.9202	3.2718	0.5492	0.2032	1.0984	0.1850	0.7780
380	55.6202	3.2632	0.5562	0.1970	1.1124	0.1771	0.7601
381	56.0121	3.2546	0.5601	0.1935	1.1202	0.1727	0.7498
382	56.4671	3.2461	0.5647	0.1895	1.1293	0.1678	0.7380
383	56.9456	3.2376	0.5695	0.1854	1.1389	0.1628	0.7259
384	57.3524	3.2292	0.5735	0.1819	1.1470	0.1586	0.7156
385	57.4770	3.2208	0.5748	0.1808	1.1495	0.1573	0.7118
386	57.8237	3.2124	0.5782	0.1779	1.1565	0.1538	0.7029
387	58.2470	3.2041	0.5825	0.1743	1.1649	0.1496	0.6925
388	58.5414	3.1959	0.5854	0.1719	1.1708	0.1468	0.6850
389	58.6634	3.1877	0.5866	0.1709	1.1733	0.1456	0.6814
390	58.9045	3.1795	0.5890	0.1689	1.1781	0.1434	0.6751
391	59.2657	3.1714	0.5927	0.1659	1.1853	0.1400	0.6663
392	59.5014	3.1633	0.5950	0.1640	1.1900	0.1378	0.6603
393	59.7056	3.1552	0.5971	0.1624	1.1941	0.1360	0.6550
394	59.9065	3.1472	0.5991	0.1607	1.1981	0.1342	0.6498
395	59.9881	3.1392	0.5999	0.1601	1.1998	0.1334	0.6472
396	59.9248	3.1313	0.5992	0.1606	1.1985	0.1340	0.6478
397	60.1821	3.1234	0.6018	0.1585	1.2036	0.1317	0.6414
398	60.4226	3.1156	0.6042	0.1566	1.2085	0.1296	0.6355
399	60.4632	3.1078	0.6046	0.1563	1.2093	0.1293	0.6338
400	60.3654	3.1000	0.6037	0.1571	1.2073	0.1301	0.6351
401	60.4728	3.0923	0.6047	0.1562	1.2095	0.1292	0.6320
402	60.5465	3.0846	0.6055	0.1557	1.2109	0.1285	0.6297
403	60.6327	3.0769	0.6063	0.1550	1.2127	0.1278	0.6271
404	60.7258	3.0693	0.6073	0.1542	1.2145	0.1270	0.6243
405	60.7599	3.0617	0.6076	0.1540	1.2152	0.1267	0.6229
406	60.8619	3.0542	0.6086	0.1532	1.2172	0.1258	0.6200
407	60.9082	3.0467	0.6091	0.1528	1.2182	0.1254	0.6182
408	60.9873	3.0392	0.6099	0.1522	1.2197	0.1248	0.6158

Tabla 29. Cálculos para reflectancia difusa por esfera de integración. Kubelka-munk (Fotocatalizador TiO₂/Au Diatomitas 0.5% Au, 1 h 550°C)

Longitud de Onda (nm)	Reflectancia difusa	Energía (eV)	Reflectancia difusa (fracción)	K	S	K/S	Función
330	21.7194	3.7576	0.2172	0.6128	0.4344	1.4107	2.3023
331	22.3585	3.7462	0.2236	0.6028	0.4472	1.3481	2.2473
332	23.0598	3.7349	0.2306	0.5920	0.4612	1.2836	2.1895
333	23.7829	3.7237	0.2378	0.5809	0.4757	1.2213	2.1325
334	24.3514	3.7126	0.2435	0.5723	0.4870	1.1750	2.0886
335	24.8835	3.7015	0.2488	0.5642	0.4977	1.1338	2.0486
336	25.5865	3.6905	0.2559	0.5537	0.5117	1.0821	1.9984
337	26.3222	3.6795	0.2632	0.5428	0.5264	1.0311	1.9479
338	26.8558	3.6686	0.2686	0.5350	0.5371	0.9961	1.9116
339	27.6158	3.6578	0.2762	0.5239	0.5523	0.9486	1.8628
340	28.1645	3.6471	0.2816	0.5160	0.5633	0.9161	1.8279
341	28.7794	3.6364	0.2878	0.5072	0.5756	0.8813	1.7901
342	29.6633	3.6257	0.2966	0.4947	0.5933	0.8339	1.7388
343	30.2786	3.6152	0.3028	0.4861	0.6056	0.8027	1.7035
344	30.9330	3.6047	0.3093	0.4770	0.6187	0.7711	1.6672
345	31.5842	3.5942	0.3158	0.4681	0.6317	0.7410	1.6320
346	32.2458	3.5838	0.3225	0.4591	0.6449	0.7118	1.5972
347	33.0354	3.5735	0.3304	0.4484	0.6607	0.6787	1.5574
348	33.9199	3.5632	0.3392	0.4367	0.6784	0.6437	1.5144
349	34.9078	3.5530	0.3491	0.4237	0.6982	0.6069	1.4684
350	35.8050	3.5429	0.3580	0.4121	0.7161	0.5755	1.4279
351	36.4979	3.5328	0.3650	0.4033	0.7300	0.5524	1.3970
352	37.2933	3.5227	0.3729	0.3932	0.7459	0.5272	1.3628
353	38.4890	3.5127	0.3849	0.3784	0.7698	0.4915	1.3140
354	39.0772	3.5028	0.3908	0.3712	0.7815	0.4749	1.2898
355	40.3046	3.4930	0.4030	0.3564	0.8061	0.4421	1.2426
356	41.2779	3.4831	0.4128	0.3448	0.8256	0.4177	1.2062
357	42.2292	3.4734	0.4223	0.3337	0.8446	0.3952	1.1716
358	43.2316	3.4637	0.4323	0.3223	0.8646	0.3727	1.1362
359	44.3285	3.4540	0.4433	0.3099	0.8866	0.3496	1.0989
360	45.6106	3.4444	0.4561	0.2958	0.9122	0.3243	1.0569
361	47.1699	3.4349	0.4717	0.2791	0.9434	0.2958	1.0081
362	48.1674	3.4254	0.4817	0.2687	0.9633	0.2789	0.9774
363	49.2385	3.4160	0.4924	0.2577	0.9848	0.2617	0.9454
364	50.3718	3.4066	0.5037	0.2463	1.0074	0.2445	0.9126
365	51.5398	3.3973	0.5154	0.2348	1.0308	0.2278	0.8798
366	52.7708	3.3880	0.5277	0.2231	1.0554	0.2113	0.8462
367	53.8634	3.3787	0.5386	0.2129	1.0773	0.1976	0.8171
368	55.0612	3.3696	0.5506	0.2019	1.1012	0.1834	0.7861

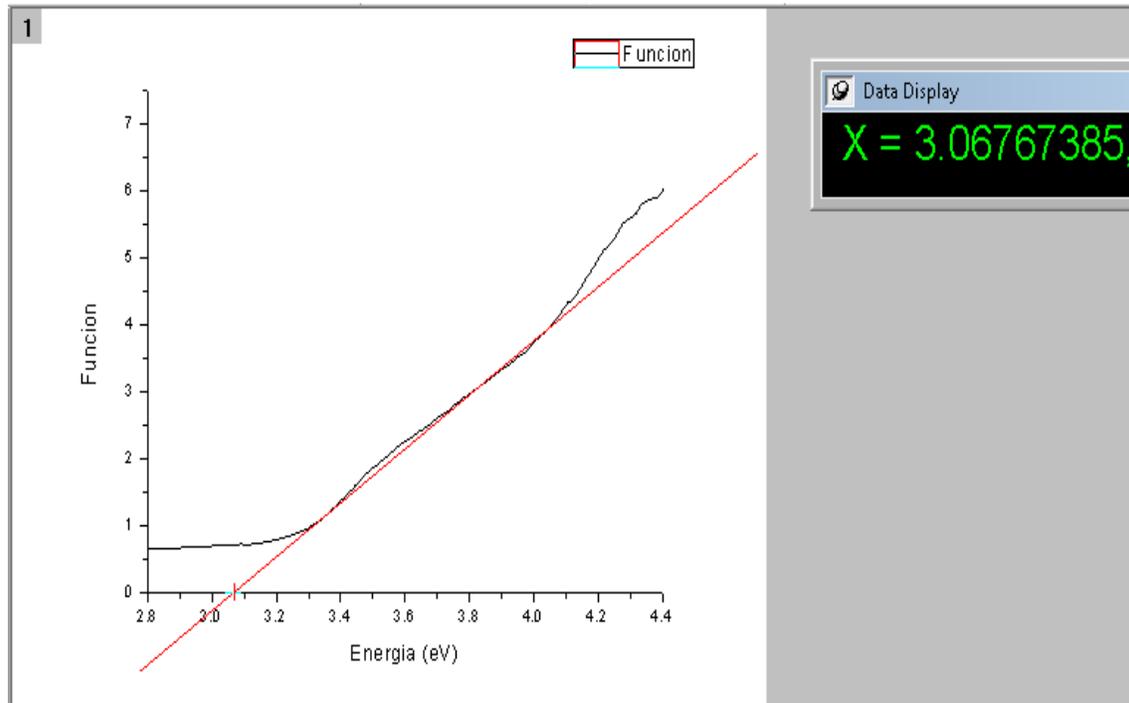
369	56.2486	3.3604	0.5625	0.1914	1.1250	0.1702	0.7562
370	57.3227	3.3514	0.5732	0.1821	1.1465	0.1589	0.7297
371	58.5417	3.3423	0.5854	0.1719	1.1708	0.1468	0.7005
372	59.5115	3.3333	0.5951	0.1639	1.1902	0.1377	0.6776
373	60.4189	3.3244	0.6042	0.1567	1.2084	0.1297	0.6565
374	61.4497	3.3155	0.6145	0.1486	1.2290	0.1209	0.6332
375	62.7427	3.3067	0.6274	0.1388	1.2549	0.1106	0.6048
376	63.4989	3.2979	0.6350	0.1332	1.2700	0.1049	0.5882
377	64.2031	3.2891	0.6420	0.1281	1.2841	0.0998	0.5729
378	64.8305	3.2804	0.6483	0.1237	1.2966	0.0954	0.5594
379	65.5120	3.2718	0.6551	0.1189	1.3102	0.0908	0.5450
380	66.5097	3.2632	0.6651	0.1122	1.3302	0.0843	0.5245
381	67.0428	3.2546	0.6704	0.1086	1.3409	0.0810	0.5135
382	67.6980	3.2461	0.6770	0.1043	1.3540	0.0771	0.5002
383	68.2944	3.2376	0.6829	0.1005	1.3659	0.0736	0.4881
384	68.7685	3.2292	0.6877	0.0975	1.3754	0.0709	0.4786
385	69.2327	3.2208	0.6923	0.0947	1.3847	0.0684	0.4692
386	69.7540	3.2124	0.6975	0.0915	1.3951	0.0656	0.4590
387	70.2679	3.2041	0.7027	0.0884	1.4054	0.0629	0.4489
388	70.6994	3.1959	0.7070	0.0859	1.4140	0.0607	0.4405
389	71.0673	3.1877	0.7107	0.0837	1.4213	0.0589	0.4333
390	71.5813	3.1795	0.7158	0.0808	1.4316	0.0564	0.4235
391	71.9005	3.1714	0.7190	0.0790	1.4380	0.0549	0.4173
392	72.2262	3.1633	0.7223	0.0771	1.4445	0.0534	0.4110
393	72.5057	3.1552	0.7251	0.0756	1.4501	0.0521	0.4056
394	72.7509	3.1472	0.7275	0.0743	1.4550	0.0510	0.4008
395	73.1056	3.1392	0.7311	0.0723	1.4621	0.0495	0.3941
396	73.0367	3.1313	0.7304	0.0727	1.4607	0.0498	0.3948
397	73.4136	3.1234	0.7341	0.0707	1.4683	0.0481	0.3878
398	73.7802	3.1156	0.7378	0.0687	1.4756	0.0466	0.3810
399	73.9492	3.1078	0.7395	0.0679	1.4790	0.0459	0.3776
400	74.1584	3.1000	0.7416	0.0668	1.4832	0.0450	0.3736
401	74.0723	3.0923	0.7407	0.0672	1.4814	0.0454	0.3746
402	74.1191	3.0846	0.7412	0.0670	1.4824	0.0452	0.3733
403	74.2473	3.0769	0.7425	0.0663	1.4849	0.0447	0.3707
404	74.4084	3.0693	0.7441	0.0655	1.4882	0.0440	0.3675
405	74.5680	3.0617	0.7457	0.0647	1.4914	0.0434	0.3644
406	74.6449	3.0542	0.7464	0.0643	1.4929	0.0431	0.3627
407	74.7264	3.0467	0.7473	0.0639	1.4945	0.0427	0.3609
408	74.8343	3.0392	0.7483	0.0633	1.4967	0.0423	0.3586

Tabla 30. Cálculos para reflectancia difusa por esfera de integración. Kubelka-munk (Fotocatalizador TiO₂/Au Silica gel 0.5% Au, 4 h 550°C)

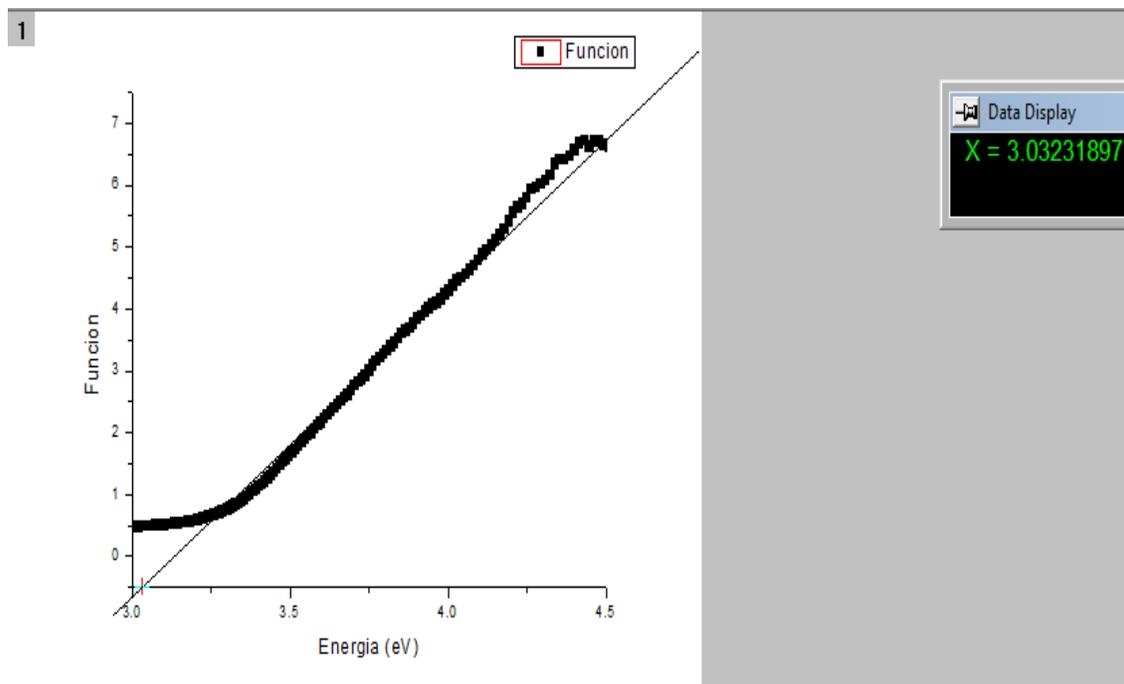
Longitud de Onda (nm)	Reflectancia difusa	Energía (eV)	Reflectancia difusa (fracción)	K	S	K/S	Función
330	21.7194	3.7576	0.2172	0.6128	0.4344	1.4107	2.3023
331	22.3585	3.7462	0.2236	0.6028	0.4472	1.3481	2.2473
332	23.0598	3.7349	0.2306	0.5920	0.4612	1.2836	2.1895
333	23.7829	3.7237	0.2378	0.5809	0.4757	1.2213	2.1325
334	24.3514	3.7126	0.2435	0.5723	0.4870	1.1750	2.0886
335	24.8835	3.7015	0.2488	0.5642	0.4977	1.1338	2.0486
336	25.5865	3.6905	0.2559	0.5537	0.5117	1.0821	1.9984
337	26.3222	3.6795	0.2632	0.5428	0.5264	1.0311	1.9479
338	26.8558	3.6686	0.2686	0.5350	0.5371	0.9961	1.9116
339	27.6158	3.6578	0.2762	0.5239	0.5523	0.9486	1.8628
340	28.1645	3.6471	0.2816	0.5160	0.5633	0.9161	1.8279
341	28.7794	3.6364	0.2878	0.5072	0.5756	0.8813	1.7901
342	29.6633	3.6257	0.2966	0.4947	0.5933	0.8339	1.7388
343	30.2786	3.6152	0.3028	0.4861	0.6056	0.8027	1.7035
344	30.9330	3.6047	0.3093	0.4770	0.6187	0.7711	1.6672
345	31.5842	3.5942	0.3158	0.4681	0.6317	0.7410	1.6320
346	32.2458	3.5838	0.3225	0.4591	0.6449	0.7118	1.5972
347	33.0354	3.5735	0.3304	0.4484	0.6607	0.6787	1.5574
348	33.9199	3.5632	0.3392	0.4367	0.6784	0.6437	1.5144
349	34.9078	3.5530	0.3491	0.4237	0.6982	0.6069	1.4684
350	35.8050	3.5429	0.3580	0.4121	0.7161	0.5755	1.4279
351	36.4979	3.5328	0.3650	0.4033	0.7300	0.5524	1.3970
352	37.2933	3.5227	0.3729	0.3932	0.7459	0.5272	1.3628
353	38.4890	3.5127	0.3849	0.3784	0.7698	0.4915	1.3140
354	39.0772	3.5028	0.3908	0.3712	0.7815	0.4749	1.2898
355	40.3046	3.4930	0.4030	0.3564	0.8061	0.4421	1.2426
356	41.2779	3.4831	0.4128	0.3448	0.8256	0.4177	1.2062
357	42.2292	3.4734	0.4223	0.3337	0.8446	0.3952	1.1716
358	43.2316	3.4637	0.4323	0.3223	0.8646	0.3727	1.1362
359	44.3285	3.4540	0.4433	0.3099	0.8866	0.3496	1.0989
360	45.6106	3.4444	0.4561	0.2958	0.9122	0.3243	1.0569
361	47.1699	3.4349	0.4717	0.2791	0.9434	0.2958	1.0081
362	48.1674	3.4254	0.4817	0.2687	0.9633	0.2789	0.9774
363	49.2385	3.4160	0.4924	0.2577	0.9848	0.2617	0.9454
364	50.3718	3.4066	0.5037	0.2463	1.0074	0.2445	0.9126
365	51.5398	3.3973	0.5154	0.2348	1.0308	0.2278	0.8798
366	52.7708	3.3880	0.5277	0.2231	1.0554	0.2113	0.8462
367	53.8634	3.3787	0.5386	0.2129	1.0773	0.1976	0.8171
368	55.0612	3.3696	0.5506	0.2019	1.1012	0.1834	0.7861
369	56.2486	3.3604	0.5625	0.1914	1.1250	0.1702	0.7562
370	57.3227	3.3514	0.5732	0.1821	1.1465	0.1589	0.7297

371	58.5417	3.3423	0.5854	0.1719	1.1708	0.1468	0.7005
372	59.5115	3.3333	0.5951	0.1639	1.1902	0.1377	0.6776
373	60.4189	3.3244	0.6042	0.1567	1.2084	0.1297	0.6565
374	61.4497	3.3155	0.6145	0.1486	1.2290	0.1209	0.6332
375	62.7427	3.3067	0.6274	0.1388	1.2549	0.1106	0.6048
376	63.4989	3.2979	0.6350	0.1332	1.2700	0.1049	0.5882
377	64.2031	3.2891	0.6420	0.1281	1.2841	0.0998	0.5729
378	64.8305	3.2804	0.6483	0.1237	1.2966	0.0954	0.5594
379	65.5120	3.2718	0.6551	0.1189	1.3102	0.0908	0.5450
380	66.5097	3.2632	0.6651	0.1122	1.3302	0.0843	0.5245
381	67.0428	3.2546	0.6704	0.1086	1.3409	0.0810	0.5135
382	67.6980	3.2461	0.6770	0.1043	1.3540	0.0771	0.5002
383	68.2944	3.2376	0.6829	0.1005	1.3659	0.0736	0.4881
384	68.7685	3.2292	0.6877	0.0975	1.3754	0.0709	0.4786
385	69.2327	3.2208	0.6923	0.0947	1.3847	0.0684	0.4692
386	69.7540	3.2124	0.6975	0.0915	1.3951	0.0656	0.4590
387	70.2679	3.2041	0.7027	0.0884	1.4054	0.0629	0.4489
388	70.6994	3.1959	0.7070	0.0859	1.4140	0.0607	0.4405
389	71.0673	3.1877	0.7107	0.0837	1.4213	0.0589	0.4333
390	71.5813	3.1795	0.7158	0.0808	1.4316	0.0564	0.4235
391	71.9005	3.1714	0.7190	0.0790	1.4380	0.0549	0.4173
392	72.2262	3.1633	0.7223	0.0771	1.4445	0.0534	0.4110
393	72.5057	3.1552	0.7251	0.0756	1.4501	0.0521	0.4056
394	72.7509	3.1472	0.7275	0.0743	1.4550	0.0510	0.4008
395	73.1056	3.1392	0.7311	0.0723	1.4621	0.0495	0.3941
396	73.0367	3.1313	0.7304	0.0727	1.4607	0.0498	0.3948
397	73.4136	3.1234	0.7341	0.0707	1.4683	0.0481	0.3878
398	73.7802	3.1156	0.7378	0.0687	1.4756	0.0466	0.3810
399	73.9492	3.1078	0.7395	0.0679	1.4790	0.0459	0.3776
400	74.1584	3.1000	0.7416	0.0668	1.4832	0.0450	0.3736
401	74.0723	3.0923	0.7407	0.0672	1.4814	0.0454	0.3746
402	74.1191	3.0846	0.7412	0.0670	1.4824	0.0452	0.3733
403	74.2473	3.0769	0.7425	0.0663	1.4849	0.0447	0.3707
404	74.4084	3.0693	0.7441	0.0655	1.4882	0.0440	0.3675
405	74.5680	3.0617	0.7457	0.0647	1.4914	0.0434	0.3644
406	74.6449	3.0542	0.7464	0.0643	1.4929	0.0431	0.3627
407	74.7264	3.0467	0.7473	0.0639	1.4945	0.0427	0.3609
408	74.8343	3.0392	0.7483	0.0633	1.4967	0.0423	0.3586

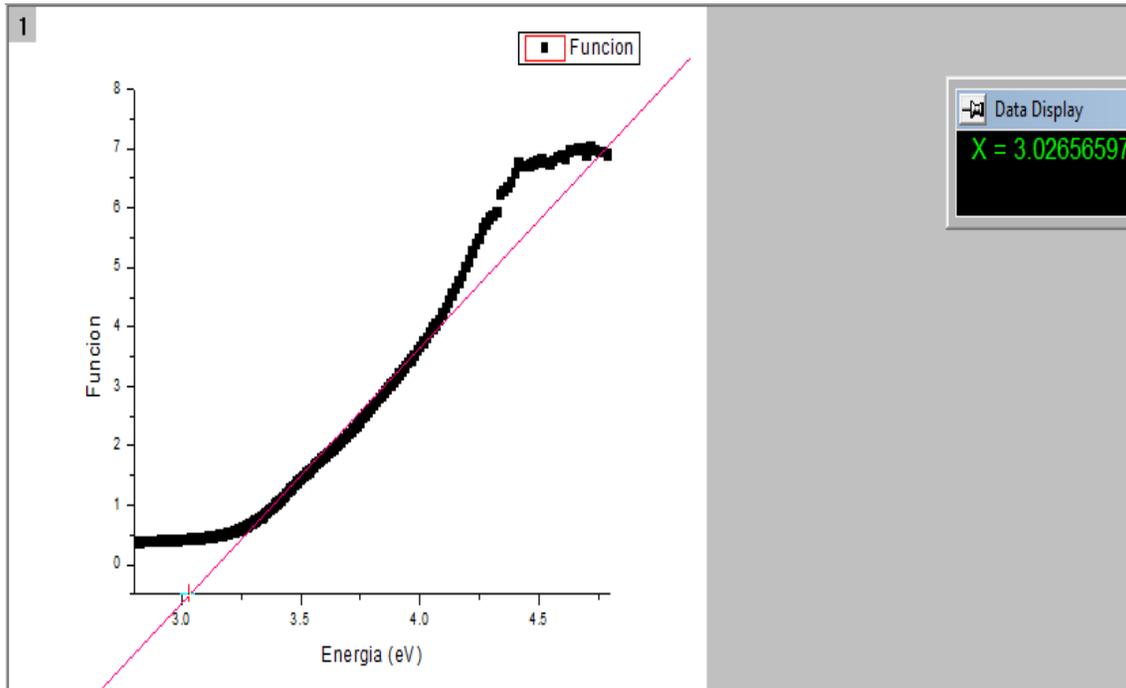
Energía de banda prohibida de Fotocatalizador TiO₂/Au Diatomitas 0.5% Au, 2 h 550°C



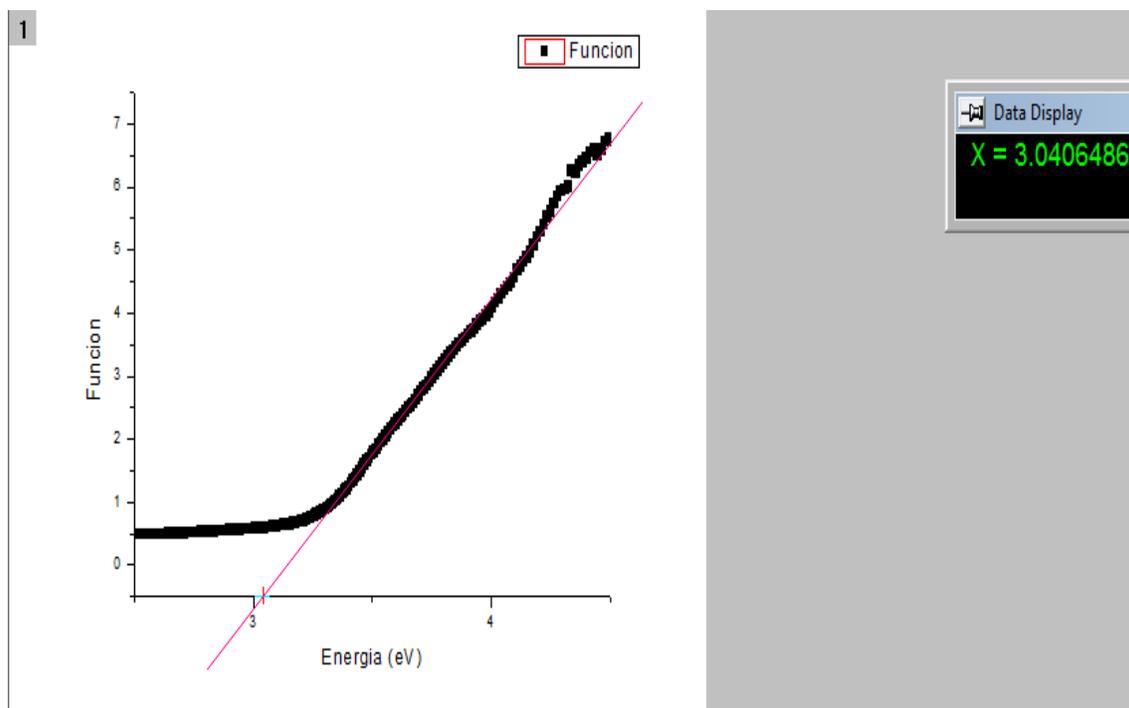
Energía de banda prohibida de Fotocatalizador TiO₂/Au Diatomitas 0.3% Au, 2 h 450°C



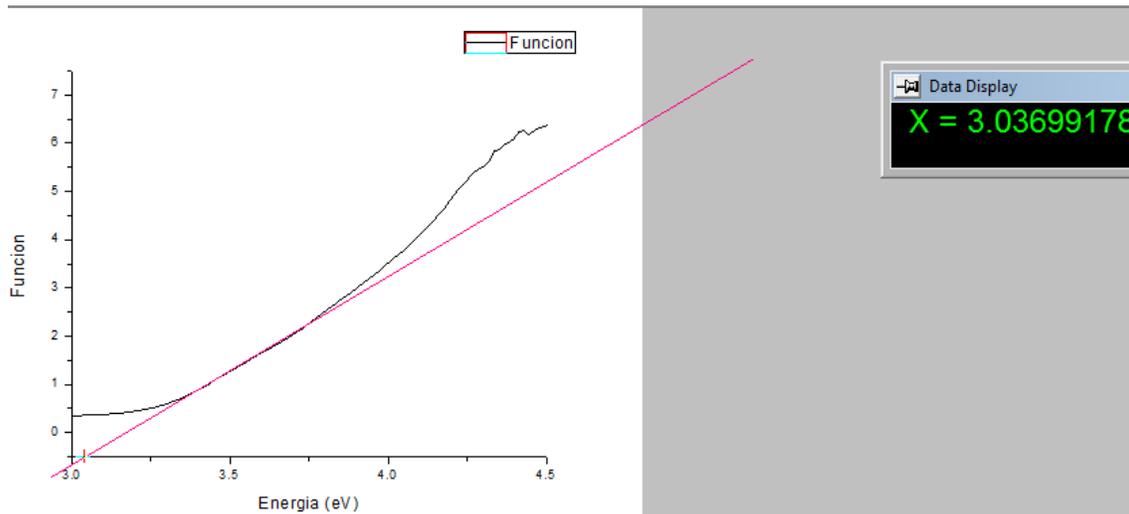
Energía de banda prohibida de Fotocatalizador TiO₂/Au Silica-Gel 0.3% Au, 4 h 550°C



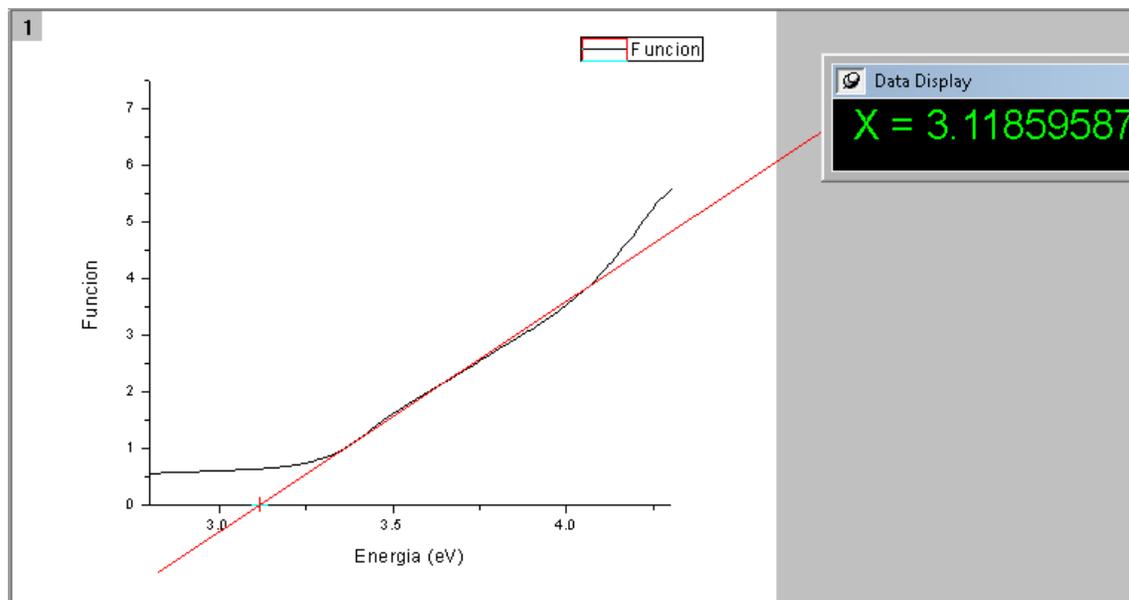
Energía de banda prohibida de Fotocatalizador TiO_2/Au Diatomitas 0.3% Au, 4h 550°C



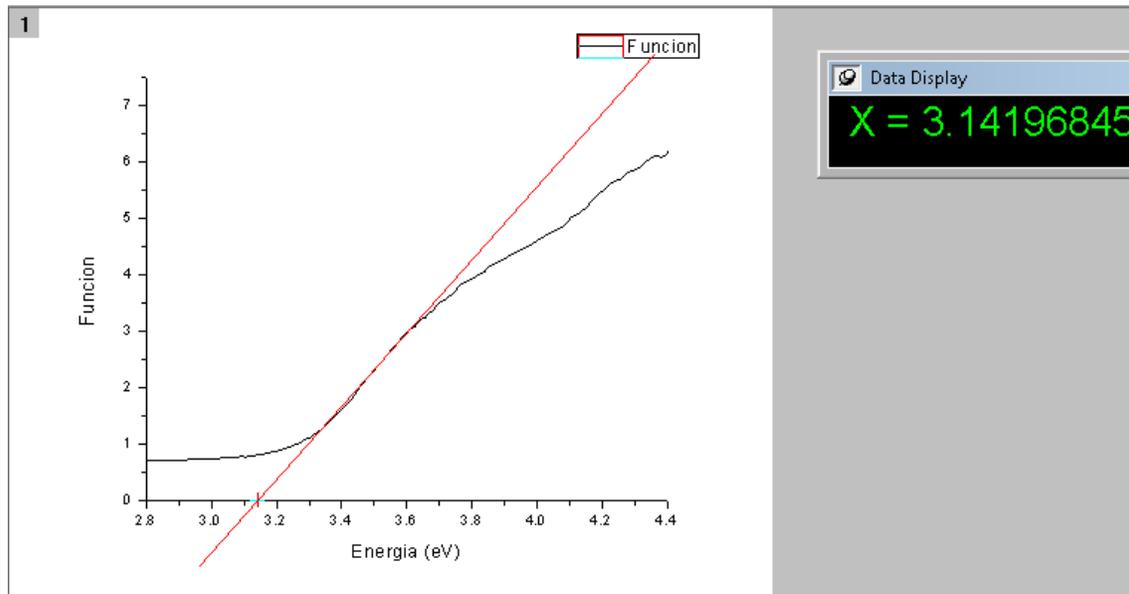
Energía de banda prohibida de Fotocatalizador TiO_2/Au Silica gel 0.3% Au, 1 h 550°C



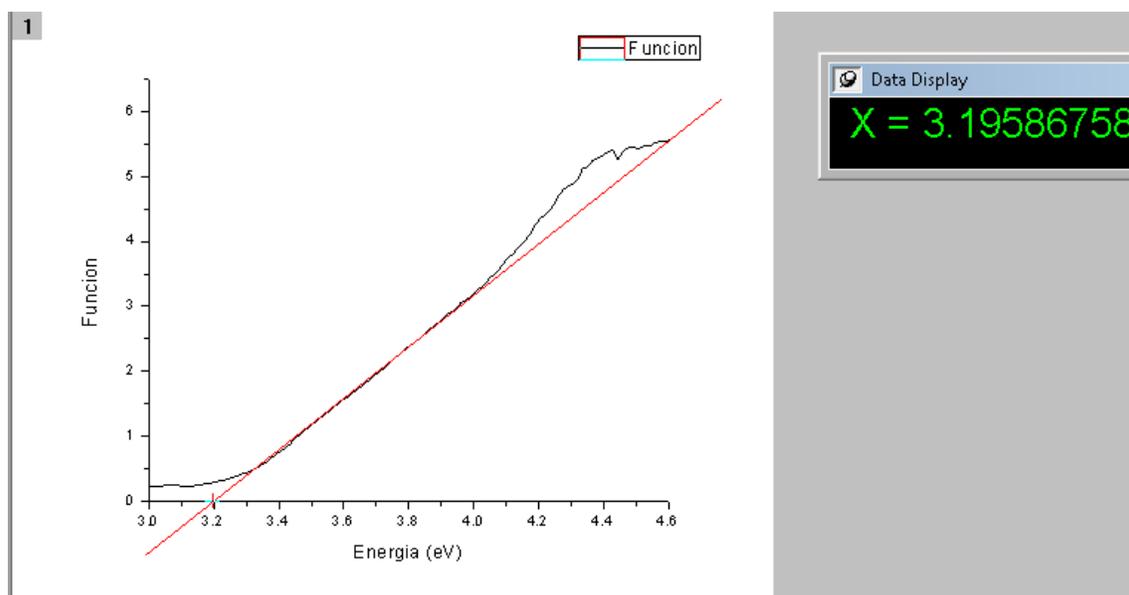
Energía de banda prohibida de Fotocatalizador TiO_2/Au Diatomitas 0.5% Au, 1 h 500°C



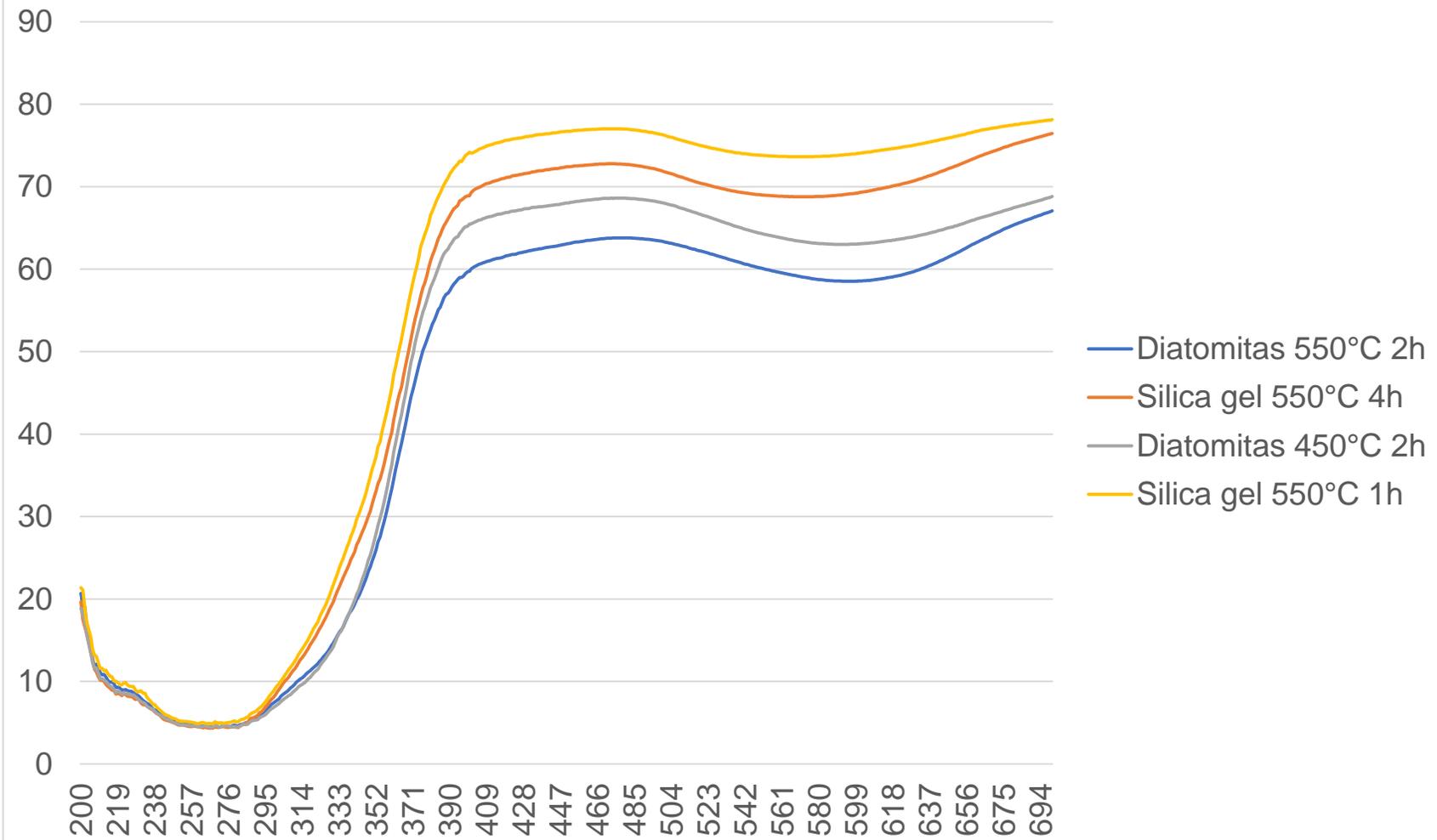
Energía de banda prohibida de Fotocatalizador TiO_2/Au Silica gel 0.5% Au, 4 h 550°C



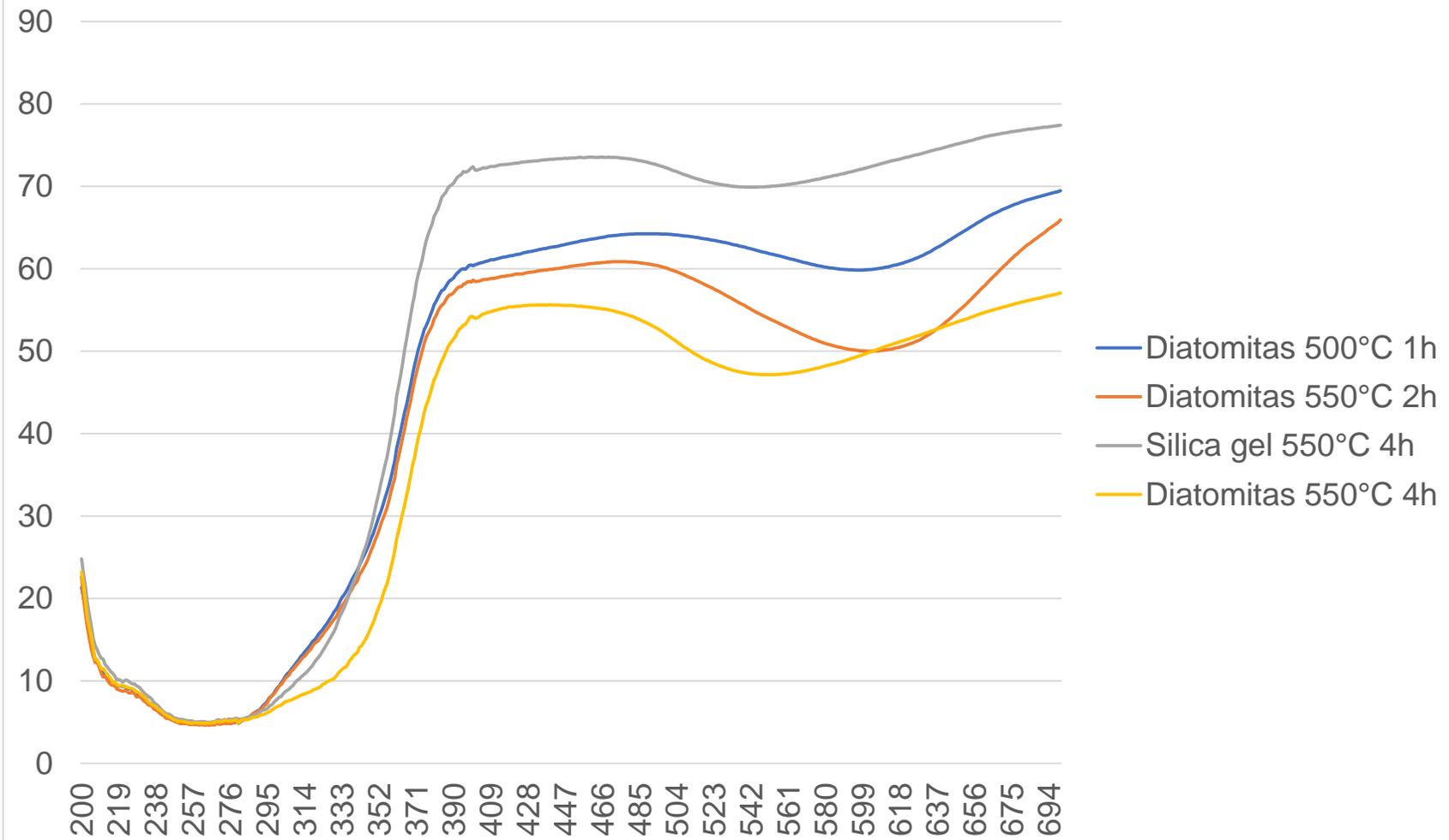
Energía de banda prohibida de Fotocatalizador TiO_2/Au Diatomitas 0.5% Au, 2 h 500°C



Espectro de reflectancia difusa para Fotocatalizadores TiO₂/Au al 0.3% m Au

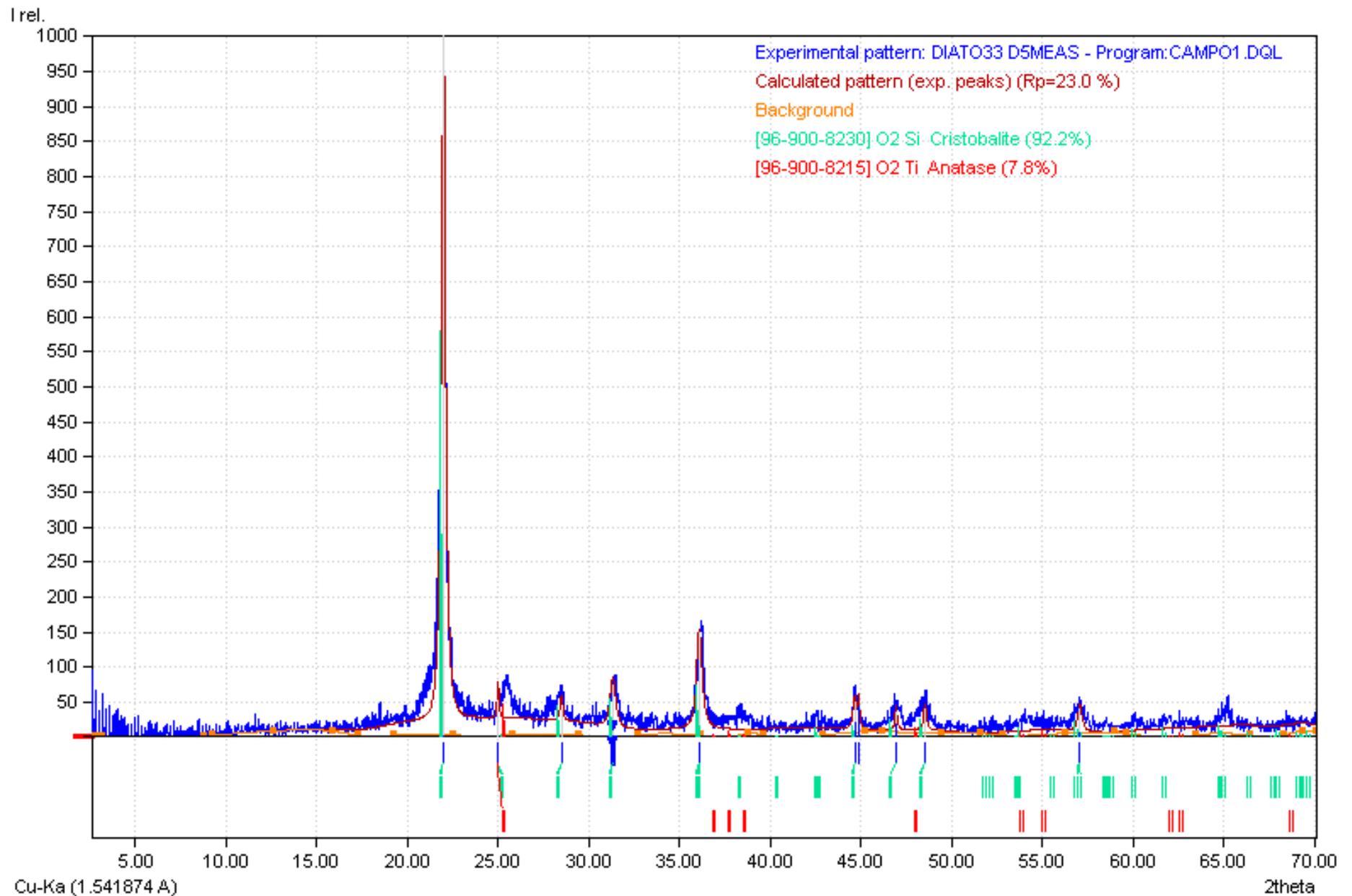


Espectro de reflectancia difusa para Fotocatalizadores TiO₂/Au al 0.5% m Au

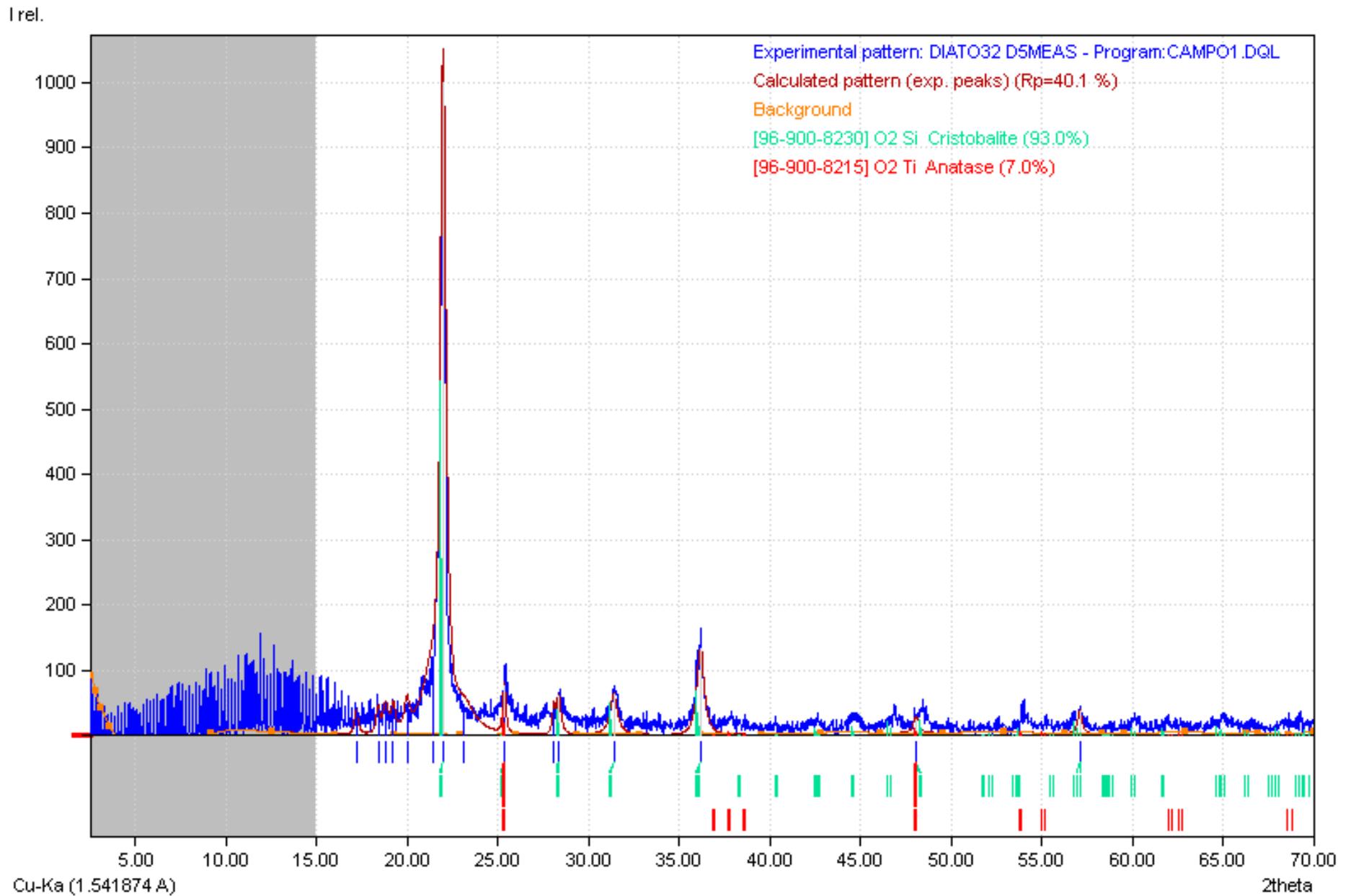


ANEXO 3. DIFRACTOGRAMAS DE LOS FOTOCATALIZADORES MÁS EFICIENTES

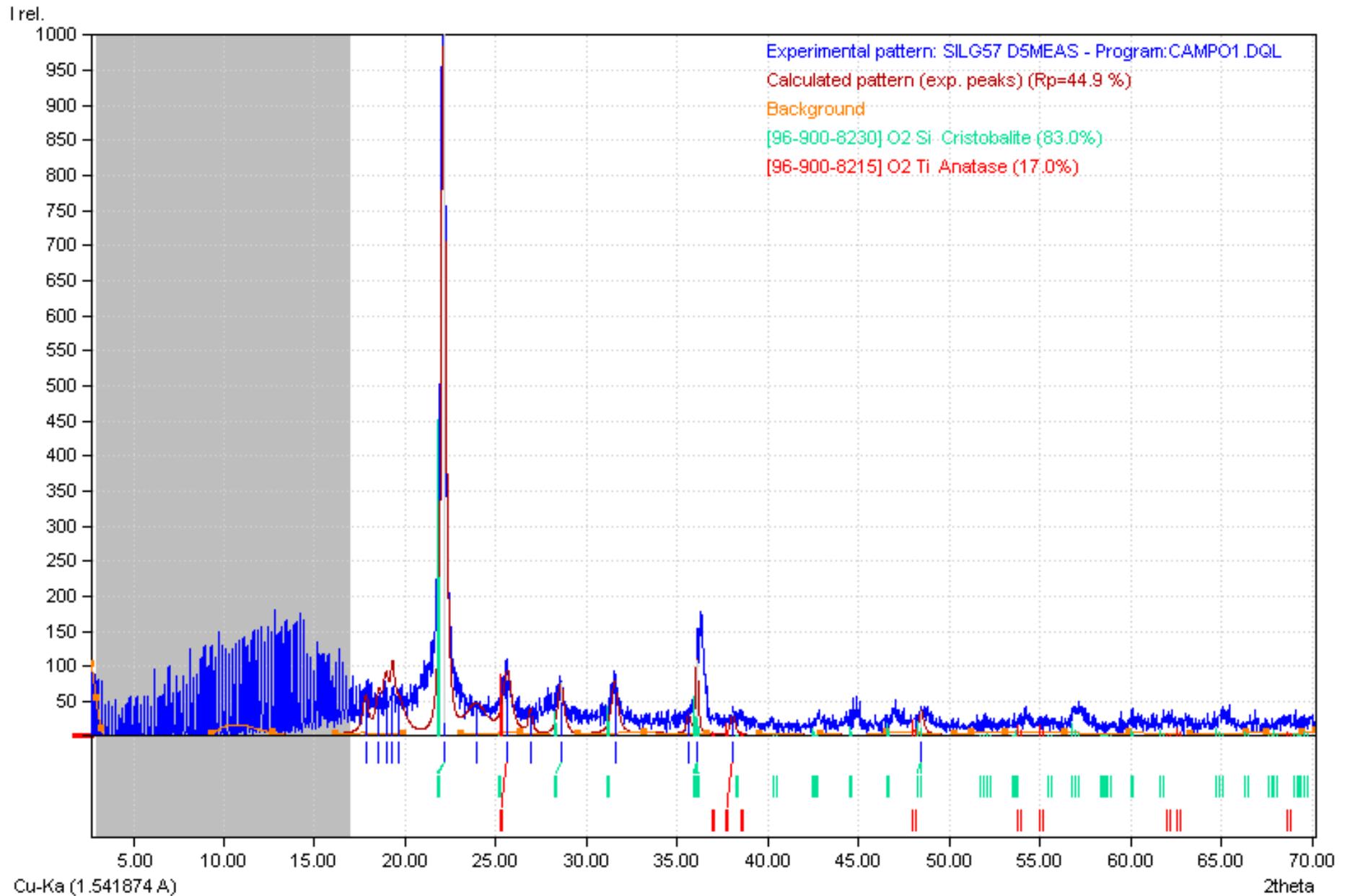
Fotocatalizador TiO₂/ Au Diatomitas 0.3%Au 2h 450°C



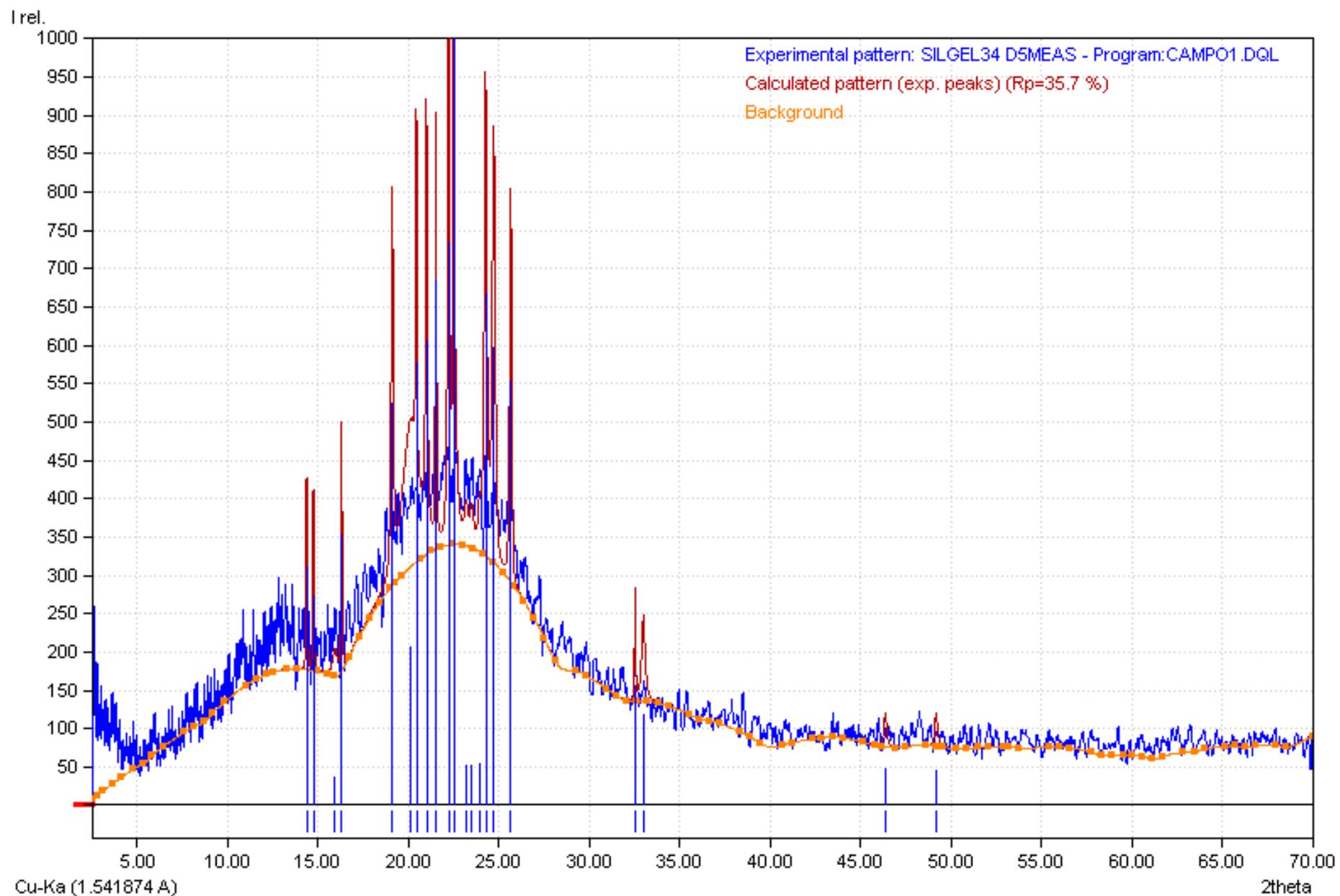
Fotocatalizador TiO₂/ Au Diatomitas 0.3%Au 4h 550°C



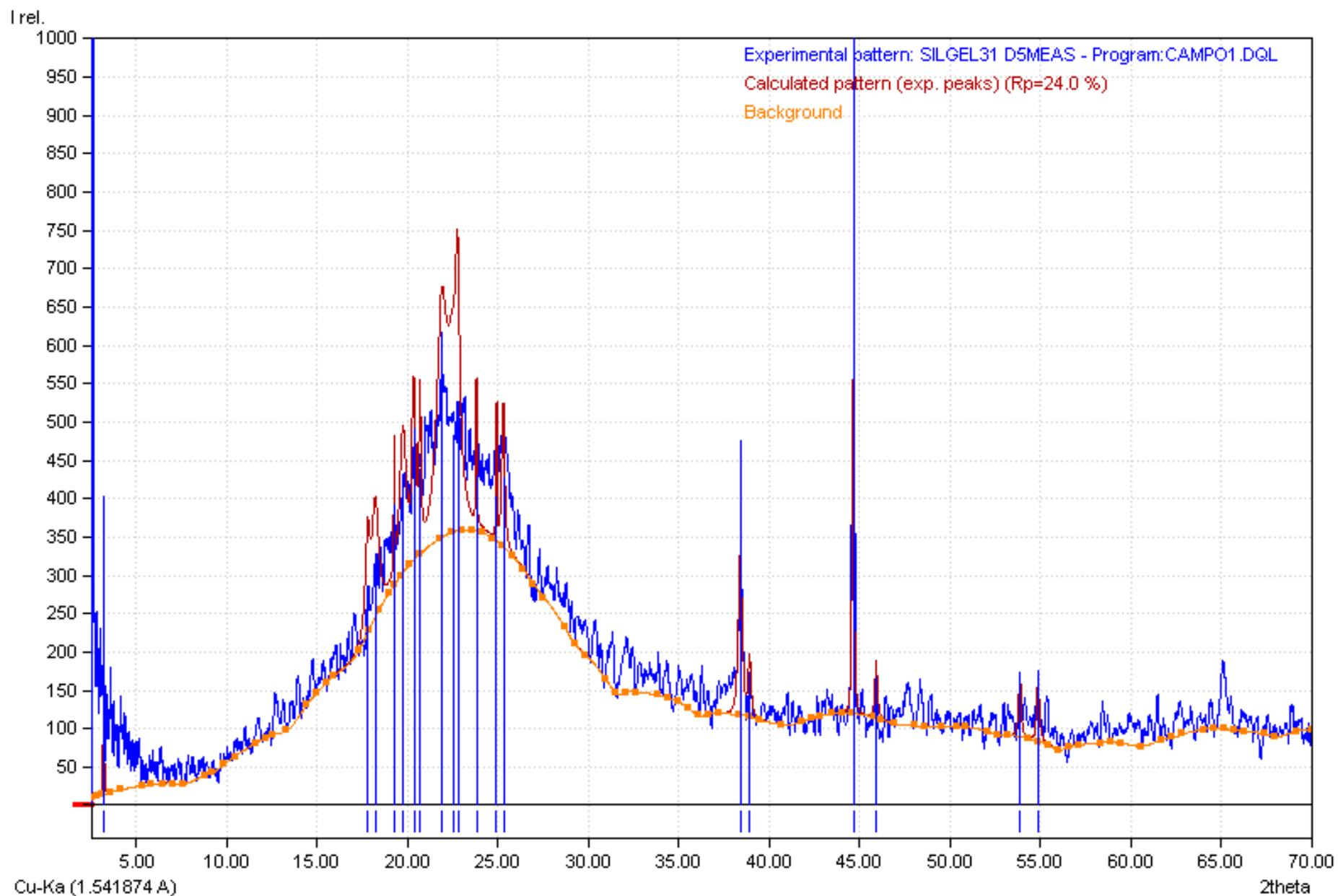
Fotocatalizador TiO₂/ Au Diatominas 0.5%Au 2h 500°C



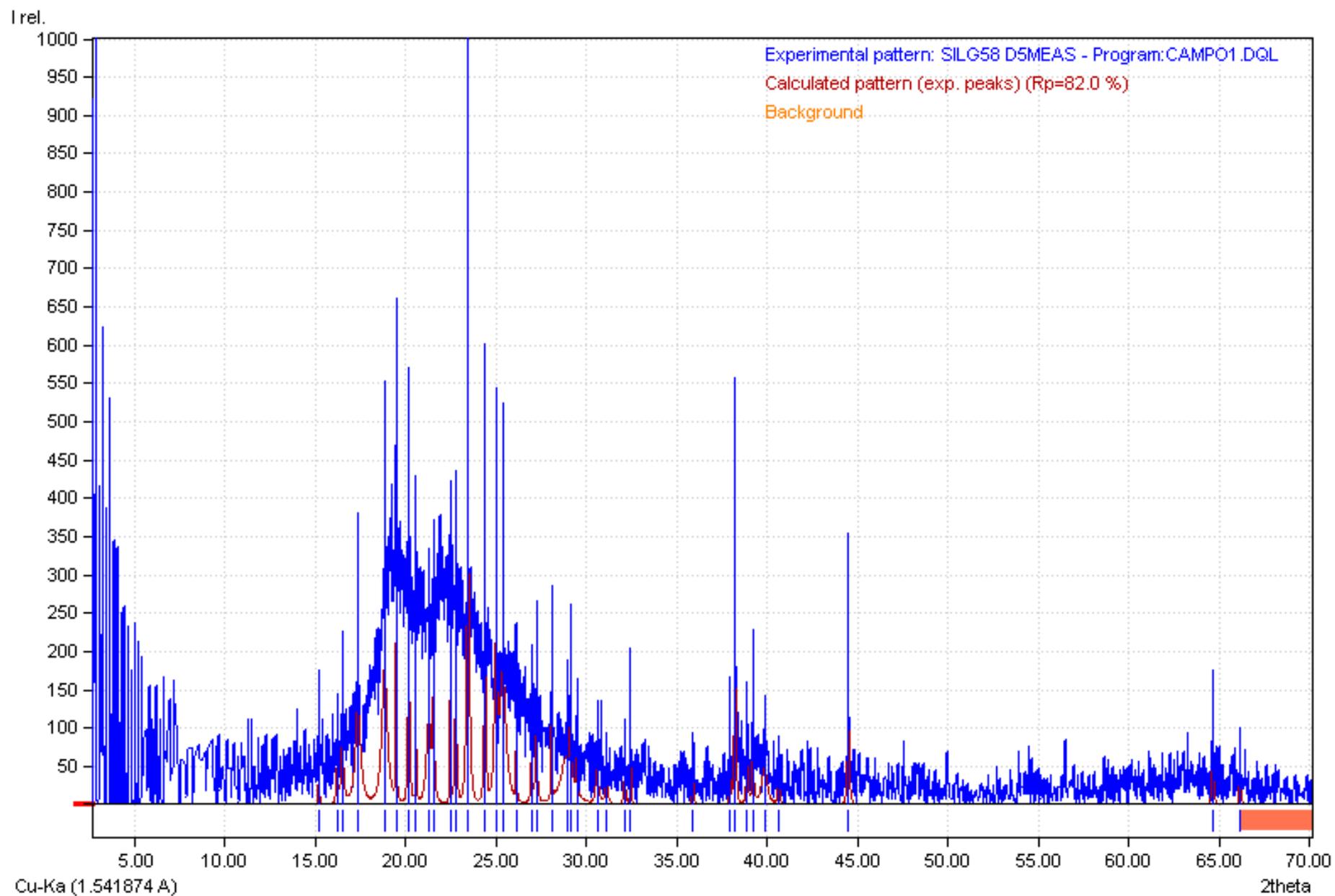
Fotocatalizador TiO₂/ Au Silica Gel 0.3%Au 1h 550°C



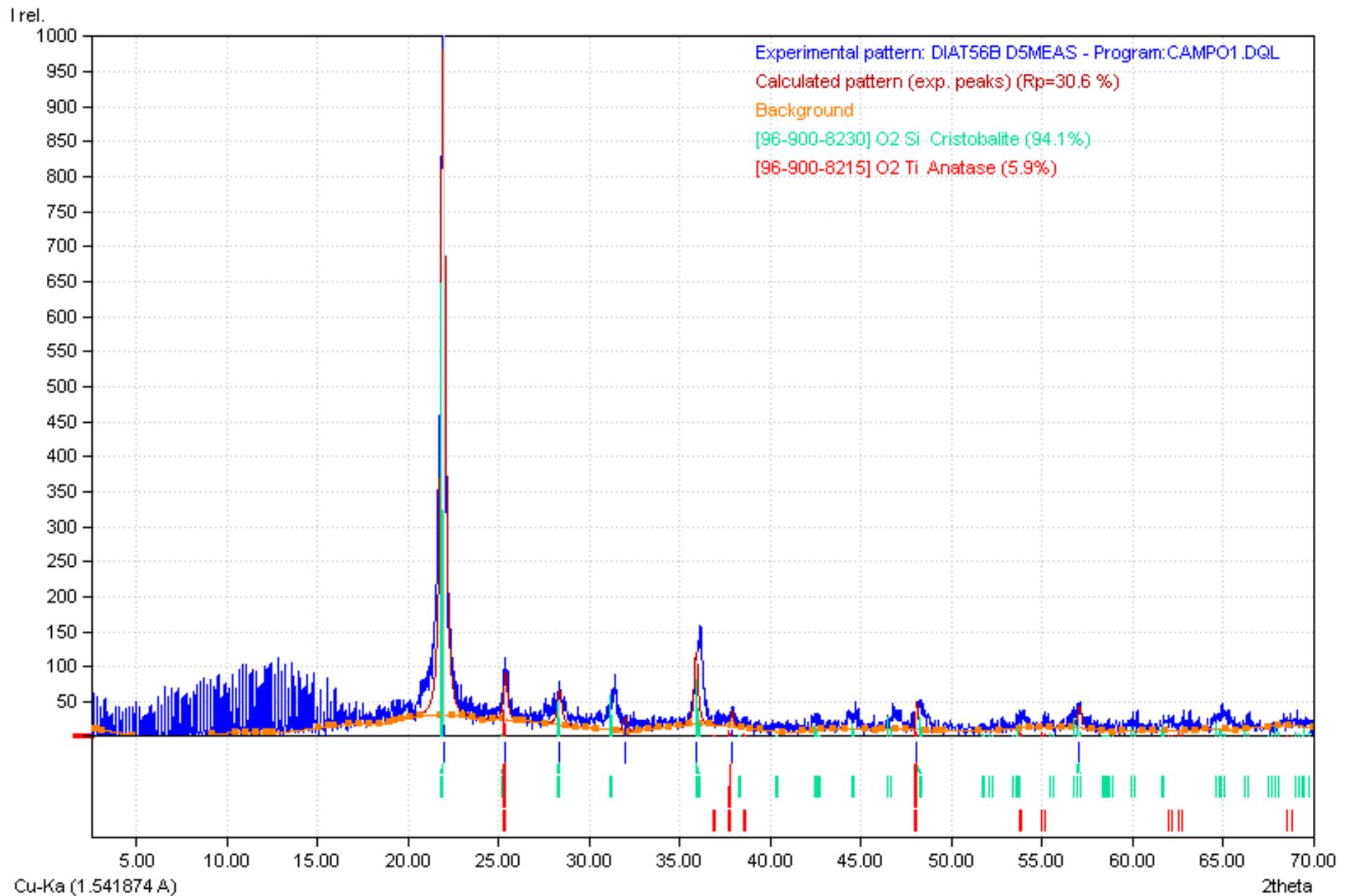
Fotocatalizador TiO₂/ Au Silica Gel 0.3%Au 4h 550°C



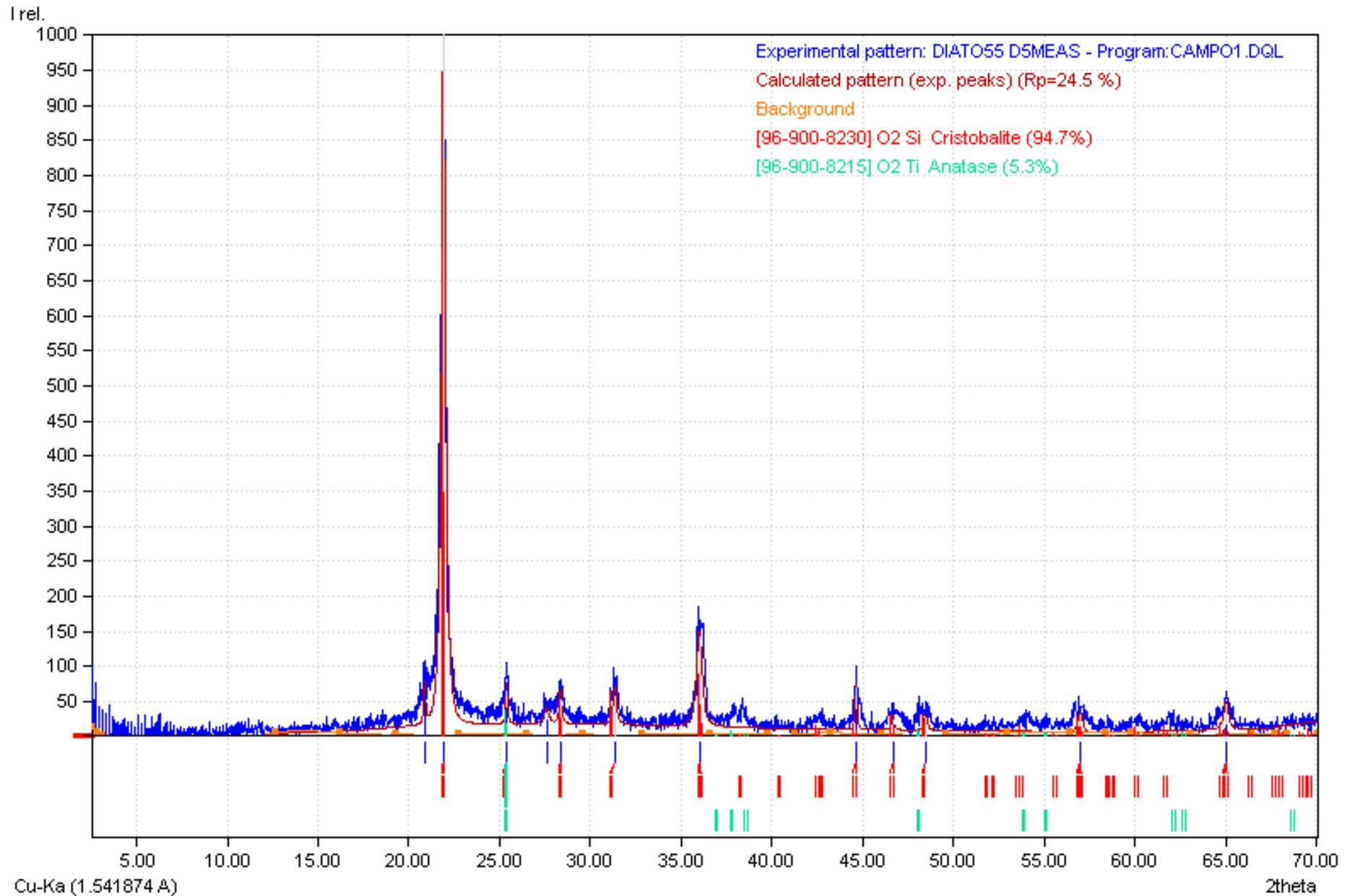
Fotocatalizador TiO₂/ Au Silica Gel 0.5%Au 4h 550



Fotocatalizador TiO₂/ Au Diatomitas 0.5%Au 2h 550°C



Fotocatalizador TiO₂/ Au Diatomitas 0.5%Au 1h 500°C



ANEXO 4. TARJETAS DE DATOS CRISTALOGRÁFICOS

Nombre de entrada: 96-900-8215

Nombre del mineral: Anatasa

Formula: O₂ Ti

Nombre de la muestra: 9008214

I/lc: 5.40

Calidad: C (calculada)

Referencia: Horn M., Schwerdtfeger C. F., Meagher E. P., "Refinement of the structure of anatase at several temperatures Sample: T = 300 C Locality: Legenbach quarry, Binnatal, Switzerland", Zeitsch rift fur Kristallographie 136, 273-281 (1972).

Datos cristalográficos publicados:

Grupo espacial: I 41/a m d (141)

Sistema del cristal: tetragonal

Parámetros de la celda: a= 3.7892 A; c= 9.5370 A

Condiciones de medidas de la celda: T= 573.15 K

Tabla 31. Coordenadas atómicas

Elemento	X	y	Z	Bi	Focc
Ti	0.000000	0.000000	0.000000	0.6360	1.0000
O	0.000000	0.000000	0.207900	0.9500	1.0000

Longitud de onda usada para calcular los valores de 2theta: lambda = 1.541874 A

Tabla 32. Líneas de difracción publicadas

d	2theta	Int.	h	k	l	Mult.
3.5214	25.2920	1000.00	0	1	1	8
2.4354	36.9091	62.21	0	1	3	8
2.3842	37.7308	199.31	0	0	4	2
2.3359	38.5425	71.45	1	1	2	8
1.8946	48.0221	272.67	0	2	0	4
1.7037	53.8086	173.34	0	1	5	8
1.6684	55.0413	169.58	1	2	1	16
1.4954	62.0673	28.57	1	2	3	16
1.4833	62.6297	129.84	0	2	4	8
1.3670	68.6579	57.68	1	1	6	8
1.3397	70.2639	62.22	2	2	0	4
1.2821	73.9291	5.18	0	1	7	8
1.2668	74.9698	95.20	1	2	5	16
1.2521	76.0054	25.66	0	3	1	8
1.1921	80.5852	4.40	0	0	8	2
1.1738	82.1097	6.25	0	3	3	8
1.1679	82.6123	47.38	2	2	4	8
1.1621	83.1175	18.76	1	3	2	16
1.0618	93.1143	6.30	1	2	7	16
1.0531	94.1190	23.44	0	3	5	8
1.0446	95.1248	26.95	2	3	1	16
1.0205	98.1279	17.76	0	1	9	8
1.0090	99.6469	11.16	0	2	8	8

Número de entrada: 96-900-8230

Nombre del mineral: Cristobalita

Formula: O₂ Si

Nombre de la muestra: 9008229

I/lc: 5.65

Calidad: C (calculada)

Referencia: Peacor D. R., "High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion" Note: Cell has been corrected. Sample: T = 210 C Locality: Ellora Caves, Hyderabad State, India", Zeitschrift fur Kristallographie 138, 274-298 (1973).

Datos cristalográficos publicados:

Grupo espacial: P 41 21 2 (92)

Sistema del cristal: tetragonal

Parámetros de la celda: a= 4.9960 Å; c= 7.0160 Å

Condiciones de medidas de la celda: T= 483.1 K

Tabla 33. Coordenadas atómicas

Elemento	x	Y	z	Bi	Focc	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Si	0.295	0.295	0	1.23	1	0.015	0.0153	0.0162	0.0001	0.0019	-0.0019
O	0.240	0.095	0.174	2.61	1	0.053	0.0156	0.0298	0.0002	0.0078	0.0043

Longitud de onda usada para calcular los valores de 2theta: lambda = 1.541874 Å

Tabla 34. Líneas de difracción publicadas

d	2theta	Int.	h	k	l	Mult.
4.0696	21.8398	1000.00	1	0	1	8
3.5327	25.2100	4.78	1	1	0	4
3.1553	28.2847	75.56	1	1	1	8
2.8709	31.1537	92.25	0	1	2	8
2.4980	35.9524	125.86	2	0	0	4
2.4892	36.0836	55.31	1	1	2	8
2.3533	38.2463	0.85	2	0	1	8
2.2343	40.3696	0.01	1	2	0	8
2.1289	42.4613	23.88	2	1	1	16
2.1181	42.6894	2.10	0	1	3	8
2.0348	44.5277	27.54	2	0	2	8
1.9501	46.5740	42.92	1	1	3	8
1.8845	48.2956	44.59	2	1	2	16
1.7664	51.7561	3.84	2	2	0	4
1.7540	52.1479	6.74	0	0	4	2
1.7129	53.4972	0.61	2	2	1	8
1.7072	53.6889	21.43	0	2	3	8
1.6550	55.5281	4.31	0	1	4	8
1.6203	56.8222	39.02	3	0	1	8
1.6155	57.0064	17.61	2	1	3	16
1.5799	58.4150	2.76	1	3	0	8
1.5776	58.5055	1.98	2	2	2	8
1.5710	58.7765	0.15	1	1	4	8
1.5413	60.0255	20.55	3	1	1	16

1.5044	61.6541	21.24	3	0	2	8
1.4405	64.7119	26.45	3	1	2	16
1.4355	64.9676	14.51	0	2	4	8
1.4095	66.3171	12.11	2	2	3	8
1.3856	67.6110	0.07	2	3	0	8
1.3797	67.9444	20.54	2	1	4	16
1.3594	69.0996	8.66	3	2	1	16
1.3565	69.2647	5.74	3	0	3	8
1.3509	69.5943	15.03	0	1	5	8
1.3091	72.1559	16.24	3	1	3	16
1.3041	72.4798	0.32	1	1	5	8
1.2887	73.4831	16.93	3	2	2	16
1.2490	76.2302	1.78	4	0	0	4
1.2446	76.5477	8.64	2	2	4	8
1.2297	77.6506	10.31	4	0	1	8
1.2234	78.1240	1.55	0	2	5	8
1.2117	79.0240	13.86	1	4	0	8
1.2077	79.3382	0.00	0	3	4	8
1.1940	80.4302	1.40	4	1	1	16
1.1921	80.5866	13.25	3	2	3	16
1.1883	80.8992	13.51	2	1	5	16
1.1776	81.7916	1.98	3	3	0	4
1.1766	81.8695	2.12	4	0	2	8
1.1739	82.1032	5.47	3	1	4	16
1.1613	83.1872	3.81	3	3	1	8
1.1453	84.6175	2.13	4	1	2	16
1.1386	85.2371	0.01	0	1	6	8
1.1171	87.2759	0.01	2	4	0	8
1.1164	87.3531	5.46	3	3	2	8
1.1101	87.9708	13.94	1	1	6	8
1.1032	88.6604	9.46	4	2	1	16
1.1017	88.8147	2.97	4	0	3	8
1.0987	89.1233	1.97	2	2	5	8
1.0873	90.3141	3.19	3	2	4	16
1.0759	91.5436	1.70	4	1	3	16
1.0731	91.8523	0.28	0	3	5	8
1.0645	92.8125	3.55	4	2	2	16
1.0590	93.4305	0.10	0	2	6	8
1.0518	94.2761	2.10	3	3	3	8
1.0491	94.5855	3.20	3	1	5	16
1.0360	96.1690	0.09	2	1	6	16
1.0174	98.5315	1.11	4	0	4	8
1.0080	99.7767	3.43	4	2	3	16