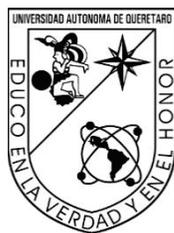


José Rosendo Hernández Reséndiz

“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂-Au
PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN
PROCESOS DE REMOCIÓN DE FÁRMACOS”

2019



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería



“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂-Au PARA
SU POTENCIAL APLICACIÓN EN PROCESOS DE
REMOCIÓN DE FÁRMACOS”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

José Rosendo Hernández Reséndiz

Expediente: 220066

Dirigido por:

M.en C. Rafael Hernández Rangel

Centro Universitario

Querétaro, Qro.

Noviembre de 2019



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 -Au PARA SU POTENCIAL
APLICACIÓN EN PROCESOS DE REMOCIÓN DE FÁRMACOS”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

José Rosendo Hernández Reséndiz

Dirigido por:

M.en C. Rafael Hernández Rangel

M. en C. Rafael Hernández Rangel

Presidente

Firma

Dra. Karen Esquivel Escalante

Secretario

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Vocal

Firma

M. en C. Luis Alejandro Martínez

Chávez

Firma

Suplente

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Noviembre 2019
México

“Para todos los que están, estuvieron y estarán...”

“En la vida no existe nada que temer, solo cosas que comprender”

Marie Curie

Agradecimientos

A mi familia, mis padres Angelina y Ventura, a mis hermanos Marco, Héctor, Angelina, Jesús, mi cuñada Jaqueline, a mis dos sobrinas Pau y Aidé por siempre estar a pesar de las situaciones, por el apoyo y amor incondicional, la paciencia y la fortaleza que nos mantienen unidos. A mis amigos que han pasado a formar parte de mi familia Eva, Mariana, Adriana, Kevin, Ana, Rodrigo, Augusto, Tonantzi, Nas por estar siempre ahí apoyando, y viviendo aventuras juntos.

A mis profesores y amigos por acompañarme en la carrera, de las vivencias y momentos compartidos, del apoyo brindado.

A mi asesor el Maestro y casi Doctor Rafael por la paciencia y trato brindado hacia mi persona, por su amistad, y por el crecimiento durante el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Karen por darme la oportunidad de pertenecer a este grupo de trabajo, por la confianza, y conocimiento otorgado.

A mis compañeros de laboratorio Alicia y Alejandro por enseñarme, y apoyarme en el manejo de equipos, muchas gracias por muchos consejos que me han hecho crecer más, por compartir sus experiencias, y por su amistad.

Al Dr. Frade por permitirme colaborar en su grupo de trabajo en CIDETEQ, pero sobre todo a mis buenos amigos Marisela y Juan Pablo, por ayudarme, enseñarme, y mostrarme que la ciencia es re-bonita, por su amistad, por las experiencias y conocimientos brindados.

A mis amigos de carrera Sergio, Tonantzi, Paulina, Raúl, Mario, Jorge por su amistad, por los momentos divertidos en 5 años, por el apoyo, por todos esos momentos en clases, el apoyo en los exámenes, trabajos y proyectos que nos hicieron aprender juntos.

A todos aquellos amigos y familiares, que no nombro, pero son igual de importantes, que siempre estuvieron apoyando, diciendo échale, ya casi, muchas gracias por la confianza y cariño. A todos los que forman parte de mi vida, de mis día a día gracias por los consejos, por ser parte de mí.



Índice general



.....	1
Agradecimientos	2
Índice de figuras	5
Índice de tablas	6
Índice de ecuaciones	6
Resumen.....	7
Abstract	8
1 Introducción.....	9
1.1 Generalidades.....	9
1.2 Métodos de eliminación de fármacos	10
2 Antecedentes.....	12
2.1 Procesos avanzados de oxidación (POA)	12
2.2 Fotocatálisis	13
2.3 Fotocatálisis homogénea.....	13
2.4 Fotocatálisis heterogénea.....	14
2.5 Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	15
2.6 Oro (Au) NP's y aplicaciones catalíticas.....	17
2.7 Contaminantes emergentes	18
2.8 Fármacos.....	18
2.9 Paracetamol.....	19
3 Estado del arte	19
4 Planteamiento del problema	21
5 Justificación.....	23
6 Hipótesis y objetivos	24
6.1 Hipótesis	24
6.2 Objetivos.....	24
7 Metodología.....	24
7.1 Síntesis de TiO ₂ -Au.....	24
7.1.1 Método Sol Gel asistido por microondas	25
7.1.2 Método Sol Gel asistido por sonoquímica	26
7.2 Caracterizaciones fisicoquímicas	27

7.2.1 XRD.....	27
7.2.2 RAMAN.....	27
7.2.3 XPS.....	27
7.2.4 SEM.....	27
7.2.5 Electroquímica	27
7.2.6 Capacidad y evaluación fotocatalítica	28
7.2.7 Medición de las muestras.....	28
8 Resultados y discusión	29
8.1 Caracterización fisicoquímica	30
8.1.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	30
8.1.2 XRD.....	33
8.1.3 RAMAN.....	36
8.1.4 XPS.....	38
8.1.5.1 Voltamperometría cíclica	40
8.1.5.2 Mott schottky	42
8.2. Degradación paracetamol	47
8.3 Modelado cinético	49
9 Conclusiones.....	53
10 Referencias	54
Anexo 1 Técnicas de caracterización.....	59
Difracción de rayos X (XRD).....	59
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	60
Espectroscopia Raman	61

Índice de figuras

Figura 1 TiO ₂ [19].....	16
Figura 2 Método para el tratamiento de aguas contaminadas por método propuesto por Kristina Fischer [27]	20
Figura 3 parte del proceso de síntesis	26
Figura 4 TiO ₂ Au por el método MW (a)0.05, b)0.1, c)0.7 y d)1%w).....	29
Figura 5 TiO ₂ Au por el método SQ (a)0.05,b) 0.1, c)0.3,d) 0.7 y e)1%w)	29
Figura 6 Comparación micrografías de TiO ₂ Au a 5000X	32
Figura 7 Patrones de difracción de rayos X Au-TiO ₂ w% SGMW	33
Figura 8 Patrones de difracción de rayos X Au-TiO ₂ w% SGSQ.....	34
Figura 9 Espectro Raman Au-TiO ₂ % SGMW	36
Figura 10 Espectro Raman Au-TiO ₂ % SGSQ	37
Figura 11 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X Au-TiO ₂ % SGSQ.....	38
Figura 12 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X Au-TiO ₂ SGSQ (Acercamiento a Au).....	39
Figura 13 Voltamperograma cíclico de electrodos FTO modificados con TiO ₂ -Au sintetizado por el método SQ usando NaOH 0.1 M como electrolito soporte. Velocidad de escaneo 100 mV /s	40
Figura 14 Voltamperograma cíclico de electrodos FTO modificados con TiO ₂ -Au sintetizado por el método MW usando NaOH 0.1 M como electrolito soporte. Velocidad de escaneo 100 mV / s. 41	
Figura 15 Gráficos de 1/C ² frente a potenciales para electrodos modificados FTO con TiO ₂ -Au sintetizado por el método MW usando NaOH 0.1 M como electrolito de soporte, f = 1.002 Hz.....	42
Figura 16 Gráficos de 1/C ² frente a potenciales para electrodos modificados FTO con TiO ₂ -Au sintetizado por el método SQ usando NaOH 0.1 M como electrolito de soporte, f = 1.002 Hz.....	43
Figura 17 Análisis Mott-Schottky para el fotocatalizador TiO ₂ por MW a diferentes frecuencias ..	44
Figura 18 Análisis Mott-Schottky para el fotocatalizador TiO ₂ por SQ a diferentes frecuencias	45
Figura 19 Análisis Mott-Schottky para el fotocatalizador TiO ₂ Au 1% por MW a diferentes frecuencias.....	46
Figura 20 Análisis Mott-Schottky para el fotocatalizador TiO ₂ Au 0.7% por SQ a diferentes frecuencias.....	46
Figura 21 Perfiles de concentración para la degradación de PAM con el proceso fotocatalítico UV TiO ₂ -Au w% SGMW	47
Figura 22 Perfiles de concentración para la degradación de PAM con el proceso fotocatalítico UV TiO ₂ -Au SGSQ	48
Figura 23 Perfiles de concentración para la degradación de paracetamol a diferentes concentraciones de paracetamol con TiO ₂ -Au0.7% SGSQ.....	49
Figura 24 Perfiles de concentración para la degradación de paracetamol a diferentes concentraciones de paracetamol con TiO ₂ -Au0.7% SGMW.....	50
Figura 25 Difracción de rayos X - Ley de Bragg.....	60

Índice de tablas

Tabla 1 Tamaño de partícula obtenidos por método Scherrer para ambos métodos de síntesis	35
Tabla 2. Potencial de banda plana (Efb) y la densidad del donadores (Nd) calculados a partir de Mott-Schottky para muestras de TiO ₂ -Au sintetizadas por los métodos SQ y MW.(Nd=cm ³ , Efb= Volts vs Ag/AgCl)	44
Tabla 3 Constantes de velocidad de pseudo primer orden obtenidos para todos los catalizadores	51
Tabla 4 Constantes de pseudo primer orden para la degradación a diferentes concentraciones de PAM con TiO ₂ -Au 0.7% SGSQ	51
Tabla 5 Constantes de pseudo primer orden para la degradación a diferentes concentraciones de PAM con TiO ₂ -Au 1% SGMW	52
Tabla 6 Constantes de velocidad en la superficie y constante de equilibrio de adsorción ..	52

Índice de ecuaciones

$TiO_2 + hv \rightarrow h\nu VB + + eCB -$ Ecuación 1	14
$h\nu VB, TiO_2 + + H_2O \rightarrow \cdot OH + H +$ Ecuación 2	14
$M + H_2O \rightarrow M(\cdot OH) + H + + e -$ Ecuación 3	14
$D = k\lambda\beta D \cos\theta$ Ecuación 4.....	34
(a) $Ti IV TiO_2 + e - + H + \leftrightarrow Ti IV TiO_2(eCB -)H +$ Ecuación 5.....	41
(b) $Ti IV TiO_2 + e - + H + \leftrightarrow Ti III TiO_2 H +$ Ecuación 6.....	41
$1CSC2 = 2Nd\epsilon\epsilon_0 eA^2 E - Efb - kBT e$ Ecuación 7	42
$\ln MPamtMPam0 = k$ Ecuación 8	50
$1k = 1kcKPAM + 1kcPAM0$ Ecuación 9.....	51
$n\lambda = 2dhklsen\theta$ Ecuación 10	59

Resumen

El agua es probablemente el recurso más importante que tenemos, forma parte de todo en nuestro día a día, sin embargo, en este estilo de vida que hemos formado, con el diseño de diferentes productos y servicios, hemos perjudicado su calidad, la contaminación del agua es uno de los mayores problemas que afectan no solo a México, sino al mundo, y a pesar de que existen muchos métodos de tratamiento y purificación de agua, muchos no contemplan contaminantes emergentes, que son aquellos que pueden representar un daño potencial para los seres vivos y su entorno, pero estos contaminantes se encuentran en muy bajas concentraciones, además de que no existen regulaciones para prevenir su presencia en agua tratada o purificada, como es el caso del paracetamol, uno de los fármacos más usados y el más desechado en México.

En el presente trabajo se desarrolla una metodología de síntesis común de sol-gel para TiO_2 -Au, al cual se le acoplaron dos métodos microondas y sonoquímica, para el tratamiento de este contaminante. Con los fotocatalizadores obtenidos se realizaron pruebas de degradación por medio de luz ultravioleta, con el fin de reducir a presencia de PAM en agua contaminada, además de la caracterización fisicoquímica del material tales como XRD, RAMAN, XPS, SEM, y Mott-Schottky, con las cuales se pudo comprobar una fase cristalina anatasa, así como el número de portadores de carga de cada uno de los fotocatalizadores.

Palabras clave: contaminante emergente, paracetamol, fotocatalizador, TiO_2 -Au

Abstract

Water is probably the most important resource we have, it is part of everything in our day to day, however, in this lifestyle that we have formed, with the design of different products and services, we have damaged its quality, pollution of the water is one of the biggest problems that affect not just Mexico, but the world too, and although there are many methods of water treatment and purification, many do not contemplate emerging pollutants, which are those that can represent a potential damage to living beings and their environment, but these pollutants are found in very low concentrations, besides there are no regulations to prevent their presence in treated or purified water, such as paracetamol, one of the most used and most discarded drugs in Mexico .

In the present work a methodology of common sol-gel synthesis for TiO_2 -Au is developed, with two microwave and sonochemical methods were coupled, for the treatment of this contaminate. With the obtained photocatalysts, degradation tests were carried out by means of ultraviolet light, in addition to the physicochemical characterization of the material such as XRD, RAMAN, XPS, SEM, and Mott-Schottky.

Keywords: emerging contaminant, paracetamol, photocatalyst, TiO_2 -Au

1 Introducción

1.1 Generalidades

La contaminación es el problema más grande a nivel mundial debido a que esto afecta económicamente y socialmente. Hay diversas fuentes de contaminación, que ocasionan diversas consecuencias en el medio ambiente. La tendencia de los últimos años de crecimiento económico y la globalización han traído consigo muchos beneficios, pero a la vez han provocado la aparición de nuevos riesgos. No se puede determinar con exactitud una relación causal entre medio ambiente y salud, queda mucha incertidumbre de por medio. La medición de la exposición a diferentes factores ambientales es compleja porque se no dispone de sistemas adecuados de información y vigilancia sanitaria que permitan valorar la magnitud y gravedad de los riesgos. [1]

Se estima que en países industrializados aproximadamente un 25% a un 33% de las enfermedades son a causa de cualquier tipo de contaminación. [2] En nuevas estimaciones publicadas en 2014 por la Organización Mundial de la Salud (OMS) informa de que en 2012 unos 7 millones de personas murieron-una de cada ocho del total de muertes en el mundo- como consecuencia de la exposición a la contaminación atmosférica. [3]

Por lo tanto, una manera de combatir problemas de salud pública es generando soluciones a la problemática de la contaminación, una de ellas es a través del tratamiento de agua, mediante la eliminación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas, como lo pueden ser colorantes, insecticidas, fármacos, etc.

El agua salubre y de fácil acceso es importante para la salud pública, ya sea que se utilice para beber, uso doméstico, producir alimentos o para fines recreativos. La mejora del abastecimiento de agua, del saneamiento y de la gestión de los recursos hídricos puede impulsar el crecimiento económico de los países y contribuir en gran medida a la reducción de la pobreza [4]. La contaminación de los recursos hídricos por lo tanto es perjudicial; en los últimos años se ha determinado diferentes fuentes de contaminación hacia el agua, entre las que esta la contaminación de afluentes hídricos por fármacos. [5] La presencia de

productos químicos farmacéuticos en el medio acuático ha sido reconocida como una preocupación. [6]

Los fármacos son sintetizados u obtenidos de manera natural, que pueden encontrarse en prescripciones médicas, medicamentos de venta sin receta y medicamentos veterinarios. El uso descuidado de este tipo de recursos ha llevado a una liberación indiscriminada de productos farmacéuticos en nuestro medio ambiente. Que llegan al agua después de la excreción de los humanos y animales que consumieron dichos fármacos, o por desechos de hospitales, industria farmacéutica e inclusive de medicamentos caducos desechados desde los hogares. [3]

Las vías principales de productos farmacéuticos en el medio ambiente son a través de la excreción humana, la eliminación de los productos no utilizados y por el uso agrícola. Una amplia gama de productos farmacéuticos se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas, asociada con la eliminación de las aguas residuales. [6]

La presencia de los fármacos en el agua ha despertado una mayor preocupación con respecto a estos fármacos, debido al hallazgo de algunos de ellos (como el ibuprofeno, el diclofenaco, la carbamacepina o el ácido clofibrico) en aguas potables, las consecuencias van desde modificar el sistema endocrino de animales acuáticos, en humanos puede ocasionar la resistencia de bacterias, esto es ocasionado a la presencia de medicamentos epilépticos, antiinflamatorios, analgésicos, antivirales, etc. [1] [7]

1.2 Métodos de eliminación de fármacos

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales no son del todo satisfactorios, al punto que se ha detectado que muchos compuestos que persisten sin alteración alguna, por lo que es necesario evaluar a diferentes métodos. Los métodos de tratamientos para la eliminación de contaminantes emergentes (CE) se pueden clasificar en tres categorías: fisicoquímicos (ultrafiltración, oxidación, empleo de absorbentes), biológicos (tratamiento con membranas, tratamientos combinados) y avanzados (cavitación, oxidación fotocatalítica, química fenton). [8]

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos para remover CE, se encuentran procesos tradicionales de tratamientos de aguas tales como la coagulación y la floculación. Sin embargo, estos son incapaces de remover compuestos de rompimientos de endocrinas (nonilfenol, estrona (E1), estradiol (E2) y muchos otros), productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, por sí solos. [8]

Los procesos de separación fisicoquímicos que emplean membranas, tales como la ultrafiltración (UF), son tecnologías cuyo uso se está incrementando en el campo de los tratamientos de agua y aguas residuales que producen agua clara disponible para diferentes aplicaciones. Sin embargo, la UF individual, algunas veces es inefectiva para la remoción de la mayoría de los CE, debido a la capacidad de retención limitada de las membranas de UF [8]

La oxidación, es uno de los mecanismos de remoción más prometedora especialmente cuando se emplea cloro u ozono. Sin embargo, se requiere hacer una selección cuidadosa, ya que la reacción de estos químicos produce productos cuyos efectos se desconocen. El ozono ha sido ampliamente usado como un oxidante en el tratamiento de agua potable, y en repetidas ocasiones se ha propuesto para eliminar compuestos orgánicos en el tratamiento de aguas residuales. La molécula de ozono puede reaccionar con muchos compuestos orgánicos; particularmente aquellos insaturados o que contienen anillos aromáticos o heteroátomos también son capaces de descomponerse en agua para formar radicales hidroxilos. [8]

La tecnología de biorreactores con membrana se considera como el desarrollo más prometedor en el tratamiento microbiológico de aguas residuales. Esta tecnología combina un proceso de degradación biológico usando un lodo activado, con una separación sólido-líquido a través de un proceso de UF. Es así como esta tecnología puede ser clave en el reciclaje directo e indirecto de aguas residuales, debido a dos de sus características: la baja carga de lodos en términos de DBO, de manera que las bacterias quedan forzadas a mineralizar pobremente compuestos orgánicos degradables y la larga vida de los lodos que da a las bacterias tiempo para adaptarse a sustancias resistentes al tratamiento. Aunque este tratamiento ha ganado popularidad y se han reportado varias de sus aplicaciones, existen pocos artículos en los que se describe el comportamiento de los CE durante el tratamiento por medio de biorreactores con membrana. [8]

Uno de los métodos más empleados para la eliminación de contaminantes orgánicos es el de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , este proceso utiliza fotocatalisis, activación de un catalizador por medio de luz, con nanopartículas para maximizar la absorción de fotones y reactivos. Este proceso tiene ventajas tales como el bajo precio y la estabilidad química de la mayoría de los fotocatalizadores utilizados. [8]

2 Antecedentes

2.1 Procesos avanzados de oxidación (PAO)

Las POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a que involucran la generación y uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante como el radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$). Este radical puede ser generado por varios medios y es altamente efectivo para la oxidación de materia orgánica, en especial aquella que no es biodegradable. [9]

Algunos PAO recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados. [9]

Los procesos de oxidación avanzada (PAO) constituyen 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 en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis. [10]

Los PAO pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres, los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales. Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos. [10]

Las ventajas de los PAO son:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos. [8] [10]

2.2 Fotocatálisis

El término fotocatálisis puede ser engañoso a primera vista, ya que los fotones se usan como reactivo, en la mayoría de los casos en grandes cantidades y no como catalizadores. La fotocatálisis describe transformaciones que requieren luz como aporte de energía para proceder y típicamente usan cantidades catalíticas de fotocatalizadores absorbentes de luz, como complejos metálicos de colorantes orgánicos. [11]

Un modo de acción principal en la fotocatálisis de luz visible es inducir una transferencia de electrones hacia o desde un sustrato, generando así aniones o cationes radicales (o radicales neutros cuando se usan materiales de partida catiónicos o aniónicos), que a menudo son seguidos por la extrusión de un dejando el grupo para formar en general un radical neutro como la especie reactiva que inicia una transformación química. [10] [11]

2.3 Fotocatálisis homogénea

En el proceso de fotocatálisis homogénea interacciona la absorción de la radiación UV y/o la luz visible, con un catalizador y los sustratos a degradar en una disolución acuosa. [10]

Implica radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que son altamente oxidantes y tienen la capacidad de oxidar rápidamente y en forma no selectiva a las moléculas de colorantes. Además, estos procesos tienen la posibilidad de emplear como fuente de iluminación la radiación solar, por lo que son atractivos desde punto de vista económico-ambiental. [12]

2.4 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea apareció como un nuevo “proceso avanzado de oxidación” (PAO) emergente, con más de 2000 publicaciones recientes sobre el tema a principios del siglo XXI.

Se entiende como fotocatalisis heterogénea el proceso que implica la utilización conjunta de la luz o radiación ultravioleta y un material sólido inorgánico semiconductor, para promover una transformación química. La radiación incidente que inicia esta secuencia de transformaciones pertenece a una región de longitudes de onda (región visible del espectro o del ultravioleta de bajas energías) que será absorbida preferentemente por el semiconductor (O catalizador), más que por el sustrato de interés. [13]

En otras palabras, un proceso fotocatalítico heterogéneo consiste en incidir sobre el catalizador radiación con fotones de energía igual o mayor que su energía de banda prohibida (E_{bg}). Cuando un fotón es absorbido, un electrón se promueve de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando un hueco en la banda de valencia. El par de cargas electrón-hueco generadas participan en las reacciones de redox. [12]



Cuando un semiconductor se ilumina con fotones de energía superior o igual a su energía de banda prohibida, se crean fotoelectrones e⁻ y foto-agujeros h⁺ [14] [15] En un medio de reacción fluido, los reactivos pueden adsorberse y reaccionar con electrones (moléculas aceptoras como O₂) o como agujeros (moléculas donadoras). La fotocatalisis se basa en adsorber simultáneamente reactivos y absorber fotones eficientes. Los 5 parámetros principales que gobiernan la cinética son:

1. La masa del catalizador,
2. La longitud de onda,
3. La concentración (o presión) inicial del reactivo,
4. El flujo radiante

5. La temperatura en condiciones extremas con respecto a la temperatura ambiente ($T < -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T > 80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$). [13]

2.5 Dióxido de Titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio (TiO_2), comúnmente conocido como titania, es uno de los materiales semiconductores más estudiados y aplicados en áreas como la fotocatalisis. [16] Las propiedades únicas de TiO_2 están directamente conectadas a su estructura cristalina, que también está relacionada con su método de procesamiento. [17] TiO_2 tiene tres fases de estructuras cristalinas a saber: anatasa, rutilo y broquita. [18] Las fases más comúnmente vistas son anatasa y rutilo, que son también las fases que se utilizan como fotocatalizador. [19]

Además, el dióxido de titanio (TiO_2) Figura 1, es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV (300-370 nm) [20]; además es un óxido anfótero muy estable químicamente. Por las características mencionadas, es uno de los fotocatalizadores más estudiados actualmente para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua. [10] [21]

Los polvos de dióxido de titanio han sido obtenidos utilizando diversos métodos, entre los que se destacan la síntesis química en fase vapor, hidrotérmica, precipitación controlada, sol-gel y precursor polimérico. [22]

El método sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño nanométrico), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). [21]

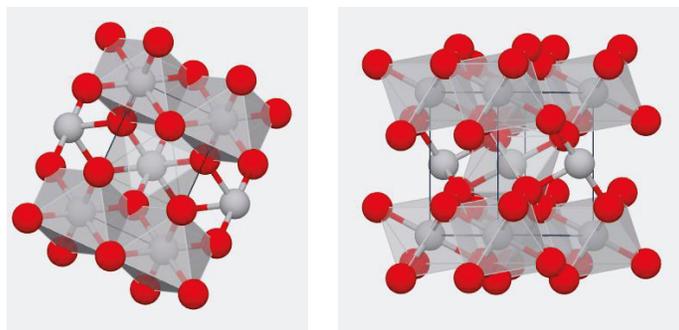


Figura 1 TiO₂ [23]

La excitación de un semiconductor, como TiO₂, con fotones de energía apropiada produce un par electrón-agujero ($e^- h^+$) que puede recombinarse o reaccionar con especies apropiadamente adsorbidas. La fotocatalisis con TiO₂ es un campo bien establecido que explota estos fenómenos y que ha sido ampliamente revisado. [24]

La fotoreactividad de los materiales semiconductores con metales de transición, en general, depende de tres parámetros clave:

1. La naturaleza del soporte
2. La naturaleza y el tamaño de los metales de transición
3. La estructura superficial del soporte y su interfaz con el metal

La naturaleza polimórfica de un soporte como TiO₂ tiene muchos efectos, en particular la variación en las tasas de recombinación de agujeros de electrones ya que la anatasa es un intervalo de banda indirecto, mientras que el rutilo es un material de intervalo de banda directo. Esto afecta la tasa de recombinación de electrones haciendo que la anatasa (tasa de recombinación lenta de electrones) sea más activa que el polimorfo rutilo. [24]

2.6 Oro (Au) NP's y aplicaciones catalíticas

El incluir al TiO₂ nanopartículas de metales nobles como Pt, Ag, Pd y Au es un método efectivo para mejorar la actividad fotocatalítica. Las nanopartículas de metales nobles contactan estrechamente con TiO₂ para formar barreras de Schottky, que conducen los electrones fotogenerados del TiO₂ de tipo n a los metales nobles y mejoran la velocidad de separación de carga y la actividad fotocatalítica. Para el TiO₂ decorado con Au y Ag, hay un efecto adicional, la resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR), que contribuye a una fuerte absorción de la luz visible y, por lo tanto, al rendimiento fotocatalítico bajo la iluminación de luz visible. El efecto LSPR se ve afectado fácilmente por la forma, el tamaño y el contenido de las nanopartículas de Au, así como por las características de los soportes de TiO₂. [25]

Entre los metales nobles, el oro ha atraído un interés significativo debido a varias características y propiedades que otorga el material. Las nanopartículas de oro (Au-NP) se han explotado con diversos fines, desde óptica y electroquímica hasta ingeniería ambiental, debido a su estabilidad, no toxicidad y biocompatibilidad. [26]

El interés en la aplicación de Au-NP como catalizadores ha aumentado durante las últimas dos décadas. Aunque el oro en bulto es químicamente inerte hacia las quimisorciones de moléculas reactivas, como el oxígeno y el hidrógeno, y a menudo se lo considera un catalizador deficiente, por el contrario, los catalizadores de nanopartículas de Au son únicos en su actividad en condiciones suaves, incluso a temperatura ambiente o menos. Cuando las nanopartículas de Au de menos de ~ 5 nm de tamaño se soportan en óxidos de metales básicos o carbono, se producen catalizadores muy activos. [26] [27]

2.7 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes "corresponden" en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos para una futura regulación dependiendo de la investigación sobre sus posibles efectos en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su ocurrencia. [28]

Ejemplos de compuestos que han surgido recientemente como particularmente relevantes son los tensoactivos, productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP) y aditivos de gasolina. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el medio ambiente para causar efectos negativos, ya que sus altas tasas de transformación/eliminación pueden compensarse con su continua introducción al medio ambiente. Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la evaluación de riesgos y los datos ecotoxicológicos no están disponibles, por lo que es difícil predecir qué efectos sobre la salud pueden tener en humanos y organismos acuáticos. [29]

2.8 Fármacos

Los compuestos farmacéuticamente activos son moléculas complejas con diferentes funcionalidades, propiedades fisicoquímicas y biológicas. Se desarrollan y utilizan debido a su actividad biológica más o menos específica y se caracterizan sobre todo por su naturaleza iónica. Sus pesos moleculares varían típicamente de 300 a 1000. En condiciones ambientales, las moléculas pueden ser neutrales, catiónicas, aniónicas o zwitteriónicas. También a menudo tienen funcionalidades básicas o ácidas. Los productos farmacéuticos se pueden clasificar según sus efectos, pero también "en sentido transversal" según su estructura química. Normalmente, los productos farmacéuticos y desinfectantes se clasifican según su finalidad terapéutica (por ejemplo, antibióticos, analgésicos, antineoplásicos, sustancias antiinflamatorias, antibióticos, agentes antihistamínicos, medios de contraste, etc.). [30]

2.9 Paracetamol

El paracetamol (un nombre internacional utilizado en Europa) y el acetaminofeno (un nombre internacional utilizado en los EE. UU.) Son dos nombres oficiales del mismo compuesto químico derivado de su nombre químico: N-acetil-para-aminofenol (el segmento "cet" insertado entre "para" y "amino") y Nacetil-para-aminofenol. [31]

Un analgésico ampliamente utilizado, el cual esta comúnmente presente en ambientes acuáticos, además puede causar daño hepático, nefrotoxicidad, complicaciones gastrointestinales y hepatitis. [32] Cabe mencionar que su toxicidad produce hepatotoxicidad con dosis de 325 mg que pueden ocasionar afectaciones en los riñones, el corazón y el sistema nervioso central (SNC); generando insuficiencia hepática fulminante y, en el peor de los casos, muerte. El paracetamol es potencialmente tóxico debido a la presencia de efectos tóxicos en organismos acuáticos, exposición a diferentes concentraciones de PAM. Anualmente, se producen 145,000 toneladas de APAP en el mundo; pero a pesar de su seguridad cuando no se usa correctamente, es uno de los medicamentos más comunes responsables de los informes de sobredosis en los centros de toxicología. [32] [33] [34]

3 Estado del arte

Ardhendu Sekhar Giri y Animes Kumar Golder (2014) Realiza una comparación de varios métodos avanzados de oxidación, para evaluar el Carbón orgánico total y biodegradabilidad de los subproductos en las soluciones contaminadas con el analgésico dipirona, donde da a conocer resultados de remoción del este fármaco de hasta un 94% con Fentón, 96% con Foto-Fentón, 74% con fotólisis UV/H₂O₂ y finalmente con TiO₂ un 72%. [35]

Mientras que Irene Georgaki, Eva Vasilaki y Nikos Katsarakis (2014) hacen un estudio de degradación de Carbamazepina e ibuprofeno por medio de fotocatalisis con TiO₂ y ZnO, buscando las condiciones que lleven a mejores resultados, variando la concentración de fotocatalizador, concentración de fármaco, longitud de onda de luz ultravioleta, y monitoreando los resultados con ayuda de un HPLC. [36]

Tambien Luna-Sanchez(2013) hace una fotodegradación de omeprazol en solución acuosa, este medicamento es el ingrediente activo de varios antiácidos ampliamente usados a nivel mundial. El omeprazol utilizado en los experimentos de degradación se obtuvo mediante el proceso de extracción sólido-líquido a partir de un medicamento comercial. [37]

Los experimentos de degradación se llevaron a cabo en un reactor iluminado con lámparas de luz UV de baja energía y se utilizó TiO_2 como catalizador. Los resultados experimentales indican que el compuesto orgánico se degrada fácilmente en un periodo de 6 horas, los resultados que obtiene son de una degradación del 97% . [37]

M. Tobajas, C. Belver y J.J. Rodriguez(2016) nos muestran la degradación de fármacos de paracetamol y antipirina con un novedoso método de nanoestructuras TiO_2 -ZnO, haciendo degradaciones y realizando un análisis de pseudo primer orden. [38]

Kristina Fischer, Martin Grimm, Jonathan, Meyers, Corinna Dietrich, Roger Gläser, Agnes Schulze (2015) proponen un método de membranas poliméricas para contener nanopartículas de TiO_2 , con el fin de degradar fármacos antiinflamatorios como el ibuprofeno y diclofenaco. [39]

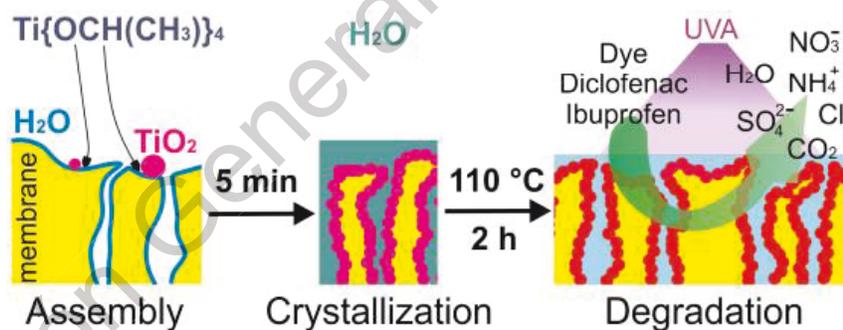


Figura 2 Método para el tratamiento de aguas contaminadas por método propuesto por Kristina Fischer [39]

4 Planteamiento del problema

La contaminación es un problema cotidiano que se debe afrontar sin titubeos, por lo que generar soluciones para las diferentes causas son indispensables para poder vivir mejor, y preservar nuestro medio ambiente.

Los riesgos que puede generar la presencia de contaminantes como lo son los fármacos en el agua para el consumo humano es de alto riesgo por lo cual, la remoción de estas sustancias es fundamental para la preservación de una vida sana y humana de las personas. [40]

Debido a sus propiedades físico-químicas de los fármacos, sus metabolitos, productos de degradación, y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica. [8] [41]

Además, se han observado diversos efectos nocivos de varios grupos terapéuticos tales como los agentes citotóxicos, los antibióticos, los medicamentos hormonales, los AINES (diclofenaco) y los antidepresivos sobre la reproducción, fallo renal, muerte, resistencia a antibióticos y desórdenes endócrinos en diferentes especies animales.

La falta de regulación de los compuestos con potencial tóxico para el medio ambiente es un problema generalizado a nivel global ya que, de las más de 100 millones de sustancias químicas registradas actualmente en las bases de datos mundiales, sólo un 0.03% [42] están reguladas a pesar de que muchas son clasificadas como ‘contaminantes emergentes’ debido a que tienen el potencial de causar daños a la salud o al ambiente aún en muy bajas concentraciones. Los fármacos entran dentro de esta clasificación y, particularmente algunos de ellos ya se encuentran listados como contaminantes de potencial importante para México en función de sus volúmenes de uso, interés toxicológico, sus mecanismos de acción y su relevancia para la salud pública. [43]

Hoy en día diferentes métodos ya son utilizados en la remoción de fármacos, pero son costosos, tales como la ozonificación que requiere de equipos sofisticados, la necesidad de generar soluciones alternativas de menor costo y mayor eficiencia son requeridas, tal es el

caso del uso de TiO_2 el cual tiene buenos resultados sin embargo su implementación y eficiencia es baja comparada con otros métodos o materiales, es por eso que dopar este material puede representar una disminución de la energía requerida para su activación y funcionalidad correspondiente, tener mayor acceso, por ello el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ otorga esa posible solución, de activarse con menor energía y aumentar su eficiencia de degradación.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

5 Justificación

Muchos de los tratamientos más usados en la actualidad para la purificación de las fuentes pluviales, no contemplan la eliminación de contaminantes emergentes como lo son los fármacos, que son contaminantes emergentes que deben ser eliminados del agua, debido a que representan un riesgo potencial para el desarrollo óptimo de especies animales, además de los riesgos que conlleva el suministrar fármacos al cuerpo, sin que este lo requiera, por las complicaciones a la salud como lo pueden ser problema en riñones, hígado, etc. [44, 45]

El TiO_2 ha representado un método avanzado de oxidación de fácil acceso y bajo coste, sin embargo, presenta algunas desventajas al no poder ser utilizado sin una fuente artificial de luz ultravioleta, por lo que es importante el mejorar más este tipo de materiales.

Trabajos reportados [35] [22] [10] muestran resultados con TiO_2 sin ningún tipo de dopante, debido a esto este tipo de material solo puede ser activado con luz ultravioleta, por lo que nuestro trabajo consistirá en sintetizar TiO_2 e incorporarle Au como dopante, con el fin de reducir la energía requerida para el uso del semiconductor y pueda ser aprovechado con luz visible, tomando en cuenta que el oro es un metal noble, que evitara la formación de óxidos no deseados. También el TiO_2 podría mejorar la reacción oxidativa del fármaco a tratar, además que se propone para mejorar, agilizar y reducir los costos de tratamiento de agua para este tipo de contaminantes. [46]

6 Hipótesis y objetivos

6.1 Hipótesis

Las nanopartículas de Au-TiO₂ sintetizadas por los métodos de sol-gel asistido por sonoquímica y sol-gel asistido por microondas degradan paracetamol por medio de fotocatalisis de acuerdo con la concentración nominal de Au.

6.2 Objetivos

Objetivo general

Establecer la concentración óptima de Au en fotocatalizadores Au-TiO₂ sintetizados por medio de sol-gel asistido por microondas y sonoquímica para remoción de fármacos por procesos avanzados de oxidación.

Objetivos específicos

- Sintetizar los fotocatalizadores Au-TiO₂ por medio de los métodos sol-gel asistido por microondas y sol-gel asistido por sonoquímica.
- Determinar la capacidad de degradación fotocatalítica de paracetamol con diferentes condiciones de reacción y obtener parámetros cinéticos.
- Obtener información fisicoquímica de los fotocatalizadores por medio de técnicas espectroscópicas, microscópicas y electroquímicas.

7 Metodología

7.1 Síntesis de TiO₂-Au

El método Sol-Gel para sintetizar dióxido de titanio, consiste en transformar una solución que contiene un ion metálico en una gelatina o precipitado, mediante reacciones químicas en condiciones sencillas (presión y temperatura ambiente). Los precursores utilizados en la síntesis para la preparación del “sol” son sales metálicas inorgánicas y, más frecuentemente,

compuestos metal-orgánicos (alcóxidos). En un proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal, o “sol”; normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizadores. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). [47]

7.1.1 Método Sol Gel asistido por microondas

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo siguiendo la misma metodología, únicamente variando la cantidad de dopante que se agregó.

Se utilizó una relación molar de $1:0.028:4.44:2.78 \times 10^{-5}$ de alcohol isopropílico (C_3H_8O), isopropóxido de titanio (IV) ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$), agua y dopante en este trabajo se utilizó ácido cloroáurico como sal precursora de dopante ($HAuCl_4$). Se colocó el alcohol isopropílico (C_3H_8O) y se burbujeó nitrógeno durante cinco minutos para desplazar el oxígeno disuelto, posteriormente se agregó el isopropóxido de titanio (IV) ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$) y se dejó reposar la solución resultante durante 20 min, después se agregó en volumen total de agua (agua + dopante ($HAuCl_4$)), la solución se dejará reposar por una hora. La solución reposada se meterá al horno de microondas, donde se utilizó una rampa de $10^\circ C/min$ hasta una temperatura final de $210^\circ C$ por media hora. La solución que se obtenga se filtró, seco y calcino a $450^\circ C$ por tres horas. Esta síntesis se realizó para obtener aproximadamente 1.9 g de catalizador. Se realizó la misma síntesis para todos los catalizadores con 0.05%, 0.1 %, 0.3%, 0.7 % y 1% en peso nominal de oro. [48]

7.1.2 Método Sol Gel asistido por sonoquímica



Figura 3 parte del proceso de síntesis

La preparación de los catalizadores por medio de sonoquímica se llevó a cabo siguiendo la misma metodología, de igual manera se utilizó ácido cloroáurico como sal precursora de dopante (HAuCl_4). Se utilizó la misma relación molar que por el método MW, donde se colocó el alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) y se burbujeó nitrógeno durante cinco minutos para desplazar el oxígeno disuelto, posteriormente se agregó isopropóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$) y se dejó reposar la solución resultante durante 20 min, después se colocó el sonotrodo, como se observa en la figura 3 utilizándolo con 70% cavitación y 30% amplitud por 30 minutos, durante este proceso se agregó en volumen total de agua (agua + dopante (HAuCl_4)), la solución se dejó reposar por una hora. La solución que se obtuvo se filtró, seco y calcino a 450°C por tres horas. Esta síntesis se realizó para obtener aproximadamente 1.9 g de catalizador. Se realizó la misma síntesis para todos los catalizadores con 0.05%, 0.1 %, 0.3%, 0.7 % y 1% en peso nominal de oro.

7.2 Caracterizaciones fisicoquímicas

7.2.1 XRD

Se registraron patrones de difracción de rayos X (DRX) para estudiar la cristalinidad y el tamaño de partícula, utilizando un difractómetro avanzado Bruker D8 equipado con un tubo de sellado de Cu para generar radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) dentro de los ángulos de Bragg $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ en pasos de 0.02° . Las muestras se montaron en un soporte de muestra estándar para muestras a granel y en un soporte cilíndrico estándar.

7.2.2 RAMAN

El análisis de espectroscopía Raman se realizó como técnica complementaria para XRD usando un equipo LabRAM HR, Horiba Scientific con un láser Nd: YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$, potencia de salida de 80 mW). Las muestras se analizaron con una potencia de 6 mW sobre un área de $1,5 \mu\text{m}$ de diámetro.

7.2.3 XPS

Los análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se llevaron a cabo con un equipo XPS Thermo Scientifics usando un tiempo de adquisición total de 1 minuto y 40,5 segundos, una serie de escaneos de 10, un tamaño de paso de energía de 20 eV y una fuente de rayos X Al-K α (1486,7 eV).

7.2.4 SEM

El análisis de la morfología se realizó mediante imágenes SEM, obtenidas con un espectrómetro JEOL JSM-6510LV acoplado con un analizador XRF-1800 a 5000x

7.2.5 Electroquímica

Los electrodos de trabajo se prepararon sobre una superficie de vidrio modificada con ITO (óxido de Indio dopado con dióxido de estaño), se preparó una suspensión de muestra de 15 mg/ml en isopropanol la cual se añadió sobre un substrato de vidrio conductor (SOLEMS, FTO 20 Ω) gota a gota hasta su evaporación, para posteriormente realizarle un tratamiento térmico a 200°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, 1 h) bajo aire. Para crear un contacto eléctrico se usó un caimán con teflón en la parte metálica evitando el contacto con la solución acuosa. Para todos los experimentos, se empleó como electrolito soporte una disolución de NaOH 0.1 M (pH 12.9) en presencia de N_2 para evitar los procesos de oxígeno disuelto. Las mediciones electroquímicas se realizaron a 25°C en una celda de arreglo tres electrodos, como trabajo

el electrodo modificado previamente descrito, como auxiliar un alambre de platino y Ag/AgCl como referencia, las mediciones se hicieron en un potencióstato-galvanostato Biologic SP-300.

Las propiedades semiconductoras de los foto-electrodos se calcularon a partir de mediciones de capacitancia vs potencial empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica aplicando una perturbación de corriente alterna de 10 mV en un determinado rango de potenciales en los que se polariza durante 5 minutos para poder obtener una señal estable. A cada valor de potencial se realiza un barrido de frecuencias que varían desde 100 kHz a 1 Hz. Para obtener las gráficas de Mott-Schottky se realiza un barrido de potencial cada 50 mV desde 0 a -1 V/Ag-AgCl.

7.2.6 Capacidad y evaluación fotocatalítica

En el sistema de evaluación fotocatalítica se colocó muestra contaminada (paracetamol 30ppm) con 0.1 gr de catalizador en polvo, manteniendo agitación y flujo de aire constantes, se colocó a exposición a luz ultravioleta y a luz solar por un lapso de 3 horas en la cual se tomaron alícuotas en intervalos cada 5 minutos durante la primera media hora, después serán de 30 min.

Con el fin de investigar la formación y eventual desaparición de los compuestos intermediarios en la mezcla de reacción, se controló la oxidación fotocatalítica del paracetamol en función del tiempo esto se realizó con un espectrofotómetro Dynamic Halo XB-10.

7.2.7 Medición de las muestras

Las muestras fueron analizadas por medio de un HPLC, modelo UltiMate 3000. Previo al análisis se centrifugaron para remover partículas en suspensión que pudieran interferir con el análisis, esto realizado en una centrifuga a una velocidad de 4500 rpm durante un periodo de tiempo de 20 min.

8 Resultados y discusión

Se sabe que el tamaño, la forma, la microestructura y la fase de las nanopartículas influyen fuertemente en las propiedades de los nanocristales, como la reactividad química y el comportamiento catalítico. [49]

A continuación, abordaremos diferentes análisis para entender el comportamiento de los fotocatalizadores TiO_2 -Au.

En las figuras 3 y 4 mostramos algunos de los fotocatalizadores obtenidos para ambos métodos, donde para comenzar un análisis se puede apreciar el cambio de color conforme se tiene mayor porcentaje de peso nominal de Au, donde van desde un ligero tono azul-violeta a un rojo-morado.



Figura 4 TiO_2 -Au por el método MW (a)0.05, b)0.1, c)0.7 y d)1%w)

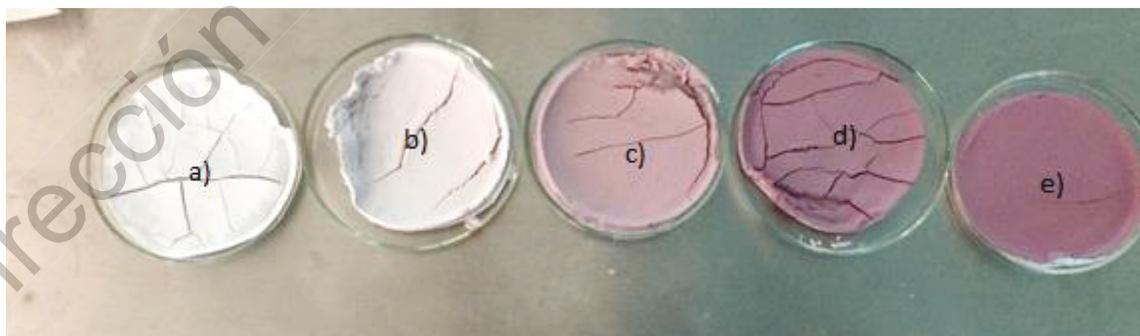
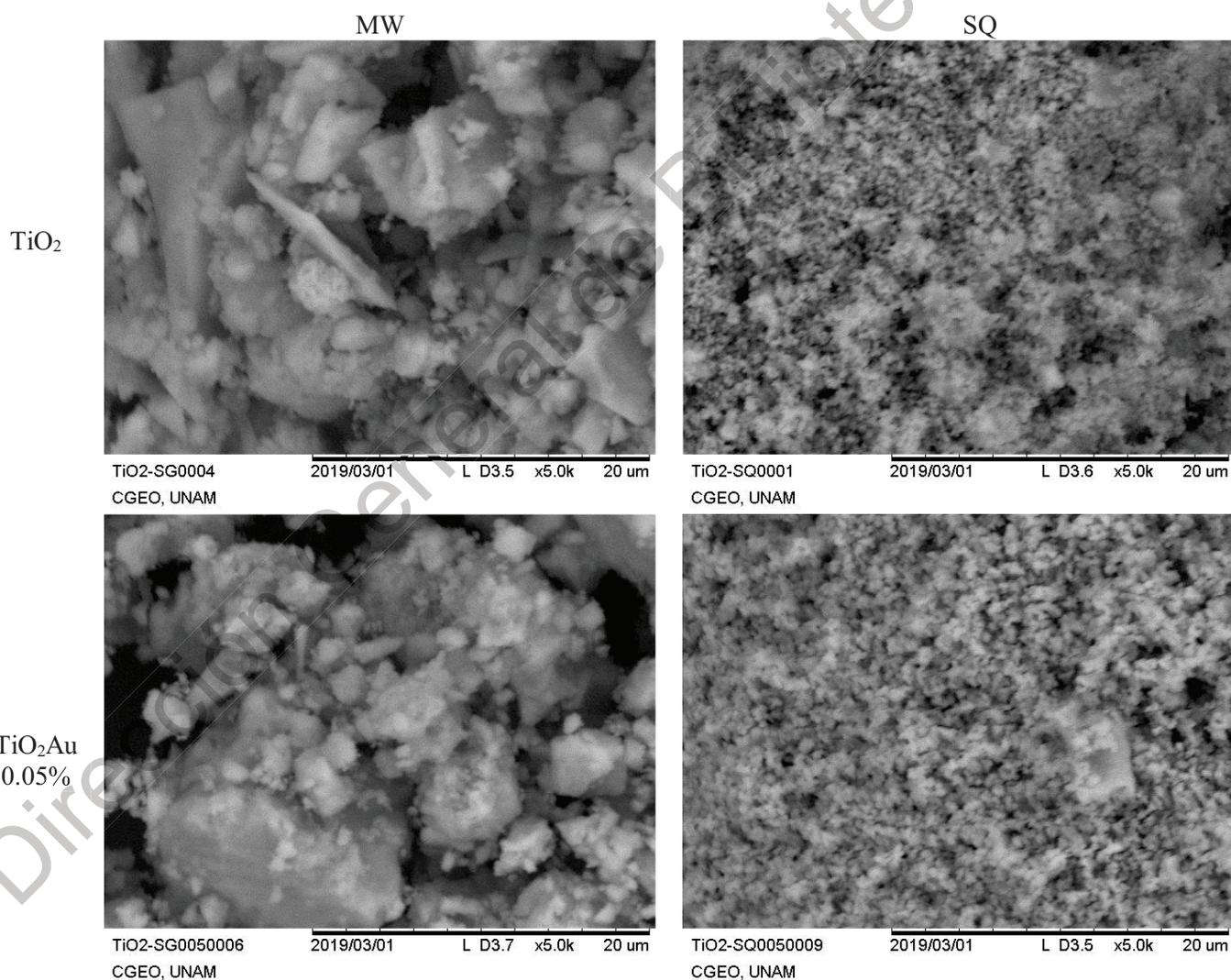


Figura 5 TiO_2 -Au por el método SQ (a)0.05, b) 0.1, c)0.3, d) 0.7 y e)1%w)

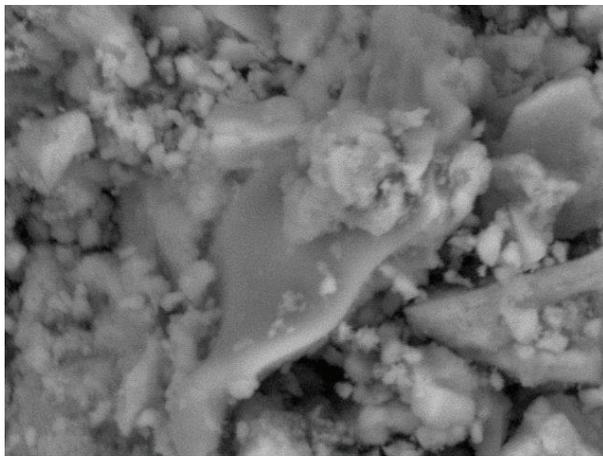
8.1 Caracterización fisicoquímica

8.1.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

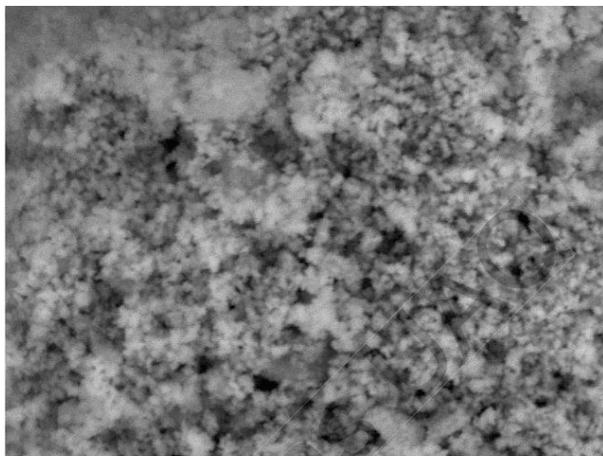
Se estudió la morfología de las diferentes muestras a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se puede apreciar en las figuras 11 que para ninguno de los dos casos se observa una forma definida a los conglomerados de partículas, sin embargo, la distribución es más homogénea en las síntesis por medio de sonoquímica, mientras que en el método asistido por microondas podemos observar formas irregulares, mientras que por SQ son más esféricas, también se observa una variación en el tamaño de los conglomerados. Además, no observamos que se tenga un cambio en la morfología del TiO_2 después de agregar el oro.



TiO₂Au
0.1%

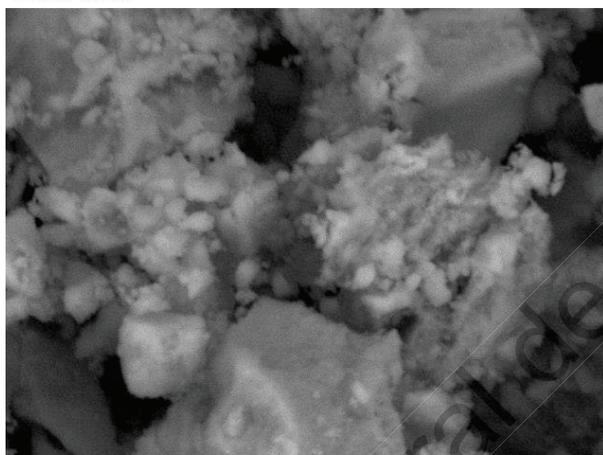


TiO2-SG010011 2019/03/01 L D3.5 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

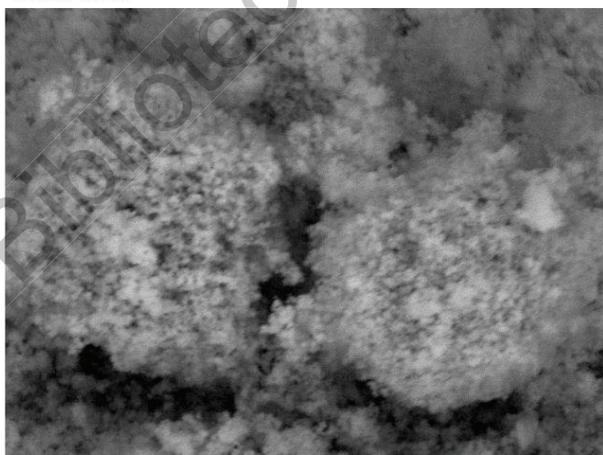


TiO2-SQ010014 2019/03/01 L D3.4 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

TiO₂Au
0.3%

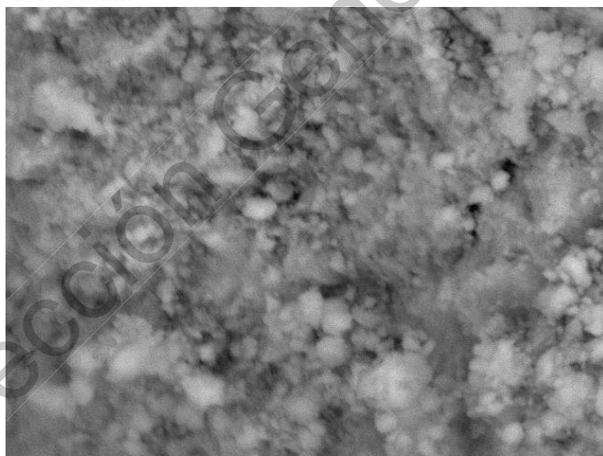


TiO2-SG030015 2019/03/01 L D3.5 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

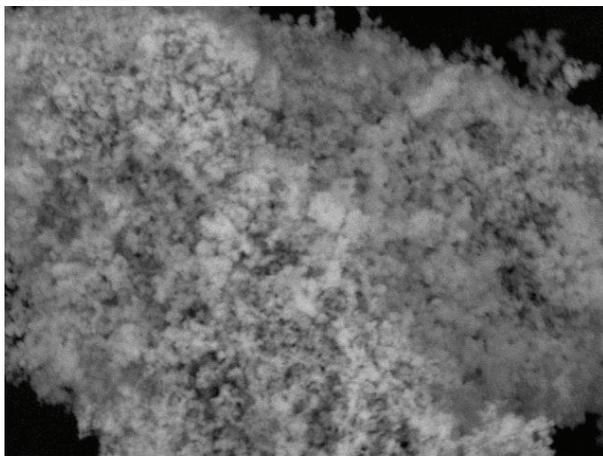


TiO2-SQ030023 2019/03/01 L D3.4 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

TiO₂Au
0.7%

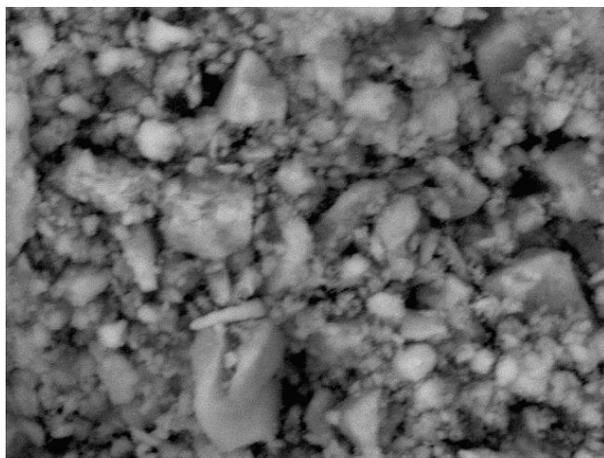


TiO2-SG070020 2019/03/01 L D3.6 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

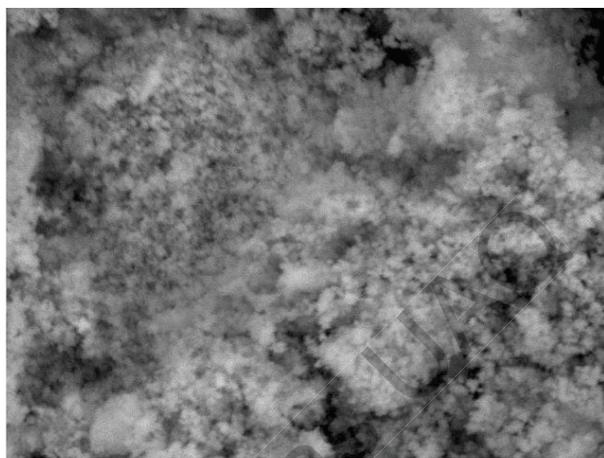


TiO2-SQ070027 2019/03/01 L D3.5 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

TiO₂Au
1%



TiO2-SG10024
CGEO, UNAM
2019/03/01 L D3.6 x5.0k 20 um



TiO2-SQ10033
CGEO, UNAM
2019/03/01 L D3.5 x5.0k 20 um

Figura 6 Comparación micrografías de TiO₂Au a 5000X

Dirección General de Biblioteca

8.1.2 XRD

El patrón de difracción de rayos X de Au-TiO₂ w% sintetizados por los métodos de sol gel-microondas (SGMW) y sol gel-sonoquímica (SGSQ) se presenta en las Figura 5 y Figura 6 respectivamente.

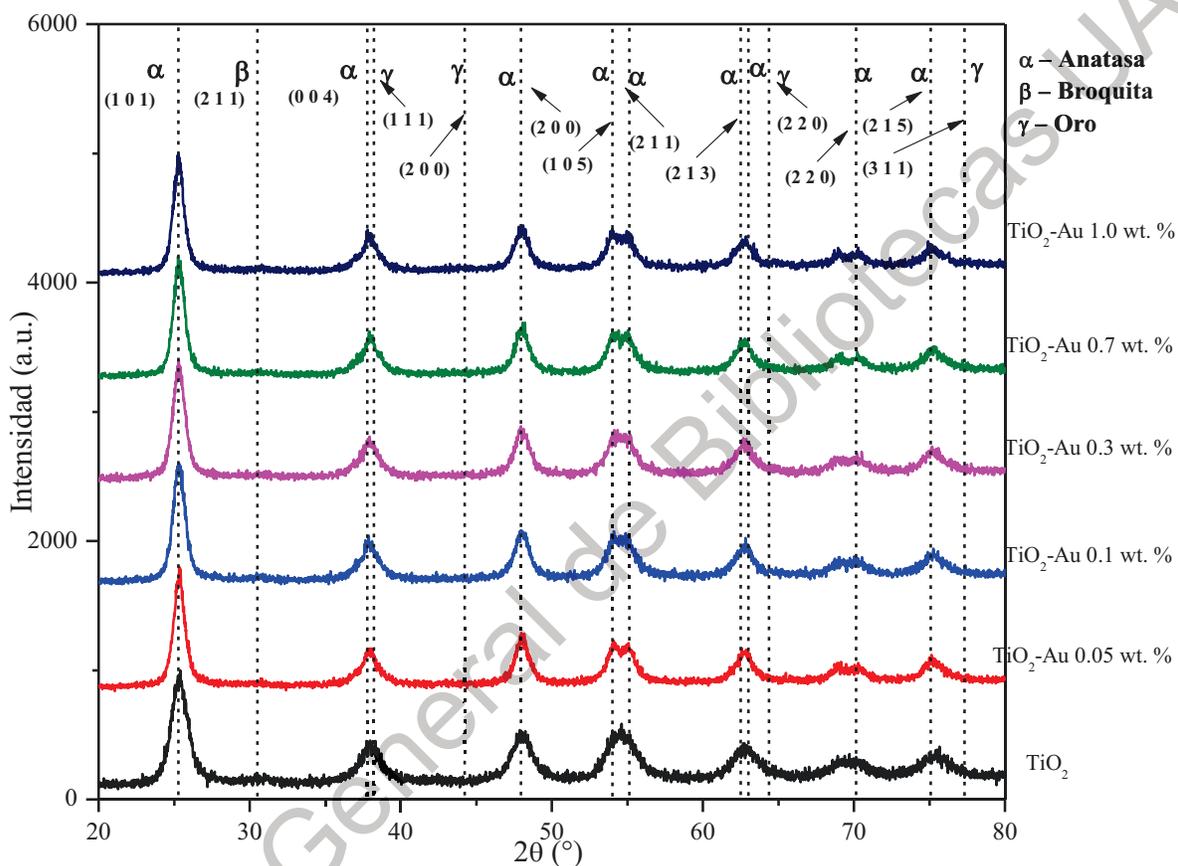


Figura 7 Patrones de difracción de rayos X Au-TiO₂ w% SGMW

En ambos casos se puede apreciar que predomina la orientación del TiO₂-Au en el plano (101) que corresponde a la fase anatasa del TiO₂. También se pudo comprobar la presencia de Au en pico 38.2° en el plano (111) y 44° en el plano (200), en ninguno de los dos casos se encontró fase rutilo, por lo que podemos atribuir que el Au puede ser un factor para estabilizar la fase anatasa [50].

Para calcular el tamaño del cristal, se empleó el método de ampliación de la línea de rayos X utilizando la ecuación de Scherrer [51]:

$$D = \left(\frac{k\lambda}{\beta_D \cos\theta} \right) \text{ Ecuación 4}$$

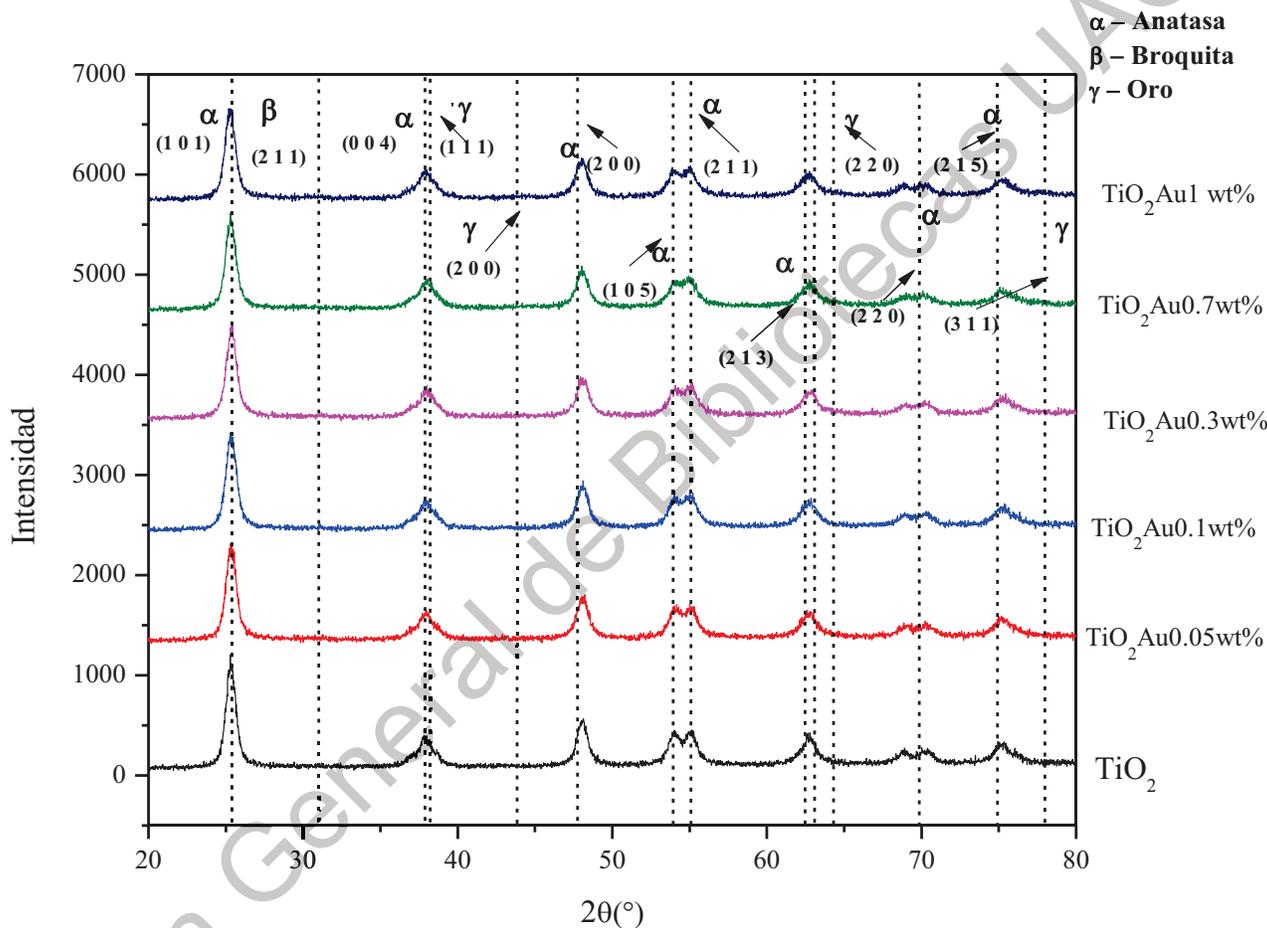


Figura 8 Patrones de difracción de rayos X Au-TiO₂ w% SGSQ

donde D es el tamaño medio del cristalito, λ es la longitud de onda de la radiación (1.54056 Å para la radiación CuK α), k es una constante igual a 0.94 (en este documento), β_D es el ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) y θ es la posición del pico en radianes, los datos obtenidos se presentan en la tabla 1, donde podemos observar que el tamaño de cristal decrece con el incremento de oro para los fotocatalizadores sintetizados por el método de microondas, mientras que el tamaño de cristal del método de sonoquímica

mantiene más un tamaño homogéneo de igual llegar a disminuir de tamaño con el incremento de oro en peso nominal, esto pudo haber ocurrido debido a que el oro nanoparticulado pudo actuar como catalizador durante la síntesis del mismo material.

Tabla 1 Tamaño de partícula obtenidos por método Scherrer para ambos métodos de síntesis

	SG-MW	SG-SQ
TiO₂	12.35nm	11.76nm
Au 0.05%	10.08nm	10.17nm
Au 0.1%	9.41nm	10.79nm
Au 0.3%	8.72nm	10.53nm
Au 0.7%	7.20nm	10.72nm
Au 1%	6.73nm	9.46nm

Dirección General de Bibliotecas UAQ

8.1.3 RAMAN

Complementariamente al análisis por difracción de Rayos X se hizo un estudio mediante espectroscopia RAMAN, para observar la estructura de fase obtenida en nuestras diferentes muestras de TiO_2 -Au, esto se realizó para corroborar la presencia de la fase anatasa. La identificación de fase se realizó mediante la identificación de los modos de vibración con los ya reportados en la literatura.

En nuestro caso para anatasa, los modos de vibración característicos se encuentran en 144, 197, 399, 515 y 639 cm^{-1} , siendo los más intensos en 144 cm^{-1} . El cual muestra corrimiento menor hacia la izquierda comparado con lo reportado. [52] Las tres bandas en 144, 197 y 639 cm^{-1} se asignan a los modos E_g y la banda a 399 cm^{-1} al modo B_{1g} . La banda a 515 cm^{-1} es un doblete de los modos A_{1g} y B_{1g} . [53]

Las Figuras 9 y 10 muestran los espectros Raman registrados para muestras de TiO_2 -Au del método MW y SQ respectivamente.

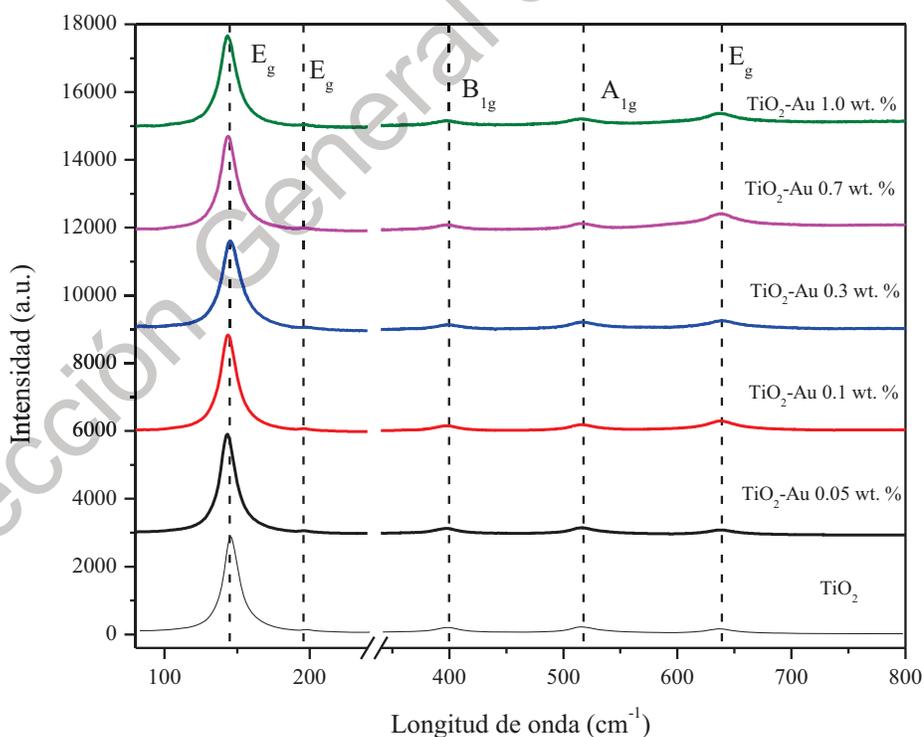


Figura 9 Espectro Raman Au- TiO_2 % SGMW

Para una mejor apreciación de los espectros registrados y las identificaciones de los modos de vibración, los espectros se cortaron entre 240 cm^{-1} y 340 cm^{-1} ya que no se detectaron modos de vibración y se desplazaron arbitrariamente en el eje vertical.

Como se puede observar, en todas las muestras de TiO_2 a pesar del método de síntesis, se pueden identificar los mismos cinco modos de vibración en 144, 197, 399, 515 y 639 cm^{-1} , que se asignan a la fase anatasa de TiO_2 , cabe mencionar que no se identificaron modos de vibración de rutilo o broquita, tampoco se observó la presencia de Oro en esta caracterización.

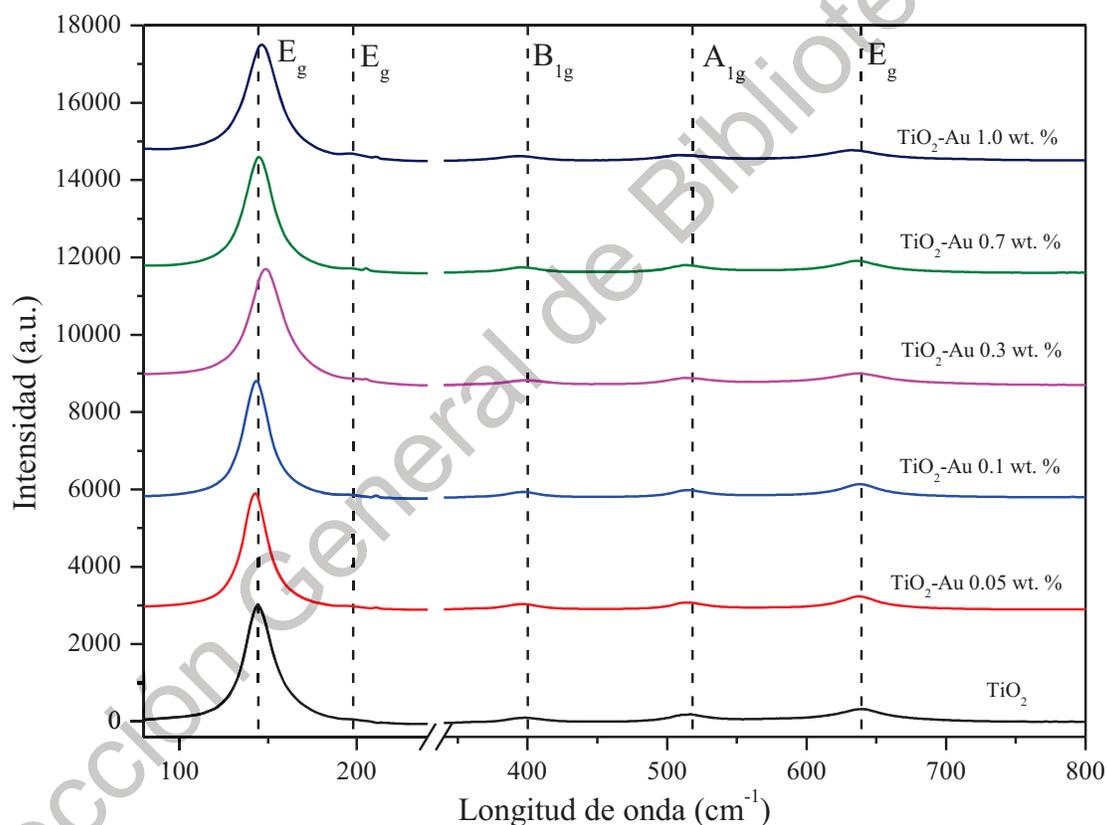


Figura 10 Espectro Raman Au- TiO_2 % SGSQ

8.1.4 XPS

Para determinar la composición de las muestras del fotocatalizador e identificar los estados de valencia de las especies presentes se realizó un análisis por espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS).

La figura 9 muestra los espectros XPS de las muestras obtenidas para TiO_2 Au wt% sintetizados por el método de sonoquímica. Las señales que aparecen en los espectros incluyen Ti_{2p} en 458.7 eV, O_{1s} en 530.4 eV., C_1 en 284.8 eV y Au_{4f} en 84.0 eV [54]

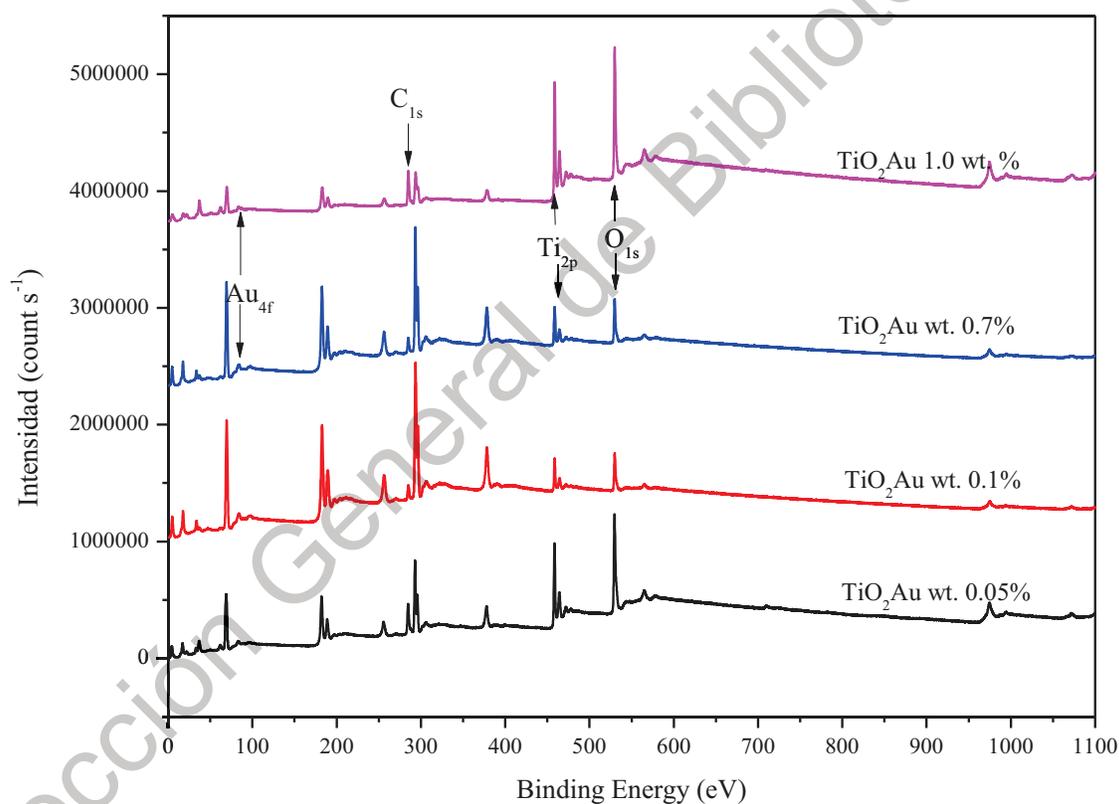


Figura 11 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X Au- TiO_2 % SGSQ

En la figura 10 se puede apreciar una sección del espectro XPS correspondiente al oro. El espectro de Au_{4f} del catalizador TiO_2 -Au muestra que las nanopartículas de oro están en un solo estado metálico. [55]

Como resultado de la carga superficial, se ve que el espectro de Au_{4f} medido de TiO_2 -Au se desplaza a energías de unión más altas. [54]

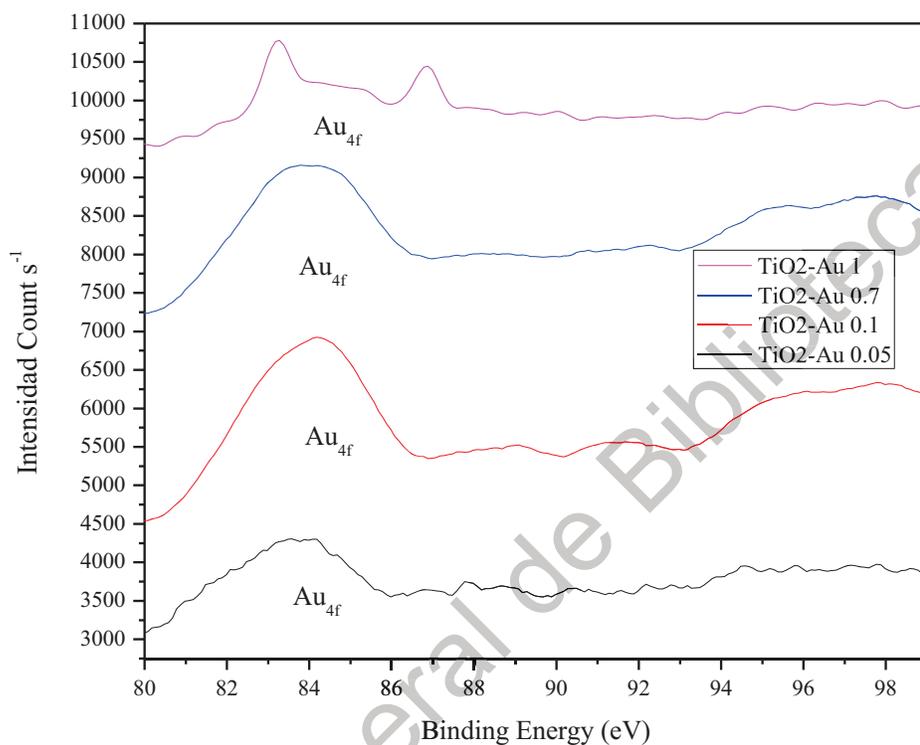


Figura 12 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X Au- TiO_2 SGSQ (Acercamiento a Au)

8.1.5 Electroquímica

8.1.5.1 Voltamperometría cíclica

En las figuras 13 y 14 se muestra los voltamperogramas cíclicos a una velocidad de 0.1Vs^{-1} , utilizando electrodos FTO modificados con $\text{TiO}_2\text{-Au}$ sintetizado por los métodos SQ y MW en presencia de NaOH 0.1 M (pH 12.9). Se puede observar en el escaneo completo una señal de reducción (I_c) y una señal de oxidación (I_a) atribuidas a la reducción y oxidación de los sitios de Ti(IV) en el TiO_2 y al llenado de la banda de conducción acompañado de la inserción de protones.

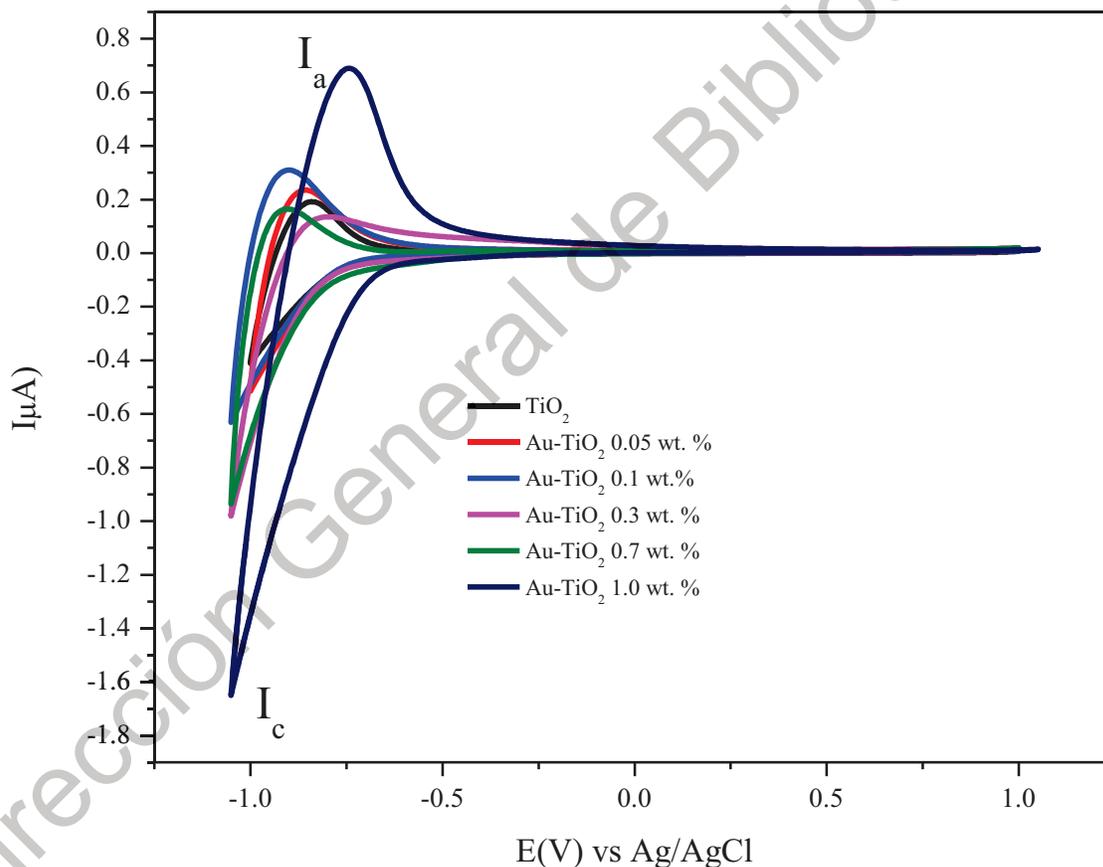


Figura 13 Voltamperograma cíclico de electrodos FTO modificados con $\text{TiO}_2\text{-Au}$ sintetizado por el método SQ usando NaOH 0.1 M como electrolito soporte. Velocidad de escaneo 100 mV/s

El proceso observado en los potenciales más negativos se ha atribuido a la acumulación de carga en la banda de conducción (a) o al llenado de trampas justo debajo de la banda de conducción (b). En ambos casos, la adsorción de protones tiene lugar para obtener el equilibrio de carga en la solución ácida. [56]

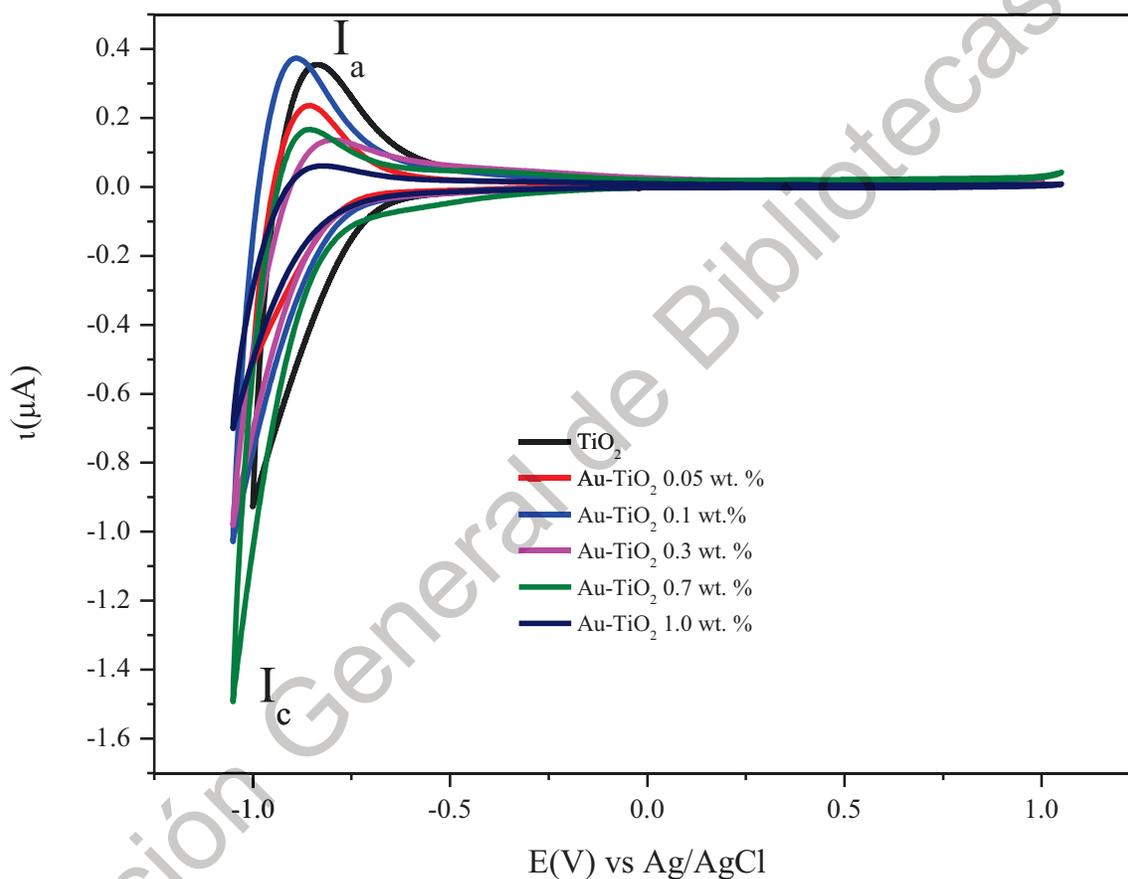
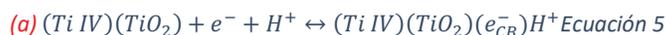


Figura 14 Voltamperograma cíclico de electrodos FTO modificados con TiO_2 -Au sintetizado por el método MW usando NaOH 0.1 M como electrolito soporte. Velocidad de escaneo 100 mV / s

8.1.5.2 Mott schottky

En las figuras 15 y 16 se muestran las gráficas de $1/C^2$ frente al potencial, donde una pendiente positiva es una característica de los semiconductores de tipo n según un análisis de Mott-Schottky, donde se puede calcular la densidad de donantes, N_d , y el potencial de banda plana (E_{fb}), con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{N_d \epsilon \epsilon_0 e A^2} \left[E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right] \text{ Ecuación 7}$$

Donde ϵ_0 es la permitividad al vacío ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor (para TiO_2 es aproximadamente 55), T es la temperatura absoluta (298 K) y E (V) es el potencial aplicado, k_B la constante de Boltzmann, e la carga del electrón, y A el área del electrodo. [56] [57] [58]

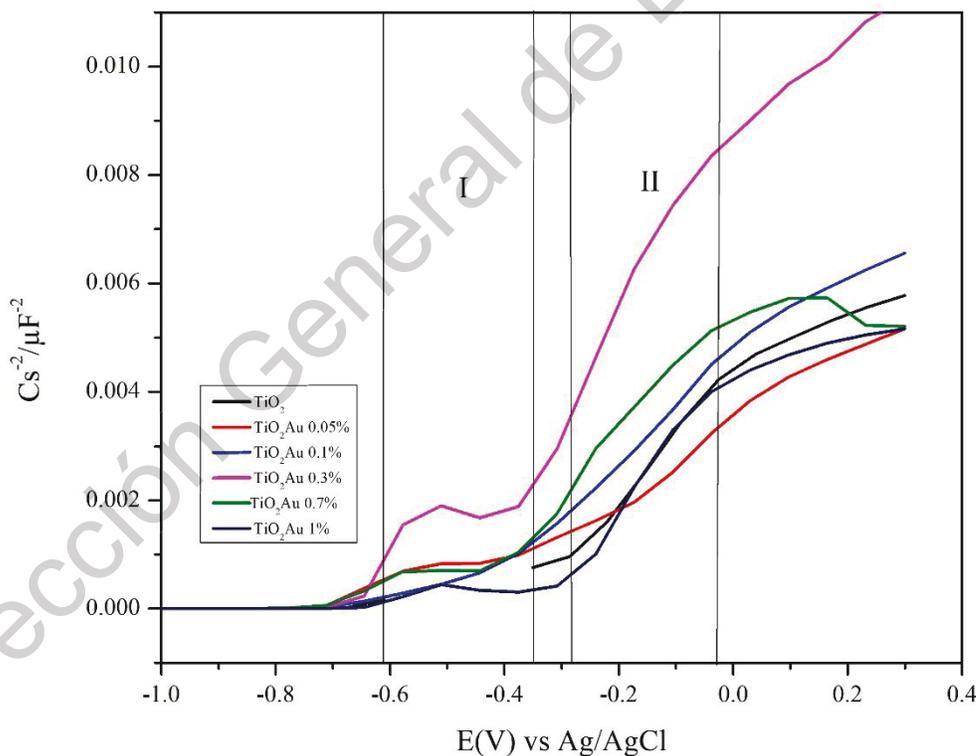


Figura 15 Gráficos de $1/C^2$ frente a potenciales para electrodos modificados FTO con TiO_2 -Au sintetizado por el método MW usando NaOH 0.1 M como electrolito de soporte, $f = 1.002 \text{ Hz}$

Los diagramas de Mott-Schottky para los diferentes electrodos FTO modificados con TiO₂-Au sintetizados por los métodos SQ y MW se obtuvieron utilizando un valor de frecuencia de 1,002 Hz, donde se observa una respuesta típica de capacitancia.

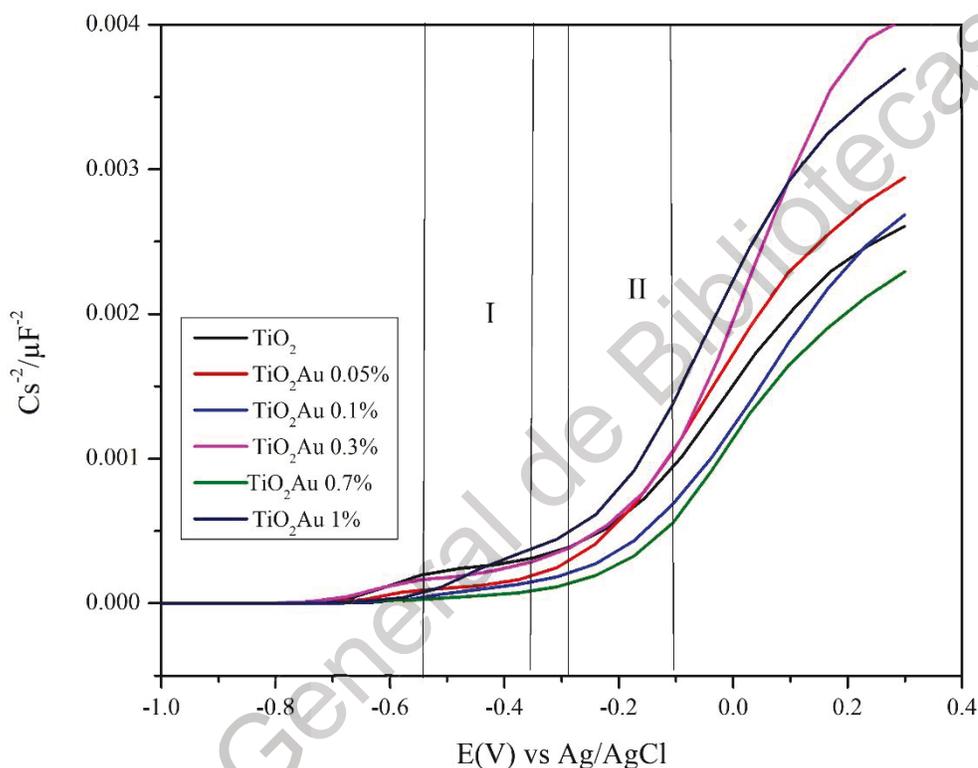


Figura 16 Gráficos de $1/C^2$ frente a potenciales para electrodos modificados FTO con TiO₂-Au sintetizado por el método SQ usando NaOH 0.1 M como electrolito de soporte, $f = 1.002 \text{ Hz}$

En la tabla 2 se muestran los datos obtenidos para el cálculo de E_{fb} y N_d para cada uno de los fotocatalizadores, donde se pudo determinar dos fases I y II con diferentes densidades de donadores y banda plana, este comportamiento es típico de una unión hetero-fase de Anatasa y Brookita con vacancias de oxígeno. [59]

Tabla 2. Potencial de banda plana (Efb) y la densidad del donadores (Nd) calculados a partir de Mott-Schottky para muestras de TiO₂-Au sintetizadas por los métodos SQ y MW. (Nd=cm³; Efb= Volts vs Ag/AgCl)

Material	Nd	Nd	Nd	Nd	Efb	Efb	Efb	Efb
	Anatasa SQ	Anatasa MW	Broquita SQ	Broquita MW	Anatasa SQ	Anatasa MW	Broquita SQ	Broquita MW
TiO ₂	1.40x10 ³¹	8.25 x10 ³⁰	3.41 x10 ³⁰	3.02 x10 ³⁰	-0.7598	-0.728493	-0.4174	-0.42631
TiO ₂ -Au 0.05 wt. %	3.80x10 ³¹	2.60 x10 ³¹	3.54 x10 ³⁰	1.78 x10 ³¹	-0.7447	-0.784759	-0.3551	-0.609198
TiO ₂ -Au 0.1 wt. %	3.57 x10 ³¹	3.35 x10 ³¹	5.39 x10 ³⁰	8.30 x10 ³⁰	-0.6558	-0.752282	-0.3483	-0.494229
TiO ₂ -Au 0.3 wt. %	3.10 x10 ³¹	3.90 x10 ³¹	3.52 x10 ³⁰	2.72 x10 ³⁰	-0.7853	-0.72676	-0.3401	-0.555826
TiO ₂ -Au 0.7 wt. %	8.35 x10 ³¹	8.50 x10 ³⁰	2.96 x10 ³⁰	3.32 x10 ³⁰	-0.7195	-0.726937	-0.3254	-0.504515
TiO ₂ -Au 1.0 wt. %	1.26 x10 ³¹	2.54 x10 ³¹	2.13 x10 ³⁰	4.12 x10 ³⁰	-0.6908	-0.713991	-0.3754	-0.404926

Los datos obtenidos en la tabla 2 fueron calculados con la ecuación Mott Schottky antes descrita, con ayuda de la pendiente se calculó en número de donadores para cada sección de la señal obtenida para cada uno de los fotocatalizadores, y para el cálculo de Efb fue a través de la intersección de la línea de tendencia con el eje X.

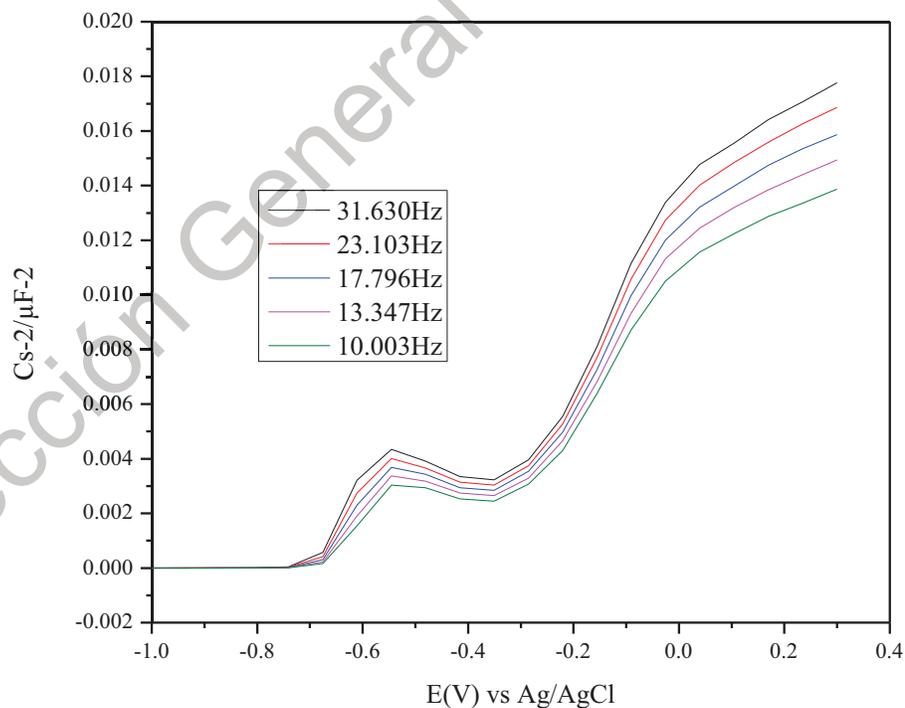


Figura 17 Análisis Mott-Schottky para el fotocatalizador TiO₂ por MW a diferentes frecuencias

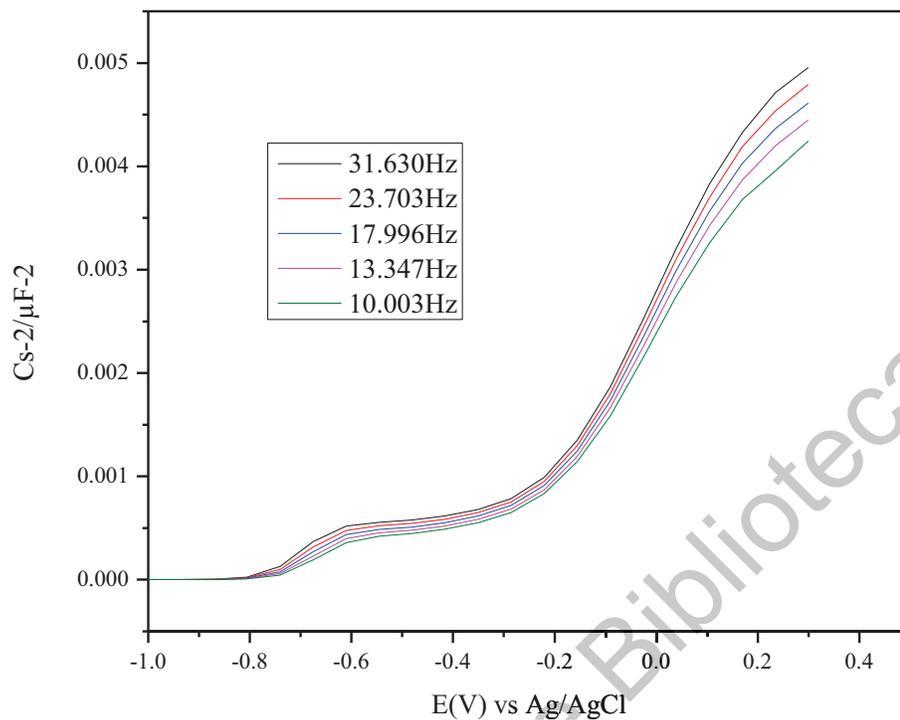


Figura 18 Análisis Mott-Schottky para el fotocatalizador TiO_2 por SQ a diferentes frecuencias

Cabe destacar que el número de portadores de carga tiene una tendencia hacia el incremento de oro, y la tendencia de la banda plana es tener valores aproximadamente similares, manteniéndose más negativos con el incremento de oro. El cambio de E_{fb} indica la flexión de banda más alta y la mayor fuerza impulsora para la transferencia de carga interfacial.

Además, en las figuras 17-20 podemos observar que el comportamiento de algunos de los fotocatalizadores a diferentes frecuencias, manteniendo el mismo comportamiento a la variación de frecuencia.

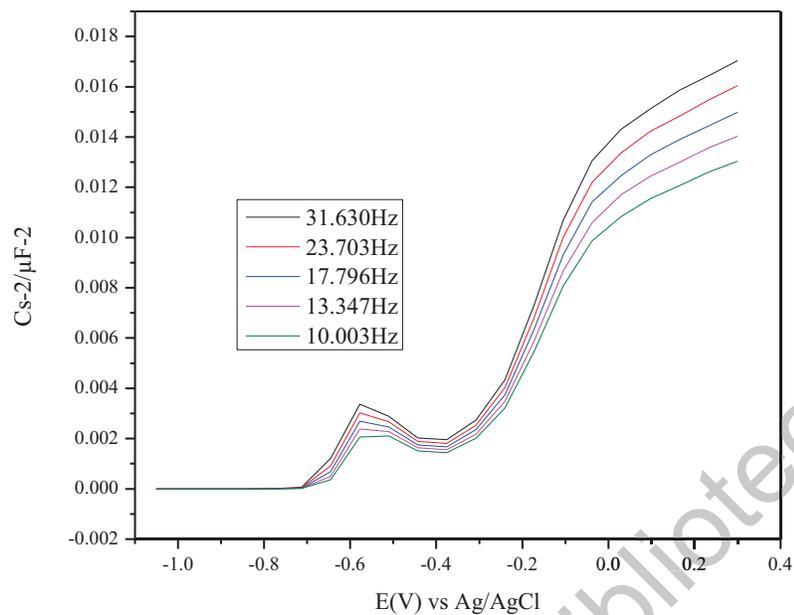


Figura 19 Análisis Mott-Schottky para el fotocatalizador TiO₂ Au 1% por MW a diferentes frecuencias

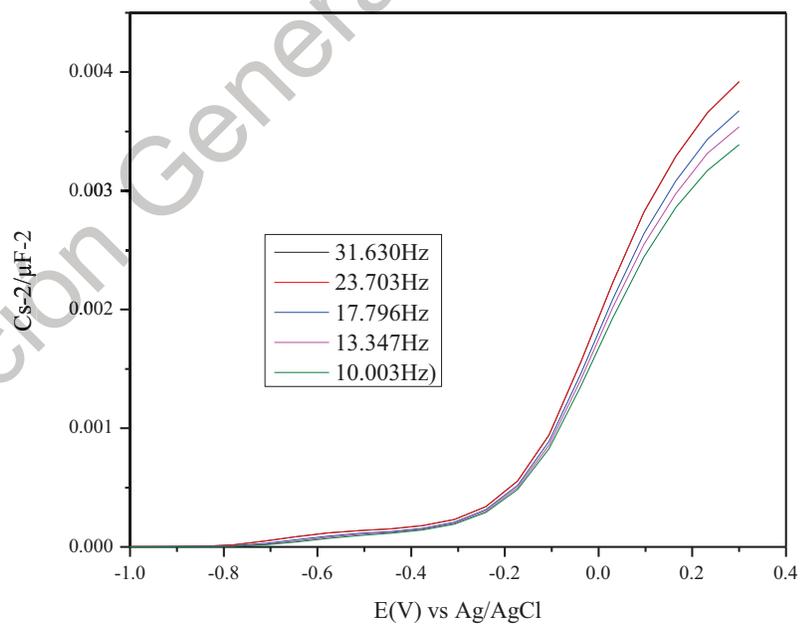


Figura 20 Análisis Mott-Schottky para el fotocatalizador TiO₂ Au 0.7% por SQ a diferentes frecuencias

8.2. Degradación paracetamol

Se llevaron a cabo diferentes experimentos variando el tipo de fotocatalizador, la concentración inicial de paracetamol (PAM) fue de 10 ppm. Se tomaron alícuotas cada 5 minutos durante los primeros 30 minutos y después cada 30 min hasta un total de 300 minutos de exposición a luz UV, para medirse mediante UV-Vis.

En la figura 21 se puede observar los perfiles de degradación para el proceso fotocatalítico con los fotocatalizadores obtenidos por el método SGMW, donde se puede observar claramente que el fotocatalizador con mayor porcentaje de degradación es el de $\text{TiO}_2\text{-Au}1\%$ el cual muestra una remoción del 51.57% de PAM

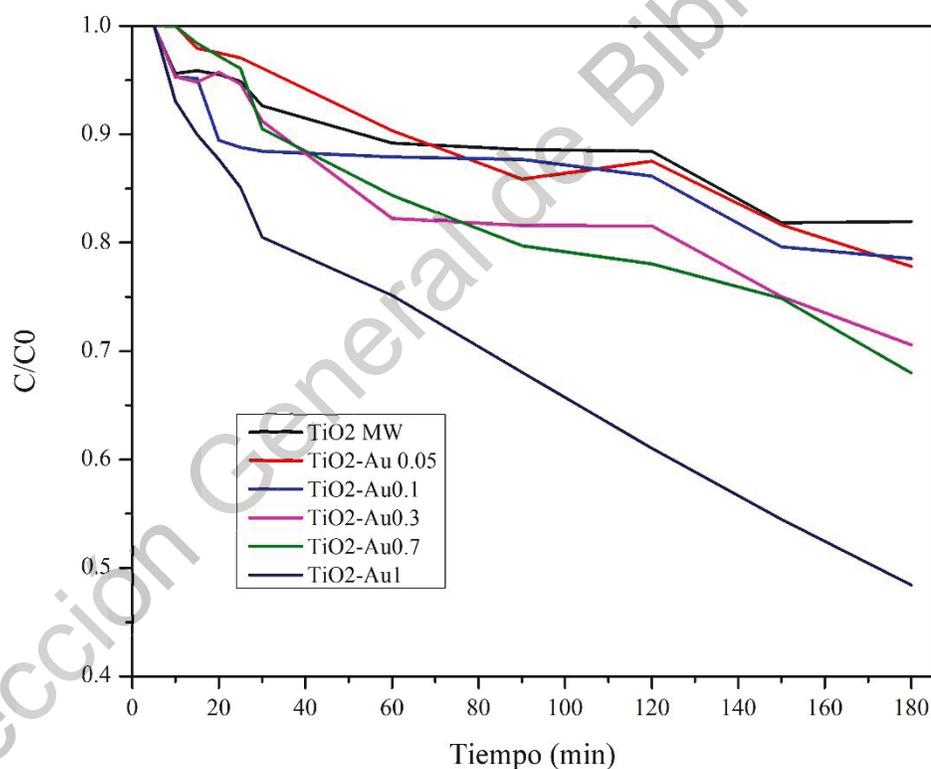


Figura 21 Perfiles de concentración para la degradación de PAM con el proceso fotocatalítico UV $\text{TiO}_2\text{-Au}$ w% SGMW

En la figura 22 se puede observar los perfiles de degradación de para el proceso fotocatalítico con los fotocatalizadores obtenidos por el método SGSQ, donde se puede observar

claramente que el fotocatalizador con mayor porcentaje de degradación es el de $\text{TiO}_2\text{-Au}0.7\%$ el cual muestra una remoción del 44.25% de PAM

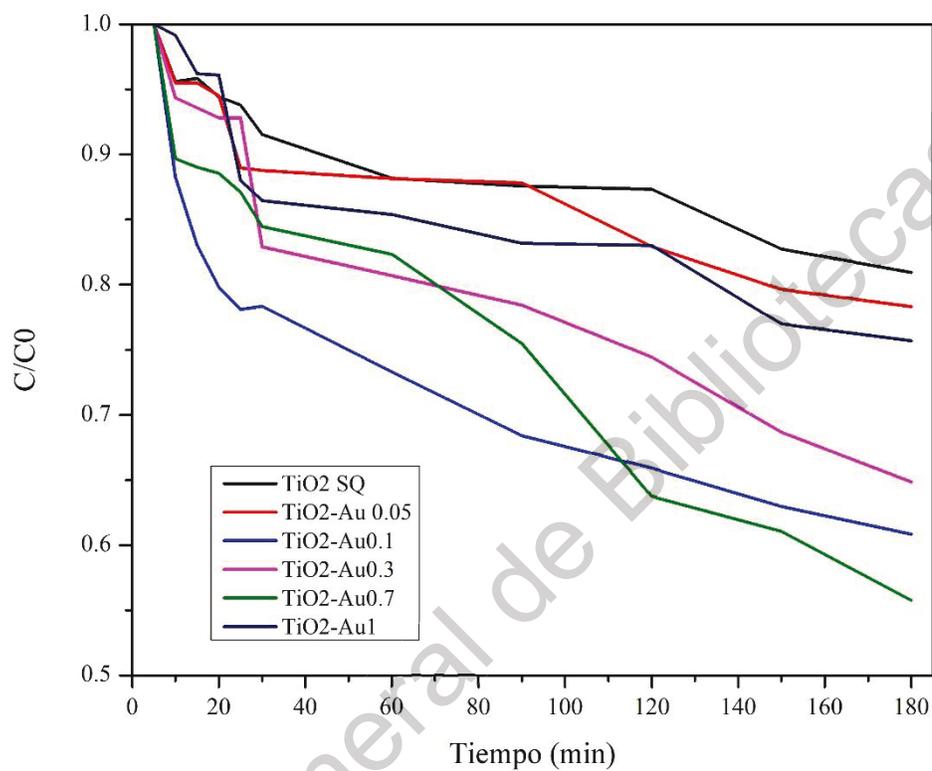


Figura 22 Perfiles de concentración para la degradación de PAM con el proceso fotocatalítico UV $\text{TiO}_2\text{-Au}$ SGSQ

8.3 Modelado cinético

Se hizo la selección de los catalizadores, uno por cada método, se seleccionó de acuerdo a la capacidad de remoción, el que mayor disminuyo la concentración de PAM en el medio acuoso, siendo 0.7%Au y 1%Au para el método sonoquímica y microondas respectivamente. Se realizaron nuevos experimentos con concentraciones de 10, 20 y 30 mgL⁻¹ para degradación con cada uno de los catalizadores seleccionados previamente como se muestra en la figura 23 y 24 para degradación con luz ultravioleta. De igual manera se analizó la concentración del PAM por medio de cromatografía de líquidos.

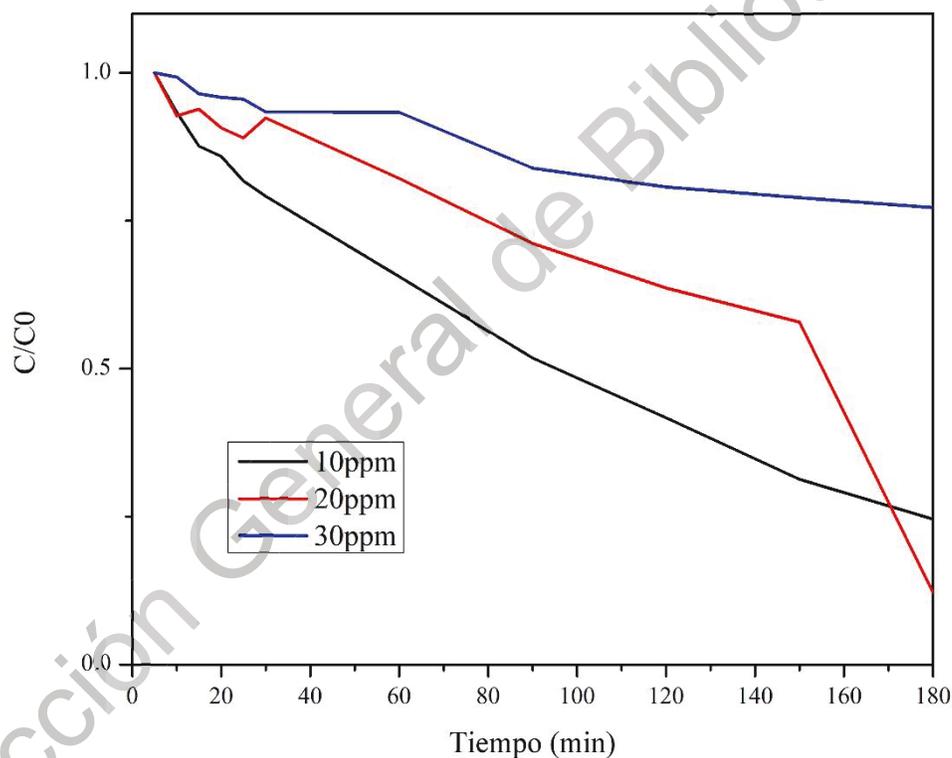


Figura 23 Perfiles de concentración para la degradación de paracetamol a diferentes concentraciones de paracetamol con TiO₂-Au0.7% SGSQ

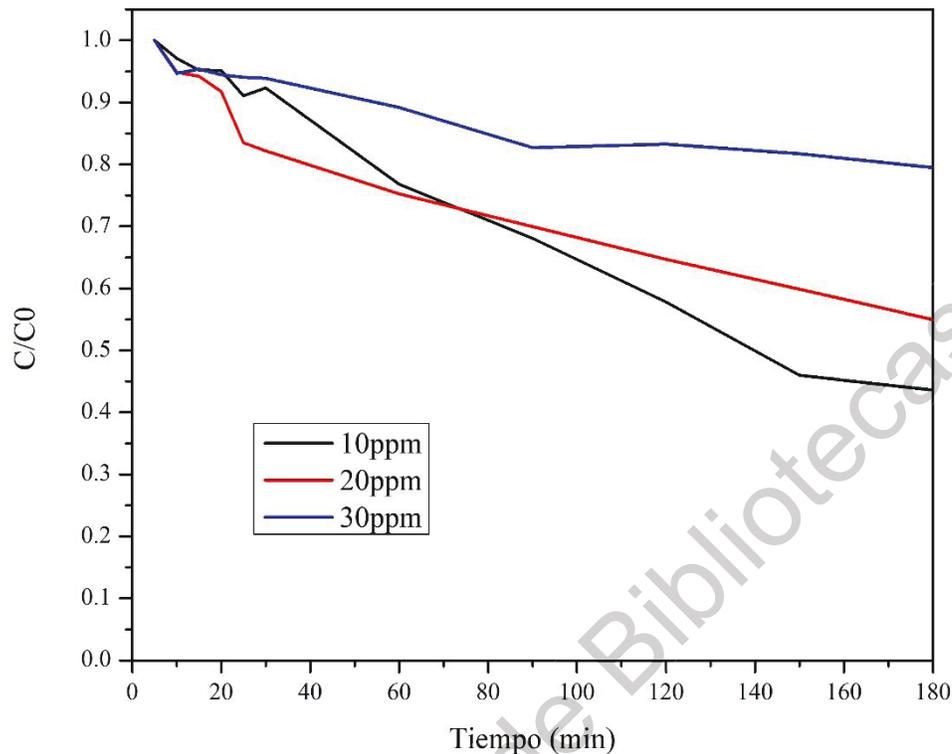


Figura 24 Perfiles de concentración para la degradación de paracetamol a diferentes concentraciones de paracetamol con $\text{TiO}_2\text{-Au}0.7\%$ SGMW

Una vez que se dispone de resultados, expresados como perfiles de concentración, en un rango amplio de concentraciones iniciales, lo deseable es proponer un modelo cinético y ajustarlo a los datos experimentales para estimar los parámetros cinéticos.

Se utilizó un modelo cinético de pseudo primer orden para calcular la constante de velocidad para cada uno de los procesos de degradación con cada uno de los diferentes fotocatalizadores utilizados. La relación entre la concentración de paracetamol ($[\text{MPam}]$) y el tiempo de reacción (t) puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\ln \left(\frac{[\text{MPam}]_t}{[\text{MPam}]_0} \right) = -kt \quad \text{Ecuación 8}$$

donde k es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

Para evaluar el efecto de la concentración inicial del paracetamol en la cinética de degradación. El cambio de k con $[PAM]_0$ puede describirse utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood, que describe la correlación entre las constantes de degradación y las concentraciones iniciales como:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_c K_{PAM}} + \frac{1}{k_c} [PAM]_0 \quad \text{Ecuación 9}$$

donde K_{PAM} es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood, k_c es la constante de velocidad en la superficie del catalizador y k es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

Tabla 3 Constantes de velocidad de pseudo primer orden obtenidos para todos los catalizadores

Au%w	MW SG	k(s ⁻¹)	SQ SG	k(s ⁻¹)
0	k1	0.001	k1	0.001
0.05	k2	0.0014	k2	0.0012
0.1	k3	0.0011	k3	0.0022
0.3	k4	0.0018	k4	0.0022
0.7	k5	0.0021	k5	0.003
1	k6	0.0038	k6	0.0014

Como podemos observar los valores más grandes se obtuvieron para los catalizadores 0.7%Au SQ Y 1%Au MW, lo cual se entiende como mayor velocidad de degradación, con los valores de 0.0038s⁻¹ y 0.003 s⁻¹ para SQ Y MW respectivamente.

Posteriormente se realizó el cálculo de las constantes de pseudo primer orden para los experimentos donde se modificó las concentraciones de contaminante, donde podemos apreciar que nuestras constantes se ven modificadas con el aumento en la concentración de contaminante, se puede ver en las tablas 4 y 5.

Tabla 4 Constantes de pseudo primer orden para la degradación a diferentes concentraciones de PAM con TiO₂-Au 0.7% SGSQ

Concentración	K (s ⁻¹)
10	0.0077
20	0.008
30	0.0015

Tabla 5 Constantes de pseudo primer orden para la degradación a diferentes concentraciones de PAM con TiO₂-Au 1% SGMW

Concentración	K (s ⁻¹)
10	0.005
20	0.0024
30	0.0012

Finalmente calculamos la constante de equilibrio de adsorción (K_{pam}) y la constante de velocidad en la superficie del catalizador (k_c), los valores de las constantes se encuentran sintetizados en la Tablas 6. Los valores correspondientes a la constante de velocidad en la superficie del catalizador se interpretan como la rapidez en la que se desorben los subproductos de la reacción de degradación, por lo tanto se busca que el valor de esta constante sea alto ya que significa una mayor cantidad de sitios activos en el catalizador una vez que el colorante ha reaccionado, en este caso el mayor valor se obtuvo para el fotocatalizador TiO₂-Au 1%MW.

Tabla 6 Constantes de velocidad en la superficie y constante de equilibrio de adsorción

	k _c	K _{pam}
SQ	26.84	0.11688877
MW	31.667	0.21111333

Por otra parte, para la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir-Hinshelwood se busca un valor pequeño, ya que esto se traduce en una mayor rapidez para adsorber al contaminante en la superficie del fotocatalizador esto quiere decir que hay mayor disponibilidad de moléculas de paracetamol para llevar a cabo la reacción de degradación, el valor menor fue para el fotocatalizador TiO₂ Au 0.7% SQ

9 Conclusiones

Se determinó a partir de su capacidad fotocatalítica, que los métodos de síntesis SGMW y SGSQ para los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-Au}$ son capaces producir un material con la capacidad de degradar paracetamol en agua, exponiéndolo a luz ultravioleta.

Ambos métodos otorgaron morfologías diferentes, observando que por SQ tienden a ser más esponjosos y que por MW tiene a ser más irregulares. Además, se pudo determinar que el porcentaje de oro no modifica la morfología en ninguno de los dos métodos, pero sí modifica los efectos catalíticos de las NP's obtenidas.

Por medio de los análisis de caracterización se corroboró que la fase sintetizada de dióxido de titanio es anatasa principalmente, altamente cristalina. Los resultados obtenidos por espectroscopia Raman muestran un desplazamiento en las bandas cuando el material se encuentra dopado y es dependiente de la cantidad de dopante en el fotocatalizador.

Se analizó por medio de XPS la presencia de Au en el fotocatalizador sintetizado por SQ, lo que nos dice que el Au presente en el fotocatalizador TiO_2 está presente en forma metálica.

Se estableció que los mejores fotocatalizadores para remover paracetamol son TiO_2Au 0.7% y TiO_2Au 1% para SQ y MW respectivamente, esto debido al mayor porcentaje de remoción, y mayores velocidades de degradación obtenidos en el análisis cinético.

Por otra parte, calculando la pendiente y el cruce con el eje de las abcisas del análisis con la ecuación Mott-Schottky, de la caracterización electroquímica, se determinó que la densidad de portadores de carga aumenta conforme el incremento de oro, coincide que para el mayor número de portadores de carga fase anatasa, que es la fase más fotocatalítica de TiO_2 , con los fotocatalizadores que tuvieron mayor remoción del paracetamol.

Se corrobora que el dopaje con oro ayuda a una retención de electrones, el cual se comprueba con mayor capacidad fotocatalítica del material, con lo que se podrían utilizar con fuentes de luz de más fácil acceso. Finalmente se cometió el objetivo de síntesis de nanopartículas que pueden ser utilizadas para la remoción de fármacos en ambientes acuáticos, estos con el fin de resarcir daños al medio ambiente, y prevenir nuevos.

10 Referencias

- [1] F. V. Marcos, «LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL COMO FACTOR DETERMINANTE DE LA SALUD,» *Rev. Esp. Salud Publica*, vol. 79, nº 2, p. 1135, 2005.
- [2] C. F. C. T. K. Kirk R. Smith, «How Much Global Ill Health Is Attributable to Environmental Factors?,» *Epidemiology Resources Inc.*, vol. 10, nº 5, pp. 573-584, 1999.
- [3] OMS, «7 millones de muertes cada año debidas a la contaminación atmosférica,» Ginebra, 2014.
- [4] OMS, «OMS,» 14 Junio 2019. [En línea]. Available: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/es/>. [Último acceso: 4 julio 2019].
- [5] S. D. Richardson, «Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues,» *Analytical Chemistry*, vol. 81, nº 12, p. 4645–4677, 2009.
- [6] K. Kiimmerer, «Pharmaceuticals in the Environment — Scope of the Book and Introduction,» de *Pharmaceuticals in the Environment*, Berlin, Springer, Berlin, Heidelberg, 2004, pp. 3-11.
- [7] V. & M.-N. J. & K.-J. J. & P.-H. L. & M.-B. C. & A.-M. M. 5. Moreno-Ortiz, «Los medicamentos de receta de origen sintético y su impacto en el medio ambiente,» *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, vol. 44, nº 4, pp. 17-29. , 2013.
- [8] M. J. Gil, «Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments,» *Producción + Limpia* , vol. 7, nº 2, pp. 52-73, 2012.
- [9] J.-E. Forero, O.-P. Ortiz y F. Rios, «Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería,» *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 3, nº 1, pp. 97-109, 2005.
- [10] E. A. M. F. Luis Fernando Garcés Giraldo, «Photocatalysis as an alternative to treat waste water,» *Revista lasallista de investigación*, vol. 1, nº 1, pp. 83-92, 2004.
- [11] S. K. P. O. R. a. B. K. Leyre Marzo, «Visible-Light Photocatalysis: Does it make a difference in Organic Synthesis?,» *Angewandte Chemie International Edition*.
- [12] S. L. Orozco-Cerros, J. M. Barrera-Andrade, G. Valverde-Aguilar y J. García-Macedo, «Homogeneous and heterogeneous photocatalytic decoloration of an azo dye, employing iron doped titanium dioxide supported on silica (Fe/TiO₂/SiO₂) as catalyst,» *Tecnología, Ciencia, Educación*, vol. 25, nº 2, pp. 113-121, 2010.
- [13] J.-M. Herrmann*, «Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, pp. 461-468, 2010.

- [14] R. H. A. M. C. G. L. E.-A. K. E. Isidoro Olvera-Rodríguez, «TiO₂/Au/TiO₂ multilayer thin-film photoanodes synthesized by pulsed laser deposition for photoelectrochemical degradation of organic pollutants,» *Separation and Purification Technology*, vol. 224, pp. 189-198, 2019.
- [15] G. S. S. C. P. Ciara Byrne, «Recent advances in photocatalysis for environmental applications,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, p. 3531–3555, 2018.
- [16] H. P. Q. y. A. D. Andrés J. Bohórquez, «Propiedades Estructurales y Ópticas de Nanoestructuras de TiO₂ Depositadas por el Método de Deposición en Baño Químico para Aplicaciones en Sensores UV,» *Información Tecnológica*, vol. 27, nº 6, pp. 185-192, 2016.
- [17] X. Z. a. A. M. Tadao Sugimoto, «Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel–sol method 3. Formation process and size control,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, pp. 43-52, 2003.
- [18] J. R. V. Diego Pacheco S., «ESTUDIO DFT DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL ÓXIDO DE TITANIO EN SUS FASES: RUTILO, ANATASA Y BROOKITA,» *Revista Colombiana de Materiales*, nº 5, pp. 179-185, 2013.
- [19] B. A.-T. J. A. ., E. A. E. R. R. ., D. S. K. ., A. Y. a. D. D.-A. 14. E. Nyankson, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 8, nº 10, pp. 871-886, 2013.
- [20] P. S. C. A.-C. R. P.-H. V. M. C. D. Mendoza-Anaya, «Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones de TiO₂ para aplicaciones,» *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA*, vol. 50, pp. 12-16, 2004.
- [21] Y. H. O. M. Mónica Andrea Vargas Urbano, «Nanoparticles of TiO₂, anatase phase, synthesized by chemical methods,» *Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte*, vol. 29, nº 2, pp. 186-201, 2011.
- [22] B. H. C. Z. Hubert Gnaser, «Nanocrystalline TiO₂ for Photocatalysis,» *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, p. 505–535, 2004.
- [23] «materialsproject.org,» [En línea]. Available: <https://materialsproject.org/materials/mp-2657/>. [Último acceso: 20 Octubre 2019].
- [24] b. M. M. G. W. J. M. M. K. J. L. H. I. M.A. Nadeema, «Photoreaction of ethanol on Au/TiO₂ anatase: Comparing the micro to nanoparticle size activities of the support for hydrogen production,» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 2016, pp. 250-255, 2010.
- [25] W. X.-Y. J.-B. L. & J.-M. YangYu, «UV and visible light photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanoforests with Anatase/Rutile phase junctions and controlled Au locations,» *Scientific Reports*, vol. 7, nº 1, 2017.
- [26] A. A. F. F. B. ., B. T. M. M. Ali Ayati, «A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant,» *Chemosphere*, 2014.

- [27] D. T. Thompson, «Using gold nanoparticles for catalysis,» *nanotoday*, vol. 2, nº 4, pp. 40-43, 2007.
- [28] E. Q. J. M. P. Candelaria Tejada, «EMERGING CONTAMINANTS IN WATER: PHARMACEUTICAL RESIDUES. A REVIEW.,» *FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS*, vol. 10, nº 1, pp. 80-101, 2014.
- [29] D. Barcelo, «Emerging pollutants in water analysis,» *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, nº 10, pp. XIV-XVI, 2002.
- [30] K. Kummerer, «Scope of the Book and Introduction,» de *Pharmaceuticals in the Environment*, Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004, pp. 3-11.
- [31] J. Z. N. MARTA JOZWIAK-B BENISTA, «PARACETAMOL: MECHANISM OF ACTION, APPLICATIONS AND SAFETY CONCERN,» *Acta Poloniae Pharmaceutica ñ Drug Research,,* vol. 71, nº 1, pp. 11-23, 2014.
- [32] B. B. J. R. M. TOLUPE OLALEYEA, « ACETAMINOPHEN-INDUCED LIVER DAMAGE IN MICE: EFFECTS OF SOME MEDICINAL PLANTS ON THE OXIDATIVE DEFENSE SYSTEM,» *EXPERIMENTAL AND TOXICOLOGIC PATHOLOGY* , vol. 59, p. 319–327 , 2008.
- [33] Revista de Investigación Agraria y Ambiental, *ISSN 2145-6097*, vol. 8, nº 1, 2017.
- [34] C. A. S.-S. & J. D. C. J. M. Rosa Leonor Acevedo-Barrios, «Toxic effects of paracetamol on human health and the environment,» *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, vol. 8, nº 1, 2017.
- [35] A. K. G. Ardhendu Sekhar Giri, «Fenton, Photo-Fenton, H₂O₂ Photolysis, and TiO₂ Photocatalysis for Dipyrone Oxidation: Drug Removal, Mineralization, Biodegradability, and Degradation Mechanism,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, nº 4, pp. 1351-1358, 2014.
- [36] E. V. N. K. Irene Georgaki, «A Study on the Degradation of Carbamazepine and Ibuprofen by TiO₂ & ZnO Photocatalysis upon UV/Visible-Light Irradiation,» *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 5, pp. 518-534, 2014.
- [37] R. Luna-Sanchez, «PHOTODEGRADATION OF OMEPRAZOLE IN AQUEOUS SOLUTION USING TiO₂ AS CATALYST,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 12, nº 1, pp. 85-95, 2013.
- [38] C. B. J. R. M. Tobajas, «Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO₂-ZnO/clay nanoarchitectures,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 309, pp. 596-606, 2016.
- [39] M. G. J. M. C. D. R. G. A. S. Kristina Fischer, «Photoactive microfiltration Membranes via Directed synthesis of TiO₂ Nanoparticles on the polymer surface for removal of Drugs from water,» *Journal of membrane science*, vol. 478, pp. 49-57, 2015.

- [40] U. J. J. H. A.-M. W. H. D. Isariebel Quesada Peñate, «Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática,» *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, vol. 40, nº 3, pp. 173-179, 2009.
- [41] F. G. M. A. Jagannathan Madhavan, «Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178, p. 202–208, 2010.
- [42] I. A. R. I. L. Ania MENDOZA CANTÚ, «LAS SUSTANCIAS QUÍMICAS EN MÉXICO. PERSPECTIVAS PARA UN MANEJO ADECUADO,» *Rev. Int. Contam. Ambie*, vol. 33, nº 4, pp. 719-745, 2017.
- [43] D. A. M. Cantú, «Perfil Nacional de Sustancias Químicas,» *SEMARNAT-Coordinación General de Contaminación y Salud Ambiental*, p. 74, 2014.
- [44] M. e. I. J. E. B. Bravo, «Contaminantes emergentes en el agua,» *Revista Digital Universitaria*, vol. 10, nº 8, 2009.
- [45] V. S. Marcela Papamija, «Photocatalytic Degradation of Ibuprofen Using Titanium Dioxide,» *revista de ingeniería*, vol. 31, pp. 47-53, 2010.
- [46] L. E. Y. M. B. R. Liming Yang, «Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis,» *WATER RESEARCH*, vol. 42, p. 3480 – 3488, 2008.
- [47] N. Takeuchi, *Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un mundo mejor átomo por átomo México*, Fondo de cultura economica, 2009.
- [48] R. N. Z.-M. M. V. G. J.-A. K. Esquivel, «Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 140, nº 141, pp. 213-224, 2013.
- [49] S. L. I. a. R. L. Penn, «Relative Brookite and Anatase Content in Sol-Gel-Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles,» *American Chemical Society*, vol. 110, pp. 15134-15139, 2006.
- [50] M. D. R.S. Sonawane, «Sol–gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 243, pp. 68-76, 2006.
- [51] M. S. M. P. B. A. D. B. V. M. S. Sakhivel, «Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst,» *Water Research*, vol. 38, pp. 3001-3008, 2004.
- [52] N. G. E. U. BALACHANDRAN, «Raman Spectra of Titanium Dioxide,» *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, vol. 42, pp. 276-282, 1982.
- [53] Q. X. Z. F. C. L. J. Zhang, «UV Raman Spectroscopic Studies on Titania: Phase Transformation and Significance of Surface Phase in Photocatalysis,» *Environmentally Benign Photocatalysts*, Springer New York, p. 153–1, 2010.

- [54] T. E. M. Ulrike Diebold, «TiO₂ by XPS,» *Surface Science Spectra*, vol. 4, nº 227, 1996.
- [55] S. C. Norbert Kruse, «XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects,» *Applied Catalysis A: General*, nº 391, pp. 367-376, 2011.
- [56] I. M. A. A. a. E. A. Johanna LöbeJenny Perez Holmberg, «Electronic Properties of TiO₂ Nanoparticles Films and the Effect on Apatite-Forming Ability,» *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Dentistry*, vol. 2013, pp. 1-14, 2013.
- [57] A. G. a. J. S. R. van de Krol, «Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO₂,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, nº 5, 1997.
- [58] L. L. a. S. W. D. K. Gelderman, «Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation,» *Journal of Chemical Education*, vol. 84, nº 4, pp. 685-688, 2007.
- [59] C. H. H. L. a. J. Q. Xiaoqiang An, «Hierarchical nanotubular anatase/rutile/TiO₂(B) heterophase junction with oxygen vacancies for enhanced photocatalytic H₂ production,» *Langmuir*, 2018.
- [60] C. A. E. y. S. W. C. R. Brundle, *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, 1992.
- [61] C. R. Brundle, C. A. Evans y S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Estados Unidos de América: Elsevier, 1992.
- [62] S. E. a. D. G. “, «Modern Raman Spectroscopy – A practical approach,» 2005.
- [63] N. K., «Infrared and Raman Spectra,» *Wiley-Interscience*, vol. 4, 1986.
- [64] F. V. Marcos, «LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL COMO FACTOR DETERMINANTE DE LA SALUD,» *Revista Española de Salud Pública*, vol. 79, nº 2, pp. 1135-5727, 2005.
- [65]

Anexo 1 Técnicas de caracterización

Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y pequeña longitud de onda (entre 0.5 Å y 2.4 Å). Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se difracta en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una poderosa técnica que es utilizada para identificar de forma exclusiva las fases cristalinas presentes en los materiales, así como para medir sus propiedades estructurales como lo son: tamaño de grano, epitaxia, composición de fases, orientación preferencial y defectos estructurales de estas fases. La difracción de rayos X también es utilizada para determinar el espesor de películas delgadas, multicapas y arreglos atómicos en materiales amorfos incluyendo a los polímeros y en las interfaces.

La difracción de rayos X tiene lugar si existe una disposición ordenada de los átomos y si se satisface la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. A continuación, se presenta la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde d es la distancia entre los planos de la red en la dirección de incidencia, θ es el ángulo entre el haz incidente y la superficie del cristal, n es el orden de la difracción y λ es la longitud de onda.

Un patrón de difracción de rayos X se obtiene de hacer un barrido en el ángulo 2θ y medir la intensidad de la radiación mediante un detector. La técnica de XRD es un excelente método no destructivo para identificar fases y caracterizar las propiedades estructurales de los materiales además de ser barato y de fácil implementación. [60]

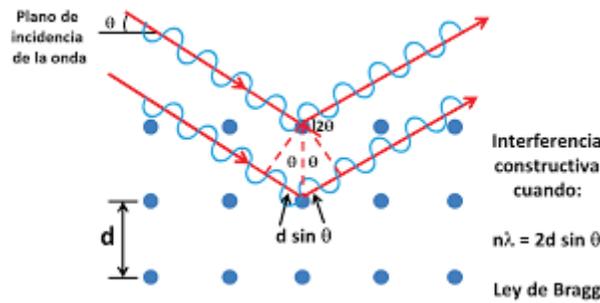


Figura 25 Difracción de rayos X - Ley de Bragg

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el propósito de una caracterización detallada de los materiales el microscopio óptico ha sido reemplazado con el microscopio electrónico de barrido debido a su razonable costo en comparación con otras técnicas y al amplio rango de información que provee de manera oportuna.

El SEM provee a los investigadores con imágenes altamente magnificadas de la superficie de los materiales de una manera muy similar a lo que uno esperaría ver si pudiera ver la superficie visualmente. Esto permite simplificar la interpretación de la imagen considerablemente, sin embargo, se debe tener cuidado ya que esta simpleza también puede llevarnos a interpretaciones erróneas. La resolución de un SEM puede alcanzar unos pocos nanómetros y puede operar con magnificaciones fácilmente ajustables de entre 10X y 300,000X. Por medio del SEM no sólo es posible obtener información topológica, también es posible determinar la composición en las regiones superficiales.

En el SEM, una fuente de electrones es enfocada en una muestra y posteriormente se hace un barrido con el haz de electrones, como consecuencia de la penetración de estos electrones en la superficie ocurre una cantidad de interacciones que dan como resultado la emisión de electrones o fotones desde la superficie. Una fracción razonable de estos electrones emitidos es recolectada por los detectores y hace posible formar una imagen.

El uso de un SEM requiere poco en lo que respecta a la preparación de la muestra siempre y cuando ésta no sufra alteraciones al estar en el vacío ya que es una de las condiciones de operación del equipo. En caso de que la muestra sea conductora la mayor limitación será si la muestra cabe en el porta muestras del equipo. En caso de que la muestra sea aislante será necesario realizar un recubrimiento delgado (10 nm aproximadamente) de un material conductor como carbón, oro u otro metal.. [61]

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener en pocos segundos información química y estructural de diversas sustancias. El análisis por espectroscopia Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar semi cuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra de casi cualquier material o compuesto para su identificación, detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales con un empaquetamiento atómico similar.

El análisis mediante espectroscopia Raman consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar. [62]

Los fotones del haz incidente pueden experimentar los siguientes efectos:

- 1) Colisiones elásticas con los átomos de la muestra, prácticamente sin pérdida de energía y conservando la misma frecuencia con la que incidieron generando la llamada dispersión Rayleigh la cual, no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra debido a que las moléculas vuelven al mismo nivel de energía que tenían antes del choque como se muestra en la gráfica de la
- 2) Colisiones inelásticas con los átomos de la muestra en donde se presentan transferencia de energía que modifican la frecuencia de los fotones dispersados (1 fotón de cada 10^{11} que inciden) que forman la llamada dispersión Raman la cual contiene información sobre la

composición y estructura de la muestra debido a que las moléculas son excitadas a un estado vibracional distintos del que tenían antes del choque en dos formas posibles:

- a) El fotón incidente transmite energía a la molécula con la que choca, (dispersión Stokes), induciendo vibraciones moleculares, y disminuyendo su frecuencia por la pérdida de energía al chocar.
- b) El fotón absorbe energía al chocar con moléculas excitadas, (dispersión anti – Stokes) aumentando su frecuencia al ganar energía durante el choque. [63]

Dirección General de Bibliotecas UAQ