

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Mecanismo de inclusión del oro en
fotocatalizadores con base en TiO_2 para
degradar compuestos recalcitrantes
mediante procesos avanzados de oxidación

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Doctor en Ingeniería

Presenta:

M. en C. Rafael Hernández Rangel

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Facultad de Ingeniería UAQ

QUERÉTARO, QRO.

JUNIO 2020



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería

Mecanismo de inclusión del oro en fotocatalizadores con base en TiO_2 para degradar compuestos recalcitrantes mediante procesos avanzados de oxidación

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Doctor en Ingeniería

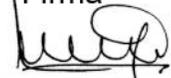
Presenta:
M.en C. Rafael Hernández Rangel

Dirigido por:
Dra. Karen Esquivel Escalante

Dra. Karen Esquivel Escalante
Presidente


Firma

Dr. Luis Escobar Alarcón
Secretario


Firma

Dr. Carlos Guzmán Martínez
Vocal


Firma FD-006

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Suplente


Firma

Dr. Arturo Méndez López
Suplente


Firma

Dr. Manuel Toledano Ayala
Director de la Facultad

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

RESUMEN

El dióxido de titanio es un material ampliamente investigado debido a la estabilidad de su estructura química, propiedades físicas, ópticas y eléctricas. Sus propiedades fotoelectrocatalíticas han sido utilizadas en diversas aplicaciones ambientales para degradación de contaminantes en agua y aire. La característica principal del proceso fotocatalítico, es que degrada las moléculas orgánicas complejas en moléculas simples, como dióxido de carbono y agua. Sin embargo, debido a las propiedades inherentes del dióxido de titanio, el proceso requiere de irradiación UV de alta energía para ser llevado a cabo, debido a esto, en el presente trabajo se propone la modificación química con oro para extender la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio al rango de luz visible. En el presente trabajo se sintetizaron fotocatalizadores de Au-TiO₂ por el método de sol-gel asistido por microondas para fabricar fotoánodos soportados en tela de carbón para degradar compuestos farmacéuticos (paracetamol) por medio de procesos avanzados de oxidación. Se compararon los procesos de fotocatalisis, electro oxidación, fotoelectrocatalisis, Fenton y foto Fenton utilizando un cátodo de difusión de oxígeno para la generación de peróxido en el medio de reacción. El proceso más rápido de degradación fue el proceso foto Fenton, obteniéndose una degradación completa de una solución de 76.5 ppm de paracetamol en 20 min. Además, se caracterizó fisicoquímicamente los catalizadores obtenidos por medio de XRD, TEM, SEM, HRTEM, XPS para determinar el mecanismo de inclusión de oro en el dióxido de titanio. De acuerdo con los resultados obtenidos, el oro se encuentra como partículas metálicas sobre la superficie del catalizador, así como dopante dentro de la estructura cristalina del TiO₂, además fue posible determinar la deformación de la celda unitaria, así como una compresión de la misma al incrementar la concentración de oro en los catalizadores.

Palabras clave: Dióxido de titanio, Proceso avanzado de oxidación, Síntesis por microondas

SUMMARY

Titanium dioxide is a widely researched material due to the stability of its chemical structure, physical, optical and electrical properties. Its photoelectrocatalytic properties have been used in various environmental applications for the degradation of pollutants in water and air. The main characteristic of the photocatalytic process is that it breaks down complex organic molecules into simple molecules, such as carbon dioxide and water. However, due to the inherent properties of titanium dioxide, the process requires high-energy UV irradiation to be carried out, hence, in this work, the chemical modification with gold is proposed to extend the photocatalytic activity of the dioxide Titanium in the visible light range. In the present work, Au-TiO₂ photocatalysts were synthesized by the microwave-assisted sol-gel method to manufacture carbon-cloth supported photo anodes to degrade pharmaceutical compounds (paracetamol) by means of advanced oxidation processes. The photocatalysis, electro oxidation, photoelectrocatalysis, Fenton and photo Fenton processes were compared using an oxygen diffusion cathode for the generation of peroxide in the reaction medium. The fastest degradation process was the photo Fenton process, obtaining a complete degradation of a 76.5 ppm paracetamol solution in 20 min. In addition, the catalysts obtained were characterized physicochemically by means of XRD, TEM, SEM, HRTEM, XPS to determine the mechanism of inclusion of gold in titanium dioxide. According to the results obtained, gold is found as metallic particles on the surface of the catalyst, as well as a dopant within the crystalline structure of TiO₂, it was also possible to determine the deformation of the unit cell as well as its compression by increasing the concentration of gold in the catalysts.

Keywords: Titanium dioxide, Advanced oxidation processes, Microwave synthesis

DEDICATORIAS

A mis padres, por su amor, trabajo y sacrificio en todos estos años, gracias a ustedes hemos logrado llegar hasta aquí y convertirnos en lo que somos. Ha sido un orgullo y privilegio ser su hijo, son los mejores padres.

A mi hermana Adriana por estar siempre presente, acompañándome y por el apoyo moral, que me brindó a lo largo de esta etapa de mi vida.

A todas las personas que me han apoyado y han hecho que el trabajo se realice con éxito en especial a aquellos que me abrieron las puertas y compartieron sus conocimientos.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer la ayuda que muchas personas y colegas me han prestado durante el proceso de investigación y redacción de este trabajo. En primer lugar, quisiera agradecer a mis padres que me han ayudado y apoyado en todo mi producto, a mi asesora, Dra. Karen Esquivel, por haberme orientado en todos los momentos que necesité sus consejos.

Así mismo, deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Ignasi Sirés de la Universitat de Barcelona, al Dr. Alejandro Medel de CIDETEQ, al Dr. Luis Escobar Alarcón de ININ por haberme recibido en sus laboratorios con los brazos abiertos y contribuir a esta investigación.

A mi comité sinodal por haberme dado la retroalimentación y guía necesaria para terminar en tiempo y forma la investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme otorgado la beca de doctorado, sin la cual no habría sido posible este trabajo.

A la Universidad Autónoma de Querétaro, profesores y coordinadores de la misma por su guía durante mi estadía en el Doctorado en Ingeniería.

Contenido

Capítulo I Introducción.....	1
I.1 Antecedentes.....	1
I.2 Descripción del problema.....	2
I.3 Justificación.....	3
I.4 Hipótesis y objetivos	3
I.4.1 Hipótesis	3
I.4.2 Objetivo general.....	3
I.4.3 Objetivos específicos	4
Capítulo II Revisión de Literatura	5
II.1 Modificación de dióxido de titanio (TiO ₂).....	5
II.2 Síntesis de TiO ₂ por el método sol-gel asistido por microondas (SGAM)	6
II.3 Tipos de contaminantes.....	8
II.4 Residuos farmacéuticos.....	10
II.5 Productos farmacéuticos en el ambiente	12
II.6 Métodos de tratamiento de agua residual.....	12
Capítulo III Metodología.....	18
III.1 Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores	18
III.1.1 Síntesis por el Método Sol-gel asistido por microondas	18
III.1.2 Caracterización de los fotocatalizadores	19
III.1.3 Análisis estructural Rietveld	22
III.2 Determinación de actividad fotoelectrocatalítica.....	22
III.2.1 Detección de radicales hidroxilos	23
III.2.2 Adsorción de cumarina.....	23
III.2.3 Degradación fotocatalítica de cumarina.....	24
III.2.4 Degradación fotocatalítica de cumarina con t-butanol.....	25
III.3 PAOs para la remoción de paracetamol.....	26
III.3.1 Condiciones óptimas de reacción	26
III.3.2 Procesos avanzados de oxidación	29
III.3.3 Determinación de la capacidad de degradación de paracetamol.....	31
Capítulo IV Resultados y discusión	33
IV.1 Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores.....	33

IV.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).....	33
IV.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	35
IV.1.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	36
IV.1.4 Difracción de rayos X (XRD)	37
IV.1.5 Espectroscopia Raman	39
IV.1.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	41
IV.1.7 Análisis estructural Rietveld	46
IV.2 Determinación de actividad fotoelectrocatalítico	49
IV.2.1 Pruebas con cumarina	49
IV.2.2 Espectroscopia de fluorescencia	52
IV.3 PAOs para la remoción de paracetamol	54
IV.3.1 Electro oxidación	54
IV.3.2 Fotólisis.....	55
IV.3.3 Fotocatálisis	57
IV.3.4 Foto electrocatálisis.....	58
IV.3.5 Determinación de la capacidad de degradación de paracetamol.....	59
Capítulo V Conclusiones	64
Bibliografía.....	65

Índice de figuras

Figura II-1 Esquema de TiO ₂ dopado con oro metálico (Connelly e Idriss, 2012).....	6
Figura III-1 Síntesis de TiO ₂ por el método sol-gel asistido por microondas.	18
Figura III-2 Sistema de reacción utilizado para la degradación de cumarina.	23
Figura III-3 Diagrama de flujo adsorción de cumarina.	24
Figura III-4 Diagrama de flujo de degradación fotocatalítica de cumarina.	25
Figura III-5 Diagrama de flujo de degradación fotocatalítica de cumarina con t-butanol. ...	26
Figura III-6 Configuración de reacción para remoción de paracetamol.....	27
Figura IV-1 Mapeo elemental de fotocatalizadores TiO ₂ -Au X wt. %	34
Figura IV-2 Imágenes TEM de catalizadores TiO ₂ -Au X wt. %.....	36
Figura IV-3 HRTEM de catalizador TiO ₂ -Au 0.1 wt. % con análisis FFT.....	37
Figura IV-4 Patrón de difracción de rayos X.	38
Figura IV-4 Patrones de espectroscopia Raman.....	40
Figura IV-5 Espectro de absorbancia de degradación de cumarina con TiO ₂ sin dopar.	50
Figura IV-6 Espectro de absorbancia de degradación de cumarina con TiO ₂ -Au 0.1 wt. %.	50
Figura IV-7 Espectro comparativo de degradación de cumarina con diversos fotocatalizadores.....	51
Figura IV-8 Curva volcán de actividad fotocatalítica TiO ₂ -Au X wt. %.....	52
Figura IV-9 Espectro de fluorescencia de 7-hidroxycumarin.	53
Figura IV-10 Intensidad de fluorescencia con respecto al tiempo de los fotocatalizadores seleccionados.	53
Figura IV-11 Espectro de fluorescencia de degradación con TiO ₂ -Au 0.05 wt. %... ¡Error! Marcador no definido.	
Figura IV-12 Espectro de fluorescencia de degradación con TiO ₂ -Au 0.07 wt. %... ¡Error! Marcador no definido.	
Figura IV-13 Espectro de fluorescencia de degradación con TiO ₂ -Au 0.1 wt. %.....	53
Figura IV-14 Perfiles de degradación obtenidos mediante HPLC para la degradación de paracetamol a diferentes potenciales aplicados. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura IV-15 Espectros de UV-Vis obtenidos para la degradación de paracetamol aplicando 0.42 V, 0.62 V, 0.82 V y 1.02 V respectivamente..... ¡Error! Marcador no definido.	
Figura IV-16 Perfil de degradación de paracetamol obtenido por UV-Vis con el proceso de electro oxidación..... ¡Error! Marcador no definido.	
Figura IV-17 Degradación máxima obtenida vs potencial aplicado	55
Figura IV-18 Perfil de degradación obtenido por HPLC y UV-Vis de la fotólisis de paracetamol.....	56
Figura IV-19 Perfil de degradación obtenido por HPLC para la degradación de paracetamol por medio de fotocálisis y espectros de absorción de degradación.	57
Figura IV-20 Degradación fotoelectrocatalítica de paracetamol con una iluminación de 36 W.	58

Figura IV-21 Perfiles de degradación de paracetamol obtenidos mediante HPLC y UV-Vis utilizando diferentes concentraciones iniciales de TOC utilizando una iluminación de 48 W.	59
Figura IV-22 Degradación de paracetamol a diferentes concentraciones iniciales de TOC (10, 20, 30, 40 y 50 ppm) convertidas de 48 W a 36 W de potencia por medio de diferencias.....	60
Figura IV-23 Cinética de pseudo primer orden con el modelo de Langmuir-Hinshelwood.	61
Figura IV-24 Relación de constantes cinéticas de Langmuir-Hinshelwood vs concentración.	62

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de Tablas

Tabla II-1 Tipos de contaminantes comunes en agua y el impacto que generan (Manahan, 2007).....	9
Tabla IV-1 Porcentaje de oro en los fotocatalizadores TiO ₂ -Au X wt. %	35
Tabla IV-2 Constantes cinéticas de pseudo primer orden.	61

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Capítulo I Introducción

I.1 Antecedentes

El dióxido de titanio es un material ampliamente investigado debido a la estabilidad de su estructura química, propiedades físicas, ópticas y eléctricas. Sus propiedades fotoelectrocatalíticas han sido utilizadas en diversas aplicaciones ambientales para remoción de contaminantes en agua y aire. Los sistemas fotocatalíticos basados en dióxido de titanio son utilizados para una variedad de aplicaciones tales como descomposición de compuestos persistentes orgánicos de aguas contaminadas o aire. La característica principal del proceso fotocatalítico, es que rompe las moléculas orgánicas complejas en moléculas simples, como dióxido de carbono y agua (Lewerenz *et al.*, 2010; Zhou y Zhao, 2010; Macwan *et al.*, 2011; Augugliaro *et al.*, 2015).

Para la mejora de la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 , varias estrategias han sido adoptadas y pueden ser englobadas como modificaciones morfológicas, tales como incrementar el área superficial y porosidad, o modificaciones químicas, al incorporar componentes adicionales en la estructura del TiO_2 . Aunque los fotocatalizadores de TiO_2 activados por luz visible requieren modificaciones químicas, su eficiencia ha sido significativamente mejorada al controlar la morfología del semiconductor (Pelaez *et al.*, 2012).

La evolución positiva en la eficiencia de procesos de oxidación asistidos por TiO_2 para la remoción de productos farmacéuticos ha conducido a un creciente interés en su aplicación para la remoción de microcontaminantes en efluentes de aguas residuales, agua de ríos y agua potable (Kanakaraju *et al.*, 2013a; Kanakaraju *et al.*, 2013b). Investigaciones recientes han reportado una relación inversa entre la velocidad de degradación y la concentración del sustrato farmacéutico debido a la saturación de los sitios activos en el TiO_2 . Por ejemplo, la constante de velocidad para la degradación fotocatalítica en solución acuosa de diclofenaco con una concentración de 5 mg L^{-1} fue 0.1 min^{-1} pero decreció a una constante de velocidad de 0.03 min^{-1} para una concentración de 20 mg L^{-1} (Tong *et al.*, 2012). Es decir, el determinar la cantidad óptima de catalizador y de contaminante es esencial en este tipo de proceso.

La cantidad de TiO_2 utilizado puede afectar significativamente la velocidad de degradación, debido al incremento de sitios activos en contacto con los contaminantes y la mayor generación de radicales que pueden dar inicio a las reacciones de degradación. Por ejemplo, la constante de velocidad de primer orden para la degradación de amoxicilina (10 mg L^{-1}) incrementó de 0.0172 min^{-1} a 0.0237 min^{-1} cuando el catalizador suspendido se aumentó de 0.2 g L^{-1} a 0.8 g L^{-1} , acompañado de un incremento en la mineralización medida por carbón orgánico total (TOC por sus siglas en inglés) de 0.0182 min^{-1} a 0.0235 min^{-1} para 0.2 g L^{-1} y 0.8 g L^{-1} de catalizador respectivamente (Choina *et al.*, 2010; Tong *et al.*, 2012).

I.2 Descripción del problema

El tema de la contaminación del agua es un problema que nos afecta a todos, pues este recurso tanpreciado por el hombre se está agotando y no deja otra opción más que buscar métodos que hagan que el agua contaminada vuelva a ser apta para el consumo humano, sin embargo, no siempre se logra esta meta con los métodos convencionales de tratamiento de agua. Las aguas residuales reciben compuestos farmacéuticos y sus productos de degradación parcial, a consecuencia de la ingestión humana y al ser descartados cuando caducan. Las cantidades de estas sustancias en las aguas residuales en los países desarrollados pueden alcanzar el orden de 100 toneladas métricas por año. Se han observado productos farmacéuticos comunes en concentraciones de hasta $1 \mu\text{g/L}$ en el agua de ríos (Alvariño, 2006). Aunque éstos son valores relativamente bajos, representan una preocupación debido a la actividad biológica inherente a los productos farmacéuticos, estudios toxicológicos han revelado que algunos productos farmacéuticos tienen toxicidad directa sobre organismos acuáticos, además pueden acumularse lentamente y, finalmente, conducir a cambios irreversibles en la vida salvaje y seres humanos. La presencia de productos farmacéuticos en concentraciones de traza es un tema de preocupación pública que todavía está en etapas tempranas de evaluación ya que se sabe poco acerca de los posibles efectos crónicos sobre la salud asociados con la ingestión a largo plazo de estos compuestos a través de agua potable (Manahan, 2007; Zhou y He, 2007; Yang *et al.*, 2008; Jiang y Zhou, 2013; Kariyajjanavar *et al.*, 2013).

I.3 Justificación

La degradación de contaminantes tóxicos presentes en aguas tratadas y persistentes a los tratamientos convencionales ha generado la necesidad de desarrollar nuevas y mejores técnicas de purificación de agua, ya que estos contaminantes pueden llegar a fuentes potables de agua y, incluso en concentraciones de partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb) conlleva a numerosos problemas en la salud del consumidor tales como cáncer, mutaciones, alteraciones nerviosas, por mencionar algunas. El tratamiento de compuestos farmacéuticos es difícil e inefectivo con procesos biológicos convencionales y varios procesos fisicoquímicos debido a su gran estabilidad química. En este contexto, las técnicas avanzadas de oxidación son consideradas medios poderosos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con fármacos (Alvariño, 2006; Manahan, 2007; Malato, 2008). El proceso de degradación fotoelectrocatalítico busca mineralizar los contaminantes en dióxido de carbono y agua, sin embargo, no existe una regla general y cada caso es distinto, por lo tanto, existe la necesidad y el interés en crear métodos eficientes, efectivos y ecológicos como alternativa para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes.

I.4 Hipótesis y objetivos

I.4.1 Hipótesis

La inclusión del oro en los fotocatalizadores sintetizados por el método sol-gel asistido por microondas, aumentará su actividad fotoelectrocatalítica y la degradación de compuestos recalcitrantes de manera significativa con respecto al TiO_2 blanco.

I.4.2 Objetivo general

Determinar el mecanismo de inclusión de oro en fotocatalizadores con oro basados en TiO_2 , sintetizados mediante el método sol-gel asistido por microondas, su actividad fotoelectrocatalítica y la capacidad de degradación de compuestos recalcitrantes.

I.4.3 Objetivos específicos

1. Obtener los fotocatalizadores por el método de sol-gel asistido por microondas de TiO_2 dopado con oro.
2. Obtener las características y propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores sintetizados.
3. Determinar el mecanismo de inclusión del oro en los fotocatalizadores sintetizados basados en TiO_2 .
4. Determinar la actividad fotoelectrocatalítica de los materiales y la capacidad de degradación de los fotocatalizadores en compuestos recalcitrantes y obtener parámetros cinéticos en cada proceso de degradación.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Capítulo II Revisión de Literatura

II.1 Modificación de dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio es uno de los fotocatalizadores más ampliamente estudiado debido a su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad térmica y química, sin embargo, el uso necesario de iluminación UV, debido a su alto valor de banda prohibida de energía (3.2 eV para anatasa), limita su aplicación. Por lo tanto, el realizar modificaciones para extender su actividad fotocatalítica hacia la región visible del espectro electromagnético resulta de gran interés científico.

La presencia de dopantes metálicos en la red cristalina del TiO₂ influyen significativamente la fotorreactividad, la velocidad de recombinación de portadores de carga y la velocidad de transferencia electrónica (Jasioriski *et al.*, 2008). La eficiencia relativa del dopante metálico depende de dos criterios; si actúa como mediador en la transferencia de cargas o como centro de recombinación. La habilidad de un dopante para funcionar como una trampa electrónica está relacionada con su concentración, con el nivel de energía del dopante, con la distribución de dopante entre las partículas y con la intensidad de luz incidente (Zhou y Zhao, 2010).

Si un método de dopaje es eficiente y efectivo en la modificación de TiO₂ para extender su fotoactividad a la región visible, se deben cumplir los siguientes requisitos: (1) el dopaje debe producir nuevos estados electrónicos en la banda prohibida de energía del TiO₂ que absorban luz visible, (2) el mínimo de la banda de conducción de TiO₂ debe ser tan alto como el del TiO₂ o mayor que el nivel de H₂/H₂O para asegurar la actividad fotorreductora y (3) los estados en la banda prohibida deben traslaparse lo suficiente con la banda del TiO₂ para transferir portadores fotoexcitados para reactivar sitios en la superficie del catalizador. Los requisitos (2) y (3) requieren que se utilice una especie aniónica para el dopaje en lugar de un catión metálico. Comparado con el dopaje metálico, las especies aniónicas son más eficientes y efectivas en reducir la banda prohibida de energía del TiO₂, con el nitrógeno siendo el dopante más prometedor (Velázquez, 2014).

En la Figura II-1 se observa que se añadieron dopantes metálicos a la banda prohibida de energía del TiO_2 , lo que conlleva al TiO_2 a ser capaz de absorber luz visible. La introducción de metales como nanopartículas de oro dispersadas en la superficie del TiO_2 aumenta la eficiencia de las reacciones al inhibir el proceso de recombinación de los pares electrón-hueco (Connelly y Idriss, 2012).

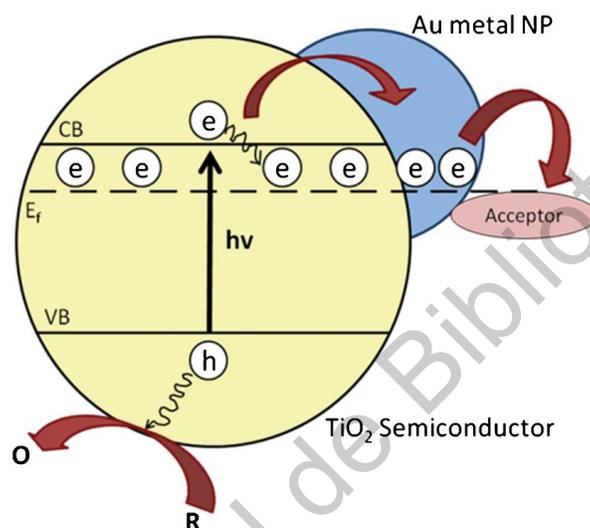


Figura II-1 Esquema de TiO_2 dopado con oro metálico (Connelly e Idriss, 2012).

II.2 Síntesis de TiO_2 por el método sol-gel asistido por microondas (SGAM)

El proceso sol-gel es un proceso versátil para la fabricación de materiales cerámicos. En general, el proceso de sol-gel implica la transición de un sistema a partir de un “sol” líquido (coloidal) a una fase sólida “gel”. Como las etapas primarias del proceso sol-gel ocurren en fase líquida, es posible añadir básicamente cualquier sustancia, el simple mezclado provee una distribución uniforme del dopante en la fase líquida (Jasiorski *et al.*, 2008).

Muchos métodos han sido reportados para la producción de nanopulvos de TiO_2 tales como sol-gel, irradiación ultrasónica, etanol térmica e hidrotérmica. La literatura reciente reporta que el método de sol-gel es el más ampliamente utilizado para la preparación de fotocatalizadores, ya sea TiO_2 o TiO_2 dopado (Macwan *et al.*, 2011).

En comparación con las técnicas tradicionales, el proceso sol-gel ofrece varias ventajas, por ejemplo, los precursores son alcóxidos metálicos que favorecen la formación de una red sólida en un gel que se transforma en un sólido estable. Dado que las características finales de las muestras de sol-gel dependen de los precursores utilizados en la solución inicial, con este proceso, pueden sintetizarse materiales con características específicas (Sánchez *et al.*, 1996).

Cuando la técnica se utiliza para el desarrollo de fotocatalizadores, provee resultados muy interesantes, por ejemplo, en catálisis de metales soportados, el metal activo y el soporte pueden prepararse en una sola etapa. Esto permite una mayor economía en la preparación de catalizadores (Sánchez *et al.*, 1996).

Además, esta técnica puede ser acoplada a un tratamiento de irradiación por microondas, lo cual permite la preparación de nanomateriales con una forma y tamaño controlados. La principal ventaja de la irradiación de microondas es que ofrece una simple, rápida y económica estrategia de calentamiento (Park *et al.*, 2013).

La técnica ha sido utilizada para generar películas delgadas de TiO₂ con una preferencia estructural anatasa aplicando un proceso térmico a 180 °C, mientras que, por técnicas convencionales, este cambio en la estructura se genera entre 400 y 500 °C. Las películas sintetizadas tienen una fotoactividad comparable al dióxido de titanio comercial Degussa P25, en este contexto, el uso de un catalizador soportado en un sustrato lo hace más flexible en cuanto a aplicación que un catalizador suspendido en solución (Falk *et al.*, 2018).

Mironov reportó en 2018 las condiciones experimentales para la fabricación de películas semiporosas de TiO₂ sobre sustratos de silicio por la técnica de dip-coating, las cuales son homogéneas y cubren por completo la superficie del sustrato, además de tener una alta área superficial (248 m²/g).

Por otra parte, dentro de las aplicaciones para fabricación de fotocatalizadores, resalta la síntesis de composites híbridos como Ag/TiO₂/Óxido de grafeno para remoción de fenol bajo luz visible (Alsharaeh *et al.*, 2017), en el cual fue posible obtener una remoción bajo luz visible de 60 % después de 180 min de reacción para una concentración inicial de fenol de

10 ppm, mientras que se obtuvo una remoción de 30 % al utilizar el mismo proceso pero con radiación UV.

La fabricación del composito ZnO/TiO₂/SiO₂ para su aplicación en fibras de algodón como agente antibacteriano (Manoharan *et al.*, 2018). Para su aplicación se utilizó un baño ultrasónico y se realizó por inmersión de las fibras. Se realizaron cultivos de las bacterias *Escherichia coli* (Gram negativo) y *Staphylococcus aureus* (Gram positivo) observándose una zona de inhibición de crecimiento de bacterias de 19 mm y 18 mm respectivamente. Indicando que podría ser un material de uso médico en vendas o protección de heridas.

En las investigaciones mencionadas, se hace uso de la técnica sol-gel, sin embargo, no se acopla a ningún proceso de microondas para obtener una morfología uniforme en los polvos, además, no se hace mención a la forma en la cual los dopantes se acoplan a la superficie o matriz de TiO₂.

II.3 Tipos de contaminantes

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos. Éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la escorrentía urbana. Los contaminantes pueden agruparse en algunas categorías generales tal como se muestra en la Tabla II-1 (Manahan, 2007).

La contaminación del agua se puede clasificar de dos formas: directa e indirecta. La contaminación directa se debe a la descarga de efluentes o de plantas de tratamiento de aguas residuales que no cumplen con las normas establecidas; la contaminación indirecta es una consecuencia de otra actividad y de que las escorrentías llegan a cuerpos de agua como los biocidas o los fertilizantes de la agricultura. Los contaminantes como los metales pesados, los disolventes, los colorantes y los productos químicos, así como las sustancias solubles se pueden transportar y distribuir con facilidad en el ciclo del agua (Bernal-Martínez *et al.*, 2014).

Tabla II-1 Tipos de contaminantes comunes en agua y el impacto que generan (Manahan, 2007)

Tipo de contaminante	Impacto
Elementos traza	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales pesados	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales
Radionúclidos	Toxicidad
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, biota acuática
Asbesto	Salud humana
Nutrientes de algas	Eutrofización
Sustancias que dan acidez, alcalinidad, salinidad (en exceso)	Calidad del agua, vida acuática
Contaminantes orgánicos traza	Toxicidad
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad del agua, vida acuática
Bifenilos policlorados	Posibles efectos biológicos
Plaguicidas	Toxicidad, biota acuática, fauna
Residuos de petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual
Alcantarillado, residuos humanos y de animales	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Materia orgánica medida como demanda bioquímica de oxígeno	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Patógenos	Efectos en la salud
Detergentes	Eutrofización, fauna, contaminación visual
Compuestos carcinógenos químicos	Incidencia de cáncer
Sedimentos	Calidad del agua, vida acuática, fauna
Sustancias que dan sabor, olor y color	Calidad del agua, vida acuática, contaminación visual

La industria farmacéutica comprende la fabricación de materias primas de uso farmacéutico y de especialidades farmacéuticas (medicamentos, preparados para uso terapéutico o profiláctico, etc.). Dentro de las materias primas de uso farmacéutico se encuentran los principios activos terapéuticos, los productos intermedios y los excipientes o sustancias auxiliares. El poder contaminante de esta especialidad de la industria química (10 a 20 % de esta) se encuentra en su mayor parte en la producción del principio activo (SanJuan-Reyes *et al.*, 2019).

Estas compañías cuentan con laboratorios que producen drogas y diuréticos. Las aguas residuales tanto de producción como de uso doméstico usualmente se descargan sin ningún control de tratamiento por lo cual se hace necesaria la reducción de su contaminación. Los análisis a las mezclas de aguas residuales indican que son muy ácidas y contienen elevadas concentraciones de compuestos orgánicos y sólidos totales. Los antibióticos son uno de los grupos de compuestos farmacéuticos que han sido encontrados en lagos y corrientes en todo

el mundo y la presencia de estos compuestos en el ambiente ha aumentado la toxicidad de los organismos acuáticos y han provocado la evolución de especies de bacterias con resistencia antibiótica (SanJuan-Reyes *et al.*, 2019).

Los productos farmacéuticos no pueden ser completamente metabolizados por seres humanos o animales y son emitidos inevitablemente hacia los efluentes de agua. Estudios de toxicología han revelado que algunos fármacos presentan toxicidad directa a ciertos organismos acuáticos, además pueden acumularse lentamente y, finalmente conllevan a cambios irreversibles en la vida salvaje y en seres humanos (Jiang y Zhou, 2013).

II.4 Residuos farmacéuticos

Desde el inicio de la década de 1990, los contaminantes orgánicos persistentes y metales pesados, fueron el foco de atención como contaminantes prioritarios y consecuentemente fueron parte de programas de monitoreo. Hoy en día, estos compuestos son de menor relevancia para países industrializados debido a que han alcanzado una drástica reducción de las emisiones por la aplicación de medidas apropiadas y la eliminación de fuentes contaminantes (Petrovic *et al.*, 2008). Sin embargo, la emisión de los llamados contaminantes emergentes ha surgido como un problema ambiental. Se considera motivo de preocupación ambiental que existe un amplio rango de compuestos químicos hechos por el hombre, diseñados para uso industrial, agrícola y como bien de consumo, así como compuestos químicos formados involuntariamente o producidos como sub-productos de procesos industriales (Wright-Walters y Volz, 2009). El término “contaminante emergente” no necesariamente corresponde a nuevas sustancias sino a compuestos con efectos adversos desconocidos. Por lo tanto “contaminante emergente” puede ser definido como contaminantes que no están incluidos actualmente en programas de monitoreo y que pueden ser candidatos a futura regulación, dependiendo de su toxicidad, efectos adversos a la salud, percepción pública y monitoreo de acuerdo a su ocurrencia en varios ecosistemas (Jelić *et al.*, 2012).

Hoy en día existen varios grupos de compuestos emergentes particularmente relevantes:

- Sub-productos de desinfección.

- Aditivos para gasolina.
- Organometálicos.
- Compuestos perfluorados.
- Productos farmacéuticos y de cuidado personal.
- Pesticidas polares y productos de degradación.
- Surfactantes

Los compuestos farmacéuticamente activos (PhACs por sus siglas en inglés) son un importante grupo de contaminantes ambientales emergentes que ha sido de interés creciente para la comunidad científica. En la Unión Europea, cerca de 3000 PhACs son utilizados en medicina humana, y su principal ruta hacia el ambiente acuático es la ingestión seguida de la excreción (Petrovic *et al.*, 2008). Después de la administración, los farmacéuticos pueden ser excretados como un compuesto sin cambios, en la forma de metabolitos o como conjugados de ácido sulfúrico o glucurónico, principalmente por vía urinaria o fecal (Malato, 2008). Al analizar las excreciones de 212 PhACs, equivalentes a 1409 productos, Lienert en 2007 concluyó que en promedio, 64% ($\pm 27\%$) de cada PhAC fue excretado vía urinaria, y 35% ($\pm 26\%$) vía fecal.

En comparación con contaminantes convencionales, los PhACs están diseñados para tener efectos farmacológicos y fisiológicos específicos en dosis pequeñas y por lo tanto son inherentemente potentes, a menudo con efectos involuntarios en la vida silvestre. Los PhACs pueden estar sujetos a diferentes reacciones químicas, fotolíticas y biológicas que modifican la estructura y el transporte físico del compuesto en el medio ambiente. Además, estos contaminantes, aunque no exhiben una toxicidad aguda, tienen un efecto acumulativo en el metabolismo de organismos y el ecosistema. Algunos productos farmacéuticos como antidepresivos o reguladores de lípidos tienden a la bioacumulación o bioconcentración en organismos acuáticos. Estos resultados son altamente preocupantes debido al uso altamente generalizado de los PhACs. Por esto, la aparición de estos contaminantes emergentes en diferentes ambientes se ha vuelto un serio problema que debe ser atendido por la comunidad científica (Velázquez, 2014).

II.5 Productos farmacéuticos en el ambiente

El manejo inapropiado de medicamentos en el hogar, empresas farmacéuticas, hospitales, farmacias y la cría de ganado, así como las excreciones, han sido identificadas como la mayor fuente de la existencia productos farmacéuticos en los mantos acuíferos. En consecuencia, en las plantas de tratamiento de aguas residuales se detecta una enorme presencia de esta clase de microcontaminantes.

Una existencia importante de productos farmacéuticos en aguas superficiales viene del manejo inadecuado de medicamentos expirados o sin utilizar en los hogares. La aparición de estos contaminantes en aguas subterráneas se debe al proceso de lixiviación del suelo y lodos. Los productos farmacéuticos se acumulan en los organismos acuáticos y terrestres por medio de la cadena alimenticia (Kanakaraju *et al.*, 2013b; Kanakaraju *et al.*, 2013a).

II.6 Métodos de tratamiento de agua residual

El tipo y grado de tratamiento dependen fuertemente de la fuente y del uso que se pretenda dar al agua. Si se requiere para uso doméstico debe desinfectarse completamente para eliminar los microorganismos que causan enfermedades, pero puede contener niveles apreciables de calcio y magnesio disueltos (dureza). El agua que va a usarse en calderas puede contener bacterias, pero debe ser muy blanda para evitar la formación de incrustaciones. El agua residual que se descarga en un gran río puede requerir un tratamiento menos riguroso que el agua que va a ser reutilizada en una región árida.

Conforme aumenta la demanda mundial de los limitados recursos hídricos para tratar el agua, tendrán que emplearse medios y tecnologías más amplias y sofisticadas. La mayoría de los procesos físicos y químicos usados para tratar el agua involucran fenómenos similares, sin tener que dar cuenta de dónde proviene (Manahan, 2007).

El agua residual cruda se hace pasar por un primer tratamiento, que consta de rejillas separadoras de sólidos para evitar el paso de basuras que puedan obstruir los conductos hidráulicos o dañar bombas, etc., inmediatamente después el agua pasa por un desarenador donde las partículas inorgánicas de tamaño considerable como las arenas, sedimentan y son eliminadas antes de entrar al tratamiento secundario.

Durante el tratamiento secundario de las aguas residuales se producen o persisten una variedad de compuestos orgánicos que deben ser considerados como factores o criterios para la descarga o la reutilización del agua tratada. Casi la mitad de éstos son sustancias húmicas con masas o pesos moleculares en el rango 1000-5000 unidades. Entre el resto se encuentran materiales extraíbles con éter, como carbohidratos, proteínas, detergentes, taninos y ligninas.

El tratamiento terciario se emplea para separar la materia residual de los efluentes de procesos de tratamiento biológico, a fin de prevenir la contaminación de los cuerpos receptores, o bien, obtener la calidad adecuada para el reúso. Los contaminantes removidos por el tratamiento terciario se agrupan en las categorías generales 1) materiales inorgánicos disueltos y 2) compuestos orgánicos disueltos, siendo sus concentraciones muy bajas, del orden de decenas de ppm o menos.

Los compuestos orgánicos presentes en el agua potable son sospechosos de contribuir a diversas enfermedades aún en niveles muy bajos (Liu *et al.*, 2019). Una clase recientemente reconocida de contaminantes emergentes que incluye los productos farmacéuticos, las hormonas sintéticas y naturales, los etoxilatos de alquilfenol y sus metabolitos, se reconoce en la actualidad como un problema en el efluente del tratamiento terciario del agua, ya que estos compuestos orgánicos disueltos son los más peligrosos desde el punto de vista de la toxicidad potencial (Peña-Guzmán *et al.*, 2019; Zhou *et al.*, 2019).

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) se definen como aquellos procesos de oxidación que involucra la generación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) en cantidades suficientes para interactuar con los compuestos orgánicos del medio, se aplican a pequeña o mediana escala, y especialmente donde los métodos convencionales pierden eficiencia en el tratamiento de aguas residuales. Los PAO se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes debido a la generación y el uso de especies transitorias con un elevado poder oxidante, como el radical hidroxilo ($\cdot OH$), y se diferencian entre sí por la forma en la que se generan (Brillas y Sirés, 2012). Entre los PAO se encuentran la fotocatalisis, reactivo Fenton, fotoFenton, electro-oxidación, ozonización, entre otros.

La electro-oxidación se realiza en una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo (ánodo) y un contra-electrodo que completa el circuito (cátodo) sumergidos en una solución (electrolito) de la molécula de interés que debe de ser capaz de conducir la electricidad. Este proceso forma parte de los PAOs ya que es posible generar radicales hidroxilos bajo ciertas condiciones de operación y en ciertos electrodos, oxidando la materia orgánica hasta dióxido de carbono (Sirés *et al.*, 2014).

La fotocatalisis, por otra parte, es la aceleración de una foto reacción por la presencia de un catalizador. Dependiendo de la foto reacción, el catalizador puede acelerar la foto reacción por interacción con el sustrato en su estado basal o excitado, en particular, en el caso de TiO_2 , se generan radicales hidroxilo en una serie de reacciones de oxidación-reducción.

Los PAO se pueden combinar para obtener una mayor eficiencia en el tratamiento de aguas residuales, como la fotoelectrocatalisis que consiste en la aplicación de una corriente o potencial constante a un ánodo compuesto de un semiconductor expuesto a radiación UV para la extracción continua de electrones fotoinducidos (Szklarczyk, 1992; Photoelectrochemistry, 2004; Chen y Hung, 2007). La fotoelectrocatalisis se basa en la sinergia entre la electro-oxidación y la fotocatalisis.

El proceso de fotocatalisis con TiO_2 para la descomposición de paracetamol en solución acuosa se reportó por primera vez por Yang *et al.* (2008), en esta investigación se confirma que la remoción puede ser llevada a cabo por medio de fotocatalisis, aunque la remoción completa se logra utilizando una radiación UV de 254 nm de longitud de onda, esto en parte se debe a que a esta longitud de onda, el paracetamol puede ser degradado por el proceso de fotólisis que, combinado con el proceso de fotocatalisis resulta en una eficiencia del 100 % de remoción en 300 min para una concentración inicial de paracetamol de 4.0 mM, además, se comprobó que la degradación de paracetamol sigue una cinética de pseudo primer orden y se ajusta al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Posteriormente, el mecanismo de reacción de degradación del paracetamol fue estudiado, se reportan el mecanismo principal y las especies oxidantes principales como $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$ y H_2O_2 encargadas de degradar la molécula orgánica hasta su producto final de CO_2 y H_2O , se confirmó que la degradación de paracetamol presenta una serie de productos intermediarios como acetamida, hidroquinona,

así como una serie de ácidos carboxílicos de menor peso molecular (ácido fórmico, ácido oxálico, entre otros) (Yang *et al.*, 2009).

Skoumal *et al.* (2009) reportó la degradación de ibuprofeno por medio de combinación de PAOs utilizando electrodos de BDD y platino para llevar a cabo los procesos electrolíticos, en esta investigación encontraron las condiciones óptimas de degradación de ibuprofeno por medio del proceso fotoelectro-Fenton solar, aplicando una densidad de carga de 33.3 mA cm^{-2} , la remoción total del fármaco se logró en un tiempo de 20 min utilizando una concentración inicial de fármaco de 41 mg L^{-1} , en esta investigación se puede observar la sinergia que existe al combinar los PAO, ya que al realizar el proceso de electrólisis, en las mismas condiciones se logró la remoción total del fármaco en un tiempo de 120 min, seis veces más tiempo que al combinarlo con el proceso Fenton solar.

La degradación de paracetamol utilizando un electrodo modificado de carbón vítreo reticulado con TiO_2 y $\text{CuO/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por medio de PAOs como fotólisis, electrólisis y fotoelectrólisis fue reportado por Arredondo *et al.* (2012), en esta investigación se realizó la degradación en presencia de peróxido de hidrógeno añadido a la solución, se realizó la degradación de una solución de 96 mg L^{-1} de paracetamol aplicando un potencial constante de 1.3 V vs SCE . La concentración inicial disminuyó hasta 4.8 mg L^{-1} de paracetamol en un tiempo de 4 hr utilizando una radiación UV de 365 nm de longitud de onda.

En (2015), Rad *et al.* reportaron el uso del proceso combinado fotoFenton para el tratamiento de una sistema binario en solución acuosa de paracetamol-fenol, utilizando una concentración de 50 mM de H_2O_2 agregado y una dosis de 0.2 g L^{-1} de nanopartículas de ferrita de cobalto con una concentración inicial de contaminantes de 20 mg L^{-1} , la máxima remoción de contaminante fue del 95 y 85 % para fenol y paracetamol respectivamente.

La fotodegradación de diferentes fármacos utilizando polvo de TiO_2 modificado con Sn bajo luz visible fue reportada por Solis *et al.* (2019), en esta investigación se utilizaron diferentes polvos modificados de TiO_2 con cargas de 0, 2.4, 5.1 y 7.2 % de Sn. La variación del Sn en la matriz del TiO_2 facilita la transformación de anatasa a rutilo, pudiendo controlarse la relación anatasa/rutilo a través de la carga de Sn. Los polvos obtenidos se probaron en la

degradación fotocatalítica de diferentes fármacos bajo luz visible en efluentes de aguas residuales reales, obteniéndose bajo condiciones de luz solar una mejor eficiencia que el dióxido de titanio comercial DegussaP25 en la remoción de compuestos farmacéuticos presentes en aguas residuales.

Abdel *et al.* (2017), investigaron la degradación fotocatalítica de paracetamol utilizando nanoestructuras magnéticas tipo core-shell de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, utilizando una lámpara de media presión de 450 W de Hg como fuente de irradiación, la concentración inicial de paracetamol fue de 50 mg L^{-1} , el catalizador añadido fue suspendido por medio de un baño ultrasónico, en estas condiciones la mayor degradación fue con la mezcla que contenía 50 % TiO_2 , Fe_2O_3 , con un 87.8 % de remoción del contaminante en 90 min de reacción. Además, cabe señalar que el catalizador utilizado es de fácil remoción debido a sus propiedades magnéticas, sin embargo, la reacción se sigue llevando a cabo como un catalizador suspendido.

La degradación fotocatalítica de paracetamol bajo luz UV utilizando composites de TiO_2 -grafito fue reportada por Variano *et al.* (2018), de acuerdo a la investigación realizada el aumento en la concentración de grafito reduce la capacidad de remoción de paracetamol, la carga óptima de grafito fue de 10 %. Se analizó la carga de catalizador en la reacción, dando como resultado una carga óptima de 3 g/L con una remoción completa de paracetamol en 120 min. Por último, se analizó la concentración inicial del contaminante, sin embargo, el comportamiento del sistema y la reacción fotocatalítica no presenta un comportamiento lineal con la concentración de contaminante.

Periyasamy y Muthuchamy (2018), reportaron la oxidación electroquímica de paracetamol en agua utilizando ánodos de grafito, analizando diferentes variables para encontrar condiciones óptimas como son pH, concentración del electrolito soporte, densidad de corriente y la concentración inicial de paracetamol. Las mejores condiciones experimentales encontradas para la oxidación de paracetamol fueron: pH 4, 20 mg L^{-1} de paracetamol inicial, $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ y una densidad de corriente de 5.1 mA cm^{-2} , obteniéndose una remoción de paracetamol de 90 % y una mineralización del 65 %, en un tiempo de reacción de 4 h.

De los trabajos analizados hasta el momento, cabe resaltar que no se han explorado opciones de fotocatalizadores soportados en un sustrato para evitar realizar un proceso de extracción una vez realizada la reacción de degradación. Además, dentro de los procesos electroquímicos, es necesario utilizar una densidad de corriente elevada para llevar a cabo las degradaciones. Esto deja una oportunidad de trabajo para explorar procesos con una eficiencia energética mayor al igual que un proceso en el cual no sea necesario una extracción de catalizador.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Capítulo III Metodología

III.1 Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores

En esta sección, se presenta la metodología realizada para sintetizar los fotocatalizadores utilizando el método Sol-gel asistido por microondas seguido de la caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores.

III.1.1 Síntesis por el método Sol-gel asistido por microondas

El método Sol-gel asistido por microondas se utilizó para obtener los fotocatalizadores con características físicas definidas de tamaño y forma, en este caso la metodología seguida fue para obtener 1.9 g de fotocatalizador aproximadamente con una forma de partícula semiesférica y tamaño uniforme de entre 10 y 12 nm de diámetro. El diagrama de flujo de la metodología para obtener nanopartículas de TiO_2 y su posterior caracterización se muestra en la Figura III-1.

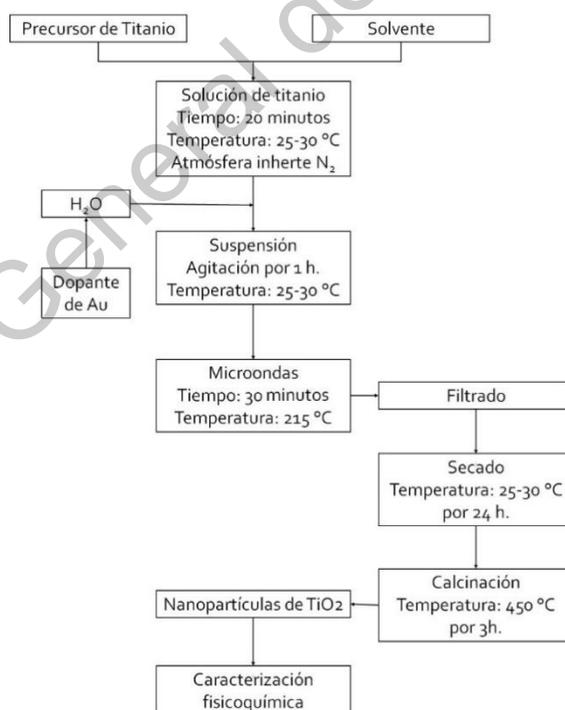


Figura III-1 Síntesis de TiO_2 por el método sol-gel asistido por microondas.

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo siguiendo la misma metodología, únicamente variando la cantidad de dopante agregado para obtener catalizadores con una carga de oro desde 0.05 wt % hasta 1 wt. %, en este trabajo se utilizó ácido cloroáurico como precursor de oro ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich). Se parte de 72 mL de alcohol isopropílico y se burbujea nitrógeno durante 5 min para desplazar el oxígeno disuelto, posteriormente se agregan 7.4 mL de isopropóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$, Sigma Aldrich 99.8%) y se deja reposar la solución resultante durante 20 min, después se agregan 72 mL de volumen total de agua (agua con dopante) para realizar la hidrólisis del sol y obtener el gel de TiO_2 , después, se agregan 10 mL de borohidruro de sodio (NaBH_4 , Sigma Aldrich) para reducir químicamente los iones de oro a oro metálico. La solución es agitada vigorosamente por 1 h en la oscuridad para evitar interacciones con la luz debido a su fotoactividad.

La solución agitada se trasvasa en viales de teflón para el proceso de microondas inmediatamente después de realizado el proceso sol-gel, en un quipo Milestone FlexiWAVE donde se utiliza una rampa de $14\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura final de $210\text{ }^\circ\text{C}$ por media hora. La solución obtenida se filtra, seca y calcina a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por tres horas. Finalmente, el polvo obtenido se guardó en viales ámbar de vidrio para su posterior uso en las pruebas de degradación y de caracterización fisicoquímica. El polvo obtenido por medio de esta síntesis es de color morado característico del oro nanométrico, con una consistencia semejante al talco, esto es deseable ya que para su uso en forma de polvo debe ser capaz de mantenerse suspendido en una solución.

III.1.2 Caracterización de los fotocatalizadores

La caracterización fisicoquímica de los catalizadores se llevó a cabo por medio de las siguientes técnicas:

- **Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Para obtener las características morfológicas del polvo obtenido, se utilizó el análisis SEM para saber el tamaño y forma de las partículas de cúmulos de TiO_2 , el análisis de morfología superficial se realizó con un microscopio JEOL JSM-6510 LV

acoplado con un analizador XRF-1800 a 5000x de aumento con un voltaje de aceleración de 15 kV.

- **Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)**

Se realizó el análisis de EDS sobre las muestras analizadas para conocer la concentración superficial de los fotocatalizadores, está se llevó a cabo con un microscopio JEOL JSM-6510 LV acoplado con un analizador XRF-1800 a 5000x de aumento con un voltaje de aceleración de 15 kV.

- **Microscopia electrónica de transmisión (TEM)**

El análisis TEM se utilizó para conocer la morfología de las partículas de TiO_2 que componen los cúmulos, en este análisis se puede obtener el tamaño medio de las partículas, así como observar si existe un tamaño y forma uniforme en todo el catalizador. El análisis de morfología superficial se realizó con un microscopio JEOL JEM-1010. Las muestras fueron dispersadas ultrasónicamente y depositadas sobre una rejilla de carbón-cobre. El voltaje de aceleración empleado fue de 200 kV.

- **Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)**

Para observar las pequeñas partículas de oro que pudieran estar depositadas sobre la superficie del catalizador, así como el tamaño de estas, además de la distancia interatómica que existe entre cada plano de átomos se utilizó la técnica HRTEM. Se utilizó un microscopio JEOL 2100 con un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras fueron preparadas por dispersión ultrasónica y depositadas sobre una rejilla de carbón-cobre.

- **Difracción de rayos X (XRD).**

La técnica de XRD se utilizó para corroborar que el material que se obtiene de la síntesis es un material cristalino con una orientación preferencial en el plano (0 0 1) de la fase anatasa de TiO_2 , además de obtener el tamaño de cristalita y saber si existen

otras fases del TiO₂. Para las pruebas realizadas se utilizó un difractómetro Bruker D8 equipado con un tubo sellado de cobre para generar radiación Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) entre los ángulos de Bragg, $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ a un paso de 0.01° . Las muestras fueron preparadas por compactación de polvos en un porta muestras circular cuidando que la capa superior de polvo tuviera una superficie homogénea a la vista.

Una vez obtenidos los difractogramas se procedió a calcular el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Debye-Scherrer: $L = (k\lambda/\beta L \cos \theta)$, donde L es el tamaño de cristal en nanómetros, λ es la longitud de onda de la radiación, k es una constante que depende del parámetro de ensanchamiento, la forma del cristal y la simetría generalmente considerado como 0.94 (Khorsand Zak *et al.*, 2011; Rajesh Kumar y Hymavathi, 2017). También se analizaron los difractogramas por medio del método de Williamson-Hall para obtener la tensión dentro de la celda del cristal y el tamaño de cristal.

- **Espectroscopia Raman**

Se utilizó espectroscopia Raman como técnica complementaria al XRD para identificar las fases presentes de TiO₂, y corroborar que existe un crecimiento preferencial de los cristales en fase anatasa. Para obtener los espectros se utilizó un equipo Horiba Scientific, LabRAM HT con un láser Nd:YAG ($\lambda = 532 \text{ nm}$, con una potencia de 80 mW). Las muestras fueron analizadas con una potencia de 6 mW sobre un área con un diámetro de 1.5 mm utilizando un objetivo de 10x.

- **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Para corroborar la presencia del oro en los fotocatalizadores y el estado de oxidación en el cual se encontraba, se realizó espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Para obtener los espectros se utilizó un equipo Jeol JPS 9200 utilizando una fuente de radiación monocromática Al K_α (12 kV, $h = 1486.6 \text{ eV}$) con un área de análisis de 400 μm .

III.1.3 Análisis estructural Rietveld

Una vez que se realizaron los análisis de XRD a las muestras sintetizadas de TiO_2 , se procedió a realizar un análisis de refinamiento Rietveld para conocer a fondo la forma en la cual está agregado el oro en los fotocatalizadores.

El análisis estructural se realizó con el software gratuito *FullProf Suite* utilizando la función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt para describir el perfil de reflexión de Bragg. La línea base se refinó utilizando una serie de Fourier con seis coeficientes. La secuencia de refinación de todas las muestras fue la siguiente: Línea base > Factor de escala > Cero > Parámetros de celda > Parámetros FWHM > Asimetría > Factor de forma > Escala total > Coordenadas atómicas.

III.2 Determinación de actividad fotoelectrocatalítica

Para determinar si los fotocatalizadores sintetizados poseen una alta actividad fotoelectrocatalítica, se realizaron experimentos con la finalidad de detectar la presencia de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y determinar si son la principal especie oxidante encargada de la degradación de compuestos orgánicos.

Se hicieron tres series de experimentos diferentes, adsorción de cumarina, degradación fotocatalítica de cumarina y degradación fotocatalítica con t-butanol de cumarina. En cada experimento se utilizó como catalizador TiO_2 dopado con oro en diferentes porcentajes (0.1, 0.5, 0.7, 1.0, 3.0, 5.0 wt. %) y TiO_2 sin dopar como blanco. Se obtuvieron espectros de absorción por medio de espectroscopia de UV-Vis. Se utilizó una solución de cumarina de concentración 0.5 mM, disuelta en una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4 , J. T. Baker) de concentración 0.05 M, por último, se ajustó a pH 3 con una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J. T. Baker 95.0 %) de concentración 0.5 M. El sistema de reacción que se utilizó en cada serie de experimentos se muestra en la Figura III-2.

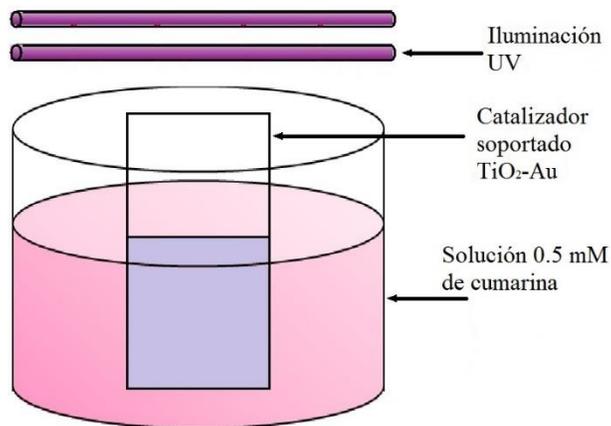


Figura III-2 Sistema de reacción utilizado para la degradación de cumarina.

Una vez realizadas las pruebas de degradación de cumarina, la detección de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) se realizó por una técnica indirecta mediante la degradación de cumarina (1,2-Benzopirona, Sigma Aldrich >99%). Finalmente, es posible seleccionar el fotocatalizador que tenga la mayor producción de radicales hidroxilo y mayor degradación.

III.2.1 Detección de radicales hidroxilos

Para detectar los radicales hidroxilos se utilizó la técnica de espectroscopía de fluorescencia. Para las pruebas de fluorescencia se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse, usando una configuración de slit 5, para las pruebas de excitación se utilizó una λ_{max} de emisión de 458 nm, comenzando el barrido en 200 nm y terminando en 448 nm, para las pruebas de emisión se utilizó una λ_{max} de excitación de 344 nm, comenzado el barrido en 354 nm y finalizando en 800 nm. Todas las lecturas de las muestras se realizaron bajo las mismas condiciones.

III.2.2 Adsorción de cumarina

Para tomar en cuenta o descartar el efecto de la adsorción sobre la superficie del catalizador, se realizaron experimentos de adsorción de cumarina. Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo con la Figura III-3. Colocando 10 mL de solución de cumarina 0.5 mM preparada como se describió previamente en una celda de reacción agregando 0.0120 g de catalizador de TiO_2 , manteniendo en agitación constante durante 5 min para garantizar una buena dispersión del polvo en la solución. Posteriormente se burbujeó por 20 min aire con un flujo

de 0.3 L/min para garantizar una saturación de oxígeno en la solución y, por último, la etapa de reacción de 30 min en agitación continua y burbujeo continuo. Se tomaron alícuotas al inicio previa agregación de TiO_2 y al final después del tiempo de reacción para medir por espectroscopia de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro UV-VIS HACH DR6000.

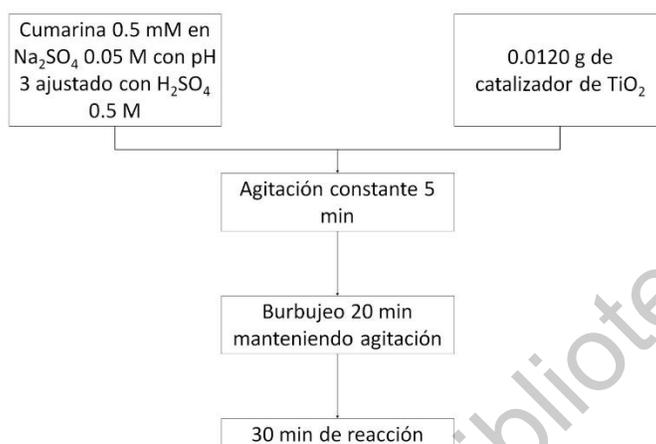


Figura III-3 Diagrama de flujo adsorción de cumarina.

III.2.3 Degradación fotocatalítica de cumarina

Para la degradación fotocatalítica de cumarina se realizó un procedimiento similar al anterior (Figura III-4). Se colocaron 10 mL de solución de cumarina con 0.0120 g de catalizador de TiO_2 . Se agitó por 5 min para asegurar la dispersión del catalizador en la solución y después se burbujó un flujo de 0.3 L/min de aire por 20 min para saturar la solución con oxígeno. En seguida, se llevó a cabo la reacción por 30 min, iluminada por una lámpara UV (UVL-21 Compact UV Lamp, 4 Watt, $\lambda = 365$ nm). La separación entre la lámpara y la solución irradiada fue de 2.5 cm en todas las pruebas. El proceso de reacción se llevó a cabo manteniendo el flujo de aire y la agitación constantes. Se tomaron alícuotas al inicio y final del proceso para ser medidas por UV-Vis (Espectrofotómetro UV-VIS HACH DR6000).

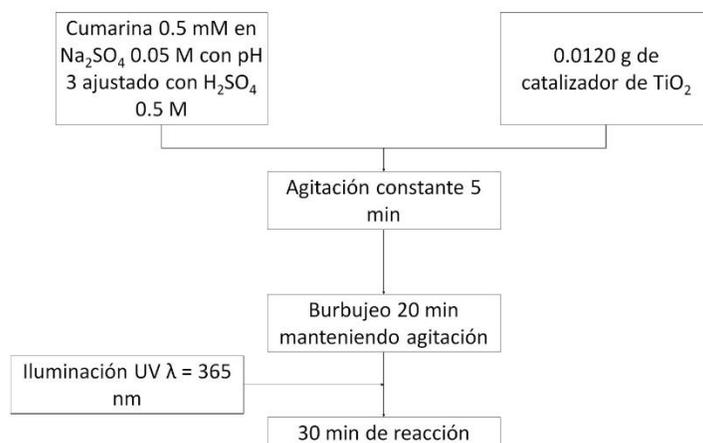


Figura III-4 Diagrama de flujo de degradación fotocatalítica de cumarina.

III.2.4 Degradación fotocatalítica de cumarina con t-butanol

Para corroborar que la degradación de cumarina se debe a la presencia de radicales hidroxilos y no de alguna otra especie reactiva, se agregó t-butanol a la reacción para mitigar la fotocatalisis al secuestrar radicales hidroxilos, el diagrama de flujo de la degradación se muestra en la Figura III-5. Primero, se colocaron 10 mL de solución de cumarina con 0.0120 g de catalizador de TiO_2 y 50 μL de t-butanol. La mezcla se agitó por 5 min para asegurar la dispersión del catalizador y la homogeneidad de la solución y t-butanol. Después, se comenzó el burbujeo de aire con un flujo de 0.3 L/min por 20 min para asegurar la saturación de oxígeno en la solución. Por último, se inició la reacción de fotocatalisis con una lámpara UV (UVL-21 Compact UV Lamp, 4 Watt, $\lambda = 365$ nm) por 30 min, manteniendo la agitación y el flujo de aire constantes. La distancia entre la solución y la lámpara fue de 2.5 cm en todas las pruebas realizadas. Se tomaron alícuotas al inicio y final del proceso para ser medidas por espectroscopia de UV-Vis (Espectrofotómetro UV-VIS HACH DR6000).

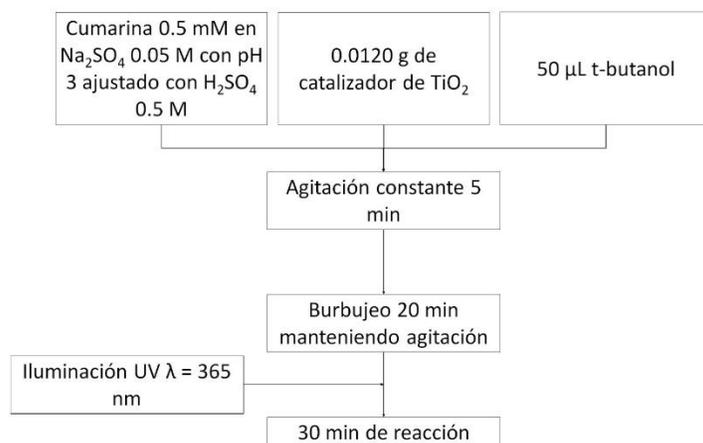


Figura III-5 Diagrama de flujo de degradación fotocatalítica de cumarina con t-butanol.

Como se mencionó previamente, a partir de estos experimentos utilizando cada uno de los fotocatalizadores sintetizados, se corroboró que la inclusión de oro en la matriz de TiO_2 aumenta la fotoactividad del TiO_2 sin dopar, además, la mayor actividad fotoelectrocatalítica y, por tanto, la mayor producción de radicales hidroxilos se obtuvo con el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. %, por lo cual se seleccionó para realizar la siguiente serie de experimentos.

III.3 PAOs para la remoción de paracetamol

Una vez seleccionado el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. %, se realizaron las pruebas de remoción de paracetamol en solución acuosa. Para realizar las pruebas de una manera eficiente, primero se deben obtener las condiciones ideales para llevar a cabo la reacción. Dichas condiciones fueron las siguientes; potencial eléctrico aplicado, pH de reacción, flujo de aire y potencia de iluminación. Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción, se realizaron las pruebas de remoción de paracetamol aplicando diferentes procesos avanzados de oxidación.

III.3.1 Condiciones óptimas de reacción

Para encontrar las condiciones óptimas de reacción, el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. % se soportó mediante una deposición electroforética en una tela de carbón con un área geométrica de 1 cm^2 por cara aplicando un potencial de 4 V durante 1 minuto y utilizados de esta forma

para llevar a cabo las degradaciones de paracetamol, la concentración de paracetamol inicial utilizada fue de 78.7 ppm (100 ppm de TOC). En todas las pruebas realizadas en esta sección y en los diferentes procesos de oxidación avanzada, se utilizó una configuración de tres electrodos en una celda electroquímica de 100 mL de volumen como la mostrada en la Figura III-6. Para cada prueba se utilizó una barra de acero inoxidable 316 L con un área geométrica de 10 cm² como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y los fotocatalizadores soportados como electrodo de trabajo. La secuencia seguida de variación de los parámetros mencionados (potencial aplicado, pH de reacción, flujo de aire y potencia de iluminación) se describe de manera detallada en los siguientes puntos.

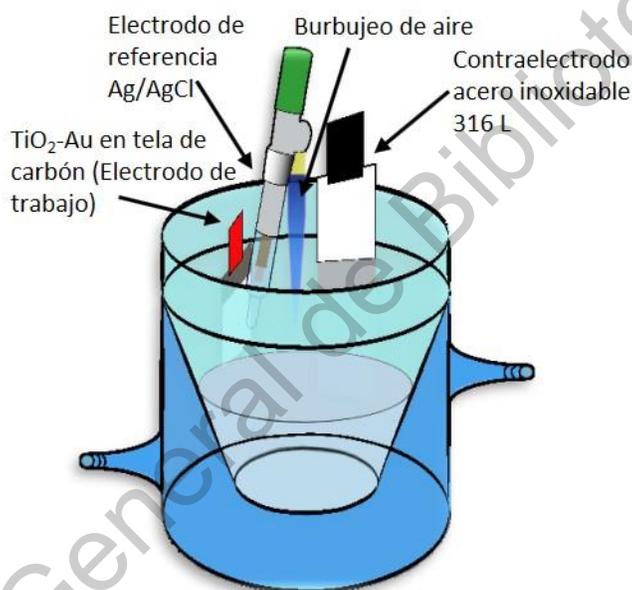


Figura III-6 Configuración de reacción para remoción de paracetamol.

- **Variación del potencial aplicado.**

Para determinar el potencial eléctrico óptimo para la remoción de paracetamol, se realizó una serie de experimentos en los cuales se modificó el potencial aplicado en la celda en un rango de 0.2 V a 0.8 V (potencial normalizado vs *NHE*). El rango de potenciales se seleccionó por ser el rango en el cual la estabilidad del electrodo de trabajo no se ve perjudicada. Esta prueba se realizó sin iluminación y sin burbujeo de

aire para no tener variaciones debidas a otras interacciones con la reacción. Una vez realizada esta serie de experimentos se determinó aplicar un potencial de 0.6 V.

- **Variación de pH.**

Para determinar el efecto del pH en la remoción de paracetamol, se realizaron experimentos en pH ácido y básico (pH 3 y pH 9). Para asegurar que el efecto observado en los experimentos es el del pH, las pruebas se realizaron aplicando el potencial previamente definido, sin iluminación y sin burbujeo de aire. Una vez realizados los experimentos se determinó que, debido al daño sufrido en el electrodo de trabajo en pH básico, las pruebas se realizarían únicamente en pH ácido (pH 3).

- **Variación de flujo de aire.**

Con objeto de determinar el flujo de aire necesario para favorecer la remoción de paracetamol se realizaron una serie de experimentos variando únicamente esta variable. Para asegurar que el efecto observado era el del flujo de aire, los experimentos se realizaron bajo una fuente de iluminación constante UV de 36 W y sin aplicar ningún potencial eléctrico, únicamente sumergiendo el electrodo de trabajo en la solución y utilizando el pH previamente definido. Al terminar esta serie de experimentos se determinó utilizar un flujo de 0.1 L/min de aire.

- **Variación de potencia de iluminación.**

Por último, para determinar si la potencia de iluminación era la adecuada, se varió la potencia y configuración de la lámpara. Se utilizaron dos fuentes de iluminación UV de 365 nm de longitud de onda de 36 W (18 led de 2 W distribuidos alrededor de la celda) y de 48 W (24 led de 2 W distribuidos alrededor y sobre la celda). De igual manera que en los experimentos anteriores, para observar el efecto de la iluminación únicamente, las condiciones fueron sin potencial eléctrico, con pH y flujo de aire definidos previamente. Las condiciones ideales de iluminación fueron de 36 W de potencia.

Una vez realizada la serie de experimentos anteriores, se determinó utilizar las mejores condiciones en todos los procesos avanzados de oxidación, es decir, en todas las pruebas se utilizó como fuente de irradiación una lámpara UV de 365 nm de longitud de onda de 36 W de potencia, la solución fue colocada en una caja reflectora para aumentar la cantidad de energía absorbida por el fotocatalizador. Para cada prueba se utilizó una celda de 100 mL de volumen con un sistema de tres electrodos, se utilizó una barra de acero inoxidable 316 L con un área algebraica de 10 cm² como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y los fotocatalizadores soportados como electrodo de trabajo. En la solución de paracetamol se utilizó Na₂SO₄ (Sigma Aldrich, 99 %) como electrolito soporte con una concentración 50 mM y se ajustó a pH 3 utilizando ácido sulfúrico concentrado.

III.3.2 Procesos avanzados de oxidación

- **Proceso fotocatalítico con iluminación UV.** Para el proceso fotocatalítico, se utilizó el electrodo de trabajo sin potencial eléctrico, únicamente sumergido en la solución de paracetamol siendo iluminado. Se realizaron pruebas con una duración de 3 h y se tomaron alícuotas de 0.5 mL cada 30 minutos hasta completar el tiempo de reacción, las alícuotas fueron diluidas con agua ultrapura con una relación 1:3. Las muestras se analizaron mediante UV-Vis utilizando un espectrofotómetro UNICO S2100 UV⁺ y mediante HPLC Ultimate 3000 UHPLC⁺ Focused.
- **Proceso de electro-oxidación.** Para el proceso de electro-oxidación, se aplicó el potencial definido óptimo de 0.6 V y sin fuente de iluminación. La reacción se llevó a cabo por 3 h tomando alícuotas de 0.5 mL cada 30 minutos hasta completar el tiempo total de reacción, las alícuotas fueron diluidas con agua ultrapura con una relación 1:3. Las muestras fueron analizadas mediante UV-Vis y HPLC.
- **Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación UV.** Para observar el efecto conjunto de los procesos fotocatalítico y de electro oxidación, se llevó a cabo el proceso fotoelectrocatalítico, se aplicó el mismo potencial eléctrico a los electrodos y se iluminó con una lámpara de 36 W de potencia. Se realizó el experimento por 3 h tomando alícuotas de 0.5 mL cada 30 minutos hasta completar el tiempo total de

reacción, las alícuotas fueron diluidas con agua ultrapura con una relación 1:3. Las muestras fueron analizadas mediante UV-Vis y HPLC.

- **Proceso fotoelectrocatalítico con iluminación solar.** Para conocer la actividad fotoelectrocatalítica de los electrodos, se realizó la degradación de paracetamol utilizando la luz solar como fuente de irradiación. Este experimento se realizó utilizando como fuente de iluminación la radiación solar y con las mismas condiciones que el proceso fotoelectrocatalítico UV. Se realizó el experimento por 3 h tomando alícuotas de 0.5 mL cada 30 minutos hasta completar el tiempo total de reacción, las alícuotas fueron diluidas con agua ultrapura con una relación 1:3. Las muestras fueron analizadas mediante UV-Vis y HPLC.
- **Proceso fotoelectrofenton UV.** Para poder llevar a cabo la degradación completa de paracetamol, se realizaron pruebas de degradación utilizando el cátodo de difusión de oxígeno y agregando H_2O_2 para obtener una concentración de 10 mM en el medio de reacción, se utilizó una iluminación UV de 365 nm de 36 W de potencia. La reacción se realizó por 30 minutos y se tomaron alícuotas cada 2 minutos los primeros 10 minutos y posteriormente cada 5 minutos hasta el tiempo total. Las alícuotas fueron de 0.5 mL y se diluyeron 1:3 con acetonitrilo para detener la reacción Fenton. Las muestras fueron analizadas por HPLC.
- **Proceso fotoelectrofenton solar.** De igual manera que el proceso anterior, y para observar el efecto de la irradiación solar, se realizaron pruebas de degradación utilizando el cátodo de difusión de oxígeno y agregando H_2O_2 para obtener una concentración de 10 mM en el medio de reacción y colocando la reacción en el exterior para ser irradiada por luz solar directa. La reacción se realizó por 30 minutos y se tomaron alícuotas cada 2 minutos los primeros 10 minutos y posteriormente cada 5 minutos hasta el tiempo total. Las alícuotas fueron de 0.5 mL y se diluyeron 1:3 con acetonitrilo para detener la reacción Fenton. Las muestras fueron analizadas por HPLC.

- **Proceso fotoelectrocatalítico con cátodo de difusión de oxígeno.** Se repitió el proceso fotoelectrocatalítico únicamente cambiando el cátodo de acero inoxidable por el cátodo de difusión de oxígeno para mejorar la eficiencia del proceso. Se realizó el experimento por 3 h tomando alícuotas cada 30 minutos y se analizaron por medio de UV-Vis y HPLC.

III.3.3 Determinación de la capacidad de degradación de paracetamol

La capacidad de degradación de paracetamol del fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. %, se mide de acuerdo con el porcentaje de remoción del contaminante, así como con la mineralización total de los compuestos.

- **Espectrofotometría de UV-Vis.** La espectrofotometría de UV-Vis es una técnica que permite conocer los patrones de absorción de las moléculas presentes en la solución contaminada, no solamente del contaminante modelo si no de todas las especies químicas con una longitud de onda máxima de absorción cercanas. De esta forma, y con el uso de una curva de calibración se obtiene una curva de degradación de los compuestos orgánicos más importantes para la reacción. Las muestras fueron analizadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis modelo UNICO S2100 UV+, a una longitud de onda de 429 nm. Previo al análisis se centrifugaron para remover partículas en suspensión que pudieran interferir con el análisis, esto realizado en una centrífuga Matrix Dynamica Velocity 14 a una velocidad de 4500 rpm durante un periodo de tiempo de 20 min.
- **Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés).** La cuantificación de compuestos de HPLC es el proceso para determinar una concentración desconocida de un compuesto en una solución conocida. Esto implica inyectar una serie de concentraciones conocidas de la solución compuesta estándar sobre el HPLC para la detección. La cromatografía de estas concentraciones conocidas genera una serie de picos que se correlacionan con la concentración del compuesto inyectado. Para el análisis de paracetamol se realizó la curva de calibración de paracetamol en el equipo de HPLC Waters 600. Las condiciones de

detección fueron las siguientes: flujo de 0.8 mL/min, fase móvil 60/40 %V/V Acetonitrilo:KH₂PO₄ 10 mM con pH 3 ajustado con H₂SO₄, inyección de 20 µL.

- **Carbón orgánico total (TOC por sus siglas en inglés).** El contenido de TOC se determinó utilizando un equipo Teledyne Tekmar TOC Fusion, la determinación del TOC es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico. Se analizó tomando muestras de 5 mL con un método y curva de calibración previamente realizados con una solución de biftalato de potasio de concentración conocida.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Capítulo IV Resultados y discusión

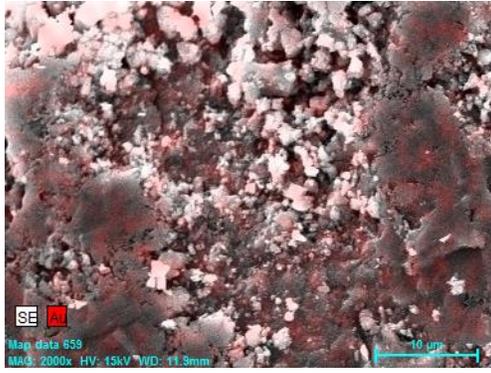
En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la investigación realizada de acuerdo con la metodología seguida.

IV.1 Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores

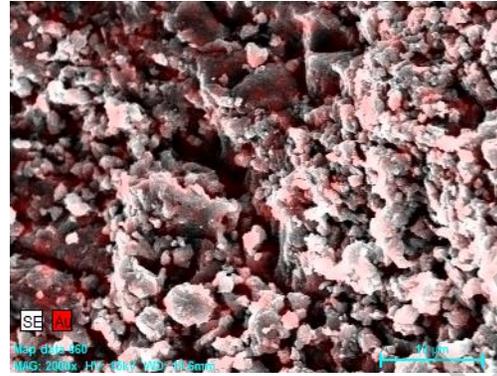
Se obtuvieron fotocatalizadores con base en TiO_2 dopados con oro en diferentes proporciones (0.1, 0.5, 0.7, 1 y 3 wt. % de oro nominal) con un color característico de oro nanométrico y una textura parecida al talco debida al polvo fino.

IV.1.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

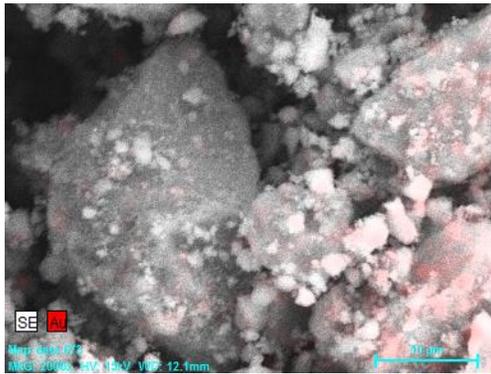
Se realizaron análisis de SEM-EDS a los fotocatalizadores sintetizados con el fin de conocer la morfología superficial y la distribución elemental en cada muestra, así como el porcentaje en peso obtenido en cada caso, los resultados obtenidos se encuentran contenidos en la Figura IV-1 y en la Tabla IV-1, se puede apreciar que las muestras presentan una morfología irregular y en forma de grandes cúmulos. En el contenido elemental, presentan un bajo contenido en carbono debido al proceso de calcinación y los restos dejados por el papel filtro, además, es importante recalcar que el porcentaje en peso obtenido por medio de la técnica, en todos los materiales es de aproximadamente el 50 % del porcentaje agregado nominalmente, esto puede deberse a que sólo estamos observando el contenido superficial de oro, sin embargo, es necesario realizar un análisis más a fondo para cerciorarse que el contenido total de oro en las muestras sea el calculado mediante esta técnica. Además, de acuerdo con el mapeo realizado, se observa que el oro está distribuido en toda la superficie, y no se encuentra formando cúmulos o clústeres en la superficie del material.



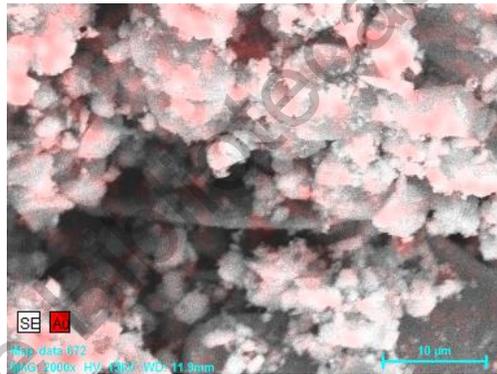
(a) TiO₂-Au 0.1 wt. %



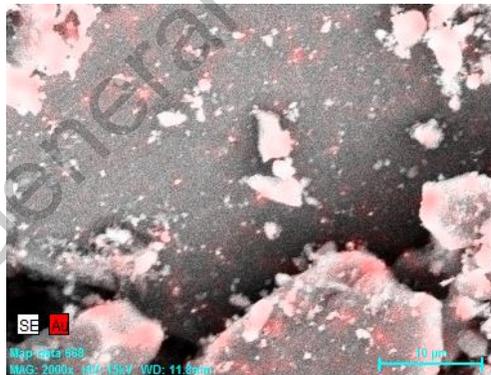
(b) TiO₂-Au 0.5 wt. %



(c) TiO₂-Au 1 wt. %



(d) TiO₂-Au 3 wt. %



(e) TiO₂-Au wt. 5.0 %

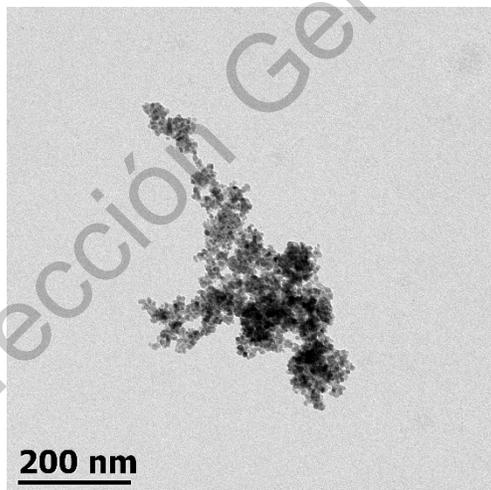
Figura IV-1 Mapeo elemental de fotocatalizadores TiO₂-Au X wt. %

Tabla IV-1 Porcentaje de oro en los fotocatalizadores TiO₂-Au X wt. %

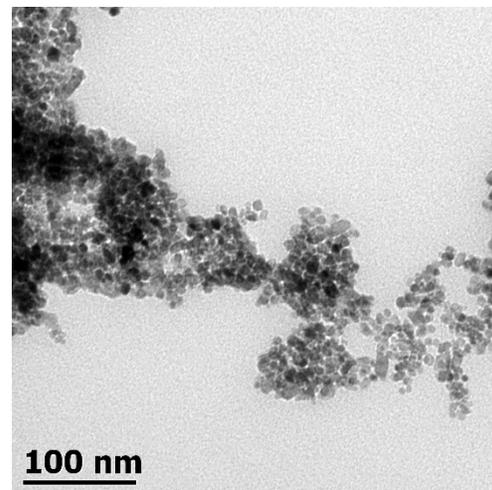
<i>Catalizador</i>	<i>Porcentaje nominal (wt. %)</i>	<i>Porcentaje EDS (wt. %)</i>
<i>TiO₂-Au 0.1 %</i>	<i>0.1 %</i>	<i>0.04 %</i>
<i>TiO₂-Au 0.5 %</i>	<i>0.5 %</i>	<i>0.25 %</i>
<i>TiO₂-Au 1.0 %</i>	<i>1.0 %</i>	<i>0.54 %</i>
<i>TiO₂-Au 3.0 %</i>	<i>3.0 %</i>	<i>1.86 %</i>
<i>TiO₂-Au 5.0 %</i>	<i>5.0 %</i>	<i>2.81 %</i>

IV.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

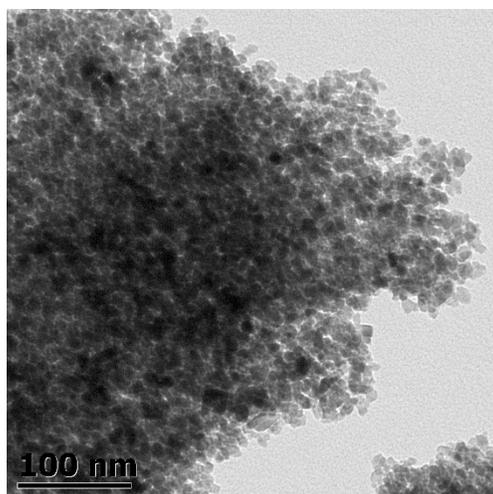
Para conocer la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas de dióxido de titanio dopado con oro se realizó análisis de TEM, el cual se muestra en la Figura IV-2, se puede apreciar que la morfología obtenida por el método de síntesis es la misma en todos los casos sin importar la cantidad de dopante utilizado, una morfología semiesférica con tamaño de partícula uniforme, también se observa un aumento en la aglomeración de partículas al aumentar la concentración de oro en el TiO₂. El tamaño de las partículas se midió utilizando el software *ImageJ* tomando una media de 100 partículas en cada micrografía y fue en promedio de 10 a 12 nm en todos los casos.



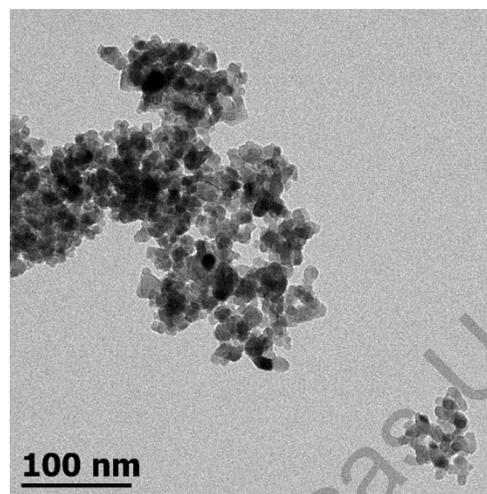
(a) TiO₂-Au 0.1 wt. %



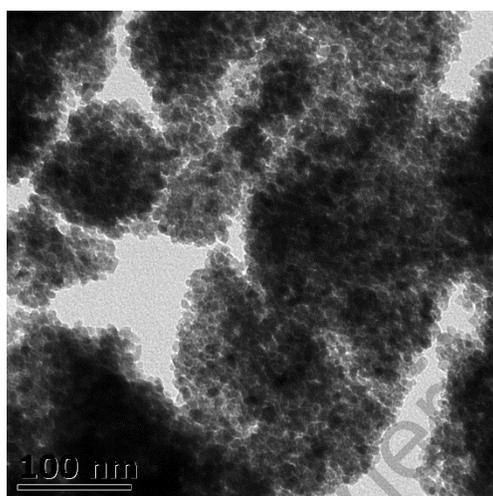
(b) TiO₂-Au 0.5 wt. %



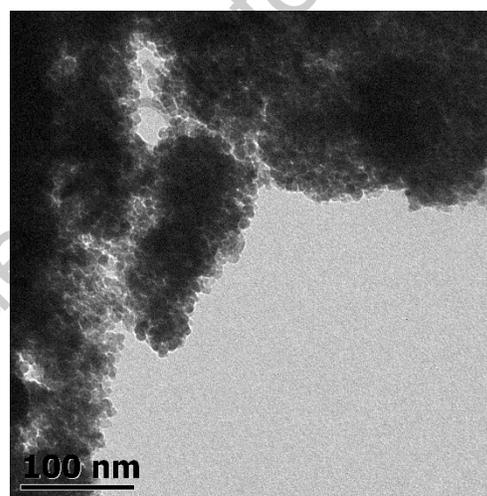
(c) TiO₂-Au 0.7 wt. %



(d) TiO₂-Au 1.0 wt. %



(e) TiO₂-Au 3.0 wt. %



(f) TiO₂-Au 5.0 wt. %

Figura IV-2 Imágenes TEM de catalizadores TiO₂-Au X wt. %

IV.1.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Debido a que el oro no fue observado por la técnica de TEM, se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para lograr percibir las partículas de TiO₂ y posiblemente, observar las partículas de oro en los fotocatalizadores. La Figura IV-3 muestra dos micrografías obtenidas por HRTEM de la muestra TiO₂-Au 0.1 wt. %, en la cuál se puede observar claramente en puntos de mayor contraste, las pequeñas partículas de oro, además, el análisis de transformada rápida de Fourier (FFT) está incluido en cada una de las

imágenes y es posible observar el patrón de difracción que presentan las partículas de TiO_2 . En la Figura IV-3, se pueden apreciar tres difracciones, de las cuáles se obtuvo un valor de $d = 3.43 \text{ \AA}$ y $d = 3.31 \text{ \AA}$ correspondientes con la distancia interplanar reportada para anatasa en el plano (1 0 1).

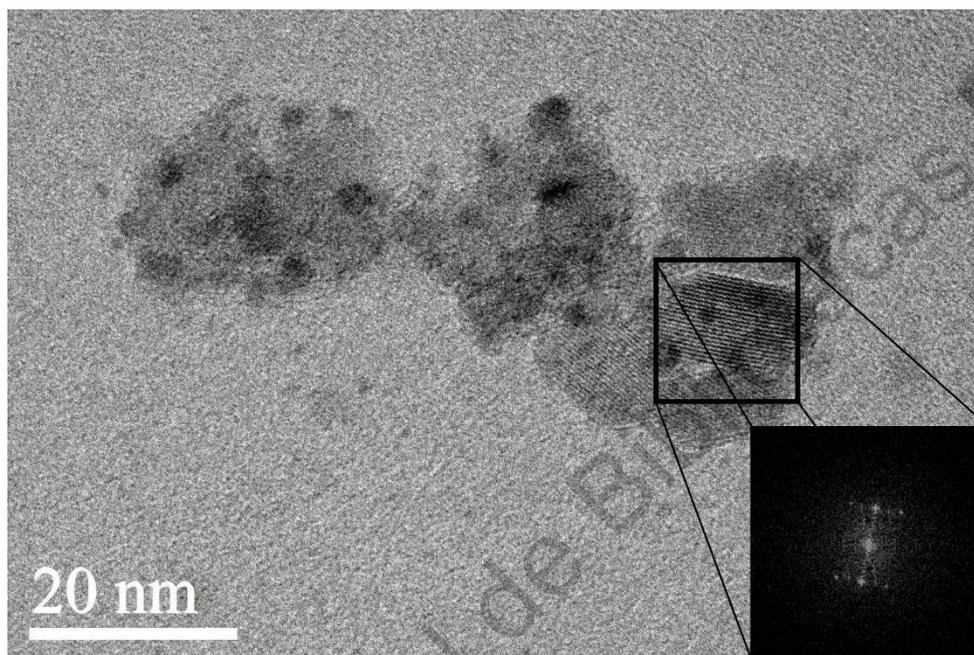


Figura IV-3 HRTEM de catalizador TiO_2 -Au 0.1 wt. % con análisis FFT.

IV.1.4 Difracción de rayos X (XRD)

Como se puede observar en la Figura IV-4, las difracciones detectadas después del proceso de calcinación indican la presencia de la fase cristalina anatasa ($2\theta = 25.33^\circ; 37.82^\circ; 48.08^\circ; 53.93^\circ; 62.75^\circ$) y no se encontraron picos característicos de la fase rutilo ($2\theta = 27.4^\circ; 36.11^\circ; 41.27^\circ; 54.37^\circ; 69.07^\circ$). Los fotocatalizadores presentan un crecimiento preferencial en el plano (1 0 1) de anatasa y, además, presentan una difracción del plano (2 1 1) de broquita en $2\theta = 30.8^\circ$. Con respecto al oro añadido al fotocatalizador, la cantidad es tan pequeña que fue imposible observarlo en los fotocatalizadores con un porcentaje en peso bajo, únicamente fue posible observar señales de oro metálico en el fotocatalizador con 3 wt. % de oro. De acuerdo con los difractogramas obtenidos, las difracciones detectadas en $2\theta = 38^\circ; 44.2^\circ; 64.4^\circ; 77.2^\circ$

indican la presencia de partículas de oro metálico con un crecimiento preferencial en el plano (1 1 1).

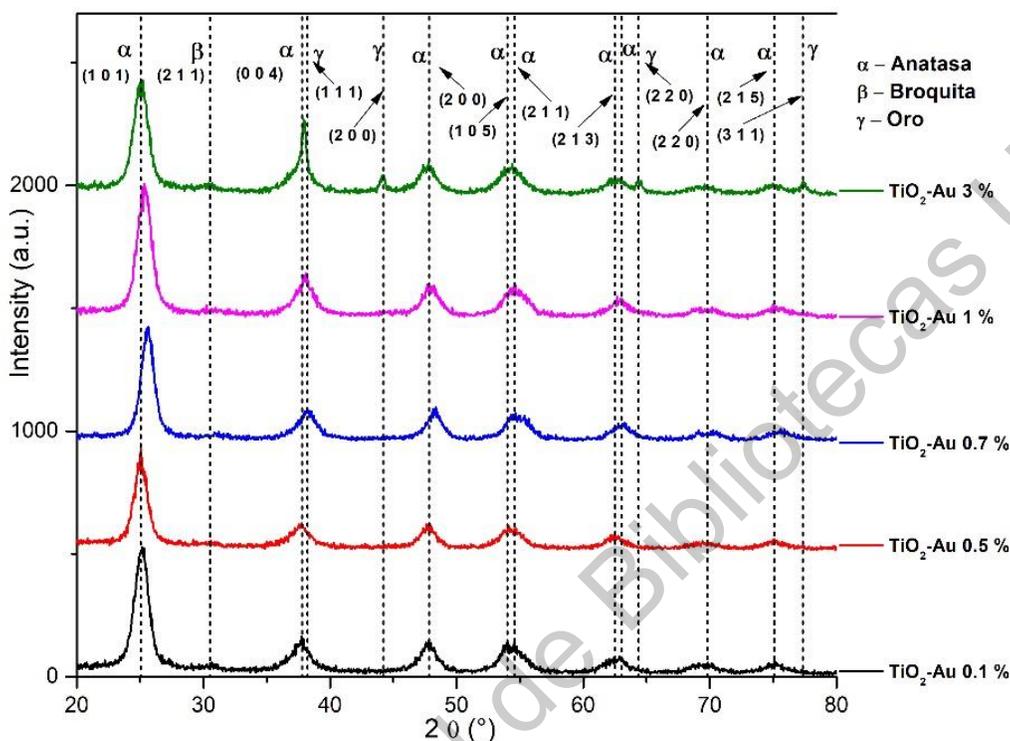


Figura IV-4 Patrón de difracción de rayos X.

Se determinó el tamaño de grano de cristal por medio de la ecuación de Scherrer, $D=(k\lambda/\beta_D \cos\theta)$, donde, D es el tamaño medio de grano de cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (1.54056 Å para radiación $\text{CuK}\alpha$), k es una constante de forma con valor de 0.94 para nuestro caso, β_D es el ancho del pico a la mitad del máximo de intensidad (FWHM) y θ es la posición del pico en radianes (Khorsand Zak *et al.*, 2011; Rajesh Kumar y Hymavathi, 2017). Además, se utilizó el método de Williamson-Hall para determinar la tensión de la celda debido a defectos intersticiales, vacancias, dislocaciones y fallas, calculado de la pendiente de la línea trazada en la gráfica $\beta \cos\theta$ vs $4\sin\theta$ (Khorsand Zak *et al.*, 2011; Kibasomba *et al.*, 2018; Ghasemi Hajiabadi *et al.*, 2019), cabe resaltar que el tamaño de cristal por el método de Williamson-Hall no pudo ser calculado correctamente, ya que los datos de XRD presentan mucho ruido en la señal y esto provoca que las gráficas

obtenidas tengan muy pobre ajuste lineal o en algunos casos una doble pendiente de los datos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV-2 mostrada a continuación. Como es posible observar, el tamaño de grano de cristal disminuye conforme aumenta la concentración de oro en los fotocatalizadores, así mismo, se observa que, en el caso de la tensión en la red cristalina, no se sigue una tendencia clara, sin embargo, es posible apreciar que el valor máximo de tensión (0.0880 para 3.0 wt % Au) disminuye cuando la cantidad de oro aumenta (0.0045 para 5.0 wt. %), lo cual puede indicar que se está llegando a un punto de saturación en el cual el oro agregando deja de formar parte de la celda internamente, disminuyendo la tensión en la misma.

Tabla IV-2 Tamaño de cristalito y tensión de los fotocatalizadores sintetizados

Muestra	Tamaño de cristal D (nm)	Tensión ϵ
TiO₂	12.351	0.0137
Au-TiO₂ 0.05 %wt.	10.080	0.0121
Au-TiO₂ 0.1 %wt.	9.414	0.0038
Au-TiO₂ 0.5 %wt.	8.718	0.0082
Au-TiO₂ 0.7 %wt.	7.199	0.0238
Au-TiO₂ 1.0 %wt.	6.730	0.0296
Au-TiO₂ 3.0 %wt.	6.547	0.0880
Au-TiO₂ 5.0 %wt.	5.551	0.0045

IV.1.5 Espectroscopia Raman

La Figura IV-5 muestra el espectro Raman obtenido para las muestras sintetizadas con diferentes cargas de oro. Para simplificar la identificación de los modos vibracionales, el espectro fue colocado con unidades arbitrarias en el eje vertical. De acuerdo con el grupo espacial de la fase anatasa de dióxido de titanio (I 41 / a m d), existen seis módulos

vibracionales activos en Raman ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) y tres módulos vibracionales activos en infrarrojo ($A_{2u} + 2E_u$), además, una vibración será inactiva tanto en Raman como infrarrojo (B_{2u}). Todos estos módulos explican los modos normales de vibración (Balachandran y Eror, 1982; Zhang *et al.*, 2006).

Los espectros obtenidos muestran modos vibracionales característicos de la fase cristalina anatasa en 147 , 198 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 515 y 639 cm^{-1} , para las fases rutilo y broquita no se detectó ningún modo vibracional asociado. Las tres bandas a 147 , 198 y 640 cm^{-1} están asignadas a los modos E_g y la banda a 398 cm^{-1} al modo B_{1g} . La banda a 515 cm^{-1} es un doblete de los modos A_{1g} t B_{1g} .

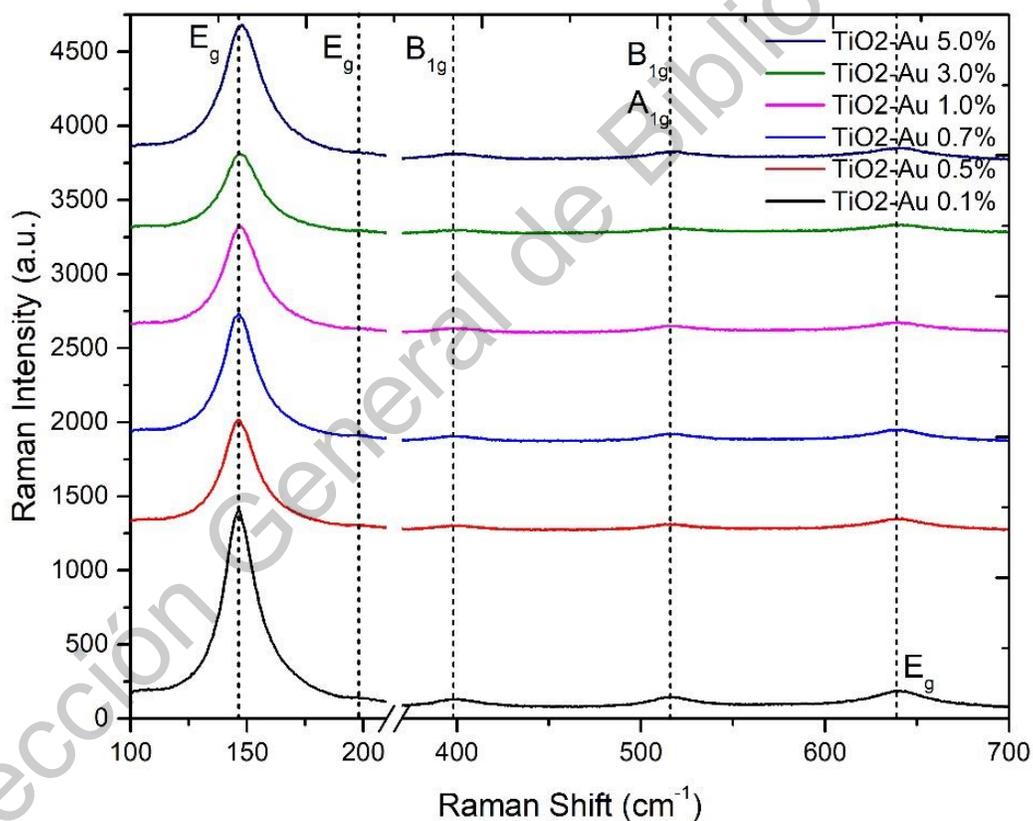


Figura IV-5 Patrones de espectroscopia Raman.

IV.1.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Una vez corroborada la presencia de la fase anatasa y el oro en los fotocatalizadores, se continuó con espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para conocer el ambiente químico de los elementos presentes en cada uno de los fotocatalizadores y conocer el estado de oxidación del oro añadido en los fotocatalizadores en los cuales no fue posible observar señales en XRD. En la Figura IV-6 se muestran los espectros panorámicos de XPS obtenidos para los polvos sintetizados. Para una mejor apreciación de los espectros obtenidos, se organizaron en una gráfica tipo stack (ver Figura IV-6a), en la Figura IV-6b se aprecia como ejemplo las señales principales obtenidas de los elementos presentes en las muestras. Se puede observar que se tiene una contaminación de carbón adventicio en la superficie del material, además de las señales características de Ti 2p y O 1s asociados con el dióxido de titanio y, la señal de Au 4f correspondiente a oro en estado metálico, en las siguientes imágenes se abordará de manera específica las señales de cada elemento y se discutirán sus respectivas energías de enlace.

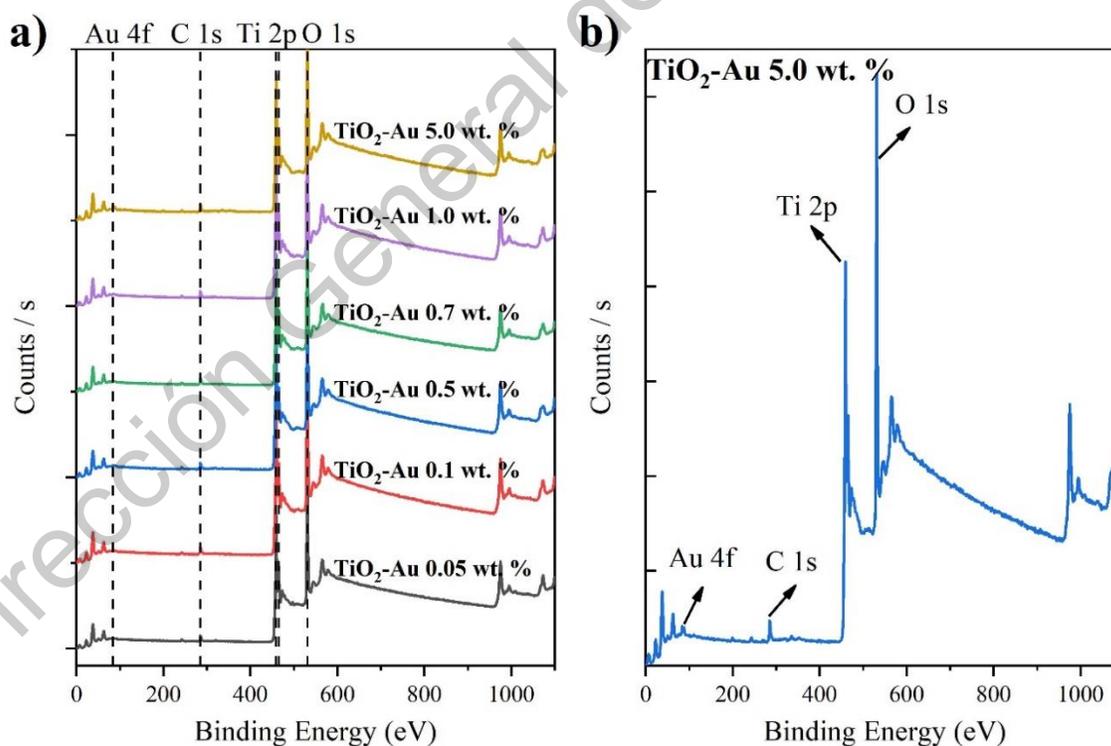


Figura IV-6. Espectros obtenidos de XPS. a) Espectro panorámico de los polvos sintetizados y b) Espectro panorámico con las principales señales obtenidas de los elementos presentes.

Para realizar correctamente el análisis de cada uno de los elementos se procedió a utilizar el espectro específico de cada uno de los elementos presentes. En la Figura IV-7a-7f se puede observar el espectro específico de Ti 2p con sus respectivas deconvoluciones para cada fotocatalizador sintetizado. Todas las energías de enlace de Ti 2p_{3/2} y 2p_{1/2} están entre 458.9 a 459.1 eV y entre 464.6 a 464.8 eV. Es importante resaltar que la diferencia de energía en todos los casos se mantiene entre 5.7 y 5.8 eV, lo cual corresponde con lo reportado en la literatura para dióxido de titanio (Chi *et al.*, 2019; Duan *et al.*, 2019; Varnagiris *et al.*, 2019; Zuñiga-Ibarra *et al.*, 2019). De acuerdo con los valores obtenidos, se detectó un ligero aumento hacia energías de enlace más altas para el Ti⁴⁺ cuando se compara con el valor estándar reportado de 458.8 eV (Varnagiris *et al.*, 2019), estos cambios en el cambio de la energía de enlace se deben a las interacciones entre el oro y el titanio. El cambio más grande detectado fue para el TiO₂-Au 0.5 wt. %, con valores de 459.2 eV y 465.0 eV para Ti 2p_{3/2} y 2p_{1/2} respectivamente.

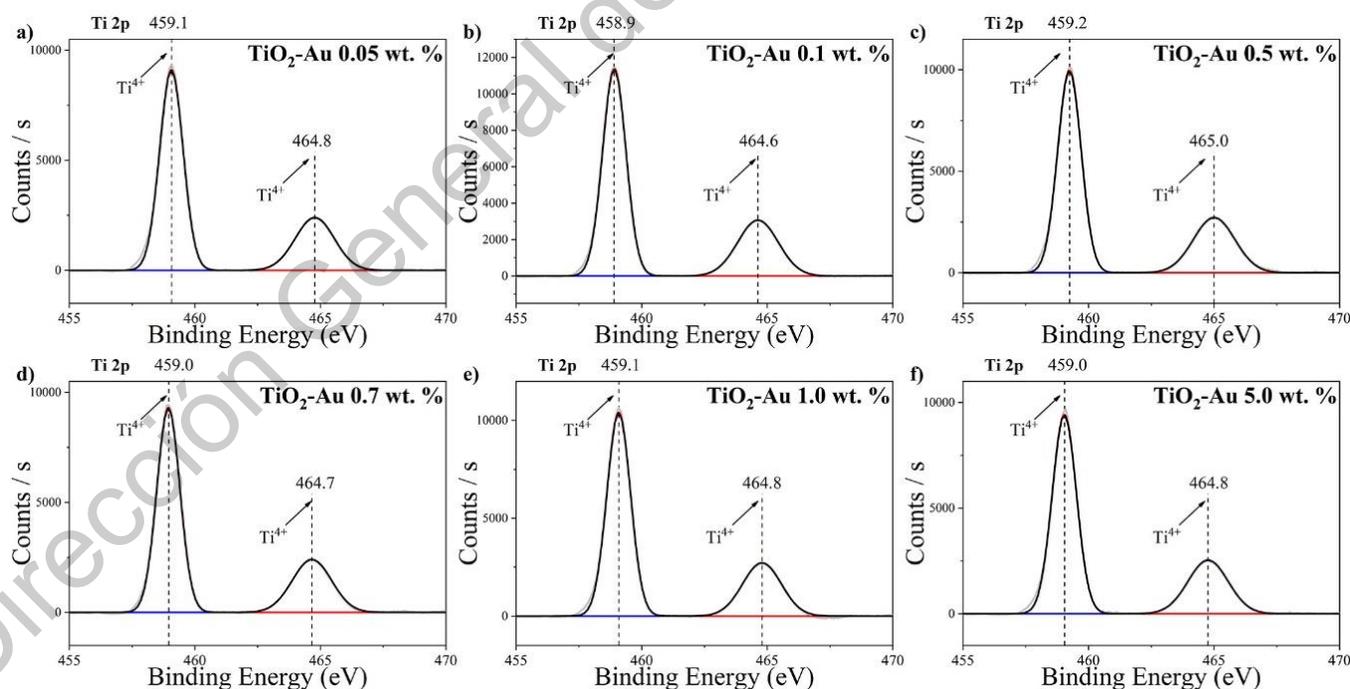


Figura IV-7. Espectro específico con deconvolución de Ti 2p.

Con respecto al análisis específico de las especies de O 1s, en la Figura IV-8a a Figura IV-8f se muestran los espectros obtenidos para los fotocatalizadores sintetizados, el análisis de deconvolución se realizó en términos de dos componentes, asociadas al enlace Ti-O y a grupos OH en la superficie de las muestras. La señal de mayor contribución se encuentra en energías de enlace de entre 530.1 a 530.5 eV, esta señal de oxígeno está asociada al enlace Ti-O de acuerdo con la literatura (Chenakin y Kruse, 2018). La segunda componente detectada en la deconvolución de la señal está en valores de energía de enlace de 531.1 a 531.4 eV, esta componente se puede atribuir a la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de las muestras (Iatsunskyi *et al.*, 2015; Chenakin y Kruse, 2018; Wang *et al.*, 2019). Existe un ligero cambio hacia energías de valores más altos comparado con la energía de enlace estándar para el enlace Ti-O (529.9 eV), este cambio se puede atribuir a la fuerte interacción con el oro (Varnagiris *et al.*, 2019).

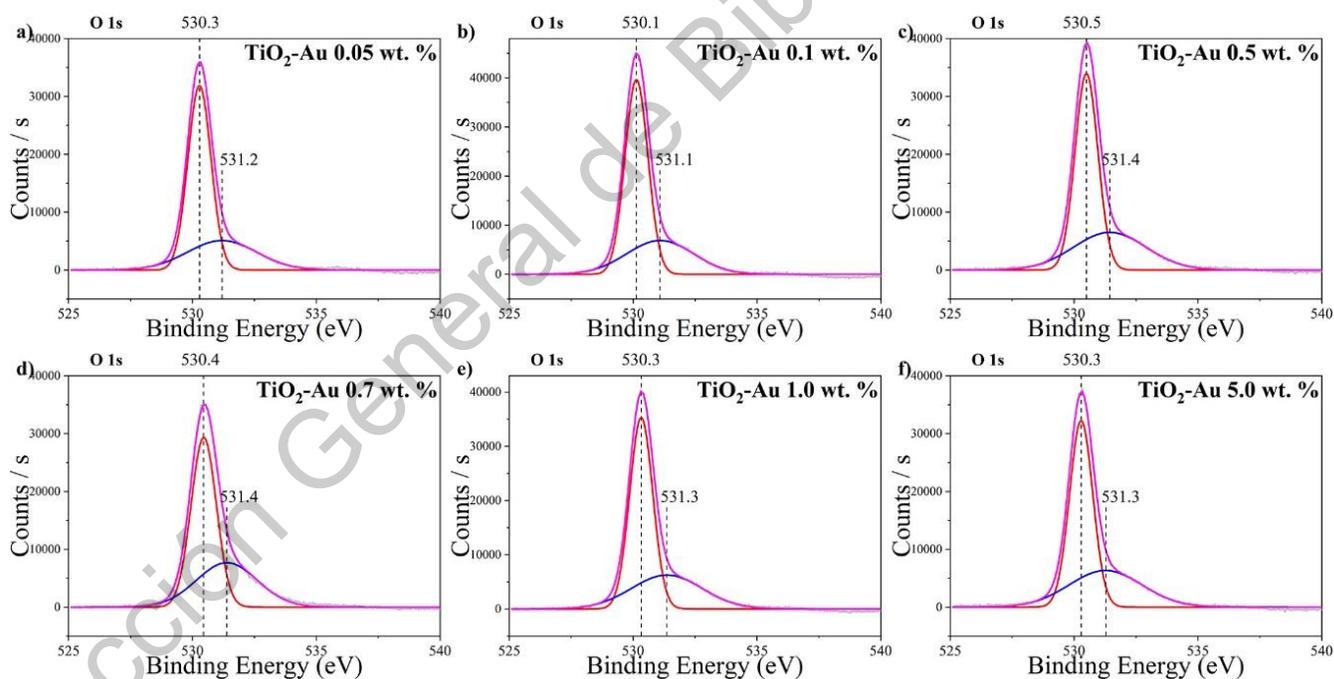


Figura IV-8. Espectro específico con deconvolución de O 1s.

En la Figura IV-9a a Figura IV-9f se pueden observar los espectros específicos del C 1s, de igual manera se realizó la deconvolución de los datos en términos de tres componentes. La

primer componente en aproximadamente 285.3 eV se atribuye al enlace C-C, la segunda componente en aproximadamente 286.8 eV se atribuye al enlace C-O y, la tercer componente en 289.1 eV atribuida al enlace C=O de acuerdo con la literatura (Kruse y Chenakin, 2011; Greczynski y Hultman, 2018; Lopez *et al.*, 2018). De igual manera que en las deconvoluciones anteriores, se detectó un ligero cambio en la energía de enlace hacia valores más grandes. El fotocatalizador TiO₂-Au 0.5 wt. % fue el que presentó el mayor cambio en la energía de enlace para este caso con valores de 285.5, 287.2 y 284.4 eV para los enlaces correspondientes. El cambio detectado en las componentes de C 1s indican que la muestra se carga negativamente debido al oro incluido en el TiO₂ (Bhattacharya *et al.*, 1997; Kruse y Chenakin, 2011).

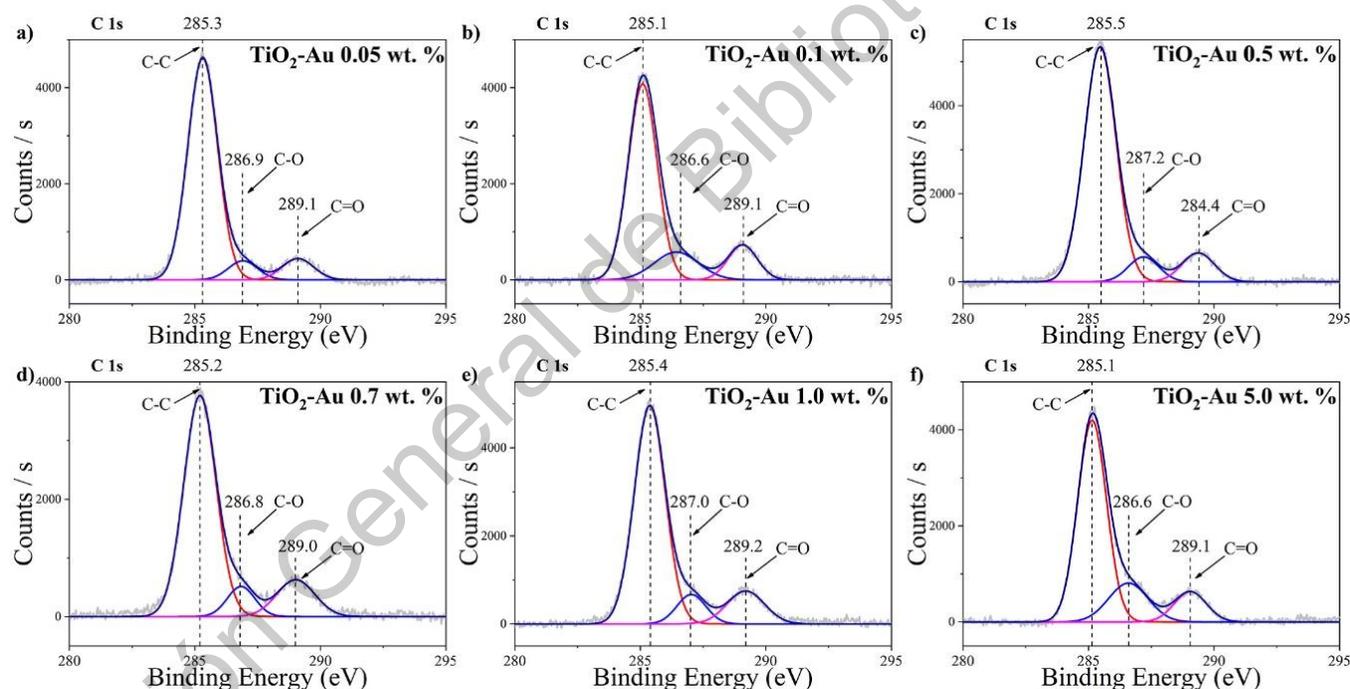


Figura IV-9. Espectro específico con deconvolución de C 1s.

Para el análisis específico del Au 4f, los espectros con su deconvolución se muestran en la Figura IV-10a a la Figura IV-10e. Esto debido a que la baja concentración de oro en las muestras impidiera obtener el espectro específico para concentraciones debajo de 0.1 wt. %. La deconvolución de los espectros se realizó en términos de tres componentes. La

componente de Au $4f_{7/2}$ con valores de 83.5 a 83.7 eV y la componente $4f_{5/2}$ con valores de 87.4 a 87.5 eV confirman la presencia de oro metálico en las muestras, sin embargo se puede observar un cambio en la energía de enlace hacia energías mayores, que se puede atribuir a las interacciones de Au con TiO_2 y la carga negativa de las nanopartículas de oro debido a transferencias de cargas desde el TiO_2 (Arabatzis *et al.*, 2003; Radnik *et al.*, 2003; Corro *et al.*, 2017; Zou *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2018; Duan *et al.*, 2019). Además, al analizar la tercer componente en valores aproximados de 84.6 eV, se pudo determinar que corresponde con oro parcialmente oxidado, $Au^{\delta+}$, este componente de oro puede ser fácilmente estabilizado como especies del tipo AuO^- con cationes de la matriz del TiO_2 (Pestryakov y Lunin, 2000; Pestryakov *et al.*, 2002; Arabatzis *et al.*, 2003; Casaletto *et al.*, 2006; Stadnichenko *et al.*, 2015).

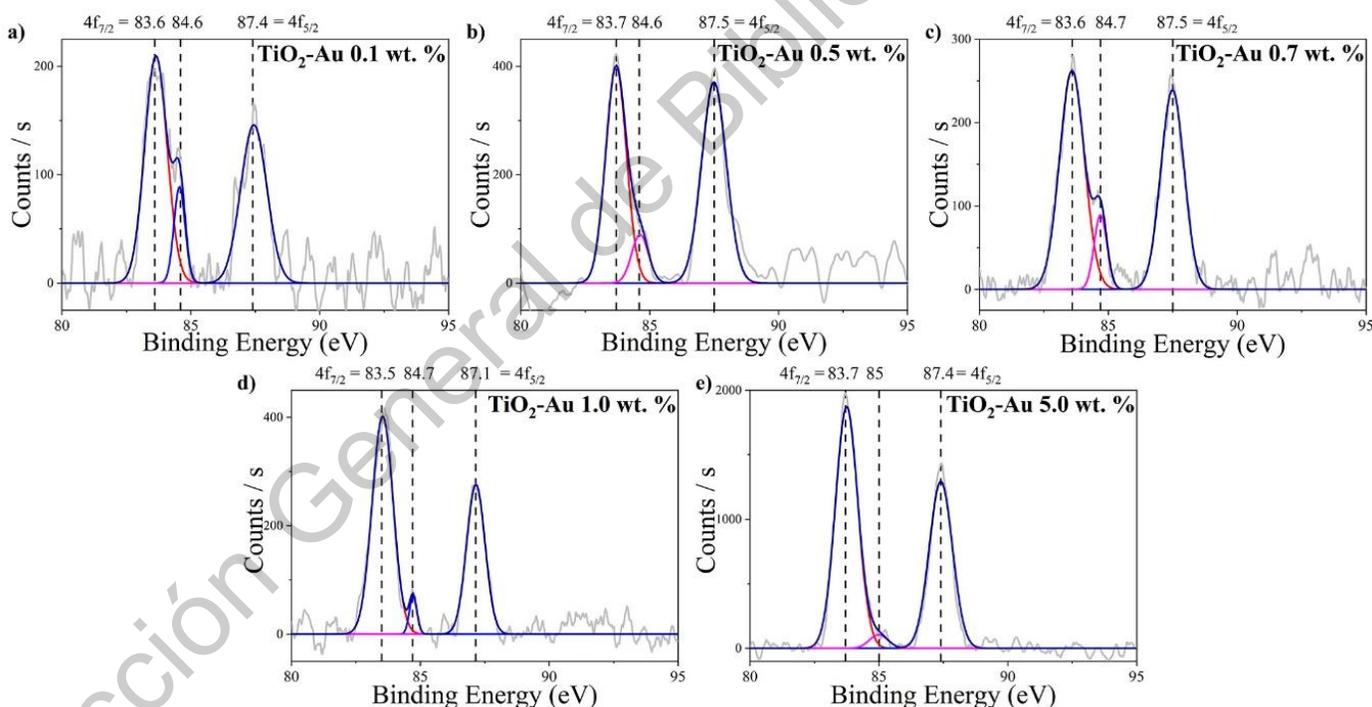


Figura IV-10. Espectro específico con deconvolución de Au 4f.

Los análisis de XPS indican que existe un alto nivel de interacción entre Au y la matriz de TiO_2 , modificando las energías de enlace hacia energías más altas, y, como se observó en el espectro de Au 4f, una parte del oro se presenta como oro parcialmente oxidado. Dado que

XPS es una técnica superficial (en el orden de 1 – 10 μm), esta permite identificar los elementos en la superficie de los materiales sintetizados, la baja intensidad de la señal de oro parcialmente oxidado comparado con la señal de oro metálico podría indicar que la mayoría del oro oxidado está siendo estabilizado dentro de la estructura del TiO_2 en lugares donde existan vacancias de oxígeno en lugar de la superficie (Li y Li, 2002; Du *et al.*, 2008). Sin embargo, el análisis estructural de Rietveld es necesario para confirmar las interacciones oro – dióxido de titanio y sus efectos en la red cristalina de TiO_2 .

IV.1.7 Análisis estructural Rietveld

Para corroborar los resultados obtenidos a través de XPS, se realizó un análisis estructural Rietveld, en la Figura IV-11a a la Figura IV-11h se pueden observar los difractogramas obtenidos del refinamiento comparados con el difractograma original obtenido de la muestra, así como la curva de diferencia entre ambos. Es posible observar que los difractogramas refinados no presentan una diferencia notable comparados contra los obtenidos por el equipo de XRD de cada muestra.

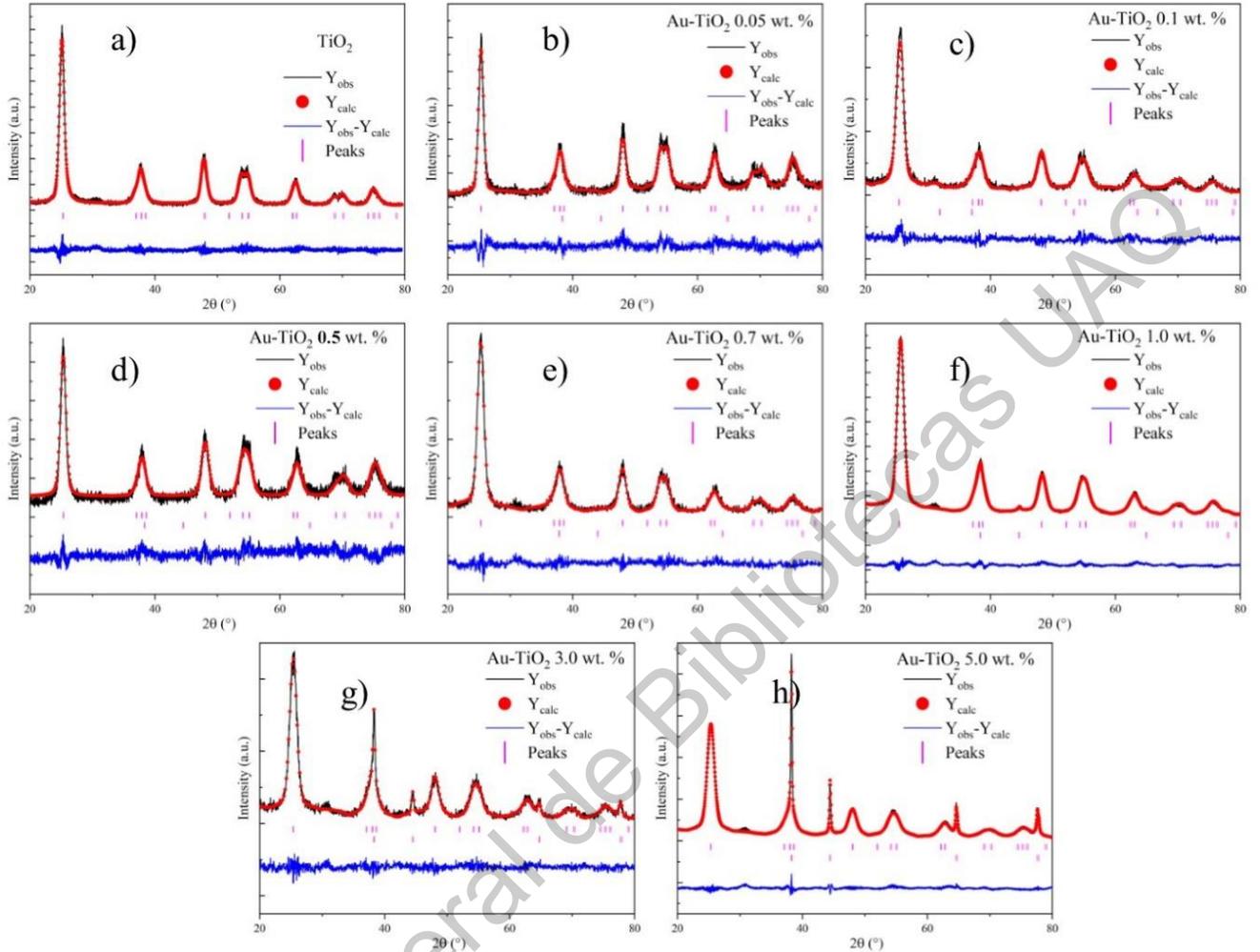


Figura IV-11. Refinamiento estructural de Rietveld para las muestras sintetizadas de TiO₂, a) TiO₂, b) TiO₂-Au 0.05 wt. %, c) TiO₂-Au 0.1 wt. %, d) TiO₂-Au 0.5 wt. %, e) TiO₂-Au 0.7 wt. %, f) TiO₂-Au 1.0 wt. %, g) TiO₂-Au 3.0 wt. % y h) TiO₂-Au 5.0 wt. %.

Para realizar el refinamiento, los valores iniciales de grupo espacial, parámetros de celda y coordenadas atómicas se tomaron de patrones de referencia calculados de la *Crystallography open database* (COD). El oro se refinó tomando en cuenta una segunda fase cristalina en el material. El fondo se refinó utilizando una serie de Fourier con seis coeficientes y el perfil de reflexión de Bragg se describió por la función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt. La secuencia de refinación para todas las muestras fue la siguiente: Fondo > Factor de escala > Cero > Parámetros de red > Parámetros FWHM > Asimetría > Factor de forma > Escala general > Coordenadas atómicas.

La comparación de los resultados obtenidos a través del refinamiento está concentrada en la Tabla IV-3, es posible apreciar que la bondad de ajuste es relativamente buena en todos los casos de refinamiento, excepto en los casos de 0.05 wt. % y 0.5 wt. %, donde se obtuvo el ajuste más bajo. Es posible observar que los parámetros de red aumentan correspondientemente conforme aumenta la cantidad de oro añadido, los valores máximos de parámetros de red se obtuvieron para el porcentaje de 0.7 wt. %, sin embargo, al seguir aumentando la cantidad de oro en los materiales, los parámetros de red se redujeron.

El decremento en los parámetros de red “*c*”, sugiere que una compresión está ocurriendo en la estructura cristalina del TiO₂ (Rao *et al.*, 2018). En investigaciones anteriores se ha podido comprobar que los parámetros de red de la estructura de TiO₂ pueden incrementar su tamaño debido a vacancias de oxígeno presentes (Murugesan *et al.*, 2019), y que, puede ser reducido al incrementarla temperatura de calcinación, lo cual reduce las vacancias de oxígeno y promueve la cristalinidad (Can Wang *et al.*, 2005; Verma *et al.*, 2018).

Tabla IV-3. Parámetros obtenidos del refinamiento Rietveld de las muestras de TiO₂.

Muestra	Parámetro de red		Ajuste
	<i>a</i>	<i>c</i>	χ^2
TiO ₂	3.7853	9.4605	1.37
Au-TiO ₂ 0.05 wt. %	3.7877	9.4885	2.41
Au-TiO ₂ 0.1 wt. %	3.7953	9.4844	1.53
Au-TiO ₂ 0.5 wt. %	3.7866	9.4915	3.81
Au-TiO ₂ 0.7 wt. %	3.7925	9.4951	1.36
Au-TiO ₂ 1.0 wt. %	3.7836	9.4420	1.31
Au-TiO ₂ 3.0 wt. %	3.7870	9.4667	1.19
Au-TiO ₂ 5.0 wt. %	3.7868	9.4873	1.72

Sin embargo, en este caso, el parámetro de red está siendo reducido a la misma temperatura de calcinación, cuando se utilizaron las concentraciones más altas de oro, lo cual se puede deber a las especies oxidadas de oro AuO^{\cdot} siendo estabilizadas por los cationes Ti^{4+} donde existan vacancias de oxígeno, lo que resulta en una compresión de la celda de TiO_2 . Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por XPS y la componente de oro parcialmente oxidado.

IV.2 Determinación de actividad fotoelectrocatalítica

IV.2.1 Pruebas con cumarina

Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes gráficas, se agruparon las curvas obtenidas para los diferentes procesos de acuerdo con el fotocatalizador utilizado. Los espectros de absorción se obtuvieron para las longitudes de onda de entre 200 nm y 400 nm ya que en la región visible del espectro electromagnético no presentan ninguna banda de absorción.

En las pruebas preliminares (Figura IV-12 – Figura IV-13) se puede observar que el efecto de la adsorción de cumarina sobre la superficie del catalizador es despreciable. El efecto que produce la luz UV sobre la reacción es evidente ya que se observa una clara disminución de la banda de absorción entre 300 nm y 340 nm, lo cual es indicador de la degradación de la cumarina. Al agregar t-butanol al sistema de reacción se puede observar una disminución en la misma banda de absorción, aunque no en la misma cantidad que la fotocatalisis sin t-butanol, esto es un indicador de la presencia de radicales hidroxilos en la reacción (Medel *et al.*, 2015; Herrada *et al.*, 2016).

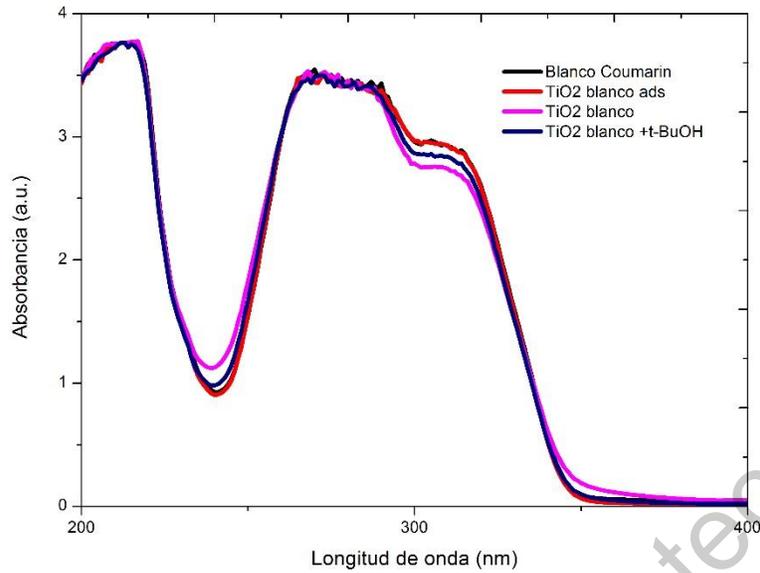


Figura IV-12 Espectro de absorbancia de degradación de cumarina con TiO_2 sin dopar.

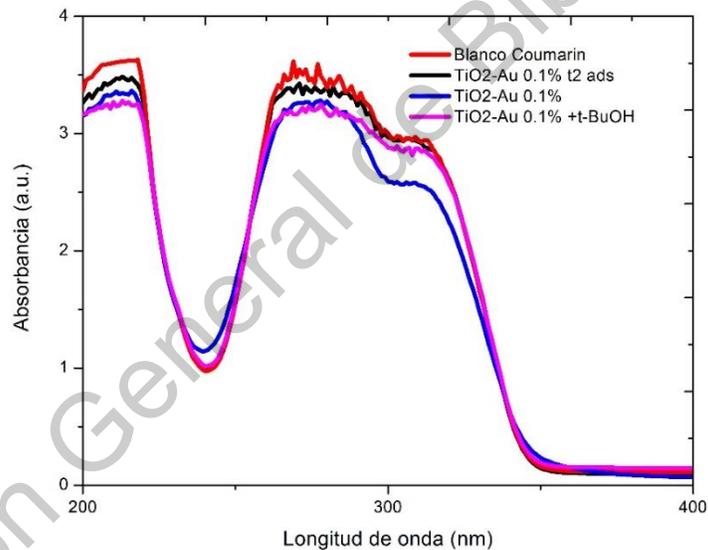


Figura IV-13 Espectro de absorbancia de degradación de cumarina con $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. %.

Para fines comparativos, se realizó una curva con los espectros de absorción de cada uno de los diferentes fotocatalizadores utilizados. De acuerdo con la Figura IV-14, la mayor degradación de cumarina y por lo tanto la mayor cantidad de radicales hidroxilos formados se obtiene utilizando el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. %.

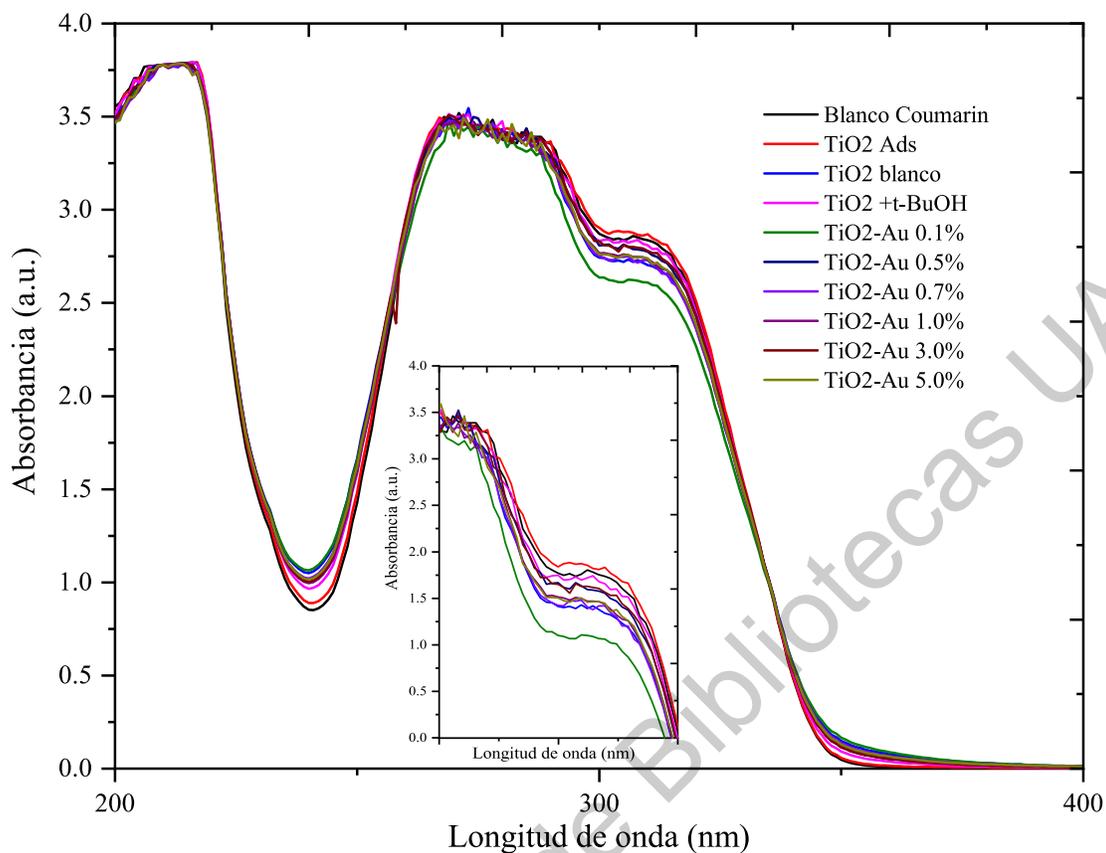


Figura IV-14 Espectro comparativo de degradación de cumarina con diversos fotocatalizadores.

Por último, se normalizaron los datos de absorbancia máxima de la cumarina en una longitud de onda de 305 nm para observar la tendencia de degradación de los fotocatalizadores. La curva resultante se muestra en la Figura IV-15. Cabe resaltar que la mejor degradación se obtuvo con el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. %, mientras que el menor rendimiento fue con el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 3.0 wt. %. Además, la tendencia es clara en cuanto a la disminución de la fotoactividad catalítica al incrementar el porcentaje en peso de oro.

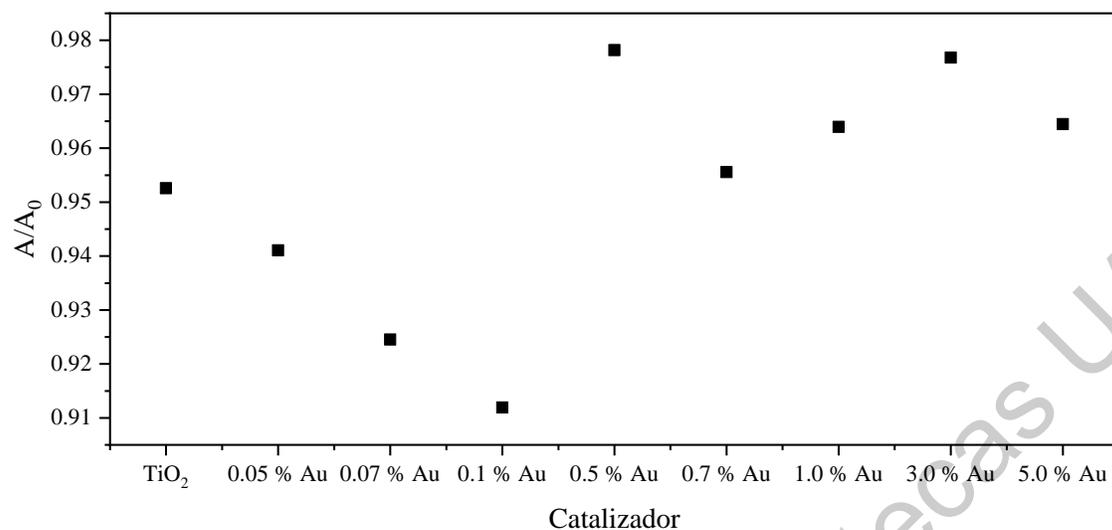


Figura IV-15 Curva volcán de actividad fotocatalítica TiO₂-Au X wt. %.

IV.2.2 Espectroscopia de fluorescencia

Para corroborar que las especies reactivas creadas durante la reacción de fotocátalisis eran radicales hidroxilos se realizó espectroscopia de fluorescencia para detectar la formación del intermediario 7-hidroxycumarin, producto de reacción entre la cumarina y los radicales hidroxilo formados. Los resultados se muestran en la Figura IV-16, de acuerdo los perfiles obtenidos, la mayor cantidad de radicales se obtienen con el fotocatalizador TiO₂-Au 0.1 %, lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos por UV-Vis.

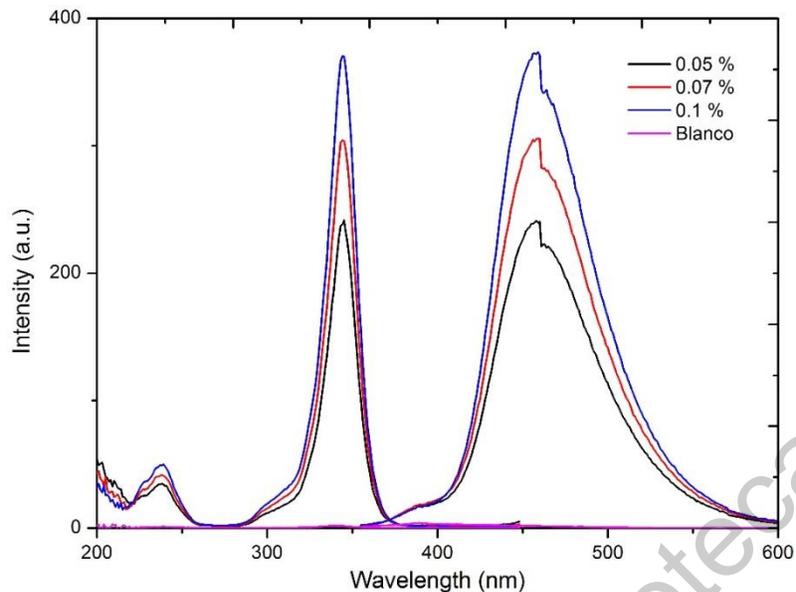
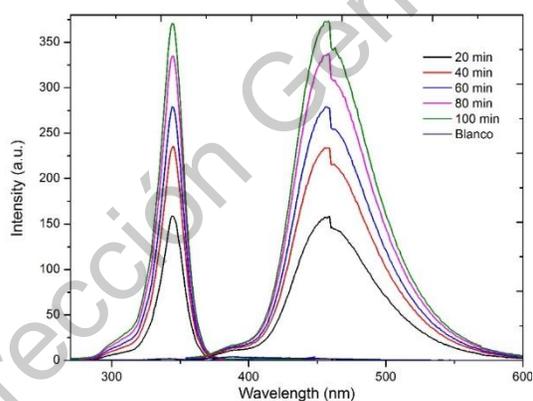
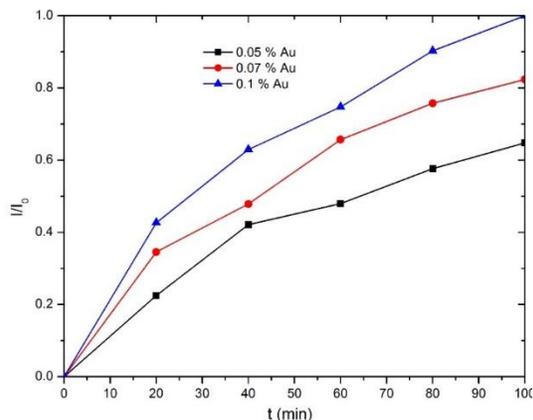


Figura IV-16 Espectro de fluorescencia de 7-hidroxycumarina a 100 min de reacción.

Además, se analizó la intensidad de la señal tomando alícuotas de la solución cada 20 minutos en un periodo de 100 minutos de reacción. Los resultados se muestran en la Figura IV-17, donde es posible observar la clara tendencia en aumento de los radicales con respecto al tiempo.



(a) Espectro de fluorescencia de degradación con TiO₂-Au 0.1 wt. %.



(b) Intensidad de fluorescencia con respecto al tiempo de los fotocatalizadores seleccionados.

Figura IV-17 Espectros de formación de 7-hidroxycumarina a) Fluorescencia y b) Intensidad máxima normalizada.

Los perfiles de fluorescencia con respecto al tiempo se midieron para cada uno de los catalizadores, los perfiles obtenidos se muestran en la Figura IV-17a se observa claramente el aumento de la señal máxima de emisión con respecto al tiempo para el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. %. En la Figura IV-7b, se observa el aumento de la señal normalizada para los diferentes catalizadores al aumentar la cantidad de dopante de oro, siendo la mayor señal para el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 %. Con esto se puede concluir que el catalizador con la mayor cantidad de radicales formados es $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 %. Por lo tanto, para las pruebas en procesos avanzados de oxidación, se utilizará únicamente este catalizador.

IV.3 PAOs para la remoción de paracetamol

IV.3.1 Electro oxidación

Como pruebas preliminares, se realizaron pruebas de electro oxidación de paracetamol para determinar el potencial óptimo de degradación. Se utilizó una solución de paracetamol de 78.7 ppm de paracetamol (50 ppm TOC) en electrolito soporte de Na_2SO_4 50 mM con un pH 3 ajustado con H_2SO_4 , volumen de 100 mL, sin iluminación o burbujeo de aire con un tiempo de reacción de 3 hr, tomando alícuotas de 2 mL cada hora. Se utilizó un contraelectrodo de acero inoxidable 316L con un área geométrica expuesta de 10 cm^2 , un electrodo de referencia de Ag/AgCl en KCl saturado. La temperatura de reacción se controló a $25\text{ }^\circ\text{C}$ con un termostato Digiterm, la reacción se agitó constantemente con un agitador magnético. Aplicando diferentes potenciales entre 1.02 V y 0.42 V vs Ag/AgCl con un potenciostato AMEL Instruments Modelo 2051. Los resultados obtenidos de las degradaciones se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, y se muestra la degradación obtenida por medio de las dos técnicas de análisis utilizadas, HPLC y UV-Vis.

En los espectros obtenidos por UV-Vis podemos observar que el perfil de degradación no coincide por completo con el obtenido mediante HPLC, esto debido a la formación de

compuestos intermediarios cuya banda de absorción está situada en un valor cercano al paracetamol ($\lambda_{\text{max}} = 243 \text{ nm}$) como benzoquinona que tiene una longitud de onda máxima de absorción en 246 nm (Moctezuma *et al.*, 2012).

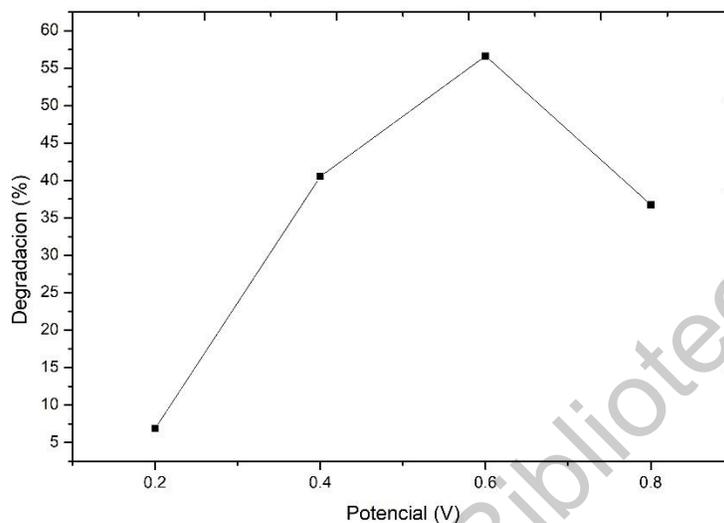


Figura IV-18 Degradación máxima obtenida vs potencial normalizado aplicado

En la Figura IV-18 podemos apreciar el comportamiento de cada potencial aplicado con respecto al porcentaje de degradación máximo obtenido, es posible observar que el potencial óptimo obtenido para la degradación de paracetamol utilizando los electrodos de $\text{TiO}_2\text{-Au}$ 0.1 wt. % sobre tela de carbón es de 0.82 V vs Ag/AgCl, con una degradación máxima del 56 %.

IV.3.2 Fotólisis

Para comprobar que la luz ultravioleta utilizada no tiene contribución alguna a la degradación de paracetamol, se realizó un experimento de fotólisis, en el cual se irradió durante 3 hr, 100 ml de solución de paracetamol de 78.7 ppm (50 ppm TOC) en electrolito soporte de Na_2SO_4 50 mM con un pH 3 ajustado con H_2SO_4 , sin burbujeo de aire con un tiempo de reacción de 3 hr, tomando alícuotas de 2 mL cada hora. En este caso no se colocó ningún tipo de electrodo

en la solución. La lámpara utilizada para irradiar la solución fue una lámpara que contiene 18 leds con una potencia total de 36 W con una longitud de onda de 365 nm. La celda de reacción se colocó en una caja reflectora para obtener un mejor aprovechamiento de la luz irradiada, la potencia obtenida en la caja reflectora se midió utilizando un radiómetro UV Kipp & Zonen modelo CUV5, obteniendo una irradiancia promedio de 50 W/m².

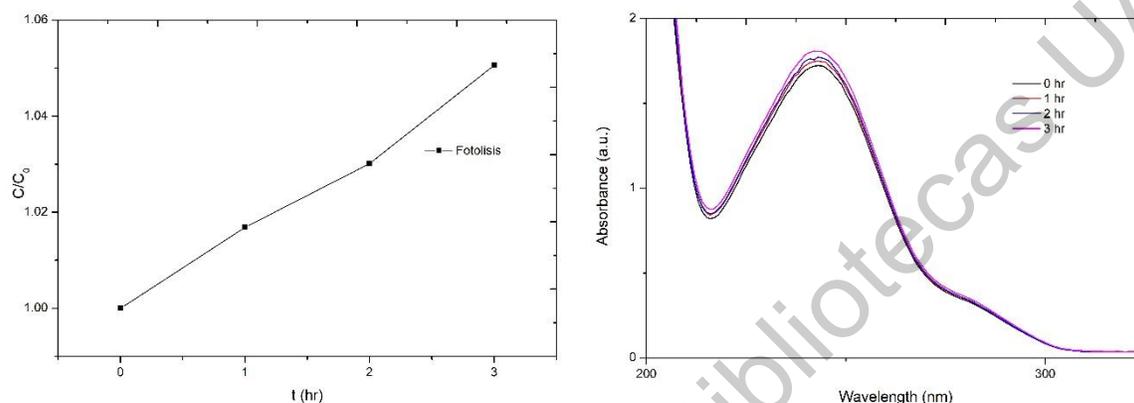


Figura IV-19 Perfil de degradación obtenido por (a) HPLC y (b) UV-Vis de la fotólisis de paracetamol.

En la Figura IV-19 se puede observar los perfiles de degradación obtenidos por HPLC y UV-Vis para los experimentos de fotólisis de paracetamol. De acuerdo con los resultados, al final de la reacción, se detecta 5 % más paracetamol que, al inicio de la reacción, esto se debe a la evaporación de agua durante la reacción, ya que se detectó una pérdida de 5 ml en 3 hr de reacción. Es posible observar que la irradiación de luz UV sobre el paracetamol no presenta algún efecto de degradación. La cantidad de agua evaporada concuerda con el incremento de concentración.

Es posible concluir que la radiación UV de 365 nm utilizada no contribuye directamente a la degradación de paracetamol por fotólisis en los procesos avanzados de oxidación probados a continuación.

IV.3.3 Fotocatálisis

Se realizaron experimentos de fotocatalisis sumergiendo el fotoánodo utilizado para el proceso de electro oxidación en la solución de paracetamol mientras es irradiado por la lámpara en la caja reflectora. Se utilizaron 100 ml de solución de paracetamol de 78.7 ppm (50 ppm TOC) en electrolito soporte de Na_2SO_4 50 mM con un pH 3 ajustado con H_2SO_4 , con un tiempo de reacción de 3 hr, tomando alícuotas de 2 mL cada hora. Irradiando la solución con la misma lámpara de 365 nm y 36 W de potencia, variando el flujo de aire suministrado para saturar la solución con oxígeno.

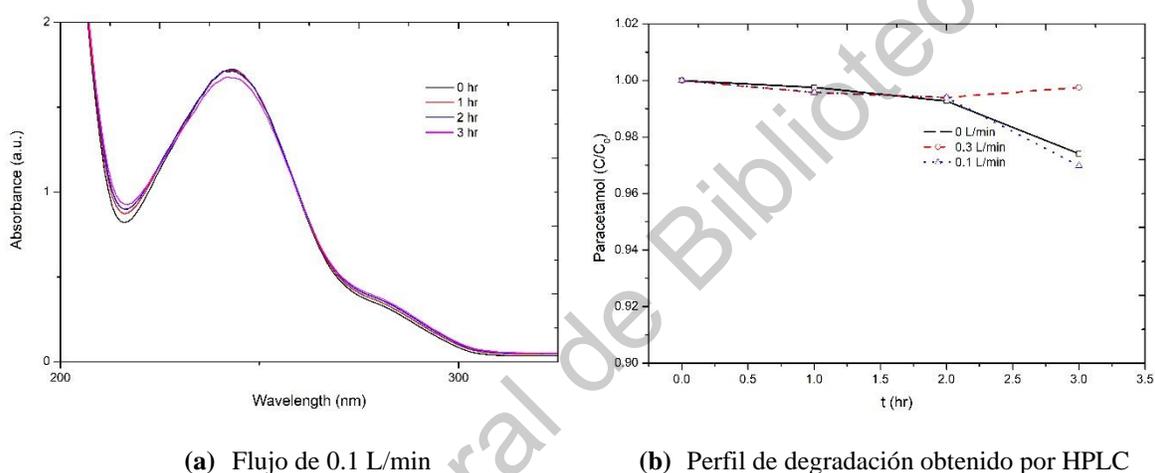
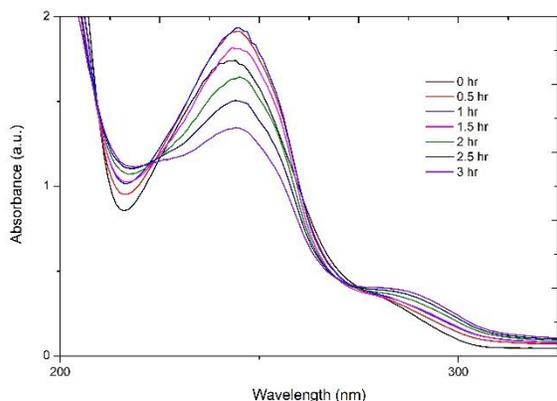


Figura IV-20 Perfil de degradación obtenido por HPLC para la degradación de paracetamol por medio de fotocatalisis y espectros de absorción de degradación.

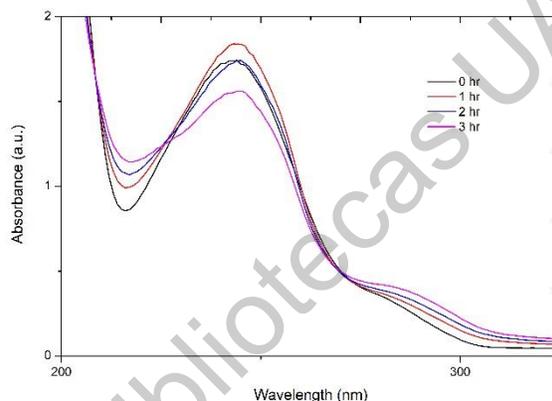
Se puede observar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** que la degradación utilizando por fotocatalisis es mínima, teniendo un máximo del 5 % de remoción en un tiempo de 3 hr, y siendo las mejores condiciones de reacción al burbujear un flujo bajo de aire (0.1 L min^{-1}), en el caso de flujos más altos de aire, no se realizaron los experimentos debido a que la turbulencia del flujo generaba un salpiqueo mayor de agua, observándose mayor pérdida de volumen y variaciones en la degradación. Cabe resaltar que en las pruebas en las cuales se realiza burbujeo de aire, se dio un tiempo de 30 min en agitación previo al inicio de la reacción para garantizar la saturación de oxígeno en la solución.

IV.3.4 Fotoelectrocatalisis

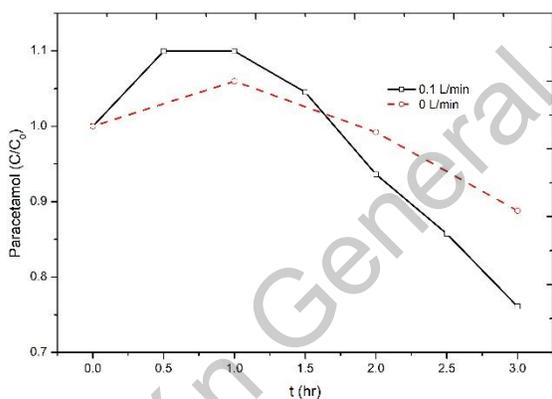
Una vez obtenido el mejor flujo de aire, se procedió a realizar la combinación de procesos, utilizando un potencial de trabajo de 0.6 V, flujo de aire de 0.1 L/min e iluminación (365 nm y 36 W) y agitación constante por 3 hr.



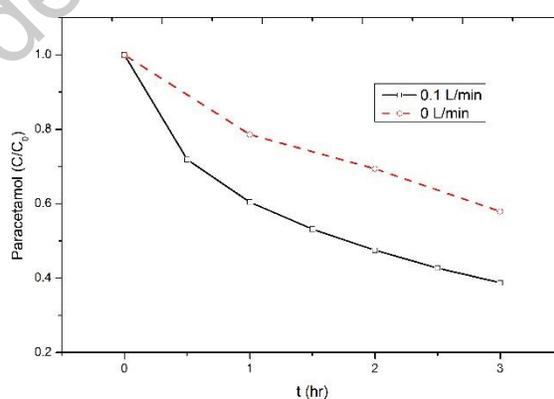
(a) Perfiles de absorción 0.1 L/min



(b) Perfiles de absorción 0 L/min



(c) Perfil de degradación UV-Vis.



(d) Perfil de degradación HPLC

Figura IV-21 Degradación fotoelectrocatalítica de paracetamol con una iluminación de 36 W.

De acuerdo con los resultados obtenidos (ver Figura IV-21), la mayor degradación se obtiene con la fotoelectrocatalisis utilizando un flujo de aire de 0.1 L/min, condiciones con las cuales se obtiene una degradación máxima del 62 % en un tiempo de 3 hr de reacción. La diferencia

observada entre las gráficas obtenidas de remoción es debido a la medición realizada con UV-Vis, en la cual se encuentra sumada las concentraciones de paracetamol e intermediarios, mediante el análisis de HPLC es posible obtener una gráfica de degradación midiendo únicamente el paracetamol, el aumento en absorbancia en UV-Vis se atribuye a la formación de benzoquinona de acuerdo con la literatura (Moctezuma *et al.*, 2012).

IV.3.5 Determinación de la capacidad de degradación de paracetamol

Para determinar la capacidad de degradación de paracetamol de los fotocatalizadores soportados sobre tela de carbón, se realizó un ajuste cinético de pseudo primer orden utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Para esto se realizaron experimentos variando la concentración inicial del contaminante con el fin de obtener una relación entre las constantes cinéticas de cada proceso individual.

Se realizó una serie de experimentos variando la concentración de TOC, de acuerdo con los resultados obtenidos mostrados en la Figura IV-22, es posible apreciar una tendencia en la degradación de paracetamol, en la cual conforme aumenta la concentración inicial del contaminante, la degradación disminuye, excepto en los casos de 10 y 20 ppm de TOC, para los cuales se obtuvieron valores mayores de degradación, siendo el valor más alto de degradación de 60% en el caso de 20 ppm de TOC inicial. En estos casos se utilizó una lámpara de mayor potencia para tratar de acelerar el proceso, sin embargo, el resultado final fue de una disminución en comparación con la lámpara de 36 W.

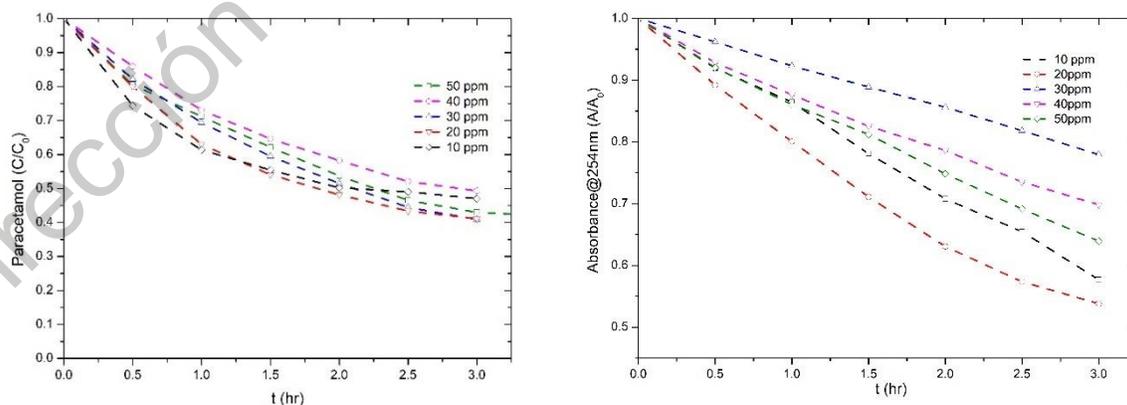


Figura IV-22 Perfiles de degradación de paracetamol obtenidos mediante HPLC y UV-Vis utilizando diferentes concentraciones iniciales de TOC utilizando una iluminación de 48 W.

Para que los resultados fueran congruentes con la lámpara utilizada anteriormente de 36 W, se procedió a repetir los experimentos para obtener su correspondiente gráfica utilizando la lámpara de 36 W. En la Figura IV-23 se puede observar los gráficos obtenidos para una potencia de 36 W.

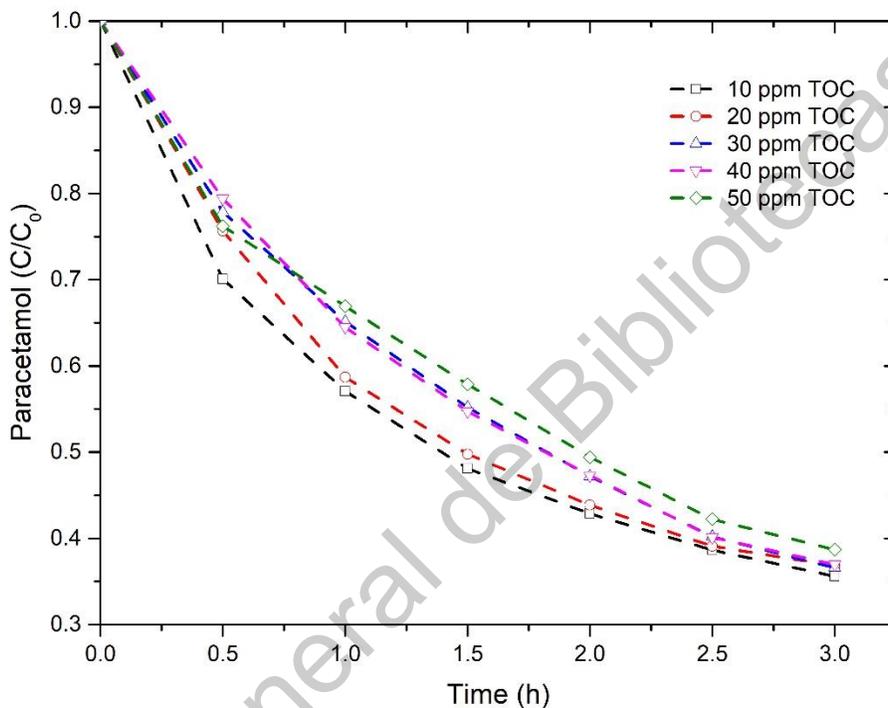


Figura IV-23 Degradación de paracetamol a diferentes concentraciones iniciales de TOC (10, 20, 30, 40 y 50 ppm) convertidas de 48 W a 36 W de potencia por medio de diferencias.

En este caso es posible observar que la degradación máxima obtenida es de 64 % en un tiempo de 3 horas utilizando la concentración mínima de 10 ppm de TOC de paracetamol. Es posible observar que la tendencia es clara, conforme aumenta la concentración de paracetamol disminuye la remoción, así mismo, cabe recalcar que el TOC no disminuyó en ese tiempo. Podemos concluir que la degradación de paracetamol hasta este momento de la reacción no llega hasta una mineralización completa, simplemente está destruyendo las moléculas de paracetamol en subproductos que permanecen en solución (Moctezuma *et al.*, 2012; Hernández *et al.*, 2018).

Cinética de pseudo primer orden

A partir de los resultados obtenidos para los cambios de concentración se procedió a calcular las constantes cinéticas de pseudo primer orden utilizando un modelo Langmuir-Hinshelwood, para lo cual fue necesario realizar el ajuste y la transformación de los datos para graficar $\ln [C]$ vs t para cada uno de los procesos con diferente concentración, lo cual se muestra en la Figura IV-24.

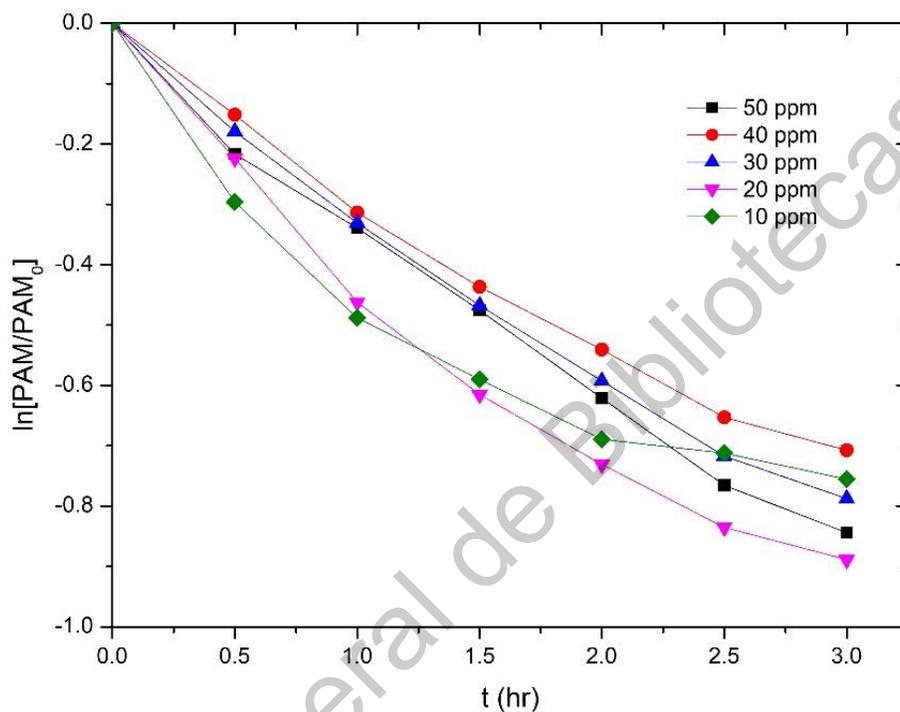


Figura IV-24 Cinética de pseudo primer orden con el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

De la Figura IV-24, realizando un ajuste lineal para obtener los valores de las constantes cinéticas se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla IV-4.

Tabla IV-4 Constantes cinéticas de pseudo primer orden.

Paracetamol (mgL^{-1})	k_1 (min^{-1})
10	0.00934
20	0.00888

30	0.00667
40	0.00599
50	0.00548

De igual forma, con las constantes calculadas, se procedió a calcular las constantes de equilibrio de reacción y la constante de velocidad en la superficie del catalizador con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_c K_{PAM}} + \frac{[PAM]_0}{k_c}$$

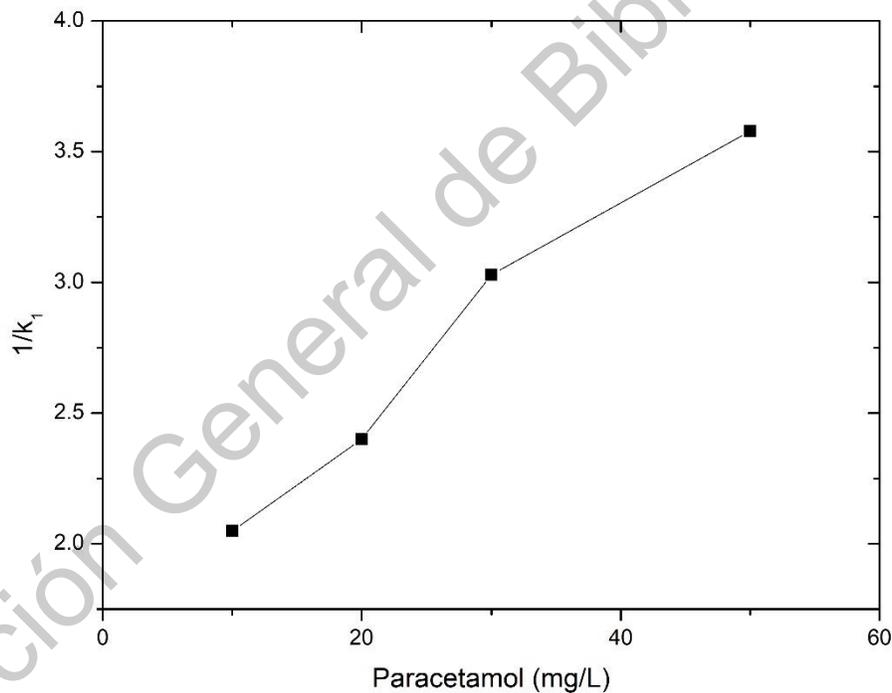
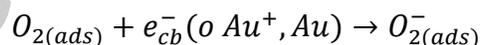
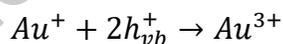
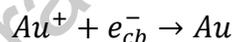
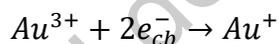


Figura IV-25 Relación de constantes cinéticas de Langmuir-Hinshelwood vs. concentración.

Es posible observar en la Figura IV-25 Relación de constantes cinéticas de Langmuir-Hinshelwood vs. concentración. que la tendencia es lineal en las concentraciones, sin embargo, al omitir estos valores el ajuste obtenido para la relación de cinéticas es de 0.9721,

con lo que se obtiene un valor de $k_c = 25.57 \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$, y una $K_{PAM} = 0.02318 \text{ Lmg}^{-1}$, lo cual indica que los subproductos de reacción son fácilmente desorbidos de la superficie del catalizador.

Al observar los resultados y comparándolos con los resultados obtenidos en XPS, podemos observar que el catalizador más eficiente obtenido es el que, cualitativamente, presentaría la mayor cantidad de oro parcialmente oxidado en la superficie del catalizador y la tensión de la celda cristalina más baja de todos los polvos sintetizados (0.0038). Los resultados obtenidos se pueden deber al efecto combinado de la acción de oro metálico y oro parcialmente oxidado en la superficie del catalizador. Es decir, la presencia de oro metálico en la superficie del catalizador favorece la migración de los electrones producidos al oro, mejorando la separación electrón – hueco (Li y Li, 2002). Por otra parte, el efecto de oro parcialmente oxidado puede mejorar la fotoactividad al promover la migración interfacial de cargas, mejorando la migración de cargas hacia el O_2 de acuerdo con las siguientes ecuaciones (Li y Li, 2002):



Este efecto conjunto puede explicar el hecho de que este catalizador tuviera los mejores resultados en la degradación de paracetamol con respecto a los otros, en donde únicamente se tenía el efecto de oro metálico. Además, se ha probado que la relación $Au/Au^{\delta+}$ dentro del catalizador tiene un valor óptimo en el cual las propiedades del catalizador se ven potenciadas (Li y Li, 2002; Du *et al.*, 2008).

Capítulo V Conclusiones

Los fotocatalizadores con diferentes cargas de oro fueron sintetizados con éxito por medio del proceso sol-gel asistido por microondas. La estructura cristalina principal de los fotocatalizadores fue anatasa. Al determinar el tamaño de grano de cristal y tensión en la celda unitaria por medio de la ecuación de Scherrer y el método de Williamson-Hall se pudo determinar que existe una disminución de la cristalinidad al incrementar el contenido de oro y un aumento en la tensión de la celda de TiO_2 , este efecto se debe a que el oro metálico se estabiliza dentro de la estructura del TiO_2 hasta un punto crítico, después del cual, la tensión ya no se ve modificada.

Se determinó una compresión de la celda de TiO_2 en el parámetro de red “*c*” por medio del análisis estructural Rietveld. Comparando los resultados obtenidos por XPS y Rietveld se puede sugerir que los átomos de oro que se presentan como oro parcialmente oxidado están siendo estabilizadas en los sitios donde pudieran existir vacancias de oxígeno, causando una compresión en la celda cuando se calcinan a la misma temperatura. Así mismo, al estar siendo estabilizados en las vacancias de oxígeno, la tensión en la celda se ve reducida.

El proceso de fijado en tela de carbón fue exitoso y probó ser eficiente para la degradación de paracetamol haciendo uso de procesos avanzados de oxidación como fotoelectrocatalisis. El proceso de fotocatalisis presentó una degradación de 66 % bajo luz solar en un tiempo de 3 h de reacción.

El proceso de degradación sigue una cinética de pseudo primer orden, además, las constantes cinéticas del proceso pudieron ser calculadas con el modelo de Langmuir-Hinshelwood y mostraron que la reacción en la superficie del catalizador es rápida y con una pobre adsorción.

Bibliografía

Abdel-Wahab, A.-M., A.-S. Al-Shirbini, O. Mohamed, y O. Nasr. 2017. Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 347:186–198. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.07.030.

Alsharaeh, E. H., T. Bora, A. Soliman, F. Ahmed, G. Bharath, M. G. Ghoniem, K. M. Abu-Salah, J. Dutta, E. H. Alsharaeh, T. Bora, A. Soliman, F. Ahmed, G. Bharath, M. G. Ghoniem, K. M. Abu-Salah, y J. Dutta. 2017. Sol-Gel-Assisted Microwave-Derived Synthesis of Anatase Ag/TiO₂/GO Nanohybrids toward Efficient Visible Light Phenol Degradation. *Catalysts*. 7:133. doi:10.3390/catal7050133.

Alvariño, C. R. 2006. Los residuos en la industria farmacéutica. (Spanish). *Revista CENIC Ciencias Biológicas*. 37:25–31.

Arabatzis, I. M., T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S. G. Neophytides, y P. Falaras. 2003. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation. *Journal of Catalysis*. 220:127–135. doi:10.1016/S0021-9517(03)00241-0.

Arredondo Valdez, H. C., G. García Jiménez, S. Gutiérrez Granados, y C. Ponce de León. 2012. Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃. *Chemosphere*. 89:1195–1201. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.07.020.

Augugliaro, V., G. Camera-Roda, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, J. Soria, y S. Yurdakal. 2015. Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis: From Unselective Abatement of Noxious Species to Selective Production of High-Value Chemicals. *J. Phys. Chem. Lett.* 6:1968–1981. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b00294.

Balachandran, U., y N. G. Eror. 1982. Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 42:276–282. doi:10.1016/0022-4596(82)90006-8.

Bhattacharya, A. K., D. R. Pyke, G. S. Walker, y C. R. Werrett. 1997. The surface reactivity of different aluminas as revealed by their XPS C1s spectra. *Applied Surface Science*. 108:465–470. doi:10.1016/S0169-4332(96)00685-X.

Brillas, E., y I. Sirés. 2012. Electrochemical Remediation Technologies for Waters Contaminated by Pharmaceutical Residues. En: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, y D. Robert, editores. *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Springer Netherlands. p. 297–346. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-2439-6_8

Can Wang, B. L. Cheng, S. Y. Wang, H. B. Lu, Y. L. Zhou, Z. H. Chen, y G. Z. Yang. 2005. Effects of oxygen pressure on lattice parameter, orientation, surface morphology and deposition rate of (Ba_{0.02}Sr_{0.98})TiO₃ thin films grown on MgO substrate by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 485:82–89. doi:10.1016/j.tsf.2005.03.055.

Casaletto, M. P., A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, y A. M. Venezia. 2006. XPS study of supported gold catalysts: the role of Au⁰ and Au^{+δ} species as active sites. *Surface and Interface Analysis*. 38:215–218. doi:10.1002/sia.2180.

Chen, G., y Y.-T. Hung. 2007. Electrochemical Wastewater Treatment Processes. En: L. K. W. DEE PE, Y.-T. H. DEE PE, y N. K. Shamas, editores. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Humana Press. p. 57–106. Available from: http://link.springer.com.etechnicryt.idm.oclc.org/chapter/10.1007/978-1-59745-173-4_2

Chenakin, S., y N. Kruse. 2018. Combining XPS and ToF-SIMS for assessing the CO oxidation activity of Au/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 358:224–236. doi:10.1016/j.jcat.2017.12.010.

Chi, M., X. Sun, A. Sujan, Z. Davis, y B. J. Tatarchuk. 2019. A quantitative XPS examination of UV induced surface modification of TiO₂ sorbents for the increased saturation capacity of sulfur heterocycles. *Fuel*. 238:454–461. doi:10.1016/j.fuel.2018.10.114.

Choina, J., H. Duwensee, G.-U. Flechsig, H. Kosslick, A. W. Morawski, V. A. Tuan, y A. Schulz. 2010. Removal of hazardous pharmaceutical from water by photocatalytic treatment. *cent.eur.j.chem.* 8:1288–1297. doi:10.2478/s11532-010-0109-9.

Connelly, K. A., y H. Idriss. 2012. The photoreaction of TiO₂ and Au/TiO₂ single crystal and powder surfaces with organic adsorbates. Emphasis on hydrogen production from renewables. *Green Chem.* 14:260–280. doi:10.1039/C1GC15992E.

Corro, G., S. Cebada, U. Pal, y J. L. G. Fierro. 2017. Au⁰–Au³⁺ bifunctional site mediated enhanced catalytic activity of Au/ZnO composite in diesel particulate matter oxidation. *Journal of Catalysis.* 347:148–156. doi:10.1016/j.jcat.2017.01.011.

Du, Z., C. Feng, Q. Li, Y. Zhao, y X. Tai. 2008. Photodegradation of NPE-10 surfactant by Au-doped nano-TiO₂. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 315:254–258. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.08.028.

Duan, D., C. Hao, W. Shi, H. Wang, C. Ma, X. Song, y Z. Sun. 2019. Au/CeO₂ nanorods modified by TiO₂ through a combining dealloying and calcining method for low-temperature CO oxidation. *Applied Surface Science.* 484:354–364. doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.130.

Falk, G. S., M. Borlaf, M. J. López-Muñoz, J. C. Fariñas, J. B. Rodrigues Neto, y R. Moreno. 2018. Microwave-assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles: photocatalytic activity of powders and thin films. *J Nanopart Res.* 20:23. doi:10.1007/s11051-018-4140-7.

Ghasemi Hajiabadi, M., M. Zamanian, y D. Souri. 2019. Williamson-Hall analysis in evaluation of lattice strain and the density of lattice dislocation for nanometer scaled ZnSe and ZnSe:Cu particles. *Ceramics International.* doi:10.1016/j.ceramint.2019.04.107. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219309320>

Greczynski, G., y L. Hultman. 2018. Reliable determination of chemical state in x-ray photoelectron spectroscopy based on sample-work-function referencing to adventitious carbon: Resolving the myth of apparent constant binding energy of the C 1s peak. *Applied Surface Science.* 451:99–103. doi:10.1016/j.apsusc.2018.04.226.

Hernández, R., I. Olvera-Rodríguez, C. Guzmán, A. Medel, L. Escobar-Alarcón, E. Brillas, I. Sirés, y K. Esquivel. 2018. Microwave-assisted sol-gel synthesis of an Au-TiO₂ photoanode for the advanced oxidation of paracetamol as model pharmaceutical pollutant. *Electrochemistry Communications*. 96:42–46. doi:10.1016/j.elecom.2018.09.009.

Herrada, R. A., A. Medel, F. Manríquez, I. Sirés, y E. Bustos. 2016. Preparation of IrO₂-Ta₂O₅/Ti electrodes by immersion, painting and electrophoretic deposition for the electrochemical removal of hydrocarbons from water. *Journal of Hazardous Materials*. 319:102–110. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.02.076.

Iatsunskiy, I., M. Kempinski, G. Nowaczyk, M. Jancelewicz, M. Pavlenko, K. Załęski, y S. Jurga. 2015. Structural and XPS studies of PSi/TiO₂ nanocomposites prepared by ALD and Ag-assisted chemical etching. *Applied Surface Science*. 347:777–783. doi:10.1016/j.apsusc.2015.04.172.

Jasiorski, M., B. Borak, A. Łukowiak, y A. Baszczuk. 2008. Active Sol-Gel Materials. En: P. Innocenzi, Y. L. Zub, y V. G. Kessler, editores. *Sol-Gel Methods for Materials Processing*. Springer Netherlands. p. 125–137. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-8514-7_8

Jelić, A., M. Petrović, y D. Barceló. 2012. Pharmaceuticals in Drinking Water. En: D. Barceló, editor. *Emerging Organic Contaminants and Human Health*. Springer Berlin Heidelberg. p. 47–70. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/698_2011_133

Jiang, J., y Z. Zhou. 2013. Removal of Pharmaceutical Residues by Ferrate(VI). *PLoS ONE*. 8:1–10. doi:10.1371/journal.pone.0055729.

Kanakaraju, D., B. D. Glass, y M. Oelgemöller. 2013a. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. *Environ Chem Lett*. 12:27–47. doi:10.1007/s10311-013-0428-0.

Kanakaraju, D., B. D. Glass, y M. Oelgemöller. 2013b. Heterogeneous Photocatalysis for Pharmaceutical Wastewater Treatment. En: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, y D. Robert, editores. Green Materials for Energy, Products and Depollution. Springer Netherlands. p. 69–133. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-6836-9_3

Kariyajjanavar, P., J. Narayana, y Y. A. Nayaka. 2013. Degradation of textile dye C.I. Vat Black 27 by electrochemical method by using carbon electrodes. Journal of Environmental Chemical Engineering. 1:975–980. doi:10.1016/j.jece.2013.08.002.

Khorsand Zak, A., W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, y R. Yousefi. 2011. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. Solid State Sciences. 13:251–256. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.

Kibasomba, P. M., S. Dhlamini, M. Maaza, C.-P. Liu, M. M. Rashad, D. A. Rayan, y B. W. Mwakikunga. 2018. Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. Results in Physics. 9:628–635. doi:10.1016/j.rinp.2018.03.008.

Kruse, N., y S. Chenakin. 2011. XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects. Applied Catalysis A: General. 391:367–376. doi:10.1016/j.apcata.2010.05.039.

Lewerenz, H. J., C. Heine, K. Skorupska, N. Szabo, T. Hannappel, T. Vo-Dinh, S. A. Campbell, H. W. Klemm, y A. G. Muñoz. 2010. Photoelectrocatalysis: principles, nanoemitter applications and routes to bio-inspired systems. Energy Environ. Sci. 3:748–760. doi:10.1039/B915922N.

Li, F. B., y X. Z. Li. 2002. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment. Applied Catalysis A: General. 228:15–27. doi:10.1016/S0926-860X(01)00953-X.

Lienert, J., T. Bürki, y B. I. Escher. 2007. Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine. *Water Sci Technol.* 56:87–96. doi:10.2166/wst.2007.560.

Liu, G., T. Hyötyläinen, y J. Falandysz. 2019. Toxicology and Environmental Characteristics of emerging pollutants. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 181:264. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.06.020.

Lopez, T., J. L. Cuevas, L. Ilharco, P. Ramírez, F. Rodríguez-Reinoso, y E. Rodríguez-Castellón. 2018. XPS characterization and E. Coli DNA degradation using functionalized Cu/TiO₂ nanobiocatalysts. *Molecular Catalysis.* 449:62–71. doi:10.1016/j.mcat.2018.02.010.

Macwan, D. P., P. N. Dave, y S. Chaturvedi. 2011. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. *J Mater Sci.* 46:3669–3686. doi:10.1007/s10853-011-5378-y.

Malato, S. 2008. Removal of Emerging Contaminants in Waste-water Treatment: Removal by Photo-catalytic Processes. En: P. D. D. Barceló y M. Petrovic, editores. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste.* Springer Berlin Heidelberg. p. 177–197. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-79210-9_5

Manahan, S. E. 2007. *Introducción a la Química Ambiental.* 1a ed. Reverté, México.

Manoharan, C., V. Rajendran, y R. Sivaraj. 2018. Synthesis, Characterization and Applications of ZnO/TiO₂/SiO₂ Nanocomposite. *Oriental Journal of Chemistry.* 34:1333–1340.

Medel, A., E. Méndez, J. L. Hernández-López, J. A. Ramírez, J. Cárdenas, R. F. Frausto, L. A. Godínez, E. Bustos, y Y. Meas. 2015. Novel Electrochemical Treatment of Spent Caustic from the Hydrocarbon Industry Using Ti/BDD. *International Journal of Photoenergy.* doi:<https://doi.org/10.1155/2015/829136>. Available from: <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2015/829136/>

Mironov, V. S., T. N. Gasanov, y V. M. Smirnov. 2018. Sol-Gel Synthesis of TiO₂ Mesoporous Thin Films on Silicon. Russ J Gen Chem. 88:345–346. doi:10.1134/S1070363218020263.

Moctezuma, E., E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, y C. Montalvo. 2012. Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. Journal of Hazardous Materials. 243:130–138. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.010.

Murugesan, S., R. Thirumurugesan, E. Mohandas, y P. Parameswaran. 2019. X-ray diffraction Rietveld analysis and Bond Valence analysis of nano titania containing oxygen vacancies synthesized via sol-gel route. Materials Chemistry and Physics. 225:320–330. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.12.061.

Park, H., Y. Park, W. Kim, y W. Choi. 2013. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 15:1–20. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001.

Pelaez, M., N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, y D. D. Dionysiou. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental. 125:331–349. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036.

Peña-Guzmán, C., S. Ulloa-Sánchez, K. Mora, R. Helena-Bustos, E. Lopez-Barrera, J. Alvarez, y M. Rodríguez-Pinzón. 2019. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. Journal of Environmental Management. 237:408–423. doi:10.1016/j.jenvman.2019.02.100.

Periyasamy, S., y M. Muthuchamy. 2018. Electrochemical oxidation of paracetamol in water by graphite anode: Effect of pH, electrolyte concentration and current density. Journal of Environmental Chemical Engineering. doi:10.1016/j.jece.2018.08.036. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343718304834>

Pestryakov, A. N., y V. V. Lunin. 2000. Physicochemical study of active sites of metal catalysts for alcohol partial oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 158:325–329. doi:10.1016/S1381-1169(00)00099-6.

Pestryakov, A. N., V. V. Lunin, A. N. Kharlanov, D. I. Kochubey, N. Bogdanchikova, y A. Y. Stakheev. 2002. Influence of modifying additives on electronic state of supported gold. *Journal of Molecular Structure*. 642:129–136. doi:10.1016/S0022-2860(02)00402-7.

Petrovic, M., J. Radjenovic, C. Postigo, M. Kuster, M. Farre, M. L. de Alda, y D. Barceló. 2008. Emerging Contaminants in Waste Waters: Sources and Occurrence. En: D. Barceló y M. Petrovic, editores. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. Springer Berlin Heidelberg. p. 1–35. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/698_5_106

Photoelectrochemistry. 2004. En: *Modern Electrochemistry 2B*. Springer US. p. 1539–1597. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/0-306-48036-0_1

Rad, L. R., M. Irani, F. divsar, H. Pourahmad, M. S. Sayyafan, y I. Haririan. 2015. Simultaneous degradation of phenol and paracetamol during photo-Fenton process: Design and optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 47:190–196. doi:10.1016/j.jtice.2014.10.014.

Radnik, J., C. Mohr, y P. Claus. 2003. On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5:172–177. doi:10.1039/B207290D.

Rajesh Kumar, B., y B. Hymavathi. 2017. X-ray peak profile analysis of solid-state sintered alumina doped zinc oxide ceramics by Williamson–Hall and size-strain plot methods. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 5:94–103. doi:10.1016/j.jascer.2017.02.001.

Rao, A., V. S. Pundir, A. Tiwari, Y. Padarthy, N. V. M. Rao, S. Aich, y B. Roy. 2018. Investigating the effect of dopant type and concentration on TiO₂ powder microstructure via

rietveld analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 113:164–176. doi:10.1016/j.jpccs.2017.10.030.

Sánchez, E., T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, y O. Novaro. 1996. Synthesis and Characterization of Sol–Gel Pt/TiO₂Catalyst. *Journal of Solid State Chemistry*. 122:309–314. doi:10.1006/jssc.1996.0118.

SanJuan-Reyes, N., L. M. Gómez-Oliván, H. Islas-Flores, y L. I. Castro-Pastrana. 2019. Control of Environmental Pollution Caused by Pharmaceuticals. *Handbook of Environmental Chemistry*. 66:255–264. doi:10.1007/698_2017_152.

Sirés, I., E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, y M. Panizza. 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ Sci Pollut Res*. 1–32. doi:10.1007/s11356-014-2783-1.

Skoumal, M., R. M. Rodríguez, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, C. Arias, y E. Brillas. 2009. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. *Electrochimica Acta*. 54:2077–2085. doi:10.1016/j.electacta.2008.07.014.

Solis-Casados, D. A., L. Escobar-Alarcón, R. Natividad, y R. Romero. 2019. Advanced Oxidation Processes II: Removal of Pharmaceuticals by Photocatalysis. *Handbook of Environmental Chemistry*. 66:143–155. doi:10.1007/698_2017_176.

Stadnichenko, A. I., S. V. Koshcheev, y A. I. Boronin. 2015. An XPS and TPD study of gold oxide films obtained by exposure to RF-activated oxygen. *J Struct Chem*. 56:557–565. doi:10.1134/S0022476615030245.

Szklarczyk, M. 1992. Photoelectrocatalysis. En: O. J. Murphy, S. Srinivasan, y B. E. Conway, editores. *Electrochemistry in Transition*. Springer US. p. 205–217. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-9576-2_15

Tong, A. Y. C., R. Braund, D. S. Warren, y B. M. Peake. 2012. TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals — a review. *cent.eur.j.chem.* 10:989–1027. doi:10.2478/s11532-012-0049-7.

Vaiano, V., O. Sacco, y M. Matarangolo. 2018. Photocatalytic degradation of paracetamol under UV irradiation using TiO₂-graphite composites. *Catalysis Today.* 315:230–236. doi:10.1016/j.cattod.2018.02.002.

Varnagiris, S., A. Medvids, M. Lelis, D. Milcius, y A. Antuzevics. 2019. Black carbon-doped TiO₂ films: Synthesis, characterization and photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 382:111941. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.111941.

Verma, S., S. Rani, S. Kumar, y M. A. M. Khan. 2018. Rietveld refinement, micro-structural, optical and thermal parameters of zirconium titanate composites. *Ceramics International.* 44:1653–1661. doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.090.

Wang, Y., C. Yang, A. Chen, W. Pu, y J. Gong. 2019. Influence of yolk-shell Au@TiO₂ structure induced photocatalytic activity towards gaseous pollutant degradation under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental.* 251:57–65. doi:10.1016/j.apcatb.2019.03.056.

Wright-Walters, M., y C. Volz. 2009. Municipal Wastewater Concentrations of Pharmaceutical and Xeno-Estrogens: Wildlife and Human Health Implications. En: E. Nzewi, G. Reddy, S. Luster-Teasley, V. Kabadi, S.-Y. Chang, K. Schimmel, y G. Uzochukwu, editores. *Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology.* Springer New York. p. 103–113. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-88483-7_15

Yang, L., L. E. Yu, y M. B. Ray. 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research.* 42:3480–3488. doi:10.1016/j.watres.2008.04.023.

Yang, L., L. E. Yu, y M. B. Ray. 2009. Photocatalytic Oxidation of Paracetamol: Dominant Reactants, Intermediates, and Reaction Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 43:460–465. doi:10.1021/es8020099.

Zhang, A., L. Zhang, G. Jing, H. Zhang, S. Wang, H. Su, y S. Zeng. 2018. Promotion of Au³⁺ reduction on catalytic performance over the Au/CuOCeO₂ catalysts for preferential CO oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 43:10322–10333. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.081.

Zhang, J., M. Li, Z. Feng, J. Chen, y C. Li. 2006. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *J. Phys. Chem. B*. 110:927–935. doi:10.1021/jp0552473.

Zhou, J., y X. S. Zhao. 2010. Visible-Light-Responsive Titanium Dioxide Photocatalysts. En: M. Anpo y P. V. Kamat, editores. *Environmentally Benign Photocatalysts*. Springer New York. p. 235–251. Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-48444-0_10

Zhou, M., y J. He. 2007. Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: Wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation—A comparative study. *Electrochimica Acta*. 53:1902–1910. doi:10.1016/j.electacta.2007.08.056.

Zhou, S., C. Di Paolo, X. Wu, Y. Shao, T.-B. Seiler, y H. Hollert. 2019. Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters. *Environment International*. 128:1–10. doi:10.1016/j.envint.2019.04.034.

Zou, Z., Z. Zhou, H. Wang, y Z. Yang. 2017. Effect of Au clustering on ferromagnetism in Au doped TiO₂ films: theory and experiments investigation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 100:71–77. doi:10.1016/j.jpcs.2016.09.011.

Zuñiga-Ibarra, V. A., S. Shaji, B. Krishnan, J. Johny, S. Sharma Kanakillam, D. A. Avellaneda, J. A. A. Martinez, T. K. D. Roy, y N. A. Ramos-Delgado. 2019. Synthesis and characterization of black TiO₂ nanoparticles by pulsed laser irradiation in liquid. *Applied Surface Science*. 483:156–164. doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.302.

Dirección General de Bibliotecas UAQ