

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**FOTO-OXIDACIÓN DE BISFENOL A BAJO LA ACCIÓN DE LUZ  
VISIBLE. EL MONITOREO DE OXÍGENO DISUELTO COMO  
EVIDENCIA DE LA DEGRADACIÓN**

POR

DANIEL LÓPEZ SERNA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**JULIO, 2015**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**FOTO-OXIDACIÓN DE BISFENOL A BAJO LA ACCIÓN DE LUZ  
VISIBLE. EL MONITOREO DE OXÍGENO DISUELTOS COMO  
EVIDENCIA DE LA DEGRADACIÓN**

**POR  
L.Q.I. DANIEL LÓPEZ SERNA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**DIRECTOR DE TESIS DR. ARQUÍMEDES CRUZ LÓPEZ  
CO-DIRECTOR DE TESIS DR. VÍCTOR HUGO GUERRA COBIÁN**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN,**

**JULIO DE 2015**

**Fecha de Graduación:** Julio, 2015

## **Resumen**

Daniel López Serna

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil

**Título del Estudio:** Degradación de Bisfenol A mediante fotocátalisis en luz visible utilizando TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno

Número de páginas: 86	Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental
-----------------------	--

Área de Estudio: Físicoquímica y Ciencia e Ingeniería de los Materiales

**Propósito y Método del Estudio:** El semiconductor más utilizado para su uso en fotocátalisis es el TiO<sub>2</sub> debido a sus características como bajo costo, inocuidad y eficiencia fotocatalítica; alguno de los inconvenientes del uso de este material es su capacidad de activarse con radiación UV. En el presente trabajo se modificó al catalizador TiO<sub>2</sub> con N a través del método de síntesis coloidal con el propósito de hacerlo fotoactivo bajo radiación visible; se sintetizaron catalizadores modificados a diferentes cantidades teóricas de nitrógeno, los cuales se caracterizaron morfológica y estructuralmente; posteriormente se evaluó la actividad fotocatalítica, bajo radiación visible con una solución de Bisfenol A realizando el seguimiento de la degradación fotocatalítica mediante espectroscopia UV-Vis y cromatografía de líquidos de alta resolución acoplado a espectrometría de masas (HPLC-MS).

**Contribuciones y Conclusiones:** los resultados confirmaron que la incorporación de Nitrógeno al TiO<sub>2</sub> provoca cambios en la cristalinidad, morfología y área superficial, así como en su actividad con radiación visible. La evolución fotocatalítica demostró que el catalizador modificado con 5% fue el que presentó mayor eficiencia en la degradación de Bisfenol A.

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

## DEDICATORIA

.....

## Índice

Resumen.....	3
Índice de figuras.....	9
Lista de abreviaturas.....	14
Capítulo 1.....	15
1 Generalidades.....	15
1.1 Introducción.....	16
1.2 Hipótesis.....	22
1.3 Objetivos.....	23
1.3.1 Objetivo General.....	23
1.3.2 Objetivos particulares.....	23
1.4 Metas.....	25
Capítulo 2.....	26
2 Revisión del Estado del Arte.....	26
2.1 Contaminación del Agua.....	27
2.2 Contaminantes Emergentes (CE).....	30
2.2.1 Naturaleza de los contaminantes emergentes.....	30
2.2.2 Exposición a Contaminantes Emergentes (CE).....	33
2.2.3 Propiedades Fisicoquímicas del Bisfenol A.....	35
2.2.4 Toxicidad del Bisfenol A.....	39
2.2.5 Legislación sobre Bisfenol A.....	41
2.3 Procesos Avanzados de Oxidación.....	43
2.4 Fotocatálisis heterogénea.....	45
2.5 Materiales semiconductores.....	47
2.5.1 Óxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	48

2.5.2	Óxido de Titanio dopado con Nitrógeno (N-TiO <sub>2</sub> ) .....	49
Capítulo 3	.....	52
3	Parte Experimental .....	52
3.1	Introducción a los Métodos de Química Suave .....	53
3.1.1	Fundamento del Método de Síntesis Coloidal .....	54
3.1.2	Síntesis de TiO <sub>2</sub> .....	56
3.1.3	Síntesis de N-TiO <sub>2</sub> .....	56
3.2	Caracterización de Materiales.....	56
3.2.1	Difracción de Rayos X (DRX) .....	57
3.3.1	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	57
3.2.2	Microscopía de Barrido Electrónico (MEB).....	59
3.2.3	Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis).....	60
3.2.4	Análisis textural por fisorción de nitrógeno .....	60
3.3	Actividad fotocatalítica del TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> .....	61
3.3.1	Reactor fotocatalítico para la degradación de Bisfenol A. ....	63
Capítulo 4	.....	64
4	Resultados y discusiones .....	64
4.1	Caracterización Físicoquímica de los Materiales .....	65
4.1.1	Difracción de Rayos X.....	65
4.1.2	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	66
4.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido .....	69
4.1.4	Espectroscopia UV-Visible .....	70
4.1.5	Análisis Textural por Fisorción de Nitrógeno .....	72
4.2	Evaluación de la actividad fotocatalítica para la degradación de Bisfenol A utilizando TiO <sub>2</sub> y N-TiO <sub>2</sub> . ....	74

4.2.1 Espectroscopia UV-Visible .....	74
4.2.2 Medición de oxígeno disuelto (OD) .....	77
4.2.3 Eficiencia cuántica.....	82
4.2.4 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplado a Espectrometría de Masas (HPLC-MS).....	84
Conclusiones y Recomendaciones .....	86
Trabajo futuro .....	88
Bibliografía .....	89

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Monitoreo de Bisfenol A en orina de población entre 6 a 10 años [1]. ...	35
<b>Figura 2.</b> Estructura Química del Bisfenol A. ....	36
<b>Figura 3.</b> a) Estructura química de Bisfenol-A; b) Síntesis de policarbonato de a partir de Bisfenol-A; C) Estructura química de una resina epoxi; d) Estructura química de Bisfenol-F y e) Estructura química de Bisfenol-S.....	37
<b>Figura 4.</b> Proceso fotocatalítico en un semiconductor. ....	47
<b>Figura 5.</b> Estructuras del a) nitrógeno sustitucional y del b) intersticial según [65] .....	50
<b>Figura 6.</b> Representación hipotética de las diferentes etapas presentes que favorecen la formación de esferas [61]. ....	55
<b>Figura 7.</b> Cromatógrafo de líquidos acoplado a un ionizador de electrospray y un detector de masas con triple cuádruplo de la marca Agilent modelo 6420. ....	61
<b>Figura 8.</b> Reactor fotocatalítico para la degradación de Bisfenol A bajo la acción de luz visible.....	63
<b>Figura 9.</b> Difracción de Rayos X de TiO <sub>2</sub> preparado por ruta coloidal con diferentes porcentajes de nitrógeno y calcinado a 400°C. a) TiO <sub>2</sub> , b)1%N-TiO <sub>2</sub> y c)5%N-TiO <sub>2</sub> .....	66
<b>Figura 10.</b> Espectros de análisis por Espectroscopia Fotelectrónica de rayos X (XPS) para los materiales: a)TiO <sub>2</sub> y b)5%N-TiO <sub>2</sub> . ....	67
<b>Figura 11.</b> Espectros de análisis por Espectroscopia Fotelectrónica de rayos X (XPS) para los materiales: a)TiO <sub>2</sub> y b)5%N-TiO <sub>2</sub> . ....	68
<b>Figura 12.</b> Microscopía Electrónica de Barrido del TiO <sub>2</sub> preparado por ruta coloidal con diferentes porcentajes de nitrógeno y calcinado a 400°C. a) TiO <sub>2</sub> , b)1%N-TiO <sub>2</sub> y c)5%N-TiO <sub>2</sub> .....	69
<b>Figura 13</b> Espectros de Reflectancia Difusa -Transformada de Kubelka-Munk para los semiconductores: a)TiO <sub>2</sub> , b)1%N-TiO <sub>2</sub> y c)5%N-TiO <sub>2</sub> . ....	71
<b>Figura 14.</b> Isoterma de adsorción-desorción para: a) TiO <sub>2</sub> , b)1%N-TiO <sub>2</sub> y c)5%N-TiO <sub>2</sub> .....	73

<b>Figura 15.</b> Gráficas de Distribución tamaño de poro para las muestras de TiO <sub>2</sub> , 1%N-TiO <sub>2</sub> y 5%N-TiO <sub>2</sub> . .....	74
<b>Figura 16.</b> a) Gráfico de la conversión de Bisfenol A para diferentes tiempos de toma de muestra para la degradación fotocatalítica bajo luz visible y b) Seguimiento de la Degradación de fotocatalítica de Bisfenol A, utilizando: TiO <sub>2</sub> , 1%N-TiO <sub>2</sub> y 5%N-TiO <sub>2</sub> .....	75
<b>Figura 17.</b> Gráficos de la cinética de primer orden para reacción de degradación fotocatalítica de Bisfenol A, utilizando: TiO <sub>2</sub> , 1%N-TiO <sub>2</sub> y 5%N-TiO <sub>2</sub> evaluados mediante espectroscopia UV-Vis. ....	76
<b>Figura 18.</b> Evolución de la concentración de oxígeno disuelto en la degradación de Bisfenol A utilizando del TiO <sub>2</sub> y del TiO <sub>2</sub> dopado con nitrógeno bajo radiación visible: a)Fotólisis b)TiO <sub>2</sub> , d)1%N-TiO <sub>2</sub> y e)5%N-TiO <sub>2</sub> .....	78
<b>Figura 19.</b> Evolución de la concentración de oxígeno disuelto en la degradación de Bisfenol A utilizando del TiO <sub>2</sub> y del TiO <sub>2</sub> dopado con nitrógeno bajo radiación visible: a)TiO <sub>2</sub> , b)1%N-TiO <sub>2</sub> y d)5%N-TiO <sub>2</sub> .....	78
<b>Figura 20.</b> Linealización de la evolución de oxígeno disuelto empleando un modelo de crecimiento [76]. ....	79
<b>Figura 21.</b> Gráficos de la velocidad de consumo de O <sub>2</sub> disuelto empleando un modelo de Lagmuir-Hishelwood (L-W) para degradación de Bisfenol A bajo la acción de luz visible empleando los fotocatalizadores TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopado con nitrógeno. ....	80
<b>Figura 22.</b> Mecanismo de la reacción fotocatalítica para el O <sub>2</sub> asistido en la degradación de un compuesto orgánico sobre TiO <sub>2</sub> . R, Rad y ROO° son reactantes orgánicos, reactantes adsorbidos e intermedios oxigenados. ....	81
<b>Figura 23.</b> Evolución de la concentración de oxígeno disuelto en la degradación de Bisfenol A utilizando del TiO <sub>2</sub> y del TiO <sub>2</sub> dopado con nitrógeno bajo radiación visible: a)TiO <sub>2</sub> , b)1%N-TiO <sub>2</sub> y d)5%N-TiO <sub>2</sub> .....	83
<b>Figura 24.</b> a) Gráfico del % de conversión de BPA utilizando diferentes fotocatalizadores y b) Determinación de la Concentración de Bisfenol A mediante HPLC-MS para alícuotas de Bisfenol A tomadas a diferentes tiempos de, utilizando: TiO <sub>2</sub> , 1%N-TiO <sub>2</sub> y 5%N-TiO <sub>2</sub> . ....	84

**Figura 25.** Gráficos de la cinética de primer orden para reacción de degradación fotocatalítica de Bisfenol A, utilizando: TiO<sub>2</sub>, 1%N-TiO<sub>2</sub> y 5%N-TiO<sub>2</sub> evaluados mediante espectroscopia HPLC-MS. .... 85

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO). .....	43
<b>Tabla 2.</b> Condiciones del equipo Agilent modelo 6420 para el análisis de concentración de Bisfenol A. ....	62
<b>Tabla 3.</b> Propiedades superficiales de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopado con nitrógeno preparados por la ruta coloidal y calcinados s 400°C por 4 h.....	72
<b>Tabla 4.</b> Datos cinéticos de la reacción de degradación de BPA utilizando UV-Vis para el seguimiento de la reacción de degradación. ....	77
<b>Tabla 5.</b> Datos cinéticos de la reacción de degradación de BPA utilizando HPLC-MS para el seguimiento de la reacción de degradación.....	86

## Lista de abreviaturas

<b>Abreviación</b>	<b>Significado</b>
<b>BPA</b>	Bisfenol A
<b>CE</b>	Contaminante Emergente
<b>DE</b>	Disruptores Endocrinos
<b>EDC</b>	Compuestos con actividad de Disrupción Endocrina (por sus siglas en inglés)
<b>EPA</b>	Agencia de Protección Ambiental (por sus siglas en ingles).
<b>IDT</b>	Ingesta Diaria Tolerable
<b>NHE</b>	Electrodo Normal de Hidrogeno
<b>POA</b>	Proceso de Oxidación Avanzada
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titanio
<b>1%N-TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titanio dopado con 5% en peso de nitrógeno
<b>5%N-TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titanio dopado con 5% en peso de nitrógeno
<b>W</b>	Watt

# Capítulo 1

## 1 Generalidades

## 1.1 Introducción

En la actualidad uno de los principales problemas ambientales en el nivel global es la escasez de fuentes de agua con la calidad adecuada para el consumo humano. A pesar de que nuestro planeta se compone del 70% de agua, sólo el 3% de ésta es agua dulce y aproximadamente de ese 3%, solo un 1% está disponible para ser aprovechada por el ser humano. A este problema se le suma el incremento continuo en la demanda de agua potable, como consecuencia del crecimiento acelerado de la población, aunado a la intensa contaminación de las fuentes de agua existentes [1].

Entre los efectos nocivos que causa la contaminación del agua en los organismos, la población y los ecosistemas destacan los siguientes [1]:

- Afectación a la salud humana (intoxicaciones, enfermedades infecciosas y crónicas, muerte).
- Daños a la flora y a la fauna
- Alteraciones de ecosistemas (eutroficación, acumulación de compuestos dañinos persistentes, destrucción, Etc.)
- Molestias estéticas (malos olores, sabores y apariencia desagradable).

Entre los principales contaminantes presentes en nuestro entorno según la Agencia de Protección ambiental (EPA en inglés), están los disruptores endocrinos (DE) que son sustancias químicas volátiles presentes en las envolturas de los alimentos, en las cubiertas de los dispositivos electrónicos, los maquillajes, etc. Por lo tanto, al manipular los disruptores, existe la posibilidad de inhalar o digerirlos; y que ellos interfieran en los organismos a través de la biosíntesis hormonal, el metabolismo, o que actúen de manera tal que provoquen un desequilibrio en el control homeostático o de reproducción. Para ser más exactos, la unión de disruptores endocrinos a receptores celulares y otros blancos se puede traducir en imitación o bloqueo de las respuestas hormonales naturales. Muchos de estos compuestos actúan como

estrógenos en tejidos sensibles a la insulina y en las células beta generando un estado metabólico parecido al embarazo, caracterizado por resistencia a la insulina y a la hiperinsulinemia [2].

En estudios de animales de laboratorio se ha podido demostrar que los disruptores endocrinos alteran el metabolismo y la homeostasis de la glucosa, así como la función pancreática endocrina. Es decir, la exposición a disruptores endocrinos presenta un serio factor de riesgo en la etiología de la *diabetes mellitus* tipo 2 y otras enfermedades relacionadas con la resistencia a la insulina.

A partir del año 2000, la EPA, en Estados Unidos, ha tratado de establecer un programa sobre disruptores endocrinos, con el objetivo de desarrollar los métodos oficiales de detección y estrategias de ensayo de toxicidad para los aproximadamente 87,000 compuestos. La *Organización Europea para la Cooperación Económica*, también ha hecho esfuerzos para desarrollar un método seguro para confirmar el riesgo de la exposición de los disruptores endocrinos. Entre los disruptores endocrinos mayoritariamente extendidos, se encuentra el Bisfenol-A (*BPA por sus siglas en inglés*) y el dietilestilbestrol (DEA). La primera molécula ha demostrado producir resistencia a la insulina y alterar la función de las células beta-pancreáticas en modelos animales. Este proyecto surgió por la preocupación correspondiente a estudios epidemiológicos, en países desarrollados que indican que la presencia creciente de disruptores endocrinos, en bajas concentraciones, en el ambiente, representa una amenaza a la salud pública. Por lo tanto, es urgente trabajar en el desarrollo de tecnologías para el tratamiento del agua residual, con el propósito de disminuir los efectos de estas sustancias en los cuerpos de agua superficiales, ya que algunos sectores económicos, como la industria farmacéutica, la petroquímica, la textil, los agroquímicos etc., son señalados como los principales causantes de contaminación. Sin embargo, para lograr una completa eliminación de estas sustancias nocivas se requiere la adaptación de procesos de oxidación avanzados (POA) a las plantas de tratamiento convencionales, las que sabemos

que no son lo suficientemente efectivas para eliminar los residuos orgánicos en el nivel de partes por trillón (ppt) [2, 3].

Dentro de los POA se encuentran diferentes tecnologías como la ozonólisis, la reacción de foto-fentón, y la fotocatalisis. Mediante estos procesos se busca la formación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ) con potencial de oxidación mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales como el ozono (2.07 V) y el peróxido de hidrógeno (1.78 V), entre otros. Se procura que estos radicales sean capaces de oxidar compuestos orgánicos, principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces, generándose radicales orgánicos libres ( $\text{R}^\circ$ ) que reaccionen, a su vez, con moléculas de oxígeno, formando un peróxi-radical, e iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes. Para eso el oxígeno disuelto juega un papel importante en este proceso [4, 5].

En el caso de la fotocatalisis, para que una reacción sea exitosa se requiere un semiconductor (fotocatalizador) con un potencial de oxidación importante para generar el par electrón-hueco por acción de la luz solar. En consecuencia, para que este proceso sea posible se requieren diseñar un material, en el nivel nanométrico, con las propiedades fisicoquímicas, ópticas y electrónicas adecuadas para absorber luz en la longitud de onda adecuada ( $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$ ).

Hasta el momento se han hecho numerosos intentos sobre cómo preparar un material fotocatalítico de manera eficiente bajo la acción de luz visible, a partir de la experiencia de los óxidos metálicos activos en luz UV. Por lo tanto, se sabe que en la banda de conducción se encuentran ligeramente por debajo de 0 V (vs NHE) a pH 0, y arriba la banda de valencia es 3 eV; entonces, lo anterior hace que la energía de banda prohibida del material sea demasiado grande para excitarse con luz visible y, por lo tanto, se sugiere que el óxido metálico conserve el potencial suficiente para oxidar al agua, debido a la diferencia entre el potencial de oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{O}_2$  (1.23 eV vs NHE) y el potencial del lado de la banda de valencia. Lo anterior es muy

importante para diseñar la estructura de bandas de un óxido metálico conservando el potencial de la banda de conducción. Los intentos para hacer funcional un semiconductor sensible a la luz visible están trabajando en las siguientes direcciones:

- 1) Modificación de la morfología del  $\text{TiO}_2$  [7]
- 2) Dopar al  $\text{TiO}_2$  con iones de metales o no metales. [8].
- 3) Controlar la banda de valencia usando aniones con orbitales “p” o iones metálicos con orbitales “s” del área p en la terminación de su configuración electrónica [9].

Para el primer punto se desarrollaron los materiales nano-estructurados por medio de las rutas de química suave, como el método coloidal, el método hidrotermal, la ruta de microondas, etc. La finalidad es modificar sus propiedades fisicoquímicas (área específica, ancho de banda o morfología) por medio de la manipulación de las condiciones de síntesis o las materias primas [9]. En este punto hay que destacar que se ha publicado un número importante de artículos que presentan una amplia gama de morfologías en el nivel micro y nanométrico como esferas, alambres, nanotubos, etc. [10]; y que prometen degradar diferentes pesticidas, colorantes, o residuos de medicamentos con tiempos de vida media menores que 60 minutos principalmente en luz ultravioleta.

Por otra parte, se han hecho importantes esfuerzos para modificar estructuralmente el  $\text{TiO}_2$ , para que este compuesto pueda absorber luz visible e incrementar la actividad cuántica del  $\text{TiO}_2$ . En ese sentido, se han abierto diferentes opciones como el dopaje con metales de transición (Zn, Fe) y no metales (C, N, F, S) con  $\text{TiO}_2$  [11], para el caso de óxido de titanio dopado con nitrógeno (N- $\text{TiO}_2$ ) los resultados de caracterización por espectroscopía de rayos X por emisión de fotones (XPS) evidencian la presencia de nitrógeno en la estructura del  $\text{TiO}_2$ ; sin embargo, del análisis de la bibliografía no está muy claro si los átomos del dopante se encuentran de manera intersticial o como sustitución. Lo que sí es evidente es el desplazamiento del ancho de banda hacia la región visible y un mejor desempeño en la actividad

fotocatalítica de diferentes moléculas orgánicas (clorofenol, ácido 2,4-Diclorofenoxiacético). [12, 13].

Otro fenómeno presente en los semiconductores dopados es la obtención de semiconductores intrínsecos, que pueden modificar el nivel de Fermi en función de la densidad de sus portadores de carga mayoritarios. De acuerdo con la bibliografía, el  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno es semiconductor extrínseco tipo "P", cuyo propósito es crear abundancia de huecos; es decir, estar en condiciones de aceptar un electrón libre [14].

Sin embargo, existen otros parámetros de peso en el proceso fotocatalítico como la concentración de oxígeno disuelto, temperatura del agua, componentes presentes en agua, etc. Entonces si el uso de esta tecnología ésta pensado a utilizarse en gran escala. El seguimiento de la reacción por medio del oxígeno disuelto es una alternativa barata y confiable, ya que el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) juega un fundamental durante la reacción fotocatalítica a través del proceso simultáneo de oxidación y reducción [15].

De acuerdo con el proceso de fotocatalisis la presencia de oxígeno tiene tres funciones importantes [16]. El primero ésta asociado con la excitación del semiconductor (e.g.  $\text{N}:\text{TiO}_2$ ) y la consecuente reducción del oxígeno misma que favorece la separación de cargas del par electrón- hueco ( $e^-$ ,  $h^+$ ). En la segunda, el  $\text{O}_2$  acepta los electrones generados en la superficie de  $\text{TiO}_2$  y se reduce a  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radicales  $\text{OH}$  y  $\text{Ti-O}$ . Estas especies activas en la superficie del material promueven la oxidación fotocatalítica del compuesto orgánico. Finalmente, sobre la oxidación, el  $\text{O}_2$  se combina con los radicales orgánicos, los cuales son generados por la reacción del hueco con el reactante para producir oxígeno.

Por lo anterior, en este proyecto de investigación se pretende diseñar nanopartículas de óxido de titanio dopado con diferente porcentaje de nitrógeno (1 y 5 % peso) empleando la ruta de química suave. La finalidad de controlar el tamaño,

la forma y la estructura cristalina de las partículas es para incrementar sus propiedades ópticas y electrónicas, mismas que se confirmaran por medio de la caracterización fisicoquímica. El resultado de la manipulación de las propiedades del N-TiO<sub>2</sub> se verá reflejado en la eficiencia del material en degradar moléculas modelo. Para esta investigación el compuesto a degradar es el Bisfenol A (BPA) en un nivel de parte por millón para garantizar su destrucción total.

El seguimiento de la degradación de Bisfenol A se realizó mediante técnicas instrumentales de análisis, tales como: espectroscopía UV –Vis y cromatografía de líquidos de alta resolución las que darán una certeza de la degradación de Bisfenol A, a la par del seguimiento de la reacción de degradación se realizó y cuantificó la eficiencia cuántica de la reacción de degradación, para esto se midió al radiación a la cual estuvo expuesto el sistema fotocatalítico y la medición de oxígeno disuelto en el reactor fotocatalítico, éste último con la finalidad de evidenciar la importancia del oxígeno disuelto durante el proceso fotocatalítico en la degradación de Bisfenol A.

## 1.2 Hipótesis

“Es posible realizar el seguimiento de la degradación de Bisfenol A utilizando la medición de oxígeno disuelto como una alternativa económica en la aplicación de fotocátalisis heterogénea en luz visible utilizando dióxido de titanio dopado con nitrógeno”.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo General:

Utilizar la medición de oxígeno disuelto como una alternativa para dar seguimiento a la degradación fotocatalítica en luz visible de Bisfenol A, utilizando dióxido de titanio dopado con diferentes porcentajes de nitrógeno (% masa) preparado por la ruta coloidal.

### 1.3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los materiales ( $\text{TiO}_2$ , 1%N- $\text{TiO}_2$  y 5%N- $\text{TiO}_2$ ) con morfología definida mediante el método de química suave (ruta coloidal).
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales preparados ( $\text{TiO}_2$ , 1%N- $\text{TiO}_2$  y 5%N- $\text{TiO}_2$ ) mediante técnicas instrumentales como Difracción de Rayos X (DRX), Espectrofotometría de Rayos X (XPS), Microscopía de Barrido Electrónico (MEB), Fisisorción de Nitrógeno (BET), Reflectancia Difusa (=) y Espectrometría de Fotoluminiscencia (PL).
- Evaluar la actividad fotocatalítica del material sintetizado, mediante la degradación del *Bisfenol A* utilizar medición de Oxígeno Disuelto (OD), Espectroscopia UV-Vis (UV-Vis) y Cromatografía de líquidos de alta resolución acoplado a espectrómetro de masas (HPLC-MS).
- Determinar la eficiencia cuántica en la reacción de fotocatalisis en luz visible, para la degradación del *Bisfenol A* utilizando los materiales  $\text{TiO}_2$ , 1%N- $\text{TiO}_2$  y 5%N- $\text{TiO}_2$ .
- Realizar el estudio cinético de la reacción de degradación de *Bisfenol A* para los materiales  $\text{TiO}_2$ , 1%N- $\text{TiO}_2$  y 5%N- $\text{TiO}_2$  bajo la acción de luz visible.
- Proponer el mecanismo de reacción para la degradación del Bisfenol A utilizando el material con mejor eficiencia cuántica bajo luz visible.

#### 1.4 Metas

- A partir de los resultados de este trabajo se pretende participar en un congreso nacional e internacional relacionado con el tema.
- Publicar los resultados de esta investigación en una revista arbitrada.

## **Capítulo 2**

### **2 Revisión del estado del arte**

## 2.1 La contaminación del agua

Una de las características del desarrollo económico de los países es la generación de residuos; por tanto, el volumen de estas sustancias crece de manera exponencial, con respecto al grado de industrialización. Actualmente **en Estados Unidos, la EPA ha tratado de establecer un programa preventivo para el registro de las nuevas sustancias, con el objetivo de desarrollar los métodos oficiales de detección y estrategias de ensayo de toxicidad para los aproximadamente 87.000 compuestos [17].**

A medida que las sociedades desarrolladas han evolucionado, han tenido que enfrentarse a problemas ambientales, principalmente sobre el uso y la disposición del agua [18] Por lo tanto, en los países desarrollados se han visto obligados a establecer estrategias y soluciones para resolver la contaminación por causa de los altos niveles de metales pesados, el uso intensivo de nutrientes (nitratos y fosfatos) además de contaminantes orgánicos; estos últimos hasta el nivel de ultra-trazas ( $< \text{ng.L}^{-1}$ ). Algunas de las herramientas utilizadas son los tratamientos convencionales de los efluentes industriales y las municipales, la desinfección del agua, además de los desarrollos en ingeniería para el tratamiento del agua.

Actualmente, las tecnologías convencionales de tratamiento de agua residual de uso doméstico o industrial, se ven limitadas en su capacidad para la eliminación de sustancias recalcitrantes, compuestos químicos disruptores endocrinos y el gran número de compuestos químicos que día a día salen al mercado y presentan problemas de carácter ambiental nombrados actualmente como contaminantes emergentes. Lo anterior lleva a plantear el uso de las nuevas tecnologías para la descontaminación del agua residual; en este caso, los procesos de oxidación avanzada (POA); en específico, la fotocatalisis heterogénea. De acuerdo con la revisión de bibliografía es posible que la fotocatalisis heterogénea es, dentro de los procesos de oxidación avanzada, el más prometedor para su aplicación en el nivel industrial, debido a la gran diversidad de aplicación para degradar sustancias

químicas como las mencionadas con anterioridad y su capacidad de llevarlas hasta la mineralización completa; es decir, la destrucción total del contaminante.

Hay que destacar dos aspectos fundamentales para la aplicación de fotocátalisis heterogénea, el primero: se asocia al material semiconductor, su correspondientes propiedades fisicoquímicas (Eg, área superficial, presentar baja fotocorrosión, entre otros); el segundo: depende de las características del efluente que contiene el contaminante, el pH y el oxígeno disuelto, este último tiene un gran impacto debido a que contribuye dentro de las reacción degradación del contaminante, siendo aceptor de electrones por parte del semiconductor y generador de radicales libres que desintegran la molécula orgánica.

Desde que en 1972, publicaron el primer trabajo relacionado con la conversión del agua empleando luz [17]. En las dos últimas décadas se han dado avances significativos en el desarrollo de fotocatalizadores de tipo óxidos metálicos, sulfuros, nitruros, compositos, etc. [20].

Hasta ahora, el  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador más empleado y el más prometedor para la purificación del agua y del aire. Además de otras aplicaciones potenciales, esto es debido a su excelente estabilidad química, fotoquímica y alta fotosensibilidad [6, 10]. Sin embargo, conforme han avanzado las investigaciones en este tema varios investigadores reportan que no puede dejarse de lado al tamaño y forma de las partículas del fotocatalizador ya que estas características tienen gran influencia sobre sus propiedades fotocatalíticas. Por lo tanto actualmente en la literatura se pueden encontrar varios trabajos buscando controlar estos parámetros y correlacionarlos con la eficiencia de los materiales [10]. En principio, se busca disminuir el tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  a escala nanométrica, debido a que tamaños tan pequeños les confiere mejores propiedades que cuando se habla de una escala mayor [8].

Entre los trabajos que hacen mención para la obtención de morfologías definidas en partículas. *Pal y colaboradores* reportan que la síntesis de esferas de  $\text{TiO}_2$  con tamaño nanométrico y una estrecha distribución de tamaño de poro, se obtienen mediante la hidrólisis del gliconato de titanio en acetona mediante la técnica coloidal [22]. Por su parte Sugimoto y colaboradores, han llevado a cabo una serie de estudios utilizando el método sol-gel para la preparación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con diferentes formas y tamaños de partícula, esto debido al manejo de las múltiples variables que rigen esta técnica de síntesis

En otros casos investigadores realizan trabajos exploratorios sobre la síntesis de materiales funcionales. Es decir, que además de tener un control sobre los tamaños y formas de las partículas también puedan mejorar la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. En el caso específico de Zhang, él realizó investigaciones donde puedan desarrollar nuevos sistemas fotocatalíticos donde el  $\text{TiO}_2$  trabaje en conjunto con algún otro óxido que le permita desplazar su energía de banda prohibida hacia la región visible y de esta manera lograr una mayor eficiencia en la fotocatalisis ambiental [8]. En tanto, Zhonghai Zhang y colaboradores han demostrado que el compuesto  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  tiene mayor eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos que el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  por si solos.

Ante tal expectativa, en este trabajo se busca seleccionar un método de química suave (*sol-gel o ruta coloidal*) que permita diseñar un material semiconductor a base de  $\text{TiO}_2$  con tamaño y forma controlada. El cual al ser dopado con Nitrógeno puedan desplazar la banda de energía prohibida hacia la región de luz visible y de esta forma hacerlo eficiente en la degradación compuestos orgánicos.

## 2.2 Contaminantes Emergentes (CE)

### 2.2.1 Naturaleza de los contaminantes emergentes

En la medida en que el conocimiento científico y tecnológico aumentan, crece a la par la generación de una infinidad de compuestos químicos potencialmente tóxicos y de gran impacto en el medio ambiente: los contaminantes emergentes. El desarrollo y generación de nuevos compuestos químicos funcionan en varios ámbitos de generación antropogénica. Debido a que la definición la definición de un “contaminante emergente” puede ser muy amplia, a continuación se presentan aspectos a considerar para catalogar a compuesto químico en esta definición [21, 22]:

- **Características Químicas:** grupo funcional y estructura química.
- **Tipos de uso:** nuevos usos en sector industrial y de consumo.
- **Tipos de efectos:** redescubrimientos de efectos o interacciones totalmente nuevas.
- **Mecanismos de acción, Origen o Fuente:** orígenes desconocidos para compuestos químicos existentes o nuevos tipos de fuentes.
- **Ruta de exposición:** vías de exposición que no se habían considerado.

Hay que mencionar que los aspectos antes mencionados no son aislados y en muchas ocasiones pueden interceptarse. En vista de lo anterior, puede prestarse a confusión establecer o anticipar los riesgos posibles y/o desconocidos. Un ejemplo de ello, son los Compuestos con actividad de Disrupción Endocrina (EDC por sus siglas en inglés), se comparan a veces con cuestiones referentes a los fármacos y productos de uso personal (PPCP por sus siglas en inglés), el primer grupo se define

según el tipo de efecto biológico o el mecanismo de acción, mientras que el segundo se define por la clase y tipo aplicación química; ambos grupos se interceptan debido a que algunos son EDC y viceversa. En algunas publicaciones sobre “contaminantes emergentes” se han enfocado sobre los fármacos y productos de uso personal como contaminantes [21].

En el agua hay presencia de grandes cantidades de sustancias xenobióticas, sin importar la calidad del agua. De acuerdo a su uso o aplicación, la calidad del agua es un concepto que se rige de acuerdo a la normatividad aplicable y solo pone en juego los la naturaleza y concentraciones de dichos compuestos químicos considerados como contaminantes. Un ejemplo de lo anterior, es que en muchas ocasiones el número de contaminantes químicos en niveles traza podría exceder el número de contaminantes químicos que se encuentren sobre el nivel máximo permitido según la normatividad aplicable. Es aquí donde la química analítica surge como respuesta para la detección y cuantificación de compuestos químicos, siendo ahora más bajos los límites de detección que ofrecen diversos métodos de análisis instrumental. Esto nos permite tener otra perspectiva sobre la calidad del agua [23].

Los compuestos contaminantes de origen antropogénico están ampliamente distribuidos en el medio ambiente, a razón de esto han comenzado su aparición en aguas superficiales y subterráneas, debido a [21]:

- **Emisiones industriales.**
- **Disposición inadecuada de residuos sólidos.**
- **Derrames accidentales de sustancias químicas.**
- **Uso de pesticidas en agricultura.**
- **Recarga artificial de agua subterránea.**
- **Disposición en el suelo de lodos provenientes de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR).**
- **Actividades de consumo, ejemplo excreción y disposición natural de compuestos químicos, como los PPCP.**

Todas éstas son reconocidas como fuentes de contaminación, pero en especial las actividades de consumo son de gran importancia al clasificarse en últimas fechas como una importante fuente potencial de contaminación, **dispersa no controlada** [21].

Para darnos una idea de la magnitud de compuestos químicos de origen antropogénico, debemos tener en cuenta que para el año 2004 fueron indexadas en *The American Chemical Society's Chemical Abstracts Service* en su registro CAS cerca de 23 millones de **sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, de estas solo 7 millones** están disponibles comercialmente y, hay que remarcar que tan solo un **cuarto de millón de sustancias químicas esta inventariada o es regulada por algunos países** [25].

Parece que el número de compuestos químicos orgánicos es demasiado grande, pero este se ve reducido al compararse con los “compuestos químicos orgánicos potenciales”, por estos últimos se entiende aquellos que podrían ser sintetizados y los que existen pero no han sido identificados; para dar un ejemplo de lo anterior, podemos considerar el cálculo propuesto por Bohacek en 1996, donde se manifiesta que podrían ser sintetizados 1060 estructuras distintas, utilizando 30 átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno y/o azufre, dejando fuera del cálculo a los halógenos y el fósforo [22].

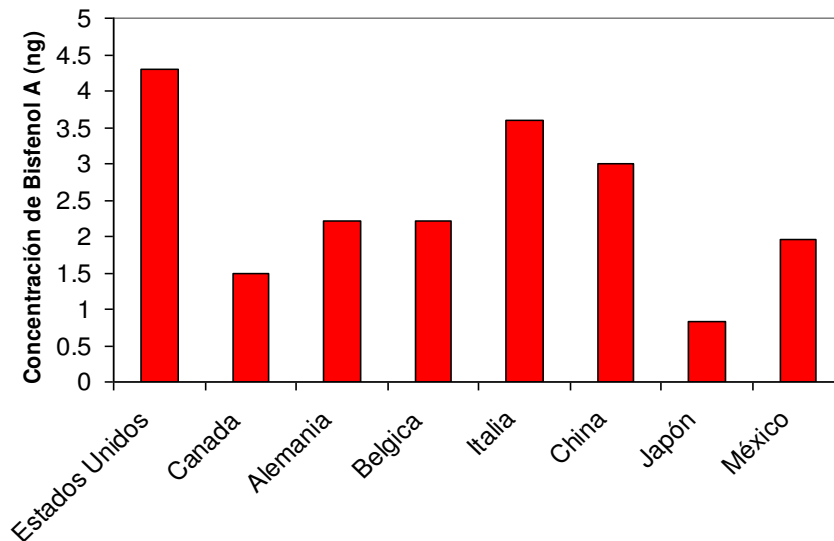
## 2.2.2 Exposición a Contaminantes Emergentes (CE)

Los “contaminantes emergentes” corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia. Ejemplos de los compuestos que han emergido recientemente como particularmente relevantes, son los surfactantes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, aditivos de las gasolinas, retardantes de fuego, antisépticos, aditivos industriales, esteroides y hormonas y subproductos de la desinfección del agua. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente. Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos, no están disponibles. Así que es difícil predecir qué efectos de salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos [23].

Entre los contaminantes emergentes se encuentran algunos que pueden presentar alteraciones endocrinas, entre los que se incluyen pesticidas, productos químicos industriales, productos farmacéuticos y fitoquímicos. Estos productos químicos se distribuyen extensamente en el ambiente, y pueden presentar efectos miméticos o antagónicos en las funciones biológicas de las hormonas naturales. Los insecticidas clorados, tales como kepona; p'-p'-DDT; dieldrin y metoxicloro, y los compuestos usados en los plásticos y la industria de los detergentes, tales como alquilfenoles y

bisfenol A, tienen actividad estrogénica. El p'-p'-DDE, un metabolito del p'-p'-DDT, el agente antihongos vinclozolin, y los insecticidas clornitrofen, fenitroton y el fention, tiene actividad anti-andrógena. Algunos hidroxibifenilos policlorados (hidroxi-PCBs), tales como 4,4'-dihidroxi-3,3', 5,5'-tetraclorobifenil, se reportan con actividad hormonal anti-tiroidea, además de actividad estrogénica. Las interacciones de compuestos estrogénicos y anti-androgénicos, con la respectiva hormona receptora, han servido para explicar la mayoría de las acciones de disrupción endocrina. Además, estos productos químicos pueden alterar el desarrollo reproductivo en mamíferos [26].

Debido a que actualmente existe la preocupación de estudios epidemiológicos en países desarrollados sobre la creciente presencia de disruptores endocrinos en el ambiente, los cuales pueden tener una función en la incidencia de enfermedades metabólicas en seres humanos y animales. De los compuestos disruptores endocrinos (EDC) ampliamente extendidos, en este trabajo se estudiará la eliminación fotocatalítica del Bisfenol A ya que esta molécula ha demostrado producir resistencia a la insulina y alterar la función de las células beta-pancreáticas en modelos animales [27, 28]. La unión de disruptores endocrinos a receptores celulares y otros blancos se puede traducir en imitación o bloqueo de las respuestas hormonales naturales. Muchos de ellos actúan como estrógenos en tejidos sensibles a la insulina y en células beta generando un estado metabólico parecido al embarazo, caracterizado por resistencia a la insulina y a la hiperinsulinemia. En estudios de animales de laboratorio se ha podido demostrar que los disruptores endocrinos alteran el metabolismo y la homeostasis de glucosa, así como la función pancreática endocrina [29]. Es decir, la exposición a disruptores endocrinos presenta un serio factor de riesgo en la etiología de diabetes *mellitus* tipo 2 y otras enfermedades relacionadas con la resistencia a la insulina. En la figura 1 se muestra una gráfica de monitoreo de Bisfenol A en orina en una población de niños (6-11 años) de varios países entre ellos México; donde se destaca la presencia de Bisfenol A y la cual atribuye a una exposición por vía oral [30].



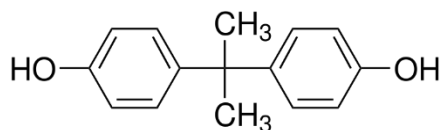
**Figura 1.** Monitoreo de Bisfenol A en orina de población entre 6 a 10 años [1].

Antes de continuar con el desarrollo del proyecto, es importante mencionar la relevancia del sistema endocrino en nuestro organismo. **El sistema endocrino, regula todos los procesos en el ser humano desde la concepción hasta la edad adulta y la vejez e incluye el desarrollo del cerebro y del sistema nervioso, el crecimiento y la función del sistema reproductivo, así como también el metabolismo y los niveles de azúcar en sangre. Entre los constituyentes principales del sistema endocrino se encuentran los ovarios, los testículos, la glándula pituitaria, la glándula tiroides y la glándula adrenal.** De ahí la importancia de estudiar este fenómeno que es poco conocido, con la finalidad de darle una atención integral desde las diferentes áreas del conocimiento sobre la base del método científico.

### 2.2.3 Propiedades Fisicoquímicas del Bisfenol A

Bisfenol-A (BPA) [4,4-dihidroxi-2,2-difenilpropano] con peso molecular de 228.29g/mol, CAS 80-05-7 (**Figura 2**) es un producto químico industrial sintetizado

por condensación de dos grupos fenol y una molécula de acetona. El Bisfenol A (BPA) fue sintetizado por primera vez en 1891, sus propiedades estrogénicas han sido hipótesis desde la década de 1930 [31].



**Figura 2.** Estructura Química del Bisfenol A.

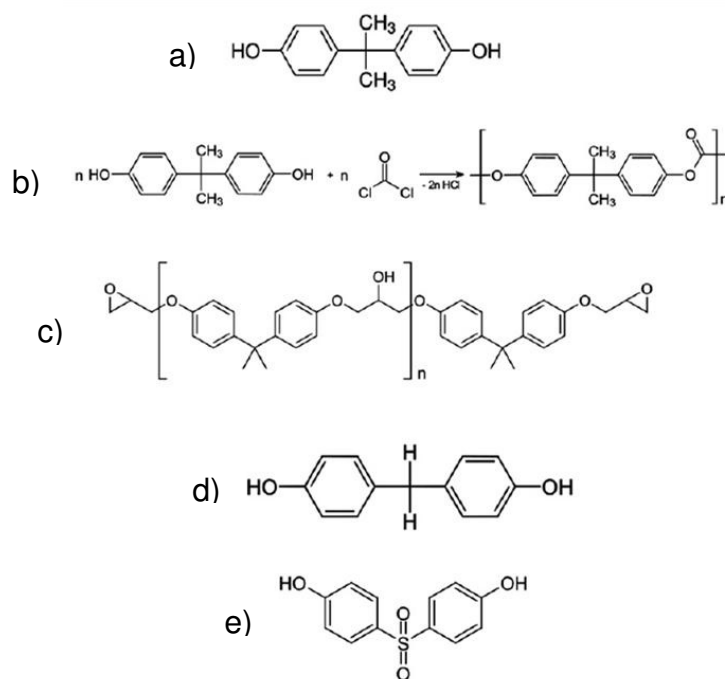
Las estimaciones actuales indican que más de 4000 millones de kg de BPA se producen anualmente, y de los cuales aproximadamente 100 toneladas se vierten directamente al medio ambiente cada año [32, 33, 34]. El BPA se utiliza en la fabricación de plásticos y resinas epoxi que son omnipresente en nuestro entorno y en nuestra vida cotidiana [35].

El BPA es un disruptor endocrino conocido, fue AP Dianin quien lo sintetizó por primera vez en 1891 y, fue ampliamente investigado en la década de 30's del siglo pasado durante la búsqueda de estrógenos sintéticos [2]. Aunque se confirmó la actividad estrogénica de BPA, se realizaron pruebas de comparación contra otro compuesto sintético, el Dietilestilbestrol estructuralmente relacionados (DES), indicó que DES era un estrógeno mucho más potente de BPA en un ensayo de estrogénicidad clásica de cornificación vaginal [3]. Por consiguiente, el uso de BPA como un estrógeno sintético fue abandonado a favor de la DES, que se administra a mujeres embarazadas desde finales del 1940 y hasta 1971 para evitar múltiples problemas relacionados con el embarazo, incluyendo abortos espontáneos y nacimientos prematuros [4].

Aunque los usos en tratamientos médicos con BPA fueron abandonados, la industria de polímeros rápidamente lo absorbió y desde 1940, esta sustancia se utiliza predominantemente como:

- 1) Un monómero (véase Figura 3 a)) en la fabricación de polímeros tales como policarbonato, PC (véase Figura 3 b)), Resinas epoxi (véase Figura 3 c)), polisulfona, o poliacrilato,
- 2) como un antioxidante e inhibidor de la final de la polimerización en los plásticos de cloruro de polivinilo (PVC) y,
- 3) como precursor para la síntesis del retardador de llama tetrabromobisfenol-A [34].

Desafortunadamente 3% del policarbonato producido así como el 10% de las resinas epóxicas se aprovechan en materiales destinados a entrar en contacto directo con los seres humanos [37]. Los policarbonatos se utilizan como envolturas de productos alimenticios por ejemplo, botellas de plástico reutilizables, biberones, platos, copas, vasos, vajilla microondas, recipientes de almacenamiento, etc. [33], mientras que el resinas epoxicas, polisulfona, y poliacrilatos se utilizan como recubrimientos de materiales de construcción, CD-ROM, dispositivos médicos, materiales dentales, principalmente [38].



**Figura 3.** a) Estructura química de Bisfenol-A; b) Síntesis de policarbonato de a partir de Bisfenol-A; C) Estructura química de una resina epoxi; d) Estructura química de Bisfenol-F y e) Estructura química de Bisfenol-S.

Además del BPA, muchos compuestos derivados del Bisfenol A se pueden obtener por condensación de una cetona o un aldehído con fenoles, ya sean con variación en el derivado de carbonilo o en los sustituyentes en el anillo aromático. Aunque un gran número de compuestos se puede conseguir por esta vía, muchos son demasiado caros para una aplicación industrial. Las toxicidades de la mayoría de estos compuestos no son conocidas, especialmente cuando se sintetiza en laboratorios de investigación. Por ejemplo, una investigación sistemática en SciFinder permite encontrar 28746 compuestos de insertar la subunidad OH-Ar-CH<sub>2</sub>-Ar-OH. Entre ellos, (sólo) 1010 están disponibles comercialmente. A partir de estos bisfenoles, bisfenol-F (BPF) (bis (4-hidroxifenil) metano) (véase Figura 3 d)) se utiliza cada vez más, debido a su menor viscosidad y mejor resistencia contra disolventes que la resina epoxi BPA. El bisfenol-S (BPS) (4,4-dihidroxi-fenilsulfona) (véase Figura 3 e)) también puede ser usado como un monómero en la industria del plástico [38].

#### 2.2.4 Toxicidad del Bisfenol A

Desde que el BPA mostró propiedades estrogénicas ha sido objeto de un gran número de estudios [39], en los que se describe como un compuesto químico disruptor endocrino (EDC). En particular, es capaz de unirse y activar el receptor de estrógeno humano, las propiedades estrogénicas de BPA ya se mostraron en 1938 por Dodds y Lawson [31], pero con una capacidad de 1000-5000 veces menos que la endógena 17- $\beta$ -oestradiol [40], mientras el BPA se clasificó como una sustancia tóxica reproductiva de categoría 3, como una alarmante sustancia para la fertilidad humana [41].

La Autoridad Europea para la Seguridad de los Alimentos (European Food Safety Authority - **EFSA**) publicó en 2006, una primera evaluación de riesgos sobre el BPA, basado en una ingesta diaria tolerable (IDT) de 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de peso corporal /día, y llegó a la conclusión de que la exposición humana a través de los alimentos es menor que el IDT, incluso para los bebés y niños pequeños [42]. A la luz de los nuevos datos publicados, la EFSA concluyó en 2008 y 2010 que no había necesidad de disminuir el IDT (EFSA, 2008, 2010). Sin embargo, hasta ahora, sólo la exposición a BPA a través de los alimentos ha sido documentado. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, el BPA se pueden encontrar en un gran número de aplicaciones no alimentarias, que hace necesario una mirada nueva a las vías de exposición BPA posando salud riesgos [42].

Varios organismos científicos incluidos los expertos de la Agencia Francesa para la Alimentación, Medio Ambiente y Prevención de Riesgos Laborales (ANSES), presentan sus diferencias con el uso de TDI para las evaluaciones de riesgo en EDC [43, 44]. Su opinión se basa en los efectos de los EDC observado a dosis bajas, así como sobre los efectos que ocurren desde rangos de exposición muy específicos de la exposición, en particular desde la gestación temprana en el útero [45]. Actualmente estos grupos de investigación continúan documentando evidencias sobre los efectos nocivos del BPA.

En este punto es importante mencionar que existe controversia sobre la toxicidad del BPA y los protocolos para su evaluación como Disruptor Endocrino, se han revisado una vez más, de acuerdo con un informe de la ANSES [43], con un enfoque especial en los efectos de BPA en dosis bajas.

En México, a la fecha NO existen indicadores oficiales sobre los efectos nocivos de esta problemática debido al desconocimiento ya que son contadas las publicaciones referentes a este tema [46]. Sin embargo, ante la nueva cultura de prevención que se está implementando en México, no podemos estar al margen de esta situación sobre todo porque somos un país de manufactura y de consumo de varios de los productos señalados como EDC (Bisfenol A, etc.). Por lo tanto, es urgente incentivar la investigación para entender la complejidad del problema y poder lograr una solución integral que conduzca a la eliminación o reducción significativa de estas sustancias, ya que se ha demostrado que concentraciones en partes por trillón afectan al sistema endocrino.

### 2.2.5 Legislación sobre Bisfenol A

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, solamente los países desarrollados han dado el primer paso para regular los niveles permisibles de los contaminantes emergentes presentes en agua y en específico el Bisfenol A. Como se viene repitiendo en el documento, se sabe estas sustancias tienen un alto grado de peligrosidad a la escala de partes por trillón, de ahí que el riesgo de entrar en contacto con las sustancias químicas en pequeñas dosis al estar en contacto con materiales plásticos y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos [47].

En la primera lista de sustancias seleccionadas se incluyó en la decisión 2455/2001/CE, donde se presentan 33 sustancias prioritarias. Esta lista de sustancias es examinada cada cuatro años, y las revisiones tienen en cuenta toda la información procedente de los estados miembros, así como otros organismos; De acuerdo con *Barnes* [47] los límites de migración se mencionan en la legislación europea para todas las sustancias permitidas en materiales plásticos. Para el BPA, se especifica el Límite de Migración (SML, por sus siglas en inglés) y se fija a 0.6 mg/kg de alimentos desde 2004 y no ha sido cambiado, a excepción de los biberones, para lo cual BPA está prohibido en la UE desde 2011 [48].

Para el control de la migración de estas sustancias químicas a partir del material a la comida, es necesario distinguir entre los materiales y objetos que ya están en contacto con los alimentos y aquellos que aún no lo son. Para ambos grupos, se dan directrices en el Reglamento (UE) N° 10/2011 [48].

En resumen, para los materiales en contacto con alimentos, se mide la migración en los alimentos. El contacto entre el material y la comida tiene que ser terminado antes de la fecha de caducidad. El producto alimenticio tiene que estar preparado de acuerdo con las instrucciones de cocción en el envase. Se retiran las partes de los alimentos no destinados al consumo humano y se desecha, y la comida restante

se homogeneiza y analizadas para la presencia del compuesto de interés, para comprobar la cumplimiento del SML.

Para los materiales en contacto con alimentos, una serie de se utilizan medios de ensayo, simulando la transferencia de sustancias del material de envasado para alimentos. Estos medios de comunicación deben representar las principales propiedades físico-químicas de los alimentos. Al utilizar estos simuladores, el tiempo estandarizado y la temperatura del ensayo deben, como medida de lo posible, reflejar el potencial de migración de la sustancia diaria en el alimento [49].

### 2.3 Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, estos procesos involucran la generación y uso de especies transitorias altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ). Este radical puede ser generado por métodos fotoquímicos o por otras formas de energía (incluida la luz solar), el interés por la generación de este radical es por su alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

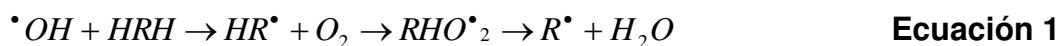
En la tabla 1 se mencionan los PAO más comunes sin embargo cada uno de ellos tiene diferentes inconvenientes como la incorporación de sustancias químicas al agua, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser un método eficiente para tratar contaminantes orgánicos difíciles de degradar, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos. Una característica común de estos Procesos de Oxidación Avanzada (AOP en inglés), es que se basan en la producción de radicales ( $\cdot\text{OH}$ ) [50, 51]. Este radical es el principal responsable de la oxidación de la materia orgánica presente en disolución, puede participar en ésta por medio de 5 mecanismos diferentes [52].

**Tabla 1.** Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).

<b>Procesos fotoquímicos</b>	<b>Procesos no fotoquímicos</b>
<b>Oxidación de agua subcrítica y supercrítica</b>	Ozonización en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )
<b>Procesos fotoquímicos</b>	Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )
<b>Fotólisis del agua en ultravioleta a vacío</b>	Procesos Fenton y sus variantes ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )
<b>Ultravioleta/peróxido de hidrógeno</b>	Oxidación anódica

<b>Ultravioleta/O<sub>3</sub></b>	Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de e <sup>-</sup>
<b>Foto-Fenton y sus variantes</b>	Plasma no térmico
<b>Fotocatálisis heterogénea</b>	Descarga electrohidráulica- Ultrasonido

La abstracción del hidrógeno que se refiere a la interacción de los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) con los compuestos orgánicos (HRH), produciendo el radical (RH $\cdot$ ) al eliminar el hidrógeno. Este último radical reacciona rápidamente con el oxígeno disuelto para formar un peroxoradical orgánico (RHO $_2\cdot$ ), el cual es altamente inestable (ecuación 1). Con esto se da paso a las reacciones de oxidación térmica que liberan al radical R $\cdot$ , éste reacciona con el oxígeno y radicales  $\cdot\text{OH}$  libre en solución, oxidándose así el radical orgánico:

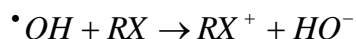


La reacción radical-radical, se produce por la alta concentración de radicales hidroxilo en solución, y se dimerizan en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Ec. 4). Si se utiliza un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los radicales OH producirán un radical HO $_2\cdot$ , que es mucho menos reactivo y no contribuye a la oxidación de la materia orgánica en disolución.



La adición electrofílica consiste en la adición de los radicales  $\cdot\text{OH}$  a las moléculas orgánicas con enlaces  $\pi$ , liberando el radical orgánico.

La reacción de transferencia de electrones, consiste en la reducción del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) al anión hidróxido por acción del sustrato orgánico:



**Ecuación 5**

Entre los Procesos de Oxidación Avanzada se encuentran la fotocátalisis heterogénea, y es una técnica que puede tratar tanto disoluciones de baja concentración de compuestos puros como suspensiones de formulaciones comerciales multicomponentes.

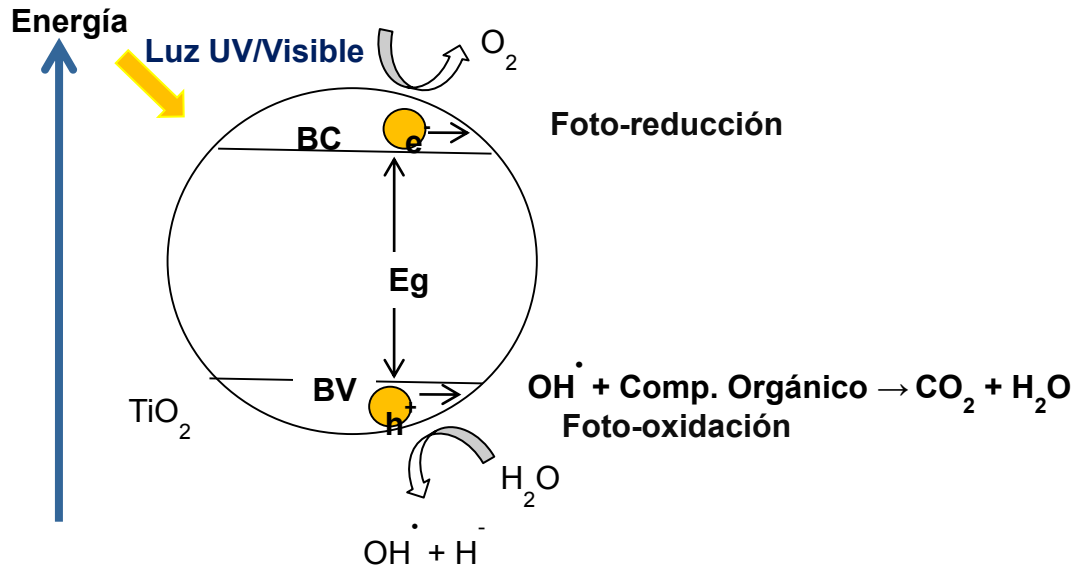
#### 2.4 Fotocatálisis heterogénea

Se entiende como fotocátalisis heterogénea al proceso que implica la utilización conjunta de la luz ultravioleta y un material sólido orgánico semiconductor para promover una transformación química. La radiación incidente que inicia esta secuencia de transformaciones pertenece a una región de longitudes de onda (luz visible o luz ultravioleta) que será absorbida preferentemente por un semiconductor (o fotocatalizador). Contrariamente a lo que podría deducirse, la luz no actúa como catalizador, si no como activador o inductor de la catálisis, y no se consume en el proceso [53].

Para comprender un poco más el mecanismo de la fotocátalisis heterogénea, es necesario tener en cuenta la estructura energética de los semiconductores. Los sólidos cristalinos, desde el punto de vista cuántico, poseen diferentes niveles energéticos (orbitales) en los cuales se encuentran alojados los electrones que los componen. Al combinarse los orbitales atómicos discretos de energía similar de los diferentes átomos del cristal, se obtienen orbitales deslocalizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas bandas [50, 52].

Los niveles energéticos resultantes de la combinación de orbitales atómicos se agrupan en dos bandas diferentes, las cuales están separadas por un espacio que define los diferentes tipos de materiales (conductores, semiconductores y aislantes), esto es, la banda de conducción (BC), formada por los orbitales ocupados por los electrones de valencia y la banda de valencia (BV), formada por los orbitales asociados al primer estado excitado vacíos de electrones. En los materiales conductores, las BC y BV se solapan. En los materiales semiconductores y aislantes se extiende a una zona de alta energía en la que no existen orbitales y es inaccesible para los electrones, esta zona recibe el nombre de banda prohibida (BP) o Gap y su amplitud oscila entre 1 y 4 eV para el primer tipo de materiales.

En la figura 4 se muestra el esquema del fenómeno de la fotocatalisis. Donde el semiconductor puede conducir electricidad, debido al aumento de la energía térmica por la incidencia de un fotón de luz de energía igual o superior a la BP, provocando la promoción de un electrón ( $e^-$ ) de la BV a la BC, dejando una vacancia en la primera, con una carga formal positiva que recibe el nombre de hueco ( $h^+$ ). Ambos portadores de carga, electrón y hueco, pueden moverse libremente en sus respectivas bandas. Aunque si existe un campo eléctrico se desplazarán en sentidos opuestos como consecuencia del diferentes signos de su carga [50, 52]. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del semiconductor donde son atrapadas y facilitan una reacción de óxido-reducción en presencia de oxígeno [54].



**Figura 4.** Proceso fotocatalítico en un semiconductor.

Respecto a la fuente de luz necesaria para los procesos de fotocatalisis, la luz ultravioleta (UV), puede aprovecharse del sol, como fuente natural y de fuentes artificiales con el uso de lámparas comerciales de xenón, mercurio, etc. Siendo más concretos se sabe que el sol irradia una potencia de  $3.80\text{E}23 \text{ Kw.}$ , de los cuales la tierra intercepta  $1.7\text{E}14\text{Kw}$ ; la mayor parte de esta potencia llega a la tierra por radiación y el 99% de la misma está comprendida entre las longitudes de onda de 276 y 4960 nm. Del total de la energía asociada a la radiación solar, tomando el espectro considerado como patrón por la ASTM (American Society for Testing Materials) normalizado a  $100\text{W.m}^{-2}$ , el 7.82% de dicha radiación es debida a la radiación ultravioleta ( $\lambda < 400\text{nm}$ ), el 47.33% corresponde a la luz visible y el 44.85% restante es debido a la radiación infrarroja ( $\lambda > 700\text{nm}$ ) [54, 55, 56, 57].

## 2.5 Materiales semiconductores

La interface del sólido excitado y el medio líquido es donde se presentan las reacciones de desintegración del contaminante, cumpliendo el material solido con la condición de mantenerse sin cambios químicos y, con ello considerarlo como un

material fotocatalizador. La excitación del material semiconductor puede darse de dos formas:

- Mediante la excitación directa del semiconductor, esto debido a que el fotocatalizador absorbe los fotones aplicados en el proceso.
- La otra forma, es por excitación inicial de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar carga (electrones) al material semiconductor.

Como se mostró en la figura 4 el proceso que da lugar a la formación de las especies que intervienen en las reacciones superficiales de desintegración o eliminación de contaminantes mediante fotocátalisis heterogénea:

Los semiconductores de interés en fotocátalisis heterogénea, son generalmente óxidos o calcogenuros donde, los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos extendiéndose por toda la red, resulta así una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales hay estados “electrónicos” permitidos cada uno de estos intervalos es una “banda de energía permitida” o *gap*. Para los fines de la fotocátalisis las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia de menor energía y la banda de conducción de mayor energía, estas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia.

### 2.5.1 Óxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un mineral de origen natural, este mineral se presenta en distintos arreglos cristalinos: anatasa, rutilo y brookita, el TiO<sub>2</sub> puede obtenerse a partir de los minerales ilmenita y el rutilo. Sus aplicaciones son muy variadas, como por ejemplo en plásticos, pinturas, tintas de impresión, fibras sintéticas, cosméticos, pasta dental y componentes electrónicos. En las últimas dos décadas la obtención de TiO<sub>2</sub> en síntesis de laboratorio ha ido en auge, siendo la principal aplicación del material en la fotocátalisis heterogénea debido a sus propiedades

ópticas, y esto es que refleja un gran parte de la radiación visible a la cual se expone debido a su energía de banda prohibida ( $E_g$ ), los reportes indican que el rutilo es el que presenta un  $E_g$  menor, siendo de 3.0 eV mientras que el de la anatasa es de 3.2 eV.

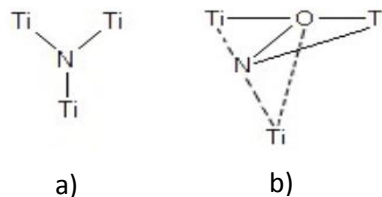
Por lo anterior, es de gran interés la aplicación del  $TiO_2$  en procesos de oxidación avanzada debido a su actividad fotocatalítica. La actividad fotocatalítica (PCA, por sus siglas en inglés) es la capacidad de un material para crear un par electron-hueco como resultado de la exposición a la radiación ultravioleta visible. El estudio de la PCA del  $TiO_2$  es debido a su aplicación en la esterilización, saneamiento y recuperación de componentes en la exposición a la radiación ultravioleta (UV) [64], material inteligente antimanchas, antibacterial, antiviral, purificación y tratamiento del agua.

### 2.5.2 Óxido de Titanio dopado con Nitrógeno (N- $TiO_2$ )

Hacia finales de la década de los 80's del siglo pasado, comenzaron a desarrollarse investigaciones sobre la sensibilización del  $TiO_2$  en luz visible, la primicia fue desarrollar fotocatalizadores activos bajo la luz visible y ultravioleta a manera que la luz solar pudiera usarse de manera eficiente en fotocatálisis heterogénea [64]. Diversos estudios sobre la preparación y caracterización de materiales de dióxido de titanio dopado con impurezas no metálicas. Uno de los sistemas más prometedores y ampliamente investigados es el dióxido de titanio dopado con nitrógeno (N- $TiO_2$ , oxinitruro), que muestra una actividad catalítica significativa en varias reacciones bajo radiación de luz visible [65]. Comenzaron las publicaciones a finales de los 80's principios de los 90's sobre el material N- $TiO_2$ , aunque Sato en 1986 ya había evaluado el dopaje con nitrógeno [66]. Trabajos publicados posteriormente se realizaron más estudios con nitrógeno, carbono y azufre. Es hasta el año 2001 que Asahi y colaboradores reportan el dopaje con aniones, concluyendo que el N- $TiO_2$  era el catalizador más prometedor para producir

materiales de  $\text{TiO}_2$  de llamada segunda generación fotoactivos en espectros mayores al ultravioleta [65, 66]. Los resultados de Ashi y colaboradores han conducido a un debate sobre las causas que generan la actividad bajo el espectro visible y proponen que el dopaje con nitrógeno incrementa la fotoactividad reduciendo el ancho de banda prohibida [64].

Existen diferentes estrategias para incorporar el nitrógeno al dióxido de titanio que generan materiales con propiedades diferentes. Algunos sufren inestabilidad térmica y centros de recombinación; sin embargo, independientemente al método de preparación, aún el punto clave del debate concierne en la naturaleza y la localización en el sólido de las especies responsables de la fotoactividad bajo luz visible. Muchas especies que contienen nitrógeno se producen durante los tratamientos químicos conduciendo el material final de  $\text{N-TiO}_2$  (ver figura 5), siendo el principal problema caracterizar las especies presentes en el sistema y establecer su función dentro de la matriz del material [65].



**Figura 5.** Estructuras del a) nitrógeno sustitucional y del b) intersticial según [65]

Una consideración importante para el diseño de un fotocatalizador que pueda trabajar bajo la acción de luz visible, es la estructura electrónica del material dopado y su modificación por radiación. Por un lado, algunos autores argumentan que la brecha entre las bandas es reducida por el desplazamiento de la banda de valencia; esto es el ancho de brecha del  $\text{TiO}_2$  disminuye en la presencia del dopante. El término estrechamiento de banda utilizado por Asahi y colaboradores se refiere a un desplazamiento de la banda de valencia hacia la banda de conducción [69]. Algunos autores marcan que el nitrógeno incorporado en sitios sustitucionales del

TiO<sub>2</sub> disminuye el ancho de banda prohibida y aumenta la actividad fotocatalítica del material [68].

Debido a lo anterior, hay que destacar que el dopaje del dióxido de titanio modifica la energía de banda prohibida y afecta proceso de recombinación hueco/electrón, provocando con esta modificación la obtención de un fotocatalizador activo bajo la acción de luz visible [70].

## **Capítulo 3**

### **3 Parte Experimental**

### 3.1 Introducción a los Métodos de Química Suave

El desarrollo de técnicas analíticas de punta en la segunda mitad del siglo pasado nos ha dado la oportunidad a los químicos de entender la verdadera naturaleza de los diversos materiales a escala atómica o molecular. A partir de los años 70's, se introdujo el concepto de *chimie douce* o química suave por el francés Jacques Livage. A partir de este momento, el concepto representó la nueva escuela que da lugar al diseño o preparación racional de nuevos materiales avanzados, suplantando el método tradicional de ensayo- error, y que fuera la base empírica de la elaboración de materiales [58].

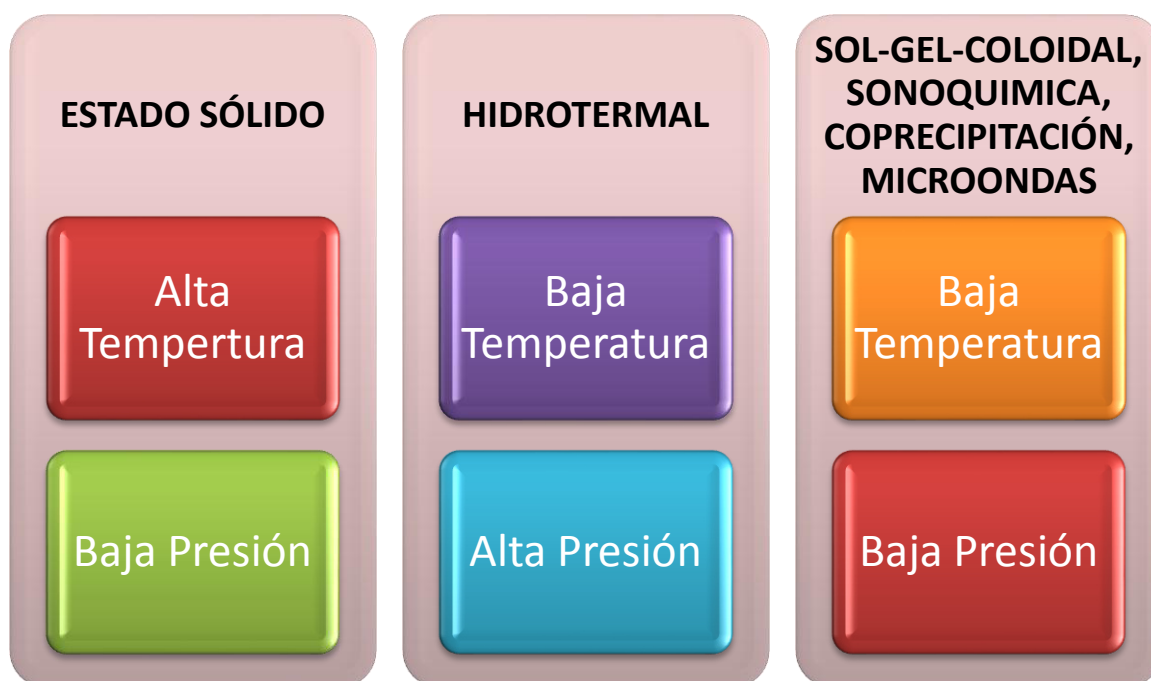
Los procesos de química suave (una química en solución a baja temperatura y presión) están bien adaptados para la elaboración de sólidos con estructuras, morfología y formas originales por dos razones; i) existe una gran variedad de precursores solventes y condiciones de síntesis en las cuales las entidades orgánicas o inorgánicas son compatibles. ii) Las ligeras modificaciones en los parámetros de síntesis como pH, concentración, temperatura, atmósfera de la reacción, fuerza iónica, etc. pueden provocar cambios importantes a nivel molecular en el seno de la reacción dando como resultado la formación de sólidos con estructuras, morfologías y en consecuencia propiedades muy diferentes [58]. Así que, las estrategias fundadas sobre la química suave, asociadas con un buen conocimiento de la química y del procedimiento sólido dando origen de una ingeniería molecular de los nanomateriales.

Así mismo, esta área de conocimiento está dedicada al estudio de las propiedades de los materiales a la escala molecular, nanométrica e incluso a nivel de micrones, generando conceptos innovadores donde se busca imitar los fenómenos de la naturaleza, la elaboración de materiales inorgánicos e híbridos con arquitecturas ordenadas a larga distancia [59]. Estas nuevas estrategias sobrepasan desafíos científicos y tecnológicos importantes, permitiendo al mismo tiempo el diseño controlado de nuevos materiales para aplicaciones en áreas relacionadas con el

desarrollo sostenible, la energía, la salud, el micro-óptica y la microelectrónica, etc.

Dado el número creciente de trabajos dedicados a la síntesis de nanomateriales por química suave es muy evidente que esta área represente un campo amplio de posibilidades para la síntesis de materiales funcionales inorgánicos e híbridos sin olvidar que es un punto en común de la química, la física y la biología.

En la figura 6 se presentan un diagrama termodinámico de las diferentes rutas de síntesis de materiales. Ahí podemos observar las ventajas ecológicas que representan el trabajar con los métodos de química suave ya que requieren bajas temperaturas comparadas con el método convencional de química suave [60].



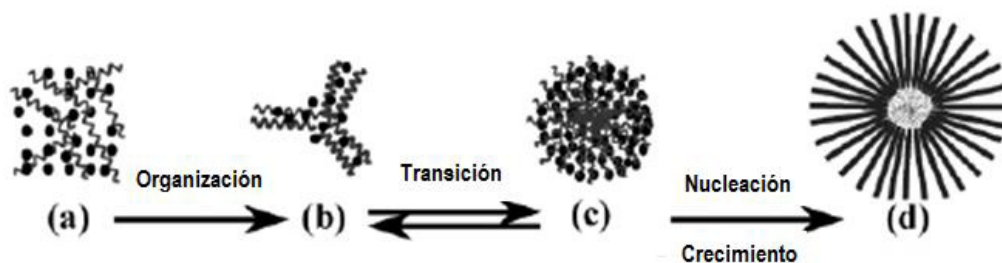
**Figura 6.** Esquema de las diferentes rutas de síntesis de materiales.

### 3.1.1 Fundamento del Método de Síntesis Coloidal

En los últimos años el diseño de las nanopartículas con morfologías bien definidas ha tomado gran interés ya que ciertas aplicaciones de optoelectrónicas son más funcionales cuando el material es nanoestructurado. En particular, el método

coloidal permite el diseño de nanopartículas esféricas de óxidos binarios o ternarios en el rango de 700 a 200 nanómetros con variaciones menores al 5%. [61, 62].

La denominación de ruta coloidal se le atribuye por la formación de partículas nanométricas en formas de coloides suspendidas en el solvente. Por ejemplo en la formación de esferas de  $\text{TiO}_2$  por esta ruta se inicia con la dispersión de un precursor metálico en algún surfactante como puede ser el (etilenglicol, hidroxipropil celulosa), cuando se usa etilenglicol el precursor metálico se dispersara en todo el solvente para formar un precursor glicolato que al entrar en contacto con la solución agua/acetona, se iniciara una reacción de hidrólisis controlada que permitirá la organización electrostática de los átomos favoreciendo la formación de las esferas (véase figura 6).



**Figura 6.** Representación hipotética de las diferentes etapas presentes que favorecen la formación de esferas [61].

Por otro lado se puede usar las rutas coloidales con el propósito de manipular la morfología de las partículas metálicas, obtener esferas huecas, formar heterouniones (núcleo-coraza) u obtener materiales mejor ordenados en las diferentes capas [63].

### 3.1.2 Síntesis de TiO<sub>2</sub>

Para la síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método coloidal a temperatura ambiente utilizó como reactivos butóxido de titanio (IV) 97% Sigma Aldrich grado reactivo, etilenglicol Fermont grado reactivo y Acetona Fermont. En la primera, etapa se colocó un matraz de tres bocas sobre una parrilla de calentamiento y se aseguró la existencia de una atmosfera inerte de nitrógeno. Enseguida, se vertió etilenglicol en el matraz y se colocó en agitación mecánica vigorosa. A partir de ese momento, se agregó el volumen de butóxido de titanio correspondiente a la relación volumen-volumen 0.01. Una vez finalizada la adición del alcóxido, se dejó reaccionar a la mezcla por 12 horas de acuerdo con el procedimiento descrito. Los sólidos obtenidos fueron secados en la estufa a 100°C por 24 h y posteriormente tratados térmicamente a 400°C por 4 horas, empleando una rampa de calentamiento de 1°C/min. Finalmente se obtuvieron materiales de color blanco.

### 3.1.3 Síntesis de N-TiO<sub>2</sub>

Para cada una de las rutas de síntesis mencionadas arriba se prepararon óxidos de titanio dopado con 1 y 5% peso de nitrógeno. Se utilizaron melanina marca Sigma-Aldrich con una pureza de 99% como precursor de nitrógeno. Para cada caso, la melamina se dispersó en etilenglicol dentro del matraz bajo agitación vigorosa y posteriormente se adicionó gota a gota el butóxido de titanio en el solvente. Una vez que se terminaron de agregar los reactivos, la mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 horas [11,12] y posteriormente se realizaron los tratamientos térmicos descritos anteriormente.

## 3.2 Caracterización de Materiales

En la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados en este trabajo de investigación se determinó: cristalinidad de los materiales semiconductores,

morfología de las partículas sintetizadas, análisis textural para conocer su área superficial y análisis superficial para determinar la presencia del agente de dopaje.

### 3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La determinación de la estructura cristalina que presenta un material se determina mediante Difracción de Rayos X (DRX). Esta técnica consiste en la dispersión de rayos X por las unidades de un sólido cristalino, al realizar la irradiación de la muestra bajo este método los electrones de los átomos ordenados en cristales difractan o no los rayos X que inciden sobre la muestra a diferentes ángulos durante el tiempo de análisis, a la par de observar o no señal de difracción a diferentes ángulos se puede asociar ese patrón a una estructura cristalina de la fase o fases presentes en el material analizado. Para la determinación del sistema cristalino en el cual se obtuvieron los materiales sintetizados, se utilizó un equipo modelo MINIFLEX de la marca RIGAKU con una fuente de rayos X de Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5418$ ), siendo las condiciones del análisis de 10 a 70° en  $2\theta$  con un tamaño de paso de 0.05° [71].

### 3.3.1 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy), también conocida por ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), es una de las principales técnicas de análisis superficial de materiales ya que permite obtener información sobre la composición elemental en la superficie de la muestra y además, sobre el estado químico de dichos elementos [71].

Su principio físico es muy similar al efecto fotoeléctrico y de fotoemisión. Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir:

- a) Que pueda atravesarlo sin interacción alguna,

- b) Que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía y,
- c) Que el fotón interactúe con el electrón de un orbital atómico, con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. El tercer proceso resulta ser básico para la técnica XPS.

El análisis de la superficie de un sólido se hace mediante la irradiación de la muestra con rayos X suaves monoenergéticos de energía  $h\nu$ . Estos fotones penetran del orden de 1-10 nm en el sólido, interactúan con los átomos de la región superficial generando electrones que son emitidos por el efecto fotoeléctrico y que tienen una energía cinética según la ecuación:  $E = h\nu - E_B - \Phi_s$

Dónde:  $E_B$  es la energía de enlace y  $\Phi_s$  es la función de trabajo del espectrofotómetro.

De una manera simplificada, la distribución de energía de los electrones fotoemitidos es igual a la distribución de energía de estado de los electrones en la superficie del sólido desplazada una cantidad de energía  $h\nu$ . No obstante, la probabilidad de que el fotón sea absorbido por los distintos estados electrónicos no es la misma. Se puede decir, que cualquier fotón cuya energía exceda la energía de la función trabajo del sólido ( $h\nu > \Phi_s$ ), puede ser utilizado para la espectroscopia fotoelectrónica. Con los valores medidos de  $E$  y por consiguiente los medidos de  $E_B$ , es posible identificar las distintas especies atómicas presentes en la superficie del material. Esta posibilidad, constituye la base para la espectrometría electrónica para análisis químico (ESCA) que, como se ha mencionado anteriormente, utiliza dos tipos de fuentes de radiaciones ionizantes, las radiaciones ligeras del ultravioleta y las radiaciones de rayos X. Las radiaciones ionizantes son radiaciones monocromáticas de la descarga de helio (He) con sus principales líneas de emisión de energía de 21.4 y 40.8 eV, para las transiciones de 2p 1s, respectivamente. Normalmente se utilizan los rayos X blandos (rayos de mayor longitud de onda y menor energía, más cercanos a la banda ultravioleta), de la línea  $K\alpha$  del aluminio (Al) o del magnesio (Mg), con energías de 1486.6 y de 1253.6 eV, respectivamente.

A partir de la energía de enlace se puede determinar a qué elemento corresponde el pico e incluso se pueden llegar a determinar diferencias entre el mismo átomo pero con distinto enlace debido que varía ligeramente su electronegatividad [71].

### 3.2.2 Microscopía de Barrido Electrónico (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la ultraestructura de muestras microscópicas detallando de manera extraordinaria, sus características morfológicas y topográficas.

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador EDS de rayos X identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material. Además de la obtención de un espectro químico en un punto concreto de la muestra, existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de rayos X:

- a) los perfiles de línea que permiten identificar gráficamente la variación de la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos; y
- b) los mapas de RX que sirven para ver gráficamente la distribución de los elementos en la zona seleccionada, asignando un color diferente a cada uno.

Los mapas de RX también ofrecen imágenes semicuantitativas de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona.

Esta técnica se basa en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones, dicha radiación logra “arrancar” de la superficie del material electrones que son detectados por un transductor que nos permite hacer una observación de la morfología del material.

Empleando esta técnica se determinó la morfología y tamaño de partícula de los catalizadores sintetizados.

### 3.2.3 Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis)

Utilizando la técnica de espectroscopia UV-Visible con reflectancia difusa se realizó el cálculo la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de cada catalizador. Lo anterior nos dará la pauta para definir el efecto de la incorporación de nitrógeno en  $E_g$  del material conforme aumenta el porcentaje de nitrógeno en el material., para realizar estas mediciones se utilizó el equipo modelo LAMBDA 35 de la marca PERKIN-ELMER.

### 3.2.4 Análisis textural por fisorción de nitrógeno

Para determinar el área superficial de los catalizadores sintetizados en este proyecto de investigación se utilizó el método BET (Brauner Emmett Teller) realizando mediciones de fisorción de nitrógeno en los materiales preparados, utilizando el equipo modelo AUTOSORB-1C de la marca QUANTACHROME bajo las siguientes condiciones.

### 3.3 Actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>

La evaluación de la reacción de degradación del Bisfenol A con los catalizadores TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno, se llevó a cabo mediante:

- a) La medición de oxígeno disuelto utilizando un equipo marca Thermo Scientific ORION STAR modelo ORION A SERIES con una sonda para oxígeno disuelto Modelo ORION 087003.
- b) Para realizar el seguimiento de la concentración del Bisfenol A se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis de la marca Perkin-Elmer modelo Lambda 25 como una primera aproximación para determinar la disminución de la concentración del BPA a una longitud de onda de 275nm
- c) Como complemento al seguimiento de la reacción de degradación de Bisfenol A se utilizó Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplado a Espectrometría de Masas (HPLC-MS) con el equipo marca Agilent Modelo 6420 debido a la precisión que presenta esta técnica comparada con espectroscopía UV-Vis para determinar la concentración de analitos en el rango de partes por billón debido a que en ese nivel representan un riesgo al medioambiente.



**Figura 7.** Cromatógrafo de líquidos acoplado a un ionizador de electrospray y un detector de masas con triple cuádruplo de la marca Agilent modelo 6420.

Para realizar el seguimiento de la concentración de BPA utilizando el cromatógrafo de líquidos marca Agilent modelo 6420, se utilizó una columna Agilent SB C18 de dimensiones 4.6 X 150 mm con un diámetro de 5µm de la fase interna; las condiciones de trabajo el equipo para el desarrollo de la técnica se presentan en la tabla 2, seguido se procedió a optimizar la técnica para el análisis de Bisfenol A, en la figura se presenta el espectro de masas para el ion molecular de Bisfenol A, cabe señalar la importancia de establecer estas condiciones para el análisis del analito debido a que el Bisfenol A se encuentra en concentraciones de niveles de ppb a ppt.

**Tabla 2.** Condiciones del equipo Agilent modelo 6420 para el análisis de concentración de Bisfenol A.

<b>Parámetro del cromatógrafo</b>	<b>Descripción</b>
<b>Fase móvil</b>	0.5%NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O:CHOH:CH <sub>3</sub> CN
<b>Gradiente</b>	5:10:85
<b>Temperatura del horno</b>	40°C
<b>Tiempo de retención</b>	3.15min
Parámetro del detector de triple cuádruplo	<b>Descripción</b>
<b>Ion molecular</b>	227
<b>Transiciones</b>	227 a 212
	227 a 211
	227 a 133
<b>Voltaje del fragmentador</b>	80V
<b>Polaridad</b>	Negativa
<b>Gas de secado</b>	N <sub>2</sub>
<b>Flujo de gas de secado</b>	13L/min
<b>Presión de nebulizador</b>	12PSI
<b>Voltaje de capilar</b>	5000V
<b>Voltaje de celda</b>	4V
<b>Energía de colisión</b>	16eV

### 3.3.1 Reactor fotocatalítico para la degradación de Bisfenol A.

Los óxidos de titanio y óxidos de titanio dopados con nitrógeno fueron empleados en la reacción de fotodegradación del Bisfenol A utilizando luz visible. De acuerdo con el procedimiento experimental una lámpara  $\text{GaI}_3$  250W (400-700nm) fue sumergida en un recipiente que contenía 200 mL de la solución a degradar con una concentración de 30 ppm ( $1.3 \times 10^{-4}\text{M}$ ) y 100mg de fotocatalizador. Ambos compuestos se dejaron en agitación magnética constante, para alcanzar la saturación de oxígeno disuelto, colocando un flujo de aire seco en burbujeo por 1h a una velocidad de 5mL/s. Posteriormente se colocó la muestra durante 1h en total oscuridad, esto con la finalidad de alcanzar el equilibrio adsorción–desorción entre la superficie del fotocatalizador y el contaminante. A continuación la solución a degradar se le irradió luz visible durante un lapso de 4h, tiempo durante el cual se estuvieron tomando alícuotas de 3mL de la solución de manera periódica.



**Figura 8.** Reactor fotocatalítico para la degradación de Bisfenol A bajo la acción de luz visible.

## **Capítulo 4**

### **4 Resultados y discusiones**

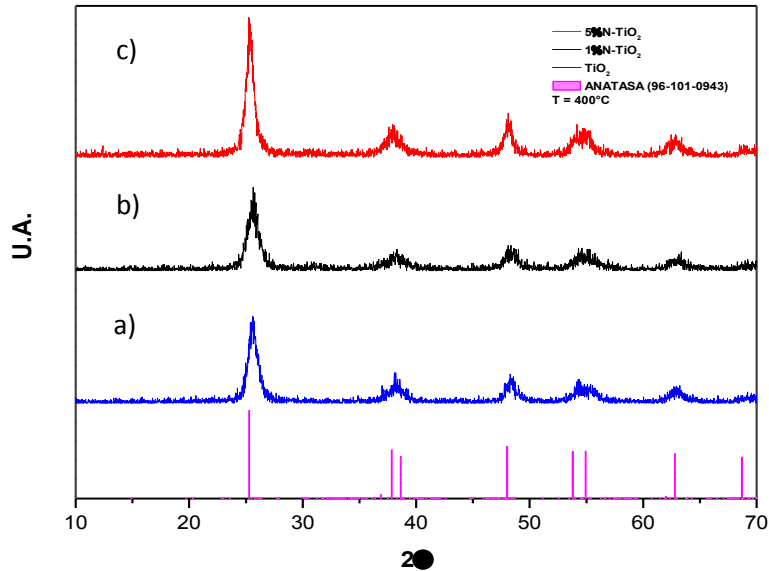
## 4.1 Caracterización Fisicoquímica de los Materiales

### 4.1.1 Difracción de Rayos X

En la figura 9 se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos X del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno (1 y 5% en peso) preparados por la ruta de síntesis coloidal y calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas. De acuerdo con los difractogramas se confirma la obtención de los materiales en la fase anatasa cuyas reflexiones características se encuentran cercanas a los siguientes ángulos de  $2\theta = 25.73, 37.54, 38.44, 39.10, 48.45, 54.78, 56.01, 63.13, 63.81, 70.01$  y sus correspondientes índices de Miller son  $(101), (103), (004), (112), (020), (105), (121), (123), (204)$  y  $(116)$  según la tarjeta COD-96-101- 0943.

Habrà de mencionarse que para la serie de materiales preparados ( $\text{TiO}_2, 1\%\text{N-TiO}_2$  y  $5\%\text{N-TiO}_2$ ), no se observan reflexiones adicionales a las marcadas por el patròn teòrico. En cambio la incorporaciòn de nitrògeno conlleva a un incremento en la intensidad de las se\u00f1ales del  $\text{TiO}_2$  dopado mismo que se podr\u00eda interpretar como una respuesta de la inserciòn de nitrògeno en la estructura. Lo anterior coincide con lo mencionan por K. del \u00c1ngel y col. al igual que L. Bautista y col. [12, 52], quienes tambi\u00e9n destacan un incremento en la cristalinidad para el material dopado  $5\%\text{N-TiO}_2$ . Al comparar las propiedades estructurales de las nanoesferas de  $\text{TiO}_2$  dopadas con nitrògeno con otros materiales preparados por la misma v\u00eda no se presenta alguna caracter\u00edstica a destacar.

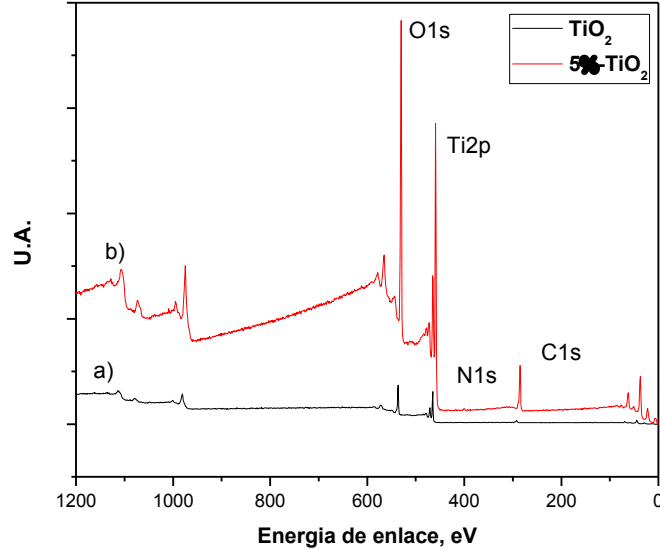
Estos resultados son resultado del dise\u00f1o de la s\u00edntesis principalmente porque la melanina y el etilenglicol presentan la misma polaridad de la constante diel\u00e9ctrica, lo que coadyuv\u00f3 a su interacciòn con las micelas del precursor de titanio durante los proceso de solvataciòn y condensaciòn de la reacciòn [72].



**Figura 9.** Difracción de Rayos X de  $\text{TiO}_2$  preparado por ruta coloidal con diferentes porcentajes de nitrógeno y calcinado a  $400^\circ\text{C}$ . a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $1\%\text{N-TiO}_2$  y c)  $5\%\text{N-TiO}_2$

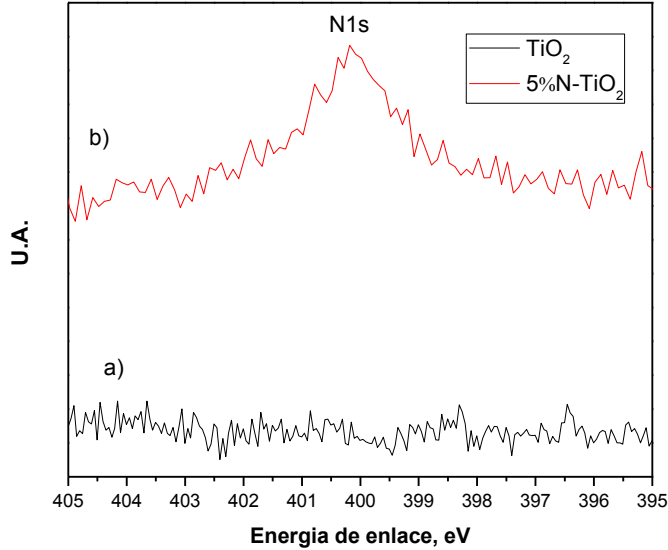
#### 4.1.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Para evidenciar la inserción de nitrógeno en la estructura de los materiales de dióxido de titanio, se realizó el análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) en las muestras  $\text{TiO}_2$  y  $5\%\text{N-TiO}_2$  de acuerdo con la figura 10. De acuerdo con el resultado, el  $\text{TiO}_2$  presentó las energías de enlace características del C1s a 281 eV, Ti 2p a 458 eV y O 1s a 534.6 eV. Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura [73]. En el caso de la muestra dopada además de las mismas energías de enlace descritas anteriormente se observa una ligera señal de N 1s a 395 eV.



**Figura 10.** Espectros de análisis por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) para los materiales: a)TiO<sub>2</sub> y b)5%N-TiO<sub>2</sub>.

Para efectos de comparación, en la figura 11 se realizó un acercamiento a la región de 395 a 405 eV con la finalidad de remarcar la señal para N1s (395eV) en la muestra 5%N-TiO<sub>2</sub> [74]. De acuerdo con D. P. Subagio y col., el espectro N1s alrededor de 400.5 eV está asociado con la formación de oxinitruros enlazados como O-Ti-N o Ti-O-N. Cuando el nitrógeno sustituye a los oxígenos en los enlaces O-Ti-O la densidad electrónica del átomo de N disminuye y entonces el oxígeno es más electronegativo [75]. Ésta características permiten asociar la capacidad de activación del TiO<sub>2</sub> bajo la acción de luz visible.



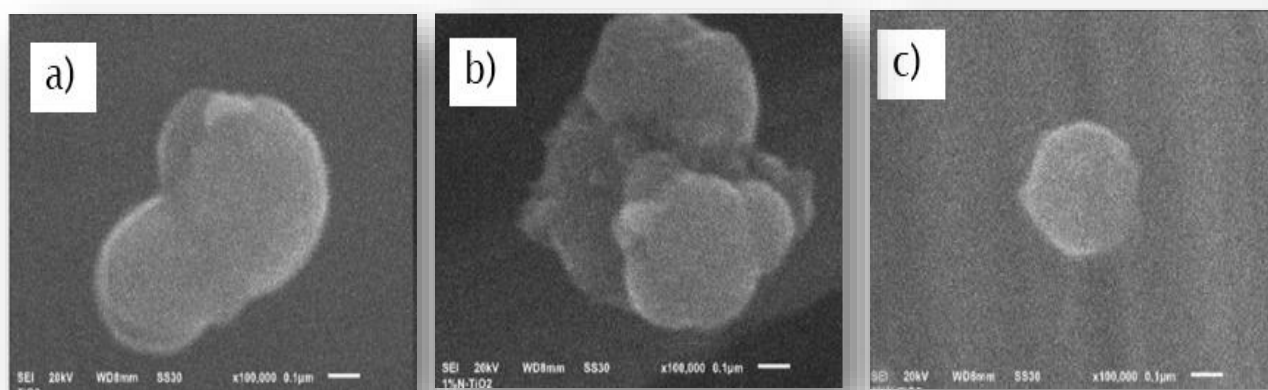
**Figura 11.** Espectros de análisis por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) para los materiales: a)  $\text{TiO}_2$  y b)  $5\% \text{N-TiO}_2$ .

En trabajos previos el grupo de investigación donde se desarrolló este trabajo ha demostrado bajo diferentes condiciones de síntesis de  $\text{TiO}_2$  los efectos del dopaje con N, en el caso del  $\text{O}1\text{s}$  ( $534.6 \text{ eV}$ ) se producen vacancias asociadas a los enlaces O-Ti-O. Mientras que para el  $\text{Ti} 2\text{p}$  se sugiere la presencia de  $\text{Ti}^{2+}$ , sin embargo la presencia de un corrimiento hacia la derecha que se interpreta como la reducción de  $\text{Ti}^0$ . De acuerdo con estos resultados las características del  $\text{TiO}_2$  están fuertemente enlazadas con las condiciones de síntesis.

#### 4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 12 se presentan las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del  $\text{TiO}_2$  y del  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno obtenido por la ruta coloidal. Por esta técnica se confirmó que es posible obtener nanoestructuras (esferas) con tamaño micrométrico (2 micras), como se muestra en la figura 12 8.

Con la incorporación de nitrógeno se observa una deformación de las esferas (figuras 10b) y 10c)). Posiblemente este fenómeno se debe a un cambio en el pH de la solución por la incorporación de melanina.



**Figura 12.** Microscopía Electrónica de Barrido del  $\text{TiO}_2$  preparado por ruta coloidal con diferentes porcentajes de nitrógeno y calcinado a  $400^\circ\text{C}$ . a)  $\text{TiO}_2$ , b) 1%N- $\text{TiO}_2$  y c) 5%N- $\text{TiO}_2$

Como se mencionó en la parte experimental de este trabajo, la obtención de esferas se explica por la formación de partículas nanométricas en formas de coloides suspendidas en el etilenglicol. Esta sustancia juega el papel de surfactante y solvente del precursor metálico para formar un precursor glicolato que al entrar en contacto con la solución agua/acetona, se iniciara una reacción de hidrólisis controlada que permitirá la organización electrostática de los átomos favoreciendo la formación de las esferas.

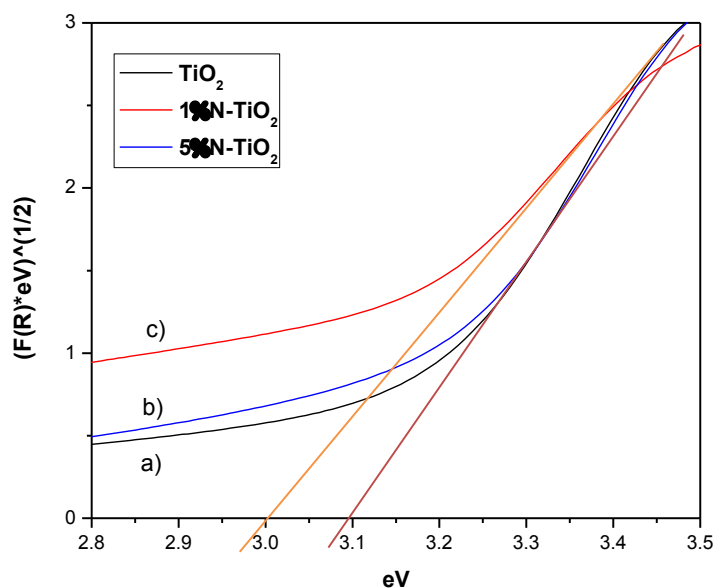
En el caso de los materiales dopados el precursor de nitrógeno (melanina) en forma iónica, posiblemente inhibe la organización electrostática de los átomos

produciendo conllevando a la distorsión de la morfología de las partículas. Este resultado coincide no solamente con trabajos previos del grupo [12, 52].

#### 4.1.4 Espectroscopia UV-Visible

A las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno preparado por la ruta de síntesis coloidal, se les midió el ancho de banda por la técnica de reflectancia difusa y posteriormente se realizó ajuste empleando una transformación por Kubelka-Munk como se reportó en un trabajo previo [13].

En la figura 13 se presentan los resultados de las muestras preparadas por la ruta coloidal, la figura muestra que para los materiales dopados con 3 y 5% de nitrógeno al igual que para el  $\text{TiO}_2$  presentan un valor de  $E_g$  de 3.2 eV, mientras que para el sólido 1%N- $\text{TiO}_2$  se presentó un valor de ancho de banda de 3.06 eV. Posiblemente esta discrepancia se asocia con la distribución de nitrógeno en la red de  $\text{TiO}_2$ , tal vez a bajas concentraciones de dopaje existe poca interferencia de los iones o complejos provenientes de la melamina con el precursor glicolato durante las etapas de reacción; favoreciendo su incorporación y distribución homogénea el sólido. En cambio a mayor concentración de dopante existe una mayor competencia entre los iones participantes en la reacción aunado a la modificación de pH que posiblemente conlleva a una distribución heterogénea del ion nitrógeno.



**Figura 13** Espectros de Reflectancia Difusa -Transformada de Kubelka-Munk para los semiconductores: a)TiO<sub>2</sub>, b)1%N-TiO<sub>2</sub> y c)5%N-TiO<sub>2</sub>.

J. Senthilnathan mencionan que el desplazamiento del  $E_g$  en las muestras dopadas, se explica por la naturaleza del nitrógeno proveniente de complejos orgánicos [24]; ya que cuando se usa amonía o reacciones de ammoniolisis el resultado no es similar [20, 21]. Sin embargo, Baoshuo L. menciona que la disminución del ancho de banda prohibida del TiO<sub>2</sub> es consecuencia de la inserción de nitrógeno y de la presencia de defectos de oxígeno en la estructura. Él declara que el átomo de nitrógeno sustituido actúa como aceptor del lado de la banda de valencia (VB) mientras que los defectos de oxígeno son donadores que perturban la banda de conducción (CB) como se muestra en la figura 4.

#### 4.1.5 Análisis Textural por Fisisorción de Nitrógeno

Con el propósito de conocer las propiedades superficiales de los materiales preparados por las rutas de síntesis coloidal se procedió a medir el área específica superficial del TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno tratados térmicamente a 400°C/4h (véase tabla 3) obteniendo una vez más evidencias de variaciones en las propiedades superficiales como consecuencia del dopaje con nitrógeno.

Para el caso del TiO<sub>2</sub>, se obtuvo un área específica superficial de 64m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, mientras que en el caso del material dopado con 1% de nitrógeno se observa una ligera disminución del área superficial de 55m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y que considerando la desviación estándar del equipo sería prácticamente aproximada al TiO<sub>2</sub>. El caso del material dopado con 5% de nitrógeno es diferente ya que presenta un área mayor al 30% (83.48 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). De acuerdo a lo anterior está claro que hay un efecto positivo por la presencia de nitrógeno con respecto al incremento en el área superficial.

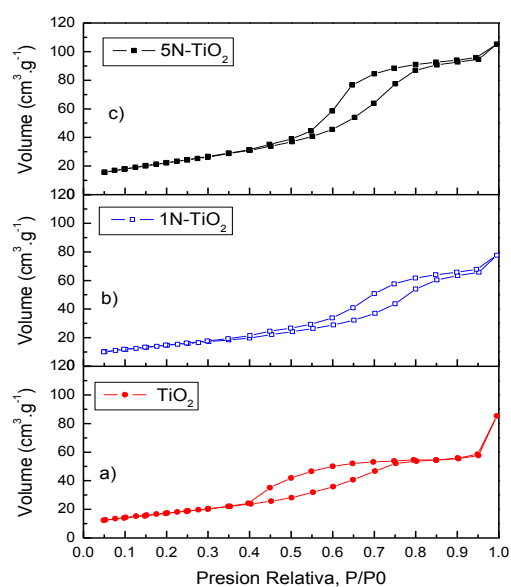
La tendencia de los resultados están de acuerdo con lo observado en las propiedades estructurales y morfológicas además coincide con lo reportado para TiO<sub>2</sub> nano-estructurado [75].

**Tabla 3.** Propiedades superficiales de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno preparados por la ruta coloidal y calcinados a 400°C por 4 h.

<b>Muestra</b>	<b>Área Específica m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup></b>	<b>Diámetro de Poro (nm)</b>
TiO <sub>2</sub>	61	
1%N-TiO <sub>2</sub>	56	
5%N-TiO <sub>2</sub>	120	

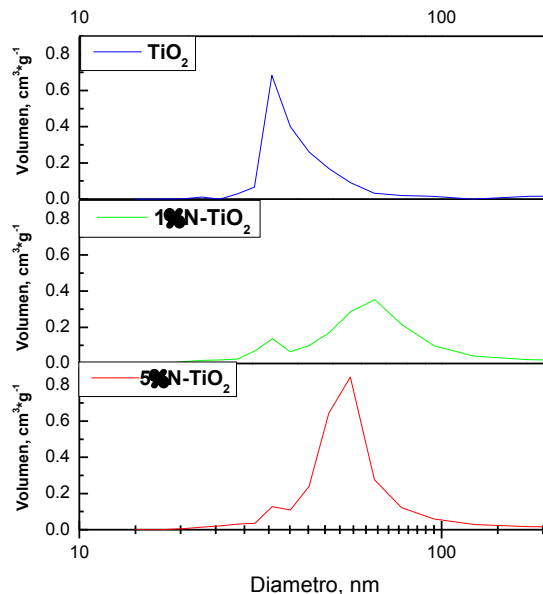
Para los materiales en estudio las isotermas de adsorción desorción son del tipo IV como se presentan en la figura 14 y son características de sólidos mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central de la

isoterma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido y describen los cambios superficiales que se presentan en los materiales dopados. Sin embargo la diferencia entre el  $\text{TiO}_2$  y los  $\text{TiO}_2$ 's dopados se presenta en la histéresis. Los materiales dopados forman una plataforma a presiones muy cercanas a la saturación debido a la forma de los poros además la histéresis se hace más ancha con el incremento del dopaje en respuesta a la evolución de la forma de poros en cambio el  $\text{TiO}_2$  destaca una subida final de la isoterma, cerca de la saturación, posiblemente debido a fenómenos de adsorción en los mesoporos y macroporos.



**Figura 14.** Isotherma de adsorción-desorción para: a)  $\text{TiO}_2$ , b) 1%N- $\text{TiO}_2$  y c) 5%N- $\text{TiO}_2$

Con respecto a la distribución del tamaño de poro (véase gráfico 15) los materiales en estudio también se presentan resultados interesantes ya que predomina la presencia de mesoporos.



**Figura 15.** Gráficas de Distribución tamaño de poro para las muestras de TiO<sub>2</sub>, 1%N-TiO<sub>2</sub> y 5%N-TiO<sub>2</sub>.

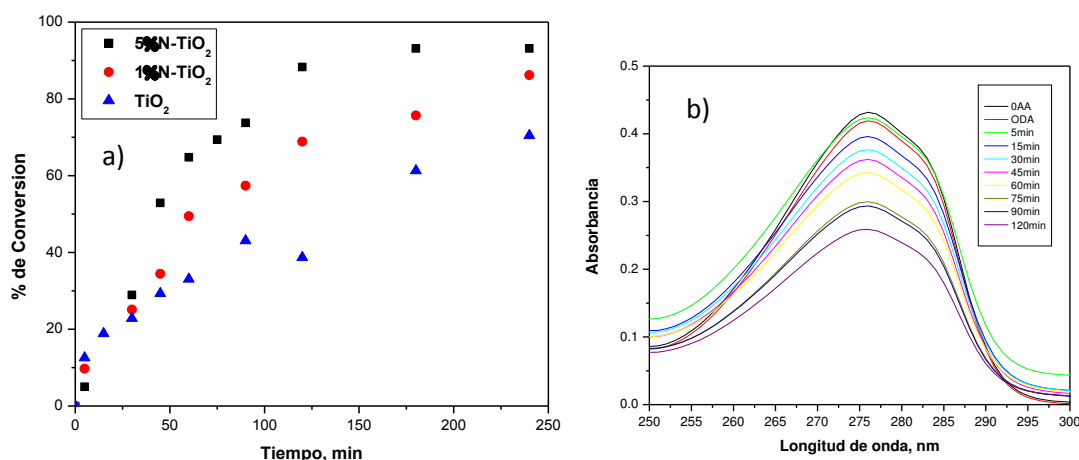
#### 4.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica para la degradación de Bisfenol A utilizando TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>.

En esta sección se presenta un estudio comparativo entre 2 técnicas espectrofotométricas y el monitoreo con oxígeno disuelto con el propósito de mostrar la importancia de la presencia de O<sub>2</sub> disuelto durante el proceso fotocatalítico además de como parte de un programa de ingeniería ambiental proponer e implementar técnicas prácticas de monitoreo de la evolución del degradación de sustancias orgánicas en procesos reales.

##### 4.2.1 Espectroscopia UV-Visible

La evaluación del desempeño del TiO<sub>2</sub> y de los TiO<sub>2</sub> dopados con nitrógeno preparado por la ruta de síntesis coloidal, se evidenció en la degradación fotocatalítica del Bisfenol A bajo la acción de luz visible. Como una primera aproximación se corrieron los espectros de absorción ultravioleta para alícuotas de BPA a diferentes tiempos de toma de alícuota (ver figura 16), con ello se corrobora

la longitud de onda de máxima absorbancia del Bisfenol A en 275nm como está reportado en bibliografía. Para el caso del fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) que se ejemplifica, se puede observar la disminución de la banda de absorción del BPA y en toda la región en estudio no se observó el crecimiento lo que nos hace suponer que los intermediarios evolucionan muy rápidamente hasta la mineralización.



**Figura 16.** a) Gráfico de la conversión de Bisfenol A para diferentes tiempos de toma de muestra para la degradación fotocatalítica bajo luz visible y b) Seguimiento de la Degradación de fotocatalítica de Bisfenol A, utilizando:  $\text{TiO}_2$ , 1%N- $\text{TiO}_2$  y 5%N- $\text{TiO}_2$

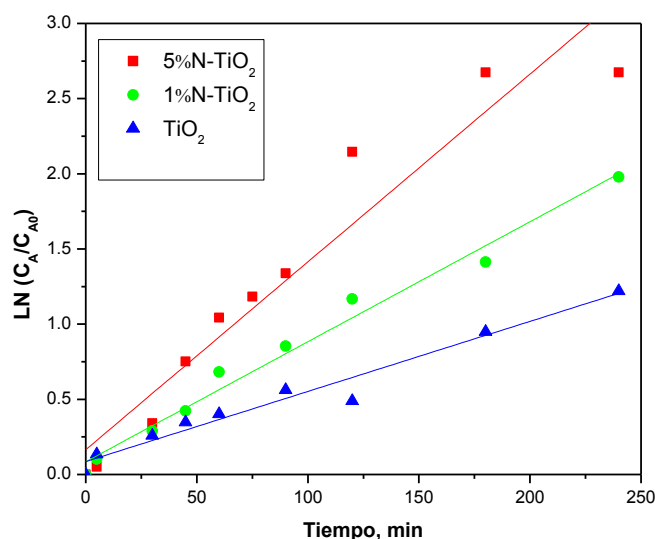
En la figura 16b se presenta el avance de la degradación del bisfenol A en función del tiempo para los 3 materiales. Los resultados muestran que el fotocatalizador 5%N- $\text{TiO}_2$  fue el más activo al alcanzar conversiones mayores a 90% en 3 horas seguido por el 1%N- $\text{TiO}_2$  quien presentó un 85% de conversión en el mismo tiempo. Para  $\text{TiO}_2$  la conversión fue menor de 60%. Del comportamiento anterior podemos concluir que si hay un efecto positivo en la actividad fotocatalítica de los materiales dopados. Los resultados mostrados en esta sección coinciden con lo reportado en la literatura donde se ha degradado el BPA sin embargo las concentraciones iniciales son menores y los materiales son óxidos.

A partir de los datos de conversión y la concentración de Bisfenol A se ajustaron los datos al modelo cinético de potencia de pseudo primer orden como se describe a continuación:

$$r_{BPA} = \frac{dC_{BPA}}{dt} = - \text{Ln} \frac{C_{BPA}}{C_{BPA0}} = k t.$$

Donde  $r_{BPA}$  expresa la velocidad de la reacción de degradación del Bisfenol A,  $t$  es el tiempo de reacción,  $k$  es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales,  $C_{BPA0}$  es la concentración inicial y  $C_{BPA}$  es la concentración del BPA a diferentes tiempos.

En la figura 17 de puede confirmar que los 3 materiales presentan un comportamiento lineal en la mayor parte del intervalo de estudio, lo que confirma que el modelo propuesto es adecuado. Con respecto al tiempo de vida media, existe una relación directa entre la actividad y el contenido de nitrógeno en el fotocatalizador de la siguiente manera: 51 min (5%N-TiO<sub>2</sub>) < 81 min (1%N-TiO<sub>2</sub>) < 137 min (TiO<sub>2</sub>).



**Figura 17.** Gráficos de la cinética de primer orden para reacción de degradación fotocatalítica de Bisfenol A, utilizando: TiO<sub>2</sub>, 1%N-TiO<sub>2</sub> y 5%N-TiO<sub>2</sub> evaluados mediante espectroscopia UV-Vis.

En la tabla 3 se resumen los datos cinéticos de los materiales estudiados en este trabajo.

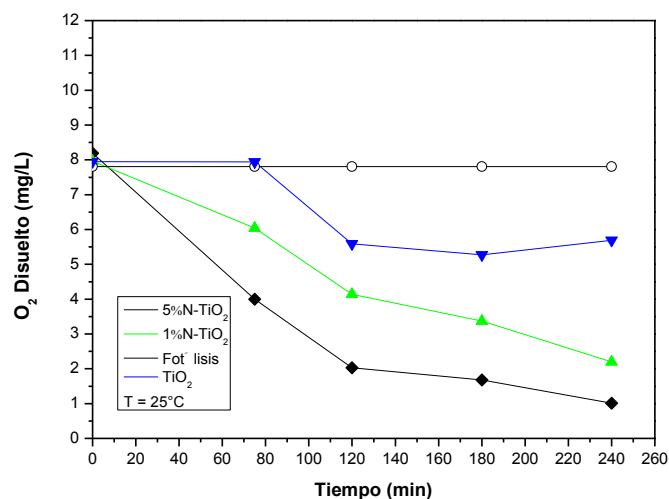
**Tabla 4.** Datos cinéticos de la reacción de degradación de BPA utilizando UV-Vis para el seguimiento de la reacción de degradación.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>5%N-TiO<sub>2</sub></b>	<b>1%N-TiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	0.0136	0.052	0.0085
<b>t<sub>1/2</sub> (min)</b>	51	81	136

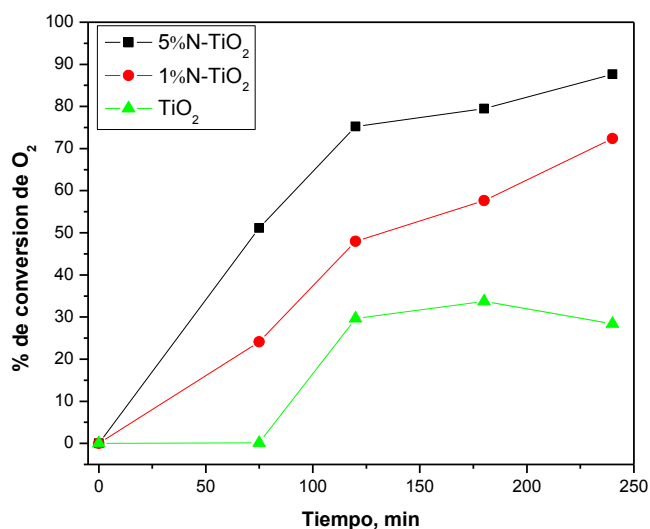
#### 4.2.2 Medición de oxígeno disuelto (OD)

Como una alternativa en el seguimiento de la reacción de degradación; se realizó el monitoreo de O<sub>2</sub> disuelto durante las pruebas fotocatalíticas (véase figura 18) utilizando los 3 materiales nanoestructurados (TiO<sub>2</sub> y N-TiO<sub>2</sub>). Como podemos observar, el avance de la reacción se incrementó cuando se utilizan los materiales dopados con nitrógeno, el aumento en el consumo de O<sub>2</sub> fue principalmente en los primeros 120 min, lo cual pone en evidencia el papel del oxígeno disuelto durante el proceso redox en la interface solido-líquido como lo reportó recientemente Hirakawa [16].

Para los materiales dopados el consumo del 50% de la concentración de oxígeno se da durante los primeros 70 minutos de la reacción de degradación de Bisfenol A (véase figura 19), es evidencia de que el oxígeno podría estar se comportando como el reactivo limitante en el proceso de oxidación del BPA, esto se corrobora al observar que a tiempos donde la concentración de oxígeno es menor la concentración de Bisfenol A se mantiene asintótica.



**Figura 18.** Evolución de la concentración de oxígeno disuelto en la degradación de Bisfenol A utilizando del TiO<sub>2</sub> y del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno bajo radiación visible: a) Fotólisis b) TiO<sub>2</sub>, d) 1%N-TiO<sub>2</sub> y e) 5%N-TiO<sub>2</sub>.

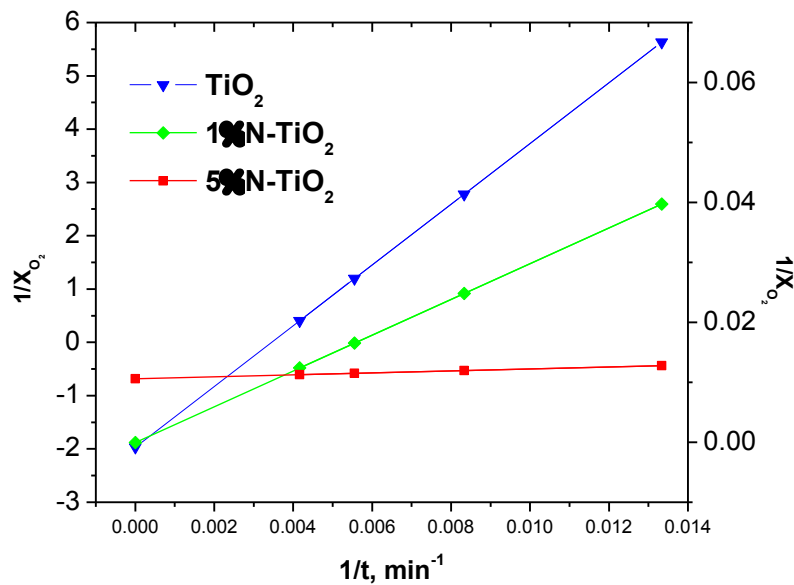


**Figura 19.** Evolución de la concentración de oxígeno disuelto en la degradación de Bisfenol A utilizando del TiO<sub>2</sub> y del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno bajo radiación visible: a) TiO<sub>2</sub>, b) 1%N-TiO<sub>2</sub> y d) 5%N-TiO<sub>2</sub>.

Para el caso del oxígeno disuelto los parámetros cinéticos de la reacción se calcularon a partir de un mecanismo de Lagmuir-Wishelwood dado que la reacción depende de la capacidad de adsorción del O<sub>2</sub> disuelto en la superficie del material.

$$r_{O_2} = \frac{dCO_2}{dt} = \frac{kKCO_2}{1 + KCO_2}$$

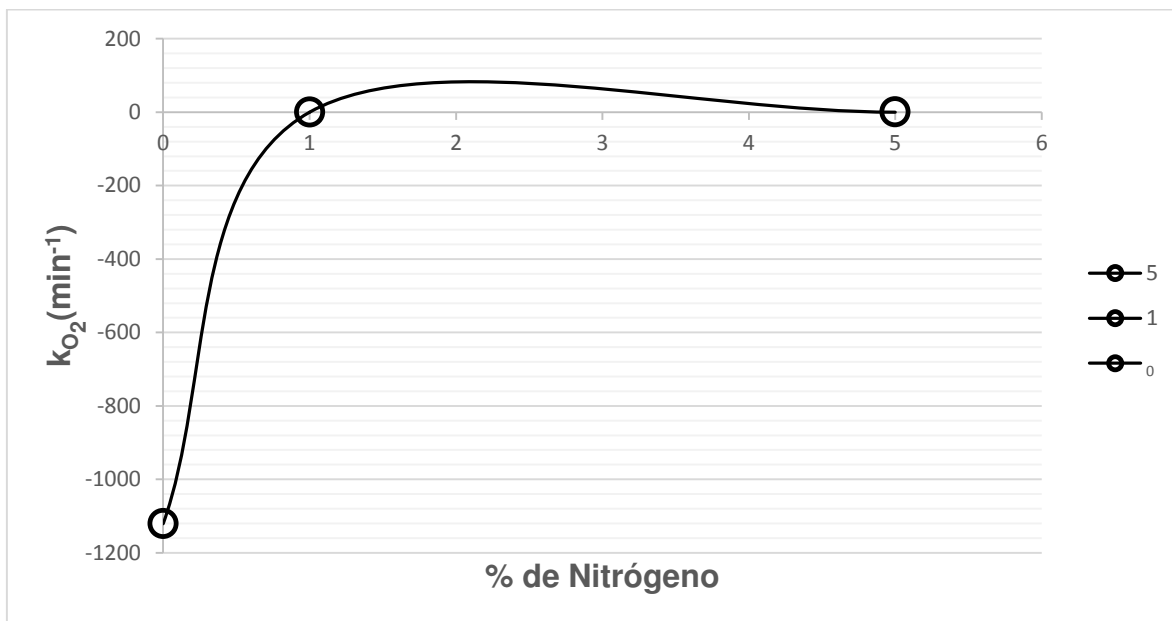
Donde r<sub>O<sub>2</sub></sub> expresa la velocidad de la reacción, t es el tiempo de reacción, k la constante de equilibrio de adsorción del sustrato (en este caso BPA), en la superficie del catalizador (TiO<sub>2</sub>), k es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales y CO<sub>2</sub> es la concentración del BPA.



**Figura 20.** Linealización de la evolución de oxígeno disuelto empleando un modelo de crecimiento [76].

A partir de las constantes cinéticas se adaptaron al modelo de L-H. En la figura X se puede observar que la velocidad de reacción de oxígeno disuelto para el TiO<sub>2</sub> cae de manera importante con respecto a los materiales dopados. Esto se explica por efecto positivo de la inserción de nitrógeno en la estructura del TiO<sub>2</sub> que se traduce en la presencia de vacancias de oxígeno aunado al aumento en el área

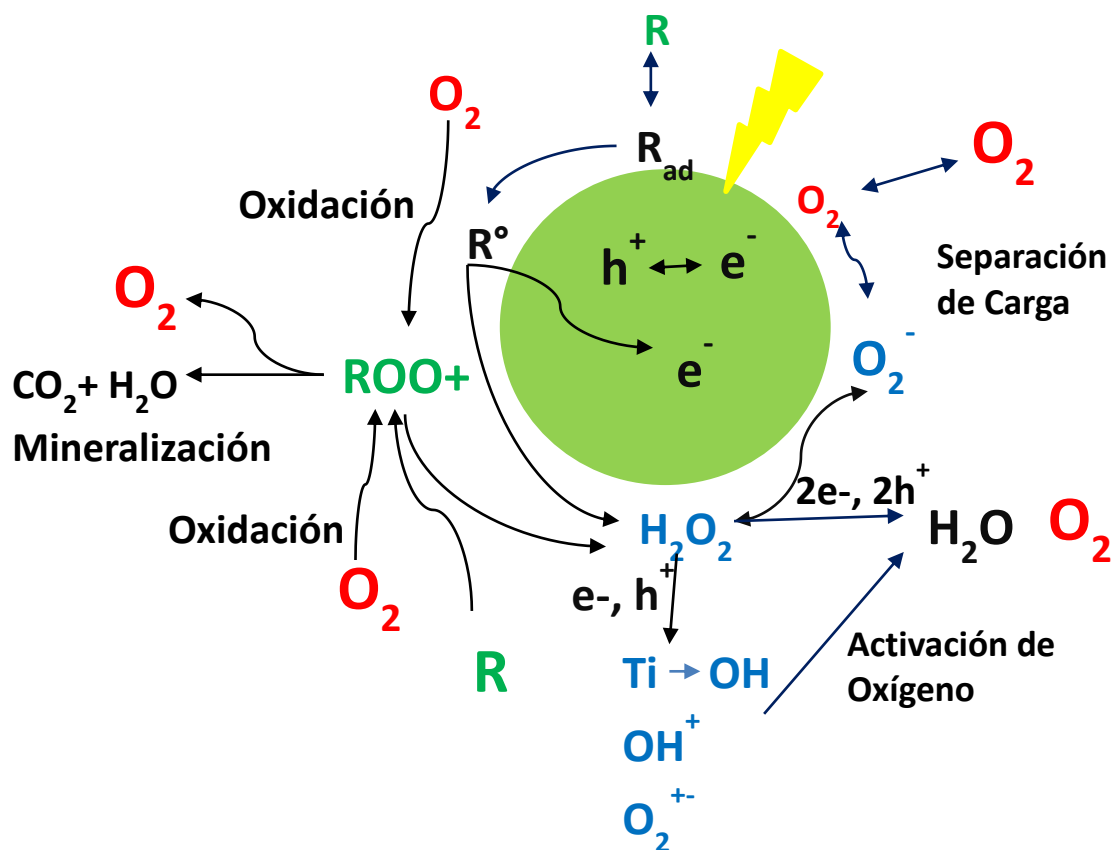
específica que seguramente coadyuvan a favorecer el proceso rédox durante la reacción de fotocatalisis.



**Figura 21.** Gráficos de la velocidad de consumo de  $O_2$  disuelto empleando un modelo de Lagmuir-Hishelwood (L-W) para degradación de Bisfenol A bajo la acción de luz visible empleando los fotocatalizadores  $TiO_2$  y  $TiO_2$  dopado con nitrógeno.

Habrà que recordar que el oxígeno juega tres funciones en las reacciones de fotocatalisis. La primero ésta asociado con la excitación del semiconductor (e.g.  $N:TiO_2$ ) y la consecuente reducción del oxígeno misma que favorece la separación de cargas del par electrón- hueco ( $e^-, h^+$ ). En la segunda, el  $O_2$  acepta los electrones generados en la superficie de  $TiO_2$  y se reduce a  $O_2^{\cdot-}$ ,  $H_2O_2$ , radicales  $OH$  y  $Ti-O$ . Estas especies activas en la superficie del material promueven la oxidación fotocatalítica del compuesto orgánico. Finalmente, sobre la oxidación, el  $O_2$  se combina con los radicales orgánicos, los cuales son generados por la reacción del

huevo con el reactante para producir oxígeno se presenta un esquema representativo de la reacción propuesta.



**Figura 22.** Mecanismo de la reacción fotocatalítica para el  $\text{O}_2$  asistido en la degradación de un compuesto orgánico sobre  $\text{TiO}_2$ .  $R$ ,  $R_{ad}$  y  $ROO^\circ$  son reactantes orgánicos, reactantes adsorbidos e intermedios oxigenados.

### 4.2.3 Eficiencia cuántica

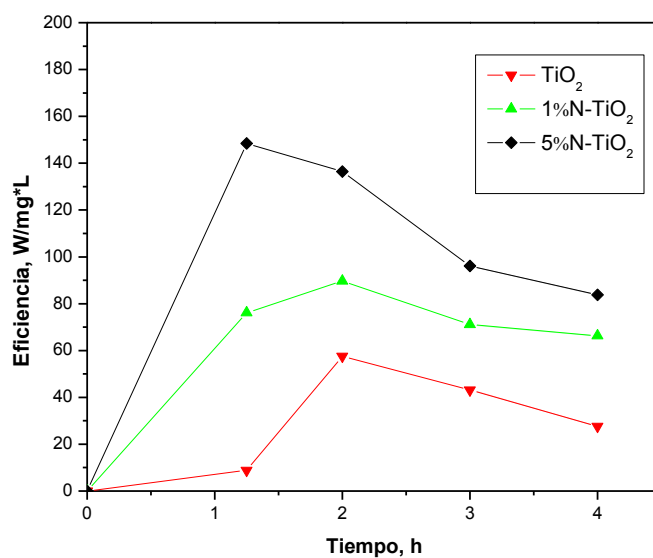
Otras de las ventajas del seguimiento de oxígeno disuelto durante las reacciones fotocatalíticas está el cálculo de la eficiencia cuántica del semiconductor por un watt de energía en contacto con la solución a través de la siguiente relación. [77]

$$E = \frac{\Delta C * V * 1000}{I * s * t}$$

Dónde:  $E$  es la eficiencia de la oxidación fotocatalítica ( $\text{mg.W}^{-1}\text{h}^{-1}$ );  $C$  es la concentración de BPA en un instante en el tiempo ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) o la demanda de oxígeno disuelto ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $V$  es la volumen de solución ( $\text{L}^{-1}$ ),  $I$  corresponde a la Irradiación ( $\text{mW.cm}^{-2}$ ),  $s$  se define como el área irradiada ( $\text{cm}^2$ ) y  $t$  el tiempo de exposición (h).

De la información obtenida con el equipo multisonda marca Thermo modelo 087003 descrito en la parte experimental, se calculó la eficiencia fotocatalítica (véase figura 20) de la reacción de degradación del BPA, comparando los 3 gráficos se puede observar un fuerte contraste en la punto de máximo de la eficiencia, para el fotocatalizador 5%N-TiO<sub>2</sub> se alcanzó el mayor desempeño ( $150 \text{ W.mg}^{-1}.\text{L}^{-1}$ ) en los primeros 60 minutos de la reacción, en cambio los materiales 1%N-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> fueron menos sensibles al fenómeno óptico y alcanzaron respectivamente un máximo de 90 y 59  $\text{W.mg}^{-1}.\text{L}^{-1}$  en la segunda hora.

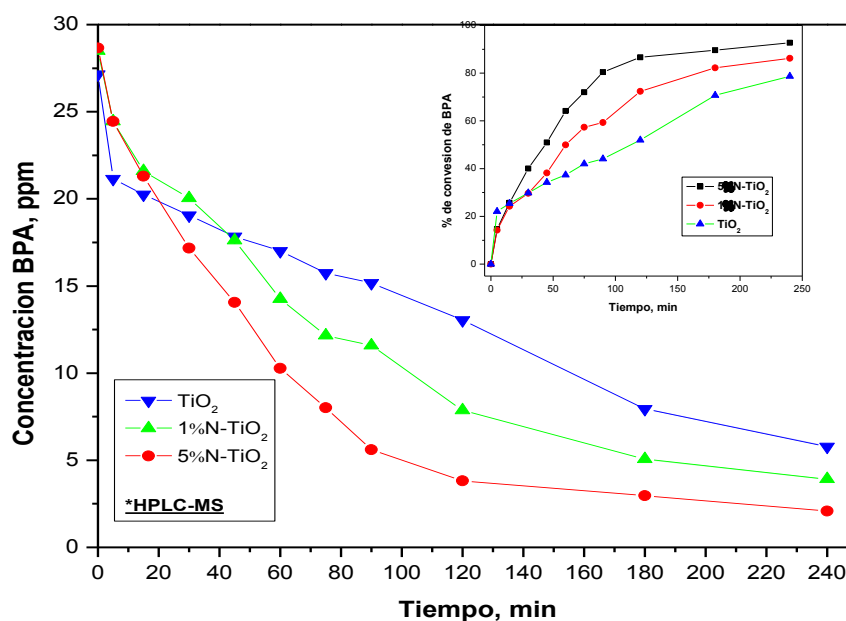
Estos comportamientos coinciden con el avance de la reacción de degradación de BPA mediante espectroscopia UV-Vis presentando en la sección anterior donde se muestra que para un tiempo de 60 min la reacción ha alcanzado 50% de la reducción de la concentración de Bisfenol A. De la caracterización óptica de los materiales en estudio, el 5%N-TiO<sub>2</sub> no mostró un desplazamiento hacia región visible como el 1%N-TiO<sub>2</sub>, sin embargo aquí confirmamos la hipótesis que durante la síntesis las reacciones del proceso de sol-gel se modifican lo que se traduce que la inserción del complejo de la melanina o ion, no se incorpore de manera homogénea.



**Figura 23.** Evolución de la concentración de oxígeno disuelto en la degradación de Bisfenol A utilizando del TiO<sub>2</sub> y del TiO<sub>2</sub> dopado con nitrógeno bajo radiación visible: a)TiO<sub>2</sub>, b)1%N-TiO<sub>2</sub> y d)5%N-TiO<sub>2</sub>.

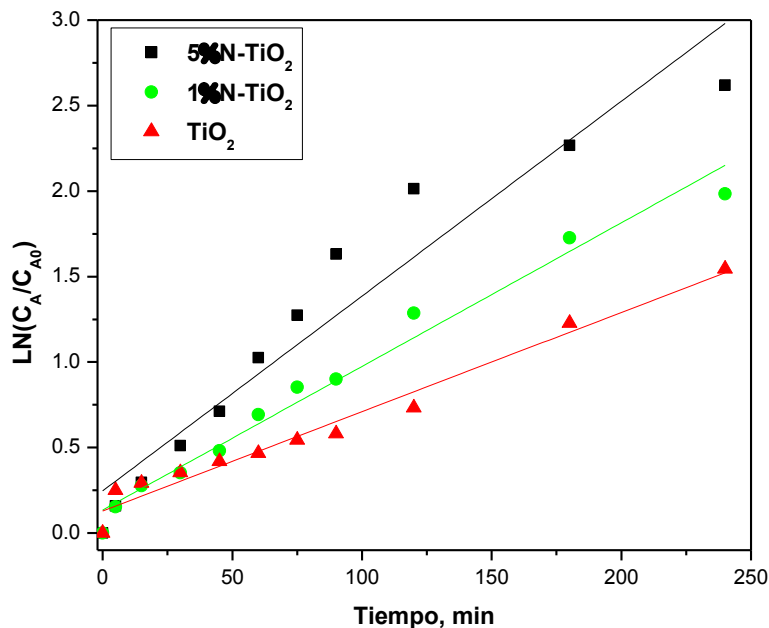
#### 4.2.4 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución acoplado a Espectrometría de Masas (HPLC-MS)

Los resultados de la medición de Oxígeno Disuelto y Espectroscopia UV-Vis muestran una disminución en la concentración de BPA, dichos resultados concuerdan con los datos que arroja la determinación de la concentración de BPA utilizando HPLC-MS, donde se observa que para un tiempo menor a 45 minutos empleando el material 5%N-TiO<sub>2</sub> se presenta una disminución del 50% de la concentración inicial de BPA. El objetivo de utilizar esta técnica en este trabajo es comparar el nivel de confianza de los resultados de degradación del BPA obtenidos por O<sub>2</sub> disuelto y con espectroscopía de UV-Vis. Además otra característica importante de esta sustancias es en concentraciones de ppb y ppt (véase figura 21) es peligrosa de ahí que.



**Figura 24.** a) Gráfico del % de conversión de BPA utilizando diferentes fotocatalizadores y b) Determinación de la Concentración de Bisfenol A mediante HPLC-MS para alícuotas de Bisfenol A tomadas a diferentes tiempos de, utilizando: TiO<sub>2</sub>, 1%N-TiO<sub>2</sub> y 5%N-TiO<sub>2</sub>.

Se ajustaron los datos de la concentración a un modelo cinético para una reacción de primer orden y en la figura \_\_ se presentan los gráficos obtenidos:



**Figura 25.** Gráficos de la cinética de primer orden para reacción de degradación fotocatalítica de Bisfenol A, utilizando: TiO<sub>2</sub>, 1%N-TiO<sub>2</sub> y 5%N-TiO<sub>2</sub> evaluados mediante espectroscopia HPLC-MS.

A partir de los resultados anteriores, se realizaron los cálculos para determinar la constante de velocidad que rige la degradación de BPA utilizando TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> modificado con nitrógeno, y la determinación del tiempo de vida media para BPA utilizando los diferentes fotocatalizadores bajo la acción de luz visible, en la tabla 4 se presentan los resultados:

**Tabla 5.** Datos cinéticos de la reacción de degradación de BPA utilizando HPLC-MS para el seguimiento de la reacción de degradación.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>1%N-TiO<sub>2</sub></b>	<b>5%N-TiO<sub>2</sub></b>
<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	0.0067	0.0093	0.0131
<b>Tiempo de vida media (min)</b>	104	75	53

#### Conclusiones y Recomendaciones

- A partir de este estudio comparativo se concluye que es posible activar el TiO<sub>2</sub> con luz visible al doparlo con nitrógeno, empleando rutas de síntesis menos

bruscas que el tradicional tratamiento térmico con  $\text{NH}_3$ . En los  $\text{N-TiO}_2$  fueron sintetizados se observa un fuerte efecto en las propiedades fisicoquímica y fotocatalíticas debido a la incorporación del nitrógeno durante la síntesis.

- La incorporación de melamina, modificó la velocidad de hidrólisis durante el proceso coloidal, produciendo un material semiconductor con mayor cristalinidad, con tamaño de partícula menor a 2 micras y con un ancho de banda activo en luz visible para el material en 1%N- $\text{TiO}_2$ , de igual forma se presenta este fenómeno para el material dopado con un 5% de nitrógeno, teniendo como evidencia de esto los análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X donde se observa la señal característica para N1s a 395 eV.
- La actividad fotocatalítica de los materiales se ve drásticamente modificada por la incorporación de N en el  $\text{TiO}_2$ , disminuyendo la velocidad de recombinación del par electrón-hueco y aumentando la actividad en la degradación del Bisfenol A, de acuerdo a los resultados por espectroscopia UV-Vis,  $\text{O}_2$  disuelto y HPLC-MS.
- Se implementó la medición de la concentración de oxígeno disuelto como una forma de comprobar la mineralización del Bisfenol A, observándose que la presencia de oxígeno es crucial para la aplicación de un Proceso de Oxidación Avanzada como es el caso de la fotocatalisis heterogénea que deja de muestra que si a bien el material semiconductor utilizado presenta actividad en la región visible del espectro electromagnético es importante conocer y mantener la concentración de Oxígeno disuelto.
- De acuerdo con la caracterización fisicoquímica se concluye que la incorporación de nitrógeno a la estructura de  $\text{TiO}_2$  es intersticial ya que por XPS se observó que el pico a 395 que coincide en una energía de enlace para N1s.

## Trabajo futuro

## Bibliografía

- [1] J. Wang, T. Ma, G. Zhang, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Jiang, G. Zhao and P. Zhang, "Preparation of novel nanometer TiO<sub>2</sub> catalyst doped with upconversion luminescence agent and investigation on degradation of acid red B dyes using visible light", *Catalysis Communications* 8 (2007) 607-611.
- [2] L. Song, R. Qiu, Y. Mo, D. Zhang, H. Wei and Y. Xiong, "Photodegradation of fenol in a polymer-modified TiO<sub>2</sub> semiconductor particle system under the irradiation of visible light", *Catalysis Communication* 8 (2007) 429-433.
- [3] U. Ibrahim Gaya, A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews*; 9 (2008) 1-12.
- [4] Meng Ni, Leung M. K. H., Leung D. Y. C. and Sumathy K., "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production" *Renewable and Sustainable energy Reviews*; 11 (2007) 401-425.
- [5] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui and J.M. Hermann, "Influence of chemical structure of dyes, of pH and inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>" *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chem.* 158 (2003) 27-36.
- [6] K. Iino, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, "Design and development of second-generation titanium oxide photocatalyst materials operating under visible light irradiation by applying advanced ion-engineering techniques", *Current Applied Physics* 6-6 (2005) 982- 986.
- [7] X. Chen, S. S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterial: Synthesis, properties, modifications and applications*, *Chemical Review*, (2007).

- [8] R. Abe. J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Rev; 11 (2010) 179-209.
- [9] X. Chen, S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterial: Synthesis, properties, modifications and applications, Chemical Review, (2007) Ksjckdsjksa
- [10] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, Chem Rev., 90 (1990) 33-72, Fangfang Wang, Zhi Zheng, Falong Jia, Enhanced photoelectrochemical water splitting on Pt-loaded TiO<sub>2</sub> nanorods array thin film, Materials Letters; 71 (2012) 141-144.
- [11] Xiaoping Wang, Teik-Thye Lim, solvothermal synthesis of C-N codoped TiO<sub>2</sub> and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiation LED photoreactor, Applied Catalysis B: Environmental 100 (2010) 355-364.
- [12] K. Del Ángel-Sánchez, O. Vázquez-Cuchillo, A. Aguilar-Elguezabal, A. Cruz-López, A. Herrera-Gómez photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: Effect of synthesis route, Materials Chemistry and Physics, 139 (2–3) (2013)423-430.
- [13] A. Manzo-Robledo, A. Cruz López, A. A. Flores Caballero, A.A. Zaldívar Cadena, Máximo López, O. Vázquez-Cuchillo, Photoelectrochemical properties of sol–gel synthesized titanium dioxide nano-particles using different acids: X-ray photoelectron spectroscopy reveals the induced effect of hydrolysis precursor, Materials Science in Semiconductor Processing, 31 (2015) 94-99].
- [14] A. A. Flores Caballero, Actividad fotoelectrónica de dióxido de titanio dopado con cerio y boro sintetizado por la ruta de sol-gel; Tesis de Maestría, ESQIE-IPN, 2014 1-99.
- [15] T. Hirakawa, C. Koga, N. Negishi, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, Applied Catalysis B:Environmental; 87 (2009) 46-55
- [16] T. Hirakawa, C. Koga, N. Negishi, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, Applied Catalysis B:Environmental; 87 (2009) 46-55, I. García-Fernández, I. Fernández-Calderero, M. I. Polo-López and P. Fernández-Ibañez, Catalysis Today; 240 (2015) 30-38.

- [17] Hyun-Shik Chang, Kwang-Ho Choo, Byungwhan Lee, Sang-June Choi, The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, *Journal of Hazardous Materials*, 172: (2009) 1-12.
- [18] L. Saadoun, J.A. Ayllón, J. Jiménez-Becerril, J. Peral, X. Domènech, R. Rodríguez-Clemente, 1,2-Diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania, *Applied Catalysis B: Environmental*, 21:4, 2 (1999) 269-277.
- [19] Kazuhito Hashimoto, Hiroshito Irie, Akira Fujishima, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A historical overview and future prospects, *The Japan Society of Applied Physics*; 44:12 (2005) 8269-8285.
- [20] J. Zhu, M. Zäch, nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production, *Current Opinion in Colloid Interface Science*, 14 (2009) 260-269.
- [21] Bester K. (2007) *Personal care Compounds in the Environment*. Ed. Wiley VCH, Alemania.
- [22] Bohacek, R.S., McMartin, C. and Guida, W.C., (1996), The art and practice of structure-based drug design: a molecular modeling perspective. *Medicinal Research Reviews* 16 1, pp. 3–50. 32323
- [23] Damià Barceló (2003), Emerging pollutants in water analysis *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 22, Pages xiv-xvi.31232
- [24] CAS, American Chemical Society, Disponible en <http://www.cas.org/index.html>3232
- [25] Daughton Christian G. (2004), Non-regulated water contaminants: emerging research *Environmental Impact Assessment Review*, Volume 24, pp 711-732.
- [26] Kitamura S., Suzuki T., Sanoh S., Kohta R., Jinno N., Sugihara K., Yoshihara S., Fujimoto N., Comparative study of the endocrine-disrupting activity of bisphenol A and 19 related compounds. *Toxicol Sci.* 2005 Apr;84(2):249-59. Epub 2005 Jan 5.
- [27] Beverly S. R., *Journal of Steroids Biochemistry & molecular Biology*; 127 (2011) 27-34.

- [28] C. Hyun-Shik et al., *Journal of Hazardous Materials*, 172:1 (2009) 1-12.
- [29] Y. Q. Huang, C. K. C. Wong, J. S. Zheng, H. Bouwman, R. Barra, B. Wahlström, L. Neretin, M.H. Wong, *Environment International*; 42 (2012) 91-99
- [30] J. Gong, Y. Ran, D. Chen, Y. Yang, X. Ma, *Environmental Monitoring and Assessment*; (2009), 156:1-4 (2009) 199-210
- [31] Dodds, E.G., Lawson, W., 1938. Molecular structure in relation to oestrogenic activity: compounds without a phenantrene nucleus. *Proc. R. Soc. London, Ser. B Biol. Sci.* 125, 222–232.
- [32] Y. Q. Huang et al, *Environment International*; 42 (2012) 91-99.
- [33] *Plastics Europe*, <http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/BPA>.
- [34] T. Geens et al., *Science of the Total Environment*, 435-436 (2012) 30-33.
- [35] C. Hyun-Shik et al., *Journal of Hazardous Materials*, 172:1 (2009) 1-12.
- [36] Geens, T., Goeyens, L., Covaci, A., 2011. Are potential sources for human exposure to bisphenol-A overlooked? *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214, 339–347.
- [37] C. Hyun-Shik et al., *Journal of Hazardous Materials*, 172:1 (2009) 1-12
- [38] Danzl, E., Sei, K., Soda, S., Ike, M., Fujita, M., 2009. Biodegradation of bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S in seawater. *Int. J. Environ. Res. Pub. Health.* 6, 1472–1484.
- [39] Chapin, R.E., Adams, J., Boekelheide, K., Gray Jr., L.E., Hayward, S.W., Lees, P.S., McIntyre, B.S., Portier, K.M., Schnorr, T.M., Selevan, S.G., Vandenberg, J.G., Woskie, S.R., 2008. NTP-CERHR Expert Panel report on the reproductive and developmental toxicity of bisphenol A. *Birth Defects Res., Part B* 83, 157– 395
- [40] FASFC – Belgian Federal agency for the safety of the food chain. *Risques chimiques émergents - Etude de cas: les perturbateurs endocriniens (dossier Sci Com 2007/07bis: auto-saisine)*. Bruxelles: AFSCA; 2009.

- [41] INSERM – Institut National de la Santé Et de la Recherche Médicale, 2010. Bisphénol A: Effets sur la reproduction. Rapport préliminaire. INSERM, Paris.
- [42] EFSA – European Food Safety Authority. 2010. Scientific opinion on Bisphenol A: evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity, review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A. The EFSA Journal 8:1829.
- [43] ANSES – French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety 2010. Avis du 29 janvier 2010 de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'analyse critique des résultats d'une étude de toxicité sur le développement du système nerveux ainsi que d'autres données publiées récemment sur les effets toxiques du bisphénol A. Paris: ANSES.
- [44] vom Saal, F.S., Hughes, C., 2005. An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol-A shows the need for a new risk assessment. Environ. Health Perspect. 113, 926–933.
- [45] Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.P., Giudice, L.C., Hauser, R., Prins, G.S., Soto, A.M., Zoeller, R.T., Gore, A.C., 2009. Endocrine-disrupting chemicals: an endocrine society scientific statement. Endocrine Rev. 30, 293–342.
- [46] R. B. Carmona Paredes, F. Muniz Arcila, Contaminación emergente en el valle del mezquital, Memorias del XXIII congreso Nacional de Hidráulica, Puerto Vallarta, Jalisco, México. (2014) 1-8
- [47] Barnes, K. Sinclair, R., Watson D. (Eds.), 2006. Chemical migration and food contact material. In: Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and, Nutrition, CRC Press. vol. 136.
- [48] Diario Oficial de la Unión Europea, REGLAMENTO (UE) No 10/2011 DE LA COMISIÓN de 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos (Texto pertinente a efectos del EEE)
- [49] Grob, K., Biedermann, M., Scherbaum, E., Roth, M., Rieger, K., 2006. Food contamination with organic materials in perspective: Packaging materials as the

- largest and least controlled source? A view focusing on the European situation. *Crit. Rev. Food Sci. Technol.* 46, 529–535.
- [50] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide” *Surface Science Report* 48 (2003) 66.
- [51] Xiaobo Chen and S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, Properties Modifications and Applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891-2959]
- [52] Lilia M. Bautista Carrillo, Tesis de Maestría (2009) UANL
- [53] A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 253-278. Y. Inoue, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 364-386.
- [54] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*. 293 (2001) 269-271. M. Pelaez, A.A. de la Cruz, E. Stathatos, P. Falaras, D.D. Dionysious, *Catal. Today*. 144 (2009) 19-25
- [55] C. Belver, R. Bellod, S.J. Stewart, F.G. Requejo, M. Fernández-García, *Appl. Catal. B: Environmental*; 65 (2006) 309-314.
- [56] Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*. 293 (2001) 269-271.
- [57] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* 2008; 20(1):35-54
- [58] C. Sánchez, *Advanced nanomaterials: A domain where chemistry, physics and biology meet*, *Comptes Rendus Chimie*; 13 (2010) 1-2
- [59] K. del Ángel Sánchez, Síntesis de materiales activos en luz visible TiO<sub>2</sub> dopado nitrógeno para degradar compuestos orgánicos, tesis de Doctorado CIMAV Chihuahua, (2014) 1-120
- [60] K. Byrappa, T. Adschiri, *Hydrothermal technology for nanotechnology, Progress in crystal growth and characterization of materials*; 53 (2007) 117-166
- [61] M. Pal, J. Garcia Serrano, P. Santiago and U. Pal, Size-controlled synthesis of spherical TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Morphology, crystallization and Phase Transition, *J. Phys Chem. C*; 111 (2007) 96-102.
- [62] K. del Ángel-Sánchez, O. Vázquez-Cuchillo, A. Aguilar-Elguezabal, A. Cruz-López, A. Herrera-Gómez, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: effect of synthesis route, *Materials chemistry and Physics* (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.009>.

- [63] REVISTA CIENCIA-2015
- [64] Emeline A, Kuznetsov V, Rybchuck V, Serpone N. Visible-light-active titania photocatalysts: The case of N-doped TiO<sub>2</sub>, properties and some fundamental issues. Review article. International Journal of Photoenergy, 1-19. 2008.
- [65] Livraghi S, Paganini M, Giamello E, Selloni A, Valenti C.P. Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light. J. Am. Chem. Soc, 15666-15671. 2006.
- [66] Sato S. Photocatalytic activity of nitrogen oxide (N=2)-doped titanium dioxide in the visible light region. Chemical Physics Letters, 126-128. 1986.
- [67] Asahi R.M, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science; 293:269–71. 2001.
- [68] Asahi R.M, Ohwaki T.A, Taga Y. Science, 269-271. 2001
- [69] Asahi R.M, Taga Y, Mannstaadt W, Freeman A. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>. Physical review B-Condensed Matter and Materials Physics, 7459-7465. 2000.
- [70] Blanco J, Malato S. Tecnología de fotocátalisis solar. Cuadernos Monográficos, 31. Instituto de Estudios Almerienses. Diputación de Almería. ISBN 84-8108-106.X. España. 1996.
- [71] Skoog D., Holler F., Nieman T., Principios de Analisis instrumental, Quinta Edición, Mc Graw Hill.
- [72] Il-seok Kim, Prashant N. Kumta, hydrazine sol-gel process: A novel approach for synthesizing nanostructured titanium nitride, Materials Science and Ingeniering B; 98 (2003) 123-134
- [73] A. Manzo-Robledo, A. Cruz López, A. A. Flores Caballero, A. A. Zaldivar Cadena, M. López y O. Vázquez Cuchillo, XPS analysis as a tool to reveal the induced effect of hydrolysis precursor over the photo-electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> synthetized by sol-gel method, Material Science in Semiconductor Processing; 2015
- [74] Xiaoping Wang and Teik-Thye Lim, Solvothermal synthesis of C-N codoped TiO<sub>2</sub> and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-

light irradiated LED photoreactor, *Applied Catalysis B: Environmental*; 100 (2010) 355-364

- [75] D. P. Subagio, M. Srinivasan, M. Lim, T. Lim, Photocatalytic degradation of bisphenol-A by nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> hollow sphere in a vis-LED photoreactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95:3–4 (2010) 414–422
- [76] S. C. Chapra y R. P. Canale, *Métodos numéricos para ingenieros*, Editorial Mc Graw Hill, 5 ed., 2007 (479).
- [77] D. Klauson<sup>a, ,</sup>, I. Gromyko<sup>b</sup>, T. Dedova<sup>b</sup>, N. Pronina<sup>a</sup>, M. Krichevskaya<sup>a</sup>, O. Budarnaja<sup>a</sup>, I. Oja Acik<sup>b</sup>, O. Volobujeva<sup>b</sup>, I. Sildos<sup>c</sup>, K. Utt, Study on photocatalytic activity of ZnO nanoneedles, nanorods, pyramids and hierarchical structures obtained by spray pyrolysis method, *Materials Science in Semiconductor processing*; 31 (2015) 315-324.