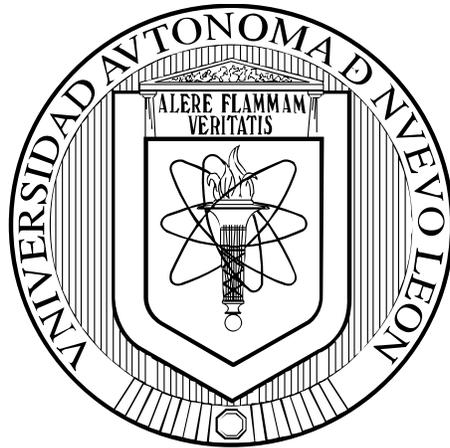


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS EN FASE ACUOSA, UTILIZANDO NiTiO₃/ (ZnO,
Fe₂O₃), EMPLEANDO LUZ SOLAR SIMULADA**

POR

ING. ARTURO SEBASTIAN GALINDO LUNA

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

AGOSTO, 2018

**DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS EN FASE ACUOSA, UTILIZANDO NiTiO₃/ (ZnO,
Fe₂O₃), EMPLEANDO LUZ SOLAR SIMULADA**

Aprobación de la Tesis:

Dra. María Elvira Zarazúa Morín

Directora de Tesis

Dr. Víctor Jesús Gallegos Sánchez

Co-director de Tesis

Dra. Leticia Myriam Torres Guerra

Revisor de Tesis

Dr. César Antonio Juárez Alvarado

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

San Nicolás de los Garza, N.L., a 09 de agosto de 2018

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis padres: **Arturo Galindo García** y **Catalina Luna Domínguez**, por todo el apoyo y motivación que me han brindado a lo largo de mi formación académica. Por mostrarnos con el ejemplo, a mi y a mis hermanas, que debemos trabajar duro por lo que queremos, disfrutando cada momento, dado que el verdadero éxito, es la felicidad. Porque no sólo se trata de aptitud, sino de actitud lo que determina que tan lejos queremos llegar.

De igual forma, a mis hermanas: **Mtra. Dulce Abril Galindo Luna** y **Lic. Brenda Victoria Galindo Luna**, por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora de tesis, la **Dra. María Elvira Zarazúa Morín**, por brindarme toda su confianza, paciencia, apoyo y por la oportunidad de trabajar a su lado.

A mi co-asesor de tesis, el **Dr. Víctor Jesús Gallegos Sánchez**, por siempre apoyarme y brindarme sus recomendaciones y comentarios.

A la **Dra. Leticia Torres Guerra**, por la motivación y pasión que trasmite al compartir sus conocimientos; por ser un ejemplo a seguir y siempre tratar de formar a los mejores profesionistas.

Al **Dr. Isaías Juárez Ramírez** y a la **Dra. María Rocío Alfaro Cruz**, por todas sus recomendaciones y comentarios.

Al resto del cuerpo académico del departamento de Ecomateriales y Energía: **Dr. Daniel Sánchez Martínez**, **Dra. Edith Luévano Hipólito** y al **Dr. Juan Manuel Mora Hernández** por todas sus aportaciones y comentarios.

Al personal del departamento de fotocatalisis de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, a cargo del **Dr. Edgar Moctezuma Velázquez**, por su colaboración en la realización de las pruebas complementarias en el análisis de las reacciones fotocatalíticas.

Así mismo, a la **Dra. Brenda Berenice Zermeño Reséndiz**, por todo el apoyo brindado durante el periodo de estancia en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Al personal del laboratorio de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil FIC-UANL, en particular a la **M.C. Ali Margot Huerta Flores**, al **M.C. Omar Ali Carrasco**, a la **QFB. Silvia López**, al **LQI. William Gonzalez** y a la **LC. Daniela Flores**, por el apoyo otorgado.

A todos mis compañeros y amigos de la maestría y del departamento: **Ing. Mónica Viviana Vázquez López**, **I.Q. Aurora Soto Arreola**, **Q.F.B. Mitzy Lilian Gervacci Zazueta**, **I.G.A. Glenda Elana Martínez Quiroga**, **I.Q. Martha Flores** y **M.C. Teresa Montalvo**. Por todos sus consejos, apoyo y por los grandes momentos compartidos durante este tiempo.

Al CONACYT, por el apoyo otorgado a través de la beca **603072** así como el apoyo a los proyectos CB-2015-253349

INDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Disponibilidad del agua	1
1.2 Contaminación del agua	4
1.3 Contaminantes emergentes	5
1.3.1 Colorantes.....	7
1.3.2 Fármacos.....	9
1.4 Tratamiento de agua residual	12
1.5 Procesos de oxidación avanzada (POA's)	14
1.5.1 Fotocatálisis Heterogénea.....	15
1.5.1.1 Características de un material fotocatalítico	18
1.6 Materiales fotocatalíticos	19
1.6.1 Titanatos	20
1.6.2 Titanato de Níquel (NiTiO ₃)	22
1.7 Métodos de síntesis	23
1.7.1 Microondas	25
1.7.2 Hidrotermal	26
1.8 Óxidos mixtos	28
1.8.1 Óxido de zinc	29
1.8.2 Óxido de hierro	29
1.9 Ultrasonido (sono-fotocatálisis)	30
1.10 Análisis crítico	31
1.11 Hipótesis	38
1.12 Objetivo general	38
1.13 Objetivos específicos	38
CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL	40
2.1 Síntesis del titanato de níquel (NiTiO₃), óxido de zinc (ZnO) y óxido de hierro (III) (Fe₂O₃)	41
2.1.1 Síntesis del titanato de níquel vía microondas	41
2.1.2 Síntesis de óxido de zinc vía hidrotermal	44
2.1.3 Síntesis de óxido de hierro (III) vía hidrotermal	46
2.2 Síntesis de óxidos mixtos NiTiO₃/ZnO y NiTiO₃/Fe₂O₃	48

2.3 Caracterización de los materiales sintetizados	52
2.3.1 Difracción de Rayos-x en polvos (DRX)	53
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	54
2.3.3 Fisorción de nitrógeno (BET).....	54
2.3.4 Espectro de reflectancia difusa (Eg).....	55
2.3.5 Análisis de fotoluminiscencia (PL).....	56
2.3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	57
2.4 Evaluación fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos	58
2.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	61
2.6 Determinación del tiempo de vida media y constantes de velocidad	62
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	64
3.1 Caracterización del titanato de níquel (NiTiO₃), óxido de zinc (ZnO), y el óxido de hierro (III) (Fe₂O₃)	64
3.1.1 Titanato de níquel sintetizado vía microondas.....	64
3.1.2 Óxido de zinc sintetizado vía hidrotermal	70
3.1.3 Óxido de hierro (III) sintetizado vía hidrotermal	75
3.2 Caracterización de óxidos mixtos	81
3.2.1 NiTiO ₃ /ZnO	82
3.2.2 NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃	93
3.3 Degradación fotocatalítica de los óxidos mixtos NiTiO₃/ZnO.....	104
3.3.1 Degradación de Rodamina B (RhB).....	104
3.3.2 Estructura de bandas de los fotocatalizadores sintetizados	114
3.3.3 Degradación fotocatalítica de fármacos (Ciprofloxacina y Acetaminofén).....	116
3.4 Degradación fotocatalítica de los óxidos mixtos NiTiO₃/Fe₂O₃	122
3.4.1 Degradación de Rodamina B (RhB).....	123
3.4.2 Estructura de bandas de los fotocatalizadores sintetizados	132
3.4.3 Degradación fotocatalítica de fármacos (Ciprofloxacina y Acetaminofén).....	133
3.5 Mecanismos de reacción fotocatalítica bajo agitación por ultrasonido	138
3.5.1 Espectroscopia FTIR.....	141
3.5.2 Incremento de la actividad fotocatalítica bajo agitación por ultrasonido.....	143
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	146
REFERENCIAS	148

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
Fig. 1.1	Disponibilidad de agua en el planeta	1
Fig. 1.2	Disponibilidad de agua en diferentes continentes, apta para el consumo humano	2
Fig. 1.3	Disponibilidad natural media per cápita, por región hidrológico-administrativa	3
Fig. 1.4	Actividades donde en México se utiliza el agua disponible	4
Fig. 1.5	Estructura molecular del colorante orgánico Rodamina B	8
Fig. 1.6	Vías principales de liberación de algunos tipos de fármacos en el agua residual	10
Fig. 1.7	Consumo de gramos per cápita al año, de fármacos en diferentes países de Europa, comparados con México	11
Fig. 1.8	Ancho de banda (Eg) de los diferentes tipos de materiales conductores	16
Fig. 1.9	Procesos generales en una partícula de un fotocatalizador semiconductor	17
Fig. 1.10	Esquema de la estructura cristalina de los titanatos de tipo ilmenita	21
Fig. 1.11	Diferentes propiedades de los titanatos.....	22
Fig. 1.12	Interacción del campo electromagnético con los materiales en la síntesis, vía microondas	25
Fig. 1.13	Comparación de la distribución de la temperatura durante el calentamiento por microondas y de manera convencional	26
Fig. 1.14	Componentes de una autoclave de acero para síntesis de materiales, vía hidrotermal	27
Fig. 2.1	Diagrama general de experimentación	40
Fig. 2.2	Esquema que indica la síntesis del NiTiO ₃ , vía microondas y calcinado a 600°C	43
Fig. 2.3	Esquema sobre la síntesis de ZnO, vía hidrotermal	45
Fig. 2.4	Esquema sobre la síntesis de Fe ₂ O ₃ , vía hidrotermal y calcinado a 400°C	48
Fig. 2.5	Esquema sobre la síntesis óxidos mixtos NiTiO ₃ /ZnO, NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃	52

Fig. 2.6	Fotografías de los reactores fotocatalíticos donde; a) reactor tipo batch bajo agitación magnética; b) reactor bajo ultrasonido marca Fisherbrand	58
Fig. 2.7	Esquema sobre el procedimiento de la evaluación fotocatalítica ...	61
Fig. 3.1	Difractograma del NiTiO ₃ sintetizado vía microondas; a) fresco, b) 300°C, c) 500°C y d) 600°C	66
Fig. 3.2	Micrografías del NiTiO ₃ obtenido mediante el método vía microondas y calcinado a 600°C	67
Fig. 3.3	Isotermas de adsorción-desorción de NiTiO ₃	69
Fig. 3.4	Espectro de UV-VIS del NiTiO ₃	70
Fig. 3.5	Difractograma del ZnO sintetizado vía hidrotermal	71
Fig. 3.6	Micrografías del ZnO obtenido mediante el método vía hidrotermal	72
Fig. 3.7	Isotermas de adsorción-desorción de ZnO	74
Fig. 3.8	Espectro de UV-VIS del ZnO	75
Fig. 3.9	Difractograma del Fe ₂ O ₃ sintetizado vía hidrotermal a) fresco, b) 400°C	76
Fig. 3.10	Micrografías del Fe ₂ O ₃ sintetizado vía hidrotermal y calcinado a 400°C	78
Fig. 3.11	Isotermas de adsorción-desorción de Fe ₂ O ₃	80
Fig. 3.12	Espectro de UV-VIS del Fe ₂ O ₃	81
Fig. 3.13	Difractograma de los óxidos mixtos de tipo NiTiO ₃ /ZnO sintetizados vía microondas, asistido por hidrotermal	84
Fig. 3.14	Micrografías del óxido mixtos NiTiO ₃ /ZnO donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90	86
Fig. 3.15	Isotermas de adsorción-desorción del óxido mixto NiTiO ₃ /ZnO, en diferentes relaciones, donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90	88
Fig. 3.16	Espectro de UV-VIS de los óxidos mixtos NiTiO ₃ /ZnO	91
Fig. 3.17	Espectros de emisión de fotoluminiscencia del NiTiO ₃ y las diferentes relaciones del sistema NiTiO ₃ /ZnO (90:10, 50:50, 10:90)	92
Fig. 3.18	Difractograma de los óxidos mixtos de tipo NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ sintetizados vía microondas asistido por hidrotermal y calcinados 400°C	95
Fig. 3.19	Micrografías del óxido mixtos NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90	97

Fig. 3.20	Isotermas de adsorción-desorción del óxido mixto NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ , en diferentes relaciones, donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90	99
Fig. 3.21	Espectro de UV-VIS de los óxidos mixtos NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃	102
Fig. 3.22	Espectros de emisión de fotoluminiscencia de los óxidos simples y óxidos mixtos de tipo NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃	103
Fig. 3.23	Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los fotocatalizadores del sistema NiTiO ₃ /ZnO bajo agitación magnética	106
Fig. 3.24	Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los fotocatalizadores del sistema NiTiO ₃ /ZnO bajo agitación por ultrasonido	108
Fig. 3.25	Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 90:10 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de RhB a 5 ppm	110
Fig. 3.26	Resultados de ajuste lineal del sistema NiTiO ₃ /ZnO bajo dos métodos de agitación a) magnética y a) ultrasonido	112
Fig. 3.27	Degradación fotocatalítica del colorante RhB bajo agitación magnética y agitación por ultrasonido, relacionado con el volumen de poro	114
Fig. 3.28	Ilustración de estructura de bandas del sistema NiTiO ₃ /ZnO	115
Fig. 3.29	Fotodegradación del fármaco Ciprofloxacina a 10 ppm bajo agitación magnética y ultrasonido utilizando el compuesto NiTiO ₃ /ZnO (90:10)	117
Fig. 3.30	Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 90:10 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de Cipro a 10 ppm	119
Fig. 3.31	Fotodegradación del fármaco Acetaminofén a 10 ppm bajo agitación magnética y ultrasonido utilizando el compuesto NiTiO ₃ /ZnO (90:10)	120
Fig. 3.32	Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 90:10 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de ACT a 10 ppm	122
Fig. 3.33	Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los fotocatalizadores del sistema NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ bajo agitación magnética	124

Fig. 3.34	Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los fotocatalizadores del sistema NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ bajo agitación por ultrasonido	127
Fig. 3.35	Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 10:90 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de RhB a 5 ppm	128
Fig. 3.36	Resultados de ajuste lineal de las tres diferentes relaciones de óxido mixto NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ que se basan en una reacción de pseudo primer orden.....	130
Fig. 3.37	Degradación fotocatalítica del colorante RhB bajo agitación magnética y por ultrasonido, y su relación con el volumen de poro.	132
Fig. 3.38	Ilustración de estructura de bandas del sistema NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃	133
Fig. 3.39	Fotodegradación del fármaco Ciprofloxacina a 10 ppm bajo agitación magnética y ultrasonido utilizando el compuesto NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ (10:90)	134
Fig. 3.40	Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 10:90 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de Ciprofloxacina a 10 ppm	136
Fig. 3.41	Fotodegradación del fármaco Acetaminofén a 10 ppm bajo agitación magnética y ultrasonido utilizando el compuesto NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ (10:90)	137
Fig. 3.42	Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 10:90 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de ACT a 10 ppm	138
Fig. 3.43	Proceso de cavitación acústica y su efecto en la superficie del catalizador	139
Fig. 3.44	Mecanismo sono-fotocatalítico propuesto para la degradación de moléculas orgánicas sobre óxidos mixtos de tipo NiTiO ₃ /ZnO	141
Fig. 3.45	Espectro de FTIR del óxido mixto NiTiO ₃ /ZnO (90:10) en la degradación del colorante RhB bajo agitación magnética y ultrasonido	142
Fig. 3.46	Estructura molecular del colorante RhB y mecanismo de reacción propuesto bajo agitación magnética y agitación por ultrasonido	144

Fig. 3.47 Comparación del incremento promedio de degradación fotocatalítica bajo agitación por ultrasonido de los compuestos de los sistemas $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ y $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 145

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
Tabla 1.1	Grupos cromóforos más comunes	8
Tabla 1.2	Características de los diferentes métodos de síntesis	24
Tabla 1.3	Degradación de contaminantes utilizando NiTiO ₃	34
Tabla 2.1	Reactivos utilizados en la síntesis de NiTiO ₃ vía microondas..	41
Tabla 2.2	Condiciones de calcinación para la síntesis de NiTiO ₃ vía microondas	43
Tabla 2.3	Reactivos utilizados en la síntesis de ZnO vía hidrotermal	44
Tabla 2.4	Reactivos utilizados en la síntesis de Fe ₂ O ₃ vía hidrotermal ..	46
Tabla 2.5	Condiciones de calcinación para la síntesis de Fe ₂ O ₃	47
Tabla 2.6	Reactivos utilizados en la síntesis del óxido mixto NiTiO ₃ /ZnO vía microondas asistido por hidrotermal en tres diferentes relaciones	49
Tabla 2.7	Reactivos utilizados en la síntesis del óxido mixto NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ vía microondas asistido por hidrotermal en tres diferentes relaciones	50
Tabla 2.8	Condiciones hidrotérmicas de los óxidos mixtos	51
Tabla 3.1	Valores obtenidos del análisis EDS del NiTiO ₃	68
Tabla 3.2	Valores obtenidos del análisis EDS del ZnO	73
Tabla 3.3	Valores obtenidos del análisis EDS del Fe ₂ O ₃	79
Tabla 3.4	Valores obtenidos del análisis EDS del sistema NiTiO ₃ /ZnO donde a) 90:10, b) 50:50 y c)10:90	87
Tabla 3.5	Área superficial y volumen de poro de las diferentes relaciones de óxidos mixtos de tipo NiTiO ₃ /ZnO	89
Tabla 3.6	Valores obtenidos del análisis EDS del sistema NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃ donde a) 90:10, b) 50:50 y c)10:90	98
Tabla 3.7	Área superficial y volumen de poro de las diferentes relaciones de óxidos mixtos de tipo NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃	101
Tabla 3.8	Resumen de los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica del óxido mixto NiTiO ₃ /ZnO en la degradación del colorante RhB	113

Tabla 3.9	Resumen de los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica del óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en la degradación del colorante RhB	131
-----------	---	-----

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

atm	Atmósfera
Å	Angstrom
BJH	Barret Joyner Halenda
°C	Grados Celsius
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
eV	Electronvoltio
g	Gramos
mg/L	Miligramos sobre litro
µg/L	Microgramos sobre litro
GCE	Carbono vítreo modificado
h	Hora(s)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
°K	Grados Kelvin
kHz	Kilohertz
KOH	Hidróxido de potasio
LMP	Límite máximo permisible
m ³	Metros cúbicos
min	Minuto(s)
ml	Mililitros
µm	Micrómetro
nm	Nanómetros
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
psi	Libra por pulgada cuadrada
POA's	Procesos de Oxidación Avanzada
PVP	Polyvinylpyrrolidone
SMN	Servicio Meteorológico Nacional
SST	Sólidos suspendidos totales
W	Watts(s)
λ	Longitud de onda

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Disponibilidad del agua

El agua es vital y esencial para la supervivencia de todos los organismos vivos, en el funcionamiento de los ecosistemas, así como en las comunidades y las economías. La mayoría del agua del planeta es salada, con una concentración de 35 gramos por litro de cloruro de sodio y otros compuestos [1]; el restante es agua dulce, que se utiliza en procesos industriales y, en general, para el consumo de cualquier ser vivo. Ésta representa el 2.5% del total del agua en el planeta [2]. De este porcentaje, cerca del 70% se encuentra en forma de hielo o nieve, el 29.7% se encuentra en agua subterránea y únicamente el 0.3% en agua superficial (figura 1.1) [2]; por lo que la disponibilidad total de agua dulce en el planeta para las actividades y consumo humano es del 0.075%. Cabe hacer mención que esta disponibilidad es cada vez menor, debido a la contaminación en los diferentes cuerpos de agua sobre el planeta.

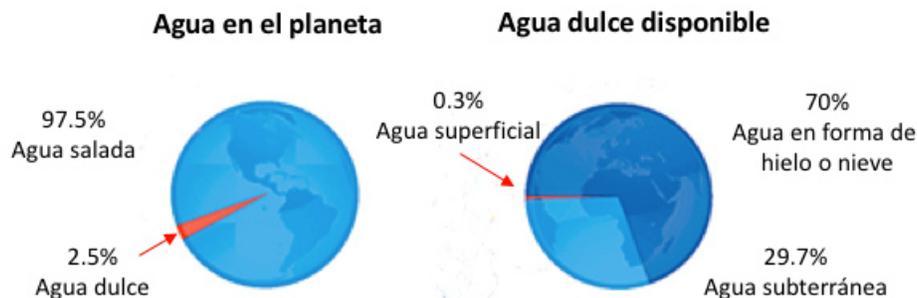


Figura 1.1 Disponibilidad de agua en el planeta.

Por otro lado, recientes publicaciones han mostrado que la disponibilidad de agua en los diferentes continentes es de la siguiente manera: en Europa la disponibilidad de agua es cerca del 8%, en Asia 36%, en Australia 5%, en África 11%, en América del Sur 26% y América del Norte, Central y del Caribe 14% (figura 1.2) [3-5].

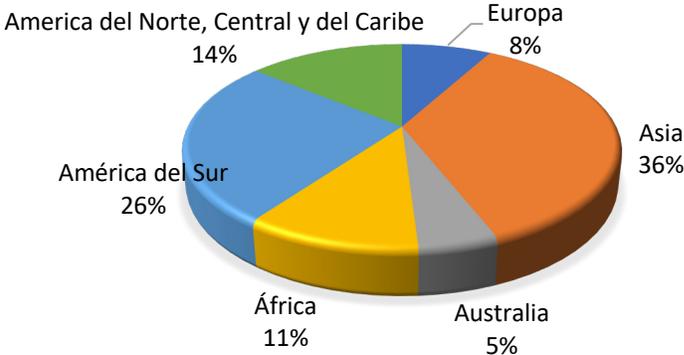


Figura 1.2 Disponibilidad de agua en diferentes continentes, apta para el consumo humano [3-5].

En México, el Servicio Meteorológico Nacional (SMN), reporta que se tiene una disponibilidad media de agua de 471.5 km³, en promedio, cada año [6]. Greenpeace México ha señalado que el 70% de los cuerpos de agua del país presentan cierto grado de contaminación, lo que ha reducido la disponibilidad anual por habitante; en el 2011 con 4,263 m³ y para el 2025 se prevé que sea de 400 m³ [7]. Cuando la disponibilidad per cápita es inferior a los 1,700 m³ por año se considera como una situación de estrés hídrico; si la disponibilidad está por debajo de los 1 000 m³ se considera que las consecuencias pueden ser severas y comprometer seriamente la seguridad alimentaria e, incluso, el desarrollo económico del país [6].

La disponibilidad de agua tiene grandes diferencias a lo largo de toda la república: los estados del norte que abarcan cerca del 50% de la superficie del país únicamente reciben el 25% del total de la lluvia del país [5].

Analizando las regiones hidrológico-administrativas con disponibilidad de agua, clasificadas como muy bajas, resulta que más de 66.39 millones de habitantes en México (cerca del 56.71% de la población nacional) se encontraban en 2012 en situación de estrés hídrico (figura 1.3) [6].

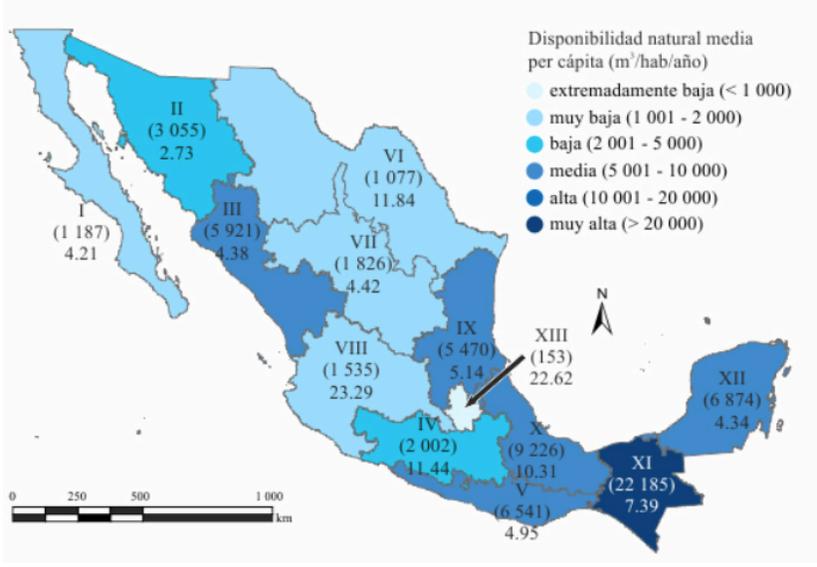


Figura 1.3 Disponibilidad natural media per cápita, por región hidrológico-administrativa [6].

De la disponibilidad de agua que hay en México, el 77% del agua se utiliza en la agricultura; 14% en el abastecimiento público; 5% en las termoeléctricas y 4% en la industria (figura 1.4) [5]. Esta información da una idea de cuáles son las actividades que más agua gastan, para implementar mecanismos de tratamiento para no

desperdiciarla y combatir la escasez para tener una mayor disponibilidad del agua en el mundo.

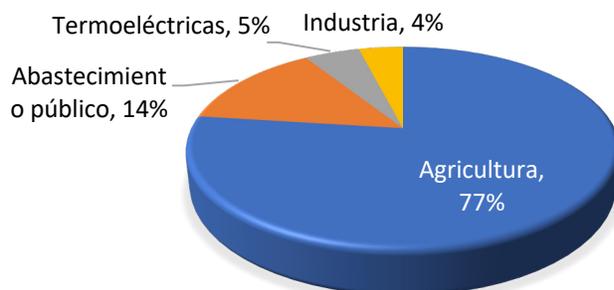


Figura 1.4 Actividades donde en México se utiliza el agua disponible [5].

1.2 Contaminación del agua

Cada día se vierten millones de toneladas de agua residual producto de desechos industriales, agrícolas y urbanos a cuerpos de agua como lagos, ríos, lagunas y deltas que, a su vez, desembocan en mares y/o océanos. La cantidad de contaminación presente en los cuerpos de agua es equivalente al peso total de la población mundial [8].

En México, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) reportó que aproximadamente el 70% del agua residual se descarga sin tratamiento previo [9]. Reportes de la CONAGUA mencionan que, sólo el 36% de las aguas municipales y el 15% de las industriales son tratadas [5]. De seguir así, en 20 años la cantidad de agua residual en los municipios incrementará en un 60%, y en las industrias en un 272% según Elizabeth Hernández y col. [10].

La CONAGUA utiliza tres indicadores básicos para el monitoreo de las aguas residuales en las plantas tratadoras: la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) y los sólidos suspendidos totales (SST) para determinar la materia orgánica presente en los cuerpos de agua provenientes de descargas residuales (municipales e industriales). Los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas residuales son eliminados a través de procesos y operaciones de descontaminación convencional.

Las plantas de tratamiento de agua residual convencionales se componen principalmente de dos tipos de tratamiento: primarios (físicoquímicos) y secundarios (biológicos). Es importante mencionar que, el número de plantas de tratamiento en México ha aumentado en los últimos 20 años; de 399 a 2,709 plantas construidas. Sin embargo, en términos de volumen tratado, el país sigue estando por debajo de las necesidades [5]. Por lo que proponer alternativas para minimizar estos problemas es de vital importancia para combatir la decreciente disponibilidad de agua.

1.3 Contaminantes emergentes

Investigaciones recientes han reportado la presencia de contaminantes en las aguas residuales en concentraciones muy bajas. A dichos contaminantes se les ha llamado contaminantes “emergentes”. Los contaminantes emergentes generan ciertos problemas debido a que no se cuenta con investigaciones suficientes que

detallen los efectos que éstos podrían generar a la salud, la fuente de origen y/o una ruta de exposición para anticipar mecanismos de acción y prevenir los riesgos futuros [11].

Los contaminantes emergentes, en la mayoría de los casos, se encuentran dentro de los contaminantes no regulados, que, dependiendo de los resultados que arrojen las investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia, podrían ser objeto a regulaciones futuras [11]. Entre los tipos de contaminantes emergentes se encuentran los pesticidas, los productos farmacéuticos, las drogas ilícitas, las hormonas esteroidales, los productos de aseo personal y los productos químicos industriales [11]. Dado que existe un alto consumo de estos productos, debería haber preocupación por los posibles efectos a la salud como: actividad estrogénica, anti-andrógena y anti-tiroidea [12].

En México la principal causa del rezago en el estudio de contaminantes emergentes se debe principalmente a que su determinación es complicada y costosa, aunado al hecho de que los métodos analíticos para su determinación se encuentran en desarrollo [13].

Entre los contaminantes emergentes que causan un mayor interés y preocupación por sus posibles afectaciones a la salud, son los colorantes y los fármacos, puesto que son aquellos que tienen mayor descarga.

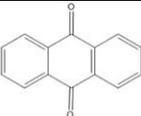
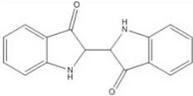
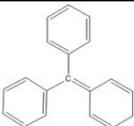
1.3.1 Colorantes

Las actividades industriales liberan grandes cantidades de contaminantes a las aguas residuales, siendo la industria textil la principal fuente emisora de colorantes en el agua. Existen diferentes tipos de pigmentos sintéticos utilizados en diferentes industrias, principalmente de naturaleza no biodegradable. Se estima que se pierde en una cantidad del 5 al 15% de estos compuestos durante la fabricación y el procesamiento, mismos que se desechan en las aguas residuales, los que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamiento de agua debido a su origen y a la estructura química compleja que presentan [14-15].

Los colorantes están formados por grupos de átomos responsables del color, cromóforos. Los grupos cromóforos más comunes son el azo (-N=N-), carbonilo (C=O), metilo (-CH₃) nitro y grupos quinoides (tabla 1.1). Además de clasificarse por su grupo cromóforo, los colorantes también se clasifican de acuerdo con su aplicación: directos reactivos y dispersos, entre otros [14].

Durante su aplicación en la industria textil, los colorantes tienen una pobre fijación sobre las telas, y en el líquido que se descargan, de manera que se pueden encontrar concentraciones de colorante arriba de 1,500 mg/L en las aguas residuales [14]. Estudios recientes han mostrado que, más del 90% de los colorantes persisten después de los tratamientos convencionales y se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos [14], por lo que su presencia en las aguas residuales presenta un riesgo potencial para la salud.

Tabla 1.1 Grupos cromóforos más comunes [14].

Familia	Grupo cromóforo	Gama de colores
Azoicos	– N = N –	Amarillo – Azul
Antraquinonas		Amarillo – Violeta
Indólicos		Azul – Violeta
Triarilmetano		Naranja - Violeta

Dentro de los colorantes más utilizados en la industria se puede mencionar la Rodamina B, que es un colorante orgánico soluble en agua y que contiene cuatro grupos M-etilo en cualquiera de los lados del anillo xanteno (figura 1.5) [16]. Se utiliza en la industria, generalmente para la coloración de lana, algodón, seda, papeles y ropa, además como un tinte trazador dentro del agua, para determinar el transporte y el flujo del agua. Presenta propiedades fluorescentes y persistentes en las aguas residuales.

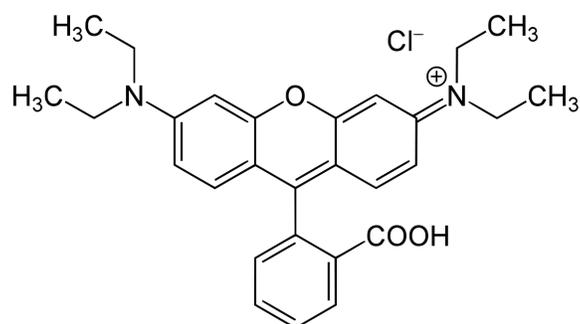


Figura 1.5 Estructura molecular del colorante orgánico Rodamina B.

1.3.2 Fármacos

En los últimos años se ha detectado que los productos farmacéuticos se usan de manera excesiva y, aunque la cantidad detectada de estos fármacos en el medio ambiente acuático es baja, (generalmente en partes por millón o partes por trillón) [17]., esta se ha convertido en un riesgo potencial para los organismos que habitan los cuerpos de agua, así como para el ser humano. La mayoría de estos fármacos provienen de productos de aseo personal, medicamentos veterinarios y otros productos químicos antropogénicos [11]. Debido a lo antes mencionado, la presencia en aguas residuales de fármacos se ha considerado en los últimos años como un problema ambiental emergente [18].

La preocupación al respecto se debe a que estos productos farmacéuticos fueron diseñados para provocar una actividad fisiológica y farmacológica específica, por lo que pueden producir distintas reacciones en los seres vivos [19]. Entre los efectos que pueden ocasionar, se sabe que pueden actuar como disruptores endócrinos, con efectos antiandrógenicos, antitiroideos, crear resistividad microbiológica o producir alteraciones metabólicas en las personas, mientras que en los organismos acuáticos presentan un efecto acumulativo y cambio de sexo [19].

Las vías principales en las cuales los fármacos llegan a las aguas residuales se muestran en la figura 1.6 en la que se puede notar seis principales vías, entre las que destacan: la liberación de desechos, los fármacos caducos y los excretados,

además de los desechos industriales, por parte de los hospitales, de los hogares y los de la industria farmacéutica.

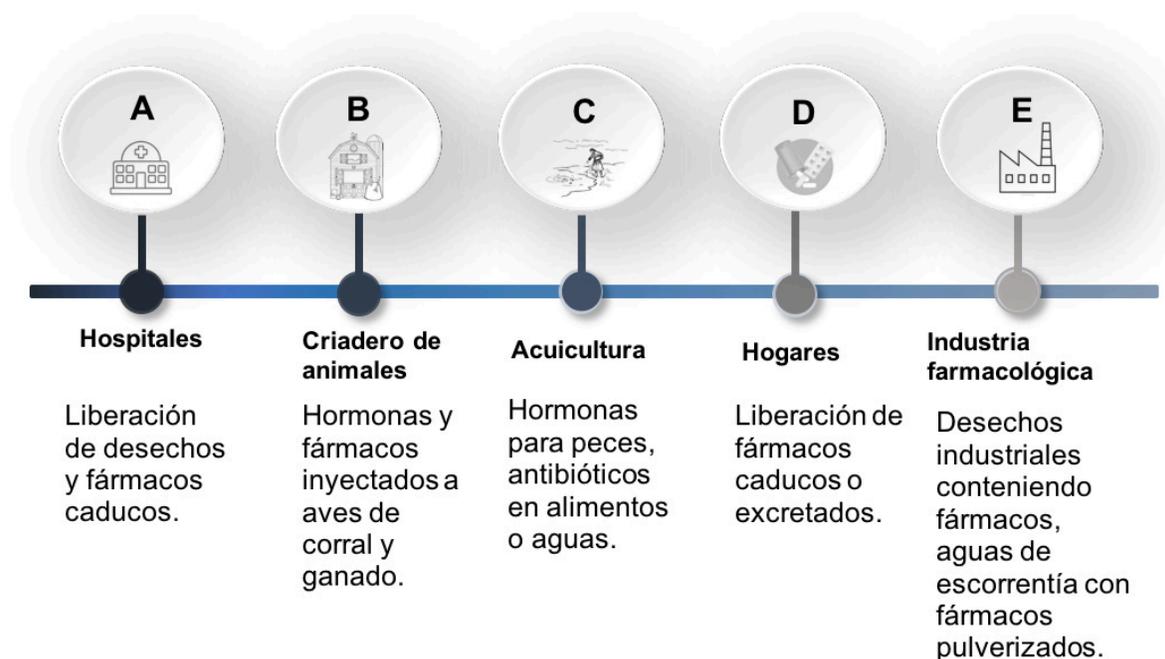


Figura 1.6 Vías principales de liberación de algunos tipos de fármacos en el agua residual [20].

Cabe mencionar que los ciudadanos tienen cada vez mayor acceso a los productos farmacéuticos, por lo que el consumo de estos es cada vez mayor, y las estructuras reguladoras de la distribución no van acordes al cambio; por lo tanto, el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos se hace menos eficiente, esto debido a que los sistemas de tratamiento de agua residual convencional no contemplan la remoción de dichas sustancias.

Algunas investigaciones han reportado que en países industrializados se han encontrado con frecuencia en las plantas de tratamiento de aguas residuales y aguas superficiales, productos farmacéuticos que se utilizan en grandes cantidades para consumo humano y el ganado [9,21].

Por otro lado, en México se ha detectado la presencia de fármacos en algunos cuerpos de agua subterráneos y superficiales, provenientes de la descarga de la industria farmacéutica, como: ácido salicílico, diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno, entre otros fármacos [21-22].

En este sentido, la diferencia entre México y diversos países de Europa en cuanto a la presencia de fármacos en las aguas residuales, radica en la gestión y tratamiento, debido a que el consumo de gramos per cápita de fármacos al año no está por encima de estos países (figura 1.7); sin embargo, el tratamiento que reciben las aguas residuales donde se pueden encontrar dichos contaminantes emergentes, en este caso fármacos, es deficiente, lo cual genera problemas que hay que considerar [9].

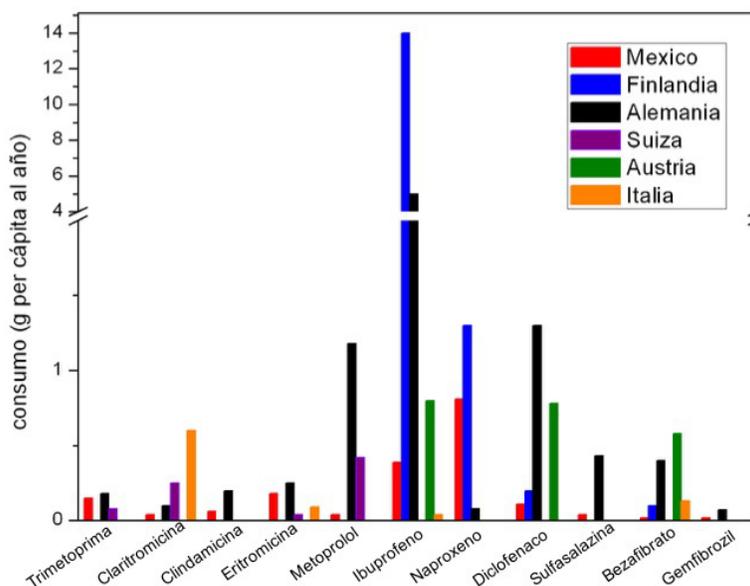


Figura 1.7 Consumo de gramos per cápita al año, de fármacos en diferentes países de Europa, comparados con México [9].

Estudios reportados en 2005 [9] muestran que en México el consumo de antibióticos es de aproximadamente de 4g per cápita al año, siendo el ibuprofeno y el naproxeno los de mayor consumo y el diclofenaco, la sulfasalazina, el bezafibrate y el gemfibrozilo aquellos que se consumen en menor cantidad, aunque con porcentajes considerables con respecto a países de Europa [9].

1.4 Tratamiento de agua residual

Debido a la escasa información sobre los efectos a la salud, la cantidad y el tipo de contaminantes emergentes presentes en el agua residual y al hecho de que no están normados los límites máximos permisibles (LMP) y que los tratamientos convencionales no están diseñados para disminuir o eliminar dichos contaminantes, se ve la importancia de buscar tratamientos avanzados del agua, que ayuden a combatir dichos problemas.

En la descontaminación de agua residual se ha evaluado la eficiencia de los procesos convencionales (físicoquímicos y biológicos) para la remoción de contaminantes emergentes, específicamente fármacos.

En tratamientos físicoquímicos se han evaluado 30 diferentes compuestos farmacéuticos, donde se obtuvo una remoción insignificante, menor que el 20%. Dentro de los procesos evaluados están la coagulación, la floculación o la suavización con cal, siendo el proceso de coagulación el más eficiente para la remoción de fármacos tales como: carbadox, sulfadimetoxina y trimetoprim, pero

resultando ineficiente para la eliminación de diclofenaco, ibuprofeno y ketoprofeno [17].

Por otra parte, Droguí P. García y col. evaluaron la degradación de fármacos a través de tratamientos biológicos, en donde lograron una remoción eficaz de compuestos como diclofenaco, naproxeno y carbamazepina, en un 69%, 45% y 7% respectivamente [17].

Otro tipo de tratamientos son los tratamientos terciarios; dentro de éstos se encuentra la cloración y procesos de oxidación por ozono. Los procesos de oxidación por ozono se caracterizan por el ataque directo de ozono sobre los compuestos, directa o indirectamente, por la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), los cuales generan un gran potencial de oxidación; sin embargo, al reaccionar con diferentes químicos se pueden generar subproductos de efectos desconocidos [17]; por lo tanto, ésta deja de ser una opción, debido a los problemas que puede causar.

En los últimos años se han estudiado e implementado sistemas avanzados para el tratamiento de aguas residuales, tales como: carbón activado, osmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración. Algunas investigaciones mencionan que éstos son procesos efectivos para remover contaminantes emergentes, teniendo una eficiencia cercana al 90%, en combinación con tratamientos fisicoquímicos o tratamientos avanzados [17]. Esto hace que los sistemas de membrana sean una buena opción; sin embargo, la desventaja que presentan estos tratamientos se debe, a los elevados costos de dichos procesos, que hacen que no sean viables

para su implementación en plantas de tratamiento donde se manejan grandes volúmenes de agua.

1.5 Procesos de oxidación avanzada (POA's)

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) son otra alternativa en el tratamiento del agua, son considerados como los más apropiados para remover los contaminantes emergentes. Su importancia radica en que estos procesos tienen la cualidad de ser funcionales cuando los contaminantes presentes en aguas residuales se encuentran en concentraciones bajas, a niveles de trazas. Algunas de las ventajas que presentan los procesos de oxidación avanzada son la mejora en las propiedades organolépticas del agua y que tiene un consumo menor de energía comparado con otros tratamientos avanzados. Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante y usualmente no generan lodos que, a su vez requieran procesos de tratamiento y/o disposición [23].

Los POA's son procesos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes, pues no sólo representan un cambio de fase, como en otros métodos. Los cambios drásticos a la estructura del contaminante se deben a la utilización del radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), lo cual permite atacar casi cualquier molécula orgánica, debido a que reaccionan a $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono, logrando una destrucción completa del contaminante, proceso llamado mineralización [23].

Existen dos divisiones principales de los POA's: a) los procesos no fotoquímicos; dentro de los cuales se encuentran la ozonización en medio alcalino, la ozonización con peróxido de hidrógeno, los procesos fenton, la oxidación electroquímica, la radiólisis gamma y ultrasónica, y b) los procesos fotoquímicos que son métodos que utilizan la luz como fuente de irradiación y se clasifican: oxidación de agua, fotólisis del agua en el ultravioleta al vacío, ultravioleta con peróxido de hidrógeno, ultravioleta con ozono, procesos foto-fenton, fotocatalisis homogénea y fotocatalisis heterogénea [23].

Actualmente la fotocatalisis heterogénea se utiliza principalmente para la descontaminación de agua, la producción de hidrógeno y la reducción y almacenamiento de CO₂. Debido a su versatilidad, su economía, sus buenos resultados y su fácil producción, la fotocatalisis heterogénea ha llamado fuertemente la atención como una alternativa para la descontaminación de aguas residuales.

1.5.1 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis es un fenómeno químico que genera un cambio permanente en las moléculas, a través de un catalizador que es la sustancia que afecta la velocidad de reacción de un proceso determinado. Se puede definir la fotocatalisis como un proceso de adsorción de energía radiante sobre un sólido que genera reacciones químicas que conllevan a la destrucción de los contaminantes [23].

Para llevar a cabo la fotocatalisis es necesario tomar en cuenta: la luz de incidencia, que puede ser solar o generada, el sustrato o contaminante, el oxidante utilizando el aire, O_2 ó H_2O_2 principalmente y un fotocatalizador (semiconductor). La diferencia entre un material semiconductor, un aislante y un conductor está marcada por el ancho de banda de energía prohibida, E_g . El “ E_g ” es la distancia que existe entre la banda de conducción (B_c) y la banda de valencia (B_v) (figura 1.8).

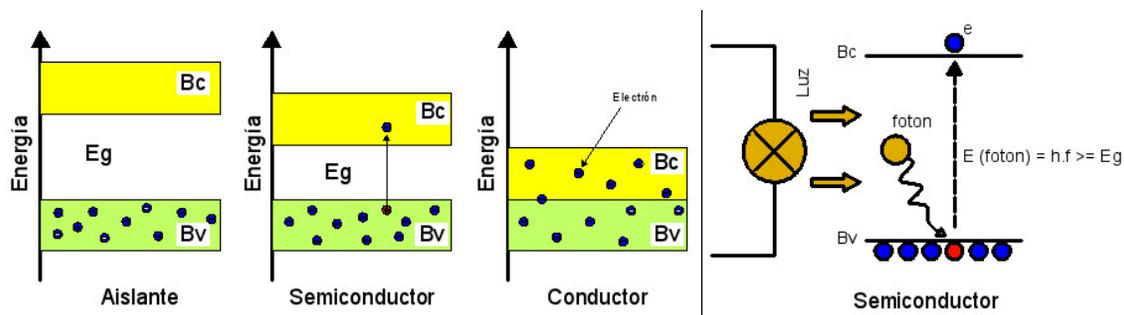


Figura 1.8 Ancho de banda (E_g) de los diferentes tipos de materiales conductores [24] [25].

Una característica de los materiales fotocatalíticos es que éstos tienen un valor de ancho de banda prohibida (E_g) suficiente para que un electrón excitado pase de la banda de valencia a la banda de conducción, no siendo una energía de banda prohibida mayor que la energía irradiada. De ser así, al material se le conoce como un aislante, debido a que no permite la transferencia de carga entre la banda de valencia y la banda de conducción; caso contrario, si la distancia entre ambas bandas es muy pequeña o no existe, se dice que el material es un conductor, el cual provoca que los electrones se muevan libremente entre ambas bandas, provocando la recombinación de los electrones excitados.

La degradación del contaminante ocurre cuando el fotocatalizador es irradiado por luz UV o luz visible. Esta fuente de energía debe ser del mismo potencial o mayor que el valor de ancho de banda prohibida (E_g) del material, la cual excitará a los electrones promoviéndolos desde la banda de valencia (baja energía) hacia la banda de conducción (alta energía), lo cual deja un hueco positivo en la primera banda (B_v). El hueco entra en contacto con el agua (H_2O) o con un ion OH^- , produciendo radicales $\cdot OH$ [26]. Las especies formadas logran modificar químicamente a las sustancias contaminantes y las convierten en sustancias intermediarias inofensivas y biodegradables por el medio ambiente [21].

Para favorecer la actividad fotocatalítica del material semiconductor es necesario evitar y/o retrasar el tiempo de recombinación de los electrones excitados de la banda de conducción a su estado basal (figura 1.9).

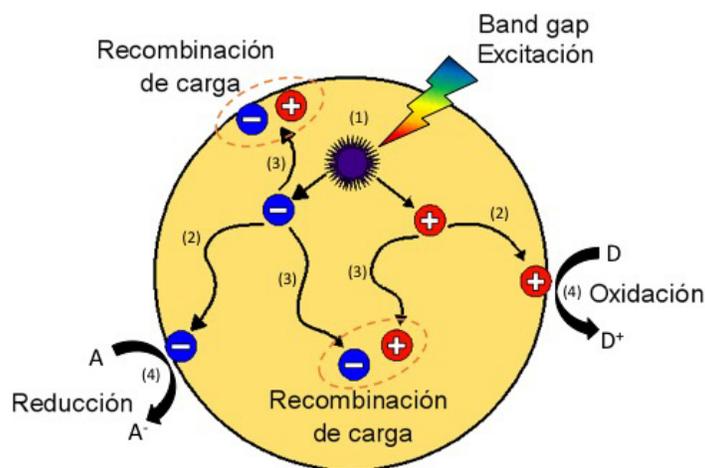


Figura 1.9 Procesos generales en una partícula de un fotocatalizador semiconductor: (1) Excitación igual o mayor al “band gap” (E_g); (2) Difusión de carga; (3) Recombinación de carga; (4) Conversión química [27].

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa especialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas, de aceptadores de electrones, de huecos en la superficie del material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos para reaccionar con el agua y otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor [28]. Adicional al tiempo de recombinación de cargas, se han reportado por diversos autores diferentes características de un material fotocatalítico, las que se deben considerar para tener una buena eficiencia.

1.5.1.1 Características de un material fotocatalítico

Para que un material tenga una mejor respuesta fotocatalítica, debe poseer diferentes características, dependiendo del objetivo para el cual se planee aplicar; ya sea para la degradación de contaminantes, la reducción y/o captura de CO₂, o la producción de H₂, entre otras.

Entre las características que debe tener un material para usarse como un buen fotocatalizador, se pueden mencionar: (1) el ancho de banda (E_g), el cual se busca que sea ligeramente inferior a la energía de excitación, siendo éste un parámetro que dará un panorama de cómo actuarán los electrones al ser excitados bajo luz visible y ayudará a predecir la posible efectividad y el tiempo de recombinación de un material fotocatalítico [23,29]; (2) el tiempo de recombinación que es una característica ligada con el ancho de banda (E_g) del material. Entre más estrecho sea el E_g , habrá un tiempo de recombinación más rápido y menor actividad fotocatalítica para llevar a cabo el proceso de óxido – reducción; pero éste no se

debe exceder y actuar como un aislante, donde el E_g tenga un valor muy alto. Por tal motivo se busca la distancia entre bandas necesaria del material en cuestión para excitar electrones de la banda de valencia y la banda de conducción, prolongando el tiempo de recombinación [23,29]; (3) el área superficial y el volumen de poro; se recomienda que sea lo más grande posible para que haya más sitios activos donde puedan adherirse las partículas y reaccionar el material semiconductor [23,30-31]; (4) el tamaño de partícula es una característica relacionada con el área superficial. Para la eliminación de contaminantes orgánicos, entre más pequeñas sean las partículas, mayor será el número de partículas que puedan adherirse a la superficie de un material y tener un mejor rendimiento fotocatalítico [32]; (5) la morfología ha sido reportada por diversos autores, quienes mencionan que al tener mayor uniformidad las partículas, éstas estimulan las funciones fotocatalíticas del material [32].

Por lo anterior, la selección del material, así como su método de síntesis es la clave para modificar las propiedades fisicoquímicas del semiconductor, lo cual permitirá obtener un fotocatalizador con un gran potencial para ser empleado en la descontaminación del agua.

1.6 Materiales fotocatalíticos

En los procesos fotocatalíticos la elección del material radica en las características y aplicaciones del mismo. En este sentido, el TiO_2 es uno de los semiconductores más estudiados y utilizados hasta el momento; pues posee interesantes

propiedades ópticas, físicas y eléctricas. Estas propiedades han hecho que el TiO_2 tenga una gran variedad de aplicaciones de interés para diversas industrias (pinturas, cerámicos, electrónica, etc.) [33]. El TiO_2 es un material con alta disponibilidad comercial, y con un ancho de banda de 3.2 eV que le permite tener una buena respuesta solamente ante la luz UV.

Existe una amplia gama de semiconductores a utilizar; sin embargo, se buscan aquellos materiales que sean activos ante la luz visible, para tener un consumo bajo de energía.

Teniendo en cuenta las características antes mencionadas, los titanatos son una opción viable, debido a que poseen anchos de banda de entre 2.2 y 2.8 eV, adecuados para ser excitados en la región visible, entre 400-600 nm, los cuales son factores determinantes para su posible aplicación en procesos foto-inducidos [34].

1.6.1 Titanatos

Los titanatos tienen una fórmula general ABO_3 ; A=Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Cu y Zn; B=Ti, Rh, Mn [35]. Existe diferentes tipos de titanatos, entre los cuales se encuentra el tipo ilmenita. La diferencia estructural entre los titanatos tipo ilmenita y otro tipo de titanatos radica en la diferencia de electronegatividad entre los cationes A y B, las cuales se encuentran entre 0.80 y 1.465 [36].

En los materiales con estructura tipo ilmenita, la separación catiónica entre el octaedro adyacente disminuye a medida que los bordes y las caras se comparten, aumentando la repulsión al momento de vincular los poliedros, formando estructuras inestables, lo que beneficia las propiedades ópticas y eléctricas del material (Figura 1.10) [37].

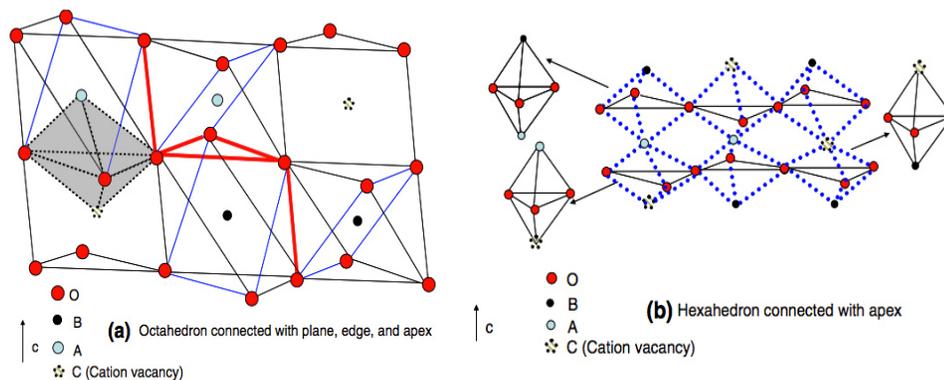


Figura 1.10 Esquema de la estructura cristalina de los titanatos de tipo ilmenita [37].

Los titanatos, debido a sus propiedades químicas, eléctricas y ópticas, son ampliamente utilizados como materiales; (1) ferroeléctricos, por sus capacidades de retener información; (2) termoeléctricos, para crear un voltaje cuando hay una diferencia de temperatura; (3) optoelectrónicos y piezoeléctricos en sensores de gas, sensores de humedad y medios de grabación magnéticos; (4) como catalizadores, entre otras aplicaciones (figura 1.11) [34].

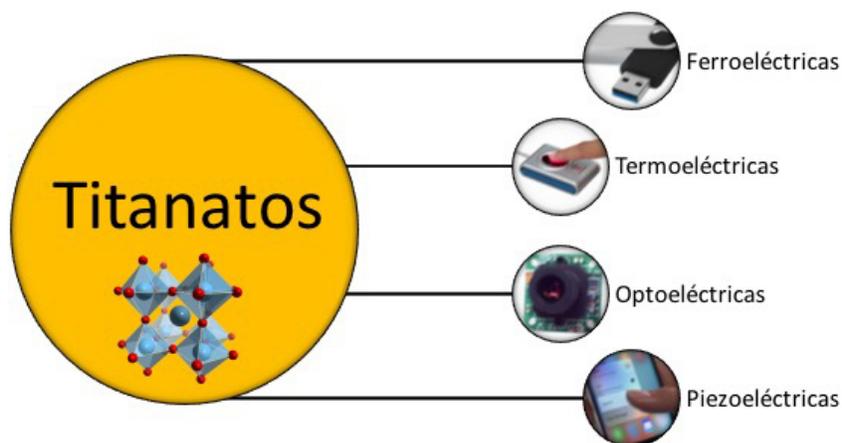


Figura 1.11 Diferentes propiedades de los titanatos [34].

1.6.2 Titanato de Níquel (NiTiO_3)

El NiTiO_3 tiene una estructura ilmenita en la que tanto el Ni como el Ti prefieren la coordinación octaédrica [38]. Posee un valor de ancho de banda (E_g) de 2.18 eV, lo que le permite tener buena capacidad de foto-respuesta, de adsorción en el visible, alta resistencia eléctrica y una amplia gama de aplicaciones fotocatalíticas [35,38-40].

Recientemente algunos investigadores se han interesado en las propiedades catalíticas de los titanatos tipo ilmenita, principalmente del NiTiO_3 , debido a que presenta una mejor estabilidad térmica que otros titanatos, entre los que se pueden mencionar: el ZnTiO_3 y CoTiO_3 [37]. Los titanatos tipo ilmenita a menudo ven afectadas sus propiedades porque algunas de ellas se transforman en estructura perovskita o se descomponen en estructura espinela y rutilo [37]. Esta transformación de estructura ilmenita a perovskita sucede cuando se sintetiza el material por encima de cierta temperatura, generalmente al extenderse por encima de los 900°C [37]. Por tal motivo, es necesario utilizar métodos de síntesis, en los

que se puedan obtener los materiales a bajas temperaturas, para conservar su estructura ilmenita y sus propiedades [37].

1.7 Métodos de síntesis

El método de estado sólido o método cerámico tradicional es el más conocido y más comúnmente utilizado, el cual consiste en mezclar mediante molienda, los precursores (óxidos o carbonatos) de manera homogénea en cantidades estequiométricas, sometidos a tiempos prolongados y elevadas temperaturas. El éxito de este método es innegable; sin embargo, se han buscado alternativas que tengan un menor consumo de energía y tiempos más reducidos de reacción [41].

En la actualidad se encuentra reportada una gran variedad de métodos de síntesis, con el objetivo de optimizar las condiciones de síntesis disminuyendo los tiempos de reacción y tratando de abatir las temperaturas de reacción. Estos métodos de síntesis se han nombrado como métodos de química suave. Entre los diferentes métodos de química suave se pueden encontrar: la co-precipitación, la solvo-combustión, el “electrospinning”, el pechini, el sol-gel, el hidrotermal, el microondas, etc. La elección del método de síntesis dependerá de las características que se busque del material, siempre tratando de sintetizar el material de una manera reproducible y amigable con el medio ambiente, de manera que el tiempo y la energía juegan un papel muy importante. Cada uno de los diferentes métodos de síntesis se somete a distintas condiciones para obtener un material puro y cristalino, con ciertas propiedades fisicoquímicas. Algunas condiciones pueden variarse con

el fin de modificar las propiedades fisicoquímicas del material, para incrementar su eficiencia.

En la tabla 1.2 se muestran algunas de las características de los diferentes métodos de síntesis [32,34-35,38,42-43].

Tabla 1.2 Características de los diferentes métodos de síntesis.

	Estado sólido	Pechini	Sol-Gel	Hidrotermal	Microondas
Cristalinidad	Muy alta	Alta	Alta	Media	Media
Temperatura	➤ 900 °C	± 900 °C	500 - 900 °C	100 - 200 °C	50 – 200 °C
Tamaño de partículas	Muy grandes	Grandes	Medianas	Pequeñas	Pequeñas
Morfología	Bien definida	Homogénea	Homogénea	Controlable	Controlable
Área superficial	Baja	Alta	Alta	Controlable	Controlable
Tiempo de calcinación	Muy largos	Largos	Medianamente largos	Controlable	Controlable

Lo que se busca al emplear algún método de síntesis, además de optimizar tiempos y energía, es obtener un fotocatalizador más eficiente en la región visible.

En las últimas décadas ha cobrado gran relevancia el uso de los métodos de síntesis vía microondas e hidrotermal, esto debido a que son métodos en los que se trabaja a temperaturas bajas y en tiempos de procesamiento notablemente reducidos, en comparación con los procesos tradicionales; además, tienen la facilidad de

modificar diferentes condiciones que se ven reflejadas en el control de ciertas características fisicoquímicas del material.

1.7.1 Microondas

La síntesis de materiales vía microondas presenta grandes beneficios, en comparación con los métodos tradicionales, tales como: ahorro energético, tiempos cortos de procesado, mayor rendimiento, procedimiento económico y amigable con el medio ambiente, etc. El método de síntesis vía microondas es un proceso en el que existe un perfil inverso de temperatura, comparado con los métodos tradicionales; pues el calentamiento ocurre por conversión, en lugar de por transferencia de energía [41].

El calentamiento que se genera vía microondas se caracteriza por un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo. La resistencia a dicho movimiento genera calor [41]. El tipo de interacción del campo electromagnético con los materiales que ocurre en la síntesis vía microondas es de transmisión (figura 1.12), la cual es capaz de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor [41].

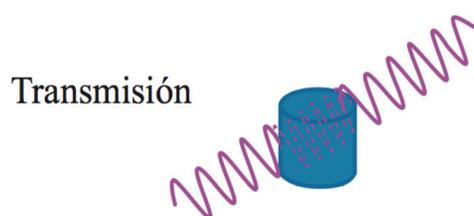


Figura 1.12 Interacción del campo electromagnético con los materiales en la síntesis, vía microondas [41].

Dos de las principales características del calentamiento por microondas es: (1) una radiación penetrante, en la que la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción de nivel molecular con el campo electromagnético (figura 1.13), siendo crucial la forma de transferencia de energía en la síntesis de los materiales; (2) el calentamiento es más rápido, reduciendo el tiempo de procesado respecto a las síntesis convencionales, manteniendo las propiedades e incluso muchas veces mejorándolas [41].

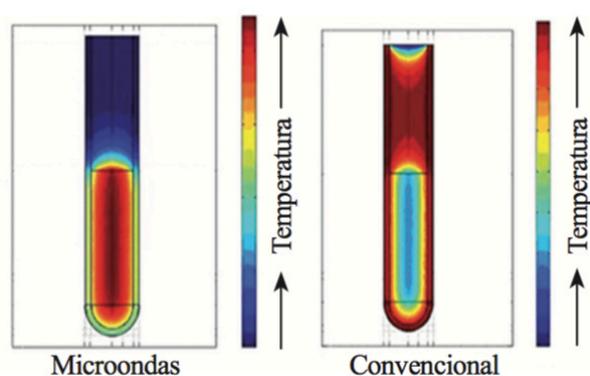


Figura 1.13 Comparación de la distribución de la temperatura durante el calentamiento por microondas y de manera convencional [41].

1.7.2 Hidrotermal

La síntesis de materiales vía hidrotermal es un método en el que las reacciones químicas se llevan a cabo a presiones y temperaturas mayores que las condiciones ambientales. Las temperaturas del proceso son más bajas en comparación con métodos tradicionales (100 - 200 °C), pero las presiones son mucho más elevadas (500 – 1500 atm.). La presión que se genera durante el proceso de síntesis depende de la temperatura, y el disolvente generalmente es agua; sin embargo, se pueden utilizar otros tipos de disolventes, como: etanol, etilenglicol, ácidos, etc. [44].

En la síntesis por hidrotermal, el crecimiento del cristal consiste en calentar un líquido en una autoclave de acero, por encima de su punto de ebullición, lo cual genera una presión superior a la atmosférica. Se mantiene un gradiente de temperatura entre los extremos opuestos de la cámara de crecimiento. En el extremo más caliente, el nutriente se disuelve mientras que el extremo más frío sirve para formar los cristales. De esta manera se logra hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (figura 1.14) [45].

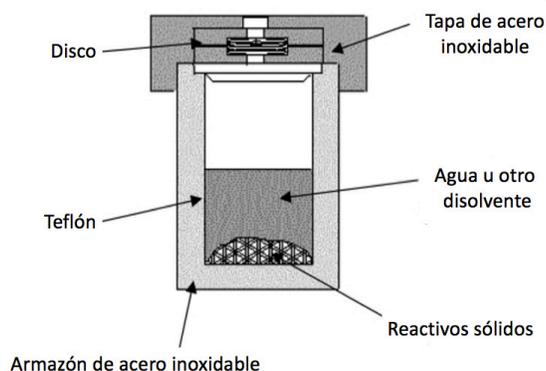


Figura 1.14 Componentes de una autoclave de acero para síntesis de materiales, vía hidrotermal [45].

Los parámetros fisicoquímicos que afectan a este tipo de síntesis son entre otros: el orden de adición de los reactivos, la concentración de los reactivos, la estequiometría, la cantidad y el tipo de disolvente utilizado, el pH, el tiempo, la temperatura y el enfriamiento de la muestra [46].

Es importante mencionar que, a pesar de que el NiTiO_3 ya ha sido reportado empleando diversos métodos de síntesis, en la actualidad no se han encontrado reportes donde se haya sintetizado por microondas y pocos reportes se han

encontrado donde se emplea el método de hidrotermal, por lo que se considera que ésta es un área de oportunidad, con el fin de tener una nueva ruta de síntesis del NiTiO_3 que reduzca los tiempos de reacción, el consumo de energía y que permita la modificación de sus propiedades fisicoquímicas, para evaluar sus propiedades fotocatalíticas.

Por otro lado, con el fin de eficientar el desempeño fotocatalítico de un compuesto, diversos autores han hecho diferentes modificaciones a los materiales, tales como el dopaje, el depósito de co-catalizadores, las heterouniones y la unión de dos óxidos (óxidos mixtos). La síntesis de óxidos mixtos consiste en la unión de dos o más óxidos mediante fuerzas débiles, cuyo objetivo es incrementar el desempeño fotocatalítico del polvo.

1.8 Óxidos mixtos

Como se mencionó en el párrafo anterior, los óxidos mixtos son una alternativa para la formación de nuevos materiales que pudiesen tener mejor respuesta que los ya existentes o comerciales, como el TiO_2 P-25 y pudiesen activarse en la luz visible, para ser implementados en procesos de tratamiento de aguas residuales, como parte de tratamientos avanzados.

En los óxidos mixtos, su estructura cristalina no se ve modificada debido a que es una unión superficial. Diversos autores reportan algunas de las características a considerar para realizar óxidos mixtos, tales como: (1) un área superficial lo más

alta posible, (2) un elevado volumen de poro, (3) una morfología uniforme y (4) un tamaño de partícula pequeño.

En este sentido, la elección de los óxidos simples debe hacerse de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas, para que propicie una buena sinergia que logre acoplarse al óxido ternario, con el fin de incrementar su desempeño fotocatalítico.

1.8.1 Óxido de zinc

El ZnO es un semiconductor tipo n, con un valor de ancho de banda (E_g) de ≈ 3.1 eV, es abundante, económico y fácil de sintetizar. El óxido de zinc, ha sido utilizado como: sensor químico, en resistencias de memoria, para energía fotovoltaica y en fotocátalisis; esto debido a que poseen excelentes propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas y piroeléctricas [15,45]. Las nanopartículas de ZnO también se han utilizado como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos y la eliminación de olor, como desinfectantes.

1.8.2 Óxido de hierro

El α -Fe₂O₃ (hematita), es un semiconductor tipo n, abundante en la naturaleza, económico, de fácil síntesis, y no es tóxico, por lo que es considerado como un material amigable con el medio ambiente, con un valor de ancho de banda en la región visible ($E_g \approx 2.1$ eV). El óxido de hierro es un óxido termodinámicamente estable a temperatura ambiente, que se ha utilizado en muchas áreas, tales como

baterías de iones de litio, pigmentos, sensores y fotocátalisis [48-49]. En el área de fotocátalisis, ha mostrado tener buena capacidad de absorción de luz visible, para la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos.

Debido a lo anterior, en este trabajo se busca preparar una serie de óxidos mixtos empleando titanato de níquel (NiTiO_3) y óxidos simples, tales como: ZnO y Fe_2O_3 , los cuales se encuentran de manera abundante en la naturaleza y, además, se pueden obtener por métodos de síntesis sencillos y reproducibles a bajas temperaturas. Por tal motivo, son una opción viable para obtener óxidos mixtos que tengan buena sinergia con el NiTiO_3 .

Por otro lado, buscando eficientar el resultado en las evaluaciones fotocatalíticas de los materiales, recientes investigaciones han reportado el incremento de estas propiedades, utilizando ondas ultrasónicas durante el proceso de reacción fotocatalítica.

1.9 Ultrasonido (sono-fotocatálisis)

En los últimos años, la sono-fotocatálisis se ha estudiado y se ha utilizado ampliamente como un proceso de oxidación avanzada para la degradación de contaminantes presentes en aguas residuales [50-51]. El mecanismo principal de la agitación por ultrasonido es la generación de cavitaciones acústicas, que es un proceso de formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas, que conlleva a la generación de altas temperaturas (5000 K) y altas presiones (1000 atm) durante

un corto período de tiempo. Sucesivamente, las moléculas de agua pueden descomponerse en especies radicales altamente reactivos, tales como radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) y los radicales de hidrogeno ($\text{H}\cdot$) a temperaturas y presiones elevadas [50-51]. Estos radicales generados en el sistema son oxidantes muy fuertes con la capacidad de descomponer rápidamente los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales. Sin embargo, las investigaciones han demostrado que el empleo únicamente de ondas ultrasónicas tiene una eficiencia limitada, además de no ser capaz de eliminar por completo los contaminantes presentes en las aguas residuales. De modo que, la aplicación de catalizadores con buena capacidad de adsorción durante el proceso sono-fotocatalítico puede aumentar la velocidad de formación de las burbujas de cavitación, al proporcionar núcleos adicionales y aumentar la eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos en un periodo de tiempo más corto [51].

En virtud de ello, el uso de ondas ultrasónicas durante la reacción fotocatalítica utilizando óxidos mixtos de tipo $\text{NiTiO}_3/(\text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ podrá incrementar la actividad fotocatalítica en un tiempo de vida más corto para la degradación de contaminantes orgánicos.

1.10 Análisis crítico

Debido a que los titanatos con estructura ilmenita presentan una buena estabilidad térmica y propiedades físico-químicas con potencial aplicación para la descontaminación de las aguas residuales, mediante procesos fotocatalíticos [37]

[52], el NiTiO₃ ha sido tema de estudio de recientes investigaciones, quienes han tratado de obtener el polvo por una ruta de síntesis reproducible e intentando mejorar sus propiedades físico-químicas para su aplicación fotocatalítica. En ese sentido, el NiTiO₃ ha sido preparado bajo diferentes métodos de síntesis; desde los tradicionales como estado sólido, hasta métodos de química suave como sol-gel, pechini, hidrotermal y solvo-combustión [35,38-39,53-55]. Sin embargo, algunos autores reportan la síntesis del material con impurezas de TiO₂ y/o NiO aún después de un tratamiento térmico a elevadas temperaturas. La temperatura de calcinación de este material va desde los 600 °C hasta los 1000 °C, dependiendo del método de síntesis empleado. Ciertos autores han reportado que conforme haya un incremento en la temperatura esto conducirá a la presencia de impurezas, la transformación a fases indeseadas o decremento en la actividad fotocatalítica [34,38,55-57].

Uno de los métodos de síntesis que ha llamado la atención y el cual aún se puede considerar como un método nuevo, debido que recién empieza a utilizarse para la síntesis de ciertos materiales, es el método de síntesis vía microondas.

Entre los estudios reportados, empleando el método de síntesis vía microondas se puede mencionar a Thuy-Duong Nguyen-Phan y col. Que reportaron la síntesis de NiTiO₃ utilizando un microondas convencional (LG Electronics MW209QV) [32], en el que la muestra fue sometida a un tratamiento térmico a 600 °C durante 5 horas, obteniendo trazas de TiO₂ en fase rutilo. Los principales resultados se centran en la

modificación de la morfología; sin embargo, no se evaluó la actividad fotocatalítica del compuesto.

Por otra parte, Thanh-Truc Pham y col. [58] sintetizaron TiO_2 dopando con partículas de Ni, utilizando un microondas convencional (MWO-20MK1). Los resultados reportados indican la formación de pequeñas cantidades de NiTiO_3 , cuando utilizaron un alto porcentaje de Ni, el cual mejora la actividad fotocatalítica del compuesto bajo irradiación de luz visible.

Algunos autores han reportado resultados del titanato de níquel para diversas aplicaciones fotocatalíticas, tales como: producción de hidrógeno [59-60], y degradación de contaminantes orgánicos, siendo esta última en la cual se tienen más reportes. El resultado lo adjudican al posicionamiento de bandas del NiTiO_3 , las cuales tienen más afinidad hacia la oxidación, con un E_g (≈ 2.2 eV), cercano al visible.

En la tabla 1.3 se muestra un resumen de los resultados obtenidos del NiTiO_3 en la degradación de diferentes contaminantes, así como las condiciones de reacción y las eficiencias logradas.

Tabla 1.3 Degradación de contaminantes utilizando NiTiO₃ [38-39,48,53,61].

NiTiO ₃		
Contaminante Orgánico	Condiciones	Eficiencia
Azul de metileno	Luz visible LED - 0.5W	5%
Violeta de Metilo	Luz visible xenón - 300W	9%
Azul bromofenol	Lámpara UV – 254 nm	15%
Rodamina B	Luz visible xenón - 300W	50%
Fluoresceína	Lámpara UV – 254 nm	63%
Safranina T	Lámpara UV – 254 nm	74%
Pironina B	Lámpara UV – 254 nm	90%
Ácido húmico	Lámpara UV - 300W	95%

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, se puede mencionar que el NiTiO₃ ha sido evaluado con diferentes colorantes, obteniendo elevados porcentajes de degradación. Sin embargo, es importante mencionar que las reacciones son efectuadas bajo lámparas de xenón de muy alta potencia.

En cuanto a utilizar estos materiales en la degradación de fármacos, no se encontraron reportes. Hasta ahora el material más utilizado para degradación de fármacos es el TiO₂, siendo eficiente bajo luz UV, sin lograr la mineralización completa del contaminante, por la formación de varios compuestos intermediarios [62-64].

Como se puede observar, el NiTiO₃ por sí mismo, presenta bajas eficiencias, por lo que algunos investigadores han estudiado la forma de incrementar su actividad fotocatalítica, reportando el dopaje de ciertos óxidos con pequeñas cantidades de titanato de níquel, que favorece la separación del par hueco-electrón fotogenerado, dando como resultado una vida más larga de los portadores de carga y, por lo tanto,

mejora la actividad fotocatalítica [65-68]. Así, por ejemplo, Yaping Zeng y col. reportaron que al dopar con 3%(wt) de NiTiO₃ las partículas de g-C₃N₄ lograron incremental hasta 3 veces la producción de hidrógeno, debido a una fuerte absorción en la región del visible y una baja recombinación de electrones fotogenerados producto de la heteroestructura formada [59-61].

Por otra parte, Yi-Jing Lin y col. realizaron un estudio de la cantidad óptima de partículas de Ag, que sustituyeran los iones de Ni en la estructura ilmenita. Realizando el dopaje con 10% de Ag, lograron incrementar la eficiencia del NiTiO₃ en un 15% bajo luz visible [57].

Otra alternativa para incrementar la actividad fotocatalítica del titanato de níquel es a través de la síntesis de óxidos mixtos, donde el porcentaje de depósito es mayor que el dopaje. El incremento en la actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos se puede atribuir a diversos factores, tales como: la sinergia en la morfología entre ambos óxidos [66], el uso de un semiconductor donador de electrones (tipo n) junto a un semiconductor donador de huecos (tipo p) para facilitar la separación de portadores de carga fotogenerados [69]; y/o la formación de heteroestructuras que disminuyan la recombinación del par hueco-electrón [70].

Ying Zhang y col. [48] prepararon óxidos mixtos en una relación molar 1:10, 2:10, 3:10 and 4:10 de NiTiO₃ y Fe₂O₃. El método de síntesis fue “in-situ” vía hidrotermal, evaluando su actividad fotocatalítica en la degradación de RhB a 3 ppm, empleando una lámpara de xenón de 300W, siendo la muestra con una relación 2:10 de

NiTiO₃/Fe₂O₃ la que presentó mejores resultados, logrando degradar el 85% del contaminante. Este resultado fue atribuido a una menor tasa de recombinación.

De igual manera, W.S. Mohamed y col. [71] sintetizaron nanoparticulas de ZnO y Eu₂O₃, además de preparar diferentes relaciones de óxidos mixtos con 5%, 10% y 15% de Eu₂O₃, sintetizados vía co-precipitación para la degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando lámparas de luz UV, siendo el óxido mixto con 5% de Eu₂O₃ el que exhibió la más alta actividad fotocatalítica de entre los óxidos puros y las otras relaciones de óxidos mixtos, atribuida a las propiedades fisicoquímicas del compuesto; como una alta cristalinidad, una mayor área superficial y menor tamaño de partícula, habiendo una sinergia entre ambos óxidos para lograr degradar hasta un 95% del contaminante, en 180 min.

Por otra parte, E.T. Deva Kumar y col. [72] sintetizarón óxidos mixtos de tipo BiVO₄/ZnO, atribuyendo la eficiencia fotocatalítica del compuesto a una absorción prolongada en la región visible, que a su vez reduce la recombinación de los pares electrón hueco de los electrones, reduciendo hasta un 64% de la DQO, en seis horas de reacción en presencia de luz solar.

Por último, recientes investigaciones han publicado que al implementar el ultrasonido como medio de agitación, durante el proceso de degradación, se ha logrado favorecer la degradación en un tiempo de vida más corto, debido a que el ultrasonido mejora la transferencia de carga entre la fase líquida y la superficie del catalizador, además de ocasionar un efecto de cavitaciones producto de las ondas

ultrasónicas que aumenta la producción de radicales hidroxilos $\text{OH}\cdot$, lo que permite una mayor degradación de contaminantes orgánicos [47,73-76].

Dentro de los parámetros principales a considerar durante una reacción fotocatalítica, utilizando ondas de ultrasonido como medio de agitación, está el tiempo de reacción, que no debe ser mayor que 180 min. Con respecto a la temperatura, esta debe mantenerse entre los 20 y los 30 °C, y utilizar una frecuencia de 60 kHz [51]. La combinación de los factores involucrados se verá reflejada en un mejor comportamiento en la degradación fotocatalítica.

De acuerdo con el análisis bibliográfico realizado, se puede mencionar que la síntesis del NiTiO_3 por el método de microondas ha sido escasamente reportada. No se han encontrado reportes de óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/(\text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$, preparados utilizando microondas asistido por hidrotérmico de manera “in-situ”. En relación con su actividad fotocatalítica, no se han encontrado reportes en la degradación de fármacos tales como ciprofloxacina y acetaminofén, así como éstas llevadas a cabo bajo agitación por ultrasonido (sono-fotocatálisis).

Con base en lo antes mencionado, se consideró importante llevar a cabo el estudio de la síntesis y caracterización del NiTiO_3 por el método de microondas, la preparación de óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$, $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, mediante el método de hidrotérmico y la evaluación fotocatalítica de estos materiales en la degradación de moléculas modelo de rodamina B (5 ppm), ciprofloxacina (10 ppm) y acetaminofén

(10 ppm), empleando dos tipos de agitación (magnética y ultrasonido) irradiados bajo luz solar simulada.

1.11 Hipótesis

La síntesis de óxidos mixtos NiTiO₃/ (ZnO, Fe₂O₃) producirá materiales activos bajo luz visible, incrementando la actividad fotocatalítica en la degradación de compuesto orgánicos recalcitrantes propiciada por una disminución en la velocidad de recombinación del par hueco-electrón.

1.12 Objetivo general

Degradar, mediante el proceso fotocatalítico, contaminantes orgánicos (RhB, Cipro, ACT) en solución acuosa bajo dos métodos de agitación (magnética y ultrasonido), utilizando óxidos mixtos de tipo NiTiO₃/ (ZnO, Fe₂O₃) como fotocatalizadores, sintetizados por métodos de química suave.

1.13 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el NiTiO₃ por el método de microondas.
- Sintetizar y caracterizar los óxidos simples; ZnO y Fe₂O₃ por el método de hidrotermal.
- Obtener óxidos mixtos de tipo NiTiO₃/ (ZnO, Fe₂O₃), en diferentes relaciones (90:10, 50:50, 10:90) por el método de microondas asistido por hidrotermal.

- Caracterizar los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas, tales como: DRX, SEM, BET, DTP, UV-VIS y PL.
- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de los óxidos mixtos en la degradación del colorante RhB a 5 ppm y los fármacos Ciprofloxacina y Acetaminofén a 10 ppm, empleando una lámpara de xenón de 35 W, bajo dos tipos de agitación: magnética y por ultrasonido.

CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe de manera detallada el método utilizado en la obtención de los semiconductores: titanato de níquel (NiTiO_3) sintetizado vía microondas, óxido de zinc (ZnO) y óxido de hierro (Fe_2O_3) sintetizados mediante el método de hidrotermal, así como la preparación de una serie de óxidos mixtos de tipo $\text{NiTiO}_3/(\text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$, sintetizados de manera “in-situ” por un método vía microondas, asistido por hidrotermal. Además, se describen las diferentes técnicas de caracterización empleadas y las condiciones bajo las cuales fueron evaluadas sus propiedades fotocatalíticas. En la figura 2.1 se muestra, un esquema del método seguido en este trabajo de investigación.

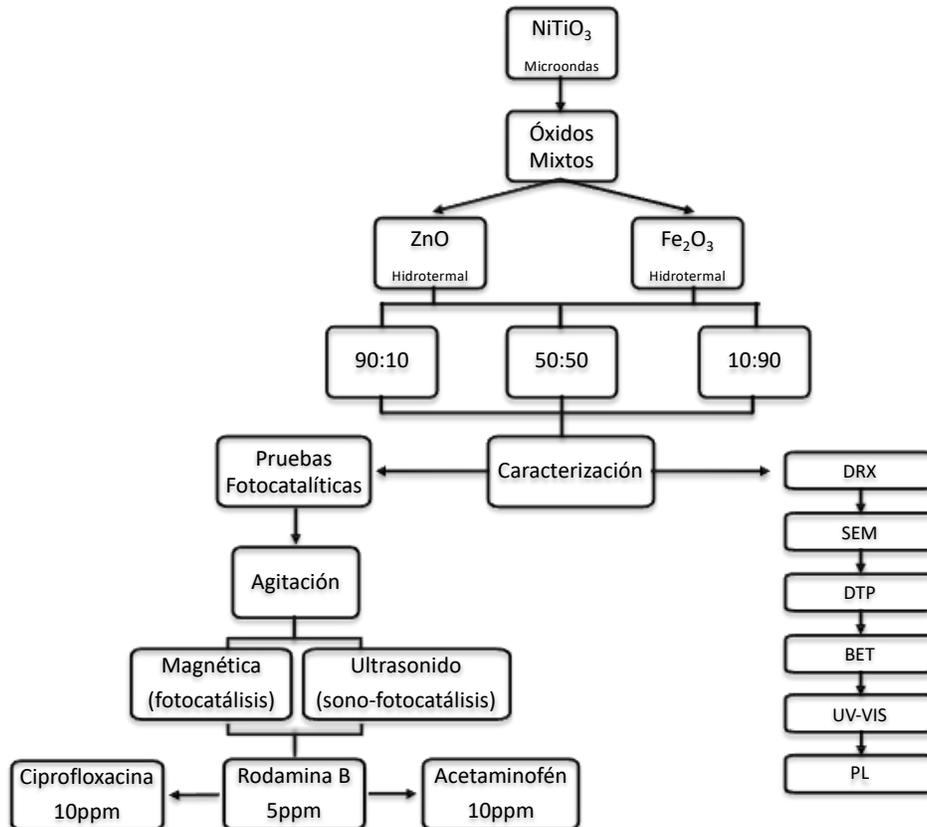


Figura 2.1 Diagrama general de experimentación

Primeramente, se llevó a cabo la síntesis del titanato de níquel vía microondas, en seguida se sintetizaron los óxidos mixtos NiTiO₃/ZnO y NiTiO₃/Fe₂O₃ de manera “in-situ” por el método de microondas asistido por hidrotermal. Con fines de estudio y comparación, se realizaron la síntesis y caracterización de los óxidos simples ZnO y Fe₂O₃. Posteriormente los semiconductores fueron evaluados en la degradación de las moléculas orgánicas modelo, bajo luz solar simulada, empleando dos tipos de agitación.

2.1 Síntesis del titanato de níquel (NiTiO₃), óxido de zinc (ZnO) y óxido de hierro (III) (Fe₂O₃)

2.1.1 Síntesis del titanato de níquel vía microondas

La síntesis del titanato de níquel se realizó mediante el método de química suave de microondas. En la tabla 2.1 se presenta la lista de reactivos utilizados en la síntesis del compuesto.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de NiTiO₃ vía microondas

Reactivo	Fórmula	CAS	Pureza	Marca
Nitrato de níquel	N ₂ NiO ₆ ·6H ₂ O	13478-00-7	99.9%	Sigma Aldrich
Butóxido de titanio	C ₁₆ H ₃₆ OTi	5593-70-4	97.0%	Sigma Aldrich
Ácido cítrico monohidratado	C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	5949-29-1	99.0%	Fermont
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	99.8%	Sigma Aldrich
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	64-17-5	99.9%	Fermont

La síntesis del titanato de níquel se llevó a cabo siguiendo los siguientes pasos. Primeramente, se realizó el cálculo estequiométrico de los precursores

correspondientes. Se pesó 1.88 g de nitrato de níquel y se disolvió en 20 ml de agua desionizada, hasta la disolución total del sólido, dando como resultado un líquido cristalino de color verde agua (solución A). Al mismo tiempo, en un segundo vaso de precipitado se colocaron 20 ml de etanol y se adicionó lentamente 2.22 ml de butóxido de titanio (solución B), formándose una solución blanca.

Una vez disueltas ambas soluciones (A y B), se vertió la solución A en la solución B y se mantuvo en agitación constante durante 10 min, a temperatura ambiente, obteniéndose una solución de color verde agua. A continuación, se aumentó la temperatura de la plancha hasta alcanzar los 40 °C, para favorecer la reacción. Una vez que se alcanzó la temperatura indicada, se adicionó 1.66 g de ácido cítrico, que actúa en la solución como un agente quelante, ayudando a la interacción entre los precursores de la síntesis, se continuó agitando hasta su completa disolución. Por último, se añadieron 0.6 ml de etilenglicol a la solución y se permaneció en continua agitación, hasta obtener una solución homogénea.

La solución obtenida se depositó en un vaso de teflón de 60 ml y se colocó en un microondas, marca CEM - modelo MARS 6, a una temperatura de 50 °C durante 60 min., con una rampa de 20 min, una potencia de 450W y una presión de 800 psi sometida bajo agitación magnética.

El producto obtenido se transfirió a un vaso de precipitado y se colocó sobre una plancha de calentamiento, a una temperatura de 80 °C, durante 6 hrs., para la evaporación total de los solventes y, posteriormente, se molió para homogeneizar la muestra. Teniendo la muestra en forma de polvo, se colocó ésta sobre un crisol

de porcelana y se sometió a un tratamiento térmico en una mufla bajo las condiciones enunciadas en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones de calcinación para la síntesis de NiTiO₃ vía microondas.

T. Inicial (°C)	T. Final (°C)	Rampa (°C/min)	Duración (horas)
30	300	1	2:00
300	500	1	2:00
500	600	1	2:00

Una vez terminado el tratamiento térmico, se esperó a que la mufla bajara a temperatura ambiente para sacar la muestra, la cual tomó un color amarillo pálido. Por último, se continuo con un proceso de molienda sobre un mortero de ágata, para homogeneizar la muestra. El procedimiento se encuentra ilustrado bajo el siguiente esquema (figura 2.2)

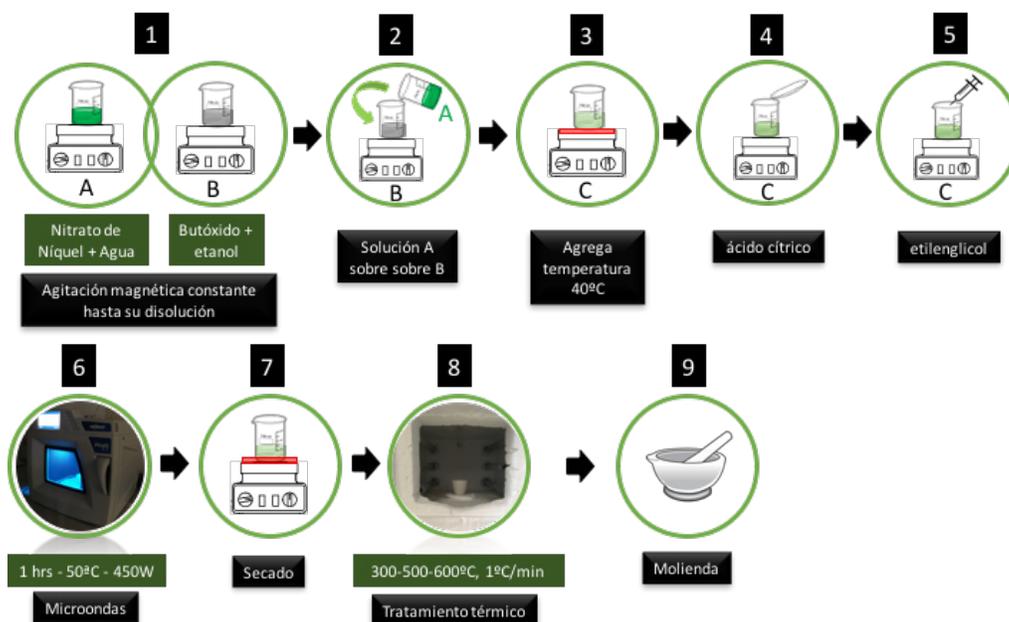


Figura 2.2 Esquema que indica la síntesis del NiTiO₃, vía microondas y calcinado a 600°C.

2.1.2 Síntesis de óxido de zinc vía hidrotermal

La síntesis del óxido de zinc se realizó mediante el método de química suave de hidrotermal. En la tabla 2.3 se presenta la lista de reactivos utilizados en la síntesis del compuesto.

Tabla 2.3 Reactivos utilizados en la síntesis de ZnO vía hidrotermal.

Reactivo	Fórmula	CAS	Pureza	Marca
Acetato de zinc dihidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	557-34-6	99.3%	Fermont
Hidróxido de amonio	NH_4OH	1336-21-6	-	DEQ
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	9003-39-8	-	Sigma Aldrich
Agua destilada	-	-	-	-

La síntesis del óxido de zinc se llevó a cabo siguiendo los siguientes pasos: primeramente, se realizó el cálculo estequiométrico de los precursores correspondientes, se disolvió 2.696 g de acetato de zinc en 40 ml de agua destilada y se mantuvo en agitación magnética hasta la disolución total del sólido, dando como resultado un líquido cristalino incoloro.

Se adicionó gota a gota hidróxido de amonio hasta tener una solución básica (pH 8-9). Posteriormente, se agregaron 0.3 g de polyvinylpyrrolidone lo que ayudó en un cambio en la morfología. Se mantuvo bajo agitación constante hasta formar una solución de tonalidad blanca.

A continuación, se transfirió la solución a un reactor de teflón de 80 ml, para llevarlo a reacción por hidrotermal, el cual se sometió a una temperatura de 180 °C en un horno durante 14 hrs. Una vez que terminó el tiempo de reacción, se sacó el reactor para enfriarlo a temperatura ambiente. La solución proveniente del reactor de hidrotermal se depositó en un vaso de precipitado y se dejó sedimentar. El sólido recuperado se lavó con agua y etanol, hasta reducir su pH a estado neutro, utilizando una centrífuga para la separación de los polvos. El producto se secó sobre una plancha de calentamiento, a una temperatura de 80 °C, durante 6 hrs. El polvo obtenido fue molido, con la finalidad de homogeneizar la muestra. En la figura 2.3, se ilustra el procedimiento.

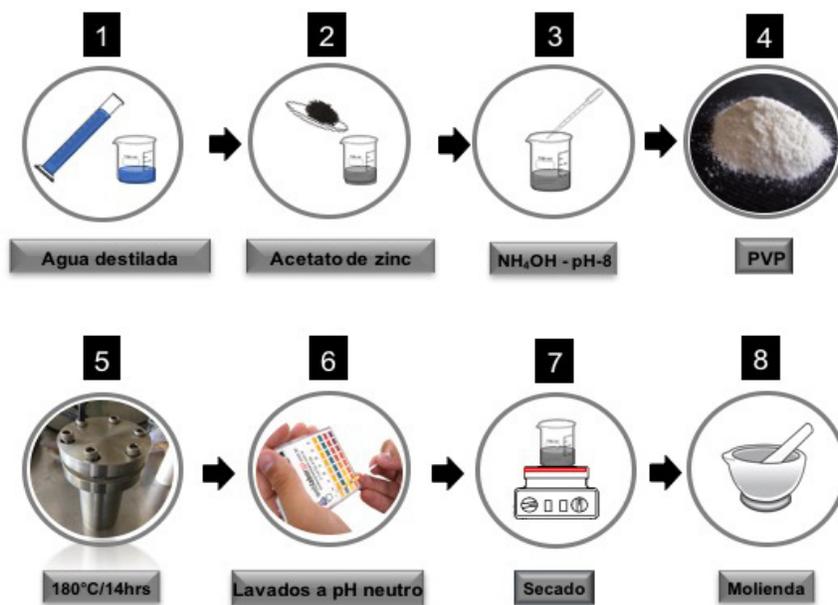


Figura 2.3 Esquema sobre la síntesis de ZnO, vía hidrotermal.

2.1.3 Síntesis de óxido de hierro (III) vía hidrotermal

La síntesis del óxido de hierro (III) se realizó mediante el método de química suave de hidrotermal. En la tabla 2.4 se presenta la lista de reactivos utilizados en la síntesis del compuesto.

Tabla 2.4 Reactivos utilizados en la síntesis de Fe₂O₃ vía hidrotermal.

Reactivo	Fórmula	CAS	Pureza	Marca
Nitrato de hierro nanohidratado	FeN ₃ O ₉ ·9H ₂ O	7782-61-8	99.99%	Sigma Aldrich
Hidróxido de potasio	KOH	-	5 M	-
Agua desionizada	-	-	-	-

La síntesis del óxido de hierro (III) se llevó a cabo siguiendo los siguientes pasos: en un vaso de precipitado se colocaron 30 ml de agua desionizada, en seguida se adicionaron 5.05 g de nitrato de hierro, se mantuvo en agitación magnética hasta la disolución total del sólido, dando como resultado un líquido cristalino de color marrón. En seguida, se adicionó gota a gota hidróxido de potación (KOH), en una concentración 5 molar, hasta alcanzar una solución básica (pH 12-14), lo cual ayudó en la formación del gel y en un cambio en la morfología habitual reportada. Para favorecer la homogenización de las partículas, la solución fue transferida al ultrasonido durante 20 min, observándose una solución homogénea de tonalidad marrón oscuro.

La solución obtenida se transfirió a un reactor de teflón de 80 ml y se colocó en una autoclave de acero inoxidable, que se sometió a 110 °C en un horno durante 8 hrs.

Una vez terminado el tiempo de reacción, se sacó el reactor para ser enfriado a temperatura ambiente.

El sólido recuperado se sometió a un proceso de lavados con agua y etanol, hasta reducir su pH a estado neutro, utilizando una centrífuga para separar el sólido del líquido. El producto se secó sobre una plancha de calentamiento a una temperatura de 80 °C, durante 6 hrs y posteriormente se realizó un proceso de molienda para homogeneizar la muestra. La muestra en forma de polvo se colocó sobre un crisol de porcelana y se sometió a un tratamiento térmico, de acuerdo con las condiciones mencionadas en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Condiciones de calcinación para la síntesis de Fe₂O₃.

T. Inicial (°C)	T. Final (°C)	Rampa (°C/min)	Tiempo (horas)
30	400	2	6:16
400	400	-	2:00

Una vez terminado el tratamiento térmico, se esperó que la mufla bajara a temperatura ambiente para retirar la muestra, la cual tomó un color rojizo. Por último, se continuo con un proceso de molienda sobre un mortero de ágata, para homogeneizar la muestra.

El anterior procedimiento se encuentra ilustrado en el siguiente esquema (figura 2.4)

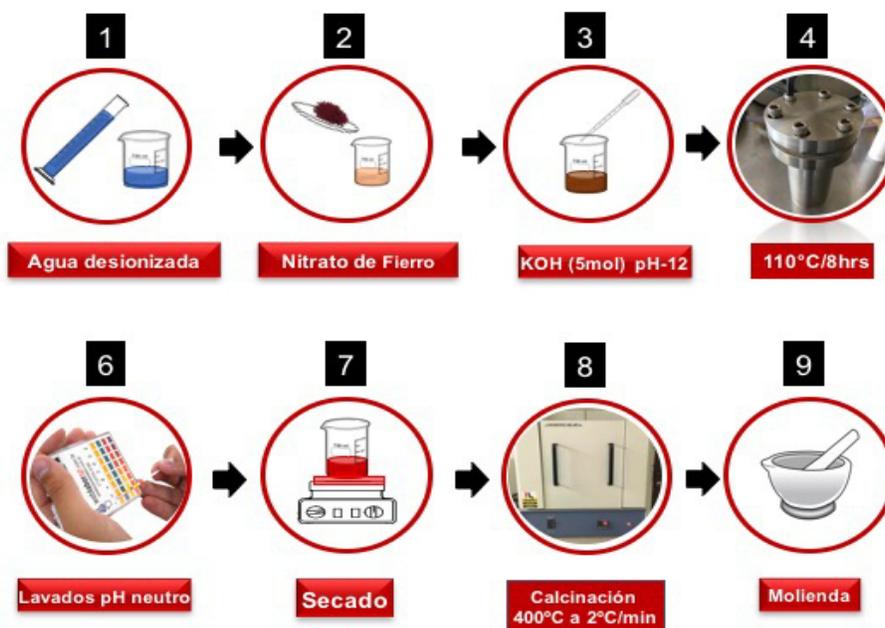


Figura 2.4 Esquema sobre la síntesis de Fe₂O₃, vía hidrotermal y calcinado a 400°C.

2.2 Síntesis de óxidos mixtos NiTiO₃/ZnO y NiTiO₃/Fe₂O₃

La síntesis de los óxidos mixtos fue realizada utilizando el titanato de níquel (NiTiO₃) previamente sintetizado vía microondas, como se detalló en el apartado 2.1.1 y posteriormente se procedió a sintetizar de manera “in-situ” el óxido de zinc y el óxido de hierro (III), siguiendo el método descrito en el apartado 2.1.2 y 2.1.3 respectivamente. Los óxidos mixtos se prepararon en tres diferentes relaciones 90:10, 50:50, 10:90 [NiTiO₃:(ZnO, Fe₂O₃)] para correlacionar la influencia del titanato de níquel con los óxidos simples.

La síntesis de los óxidos mixtos se realizó mediante el método de microondas asistido por hidrotermal. Primeramente, se realizaron los cálculos estequiométricos para obtener 1 g de catalizador, de acuerdo con la relación en peso del compuesto

(90:10, 50:50, 10:90). En seguida, se preparó la solución A: en un vaso de precipitado se colocó la cantidad adecuada de etanol y se añadió la cantidad correspondiente de titanato de níquel (NiTiO_3) hasta la dispersión total del sólido dando como resultado un líquido de color amarillo.

a) $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$

Para la síntesis de los fotocatalizadores $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$, previamente se realizó el cálculo de los precursores de acuerdo con la relación en peso del óxido mixto (90:10, 50:50, 10:90). En la tabla 2.6 se detallan las cantidades utilizadas en la síntesis de cada compuesto.

Tabla 2.6 Reactivos utilizados en la síntesis del óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ vía microondas asistido por hidrotermal en tres diferentes relaciones.

Reactivos	90:10	50:50	10:90
NiTiO_3	0.9 g	0.5 g	0.1 g
Agua destilada	30 ml	20 ml	15 ml
Acetato de zinc	0.2696 g	1.3481 g	2.4311 g
Hidróxido de amonio	pH 8-9	pH 8-9	pH 8-9
PVP	0.03 g	0.15 g	0.27 g

La síntesis de los óxidos mixtos se llevó a cabo de la siguiente manera: teniendo la solución A bajo agitación magnética constante, se procedió a agregar la cantidad correspondiente de acetato de zinc, y se continuó agitando durante 10 min.

En seguida se adicionó gota a gota el hidróxido de amonio, hasta tener una solución básica (pH 8-9). Por último, se agregó la cantidad correspondiente de Polyvinylpyrrolidone (PVP) y se mantuvo bajo agitación constante durante 20 min.

b) NiTiO₃/Fe₂O₃

Para la síntesis de los fotocatalizadores NiTiO₃/Fe₂O₃ previamente se realizó el cálculo de los precursores de acuerdo con la relación en peso del óxido mixto (90:10, 50:50, 10:90). En la tabla 2.7 se detallan las cantidades utilizadas en la síntesis de cada compuesto.

Tabla 2.7 Reactivos utilizados en la síntesis del óxido mixto NiTiO₃/Fe₂O₃ vía microondas asistido por hidrotermal en tres diferentes relaciones.

Reactivos	90:10	50:50	10:90
NiTiO ₃	0.9 g	0.5 g	0.1 g
Etanol	20 ml	15 ml	10 ml
Nitrato de fierro	0.505 g	2.525 g	4.545 g
Agua desionizada	10 ml	15 ml	20 ml
Hidróxido de potasio 5 mol	pH 12	pH 12	pH 12

La síntesis de los óxidos mixtos se llevó a cabo de la siguiente manera: sobre una plancha de agitación se disolvió el NiTiO₃ en etanol (solución A). En un segundo vaso de precipitado se procedió a disolver el nitrato de hierro en agua desionizada, hasta obtener una solución cristalina de tonalidad marrón (solución B).

Posteriormente, se adicionó hidróxido de potasio (5 mol) a la solución B, gota a gota, hasta tener una solución básica (pH 12-14). El vaso de precipitado se colocó en un baño de ultrasonido durante 20 min, para la homogenización de las partículas, formándose una solución de tonalidad marrón oscuro.

Una vez disueltas ambas soluciones, se vertió la solución B en la solución A y se mantuvo en agitación constante hasta obtener una solución homogénea. La reacción se realizó a temperatura ambiente. A continuación, la solución obtenida fue depositada en un vaso de teflón de 80 ml, para ser llevado a reacción en hidrotérmal, de acuerdo con las siguientes condiciones (tabla 2.8).

Tabla 2.8 Condiciones hidrotérmicas de los óxidos mixtos.

Condiciones	NiTiO ₃ /ZnO	NiTiO ₃ /Fe ₂ O ₃
Temperatura	180 °C	110 °C
Tiempo	14 hrs	8 hrs

Posteriormente se retiró el reactor para ser enfriado a temperatura ambiente. La solución proveniente del reactor de hidrotérmal se depositó en un vaso de precipitado y se dejó sedimentar. Mediante un proceso de decantación se separó el líquido del sólido y se lavó con agua y etanol hasta reducir su pH a un estado neutro, utilizando una centrifuga para la separación de los polvos.

El producto se secó sobre una plancha de calentamiento, a una temperatura de 80 °C, durante 6 hrs y posteriormente se molió hasta homogeneizar la muestra.

El polvo obtenido del óxido mixto NiTiO₃/ZnO fue separado para su posterior caracterización.

El polvo resultante que contenía partículas de hierro, fue colocado en un crisol de porcelana y fue sometido a un tratamiento térmico a 400 °C durante 2 horas, con una rampa de 2 °C por minuto. Una vez terminado el tratamiento térmico, se esperó que la mufla bajara a temperatura ambiente para retirar la muestra, la cual tomó un color rojizo. Por último, se continuó con un proceso de molienda sobre un mortero de ágata para homogeneizar la muestra. El anterior procedimiento se encuentra ilustrado bajo el siguiente esquema (figura 2.5)

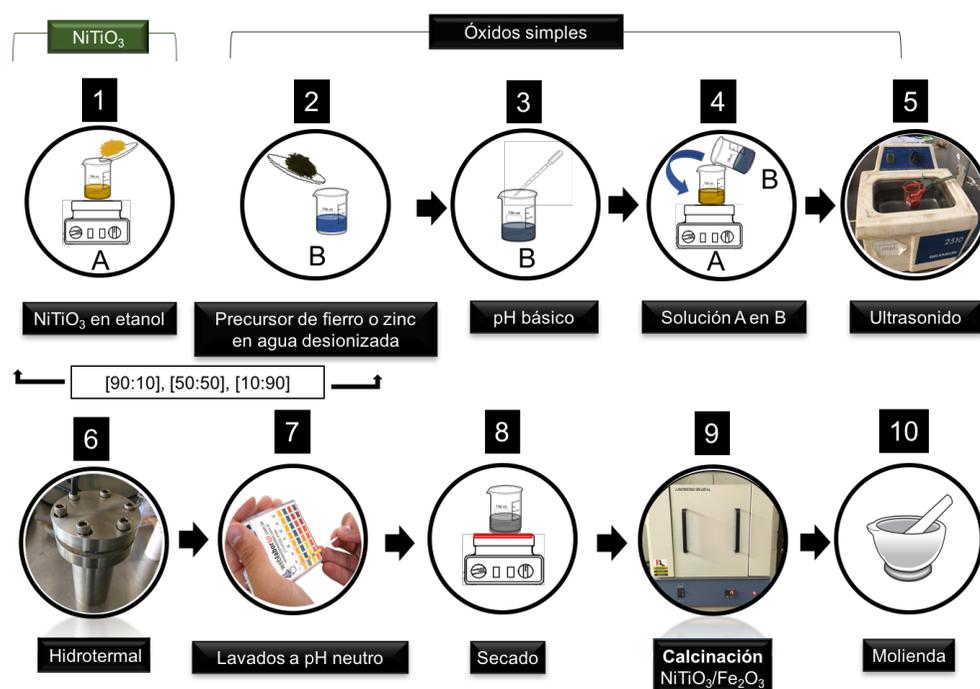


Figura 2.5 Esquema sobre la síntesis óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$, $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

2.3 Caracterización de los materiales sintetizados

Los fotocatalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas, tales como: difracción de rayos-x en polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), distribución de tamaño de partícula (DTP), fisisorción

de nitrógeno (BET), espectro de reflectancia difusa (Eg), análisis de fotoluminiscencia (PL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

2.3.1 Difracción de rayos-x en polvos (DRX)

Mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvos, se logró identificar las fases cristalinas presentes de una muestra sólida y corroborar la pureza de la fase de interés. Esta técnica está fundamentada bajo la ley de Bragg, la cual explica la interacción de un haz de rayos-X que incide en un ángulo θ , con una estructura ordenada. La ley de Bragg establece que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase y, por lo tanto, den lugar a una difracción con la misma longitud de onda y frecuencia.

La caracterización estructural de los productos sintetizados en este trabajo se realizó por difracción de rayos-x (DRX), en un difractómetro BRUKER, modelo D8 ADVANCE, utilizando una radiación $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), equipado con un detector Vantec de alta velocidad. El análisis se realizó depositando las muestras en polvo en un porta muestras de acero y las mediciones se hicieron en un intervalo 2θ de 10 a 70° , con una velocidad de barrido de $0.5^\circ/\text{segundo}$. Para la identificación de las fases en los fotocatalizadores se empleó la base de datos JCPDS™ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización superficial de los materiales, como es la morfología de las partículas, creando una imagen amplificada de la superficie de las muestras, así como la cuantificación de los elementos presentes. Esta técnica se basa en recorrer la muestra con un haz concentrado de electrones. A medida que el haz barre la muestra, se presenta una imagen magnificada de la morfología de la muestra.

Para el análisis de los productos sintetizados, en este trabajo se utilizó un microscopio JEOL JSM6490LV, con un filamento de tungsteno equipado con una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos-x (EDS), que permite obtener la composición química de los materiales. Las muestras se prepararon colocando una pequeña cantidad del material sobre una cinta de carbón y posteriormente se recubrieron con oro-paladio, para hacerlas conductoras y obtener micrografías a diferentes magnificaciones. Se verificó la composición química de cada material mediante el análisis de EDS.

2.3.3 Fisisorción de nitrógeno (BET)

Para el análisis e interpretación de las propiedades texturales de los materiales, se tomaron en cuenta los resultados de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno. Esta técnica permite determinar el área superficial del material analizado. Este parámetro expresa la relación de la superficie total del catalizador y el peso del mismo (m^2/g).

El análisis BET de los compuestos formados se realizó en un equipo de fisisorción Bel JAPAN, modelo Belsorp Mini, utilizando nitrógeno líquido como adsorbato a una temperatura de 77 °K. Previamente, las muestras se desgasificaron durante 1 hora a una temperatura de 300 °C, en un vacío de 10^{-4} bar, para asegurar que la superficie estuviese limpia, seca y libre de especies adsorbidas.

2.3.4 Espectro de reflectancia difusa (Eg)

La espectroscopia UV-Visible por reflectancia difusa permite estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales, determinando el tipo de absorción del material dentro del espectro electromagnético, el cual puede estar dentro del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo.

Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent Technologies Cary Series UV-Vis-NIR, equipado con una esfera de integración para el análisis de sólidos. Para obtener los espectros se colocó el material en un portamuestras cilíndrico, con una cavidad especial para evitar la pérdida de polvo durante la medición. Un extremo del cilindro cuenta con una cara de vidrio de sílice que no absorbe la radiación del espectro UV-Vis, permitiendo que el haz interactúe con la muestra. Las condiciones de operación para el análisis, en función de reflectancia de longitud de onda, fueron en un intervalo de 200 a 700 nm.

La energía de banda prohibida se calculó empleando los espectros de absorción de UV-VIS, con la siguiente ecuación:

$$Eg (eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

donde:

- Eg : es la energía de banda prohibida, eV,
- h : es la constante de Planck, 6.63×10^{-34} J-s,
- c : es la velocidad de la luz, 3×10^8 m/s² y,
- λ : es la longitud de onda a la que absorbe el fotocatalizador, nm.

2.3.5 Análisis de fotoluminiscencia (PL)

El análisis de fotoluminiscencia permite determinar la estructura de la banda de energía electrónica y el análisis de defectos superficiales, donde las moléculas son excitadas a una cierta longitud de onda, para dar como respuesta una emisión de luz, presentando información cualitativa y cuantitativa sobre la interacción del electrón libre en la superficie con su entorno.

Después de ser excitados los electrones regresan a niveles energéticos inferiores, emitiendo un fotón durante este proceso. Debido a que los electrones regresan a diferentes niveles energéticos, los fotones emitidos tendrán diferentes niveles de energía. Los espectros de fotoluminiscencia son una forma efectiva de estudiar la estructura electrónica, y las propiedades ópticas y fotoquímicas de los materiales semiconductores, mediante los cuales se puede obtener información, sobre vacancias y defectos de oxígeno en la superficie, la eficiencia que los captura, la inmigración y la transferencia de carga [77-78].

2.3.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia es una técnica para estudiar sistemas y procesos electroquímicos. En comparación con otras técnicas, presenta la ventaja de que no es destructiva y que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito.

Se utilizó un electrodo de carbono vítreo modificado (GCE) como electrodo de trabajo. Inicialmente, el GCE se pulió con partículas de alúmina de 0.3 μm y luego con suspensiones de alúmina de 0.05 μm y se lavó con agua y acetona. Luego se mezcló el fotocatalizador en polvo y se añadió a una solución de isopropanol y nafion al 5%, para posteriormente someterlo a ondas ultrasónicas durante 20 min para obtener una suspensión homogénea. Después de eso, las alícuotas de esta suspensión se pipetearon en la superficie del electrodo de carbón vidrioso pulido (3 mm de diámetro) y se secaron a temperatura ambiente. Esta muestra en vidrio y electrodo de carbono se usó como electrodo de trabajo. Todos los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en un sistema estándar de tres electrodos, al tener cada fotocatalizador en GCE como electrodo de trabajo, lámina de Pt (área superficial $\sim 1.6 \text{ cm}^2$) como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. El electrolito utilizado fue de sulfato de sodio Na_2SO_4 0.1M (pH = 6.5) conectados entre sí por un circuito eléctrico que se encontraba conectado al potencióstato-galvanostato PGSTAT 302N AUTOLAB.

2.4 Evaluación fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos

En las pruebas de degradación fotocatalítica de los semiconductores sintetizados estos fueron sometidos a dos diferentes métodos de agitación; agitación magnética y ultrasonido. La evaluación de los dos tipos de agitación se realizó con el fin de conocer la influencia de la agitación, en conjunto con el fotocatalizador y el contaminante. Para las pruebas fotocatalíticas bajo agitación magnética se utilizó un reactor tipo Batch (figura 2.6a). Para las pruebas fotocatalíticas bajo agitación por ultrasonido se empleó un baño de ultrasonido marca Fisherbrand, modelo FB 11201, utilizando un vaso de precipitado sometido a un ultrasonido marca PYREX (figura 2.6b).

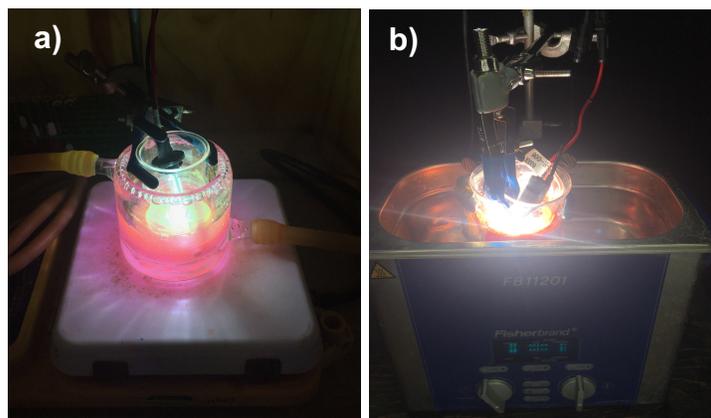


Figura 2.6 Fotografías de los reactores fotocatalíticos donde; a) reactor tipo batch bajo agitación magnética; b) reactor bajo ultrasonido marca Fisherbrand.

El reactor tipo Batch utilizado en la evaluación fotocatalítica sometida bajo agitación magnética es de vidrio borosilicato y consta de dos recipientes cilíndricos. El recipiente exterior tiene una entrada y una salida para la recirculación de agua, para mantener una temperatura aproximada de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el cilindro interior, se

colocó la solución que contiene el semiconductor y la sustancia orgánica a degradar, agitando magnéticamente. Mientras que para la reacción fotocatalítica sometida bajo agitación por ultrasonido se utilizó un vaso marca PYREX de 250 ml, que contiene el semiconductor y la sustancia orgánica a degradar.

Como fuente de luz, para ambas pruebas fotocatalíticas (agitación magnética y agitación por ultrasonido), se colocó una lámpara de xenón de 35W, 6000K y 3200 lumen, en el interior del reactor protegido por un vaso de precipitado marca PYREX.

Los semiconductores sintetizados fueron evaluados en la degradación del colorante rodamina B (RhB) a 5 ppm y los fármacos ciprofloxacina (Cipro) a 10 ppm y acetaminofén (ACT) a 10 ppm. En dichas pruebas también se llevó a cabo la fotólisis correspondiente, que indica el efecto de la luz sobre la molécula contaminante, con el fin de asegurarse de que los compuestos orgánicos tengan poca injerencia ante la irradiación incidida.

En las pruebas realizadas se utilizaron 100 ml de solución de los compuestos orgánicos RhB (5 ppm), Cipro (10 ppm) y ACT (10 ppm), y la cantidad de fotocatalizador utilizada en cada prueba fue de 50 mg, teniendo así una relación de 1:2 (fotocatalizador: contaminante).

La reacción fotocatalítica sometida bajo agitación magnética comienza con la dispersión del fotocatalizador en la solución, durante 10 min en ultrasonido, para conseguir que el fotocatalizador se disperse completamente en la solución. Posteriormente, el reactor con la solución de fotocatalizador y contaminante se

colocó en una plancha con agitación constante, para mantener el material en suspensión. Al reactor se le conectó el sistema de recirculación de agua para mantener la temperatura de 25 °C, aproximadamente, y se introdujo la lámpara en la cavidad del reactor.

En la reacción fotocatalítica sometida bajo agitación por ultrasonido, la solución de fotocatalizador y contaminante se coloca sumergida a 3 cm dentro del ultrasonido, con una frecuencia de 60 kHz, una potencia de 37 W y manteniendo una temperatura de entre 25 y 30 °C [51]. Para controlar la temperatura dentro del reactor sometido bajo agitación por ultrasonido se realizaron cambios constantes de agua, la cual mantenía el agua por debajo de los 30 °C.

Para ambas pruebas fotocatalíticas, la solución se dejó en oscuridad, para iniciar la hora de adsorción-desorción. Después de tomar la muestra inicial, pasada la hora de oscuridad, se encendió la lámpara de xenón, para continuar la prueba.

Se tomaron alícuotas de 4 ml, aproximadamente, cada 30 minutos, durante las primeras 2 horas de radiación. Posteriormente el muestreo se hizo cada hora, en las últimas 3 horas de reacción. Seguido a esto, las muestras fueron centrifugadas en 3 ocasiones, durante 15 min cada una, para separar la solución acuosa de fotocatalizador. Por último, las muestras en solución se analizaron por espectroscopia de UV-VIS, a la longitud de onda de máxima absorción de los compuestos orgánicos problema.

Para obtener los espectros de absorción del compuesto orgánico se usaron dos celdas de cuarzo. En una de ellas se agregó agua desionizada, para utilizarla como blanco, en la otra se adicionó la muestra a analizar. El barrido espectral para el análisis del colorante RhB se realizó de 200 a 700 nm, mientras que para los fármacos Cipro y ACT el barrido espectral se realizó de 200 a 400 nm. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Perkin Elmer modelo Lambda 35. El procedimiento de la evaluación fotocatalítica se muestra en la figura 2.7.

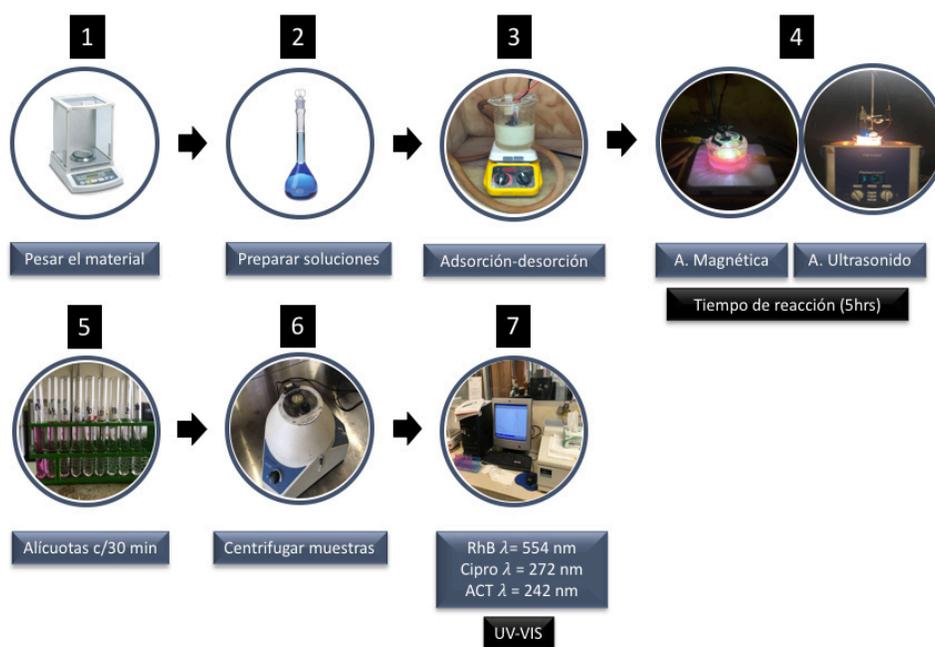


Figura 2.7 Esquema sobre el procedimiento de la evaluación fotocatalítica.

2.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) es útil para la caracterización de diferentes compuestos, identificando los grupos funcionales presentes en las muestras. Esta técnica es sensible a la estructura, ya que refleja las vibraciones

características de los grupos de átomos, por lo que se emplea para identificar especialmente los grupos orgánicos.

La energía que procede de la radiación pasa del estado basal al excitado, lo que provoca vibraciones en la muestra y promueve el intercambio de energía entre la molécula y el haz.

Para este trabajo de investigación se analizaron los productos de reacción de la degradación del colorante rodamina B, bajo dos diferentes tipos de agitación: magnética y ultrasonido, con la finalidad de determinar el mecanismo de acción del fotocatalizador, junto al tipo de agitación en la degradación en los contaminantes orgánicos. Se utilizó el equipo Thermo Electron Corporation Nicolet 380 FTIR. Se realizaron extracciones al producto de reacción en solución con acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) para la obtención del polvo, el cual posteriormente fue irradiando con luz infrarroja en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} y operando en porcentaje de transmitancia (%T).

2.6 Determinación del tiempo de vida media y constantes de velocidad

La eficiencia fotocatalítica de los diferentes compuestos preparados y evaluados ante diferentes contaminantes orgánicos (RhB, ACT, Cipro), se realizó mediante el análisis de los datos de concentración sobre concentración inicial (C/C_0), contra el tiempo de reacción, aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood, esto para una reacción de primer orden. Con base en este modelo, se tiene lo siguiente:

$$-dC/dt = k'C \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde:

k' = constante de descomposición aparente

C = concentración

Al integrar la ecuación 1, se tiene lo siguiente:

$$\ln C = \ln C_0 - k't \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde:

C_0 = concentración inicial a tiempo $t = 0$

C = concentración a "n" tiempo $t > 0$

A partir de la Ec. (2), se construye una gráfica empleando los datos de $\ln C/C_0$ vs t , y al ser la pendiente "m" igual a "k" se determina el valor de la constante de velocidad aparente de cada una de las pruebas fotocatalíticas. Finalmente, para determinar el tiempo de vida media de cada reacción realizada, se sustituye el valor de k' previamente obtenido en la Ec. (3).

$$t_{1/2} = \ln 2/k' \quad \text{Ec. (3)}$$

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores NiTiO_3 , ZnO y Fe_2O_3 , obtenidos mediante los métodos vía microondas e hidrotérmal y los óxidos mixtos de $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$, $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, preparados en diferentes relaciones (90:10, 50:50, 10:90), utilizando como método de síntesis el método de microondas asistido por hidrotérmal. Para corroborar y determinar las propiedades de los materiales sintetizados se usaron diversas técnicas de caracterización, tales como: difracción de rayos-x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de fisisorción de nitrógeno (BET), distribución de tamaño de partícula (DTP) y espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS). Posteriormente, todos los materiales fueron evaluados en la degradación fotocatalítica del colorante rodamina B (RhB) a 5 ppm, y los fármacos ciprofloxacina (Cipro) a 10 ppm y acetaminofén (ACT) a 10 ppm. Se llevó a cabo bajo irradiación de luz solar simulada y empleando dos tipos de agitación: magnética y ultrasonido.

3.1 Caracterización del titanato de níquel (NiTiO_3), óxido de zinc (ZnO), y el óxido de hierro (III) (Fe_2O_3)

3.1.1 Titanato de níquel sintetizado vía microondas

a) Análisis de difracción de rayos-x en polvo del NiTiO_3 (DRX)

Esta técnica se utilizó con la finalidad de dar seguimiento al proceso de calcinación de la muestra en polvo, identificar las diferentes fases formadas y confirmar la

pureza de la fase de interés. El método de síntesis empleado para obtener el titanato de níquel fue vía microondas y calcinado a 600 °C/2hrs, empleando el procedimiento mencionado en la sección 2.1.1.

En la figura 3.1(a), correspondiente al polvo fresco del NiTiO₃. Se observa que este material no presenta cristalinidad, es amorfo. Al incrementar la temperatura a 300 °C y 500 °C, se presentan unas ligeras reflexiones a valores de 2θ en 36.37, 45.66 y 62.59 grados, lo que se le podría adjudicar a la cristalinidad incipiente del NiO. Al incrementar la temperatura a 600 °C durante 2 horas se puede observar el incremento de las reflexiones, las cuales se encuentran definidas, coincidiendo con la fase pura del titanato de níquel, tal como se muestra en la figura 3.1(d). Esto se confirmó con lo reportado con la tarjeta JCPDS 00-033-0960, correspondiente al titanato de níquel, con una estructura cristalina tipo romboédrica.

En la imagen se observan picos bien definidos, relacionados con un material de alta cristalinidad. Como se puede observar en las reflexiones del titanato de níquel en valores de 2θ en ángulos de 24.13, 33.09, 35.65, 40.85, 49.44, 54.01, 62.45 y 64.07 grados.

Por otro lado, se puede inferir que este material presenta una baja área superficial, esto debido a su alta cristalinidad.

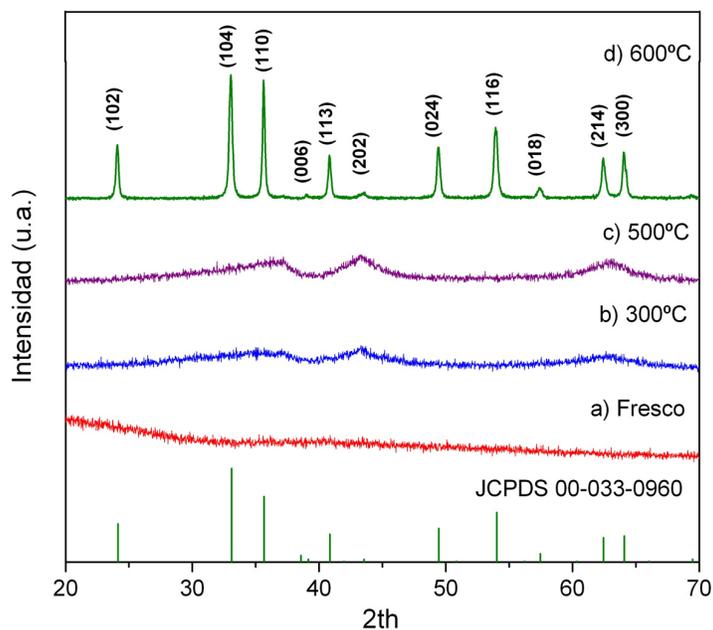


Figura 3.1 Difractograma del NiTiO₃ sintetizado vía microondas calcinado a diferentes temperaturas: a) fresco, b) 300 °C c) 500 °C y c) 600 °C.

b) Microscopía electrónica de barrido del NiTiO₃ (SEM)

El catalizador obtenido mediante la técnica de microondas y calcinado a 600 °C fue evaluado mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) con la finalidad de analizar la morfología. En la figura 3.2 (a) y (b), se presentan las imágenes obtenidas del NiTiO₃, donde se observa que las partículas obtenidas del producto sintetizado son de diversos tamaños, con tamaños de partículas que van de 0.5 a 1 μm, con una morfología irregular. En la figura 3.2(c) y (d) se logra identificar, a mayores magnificaciones, una gran variedad de partículas aglomeradas con tamaños inferiores a 1 μm, que se encuentran depositadas sobre partículas más grandes y distribuidas en toda la muestra, de manera aglomerada.

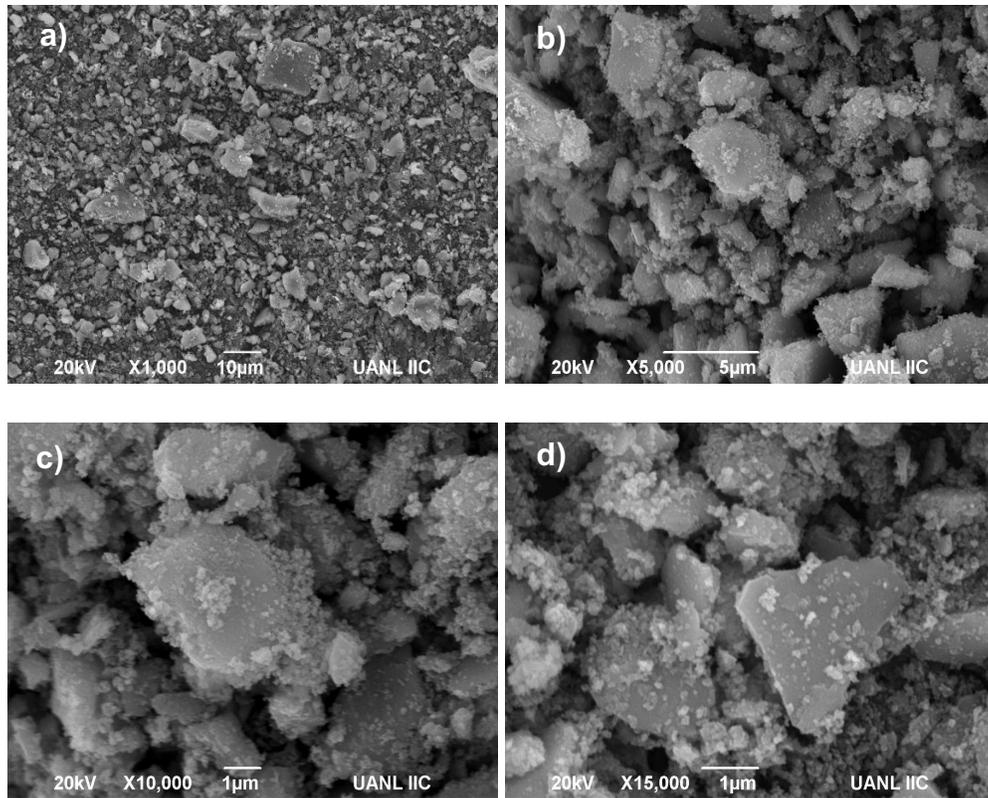
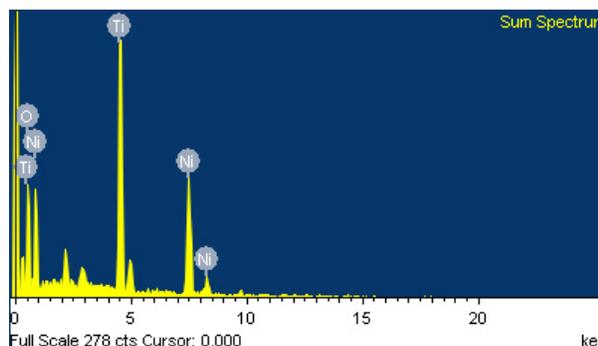


Figura 3.2 Micrografías del NiTiO₃ obtenido mediante el método vía microondas y calcinado a 600 °C.

Estos resultados confirman la alta cristalinidad observada mediante la técnica de DRX. Por otro lado, con la finalidad de evidenciar la pureza del titanato de níquel (NiTiO₃), se realizó un análisis EDS del producto de reacción. En la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos, del porcentaje en peso y atómico del producto sintetizado. Estos resultados se obtuvieron después de haber hecho varios mapeos en diferentes áreas, mediante la técnica SEM. Se pudo observar que el porcentaje atómico obtenido del NiTiO₃ sintetizado es muy aproximado a los valores teóricos calculados. De esta manera se comprueba que se sintetizó de manera estequiométrica el NiTiO₃. Esto viene a corroborar lo observado por la técnica de difracción de rayos x.

Tabla 3.1 Valores obtenidos del análisis EDS del NiTiO₃.

Elemento	% en peso	% atómico
Ni	35.65	17.76
Ti	29.07	17.75
O	35.28	64.49
Total	100.00	100.00



c) Análisis de fisisorción de nitrógeno NiTiO₃ (BET)

Las propiedades texturales del NiTiO₃ fueron evaluadas utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno. En la figura 3.3 se presenta la imagen, donde se observa que la isoterma obtenida es del tipo y el ciclo de histéresis de tipo H1. Este tipo de histéresis es propio de materiales que presentan partículas aglomeradas, como lo observado por el análisis SEM, con una geometría cilíndrica en los poros, que indica uniformidad de poro relativamente alta y una conectividad fácil entre poros.

Este tipo de isoterma se caracteriza por una débil interacción entre el adsorbato y adsorbente, obteniendo un valor obtenido de área superficial de 31 m²/g, coincidiendo con lo reportado en la bibliografía [39,53,57,79].

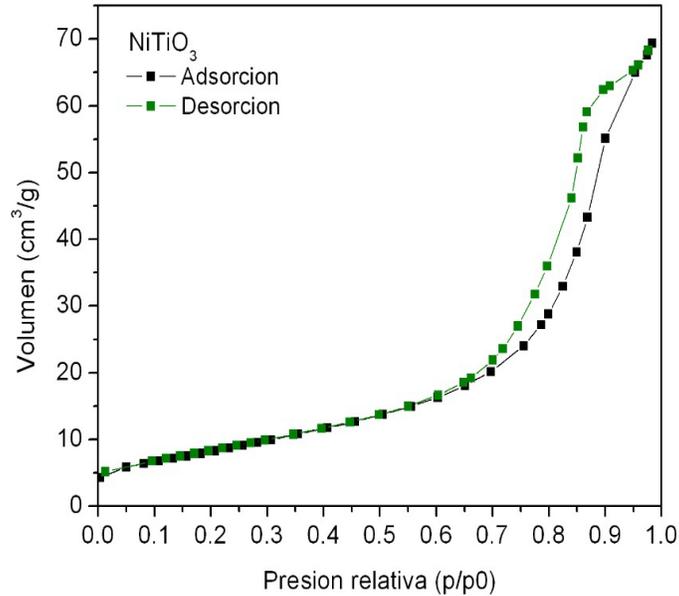


Figura 3.3 Isotermas de adsorción-desorción de NiTiO₃.

d) Espectro de reflectancia difusa del NiTiO₃ (Eg)

El valor de energía de banda prohibida del NiTiO₃ calcinado a 600 °C se determinó mediante la técnica de UV-VIS, en polvos con esfera de integración. El polvo fue analizado en un intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm. El espectro de absorción obtenido se muestra en la figura 3.4, donde se puede observar que la foto-respuesta del NiTiO₃ se encuentra dentro del intervalo visible, mostrando dos bandas de absorción de alrededor de 450 y 510 nm, como lo reportado en la bibliografía por N. Pugazhenthiran y col. [79]. Las bandas presentes en la muestra corresponden a las características del NiTiO₃, indicando la transferencia de carga Ni²⁺ → Ti⁴⁺ obtenidas de la división de cargas de la banda 3d⁸ de los iones Ni²⁺ [80]. El “band gap” resultante de la muestra del NiTiO₃ es de 2.23 eV, coincidiendo con lo reportado en la bibliografía, este resultado permite inferir el fotocatalizador NiTiO₃ tendrá un buen comportamiento bajo irradiación de luz visible.

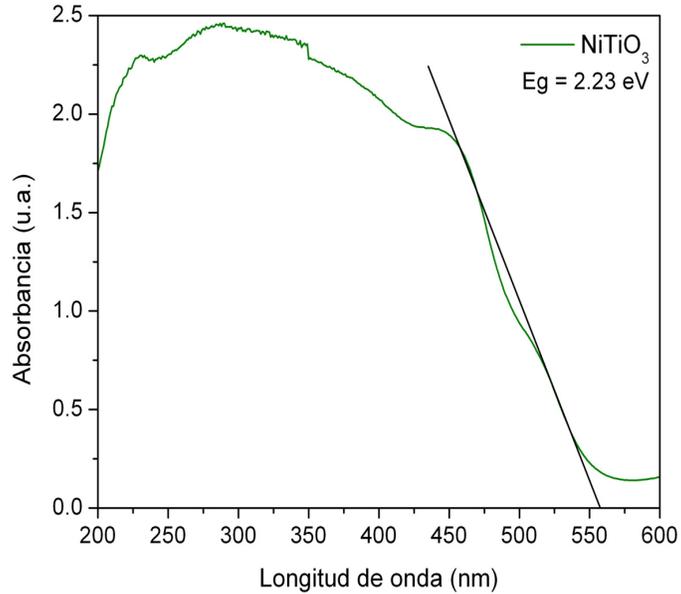


Figura 3.4 Espectro de UV-VIS del NiTiO₃.

3.1.2 Óxido de zinc sintetizado vía hidrotérmal

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización del óxido de zinc (ZnO), que fue sintetizado mediante el método vía hidrotérmal, como se describe en la sección 2.1.2.

a) Análisis de difracción de rayos-x del ZnO (DRX)

El óxido de zinc sintetizado por el método de hidrotérmal obtenido sin un proceso térmico posterior fue caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX), con el fin de identificar y corroborar la pureza. El difractograma correspondiente se muestra en la figura 3.5, donde se pudo observar la presencia de las tres bandas representativas del óxido de zinc, en valores de 2θ de 31.73, 34.37 y 36.21 grados, que pertenecen a los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) respectivamente, además de las reflexiones a menor intensidad en valores de 2θ

de 47.55, 56.61, 62.88, 66.39, 67.97 y 69.11 grados, que coinciden con las reflexiones comparadas con la tarjeta JCPDS 01-070-8070. Por lo tanto, se puede aseverar que se obtuvo la fase cristalina del óxido de zinc. Además, se puede mencionar que las reflexiones muestran una alta intensidad, de lo cual se infiere que el material es altamente cristalino.

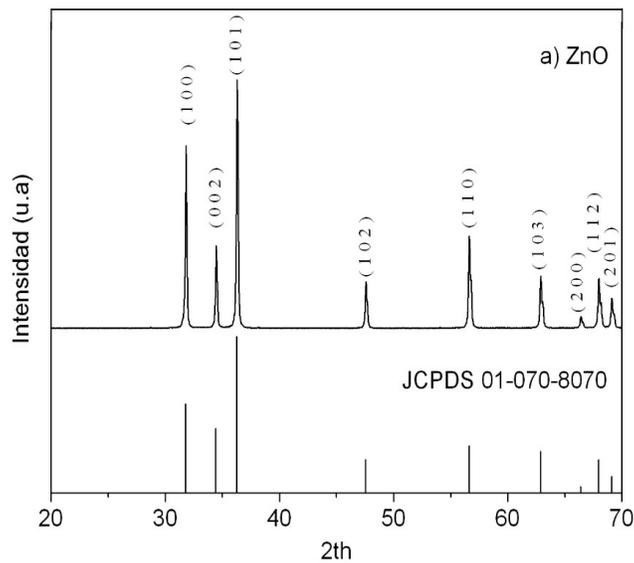


Figura 3.5 Difractograma del ZnO sintetizado vía hidrotérmal.

b) Microscopía electrónica de barrido ZnO (SEM)

En la figura 3.6 se muestra la micrografía de las partículas de ZnO, sintetizado mediante el método de hidrotérmal, obtenido sin un proceso térmico posterior. La morfología presente en la muestra es en forma de prismas hexagonales, de diferentes tamaños. Los prismas no se encuentran distribuidos homogéneamente, como se observa en la figura 3.6(a). Al incrementar las magnificaciones, se puede apreciar cómo algunas de las partículas se encuentran fragmentadas en tamaños inferiores a 1 μm , figura 3.6(b). La misma tendencia se observa en el inciso (c) y (d)

cuyos tamaños de partícula son superiores a 1 μm , prevaleciendo la morfología de prismas hexagonales. Este resultado confirma lo observado en el análisis de DRX, donde se apreció una alta cristalinidad, propiciada por los tamaños de partícula.

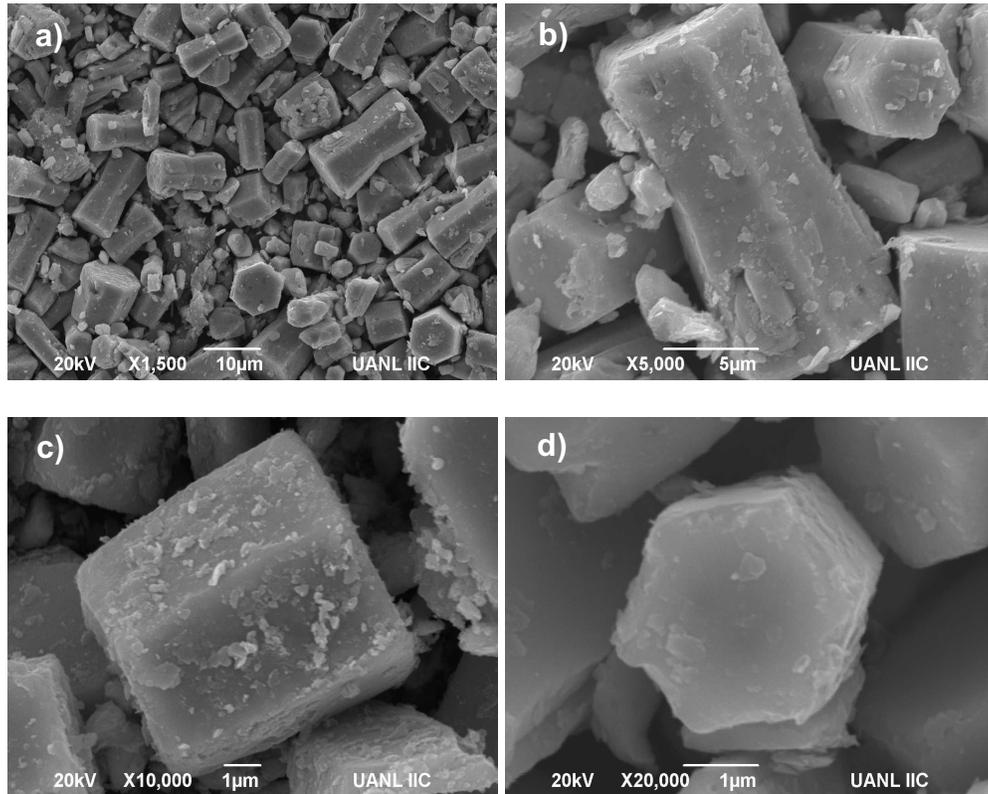
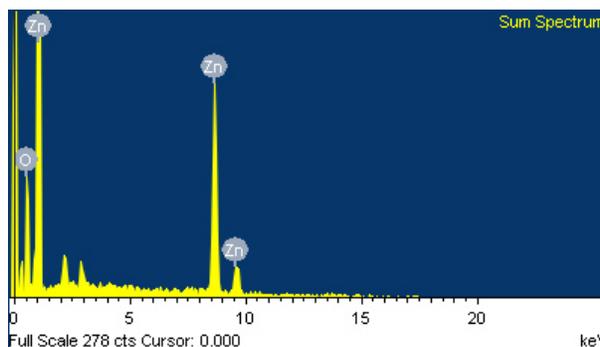


Figura 3.6 Micrografías del ZnO obtenido mediante el método vía hidrotérmal.

Como evidencia adicional, se realizó un análisis EDS al polvo sintetizado. Los resultados se presentan en la tabla 3.2, en los que, se muestra el porcentaje en peso y atómico de cada uno de los elementos presentes en la muestra. Ahí se puede observar que el porcentaje atómico obtenido del producto sintetizado coincide con los teóricos calculados. De esta manera se comprueba que se sintetizó de manera estequiométrica el ZnO, coincidiendo con lo analizado por la técnica de difracción de rayos x.

Tabla 3.2 Valores obtenidos del análisis EDS del ZnO.

Elemento	% en peso	% atómico
Zn	83.61	55.53
O	16.39	44.47
Total	100.00	100.00



c) Análisis de fisisorción de nitrógeno ZnO (BET)

Las propiedades texturales del ZnO fueron evaluadas utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno. El valor obtenido de área superficial del polvo fue de 22 m²/g, ligeramente superior a lo reportado por Yimai Liang y col. [81] y K. B. Babitha et.al [82], con valores de 10 m²/g y 18 m²/g, respectivamente. Así mismo, en la figura 3.7 se muestra la isoterma correspondiente al ZnO. De acuerdo con la imagen, se puede decir que la isoterma es tipo III, propia de un material no poroso, formado por múltiples capas, donde las interacciones entre las moléculas adsorbidas son fuertes, en comparación con las interacciones entre la superficie adsorbente y el adsorbato.

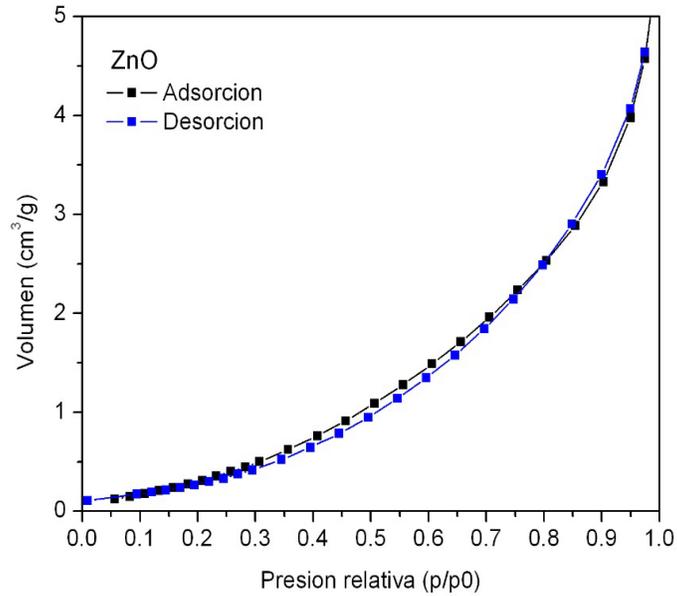


Figura 3.7 Isotermas de adsorción-desorción de ZnO.

d) Espectro de reflectancia difusa ZnO (E_g)

En la figura 3.8, se presenta el espectro de absorción del óxido de zinc para la determinación del valor de la energía de banda prohibida (E_g), el cual se determinó a partir del espectro de absorción obtenido por la técnica de UV-VIS. En este caso, se puede observar que el ZnO se encuentra cercano al nivel visible, obteniendo un “band gap” de 3.1 eV, como lo reportado en la bibliografía [70,83-84].

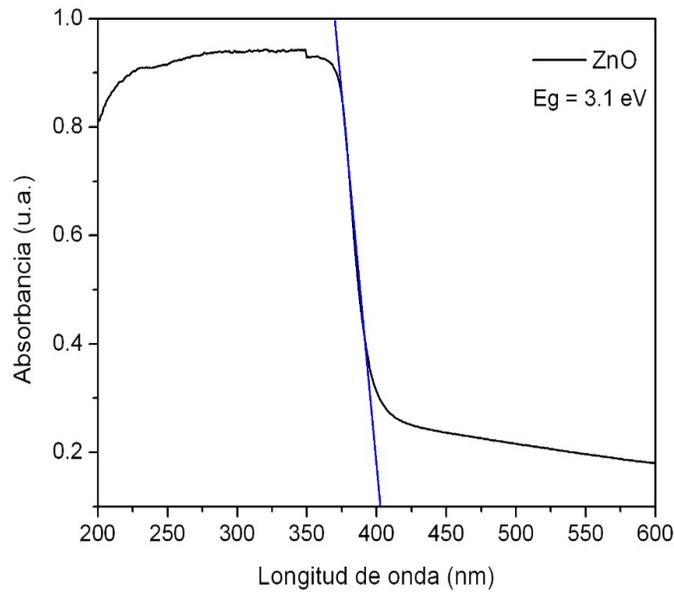


Figura 3.8 Espectro de UV-VIS del ZnO.

3.1.3 Óxido de hierro (III) sintetizado vía hidrotermal

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización del óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), los que fueron obtenidos mediante el método de hidrotermal y calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, como se describe en la sección 2.1.3.

a) Análisis de difracción de rayos-X Fe_2O_3 (DRX)

El producto sintetizado se caracterizó mediante la técnica de difracción de rayos X para dar seguimiento a la obtención de la fase. En la figura 3.9 (a) se muestra el difractograma correspondiente al producto de reacción en fresco. De acuerdo con la imagen, se puede mencionar que el producto sintetizado sin un proceso de calcinación presenta algunas reflexiones en valores de 2θ a 33.15, 35.61, 54.09, 62.45 y 63.99, con baja cristalinidad, que corresponden al Fe_2O_3 . Posteriormente,

el producto fue sometido a un tratamiento térmico a 400 °C durante 2 horas. Los resultados se muestran en la figura 3.9 (b), donde se pueden apreciar los picos representativos del óxido de hierro en valores de 2θ a 24.13, 33.15, 35.61, 40.85, 49.48, 54.09, 62.45 y 63.99, correspondientes a los planos (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6), (2 1 4) y (3 0 0), respectivamente, que coinciden con la tarjeta JCPDS 00-033-0664, lo cual indica la obtención de la fase pura del Fe_2O_3 con una estructura tipo romboédrica.

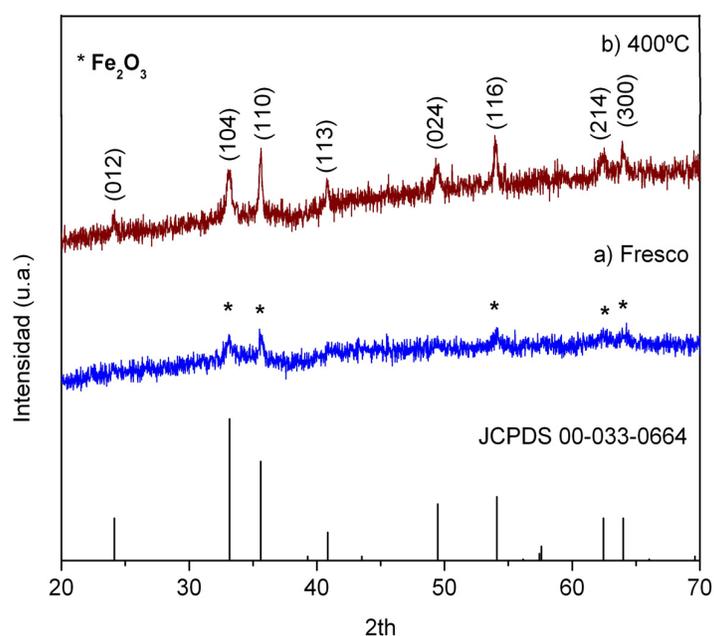


Figura 3.9 Difractograma del Fe_2O_3 sintetizado vía hidrotérmal a) fresco, b) 400 °C.

Cabe hacer mención que el difractograma del Fe_2O_3 muestra una baja intensidad en sus reflexiones, se relacionan con una baja cristalinidad del material; esto muy probablemente se deba a que el polvo se obtuvo a bajas temperaturas. Esta baja cristalinidad podría ser indicio de que el material presente tamaños de partícula nanométricos. Es importante mencionar que algunos autores han reportado que el

Fe_2O_3 presenta mayor eficiencia fotocatalítica cuando posee una baja cristalinidad, debido que aumenta el área superficial y el volumen de poro [49].

b) Microscopía electrónica de barrido Fe_2O_3 (SEM)

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para observar la morfología del material sintetizado. En las figuras 3.10 (a) y (b) que se presentan las micrografías obtenidas del óxido de hierro (III) sintetizado vía hidrotermal. En dicha imagen se observan tamaños de partícula nanométricos, lo cual se puede asociar con la baja intensidad de las reflexiones obtenidas mediante la técnica de difracción de rayos-X. Las partículas se encuentran aglomeradas en toda la muestra. La morfología que presentan las partículas es una mezcla de nanorods y hojuelas, de tamaños homogéneos e inferiores a $0.5 \mu\text{m}$, como se muestra en las figuras 3.10 (c) y (d).

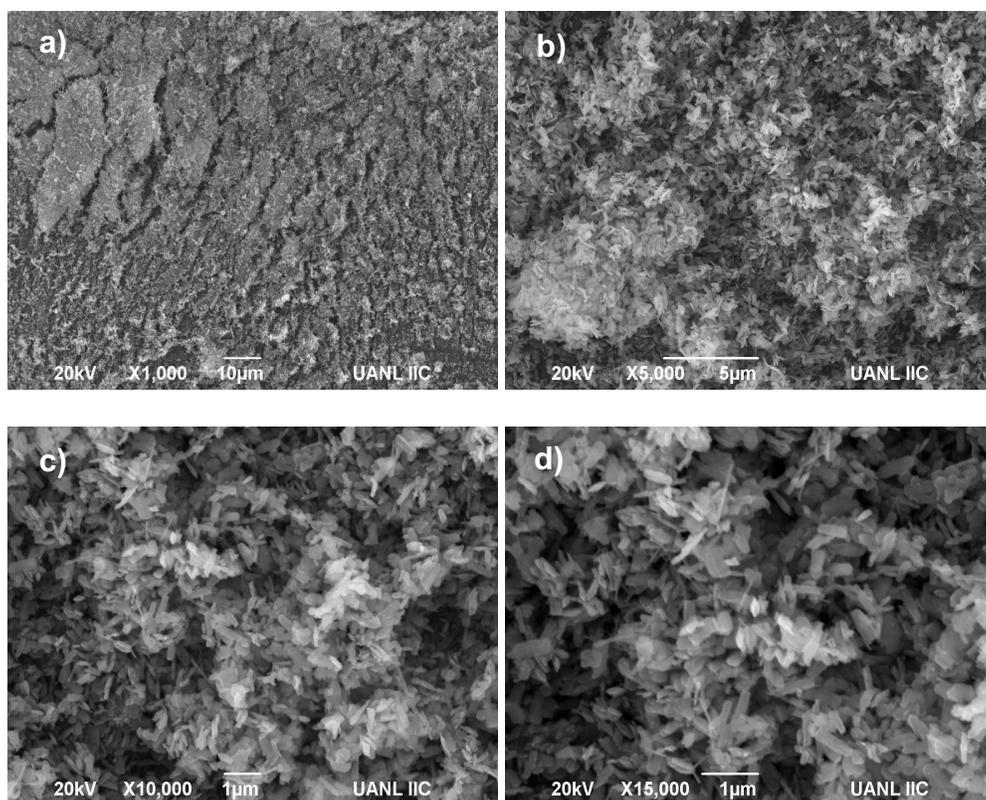


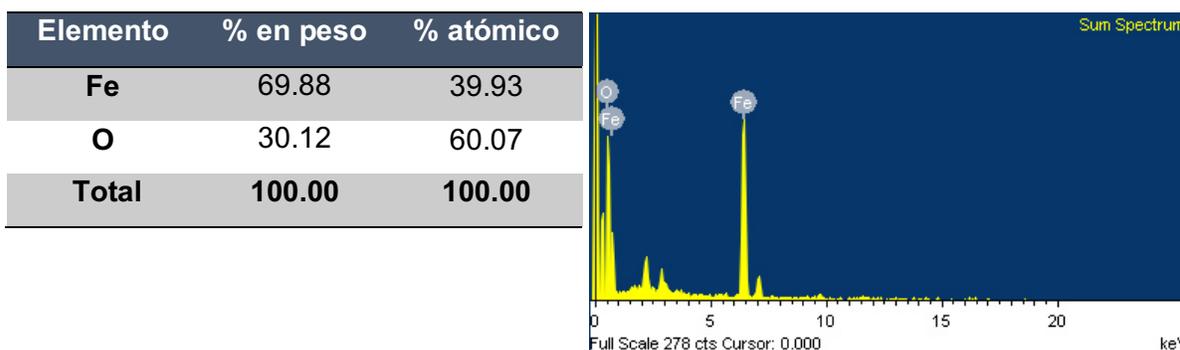
Figura 3.10 Micrografías del Fe₂O₃ sintetizado vía hidrotérmal y calcinado a 400 °C.

Con la obtención de tamaño de partículas menores que 0.5 μm, se puede suponer que presentará una buena actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos [32]. Esto permitirá que el área superficial se vea incrementada, así como el volumen de poro; esto debido a que, al haber un mayor número de partículas actuando sobre la molécula problema, se favorecerá el proceso de óxido-reducción y por consiguiente, un mayor porcentaje de degradación.

Con la finalidad de confirmar la formación del Fe₂O₃ se realizó un análisis EDS del polvo. En la tabla 3.3, se muestran los resultados del porcentaje en peso y atómico

del producto sintetizado. Ahí se puede observar que el porcentaje atómico obtenido es muy aproximado a los teóricos calculados. De esta manera, se comprueba que el polvo fue obtenido de manera estequiométrica, coincidiendo con lo analizado por la técnica de difracción de rayos x.

Tabla 3.3 Valores obtenidos del análisis EDS del Fe₂O₃



c) Análisis de fisisorción de nitrógeno Fe₂O₃ (BET)

Las propiedades texturales del óxido de hierro (III) (Fe₂O₃) fueron evaluadas utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno. El valor obtenido de área superficial mediante esta técnica fue de 61 m²/g. Estos valores son superiores a lo reportado por Thuan-Wei Sun y col. [49], Sheng Guo y col. [85] y Ying Zhang y col. [48] que obtuvieron valores de 13 m²/g, 39 m²/g y 37 m²/g respectivamente. La isoterma obtenida de este análisis se presenta en la figura 3.11. De acuerdo con la imagen, se puede mencionar que el polvo presenta una isoterma tipo III, indicativo de un proceso de formación de múltiples capas sin restricciones, porque las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son fuertes, en comparación con las interacciones entre la superficie adsorbente y el adsorbato, que son bajas.

Además, el ciclo de histéresis que presenta la isoterma es de tipo H4. Este tipo de histéresis indica que los poros del material son estrechos, en forma de hendidura, con partículas con huecos internos de forma irregular y distribución de tamaño amplio.

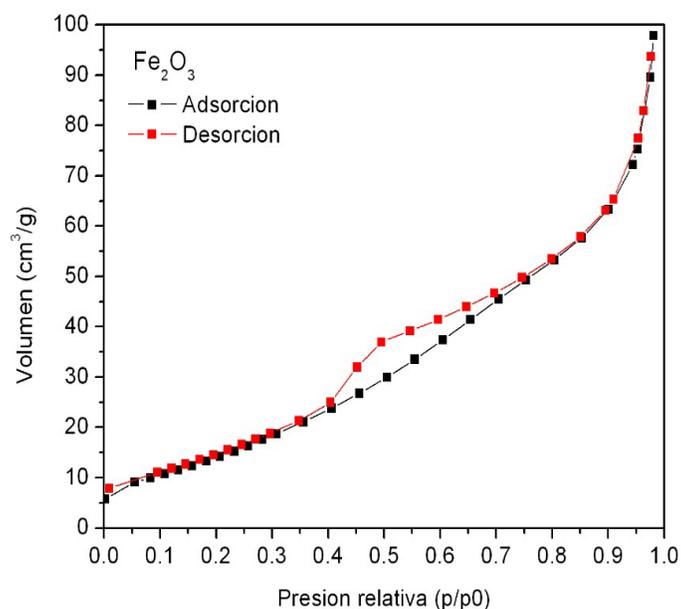


Figura 3.11 Isothermas de adsorción-desorción de Fe_2O_3 .

d) Espectro de reflectancia difusa Fe_2O_3 (E_g)

El valor de energía de banda prohibida (E_g), se determinó a partir del espectro de absorción obtenido por la técnica de UV-VIS, el cual se muestra en la figura 3.12. En la imagen se puede observar que el Fe_2O_3 presenta una absorción en la región visible, a una longitud de onda mayor que 600 nm, obteniendo un “band gap” de 1.98 eV, como lo reportado en la bibliografía [49,86]. Por tal motivo, se puede inferir que el Fe_2O_3 tendrá un buen comportamiento bajo irradiación de luz visible.

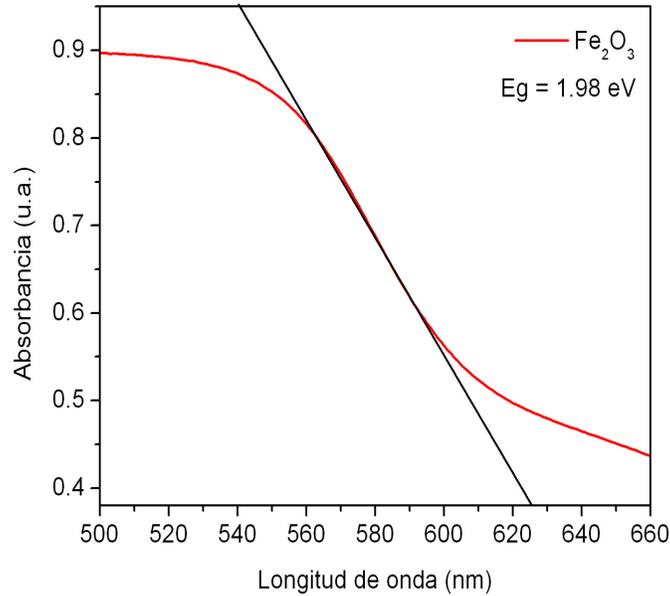


Figura 3.12 Espectro de UV-VIS del Fe₂O₃.

3.2 Caracterización de óxidos mixtos

Con la finalidad de incrementar la actividad fotocatalítica del titanato de níquel (NiTiO₃), se realizó una serie de óxidos mixtos del tipo; NiTiO₃/ZnO, NiTiO₃/Fe₂O₃ en tres diferentes relaciones 90:10, 50:50, 10:90. La mezcla de óxidos se realizó utilizando como precursores el titanato de níquel previamente sintetizado por el método de microondas y posteriormente sintetizando los óxidos simples (ZnO, Fe₂O₃), de manera “in-situ”, por el método de microondas asistido por hidrotérmal, tal como se describe en la sección 2.2. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

3.2.1 NiTiO₃/ZnO

a) Análisis de difracción de rayos-x en polvos del óxido mixto NiTiO₃/ZnO

(DRX)

Los óxidos mixtos tipo NiTiO₃/ZnO fueron sintetizados por el método de microondas asistido por hidrotermal sin tratamiento térmico posterior. Estos óxidos mixtos fueron preparados en tres diferentes relaciones 90:10, 50:50 y 10:90. En la figura 3.13, se presentan los difractogramas obtenidos de los óxidos mixtos y óxidos simples comparados con la tarjeta JCPDS 00-033-0960, correspondiente al titanato de níquel y con la tarjeta JCPDS 01-070-8070, que corresponde al óxido de zinc.

En el inciso a) se muestra el difractograma del NiTiO₃ sintetizado por microondas. Se puede mencionar que se logró la fase cristalina pura del titanato de níquel. Este resultado se puede corroborar, al coincidir cada una de las reflexiones obtenidas del polvo sintetizado y compararlas con la tarjeta reportada JCPDS 00-033-0960. En el inciso b) se muestra el difractograma correspondiente al fotocatalizador NiTiO₃/ZnO, con una relación 90:10. En la figura se puede observar la presencia de las tres reflexiones características del óxido de zinc, las cuales se presentan en valores de 2θ en 31.78°, 34.43° y 36.27 grados, y en menor intensidad a valores de 2θ en 47.56° y 56.61° grados. Es importante mencionar que el hecho que se puedan observar fácilmente los tres picos característicos del óxido de zinc se debe a la alta cristalinidad que presenta el óxido. Esto se pudo comprobar en la figura del inciso c) correspondiente a la muestra de NiTiO₃/ZnO, con una relación 50:50, donde se observa con claridad el incremento en la intensidad de las reflexiones antes

mencionadas; esto debido a que esta muestra ha sido preparada con una relación mayor de óxido de zinc. Además, aparecen otras reflexiones con menor intensidad, en valores de 2θ de 47.56° , 56.61° , 61.88° y 67.97° grados, coincidiendo con la tarjeta JCPDS 01-070-8070 del óxido de zinc. Por otro lado, las reflexiones propias del titanato de níquel tienden a disminuir su intensidad. Por último, en el inciso d) se muestra el difractograma del óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ sintetizado con una relación 10:90. En esta imagen se observa con claridad que las reflexiones propias del NiTiO_3 que se presentan en 24.13° , 33.09° , 35.65° , 40.85° , 49.44° , 54.01° y 64.07° han disminuido considerablemente su intensidad y esto se puede relacionar con el bajo porcentaje de titanato de níquel en el compuesto.

Mediante esta técnica se pudo comprobar que los óxidos mixtos fueron sintetizados de manera apropiada, de acuerdo con los porcentajes propuestos; esto debido a que se pudo observar fácilmente, cómo las reflexiones características de cada óxido simple fueron incrementando y/o disminuyendo en su intensidad, al variar las relaciones en cada compuesto.

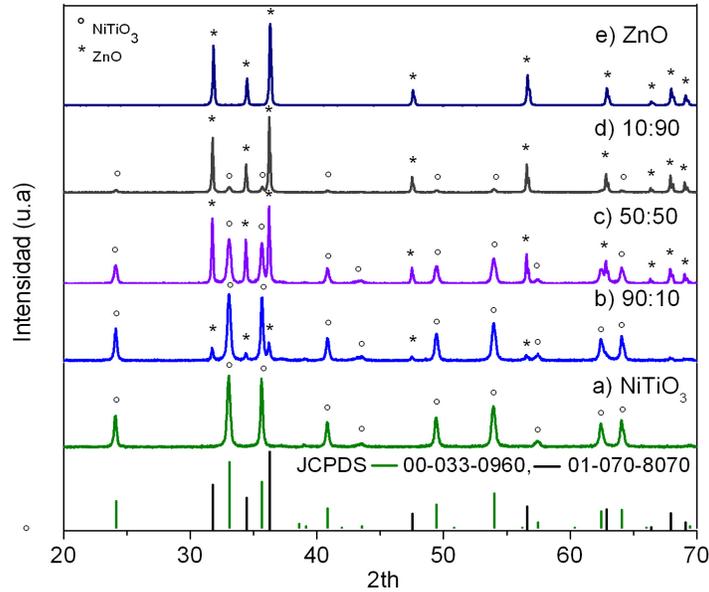


Figura 3.13 Difractograma de los óxidos mixtos de tipo $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ sintetizados vía microondas, asistido por hidrotermal.

b) Microscopía electrónica de barrido $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ (SEM)

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, la morfología juega un papel importante en las propiedades fotocatalíticas de los materiales, por lo que ésta técnica cobra gran relevancia en la caracterización de los óxidos mixtos sintetizados. Además de observar la morfología, se analizó la distribución de las partículas sobre la muestra. Esta técnica resultó ser muy útil para observar la forma en que cada óxido se fue depositando sobre la superficie del otro, esto debido a las diferentes morfologías que presentan los óxidos simples.

En la figura 3.14 se pueden observar las imágenes SEM de los tres fotocatalizadores sintetizados variando las relaciones de $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ (90:10, 50:50, 10:90). Como se puede observar, las partículas de óxido de zinc son de tamaños

grandes, mayores que 10 μm , con una morfología de tipo prisma hexagonal. Esto confirma lo observado en el difractograma presentado en la figura 3.13, donde se observó una alta cristalinidad aún y en los compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ con una relación 90:10.

En la figura 3.14 (a) se presenta la imagen obtenida del análisis SEM correspondiente a la relación 90:10 ($\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$), donde se puede observar que las partículas de óxido zinc, mantienen la morfología de prismas hexagonales, distribuidos de manera uniforme sobre toda la muestra. El inciso b) corresponde a la relación 50:50 ($\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$). Como se mencionó en párrafos anteriores, ambos materiales presentan partículas de gran tamaño, con valores entre 5 y 10 μm , por lo que en esta relación es complicado identificar las partículas de titanato de níquel y óxido de zinc. Además, la morfología de las partículas de óxido de zinc no exhibe prismas hexagonales tan alargados como los obtenidos en la relación 90:10. Sin embargo, las partículas de óxido de zinc y titanato de níquel se encuentran distribuidas de manera homogénea en toda la muestra. Por último, el inciso c) correspondientes a la relación 10:90 ($\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$). Se observa que las partículas de óxido de zinc, que se encuentran en mayor porcentaje en la muestra, rodean a las partículas de titanato de níquel.

En el óxido mixto con relación 10:90 se puede observar que las partículas de óxido de zinc presentan una morfología de prismas rectangulares, similares a la relación 50:50, siendo éstos menos alargados que los obtenidos en la relación 90:10. Cabe

mencionar que, debido a los tamaños de partícula de ambos materiales, no se observa con claridad que estén depositadas una partícula sobre otra; más bien se encuentran distribuidas de manera aleatoria.

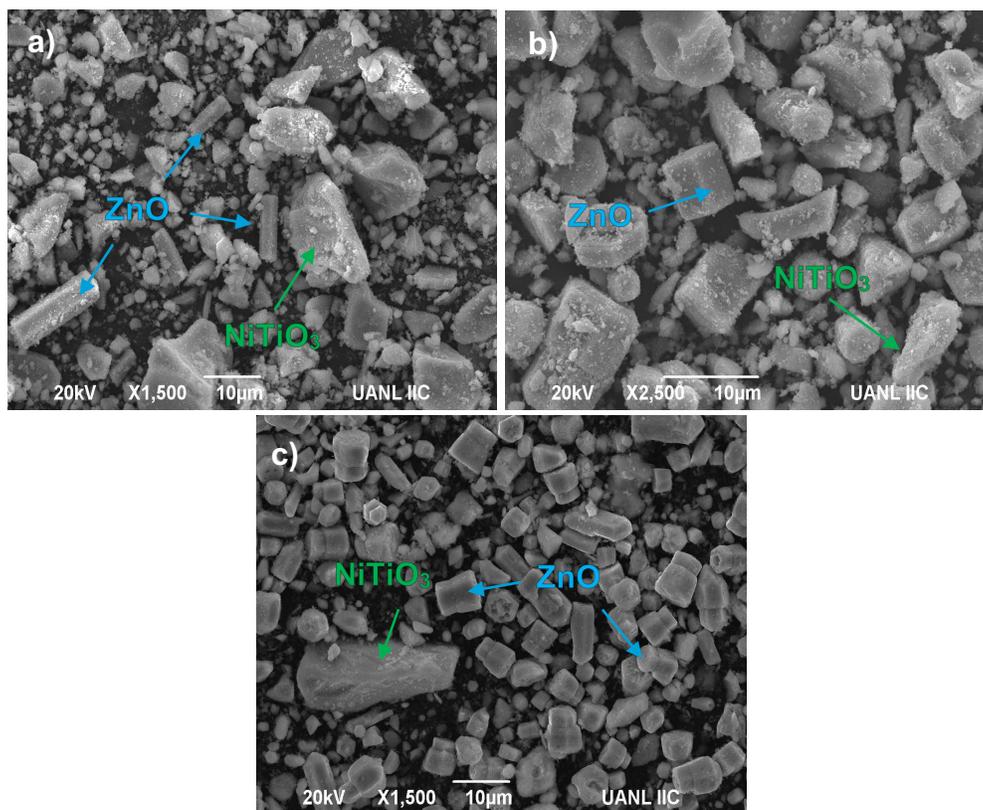


Figura 3.14 Micrográficas del óxido mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90.

Con la finalidad de confirmar la formación del compuesto de manera proporcional a las relaciones establecidas (90:10, 50:50, 10:90), se realizaron análisis EDS de los productos sintetizados. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.4, en la que, se muestran los porcentajes en peso y atómico de los materiales obtenidos. Como se puede observar, el porcentaje atómico obtenido es muy aproximado a los teóricos calculados de cada uno de los productos sintetizados. De esta manera, se

comprueba que los polvos fueron obtenidos de manera estequiométrica correspondiente al sistema NiTiO₃/ZnO en sus diferentes relaciones a) 90:10, b) 50:50 y c)10:90, coincidiendo con lo analizado por la técnica de difracción de rayos x.

Tabla 3.4 Valores obtenidos del análisis EDS del sistema NiTiO₃/ZnO donde a) 90:10, b) 50:50 y c)10:90.

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Ti K	27.79	18.40	46.36	TiO ₂
Ni K	33.54	18.12	42.68	NiO
Zn K	8.80	4.27	10.96	ZnO
O	29.86	59.20		
Totals	100.00			

a)

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Ti K	17.20	12.44	28.70	TiO ₂
Ni K	20.75	12.24	26.41	NiO
Zn K	36.07	19.11	44.90	ZnO
O	25.98	56.22		
Totals	100.00			

b)

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Ti K	4.77	3.87	7.95	TiO ₂
Ni K	4.53	3.00	5.77	NiO
Zn K	69.32	41.20	86.28	ZnO
O	21.38	51.93		
Totals	100.00			

c)

c) Análisis de fisisorción de nitrógeno NiTiO₃/ZnO (BET)

En la figura 3.15 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los óxidos mixtos empleando la técnica de fisisorción de nitrógeno. Las isothermas se presentan en la figura 3.18 (a) y (b) corresponde al NiTiO₃/ZnO, con relación 90:10 y 50:50, respectivamente. Como se puede observar en la imagen, se puede decir que las isothermas son del tipo III, semejante a la obtenida en el óxido de zinc puro, pero con una histéresis de tipo H3, donde las partículas forman poros en forma de hendidura. La figura 3.15 (c) corresponde al óxido mixto NiTiO₃/ZnO con relación 10:90, que presenta una isoterma tipo V, muy semejante al obtenido en el titanato de níquel puro, donde se puede observar el ciclo de histéresis de tipo H1,

característica de materiales con partículas aglomeradas y dispuestas de forma uniforme y con una geometría cilíndrica en los poros, lo que indica una uniformidad de poro relativamente alta y una conectividad fácil entre los poros. Este tipo de isoterma se caracteriza por una débil interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

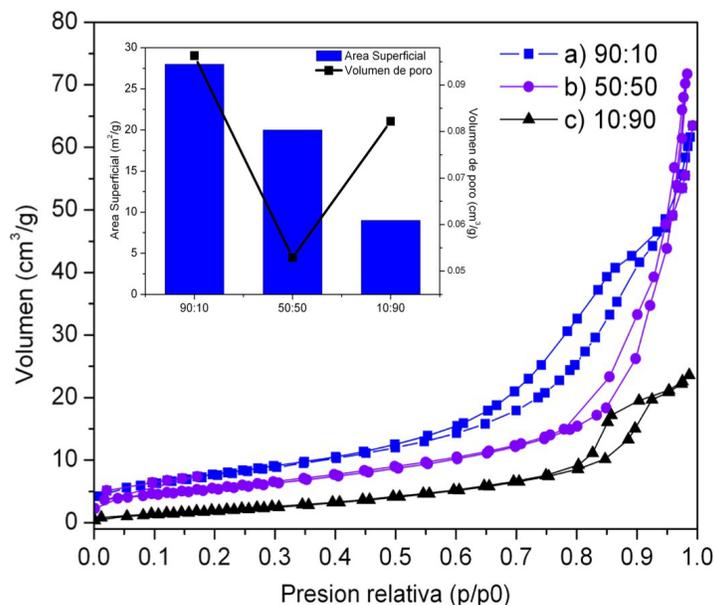


Figura 3.15 Isotermas de adsorción-desorción del óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$, en diferentes relaciones, donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90.

Así mismo, los valores obtenidos de área superficial y volumen de poro se muestran en la tabla 3.5. Es importante mencionar que los materiales de partida, el titanato de níquel y el óxido de zinc, presentan áreas superficiales relativamente pequeñas, siendo el óxido de zinc aquel que tiene el área menor, con un valor de $22 \text{ m}^2/\text{g}$, confirmando lo observado en las técnicas DRX y SEM, donde los compuestos presentan alta cristalinidad y partículas de gran tamaño. Sin embargo, cabe destacar que el óxido mixto con una relación 90:10 presenta ligeramente un volumen de poro superior al resto de los compuestos sintetizados.

Tabla 3.5 Área superficial y volumen de poro de las diferentes relaciones de óxidos mixtos de tipo NiTiO₃/ZnO.

Figura	Compuesto	Área superficial (m ² /g)	Volumen en de poro BJH (cm ³ /g)
a)	NiTiO ₃	31	0.1092
b)	ZnO	22	0.0090
c)	90:10	28	0.0963
d)	50:50	20	0.0529
e)	10:90	9	0.0822

Como se observó en la sección 3.1.1 (c), las partículas de titanato de níquel presentan diversos tamaños, incluyendo inferiores a 1 μm. Al sintetizar los polvos del sistema NiTiO₃/ZnO, a medida que se aumenta el porcentaje de partículas de óxido de zinc en el compuesto, tiende a disminuir el área superficial, influenciada directamente por las partículas altamente cristalinas de ZnO. Es importante mencionar que algunos autores reportan que el área superficial, la cristalinidad, el tipo de morfología y el volumen de poro, son factores que influyen considerablemente en las propiedades fotocatalíticas de los materiales, por lo que los resultados obtenidos mediante estas técnicas son muy útiles para correlacionar la influencia de éstos en la evaluación fotocatalítica de los materiales [30,49,84,87-88].

d) Espectro de reflectancia difusa NiTiO₃/ZnO (Eg)

Los valores de energía de banda prohibida se determinaron a partir de los espectros de absorción obtenidos por la técnica de UV-VIS. En la figura 3.16, se muestran los espectros correspondientes a los fotocatalizadores sintetizados del tipo NiTiO₃/ZnO.

En la imagen se puede apreciar un ligero desplazamiento en la absorbancia, hacia longitudes de onda mayores, por lo que se puede inferir que la presencia de partículas de titanato de níquel en los óxidos mixtos tiene gran influencia en la longitud de absorción de los materiales, mostrando dos bandas de absorción de alrededor de 450 y 510 nm. Las bandas presentes en la muestra corresponden a las características del NiTiO_3 , indicando transferencia de carga $\text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+}$ [79-80].

A medida que se aumenta el porcentaje de óxido de zinc, se tiende a incrementar el ancho de banda de los óxidos mixtos. Para la relación 10:90 se muestra una absorción 400 nm, donde el porcentaje más alto es del óxido de zinc. Este material presentó un ancho de banda muy semejante al ZnO , lo cual es natural, debido a su alto porcentaje. Sin embargo, se logra observar una segunda banda de absorción en 510 nm debido al porcentaje de NiTiO_3 presente en la muestra. En la medida en que se fue incrementando la relación de titanato de níquel en los fotocatalizadores sintetizados, se observó un ligero desplazamiento hacia mayores longitudes de onda, presentando valores de E_g cercanos a la región del visible. Este resultado da un indicio de que estos materiales pueden ser activos mediante luz solar simulada.

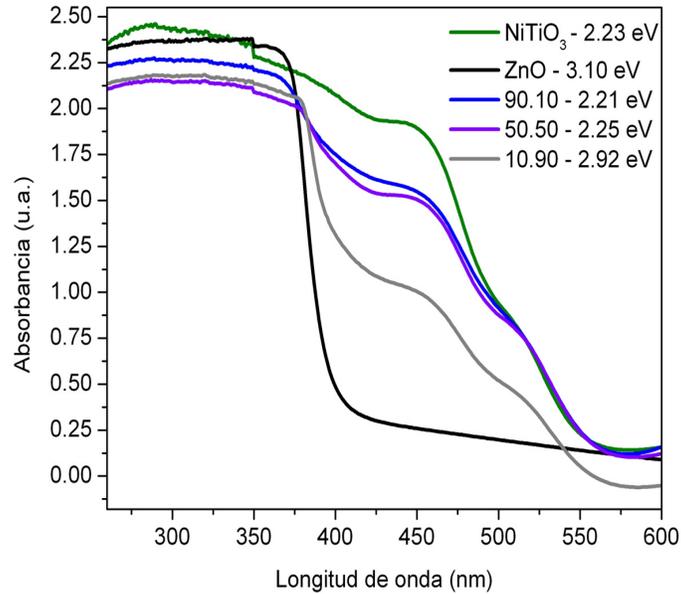


Figura 3.16 Espectro de UV-VIS de los óxidos mixtos NiTiO₃/ZnO.

e) Análisis de fotoluminiscencia NiTiO₃/ZnO (PL)

Se realizaron pruebas de fotoluminiscencia a la serie de óxidos mixtos sintetizados, con la finalidad de conocer el comportamiento de los fotocatalizadores. Es de interés co-relacionar la velocidad de recombinación de los electrones fotogenerados y su influencia en el comportamiento fotocatalítico de los materiales. Mediante el uso de esta técnica se obtuvo información relacionada con el comportamiento de los materiales cuando fueron irradiados, siendo la intensidad de emisión el resultado de la recombinación de electrones y huecos fotogenerados y, la menor intensidad de emisión de fotoluminiscencia indica una menor recombinación del par hueco-electro.

Los espectros se obtuvieron excitando a una longitud de onda de 370 nm., misma que fue utilizada para todas las pruebas realizadas. Se pudo observar una banda

de emisión a 420 nm en todas las muestras, con una diferencia en la intensidad de las emisiones. Los espectros de emisión del NiTiO₃ y los óxidos mixtos sintetizados se muestran en la figura 3.17, en donde se puede observar que la intensidad del espectro de emisión del NiTiO₃, claramente presenta mayor intensidad que los demás compuestos sintetizados. La serie de materiales sintetizados presentó un comportamiento similar en cuanto a la intensidad emitida. Sin embargo, se puede mencionar que el óxido mixto con relación 90:10, presenta una menor intensidad comparado con los otros dos materiales; por lo que se puede inferir que la relación 90:10 (NiTiO₃/ZnO) presentará una mayor actividad fotocatalítica, debido que exhibe ligeramente una menor intensidad en el espectro de emisión de fotoluminiscencia, lo cual muy probablemente tiene relación con una menor velocidad de recombinación de cargas, favoreciendo el proceso de óxido reducción.

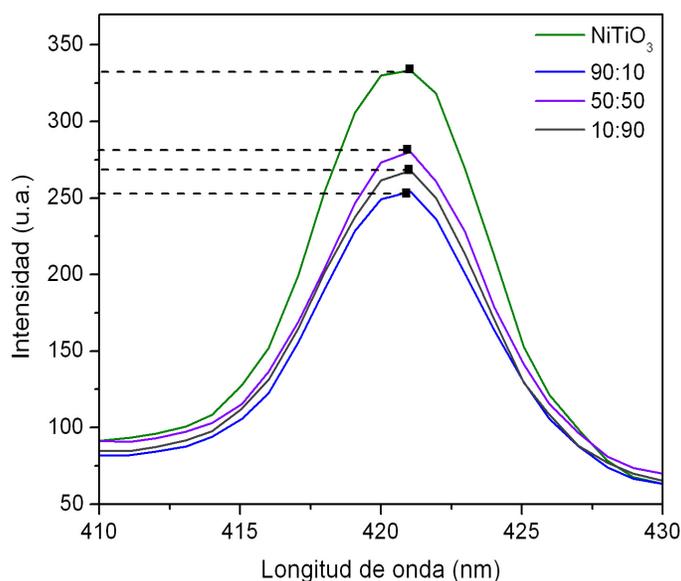


Figura 3.17 Espectros de emisión de fotoluminiscencia del NiTiO₃ y las diferentes relaciones del sistema NiTiO₃/ZnO (90:10, 50:50, 10:90).

La escasa diferencia en las intensidades de cada relación de óxido mixto sintetizado se puede deber a la presencia de partículas de óxido de zinc que absorben a una longitud de onda más corta que las del titanato de níquel, provocando que la emisión del espectro sea muy similar para todos los óxidos mixtos. Lo que se pudo aseverar por medio de esta técnica fue que todos los óxidos mixtos, presentan una menor recombinación del par hueco-electrón, lo que es un indicio de que pueden tener un mejor comportamiento fotocatalítico que el titanato de níquel puro que, a pesar de que tiene un valor de E_g menor que el del óxido de zinc, presenta una mayor velocidad de recombinación del par hueco-electrón, siendo éste uno de los factores que pueden influir en las propiedades fotocatalíticas.

3.2.2 $NiTiO_3/Fe_2O_3$

a) Análisis de difracción de rayos-X en polvo del óxido mixto $NiTiO_3/Fe_2O_3$

(DRX)

La figura 3.18, muestra los difractogramas obtenidos de los óxidos mixtos tipo $NiTiO_3/Fe_2O_3$, sintetizados por el método de microondas asistido por hidrotérmal, y calcinados a 400 °C durante 2 horas, en tres diferentes relaciones 90:10, 50:50 y 10:90 objeto de estudio.

El inciso a) corresponde al difractograma del titanato de níquel ($NiTiO_3$) previamente sintetizado vía microondas. Como se puede observar en la imagen, todas las reflexiones presentes coinciden con el patrón reportado con la tarjeta JCPDS 00-

033-0960, donde se pueden apreciar las reflexiones del titanato de níquel en valores de 2θ en ángulos de 24.13, 33.09, 35.65, 40.85, 49.44, 54.01, 62.45 y 64.07 grados. Es importante mencionar que las reflexiones del titanato de níquel y las del óxido de hierro se encuentran en ángulos de reflexión muy cercanos, por lo que es casi imposible observar una reflexión característica que los distinga a ambos. Además, la florescencia que da el óxido de hierro y su baja cristalinidad dificulta identificar su presencia en los óxidos mixtos sintetizados. Sin embargo, como se logra apreciar en la figura 3.18, en el inciso b), c) y d), las intensidades de todas las reflexiones de los compuestos sintetizados tienden a disminuir a medida que se aumenta la relación de óxido de hierro en el compuesto, hasta asemejar la intensidad del óxido de hierro puro.

Esto se puede apreciar de manera más clara comparando el inciso a), que corresponde al NiTiO_3 puro, y el inciso d), que corresponde al óxido mixto 10:90 (10% NiTiO_3 , 90% Fe_2O_3), en el que las reflexiones más intensas del compuesto en los ángulos 2θ de 33.09° y 35.65° , se distingue una clara disminución en la intensidad, producto de un menor porcentaje de titanato de níquel en el compuesto y un mayor porcentaje de óxido de hierro, el cual tiene una menor cristalinidad.

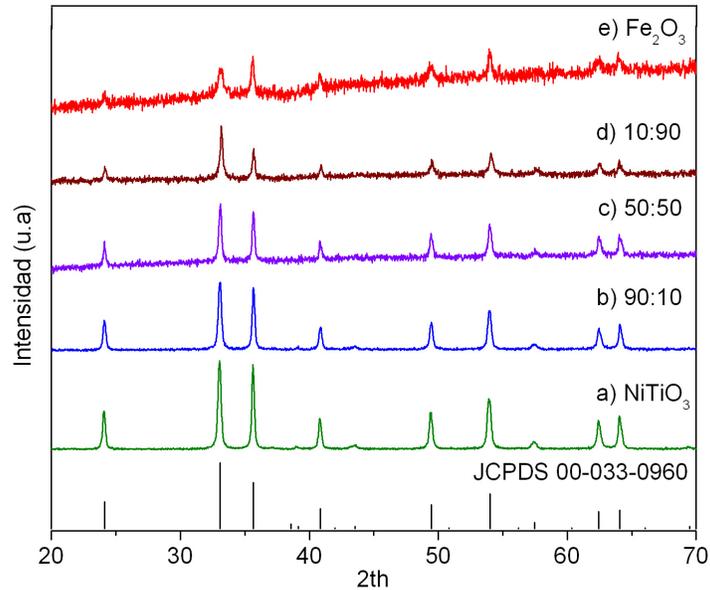


Figura 3.18 Difractograma de los óxidos mixtos de tipo $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados vía microondas asistido por hidrotérmal y calcinados $400\text{ }^\circ\text{C}$.

b) Microscopía electrónica de barrido $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (SEM)

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para observar la morfología de los polvos obtenidos. En la figura 3.19 (a), (b) y (c) se presentan las micrografías obtenidas del óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (90:10, 50:50, 10:90), sintetizados mediante el método hidrotérmal y calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, donde se puede observar la presencia de partículas de tamaños inferiores a $1\text{ }\mu\text{m}$, correspondientes al óxido de hierro, depositadas sobre la superficie de las partículas del titanato de níquel, identificadas como partículas de mayor tamaño, que oscilan en valores de 5 a $10\text{ }\mu\text{m}$.

En la figura 3.19 se presentan las imágenes obtenidas de los tres óxidos mixtos ($\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) obtenidos de manera “in-situ”. El inciso a) de dicha figura

corresponde a la relación 90:10. En la imagen se logran identificar claramente las partículas de titanato de níquel, que no presentan forma definida, con tamaños de hasta $10\mu\text{m}$, y las partículas de óxido de hierro se encuentran aglomeradas en una de las orillas de la superficie de las partículas de titanato de níquel, y algunas de las partículas pequeñas se alcanzan a observar depositadas sobre la superficie de las partículas del titanato de níquel, como se indica en la figura. En el inciso b) se presenta la micrografía correspondiente a la relación 50:50 ($\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) del óxido mixto. En esta imagen como el porcentaje de óxido de hierro es mayor, se puede observar con mayor claridad que las pequeñas partículas asociadas con el óxido de hierro. Se pueden identificar claramente las partículas de gran tamaño del NiTiO_3 y depositadas sobre su superficie pequeñas partículas del Fe_2O_3 . Por último, en el inciso c) se puede observar la imagen correspondiente a la relación 10:90 ($\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) del óxido mixto, en la cual se pueden distinguir las pequeñas partículas correspondientes al Fe_2O_3 , depositadas en toda la muestra y en pequeñas cantidades se pueden ver partículas de gran tamaño, que corresponden a partículas de NiTiO_3 .

Analizando de manera conjunta las tres micrografías de la figura 3.19 a), b) y c), se puede concluir que, a medida que se incrementa la cantidad de óxido de hierro en la relación del óxido mixto, estas partículas pequeñas del Fe_2O_3 van recubriendo en su totalidad las partículas del NiTiO_3 .

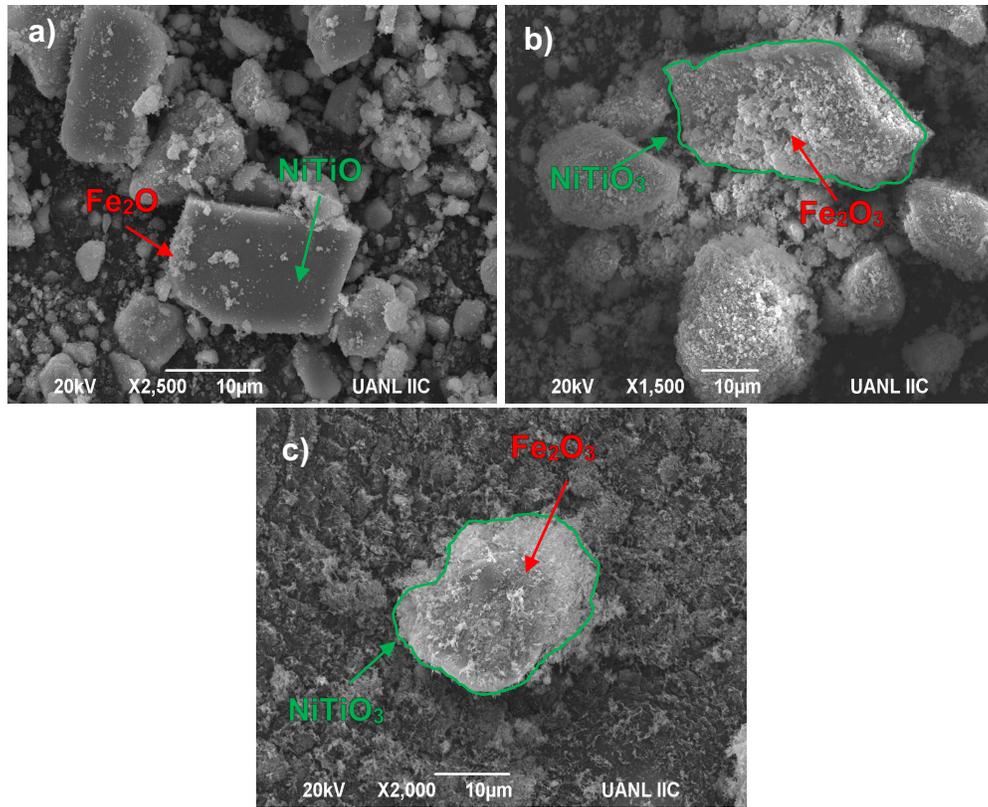


Figura 3.19 Micrográficas del óxido mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90.

Para confirmar la formación del compuesto de manera proporcional a las relaciones establecidas (90:10, 50:50, 10:90) se realizaron análisis EDS de los productos. Los resultados se muestran en la tabla 3.6. En ella se muestran los valores en porcentajes, en peso y atómico, de los productos sintetizados. Los resultados muestran que, para todos los productos sintetizados, el porcentaje atómico obtenido es muy aproximado a los teóricos calculados. De esta manera, se comprueba que los polvos fueron obtenidos de manera estequiométrica correspondiente al sistema $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, con diferentes relaciones a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90, coincidiendo con los resultados que arrojó la técnica de difracción de rayos x.

Tabla 3.6 Valores obtenidos del análisis EDS del sistema NiTiO₃/Fe₂O₃ donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula	Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Ti K	29.16	18.97	48.63	TiO ₂	Ti K	16.65	11.49	27.77	TiO ₂
Fe K	6.03	3.36	7.75	Fe ₂ O ₃	Fe K	35.90	21.25	46.19	Fe ₂ O ₃
Ni K	34.27	18.19	43.61	NiO	Ni K	20.46	11.52	26.04	NiO
O	30.54	59.48			O	26.98	55.74		
Totals	100.00			a)	Totals	100.00			b)

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Ti K	5.01	3.66	8.35	TiO ₂
Fe K	65.74	41.20	84.58	Fe ₂ O ₃
Ni K	5.56	3.31	7.07	NiO
O	23.69	51.83		
Totals	100.00			c)

c) Análisis de fisisorción de nitrógeno NiTiO₃/Fe₂O₃ (BET)

Las propiedades texturales de los óxidos mixtos fueron evaluadas utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3.20. El inciso (a) corresponde a la adsorción-desorción del fotocatalizador NiTiO₃/Fe₂O₃ de relación 90:10. De acuerdo con la imagen, se puede mencionar que el material analizado presenta una isoterma tipo V, muy semejante a la obtenida en el titanato de níquel puro, donde se puede observar el ciclo de histéresis de tipo H1. Esto indica la existencia de aglomerados dispuestos de forma uniforme y con una geometría cilíndrica en los poros, propios de cierta uniformidad de poro relativamente alta y una conectividad fácil entre los poros. Este tipo de isoterma se caracteriza por una débil interacción entre el adsorbato y adsorbente [89-91].

La figura 3.20 (b) corresponde al polvo NiTiO₃/Fe₂O₃, con una relación 50:50, que presenta un isoterma tipo III, semejante a la obtenida en el óxido de hierro puro,

pero con una histéresis de tipo H3, donde las partículas forman poros en forma de hendidura [89-91].

En la figura 3.20 (c), se presenta la imagen correspondiente al óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de relación 10:90, el cual presenta un isoterma tipo III, semejante a la obtenida en el óxido de hierro puro, pero con una histéresis de tipo H4, que es un indicio de que las partículas tienen poros estrechos en forma de hendidura, con una distribución de tamaño amplia [89-91].

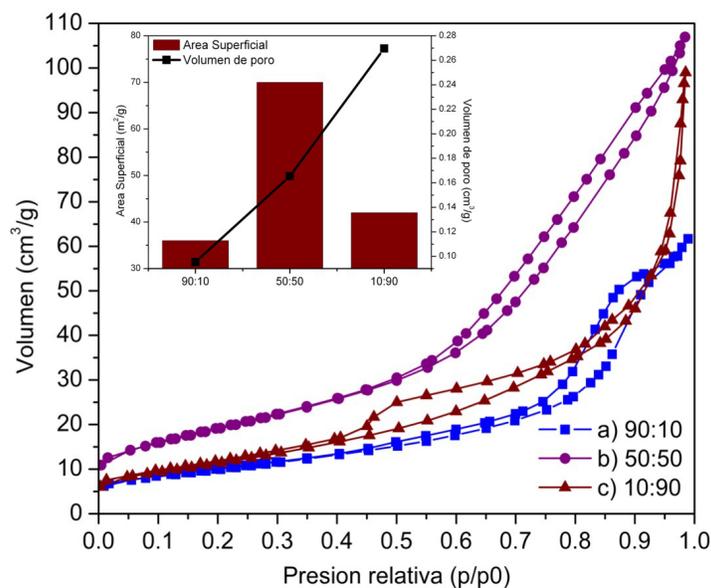


Figura 3.20 Isotermas de adsorción-desorción del óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, en diferentes relaciones, donde a) 90:10, b) 50:50 y c) 10:90.

Así mismo, mediante esta misma técnica se obtuvieron los valores de área superficial de cada uno de los materiales sintetizados. En la tabla 3.7 se muestran los resultados, donde se puede mencionar que la relación 90:10 del óxido mixto presentó un incremento de el área superficial con respecto al titanato de níquel puro.

Este incremento se debe muy probablemente a la presencia de las partículas de óxido de hierro, que como se mostró en el análisis de morfología, son partículas más pequeñas que las del titanato de níquel y, a la vez, el óxido de hierro posee una mayor área superficial. La misma tendencia se presentó en la relación 50:50 del óxido mixto, obteniéndose cerca del doble del área superficial respecto a la relación 90:10, debido al porcentaje de partículas de Fe_2O_3 presente en el óxido mixto y su interacción con las partículas de NiTiO_3 . Se puede observar que, en la relación 10:90, el área superficial tiende a ser mayor que la relación 90:10 y el titanato de níquel puro, pero menor que el óxido de hierro puro. Se infiere que esto se debe a una saturación de la muestra, como se pudo observar en el análisis SEM, lo cual generaría que exista una menor área de contacto en la superficie, disminuyendo ligeramente el área superficial.

Con base en estos resultados, es importante mencionar que, de los tres óxidos mixtos, el compuesto 50:50 presenta una mayor área superficial de $70 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo este valor mayor que los del resto de los compuestos sintetizados. Por otra parte, el volumen de poro es muy similar en casi todos los polvos sintetizados. Sin embargo, el compuesto 10:90 ($\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) presenta ligeramente un volumen de poro superior al resto de los compuestos sintetizados.

Tabla 3.7 Área superficial y volumen de poro de las diferentes relaciones de óxidos mixtos de tipo NiTiO₃/Fe₂O₃.

Figura	Compuesto	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro BJH (cm ³ /g)
a)	NiTiO ₃	31	0.1092
b)	Fe ₂ O ₃	61	0.1598
c)	90:10	36	0.0933
d)	50:50	70	0.0693
e)	10:90	42	0.2697

d) Espectro de reflectancia difusa NiTiO₃/Fe₂O₃ (Eg)

Los valores de energía de banda prohibida se determinaron a partir de los espectros de absorción obtenidos por la técnica de UV-VIS, en los tres materiales sintetizados. Los resultados se presentan en la figura 3.21. De acuerdo con la imagen, se puede apreciar que la presencia de partículas de óxido de hierro en los óxidos mixtos tiene gran influencia, mostrando un desplazamiento hacia longitudes de onda de mayor absorbancia. Siendo este resultado característico de los materiales que contienen hierro, que no presentan mucha absorbancia, en este caso, los óxidos mixtos sintetizados con la relación 50:50 y 10:90, presentaron un comportamiento muy semejante al óxido de hierro puro, absorbiendo a longitudes de onda en un intervalo de 500 a 800 nm, semejante a lo anteriormente reportado por Ying Zhang y col. [48]. El óxido mixto con menor porcentaje de Fe₂O₃ (relación 90:10), presentó un comportamiento semejante a los de relaciones mayores de óxido de hierro, absorbiendo en una longitud muy cercana a las demás relaciones de óxidos mixtos. Con base en estos resultados, se puede decir que para estos óxidos mixtos no hubo cambios significativos en los valores de ancho de banda (Eg).

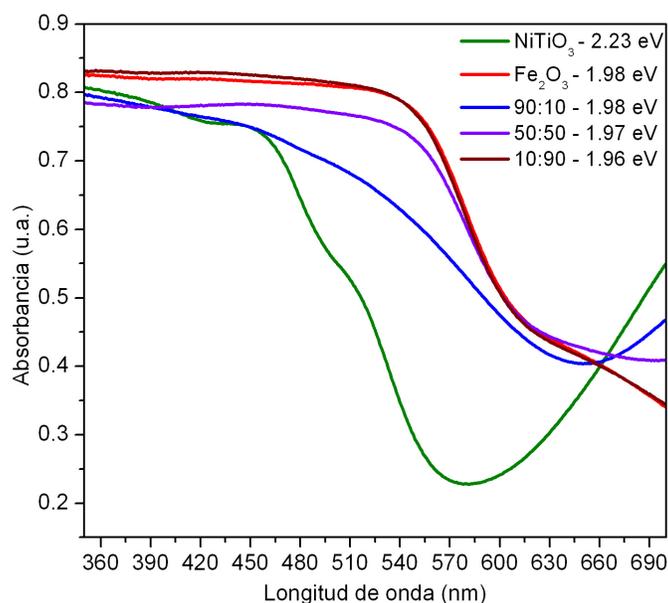


Figura 3.21 Espectro de UV-VIS de los óxidos mixtos NiTiO₃/Fe₂O₃.

e) Análisis de fotoluminiscencia NiTiO₃/Fe₂O₃ (PL)

Se realizaron pruebas de fotoluminiscencia a las diferentes relaciones de óxidos mixtos sintetizados, con la finalidad de conocer el comportamiento óptico de los fotocatalizadores. Los espectros se obtuvieron excitando a una longitud de onda de 370 nm, misma que fue utilizada para todas las pruebas realizadas. En la figura 3.22 se muestran los espectros de emisión de los óxidos simples NiTiO₃, así como las tres diferentes relaciones de óxidos mixtos sintetizadas de NiTiO₃/Fe₂O₃ (90:10, 50:50, 10:90). Las muestras se evaluaron en una banda de emisión de entre 410 y 430 nm en todas las muestras, con diferentes intensidades de respuesta.

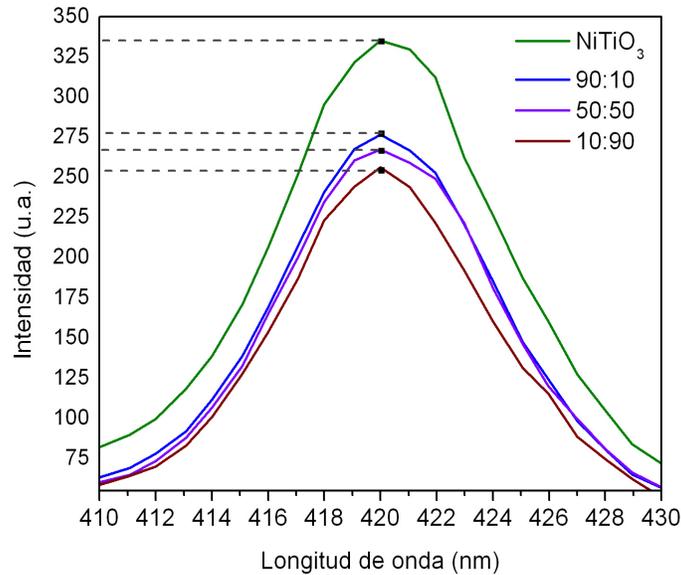


Figura 3.22 Espectros de emisión de fotoluminiscencia de los óxidos simples y óxidos mixtos de tipo NiTiO₃/Fe₂O₃.

Como se puede observar en la imagen, la intensidad del espectro de emisión del titanato de níquel (NiTiO₃), marcada de color verde, presenta claramente mayor intensidad que los tres compuestos sintetizados. El presentar el titanato de níquel una mayor intensidad de respuesta a la emisión fotogenerada puede indicar una mayor recombinación del par electro-hueco. Los tres fotocatalizadores sintetizados presentan intensidades muy semejantes; sin embargo, se puede mencionar que el óxido de mixto con relación 10:90, presenta menor intensidad, comparado con los otros dos materiales. Por tal motivo, se puede suponer que la relación 10:90 del óxido mixto NiTiO₃/Fe₂O₃ presenta una mayor actividad fotocatalítica, debido a que, presenta ligeramente una menor intensidad en el espectro de emisión de fotoluminiscencia, lo cual muy probablemente tiene una relación con una menor recombinación de cargas, favoreciendo el proceso de óxido reducción para la degradación de contaminantes orgánicos.

3.3 Degradación fotocatalítica de los óxidos mixtos NiTiO₃/ZnO

La actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos de tipo NiTiO₃/ZnO obtenidos por el método de microondas asistido por hidrotérmico se evaluó en forma de polvos, en la degradación del colorante Rodamina B (5 ppm), y los fármacos Ciprofloxacina (10 ppm) y Acetaminofén (10 ppm) en solución acuosa, bajo luz solar simulada. Las pruebas de degradación fotocatalítica se realizaron empleando dos métodos de agitación: magnética y ultrasonido. A continuación, se presentan los resultados obtenidos al ser irradiados con una lámpara de xenón, durante 5 horas.

3.3.1 Degradación de Rodamina B (RhB)

a) Agitación magnética

En la figura 3.23 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de la molécula problema rodamina B (RhB) en disolución acuosa a 5 ppm, en función del tiempo, con un tiempo de irradiación de 300 min e iluminados con una lámpara de xenón de 35W. De acuerdo con la figura se puede mencionar que, el colorante (RhB) en ausencia del fotocatalizador y presencia de luz (fotólisis), presenta una gran estabilidad ya que por sí mismo, bajo la acción de la luz, no logra degradarse. En la imagen se puede apreciar que, después de 5 horas de irradiación, el cambio en la concentración fue alrededor del 9%, teniendo una baja influencia la irradiación sometida sobre la solución, indicando una alta estabilidad del colorante.

En cuanto al comportamiento de los materiales de partida, en el colorante se puede decir que el titanato de níquel degradó sólo el 18% de la rodamina B, mientras que el óxido de zinc puro logró el 73% de degradación del colorante.

Con respecto a los óxidos mixtos sintetizados, se puede mencionar que estos presentaron un bajo porcentaje de absorción, tal como se puede ver en la imagen. Además, se puede apreciar que todos los materiales presentan un porcentaje de degradación similar, en todas las relaciones de óxidos mixtos (90:10, 50:50 y 10:90). La relación 90:10 en la oscuridad presentó poca absorción, por lo que se puede considerar que es un material altamente estable. En la primera hora con luz presentó mayor degradación, comparado con los demás materiales; logrando degradar el 85% del colorante. Mientras que la relación 50:50 muestra un comportamiento muy semejante al óxido de zinc puro durante toda la reacción degradando el 70%. Por último, en la relación 10:90 se observa un comportamiento ligeramente diferente a la relación 50:50 y al óxido de zinc puro, degradando el 81%. Siendo, la relación 90:10, la que presentó una mayor actividad, en comparación con todos los materiales.

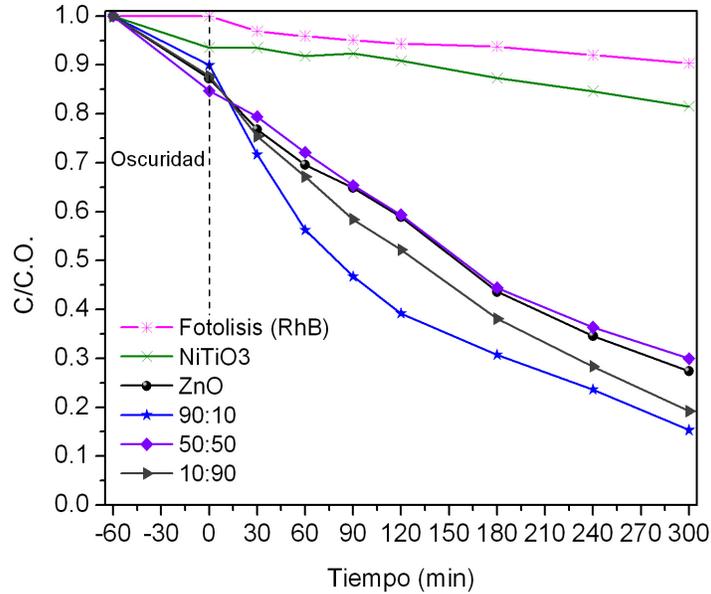


Figura 3.23 Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los fotocatalizadores del sistema NiTiO₃/ZnO, bajo agitación magnética.

Es importante mencionar que la unión del titanato de níquel con el óxido de zinc favoreció su comportamiento fotocatalítico en los tres materiales sintetizados, logrando incrementar su actividad fotocatalítica en más de un 100%.

Por otro lado, cabe hacer mención que el óxido mixto, con una relación 90:10 (NiTiO₃/ZnO), es el compuesto que presentó una mayor área superficial y volumen de poro de entre los tres compuestos sintetizados, de acuerdo con los análisis de fisorción de nitrógeno mostrados en la sección 3.2.1(c), favoreciendo con ello el área de contacto entre la partícula y la molécula problema.

Cabe mencionar que el porcentaje de óxido de zinc presente en el compuesto tiene una baja influencia, debido a que todos los compuestos sintetizados exhiben un porcentaje de degradación similar. Por lo anterior se puede suponer que el incremento en la actividad fotocatalítica está ligado con las propiedades

fisicoquímicas de los compuestos, logrando tener un mejor comportamiento en la degradación del colorante RhB.

b) Agitación por ultrasonido

Cabe hacer mención que bajo este tipo de agitación las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo con un periodo de agitación de 180 min, como se detalló en la sección 2.10.

En la figura 3.24 se muestran las curvas obtenidas de la degradación del colorante RhB en disolución acuosa a 5 ppm, en función del tiempo irradiado, mediante una lámpara de xenón de 35W. Como se puede observar en la imagen, la concentración del colorante (RhB) en ausencia del fotocatalizador (fotólisis) después del periodo de irradiación, disminuyó alrededor de un 30%. Esto indica que la irradiación y la agitación por ultrasonido, en ausencia del fotocatalizador, tiene una influencia considerable debido a que las ondas ultrasónicas generan cavitaciones por la energía producida y el colapso de las burbujas de cavitación produce altas temperaturas, lo cual conduce a la formación de radicales oxidativos, permitiendo una mayor degradación de la molécula problema [47,73]. Asimismo, se puede apreciar que la agitación por ultrasonido incrementa la actividad fotocatalítica de todos los compuestos sintetizados, más que por agitación magnética. Este incremento puede ser debido a que las ondas ultrasónicas favorecen una mejor dispersión de las partículas en la solución, mejorando la transferencia de carga entre la fase líquida y la superficie del catalizador.

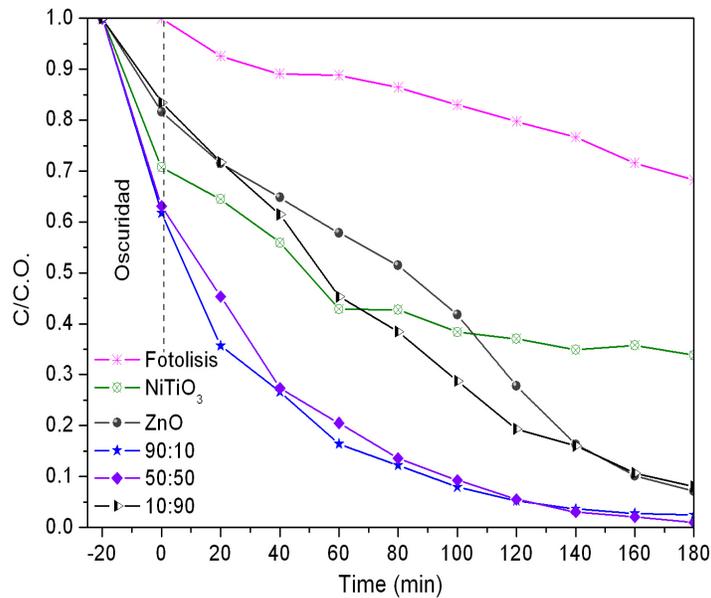


Figura 3.24 Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los fotocatalizadores del sistema NiTiO₃/ZnO bajo agitación por ultrasonido.

De esta manera, el NiTiO₃ y el ZnO lograron degradar un 65% y 93% del colorante RhB, respectivamente. Mientras que los compuestos sintetizados del sistema NiTiO₃/ZnO, con relación 90:10, 50:50 y 10:90 lograron degradar el 98%, 99% y 92% respectivamente. Con base en lo antes mencionado, se puede decir, que todos los compuestos sintetizados logran degradar eficientemente el colorante bajo agitación por ultrasonido, habiendo una ligera diferencia entre ellos, lo cual indica que cualquiera de las relaciones sintetizadas del sistema NiTiO₃/ZnO, sometido a este tipo de agitación, tiene un buen desempeño fotocatalítico.

Como se puede ver en la imagen, la relación 10:90 fue el óxido que menor absorción tuvo y también menor degradación, comparado con los demás óxidos mixtos. Este comportamiento muy posiblemente se deba a que fue el material que presentó una menor área superficial, como se observó en la sección 3.2.1(c). Tener una mayor

área superficial les permite a las relaciones 90:10 y 50:50 degradar en un tiempo menor la molécula problema y, a su vez, degradar ligeramente más que la relación 10:90. Esto se debe al porcentaje de NiTiO₃ presente en los compuestos 90:10 y 50:50, contribuyendo a que ambos compuestos sean más activos en la región visible.

c) Espectros de UV-VIS

Al comportamiento fotocatalítico de los óxidos mixtos sintetizados en la degradación del colorante RhB se le dio seguimiento mediante la técnica de UV-VIS. A continuación, se presenta el espectro de absorción del óxido mixto NiTiO₃/ZnO, con relación 90:10, que fue el que mostró una mayor actividad fotocatalítica bajo ambos tipos de agitación: magnética y ultrasonido.

En la figura 3.25 se muestra el espectro obtenido, en la imagen. Se observa una banda de máxima absorbancia, a una longitud de onda de 554 nm. Esta longitud de onda es característica del colorante rodamina B. En el inciso a) se muestra el espectro obtenido bajo agitación magnética, en el que se puede observar como la banda disminuye gradualmente en todo el espectro. El máximo pico de absorción de la rodamina B mostró un ligero cambio hipsocrómico, producido por los grupos carboxilo. Estos se derivan de la formación, paso a paso, de una serie de productos intermedios N-des-etilados [92].

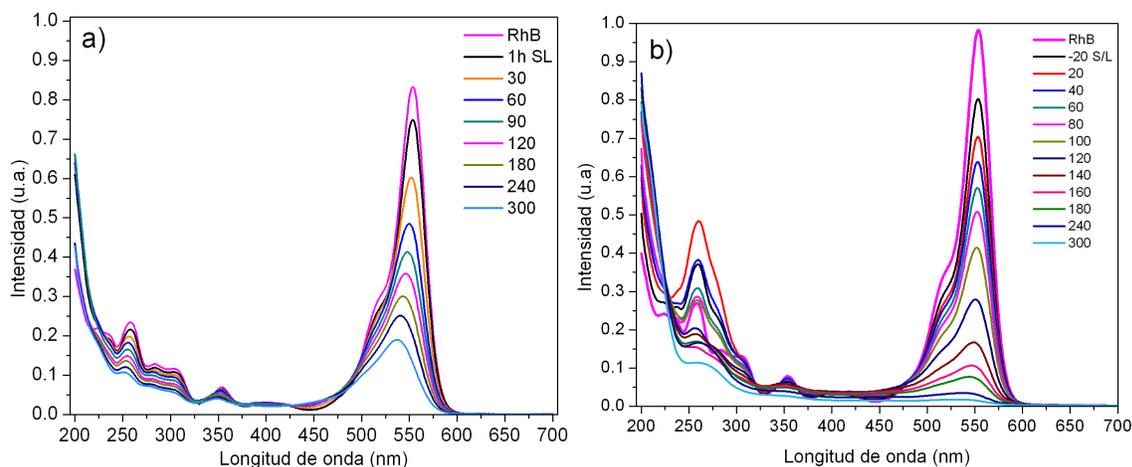
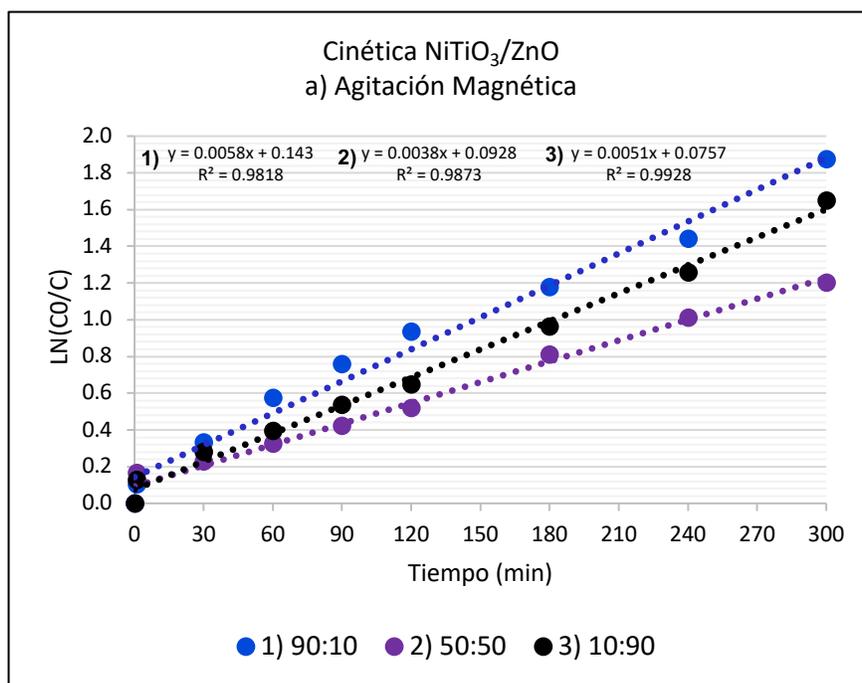


Figura 3.25 Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 90:10 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de RhB a 5 ppm.

En la figura 3.35(b) se presenta el espectro de absorción de la degradación de la rodamina B, en presencia del fotocatalizador $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ 90:10 sometido bajo agitación por ultrasonido. En esta imagen se puede observar el máximo pico de absorción a una longitud de onda de 554 nm. Durante los primeros 20 min sin luz se logra apreciar un descenso en la absorbancia de aproximadamente el 20%. Cabe hacer mención que, para evaluar mejor la cinética de la reacción, se hicieron muestras cada 20 min, siendo que en las primeras horas de reacción la degradación del contaminante se fue llevando a cabo de manera gradual. Sin embargo, a medida que continua la reacción bajo el contacto de las ondas ultrasónicas, se puede observar como a longitudes de onda entre 200 y 300 nm, se presenta un ligero incremento en el espectro, este incremento lo podemos atribuir al rompimiento de los anillos aromáticos del colorante y la inserción de radicales OH, siendo este un proceso donde en ocasiones resulta necesario para la mineralización de la molécula problema según lo reportado por Sayekti Wahyuningsih et.al [93].

d) Determinación del tiempo de vida media y constantes de velocidad

En la figura 3.26 se muestran los resultados de la cinética de degradación de los óxidos mixtos NiTiO₃/ZnO, suponiendo que la cinética de reacción es de pseudo primer orden. En la figura 3.26(a) corresponde a los resultados obtenidos bajo agitación magnética, de acuerdo a la imagen podemos mencionar que, el compuesto 90:10 es quien presentó un comportamiento superior al resto de los compuestos sintetizados. Mientras que en el inciso b) se muestra la cinética de reacción bajo agitación por ultrasonido, donde el compuesto 90:10 y 50:50 presentan un comportamiento similar y superior al compuesto 10:90, tal y como se mostró en los espectros UV-VIS.



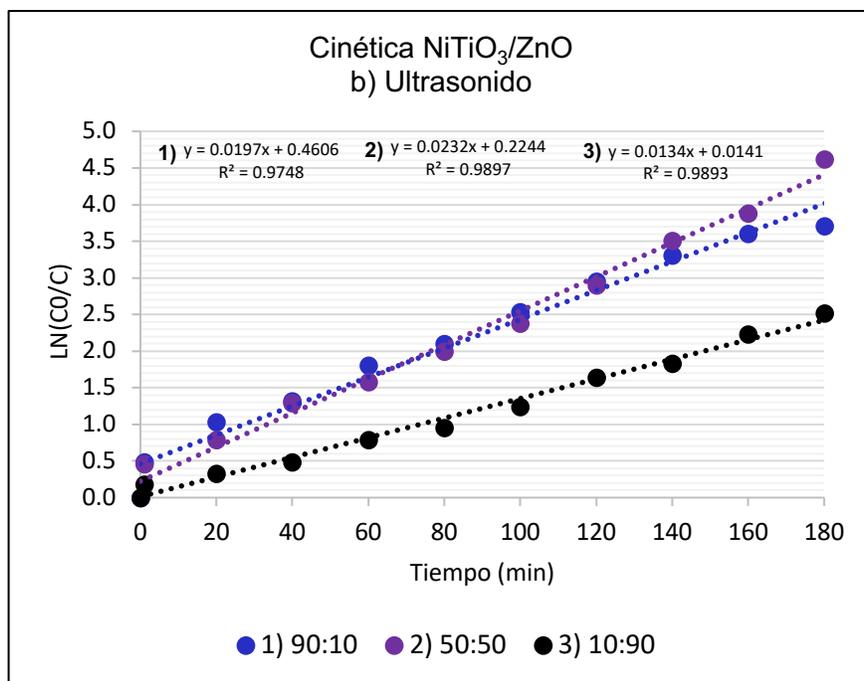


Figura 3.26 Resultados de ajuste lineal del sistema NiTiO₃/ZnO bajo dos métodos de agitación a) magnética y b) ultrasonido

En la tabla 3.8 se muestra de manera resumida los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica, de los materiales puros y de los óxidos mixtos en sus tres diferentes relaciones (90:10, 50:50, 10:90) del sistema NiTiO₃/ZnO, evaluados bajo los diferentes métodos de agitación: magnética y ultrasonido, e irradiados bajo luz solar simulada, en la degradación del colorante Rodamina B.

Respecto a la degradación efectuada bajo agitación magnética, los resultados muestran que la relación 90:10 de NiTiO₃/ZnO presentó mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación del colorante RhB, logrando degradar el 85% del colorante, 67% más que el titanato de níquel puro. Mientras que, los resultados obtenidos empleando la agitación por ultrasonido, las tres composiciones sintetizadas presentaron mayor eficiencia, logrando degradar cerca del 100% del

colorante RhB, destacando las relaciones 90:10 y 50:50 que mostrarán ligeramente un mejor comportamiento obteniendo una mejor cinética en la degradación del colorante y reducir notoriamente el tiempo de vida media de 80 a 10 min y 157 a 15 min para los compuestos de 90:10 y 50:50 respectivamente.

Tabla 3.8 Resumen de los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica del óxido mixto NiTiO₃/ZnO en la degradación del colorante RhB.

	NiTiO ₃	ZnO	90:10	50:50	10:90
Ancho de banda (Eg)	2.23	3.10	2.21	2.25	2.92
Área superficial (m ² /g)	31	22	28	20	9
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.1092	0.0090	0.0963	0.0529	0.0822
Agitación Magnética (300 min)	18%	73%	85%	70%	81%
Ultrasonido (180 min)	65%	93%	98%	99%	92%
t _{1/2} (min) bajo agitación magnética	770 min	153 min	80 min	157 min	130 min
t _{1/2} (min) bajo ultrasonido	94 min	48 min	10 min	15 min	54 min

Podemos deducir que la actividad fotocatalítica mostrada tiene relación con el área superficial, volumen de poro y ancho de banda de los compuestos sintetizados. Para corroborar lo antes mencionado, en la figura 3.27, se presenta el porcentaje de degradación de cada compuesto del sistema NiTiO₃/ZnO, donde se relaciona el porcentaje de degradación con el volumen de poro de cada compuesto. Siendo el óxido mixto 90:10 (NiTiO₃/ZnO) quien obtiene el mayor volumen de poro de los tres compuestos sintetizados, y ser el compuesto quien logra obtener un mayor

porcentaje de degradación del colorante RhB por ambos métodos de agitación (magnética y ultrasonido).

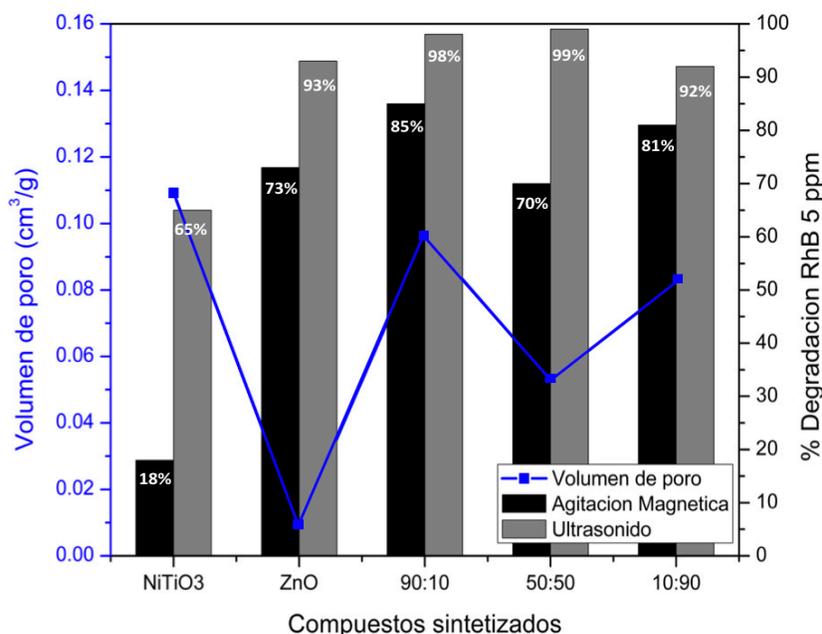


Figura 3.27 Degradación fotocatalítica del colorante RhB bajo agitación magnética y agitación por ultrasonido, relacionado con el volumen de poro

3.3.2 Estructura de bandas de los fotocatalizadores sintetizados

Por otro lado, como se mencionó en párrafos anteriores, el ancho de banda es uno de los factores determinantes para que los fotocatalizadores sean activados eficientemente bajo luz visible. En la figura 3.28 se muestra la estructura de bandas del NiTiO₃ y ZnO, además los diferentes compuestos sintetizados del sistema NiTiO₃/ZnO (90:10, 50:50 y 10:90), junto con el potencial de reducción y oxidación del agua. Estos resultados indican que todos los compuestos sintetizados tienen posiciones de banda de energía hacia valores más positivos que favorecen los procesos de oxido-reducción para facilitar la oxidación de los contaminantes

orgánicos. Cabe mencionar que los resultados del ancho de banda de materiales puros coinciden con lo reportado [70,79].

En la figura antes mencionada, podemos observar como a medida que se incrementa el porcentaje de óxido de zinc en cada compuesto, incrementa el ancho de banda hasta asemejar el valor obtenido del óxido zinc puro. Siendo, el compuesto 90:10, quien presentó un ancho de banda menor a los otros compuestos del sistema NiTiO₃/ZnO. Se deduce que, la incorporación de un bajo porcentaje de partículas de ZnO es suficiente para favorecer eficazmente la interfaz de la heteroestructura, haciendo que los compuestos sintetizados fueran más activos bajo luz visible, tal como se planteo en la hipótesis. En este sentido, la relación 90:10 presentó un ancho de banda ideal para ser activado bajo una longitud de onda en la región del visible, siendo más eficiente en la separación del par hueco-electrón y conduciendo a una baja recombinación de cargas, en comparación con los otros compuestos sintetizados, tal como se pudo observar mediante la técnica de fotoluminiscencia.

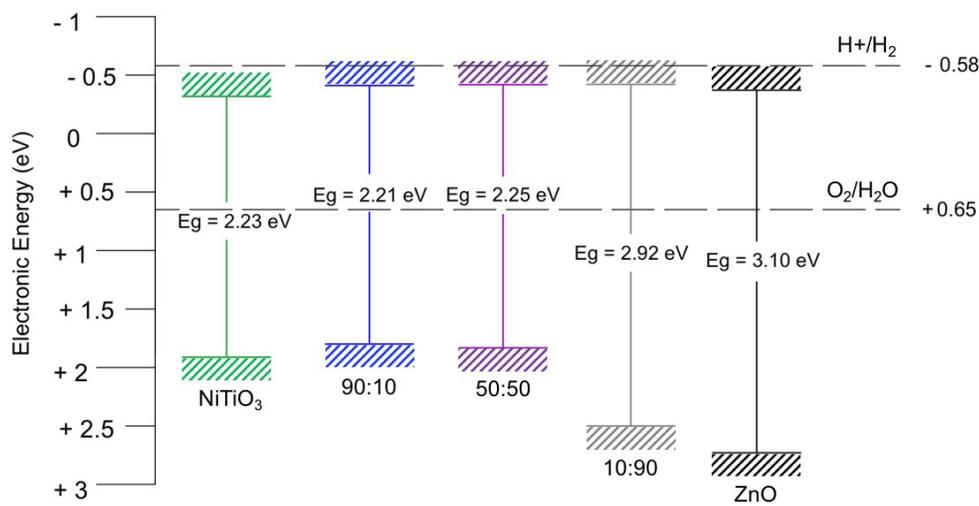


Figura 3.28 Ilustración de estructura de bandas del sistema NiTiO₃/ZnO

3.3.3 Degradación fotocatalítica de fármacos (Ciprofloxacina y Acetaminofén)

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica del colorante RhB del sistema NiTiO₃/ZnO, en sus tres diferentes relaciones sintetizadas (90:10, 50:50 y 10:90). La relación 90:10 del óxido mixto NiTiO₃/ZnO, fue quien presentó una mayor eficiencia en la degradación del colorante RhB. Por tal motivo, este compuesto fue evaluado fotocatalíticamente para la degradación de diferentes fármacos (Cipro y ACT) bajo dos tipos de agitación: magnética y agitación por ultrasonido. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica utilizando una solución de Ciprofloxacina y Acetaminofén a 10 ppm al ser irradiados durante 5 horas con una lámpara de xenón de 35W.

a) Degradación de Ciprofloxacina a 10 ppm

En la figura 3.29 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración del fármaco ciprofloxacina (Cipro) en disolución acuosa a 10 ppm, en función del tiempo, irradiado mediante una lámpara de xenón de 35W durante 300 min. En la figura se presenta la fotólisis de la ciprofloxacina mediante agitación magnética que presenta buena estabilidad ya que por sí mismo bajo la acción de la luz, no logra degradarse, habiendo únicamente un efecto de absorción en la primera hora sin luz. En la imagen podemos apreciar que después de 5 horas de irradiación, el cambio en la concentración fue alrededor del 15%, teniendo una baja influencia la irradiación sometida sobre la solución, indicando una alta estabilidad del fármaco. Mientras que bajo agitación por ultrasonido (sonofotólisis), después del periodo de

irradiación, la concentración del fármaco disminuyó alrededor de un 41%. Teniendo una influencia considerable el efecto de las cavitaciones sobre el fármaco.

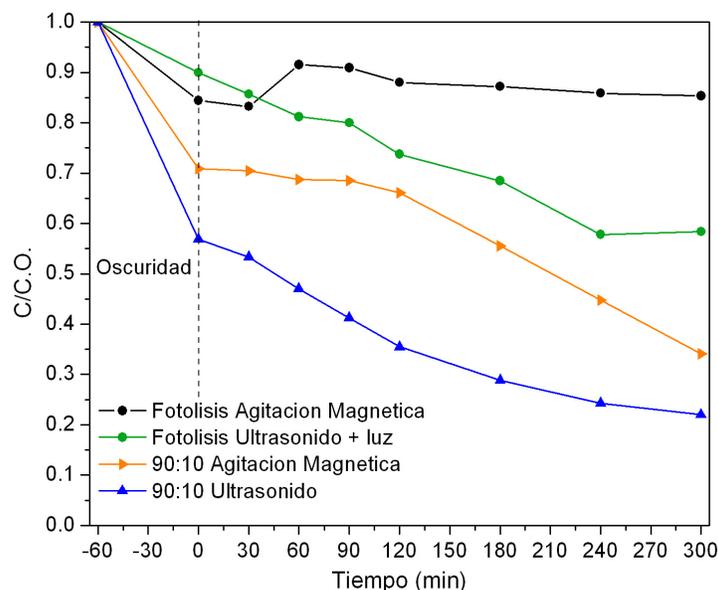


Figura 3.29 Fotodegradación del fármaco Ciprofloxacina a 10 ppm bajo agitación magnética y ultrasonido utilizando el compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ (90:10)

Los resultados obtenidos evaluando el compuesto 90:10 de $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ mediante agitación magnética indican que, en la primera hora sin luz muestra un 29% de absorción y posteriormente en los primeros 120 min de reacción no se observa un cambio significativo en la degradación del contaminante. Sin embargo, al continuar la irradiación se logra observar que el compuesto responde de mejor manera, logrando degradar el 66% del fármaco (Cipro) completados los 300 min de reacción. Este efecto muy probablemente sucede debido que el fotocatalizador en los primeros 120 min de reacción apenas comienza a generar radicales oxidativos que atacan lentamente la molécula, una vez que logra generar suficientes radicales,

estos son capaces de romper los enlaces de la ciprofloxacina favoreciendo en una rápida degradación del contaminante.

Por otra parte, cuando el fotocatalizador es evaluado mediante agitación por ultrasonido, durante el tiempo de reacción, disminuye de manera constante la concentración del fármaco, logrando degradar el 78% de la molécula problema. Muy probablemente, la influencia que tiene la agitación por ultrasonido durante la reacción favorece al rompimiento de los enlaces de la molécula evaluada, propiciando que en conjunto con el fotocatalizador se logre una mayor degradación del contaminante.

Espectros de UV-VIS

En la figura 3.30, se muestran los espectros de absorción de UV-VIS del fármaco ciprofloxacina utilizando el fotocatalizador NiTiO₃/ZnO con una relación 90:10. En el inciso a) se muestra el espectro de absorción UV-VIS que resultó del proceso bajo agitación magnética. De acuerdo a la imagen podemos apreciar el máximo pico de absorción, aproximadamente a 272 nm, el cual disminuye su intensidad considerablemente en los primeros 60 min en oscuridad, tal y como Xiao-Ju Wen y col. [94] y Songbo Yang y col. [95] han reportado, disminuyendo ligeramente la concentración durante la reacción con incidencia de la luz, sin mostrar efectos hipsocrómicos o batocrómicos en el espectro. En el inciso b) se muestra el espectro de absorción UV-VIS que resultó del proceso bajo agitación con ultrasonido. De acuerdo a la imagen podemos observar que, el máximo pico de absorción situado a 272 nm disminuye notablemente, hasta un 43% en los primeros 60 minutos sin luz

en la reacción. Sin embargo, y a diferencia de la agitación magnética, la disminución de la concentración del fármaco continúa con el proceso de degradación de manera constante durante todo el tiempo de reacción. Por tal motivo, la agitación por ultrasonido favorece la cinética de la reacción, logrando eficientar el fotocatalizador la degradación de la ciprofloxacina.

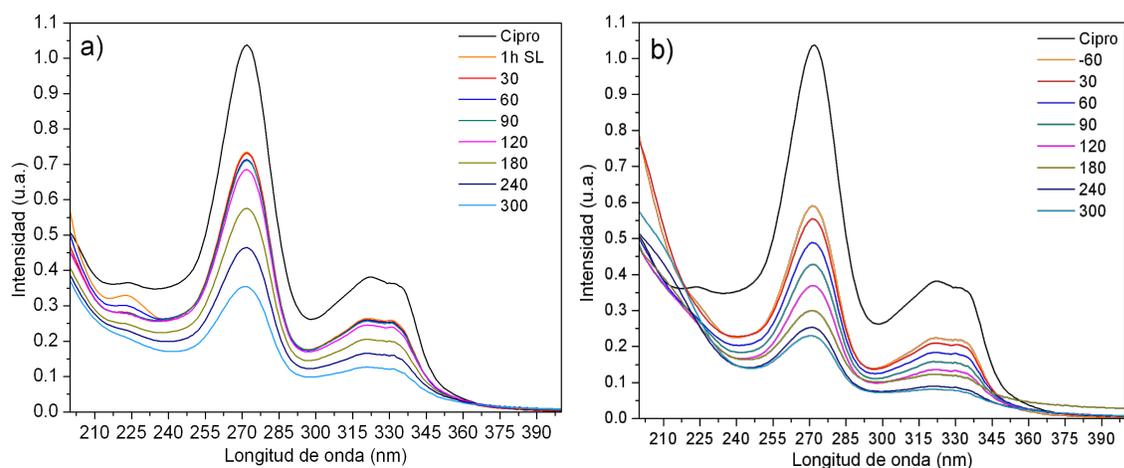


Figura 3.30 Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 90:10 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de Cipro a 10 ppm

a) Degradación de Acetaminofén a 10 ppm

El compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ con una relación 90:10, también fue evaluado en la fotodegradación del fármaco acetaminofén a 10 ppm, utilizando los dos tipos de agitación: magnética y ultrasonido. El tiempo de reacción fue de 300 min irradiados con una lámpara de xenón de 35W, los resultados de la prueba se muestran en la figura 3.31.

En la imagen se presenta la fotólisis obtenida con ambos tipos de agitación, lo que podemos mencionar es que durante la fotólisis no presenta reducción en la

concentración del fármaco, por tal motivo la irradiación a la cual es sometido el fármaco no es suficiente para lograr una degradar fotoquímica, tanto para el proceso bajo agitación magnética como por ultrasonido.

Cuando el compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ con relación 90:10 es evaluado bajo agitación magnética, en la primera hora de reacción por los dos tipos de agitación disminuye la concentración del fármaco ACT en un 10%, lo que nos indica que existe un bajo proceso de absorción entre el fotocatalizador y el contaminante. Posteriormente, bajo agitación magnética logra reducir el 24% de la concentración del fármaco. Mientras que, cuando es evaluado bajo agitación por ultrasonido, la sinergia que tiene junto con el fotocatalizador logra degradar hasta el 43% del fármaco acetaminofén.

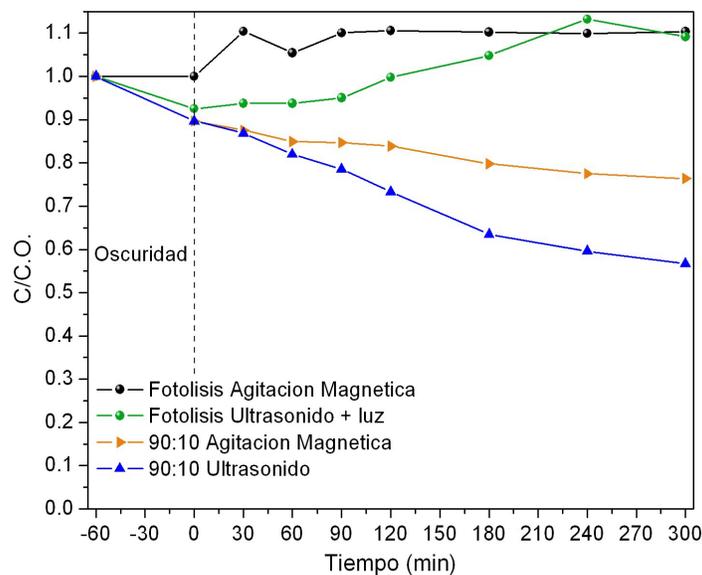


Figura 3.31 Fotodegradación del fármaco Acetaminofén a 10 ppm bajo agitación magnética y ultrasonido utilizando el compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ (90:10)

En el caso del fármaco acetaminofén, la fotólisis del fármaco resulta nula, de modo que la degradación del acetaminofén es producto del fotocatalizador. Se observa que para ambos tipos de agitación (magnética y ultrasonido), la absorción es similar, sin embargo, se deduce que las ondas ultrasónicas permiten mejorar la dispersión de las partículas en la solución, generado por el efecto de las cavitaciones, aumentando la superficie de contacto y mejorando la transferencia de carga entre la fase líquida y la superficie del catalizador, el cual conlleva a la formación de varias especies activas, tales como OH, h⁺, que tienen una gran capacidad para degradar contaminantes orgánicos [73-75].

Espectros de UV-VIS

En la figura 3.32, se muestran los espectros de absorción de UV-VIS del fármaco acetaminofén utilizando el fotocatalizador NiTiO₃/ZnO en una relación 90:10. En el inciso a) se muestra el espectro de absorción UV-VIS que resultó del proceso bajo agitación magnética, donde podemos observar que este fármaco exhibe una banda de absorción localizada aproximadamente a 242 nm, de acuerdo a la figura podemos mencionar que la disminución máxima sucede en la primera hora de reacción, disminuye de manera gradual y sin otros desplazamientos. En el inciso b) se muestra el espectro de absorción UV-VIS que resultó del proceso bajo agitación con ultrasonido. En el cual, el comportamiento mostrado indica que la degradación del fármaco acetaminofén muestra una ligera modificación en el espectro de absorción a longitudes menores, aproximadamente en 220 nm producto del rompimiento de los anillos aromáticos de la molécula orgánica.

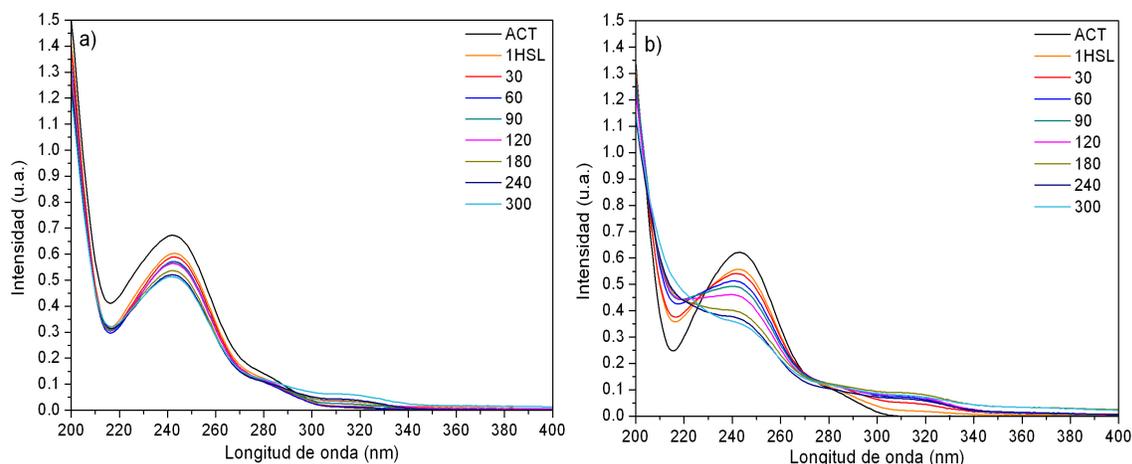


Figura 3.32 Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 90:10 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de ACT a 10 ppm

3.4 Degradación fotocatalítica de los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

La actividad fotocatalítica de los compuestos de tipo $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtenido por el método de microondas asistido por hidrotérmal fueron evaluados en la degradación del colorante Rodamina B (5 ppm), y los fármacos Ciprofloxacina (10 ppm) y Acetaminofén (10 ppm) en solución acuosa. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron bajo dos diferentes métodos de agitación: magnética y ultrasonido, con el fin de evaluar el comportamiento de los fotocatalizadores y su interacción con el medio acuoso y la molécula contaminante. A continuación, se presentan los resultados obtenidos al ser irradiados con una lámpara de 35 W xenón por tiempo de 5 horas.

3.4.1 Degradación de Rodamina B (RhB)

a) Agitación magnética

En la figura 3.33 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración de la RhB en disolución acuosa a 5 ppm, en función del tiempo, utilizando una lámpara de xenón de 35W durante 300 min. De acuerdo a la imagen podemos mencionar que durante las 5 horas que duro la fotólisis (acción de la luz sobre el colorante) el cambio en la concentración fue alrededor del 9%, teniendo una baja influencia la irradiación sometida sobre la solución, indicando una alta estabilidad del colorante.

Por otro lado, el compuesto NiTiO_3 , solamente logró degradar el 16% de la molécula problema durante el tiempo de reacción. Mientras que los compuestos sintetizados del sistema $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con relación 90:10, 50:50 y 10:90 lograron degradar el 28%, 35% y 65% de la molécula problema respectivamente.

Se puede apreciar, que todas las composiciones sintetizadas presentaron una mayor actividad fotocatalítica que el titanato de níquel puro, esto muy posiblemente se deba a que el titanato de níquel presenta una mayor velocidad de recombinación del par hueco-electrón, tal como se pudo observar mediante la técnica de fotoluminiscencia, siguiendo una tendencia lineal con relación al porcentaje de óxido de hierro presente en el compuesto.

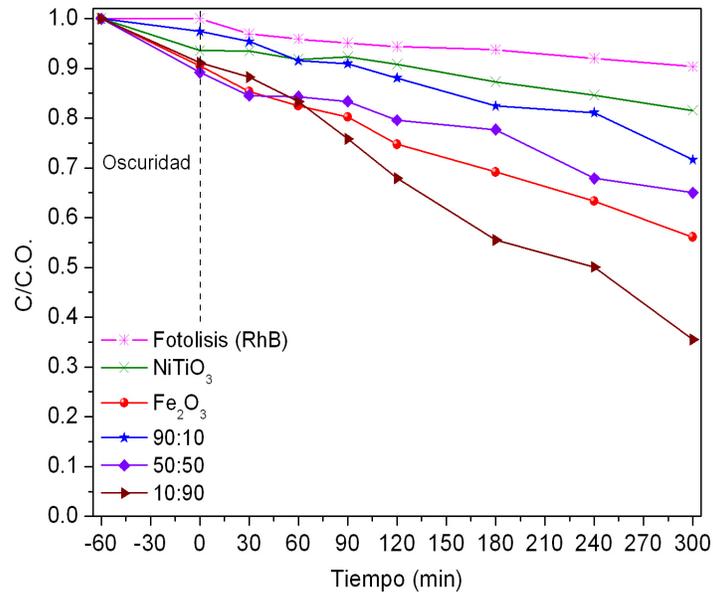


Figura 3.33 Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los fotocatalizadores del sistema NiTiO₃/Fe₂O₃ bajo agitación magnética

Podemos suponer que, el comportamiento fotocatalítico de los compuestos sintetizados, es propiciado por el depósito de nanopartículas de óxido de hierro sobre la superficie del titanato de níquel que favorece la actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos, y a una mayor cantidad de partículas de óxido de hierro mejora la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante RhB. Independiente del área superficial o la distribución y deposición de partículas de óxido de hierro en el compuesto. Por lo que podemos suponer que, el óxido mixto 10:90 presentó una mayor actividad fotocatalítica debido al volumen de poro y el comportamiento en la estructura de bandas entre el NiTiO₃ y Fe₂O₃, beneficiando la disminución de la recombinación del par hueco-electrón.

Como se pudo apreciar en el análisis de fotoluminiscencia de la sección 3.2.2 (e), donde el óxido mixto con relación 10:90, es quien ligeramente, presenta una menor intensidad de respuesta a la emisión fotogenerada pudiendo indicar una menor recombinación de los pares hueco-electrón.

b) Agitación por ultrasonido

Con respecto a los resultados arrojados por las pruebas de degradación empleando agitación por ultrasonido, para la molécula rodamina B, estos se presentan en la figura 3.34, en donde vemos la estabilidad del colorante (RhB), en ausencia del fotocatalizador (fotólisis), donde se puede apreciar que después de 3 horas de irradiación, el cambio en la concentración fue alrededor del 30%. Teniendo una influencia considerable la agitación por ultrasonido debido que las ondas ultrasónicas generar cavitaciones por la energía producida y el colapso de las burbujas de cavitación produce altas temperaturas, lo que conduce a la formación de radicales oxidativos permitiendo una mayor degradación de la molécula problema [75,96].

Se puede apreciar que la agitación por ultrasonido incrementa la actividad fotocatalítica de todos los compuestos sintetizados. Debido que las ondas ultrasónicas favorecen una mejor dispersión de las partículas en la solución, mejorando la transferencia de carga entre la fase líquida y la superficie del catalizador.

El porcentaje de degradación del colorante RhB empleando NiTiO₃ como catalizador y bajo agitación por ultrasonido durante el tiempo de reacción fue del 65%. Mientras que los compuestos sintetizados del sistema NiTiO₃/Fe₂O₃ con relación 90:10, 50:50 y 10:90 lograron degradar el 66%, 80% y 86% respectivamente. Siendo la relación 10:90 la que presenta ligeramente una mayor degradación del colorante RhB respecto a los demás compuestos. Es importante mencionar que, la diferencia mostrada entre la relación 10:90 y la relación 50:50 (NiTiO₃/Fe₂O₃) es apenas del 6%, lo que no es significativo.

Cabe hacer mención que, en la relación 50:50 se puede apreciar que la degradación del colorante tiende a estabilizarse al final de la reacción, sin embargo, este material es el que presenta un menor tiempo de vida media. Este efecto puede atribuirse al área superficial, debido que la relación 50:50 es el compuesto quien tiene una mayor área superficial, por consecuencia la molécula del colorante tiene una mayor área de contacto donde puede depositarse, pero el compuesto no tiene la capacidad de generar suficientes radicales oxidativos para romper los enlaces del colorante. Caso contrario sucede con el compuesto 10:90, quien tiene durante toda la reacción un comportamiento lineal, que permite tener ligeramente una mayor actividad fotocatalítica que el resto de los compuestos sintetizados.

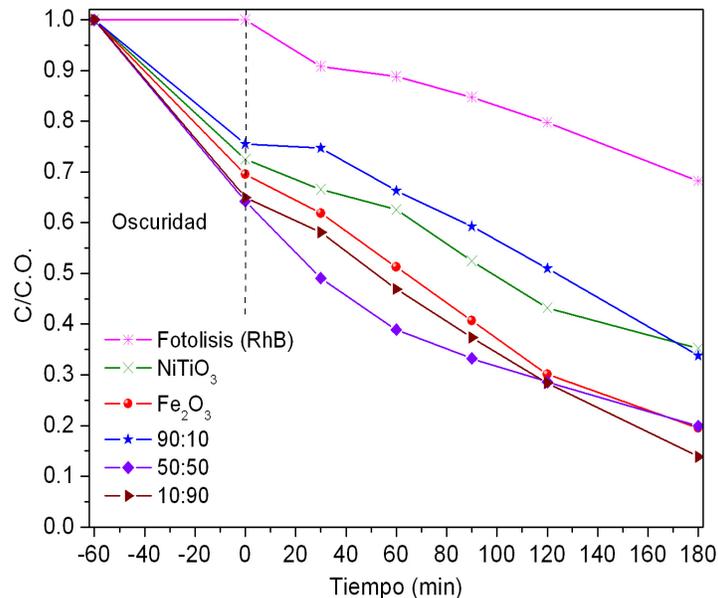


Figura 3.34 Fotodegradación del colorante RhB a 5 ppm utilizando los fotocatalizadores del sistema NiTiO₃/Fe₂O₃ bajo agitación por ultrasonido

c) Espectros de UV-VIS

A continuación, se presentan los espectros de absorción de UV-VIS, del óxido mixto NiTiO₃/Fe₂O₃ con una relación de 10:90, obtenido bajo los dos tipos de agitación: magnética y ultrasonido, en la degradación del colorante rodamina B.

En la figura 3.35 se muestra el espectro de absorción de UV-VIS del colorante RhB, el cual presenta una banda característica de absorción en una longitud de onda de 554 nm. En el inciso a), se muestra el espectro de la reacción llevada a cabo bajo agitación magnética, en el cual se puede observar como la banda disminuye gradualmente en todo el espectro, sin mostrar desplazamientos hipsocrómicos y/o batocrómicos en el espectro del colorante.

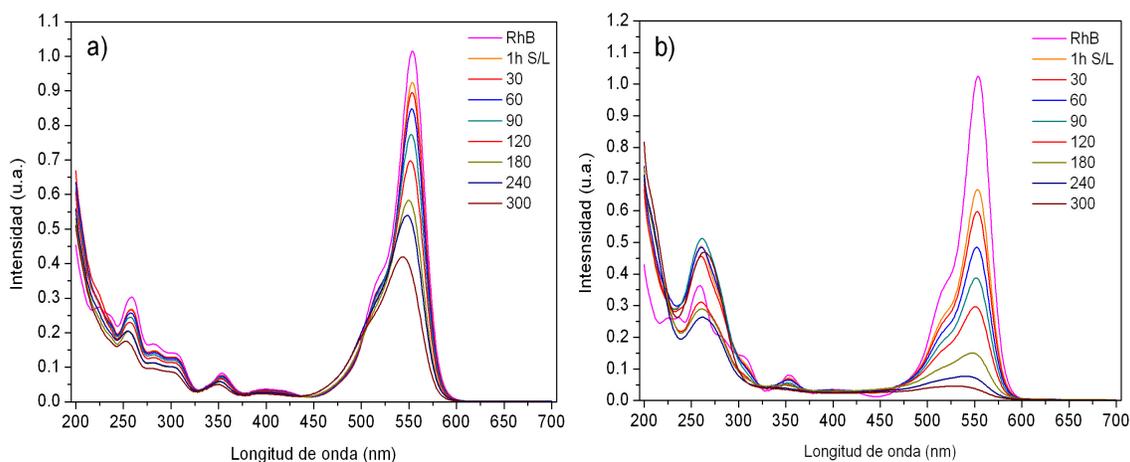


Figura 3.35 Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 10:90 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de RhB a 5 ppm

En el inciso b) se muestra el espectro de absorción UV-VIS obtenido bajo agitación por ultrasonido. En esta imagen se puede observar como en la primera hora de reacción, que corresponde al tiempo de absorción, disminuye considerablemente la intensidad de la absorbancia del colorante. El alto porcentaje de absorción en la primera hora de reacción probablemente está directamente relacionado con el método de agitación. En este caso las ondas de ultrasonido contribuyen a una mejor dispersión del fotocatalizador en la solución, permitiendo una mayor área de contacto con el contaminante.

En la agitación por ultrasonido, debido que la solución está en contacto con ondas ultrasónicas, provocan un efecto de cavitación que pueden generar diversas especies activas que favorecen en conjunto con el fotocatalizador, la dispersión de las partículas y logrando degradar la molécula problema en un tiempo más corto [51,74-75]. Sin embargo, a medida que continua la reacción bajo el contacto de las

ondas ultrasónicas, se puede observar que, a longitudes de onda entre 200 y 300 nm, la absorbancia incrementa. Sayekti Wahyuningsih et. al. [93], mencionan que el incremento en el espectro a longitudes de onda menores puede o no ocurrir en el proceso decoloración de la Rodamina B. Sin embargo, al presentarse dicho efecto se atribuye al rompimiento de los anillos aromáticos del colorante.

d) Determinación del tiempo de vida media y constantes de velocidad

En la figura 3.36 se muestra la cinética de reacción de los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sometidos bajo agitación por ultrasonido, el cálculo se hizo suponiendo que es una reacción de pseudo primer orden.

La cinética de la reacción esta relacionada directamente con el área superficial de cada compuesto, debido que la relación 50:50 es quien obtiene una mayor área superficial de entre todos los compuestos del sistema $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, por tal motivo, se deduce que tiene mayores sitios activos para la absorción y oxidación del contaminante [97]. Sin embargo, su eficiencia en la degradación del colorante RhB se ve limitada, por tal motivo llega a su punto máximo y tiende a estabilizar su actividad fotocatalítica.

Por otra parte, la relación 10:90 muestra tener un mejor rendimiento que el resto de los fotocatalizadores sintetizados, siguiendo una tendencia lineal en la degradación fotocatalítica del colorante RhB.

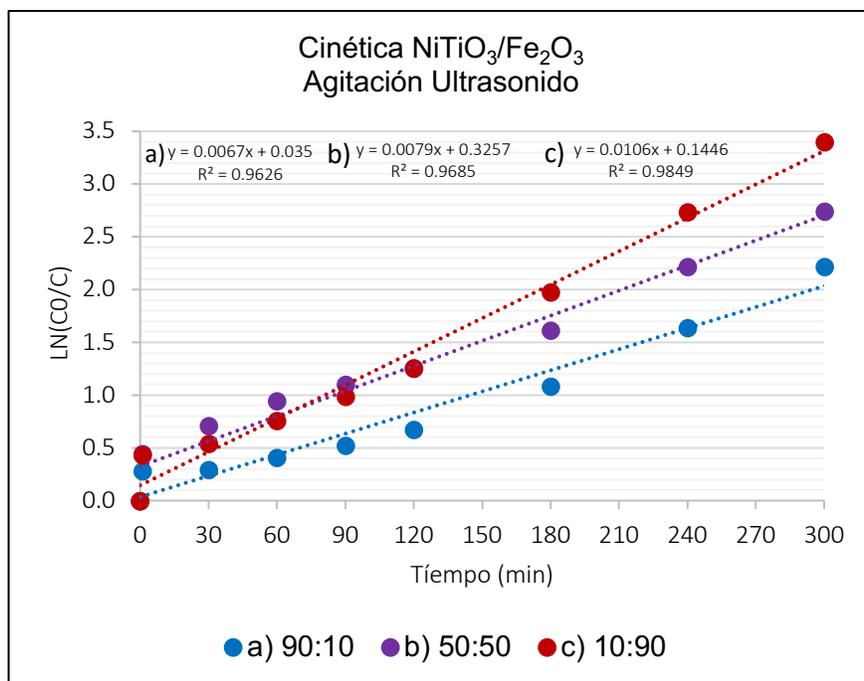


Figura 3.36 Resultados de ajuste lineal de las tres diferentes relaciones de óxido mixto NiTiO₃/Fe₂O₃ que se basan en una reacción de pseudo primer orden

En la tabla 3.9 se muestra un resumen de los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica del óxido mixto NiTiO₃/Fe₂O₃ en sus diferentes relaciones (90:10, 50:50, 10:90), evaluados bajo los diferentes métodos de agitación: magnética y ultrasonido, e irradiados bajo luz solar simulada, en la degradación del colorante Rodamina B (RhB).

Tabla 3.9 Resumen de los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica del óxido mixto NiTiO₃/Fe₂O₃ en la degradación del colorante RhB

	NiTiO ₃	Fe ₂ O ₃	90:10	50:50	10:90
Ancho de banda (Eg)	2.23	1.98	1.98	1.97	1.94
Área superficial (m ² /g)	31	61	36	70	42
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.1092	0.1598	0.0933	0.0693	0.2697
Agitación Magnética (300 min)	18%	44%	28%	35%	65%
Ultrasonido (180 min)	65%	80%	66%	78%	86%
t _{1/2} (min) bajo ultrasonido	94 min	82 min	123 min	27 min	50 min

Los resultados muestran que la relación 10:90 (NiTiO₃/Fe₂O₃) es quien presenta una mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación del colorante RhB, bajo ambos métodos de agitación (magnética y ultrasonido). Podemos deducir que la absorción del colorante tiene una relación con el área superficial, siendo el compuesto con mayor área superficial aquel que tiene un mayor porcentaje de absorción durante el periodo de oscuridad en la reacción fotocatalítica.

En la figura 3.37, se muestra el porcentaje de degradación de cada compuesto del sistema NiTiO₃/Fe₂O₃, donde se relaciona el porcentaje de degradación con el volumen de poro de cada compuesto. Siendo el óxido mixto 10:90 (NiTiO₃/Fe₂O₃) quien obtiene el mayor volumen de poro de los tres compuestos sintetizados, y ser el compuesto quien logra obtener un mayor porcentaje de degradación del colorante RhB por ambos métodos de agitación (magnética y ultrasonido).

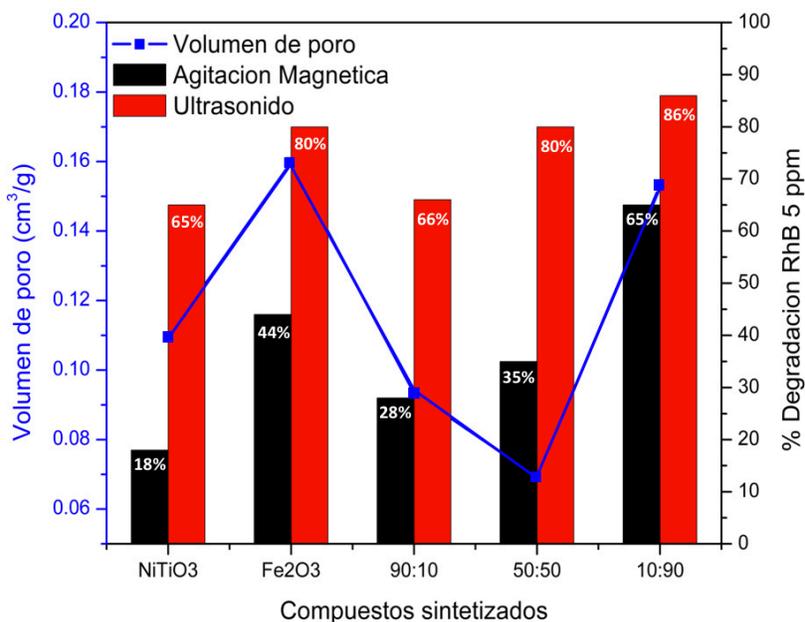


Figura 3.37 Degradación fotocatalítica del colorante RhB bajo agitación magnética y por ultrasonido, y su relación con el volumen de poro

3.4.2 Estructura de bandas de los fotocatalizadores sintetizados

Como se ha mencionado en párrafos anteriores otra de las propiedades que influyen en la degradación de contaminantes orgánicos, es el ancho de banda de los fotocatalizadores. En la figura 3.38 se muestra el análisis de la estructura de bandas del NiTiO₃ y Fe₂O₃, y los diferentes compuestos sintetizados del sistema NiTiO₃/Fe₂O₃ (90:10, 50:50 y 10:90), junto con el potencial de reducción y oxidación del agua.

Los resultados indican que, el valor de ancho de banda de los óxidos mixtos sintetizados tiende a disminuir gradualmente el mismo tiempo que incrementa el porcentaje de degradación del colorante (RhB). Aunque todos los compuestos sintetizados tienen valores de banda muy semejante, el óxido mixto 10:90

(NiTiO₃/Fe₂O₃) presenta ligeramente un ancho de banda menor y se encuentra posicionado hacia valores más positivos que los otros compuestos. Posiblemente, beneficie la migración de cargas más y reducir la recombinación, tal como se pudo observar mediante la técnica de fotoluminiscencia.

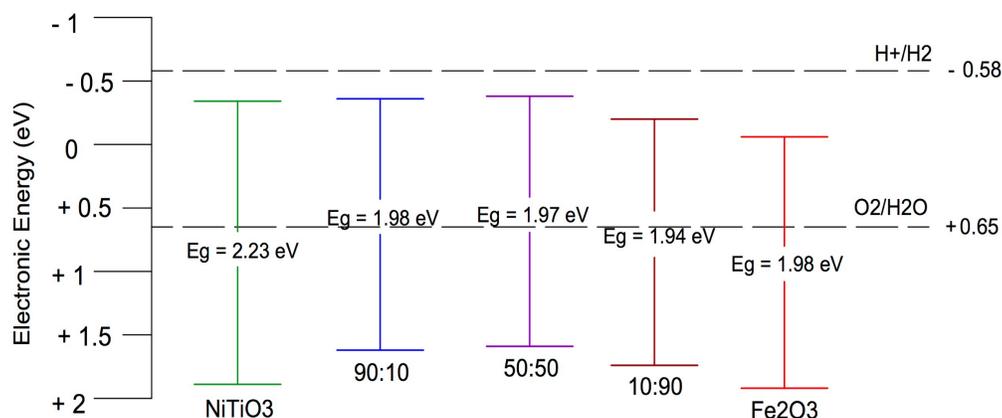


Figura 3.38 Ilustración de estructura de bandas del sistema NiTiO₃/Fe₂O₃

3.4.3 Degradación fotocatalítica de fármacos (Ciprofloxacina y Acetaminofén)

Para la evaluación de degradación fotocatalítica de los fármacos ciprofloxacina y acetaminofén, se utilizó la relación 10:90 del óxido mixto NiTiO₃/Fe₂O₃, que fue la que presentó una mayor eficiencia en la degradación del colorante RhB, sometidos bajo agitación magnética y agitación por ultrasonido. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica utilizando una solución de Ciprofloxacina a 10 ppm.

a) Degradación fotocatalítica de Ciprofloxacina a 10 ppm

En la figura 3.39 se muestran las curvas obtenidas del cambio de concentración del fármaco ciprofloxacina (Cipro) en disolución acuosa a 10 ppm, en función del

tiempo, las pruebas fueron realizadas siendo irradiadas mediante una lámpara de xenón de 35W durante 300 min. En la figura se presenta la fotólisis mediante agitación magnética y agitación por ultrasonido (sonofotólisis), además se muestra la actividad del fotocatalizador $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con una relación 10:90 por ambos métodos de agitación.

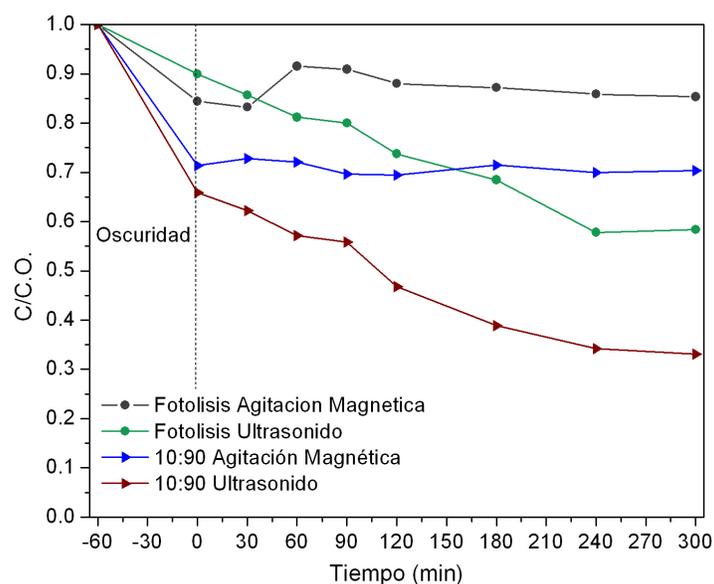


Figura 3.39 Fotodegradación del fármaco Ciprofloxacina a 10 ppm bajo agitación magnética y ultrasonido utilizando el compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:90)

Los resultados obtenidos empleando agitación magnética indican que, el fotocatalizador tiene poca injerencia en la degradación de la ciprofloxacina y la disminución de la concentración se debe a un proceso de absorción, el cual es evidente debido que no hay una diferencia en la concentración posterior a la hora en oscuridad.

Por otra parte, cuando el fotocatalizador fue evaluado mediante agitación por ultrasonido se logró disminuir la concentración del contaminante de forma constante

durante la reacción. La influencia que tiene la agitación por ultrasonido sobre el contaminante (fotólisis) es alta, degradando cerca del 40% de la ciprofloxacina. La actividad fotocatalítica incrementa cuando se utilizó el fotocatalizador degradando hasta un 67% de la ciprofloxacina. El utilizar la agitación por ultrasonido permite una mejor cinética entre las cavitaciones y el fotocatalizador para que éste continúe el proceso de degradación de la ciprofloxacina.

Espectros de UV-VIS

En la figura 3.40, se muestran los espectros de absorción de UV-VIS del fármaco Ciprofloxacina utilizando el fotocatalizador $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en una relación 10:90. En el inciso a) se muestra el espectro de absorción UV-VIS característico de la ciprofloxacina que resultó del proceso bajo agitación magnética. Donde se muestra el máximo pico de absorción, aproximadamente a 272 nm, el cual disminuye de manera considerable en los primeros 60 min en oscuridad y posteriormente permanece constante durante todo el tiempo de reacción, probablemente ocasionado por únicamente un proceso de absorción de la molécula orgánica en el fotocatalizador.

En el inciso b) se muestra el espectro de absorción UV-VIS que resultó del proceso bajo agitación con ultrasonido. El comportamiento es ligeramente distinto al obtenido por agitación magnética. Se puede observar que la absorción en la primera hora de reacción es mayor. Además, continúa un proceso de degradación de manera constante durante todo el tiempo de reacción. La agitación por ultrasonido

favorece la cinética de la reacción, logrando efficientar el fotocatalizador en la degradación de la ciprofloxacina.

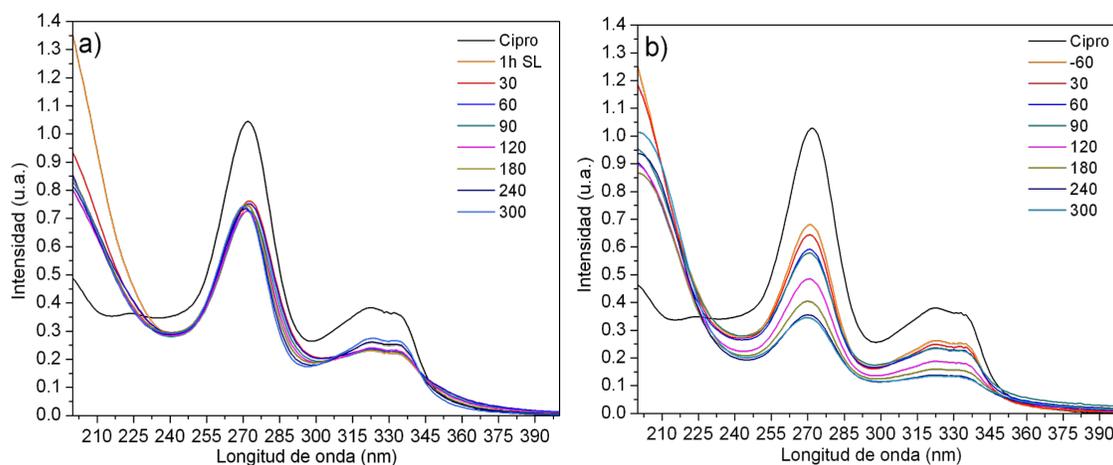


Figura 3.40 Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 10:90 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de Ciprofloxacina a 10 ppm

b) Degradación fotocatalítica de Acetaminofén a 10 ppm

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica del fármaco Acetaminofén a 10 ppm, quien presenta características aniónicas, utilizando el compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con una relación 10:90, sometido bajo agitación magnética y agitación por ultrasonido.

En la figura 3.41, se muestra el espectro obtenido del cambio de concentración del fármaco acetaminofén (ACT) en disolución acuosa a 10 ppm, en función del tiempo, irradiado mediante una lámpara de xenón de 35W durante 300 min. De acuerdo a la imagen podemos mencionar que, la fotólisis en los dos tipos de agitación no presenta reducción en la concentración del fármaco acetaminofén. Cuando el compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con relación 10:90 es evaluado bajo agitación magnética,

no logra reducir la concentración del fármaco. Sin embargo, cuando es evaluado bajo agitación por ultrasonido, la sinergia que tiene junto con el fotocatalizador logra degradar cerca del 35% del contaminante.

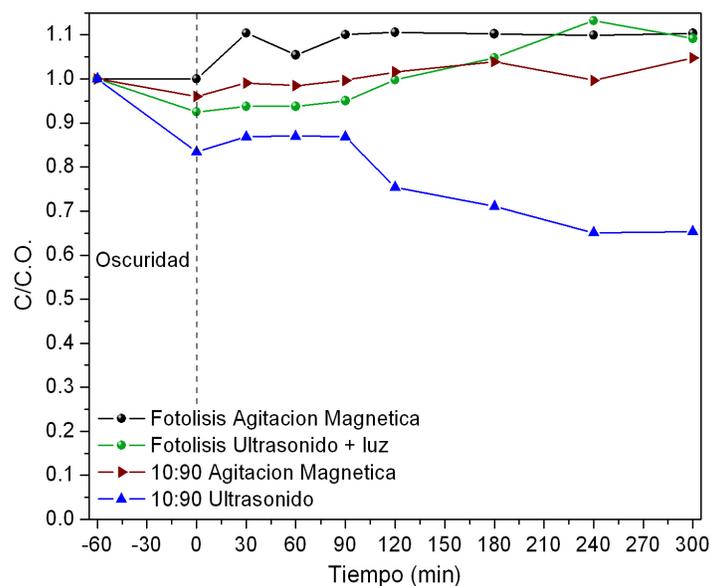


Figura 3.41 Fotodegradación del fármaco Acetaminofén a 10 ppm bajo agitación magnética y ultrasonido utilizando el compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (10:90)

Las cavitaciones generadas durante la reacción podrían conducir a la formación de varias especies activas, tales como OH^\cdot , h^+ , que tienen una gran capacidad para degradar contaminantes orgánicos [74-75], permitiendo actuar de manera sinérgica con el fotocatalizador para la degradación del fármaco, contrario a lo que sucede cuando se evalúa utilizando agitación magnética que no se tiene la fuerza suficiente para romper los enlaces de la molécula orgánica, por tal motivo no se muestra un proceso de degradación durante el tiempo de reacción.

Espectros de UV-VIS

La figura 3.42, muestra los espectros de absorción de UV-VIS del compuesto $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con una relación 10:90. En el inciso a) se muestra el espectro de absorción UV-VIS que resultó del proceso bajo agitación magnética, donde podemos observar que no hubo una disminución en el pico de máxima absorción del contaminante localizado aproximadamente a 242 nm. Sin embargo, en el inciso b) se muestra el espectro de absorción UV-VIS que resultó del proceso bajo agitación con ultrasonido. El comportamiento mostrado indica una degradación del acetaminofén con una ligera modificación en el espectro a los 230 nm producto del rompimiento de los anillos aromáticos de la molécula orgánica.

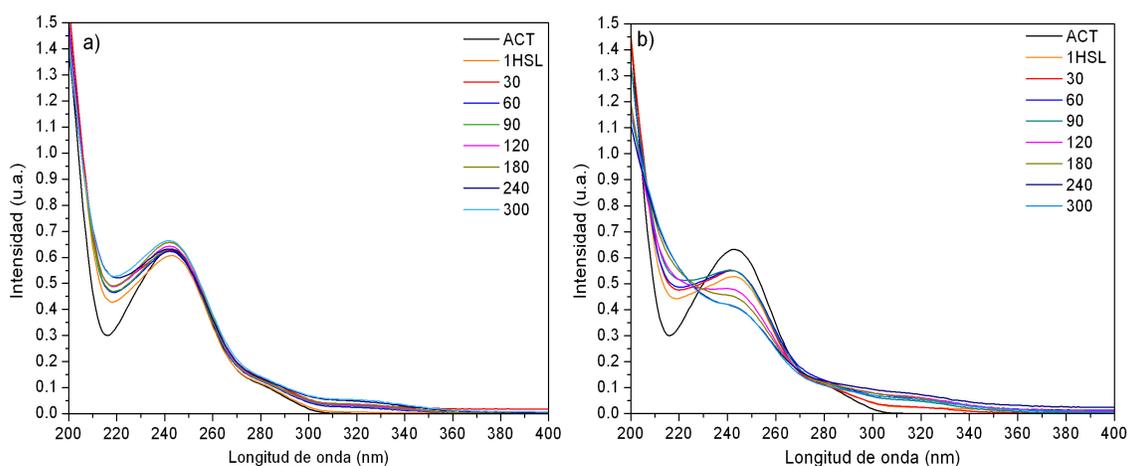


Figura 3.42 Espectros de UV-VIS del óxido mixto con relación 10:90 bajo a) agitación magnética y b) agitación por ultrasonido en la degradación de ACT a 10 ppm

3.5 Mecanismos de reacción fotocatalítica bajo agitación por ultrasonido

Con base a los resultados obtenidos en la degradación fotocatalítica de colorante RhB, se propuso un mecanismo de reacción de la degradación fotocatalítica bajo

agitación por ultrasonido (sonofotocatálisis) de los contaminantes orgánicos. Cabe hacer mención que, el uso de ondas ultrasónicas como medio de agitación crea regiones dentro de la solución de alta y baja presión, la cual produce un proceso de cavitaciones acústicas, es decir, la formación, el crecimiento y el colapso de la burbuja. En la figura 3.43 se muestra el proceso, el cual se puede describir de la siguiente manera, primeramente, las moléculas de aire disueltas en la solución se difunden para formar burbujas en un ciclo de baja presión. Al alcanzar el siguiente ciclo, la alta presión externa comprime violentamente las burbujas y la materia [76]. Este proceso de crecimiento y compresión continúa hasta que la presión genera el colapso de la burbuja.

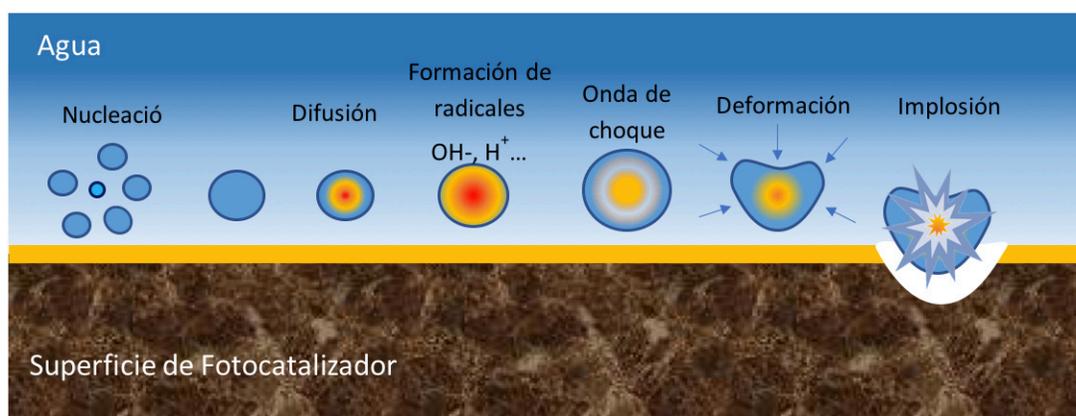


Figura 3.43 Proceso de cavitación acústica y su efecto en la superficie del catalizador

En este sentido, podemos decir que cuando el proceso de la degradación fotocatalítica se lleva a cabo bajo agitación por ultrasonido, se relaciona con la producción de burbujas a altas temperaturas y presiones, que se producen por la cavitación ultrasónica en el agua, dichas cavitaciones pueden producir radicales altamente activos de $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{H}$ [51,75], los cuales son los responsables del inicio de

la degradación de la molécula problema. Además, aunado a la acción de un fotocatalizador apropiados en el agua, la sinergia entre ambos podría aumentar la tasa de formación de burbujas de cavitación y así aumentar la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ formados [75].

En la figura 3.44, se presenta un posible mecanismo de reacción al realizar las pruebas de degradación fotocatalítica con ultrasonido. En primer lugar, la energía de calor producida por el efecto de cavitación piroliza moléculas de H_2O en posibles radicales $\cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH}$. La recombinación de una pequeña parte de radicales hidroxilos genera H_2O_2 . Estos radicales podrán degradar la molécula orgánica [98]. En segundo lugar, las cavitaciones formadas por el efecto de las ondas de ultrasonido dan como resultado, la desagregación de las partículas de catalizador, provocando una mejora en la transferencia de carga entre la fase líquida y la superficie del catalizador [73,75,98].

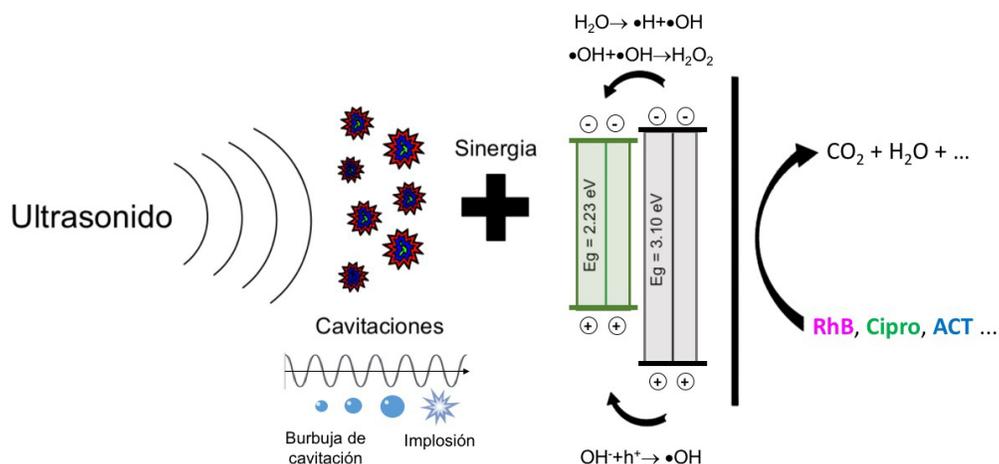


Figura 3.44 Mecanismo sono-fotocatalítico propuesto para la degradación de moléculas orgánicas sobre óxidos mixtos de tipo $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$

3.5.2 Espectroscopia FTIR

La evaluación de la degradación de la molécula de rodamina B fue monitoreada a través del análisis de espectroscopia FTIR utilizando el óxido mixto NiTiO₃/ZnO con una relación 90:10 por ambos métodos de agitación (magnética y ultrasonido). En la figura 3.45(a) se muestra el espectro de infrarrojo de la molécula del colorante rodamina B en su forma pura, en donde podemos observar unas bandas a 3068, 2983 y 2930 cm⁻¹, las cuales podemos asociar con enlaces C-H de la molécula, al igual que las bandas que observan a 966 y 921 cm⁻¹. Más adelante se logra identificar a 2270 cm⁻¹ de forma amorfa los patrones aromáticos de la RhB. Los enlaces más representativos de C-O del colorante RhB aparecen en números de onda de 1690, 1469, 1175, 1073 y 861 cm⁻¹, los enlaces C-N en número de onda 1407, 1336, 1271, 1250, 1123 cm⁻¹, y los enlaces C-C en números de onda 1644, 1583, 1548, 816, 752 y 681 cm⁻¹. [99].

En el inciso (b) y (c) de la misma figura, se muestran los espectros de infrarrojo del óxido mixto NiTiO₃/ZnO [90:10] evaluado fotocatalíticamente en la degradación del colorante RhB bajo agitación magnética y ultrasonido. Ambos espectros, conservan picos característicos de los enlaces C-H entre 2850 y 3000 cm⁻¹. Sin embargo, existe una notable reducción en la intensidad de los picos más representativos del espectro de la Rodamina B. Para ambos métodos de agitación, se aprecia una notable disminución en la intensidad las bandas correspondientes a los enlaces C-C a 1583 cm⁻¹, C-O 1175 cm⁻¹, C-N 1407 y 1336 cm⁻¹. Y en la agitación por ultrasonido desaparecen los picos 1583 cm⁻¹, 1407 y 1336 cm⁻¹ correspondientes a los enlaces C-C y C-N respectivamente.

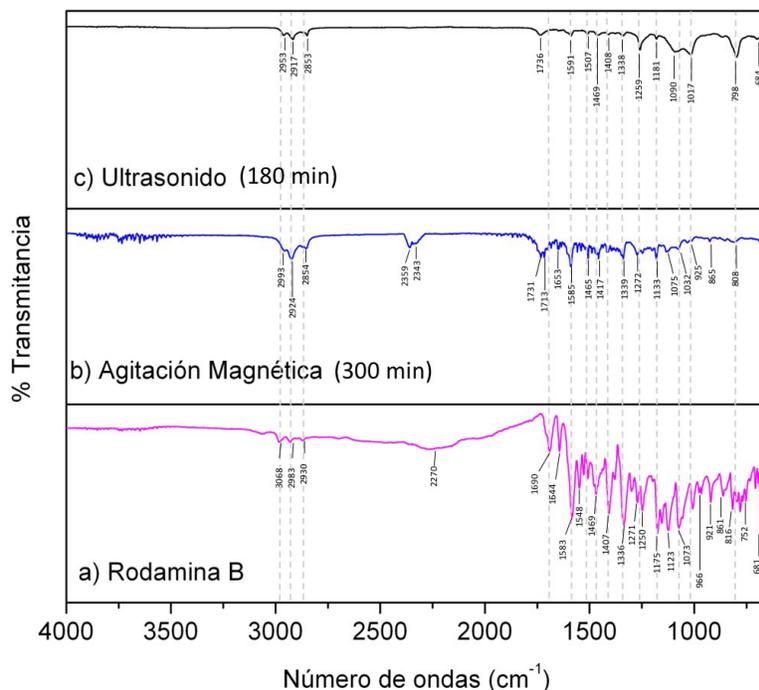


Figura 3.45 Espectro de FTIR del óxido mixto NiTiO₃/ZnO (90:10) en la degradación del colorante RhB bajo agitación magnética y ultrasonido

Este fenómeno lo podemos explicar de la siguiente manera. Partiendo de que, la agitación por ultrasonido genera cavitaciones capaces de producir radicales altamente activos, además de ser un medio de agitación que introduce mayor energía a la reacción. Entonces podemos decir que, bajo agitación magnética se produce una transformación débil, no se pierde la aromaticidad ni conjugación. Se cree que, solo hay inserciones de radicales OH en toda la molécula, principalmente en los grupos carbonilo, sin embargo, no tienen la suficiente fuerza para romper los enlaces de los anillos aromáticos.

En la figura 3.46(a) se muestra la estructura molecular del colorante RhB. En el inciso b) corresponde al mecanismo de reacción propuesto bajo agitación magnética de acuerdo a lo observado en los análisis de espectroscopia FTIR. En cambio,

utilizando la agitación por ultrasonido, en donde la exposición constante a las cavitaciones muy probablemente beneficia el rompimiento de los enlaces del colorante (RhB) en un periodo menor de tiempo, además en conjunto con el fotocatalizador, este genera una mayor cantidad de radicales OH, siendo capaz de romper con los anillos aromáticos y acontecer a una pérdida de conjugación más rápida. De igual forma, que como se observó en los análisis de espectroscopia FTIR, el mecanismo facilita la ruptura del enlace carbono-oxígeno, tal y como se observa en la figura 3.46(c).

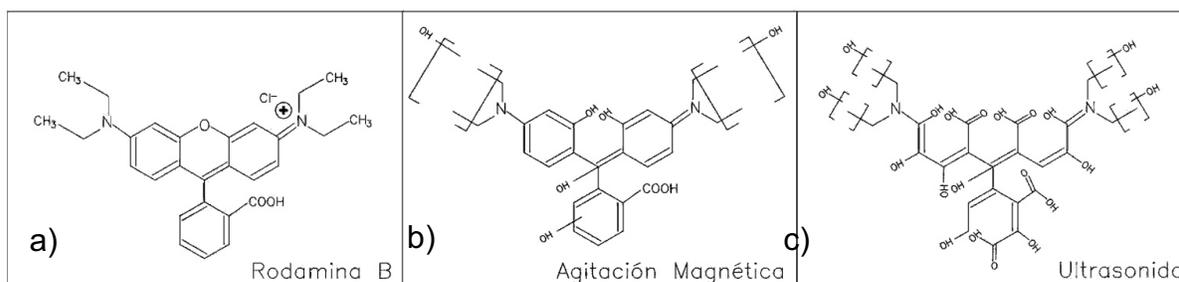


Figura 3.46 Estructura molecular del colorante RhB y mecanismo de reacción propuesto bajo agitación magnética y agitación por ultrasonido.

3.5.2 Incremento de la actividad fotocatalítica bajo agitación por ultrasonido

Como se observó en la sección 3.3 y 3.4, todos los compuestos sintetizados presentaron un mejor comportamiento en la degradación fotocatalítica bajo agitación por ultrasonido comparado con la agitación magnética. En la figura 3.47, se muestra el incremento promedio de degradación bajo agitación por ultrasonido respecto a la agitación magnética, utilizando el sistema $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ y el sistema $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, evaluados en las tres moléculas orgánicas (RhB, Cipro, ACT),

De acuerdo a la figura podemos mencionar que, los compuestos del sistema $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$, lograron incrementar aproximadamente un 15% la actividad fotocatalítica en comparación con la agitación magnética, en todas las moléculas orgánicas evaluadas. Mientras que, en el sistema $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, la actividad fotocatalítica incrementa aproximadamente un 40% respecto a la agitación por ultrasonido.

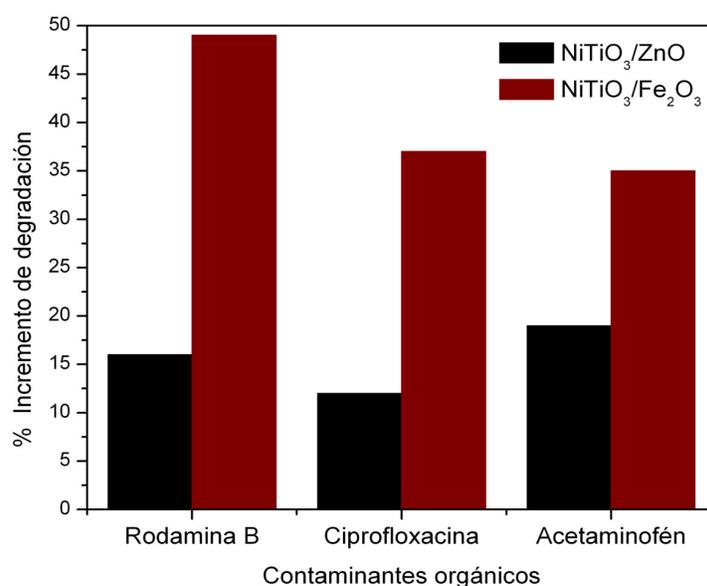


Figura 3.47 Comparación del incremento promedio de degradación fotocatalítica bajo agitación por ultrasonido de los compuestos de los sistemas $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ y $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Se cree que, el incremento en la actividad fotocatalítica se debe a dos principales factores. En primer lugar, las propiedades ferromagnéticas de los materiales influyen durante la reacción fotocatalítica, durante la reacción fotocatalítica, se observó que en los compuestos sintetizados del sistema $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, el fotocatalizador se adhería al agitador magnético impidiendo que todo el polvo entrara en solución con la molécula problema, efecto que se erradicó al ser evaluado

bajo agitación por ultrasonido. En segundo lugar, cuando la evaluación de degradación se realizó por ultrasonido, podemos inferir que el tamaño de partícula influyó de manera significativa, mejorando la dispersión bajo agitación por ultrasonido, favoreciendo con ello, la desagregación de las partículas del catalizador por toda la solución, provocando una mejor transferencia de carga entre la fase líquida y la superficie del catalizador. Por otro lado, podemos deducir, que las ondas que estaban aglomeradas sobre la superficie del NiTiO_3 , tal como se observó en el análisis SEM (sección 3.2.2b), se dispersan en toda la superficie de mejor manera al utilizar este tipo de agitación, teniendo una mayor área de contacto con la molécula problema. Caso contrario sucedió en los materiales de $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$, ellos no presentaron el mismo efecto debido al gran tamaño de partículas de ambos materiales NiTiO_3 y ZnO , como se pudo observar en el análisis SEM (sección 3.2.1b).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Se logró obtener la fase pura del NiTiO_3 mediante el método de microondas reduciendo el tiempo de síntesis en comparación con otros métodos de síntesis.
2. Se sintetizaron los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ en tres diferentes relaciones (90:10, 50:50, 10:90), mediante el método de microondas asistido por hidrotermal, lográndose obtener los materiales puros sin pasar por un proceso de calcinación.
3. Se consiguió obtener los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en tres diferentes relaciones (90:10, 50:50, 10:90), mediante el método de microondas asistido por hidrotermal, calcinando a bajas temperaturas lo cual permite conservar sus propiedades estructurales.
4. De todos los materiales obtenidos, los polvos de $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ presentaron mayor eficiencia fotocatalítica que los polvos de $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en todas las relaciones sintetizadas, en la degradación del colorante rodamina B y los fármacos ciprofloxacina y acetaminofén.
5. Se logró determinar para el óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ la relación que presenta mayor eficiencia fue de 90:10, la cual degradó el 85% de la rodamina B, 66% de ciprofloxacina y 24% de acetaminofén con agitación magnética y bajo luz solar simulada.
6. Al evaluar las propiedades fotocatalíticas de los polvos $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en las moléculas problema, la relación 10:90 es la que mostró mayor degradación: siendo un 65% de la rodamina B, 67% ciprofloxacina y 35% acetaminofén.

7. Al comparar los dos métodos de agitación utilizados durante las reacciones fotocatalíticas, la agitación por ultrasonido resultó más eficiente que la agitación magnética para todos los óxidos mixtos.
8. Se logró establecer que al evaluar las propiedades fotocatalíticas de los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/(\text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ utilizando la agitación por ultrasonido, esta tiene mayor injerencia para la mezcla formada por $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, debido a que favoreció la dispersión de las partículas provocando una mejor transferencia de carga entre la fase líquida y la superficie del catalizador, incrementando la degradación de las moléculas problema.
9. Utilizando la agitación por ultrasonido, en las pruebas fotocatalíticas, los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ incrementaron en promedio un 35% más que la agitación magnética para la degradación de los contaminantes recalcitrantes, y para los óxidos mixtos $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$ el incremento fue de un 18%.
10. En las pruebas fotocatalíticas bajo agitación por ultrasonido, se logró reducir el tiempo de vida media de 80 min a 10 min en la composición 90:10 del óxido mixto $\text{NiTiO}_3/\text{ZnO}$. Y de 250 min a 50 min para la composición 10:90 de $\text{NiTiO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Siendo estas composiciones las más eficientes de ambos sistemas.
11. Se logró demostrar mediante la técnica FTIR, a partir de sus espectros, que en las pruebas fotocatalíticas bajo agitación magnética no se pierde la aromaticidad ni conjugación, debido a que no tienen la suficiente fuerza para romper los enlaces de los anillos aromáticos. En cambio, al utilizar agitación por ultrasonido, se logró romper los enlaces C-C y C-N, propiciando una mayor degradación del colorante rodamina B.

REFERENCIAS

1. **La Nación.** La Nación . [En línea] 17 de Junio de 2013. <https://www.nacion.com/opinion/foros/agua-salada-y-agua-dulce/NOEJY5MZNZFKLIWPVJANY5MPMA/story/>.
2. **UNESCO.** The United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. [En línea] 2009. [Citado el: 16 de 06 de 2017.] <http://unesdoc.unesco.org/images/0018/001819/181993e.pdf>.
3. **United Nations Water, UNESCO.** *Wastewater the untapped resource*. París : UNESCO, 2017.
4. **Water, United Nations.** *Las aguas residuales, el recurso desaprovechado*. Perugia : UNESCO, 2017.
5. **Y el medio ambiente?, Problemas en México y el mundo.** Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. *SEMARNAT*. [En línea] 2007. [Citado el: 16 de 06 de 2017.] <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/CG007297.pdf>.
6. **Agua y disponibilidad.** SEMARNAT. [En línea] 2014. [Citado el: 10 de 06 de 2018.] http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen14/06_agua/6_1_1.html.
7. **Toxicos, Rios.** Green Peace. *greenpeace*. [En línea] 2012. [Citado el: 16 de 06 de 2017.] http://www.greenpeace.org/mexico/global/mexico/report/2012/rios_toxicos.pdf.
8. **Ambiental, Crónica.** Agua dulce y sucia: la contaminación de ríos. *Crónica Ambiental*. [En línea] 2015. <https://www.cronicaambiental.com.mx/internacional/agua-dulce-y-sucia-la-contaminacion-de-rios/>.
9. *Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City–Mezquital Valley.* **Siemens, J, y otros.** Berlín : EL SEVIER, 2007, WATER RESEARCH, págs. 2124– 2134.

10. **Rubiños, Elizabeth Hernández Acosta y Juan Enrique.** *Uso de aguas residuales en la agricultura. estudio de caso; distrito de riego 028, Tulancingo, Hidalgo, México.* Ciudad de México : Universidad Autónoma Chapingo, 2011.
11. *Contaminantes emergentes en el agua.* **Bravo, M. en I. José Elías Becerril.** 8, 10 de agosto de 2009, Revista Digital Universitaria, Vol. 10. 1067-6079.
12. *Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos.* **Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, Omar Darío Gutiérrez.** 2012, Revista Producción + Limpia, págs. 52-73. 1909-0455.
13. **CASTRO, VANESSA SILVA.** *Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del valle de Tula.* Instituto de Ingeniería , Universidad Nacional Autónoma . México : s.n., 2008.
14. *Contaminación generada por colorantes de la industria textil.* **Adriana Cortazar Martínez, Claudia Coronel Olivares, Adelfo Escalante Lozada, César González Ramírez.** 2014, VIDA CIENTÍFICA.
15. *Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye.* **M.A. Alvi, A.A. Al-Ghamdi, M. ShaheerAkhtar.** 2017, Materials Letters, págs. 12–15.
16. *Síntesis por coprecipitación de BiVO₄ y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B.* **Ulises Matías García Pérez, Azael Martínez de la Cruz.** 46, 2010, Ingenierías, Vol. 13, págs. 8-15.
17. *Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción.* **García Gómez, Gortáres Moroyoqui P., Drogui P.** 2, Sonora : s.n., 2011, Química Viva. 1666-7948.
18. *Remediation of dyes in textile efluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative .* **Tim Robinson, Geo McMullan, Roger Marchant, Poonam Nigam.** 77, 2001, Bioresource Technology , pág. 247±255.
19. **Olleros, Jaime Carbajo.** *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂.* Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Madrid : s.n., 2013.

20. **González, Natalia De la Cruz.** *Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados.* Barcelona : Universitat de Barcelona, 2013.
21. *Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio.* **Marcela Papamija, Víctor Sarria.** Bogotá : s.n., 2010, Revista de Ingeniería, págs. 47-53. 0121-4993.
22. *The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources.* **Thania E, Félix-Cañedo, Juan C. Durán-Álvarez, Blanca Jiménez-Cisneros.** 2013, Science of the Total Environment, págs. 109–118.
23. *La Fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes .* **César Augusto Jaramillo Páez, Gonzalo Taborda Ocampo.** Caldas : s.n., 2006, Revista Universitaria de Caldas, págs. 71-88.
24. **Semiconductors, Fundamentals: Conductors – Insulators –.** Semiconductor Technology from A to Z. *Semiconductor Technology.* [En línea] [Citado el: 28 de 07 de 2017.] <https://www.halbleiter.org/grundlagen/leiter-nichtleiter-halbleiter/>.
25. **Halbleitertechnologie.** Halbleiter. *Alles über Halbleiter und die Waferfertigung.* [En línea] 2015. <https://www.halbleiter.org>.
26. *Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration.* **Dengwei Jing, Liejin Guo, Liang Zhao, Ximin Zhang, Huan Liu, Mingtao Li, Shaohua Shen, Guanjie Liu, Xiaowei Hu, Xianghui Zhang, Kai Zhang, Lijin Ma, Penghui Guo.** Xi'an : El SEVIER, 2010, international journal of hydrogen energy, Vol. 35, págs. 7087–7097. 0360-3199.
27. *Recent advances in the development of sunlight- driven hollow structure photocatalysts and their applications.* **Chinh Chien Nguyen, Nhu Nang Vu and Trong-On Do.** Quebec : Cross Mark, 2015, Journal of Materials Chemistry A, págs. 18345–18359. 18345–18359.
28. **Alfano Orlando M, Arancibia Alejandra, Bandala Erick R, Bilmes Sara A.** *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.* Buenos Aires : s.n., 2001. 987-43-3809-1.

29. **Jos Oudenhoven, Freek Scheijen, Martin Wolffs.** *Fundamentals of photocatalytic water splitting by visible light.* Eindhoven : Faculteit Scheikundige Technologie, 2004.
30. *Effects of pore size on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ prepared by a sol-gel process.* **Kay He, Chang Zhao, Gaoling Zhao, Gaorong Han.** 2015, Journal of sol-gel science technology, Vol. 75, págs. 557–563.
31. *Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ with the surface area, crystallite size, and pore size.* **Dong Suk Kim, Shin Jung Han, Seung-Yeop Kwak.** 2017, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 316, págs. 85–91.
32. *Facile microwave-assisted synthesis and controllable architecture of three-dimensional nickel titanate.* **Thuy-Duong Nguyen-Phan, Chinh Nguyen Huy, Chang-Koo Kim and Eun Woo Shin.** 2015, Royal Society of Chemistry, págs. 4562–4574.
33. *Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes.* **D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-Chávez, R. Pérez-Hernández y V. M. Castaño.** 2004, Revista Mexicana de Física, págs. 12-16.
34. *Fabrication and Characterization of High-k Dielectric Nickel Titanate Thin Films Using a Modified Sol-Gel Method.* **Shiow-Huey Chuang, Min-Lung Hsieh, Shih-Chieh Wu, Hong-Cai Lin, Tien-Sheng Chao and Tuo-Hung Hou.** 2011, The American Ceramic Society, págs. 250–254.
35. *Comparison of nickel titanate (NiTiO₃) powders synthesized by sol-gel and solid state reaction.* **M.A. Ruiz-Preciado, A. Kassiba, A. Gibaud, A. Morales-Acevedo.** 2015, Materials Science in Semiconductor Processing, págs. 171-178.
36. **Oviedo, Universidad de.** Universidad de Oviedo. *Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo.* [En línea] 2014. [Citado el: 2 de agosto de 2017.] www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema3.ESTRUCTURA.CRISTALINA.pdf.
37. *Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite.* **XiangChun Liu, Rongzi Hong, Changsheng Tian.** 2008, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, págs. 323–327.

38. *Preparation and photocatalytic properties of ilmenite NiTiO₃ powders for degradation of humic acid in water.* **Pei-hong Yuan, Cai-mei Fan, Guang-yue Ding, Yun-fang Wang, and Xiao-chao Zhang.** 2012, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, pág. 372.
39. *Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: Preparation, characterization and properties.* **Yonghong Ni, Xinghong Wang, Jianming Hong.** 2009, Materials Research Bulletin , págs. 1797–1801.
40. *Optical and structural properties of Mo-doped NiTiO₃ materials synthesized via modified Pechini methods.* **Thanh Truc Pham, Sung Gu Kang, Eun Woo Shin.** 2017, Applied Surface Science, págs. 18-26.
41. *Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos.* **Jesús Prado Gonjal, Emilio Morán.** 2011, An. Quím, págs. 129–136.
42. *Morphology-controlled growth of BiVO₄ crystals by hydrothermal method assisted with ethylene glycol and ethylenediamine and their photocatalytic activity.* **Mirabbos Hojamberdiev, Gangqiang Zhu, Zukhra C. Kadirova, Juanli Han, Jia Liang, Jianping Zhou, Xiumei Wei, Peng Liu.** 2015, Materials Chemistry and Physics, pág. 188e195.
43. *Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles.* **L.R. Prado, N.S. de Resende, R.S. Silva, S.M.S. Egues, G.R. Salazar-Banda.** 2016, Chemical Engineering and Processing, págs. 12–20.
44. **Fernández, Karely Chamé.** *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas.* León : Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., 2013.
45. **Gowdham Subramaniam, Dinesh Kumar VM, Aslam Saah.** KPR BLOG. *Universidad Anna.* [En línea] 2013. <http://www.kprblog.in/cse/sem1/hydrothermal/>.
46. *Metodologías Sintéticas para la Obtención de Compuestos de Coordinación Metal- Orgánicos.* **Begoña Bazán, Gotzone Barandika, Ainhoa Calderon Casado, Arkaitz Fidalgo Marijuan, Francisco Llano Tomé, Miren Karnele Urtiaga, Maraa Isabel Arriortua.** 2012, Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, págs. 162-163.

47. *Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO–Ag nanocomposite materials.* **Karuppanan Rokesh, Singaravelu Chandra Mohan, Subbian Karuppuchamy, Kandasamy Jothivenkatachalam.** s.l. : EL SEVIER, 2017, Journal of Environmental Chemical Engineering.
48. *Development of novel α -Fe₂O₃/NiTiO₃ heterojunction nanofibers material with enhanced visible-light photocatalytic performance.* **Ying Zhang, Jie Gu, Muthu Muruganathan, Yanrong Zhang.** s.l. : EL SEVIER, 2014, Journal of Alloys and Compounds, págs. 110-116.
49. *α -Fe₂O₃ nanosheet-assembled hierarchical hollow mesoporous microspheres: Microwave-assisted solvothermal synthesis and application in photocatalysis.* **Tuan-Wei Sun, Ying-Jie Zhu, Chao Qi, Guan-Jun Ding, Feng Chen, Jin Wu.** 2015, Journal of Colloid and Interface Science, págs. 107–117.
50. *Sonochemical degradation of methyl orange in the presence of Bi₂WO₆: Effect of operating parameters and the generated reactive oxygen species.* **Ling-Ling He, Xian-Ping Liu, Yong-Xia Wang, Zhi-Xin Wang, Yan-Jie Yang, Yan-Ping Gao, Bin Liu, Xin Wang.** 33, 2016, Ultrasonics Sonochemistry, págs. 90–98.
51. *Sonocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by β -Bi₂O₃ particles under ultrasonic irradiation.* **Xuefu Chen, Jianfeng Dai, Gaofeng Shi, Lan Li, Guoying Wang, Hua Yang.** 1350-4177, 2016, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 29, págs. 172–177.
52. *Synthesis and coloring performance of Ni-geikielite (Ni,Mg)TiO₃ yellow pigments: Effect of temperature, Ni-doping and synthesis method.* **M. Llusar, E. García, M.T. García, V. Esteve, C. Gargori, G. Monrós.** 2015, Journal of the European Ceramic Society, págs. 3721–3734.
53. *Accurate investigation to determine the best conditions for using NiTiO₃ for bromophenol blue degradation in the environment under UV-Vis light based on concentration reduction and to compare it with TiO₂.* **Yahya Absalan, Irena Bratchikova, Olga V. Kovalchukva.** 2017, Environmental nanotechnology, monitoring and management.

54. *Structural characterization and activation energy of NiTiO₃ nanopowders prepared by the co-precipitation and impregnation with calcinations.* **Mohamed Abd El-Fattah Gabal, Yasser Mohamed Al Angari, Abdallah Yousef Obaid.** 2013, C. R. Chimie , págs. 704–711.
55. *Nickel titanate nanofibers by electrospinning.* **N. Dharmaraj, H.C. Park, C.K. Kim, H.Y. Kim, D.R. Lee.** 2004, Materials Chemistry and Physics, págs. 5-9.
56. *Comparative optical and electrochemical studies of nanostructured NiTiO₃ and NiTiO₃-TiO₂ prepared by a low temperature modified Sol-Gel route.* **Shokufeh Moghiminia, Hossein Farsi, Heidar Raissi.** 2014, Electrochimica Acta, págs. 512-523.
57. *Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ prepared by a modified Pechini method.* **Yi-Jing Lin, Yen-Hwei Chang, Wein-Duo Yang, Bin-Siang Tsai.** 2006, Journal of Non-Crystalline Solids, págs. 789–794.
58. *Facil one-pot synthesis of nickel-incorporated titanium dioxide/graphene oxide composites: Enhancement of photodegradation under visible-irradiation.* **Thanh-Truc Pham, Chinh Nguyen-Huy, Eun Woo Shin.** 2016, Applied Surface Science, Vol. 377, págs. 301-310.
59. *Fabrication of high-activity hybrid NiTiO₃/g-C₃N₄ heterostructured photocatalysts for water splitting to enhanced hydrogen production.* **Yaping Zeng, Yu Wang, Jinwei Chen, Yiwu Jiang, Maryam Kiani, Boqiao Li, Ruilin Wang.** 2016, Ceramics International, págs. 12297–12305.
60. *Hetero-structural NiTiO₃/TiO₂ nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen generation.* **Jiquan Huang, Yabin Jiang, Guojing Li, Chuibing Xue, Wang Guo.** 2017, Renewable Energy, págs. 410-415.
61. *NiTiO₃/Ag₃PO₄ composites with improved photocatalytic activity under visible-light irradiation.* **Gao-yu Zhao, Yu Zhang, Lin Jiang, Hong-mei Zhang.** 2017, Ceramics International , Vol. 43, págs. 3314–3318.
62. *Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism.* **Edgar Moctezuma, Elisa Leyvaa, Claudia A. Aguilar, Raúl A. Luna, Carlos Montalvo.** 2012, Journal of Hazardous Materials, Vol. 243, págs. 130–138.

63. *Degradations of acetaminophen via a K₂S₂O₈-doped TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation.* **Justin Chun-Te Lin, Mark Daniel G. de Luna, Graziel L. Aranzamendez, Ming-Chun Lu.** 2016, *Chemosphere*, Vol. 155, págs. 388-394.
64. *Photocatalytic oxidation of acetaminophen using carbon self-doped titanium dioxide.* **Mark Daniel G. de Luna, Justin Chun-Te Lin, Mary Jane N. Gotostos, Ming-Chun Lu.** 2016, *Sustainable Environment Research*, Vol. 26, págs. 161-167.
65. *Hydrothermal synthesis of novel heterostructured Fe₂O₃/Bi₂S₃ nanorods with enhanced photocatalytic activity under visible light.* **Ahmed Helal, Farid A. Harraz, Adel A. Ismail, Tarek M. Sami, I.A. Ibrahim.** 2017, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 213, págs. 18-27.
66. *Solar light sensitized p-Ag₂O/n-TiO₂ nanotubes heterojunction photocatalysts for enhanced hydrogen production in aqueous-glycerol solution.* **D. Praveen Kumar, N. Lakshmana Reddy, M. Karthik, B. Neppolian, J. Madhavan, M.V. Shankar.** 2016, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 154, págs. 78-87.
67. *The highly enhanced visible light photocatalytic degradation of gaseous o-dichlorobenzene through fabricatin like-flowers BiPO₄/BiOBr p-n heterojunction composites.* **Xuejun Zou, Yuting Dong, Xiaodong Zhang, Yubo Cui, Xiaoxia Ou, Xiaohui Qi.** 2017, *Applied Surface Science*, Vol. 391, págs. 525-534.
68. *Hydrothermal Synthesis of Sr-doped α-Bi₂O₃ nanosheets as highly efficient photocatalysts under visible light.* **M. Faisal, Ahmed A. Ibrhim, Houcine Bouzid, S.A. Al-Sayari, M.S. Al-Assiri, Adel A. Ismail.** 2014, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 387, págs. 69-75.
69. *Excellent visible-light photocatalytic activity of p-type Ag₂O coated n-type Fe₂O₃ microspheres.* **Shijie Li, Shiwei Hu, Kaibing Xu, Wei Jiang, Junqing Hu, Jianshe Liu.** 2017, *Materials Letters*, Vol. 188, págs. 68–371.
70. *Ionic liquid-assisted photochemical synthesis of ZnO/Ag₂O heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity.* **Shuo Zhao, Yiwei Zhang, Yuming Zhou, Chao Zhang, Jiasheng Fang, Xiaoli Sheng.** 2017, *Applied Surface Science*, Vol. 410, págs. 344-353.

71. *Synthesis, characterization and photocatalysis enhancement of Eu₂O₃-ZnO mixed oxide nanoparticles.* **W.S. Mohamed, Ahmed M. Abu-Dief.** 2018, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 116, págs. 375-385.
72. *Solar light driven degradation of post tanning water at heterostructured BiVO₄-ZnO mixed oxide catalyst interface.* **E.T. Deva Kumar, K. Thirumalai, S. Balachandran, R. Aravindhan, M. Swaminathan, J. Raghava Rao.** 2017, Surfaces and Interfaces, Vol. 8, págs. 147–153.
73. *Ultrasound enhanced photocatalytic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles for degradation of dyes used by textile industry.* **Gobouri, Adil A.** 2016, Res Chem Intermed, Vol. 42, págs. 5099–5113.
74. *Wastewater treatment by sonophotocatalysis using PEG modified TiO₂ film in a circular Photocatalytic-Ultrasonic system.* **Xiaohong Hu, Qi Zhu, Zhibin Gu, Nan Zhang, Na Liu, Mishma S. Stanislaus, Dawei Li, Yingnan Yang.** 2017, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 36, págs. 301–308.
75. *Preparation and sonophotocatalytic performance of hierarchical Bi₂WO₆ structures and effects of various factors on the rate of Rhodamine B degradation.* **Liuying Liang, Yalkunjan Tursun, Aisha Nulahong, Talifu Dilinuer, Awuti Tunishaguli, Ge Gao, Abulizi Abulikemua, Kenji Okitsu.** 2017, Ultrasonics - Sonochemistry, Vol. 39, págs. 93-100.
76. *Sonochemistry: Science and Engineering.* **Nimesh Pokhre, Phani Kiran Vabbina, Nezh Pala.** 104-128, 2016, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 29.
77. *Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity.* **Jing Liqianga, Qu Yichun, Wang Baiqi, Li Shudan, Jiang Baojiang, Yang Libin, Fu Wei, Fu Hongganga, Sun Jiazhong.** 2006, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 90, págs. 1773–1787.
78. *Comparative investigation of CuFe₂O₄ nano and microstructures for structural, morphological, optical and magnetic properties.* **G. Raja, S. Gopinath, R. Azhagu Raj, Arun K. Shukla, Mansour S. Alhoshan, K. Sivakumar.** 2016, Physica E, Vol. 83, págs. 69–73.

79. *Sonochemical synthesis of porous NiTiO₃ nanorods for photocatalytic degradation of ceftiofur sodium.* **N. Pugazhenthiran, K. Kaviyaran, T. Sivasankar, A. Emeline, D. Bahnemann, R.V. Mangalaraja, S. Anandan.** 2017, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 35, págs. 342–350.
80. *A highly efficient non-enzymatic glucose biosensor based on a nanostructured NiTiO₃/NiO material.* **Nabanita Pal, Barnamala Saha, Sudipta K. Kundu, Asim Bhaumik and Sangam Banerjee.** 2015, *New Journal of Chemistry*, Vol. 39, págs. 8035–8043.
81. *Preparation of porous 3D Ce-doped ZnO microflowers with enhanced photocatalytic performance.* **Yimai Liang, Na Guo, Linlin Li, Ruiqing Li, Guijuan Ji and Shucui Gan.** 2015, *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 5, págs. 59887–59894.
82. *Catalytically engineered reduced graphene oxide/ ZnO hybrid nanocomposites for the adsorption, photoactivity and selective oil pick-up from aqueous media.* **K. B. Babitha, J. Jani Matilda, A. Peer Mohamed and S. Ananthakumar.** 2015, *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 5, págs. 50223–50233.
83. *α -Fe₂O₃ decorated ZnO nanorod-assembled hollow microspheres: Synthesis and enhanced visible-light photocatalysis.* **Qiaoqiao Yin, Ru Qiao, Lanlan Zhu, Zhengquan Li, Miaomiao Li, Wenjie Wu.** 2014, *Materials Letters*, Vol. 135, págs. 135–138.
84. *Solar light driven photocatalytic degradation of organic pollutants using ZnO nanorods coupled with photosensitive molecules.* **Radhika S., Jesty Thomas.** 2017, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, págs. 4239–4250.
85. *Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism.* **Sheng Guo, Gaoke Zhang, Jiquan Wang.** 2014, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 433. 1-8.
86. *Low-temperature synthesis of α -Fe₂O₃ hexagonal nanoparticles for environmental remediation and smart sensor applications.* **Ahmad Umar, M.S. Akhtar, G.N. Dar, S. Baskoutas.** 2013, *Talanta*, Vol. 116. 1060–1066.

87. *Effect of particle size on the photocatalytic activity of BiNbO₄ under visible light irradiation.* **Lachgar, S P Adhikari and A.** 758, 2016, Journal of Physics.
88. *Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties.* **Tingting Jiang, Yongqian Wang, Dawei Meng, Xiuling Wu, Junxia Wang, Jieyu Chen.** 311, 2014, Applied Surface Science, págs. 602–608.
89. **Trunschke, A.** Surface area and pore size determination. [En línea] 2013. [Citado el: 2 de Marzo de 2018.] http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departament/pages/teaching/pages/teaching__wintersemester__2013_2014/annette_trunschke__surface_area_and_pore_analysis__131101.pdf.
90. **Porosidad, Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción.** Universidad de Cordoba. [En línea] [Citado el: 2 de Marzo de 2018.] <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf>.
91. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.* **K.S.W.Sing, y otros.** 4, 1985, International union of pure and applied chemistry, Vol. 57, págs. 603—619.
92. *Photosensitized degradation of dyes in polyoxometalate solutions versus TiO₂ dispersions under visible-light irradiation: mechanistic implications.* **Chuncheng Chen, Wei Zhao, Pengxiang Lei, Jincui Zhao and Nick Serpone.** Quebec : s.n., 2004, Chemistry a European Journal, Vol. 10, págs. 1956 - 1965.
93. *Visible light photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using a dye-sensitized TiO₂ electrode.* **Sayekti Wahyuningsih, Candra Purnawan, Puspa Ayu Kartikasari, Novita Praistia.** 9, 2014, Chemical Papers , Vol. 68, págs. 1248–1256.
94. *Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO₂-Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight.* **Xiao-Ju Wen, Cheng-Gang Niu, Lei Zhang, Chao Liang, Hai Guo, Guang-Ming Zeng.** 2018, Journal of Catalysis, Vol. 358, págs. 141–154.

95. *In-situ synthesis of a plasmonic Ag/AgCl/Ag₂O heterostructures for degradation of ciprofloxacin.* **Songbo Yang, Dongbo Xu, Biyi Chen, Bifu Luo, Weidong Shi.** 2017, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 204, págs. 602–610.
96. *Sonochemistry: Science and Engineering.* **Nimesh Pokhrel, Phani Kiran Vabbina, Nezhil Pala.** 2016, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 29, págs. 104–128.
97. *Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃/Fumed SiO₂ Composite under Visible Light Irradiation.* **Ye, Xiukai Li and Jinhua.** 111, 2007, J. Phys. Chem. C, págs. 13109-13116.
98. *Sonocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by b-Bi₂O₃ particles under ultrasonic irradiation.* **Xuefu Chen, Jianfeng Dai, Gaofeng Shi, Lan Li, Guoying Wang, Hua Yang.** 172-177, 2016, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 29.
99. **L.G. Wade, Jr.** QUÍMICA ORGÁNICA. s.l. : PEARSON EDUCACIÓN, 2011.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Arturo Sebastian Galindo Luna

Candidato para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

TESIS: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN FASE ACUOSA UTILIZANDO NiTiO₃/ (ZnO, Fe₂O₃) EMPLEANDO LUZ SOLAR SIMULADA

CAMPO DE ESTUDIO: Ingeniería Ambiental.

Biografía: Nacido en la ciudad de Tulancingo, Hidalgo el 13 de diciembre de 1991, hijo del Sr. Arturo Galindo García y la Sra. Catalina Luna Domínguez.

Datos:

- E-mail: arthur.cbastian@gmail.com
- Celular: 771-219-5711

Formación: agosto 2010-2014, en el Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Grado obtenido: Ingeniero Civil.

Experiencia Profesional:

- Febrero 2015-2016. Supervisor de Obra en el Departamento de Obras Públicas del Municipio de Santiago Tulantepec, Hgo.
Jefe Directo: Arq. María del Carmen García Pérez

Presentaciones en congresos nacionales e internacionales:

- Participación como exponente de cartel en el XXVI International Materials Research Congress que se llevó a cabo en la ciudad de Cancún, con la exposición del cartel titulado "A comparative study of photocatalytic degradation of Rodamina B with ultrasound and magnetic stirring under simulated sunlight by mixed oxide".
- Participación como exponente de cartel en el Workshop 2017 que se llevó a cabo en la ciudad de Cancún, con la exposición del cartel titulado " Synthesis of materials type NiTiO₃/Fe₂O₃ and ZnO by application photocatalytic process".
- Participación como exponente de cartel en el XXVII International Materials Research Congress que se llevó a cabo en la ciudad de Cancún, con la exposición del cartel titulado "Efficient degradation of Rhodamine B dye by photocatalysis and sonophotocatalysis in the presence of NiTiO₃/ZnO"