

# Influencia del método de síntesis sobre la morfología y propiedades fotocatalíticas del $\text{WO}_3$

D. SÁNCHEZ MARTÍNEZ\*, LETICIA M. TORRES GUERRA\*, E. ZARAZÚA MORÍN\*, C. GÓMEZ SOLÍS\*



La contaminación del medio ambiente, un gran problema para la sociedad, se ha agudizado en las últimas décadas, en especial la contaminación del agua. Ya que de toda el agua disponible sobre la tierra ( $\sim 1.4 \times 10^9 \text{ km}^3$ ), sólo cerca de 0.8 a 1% ( $\sim 1.3 \times 10^7 \text{ km}^3$ ) del total corresponde a la que puede consumir el ser humano.<sup>1</sup> El problema de la contaminación del agua puede tratarse con una serie de métodos tradicionales como floculación, sedimentación o adsorción y procesos químicos convencionales, entre otros; pero éstos son ineficientes para reducir la concentración del contaminante a niveles permisibles por las normas ecológicas. La incapacidad de estos tratamientos para la descontaminación de agua hace necesaria la búsqueda de métodos alternos más eficientes para tratar este problema.<sup>2</sup> Entre los métodos alternos fisicoquímicos empleados recientemente para su proceso de purificación destacan las técnicas que emplean la luz solar, principalmente en presencia de materiales auxiliares oxidativos o fotocatalizadores. Estos métodos conducen a una eficiente detoxificación, purificación, desinfección y disminución de sustancias contaminantes al ambiente.<sup>3</sup> Estos procesos de fotomineralización de contaminantes orgánicos consisten en la oxidación de átomos de carbono orgánico a dióxido de carbono o especies carbonatadas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) mediante radiación electromagnética. Simultáneamente, átomos de hidrógeno se convierten en agua y parte de las moléculas orgánicas se transforman en ácidos minerales simples ( $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , entre otros). Todos estos métodos se clasifican como procesos avanzados de oxidación (PAO),<sup>3-6</sup> entre los que destaca la fotocatalisis heterogénea, una tecnología verde para el tratamiento de todas las clases de contaminantes, especialmente para la remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa con energía solar.<sup>7</sup> Son varios los elementos participantes en el uso de la fotocatalisis, entre los que figuran: la lámpara utilizada, la sustancia a degradar, el material utiliza-

do como fotocatalizador, entre otros. Siendo el de mayor importancia el fotocatalizador, éstos son comúnmente óxidos metálicos y cerámicos que representan una amplia clase de materiales semiconductores de interés.<sup>8,9</sup>

## Contaminantes orgánicos

La eliminación de contaminantes orgánicos del agua ha traído una considerable atención en los últimos diez años.<sup>10,11</sup> Por lo que numerosos investigadores coinciden en mencionar que los contaminantes más problemáticos presentes en el agua son los denominados *emergentes*, que incluyen principalmente los colorantes y medicamentos.<sup>12</sup> Con respecto a los medicamentos, sus características intrínsecas los hacen altamente solubles en agua, se liberan al medio ambiente vía excreción, ya sea metabolizados o no metabolizados, por vertido de los productos no utilizados o caducados, o bien procedentes como residuos de sus procesos de producción, por lo que pueden estar presentes en todas las etapas del ciclo de vida del agua puntual y referido a su uso.<sup>13</sup> Un punto importante sobre la contaminación mediante medicamentos es que se calcula, como promedio, que en el agua residual se hallan más de 20 fármacos de distinta composición, según el país, lo que conlleva un fuerte problema de contaminación del agua, el cual es necesario atender. Por otro lado, en el caso de los colorantes, se ha detectado que cerca de 15% del total de la producción mundial se pierde durante los procesos de coloración, y provoca un grave problema de contaminación del agua. Debido a estos contaminantes se requieren nuevos sistemas de tratamiento de agua más eficientes para que ambos sean eliminados,<sup>14</sup> ya que los sistemas de tratamiento convencionales de agua potable y de aguas servidas muchas veces no son capaces de eliminarlos.

## $\text{WO}_3$ como fotocatalizador

El  $\text{WO}_3$  es un material semiconductor con una coloración verdosa y un *band gap* entre 2.5 a 2.8 eV.<sup>15</sup> Debido a esta

\* Universidad Autónoma de Nuevo León, FIC.  
Contacto: dansanm@gmail.com

propiedad física se ha considerado como un material prometedor para aplicaciones en fotocatalisis, ya que tiene la capacidad de absorber luz visible del espectro de radiación solar. El  $\text{WO}_3$  tiene una gran variedad de aplicaciones tecnológicas en las cuales puede emplearse como material cromogénico, en ventanas inteligentes,<sup>16</sup> en sensores de gases,<sup>17</sup> como catalizador y para la fotooxidación de agua.<sup>18</sup>

### Influencia de la ruta de síntesis en la morfología

Durante décadas, diversos métodos de síntesis se han empleado para controlar la microestructura de materiales semiconductores como sol-gel, precipitación química, estado sólido, sonoquímica, combustión, las cuales influyen directamente en las propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas de los materiales. En cada método, las condiciones varían, por lo que se generan procedimientos particulares en cada caso. Por otro lado, las investigaciones más recientes han prestado mayor atención en poder controlar la forma y el tamaño de las partículas de los materiales. En este sentido, se han preparado materiales óxidos semiconductores por diversos métodos de síntesis, variando sus condiciones experimentales que permitan modificar la morfología de los materiales y estudiar el efecto de estas variaciones en sus propiedades fotocatalíticas. Por lo tanto, en el presente proyecto se buscará aprovechar la técnica de fotocatalisis para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales (antibióticos y colorantes) mediante el uso de  $\text{WO}_3$  como fotocatalizador, sintetizado por dos métodos: ultrasonido e hidrotermal asistido con microondas, con el objetivo de evaluar la influencia del método de síntesis en sus propiedades fotocatalíticas.

## METODOLOGÍA

### Síntesis de $\text{WO}_3$ vía hidrotermal asistido con microondas

Para este propósito, 5.50g de paratungstato de amonio hidratado ( $\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) fueron disueltos bajo continua agitación en 50 mL de una solución de ácido nítrico a 10%. Después el pH de la solución se ajustó a tres mediante la adición de hidróxido de amonio a 30% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) bajo agitación hasta formar una solución homogénea. Luego, la solución fue transferida a un reactor de microondas asistido con hidrotermal, el cual se calentó a 180°C bajo un magnetrón de 200W aplicado durante 30 y 60 minutos. Los polvos obtenidos posteriormente se lavaron con agua destilada y etanol para neutralizar la solución. Los polvos se secaron a 70°C duran-

te 24 horas. Finalmente, los polvos obtenidos fueron tratados térmicamente a 250, 500 y 700°C en atmósfera de aire.

### Síntesis de $\text{WO}_3$ vía CTAB asistido con ultrasonido

El  $\text{WO}_3$  se obtuvo a diferentes relaciones molares de paratungstato de amonio hidratado ( $\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) y CTAB (1:0.1, 1:0.25 y 1:0.5). Las muestras fueron preparadas mediante el siguiente procedimiento: 1.65 g de paratungstato de amonio hidratado fue disuelto en 100 mL de ácido nítrico a 10% bajo continua agitación en un baño de ultrasonido (42 kHz +/- 6%, 100 W). Después una cantidad de CTAB se añadió a la solución bajo continua agitación hasta la formación de una solución homogénea. Luego la solución se mantuvo sin agitación en un baño de ultrasonido durante cinco horas. Este paso producirá un precipitado amarillo (precursor), el cual se lavó en diversas ocasiones con agua destilada para neutralizar el pH de la solución para luego secarlo a 80°C durante 24 horas. Finalmente el precursor fue calcinado a 500°C.

### Caracterización

La estructura cristalina y formación de la fase de  $\text{WO}_3$  se determinó por difracción de rayos-X (DRX). La morfología y tamaño de partícula de los materiales fueron investigadas por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se determinaron por espectroscopia de reflectancia difusa; y el área superficial BET, por absorción de nitrógeno.

### Pruebas fotocatalíticas

Para las pruebas fotocatalíticas se utilizó un reactor tipo Batch, para evaluar la actividad fotocatalítica de  $\text{WO}_3$  bajo irradiación de una lámpara de Xe en la degradación oxidativa de un colorante orgánico (RhB e IC) y un antibiótico (TC). Para ello se colocó una cantidad del fotocatalizador en una proporción 1:1, en relación a la cantidad de agua con el contaminante orgánico. La reacción de degradación fue monitoreada por espectroscopia de UV-vis, y se analizaron muestras cada 30 minutos durante cuatro horas.

## RESULTADOS

### Difracción de rayos-X

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos-

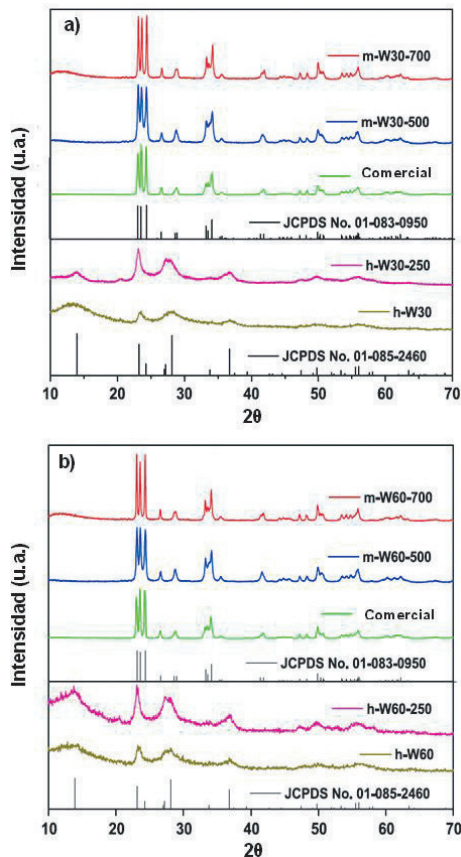


Fig. 1. Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO<sub>3</sub> sintetizado por el método de microondas asistido por hidrotérmal: a) 30 minutos y b) 60 minutos a diferentes tratamientos térmicos 250, 500 y 700°C.

X en polvos de los materiales sintetizados por el método de microondas asistidos por hidrotérmal; y en la figura 2, los de los materiales preparados por CTAB asistido con ultrasonido. Para las muestras obtenidas directamente por hidrotérmal asistidas con microondas durante 30 y 60 minutos, se obtuvo la fase hexagonal (h-W30 y h-W60), del mismo modo las muestras calcinadas a 250°C también presentaron la misma fase (h-W30-250 y h-W60-250). En el caso de las muestras tratadas térmicamente a 500 y 700°C, éstas cristalizaron en la fase monoclinica para ambos tiempos de reacción (m-W30-500, m-W30-700, m-W60-500 y m-W60-700). Por lo tanto, los materiales calcinados a las más altas temperaturas presentaron una mayor cristalinidad. Asimismo, con respecto a las muestras obtenidas con CTAB asistidas por ultrasonido, se identificaron como W0.1-500, W0.25-500 y W0.5-500 y calcinadas a 500°C, éstas presentaron una estructura monoclinica, independientemente de si fueron preparadas con o en ausencia de CTAB (identificada como W500).

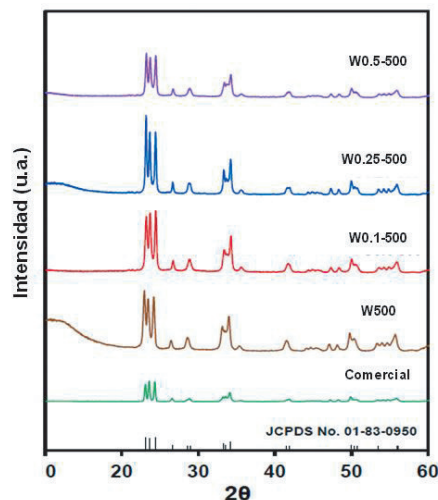


Fig. 2. Diagrama de difracción de rayos-X en polvo de WO<sub>3</sub> sintetizado por el método de ultrasonido con y sin CTAB.

### Morfología

En la figura 3 se muestran las morfologías de materiales preparados por el método de hidrotérmal asistido con microondas durante 30 y 60 minutos, a diferentes tratamientos térmicos. Se observaron aglomerados con tamaños de aproximadamente 500 nm en ambas muestras (30 y 60 minutos) con y sin tratamiento térmico a 250°C. los aglomerados se formaron con partículas de menor tamaño de aproximadamente 20 y 50 nm, como se muestra en las figuras 3a, b (h-W30, h-W30-250) y e, f (h-W60, h-W60-250), respectivamente. Cuando la temperatura de síntesis se incrementó a 500°C las partículas se caracterizaron por una morfología ovoide, y con una tendencia a formar aglomerados con tamaños de partícula de aproximadamente 50 nm (ver figuras 3c y g). Cuando las muestras se calcinaron a 700°C, se observó una morfología en forma de ovoide con una superficie lisa y tamaños de partículas de aproximadamente 100 nm (ver figuras 3d y h). En la figura 4 se muestran las micrografías de las muestras sintetizadas por el método de ultrasonido, con y sin CTAB tratado térmicamente a 500°C. Cuando el óxido se preparó sin CTAB (W500) se observaron partículas con morfología homogénea en forma de nanolaminas rectangulares, cuadradas y ovoides, con un ancho de alrededor de 50 nm y una longitud de 100 a 500 nm (ver figura 4a).

En las muestras obtenidas con CTAB a una relación molar de 1:0.1 y tratadas térmicamente a 500°C (W0.1-500), se observó una morfología más uniforme de nanolaminas rectangulares, principalmente, con un ancho de 30 nm y una longi-

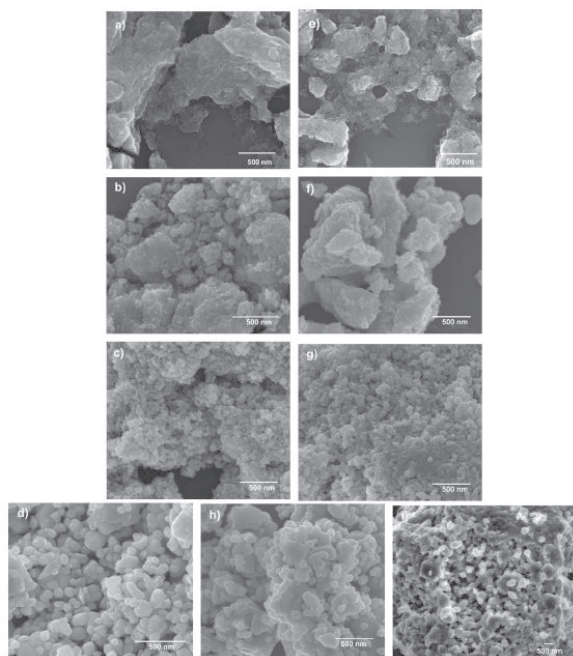


Fig. 3. Análisis de la morfología por SEM de las partículas de  $\text{WO}_3$  sintetizadas por microondas asistido por hidrotermal a 30 minutos *a)* sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico: *b)* 250°C, *c)* 500°C y *d)* 700°C y con 60 minutos *e)* sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico: *f)* 250°C, *g)* 500°C y *h)* 700°C; imagen *i)* muestra comercial.

tud entre 100 a 200 nm (ver figura 4b). Para las muestras preparadas a una relación molar de 1:0.25 (W0.25-500), se observó una morfología similar a la muestras W0.1-500, pero con una longitud mayor de aproximadamente 500 nm, como se observa en la figura 4c. En la muestra a una relación molar de 1:0.5 (W0.5-500) se observó un cambio en la morfología de nanolaminas rectangulares a partículas ovoides, con un tamaño de alrededor de 100 nm y de forma irregular, como se muestra en la figura 4d. Sólo la muestra W0.5-500 presentó una morfología diferente, la cual es similar a la mostrada por el  $\text{WO}_3$  comercial (ver figura 4e).

#### Área superficial y energía de banda prohibida

Las propiedades ópticas de los materiales preparados por hidrotermal asistido con microondas presentan un valor de banda prohibida entre 2.5-2.8 eV; similar al valor reportado en la bibliografía. Un valor similar se observó en los materiales preparados con CTAB asistido por ultrasonido. De acuerdo a los resultados obtenidos, los materiales presentaron un valor cercano a 2.6 eV; por lo tanto, absorben en la región del visible.

El área superficial de los materiales preparados por el método de hidrotermal asistido por microondas obtenidos de

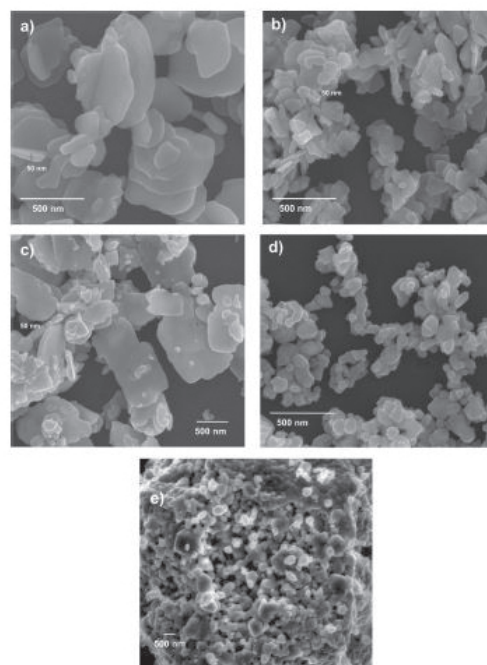


Fig. 4. Análisis por MEB de la morfología de  $\text{WO}_3$  obtenido por el método de ultrasonido asistido con y sin CTAB: *a)* W500, *b)* W0.1-500, *c)* W0.25-500, *d)* W0.5-500 y *e)* comercial  $\text{WO}_3$ .

forma directa y sin recibir tratamiento térmico posterior presentaron los valores de área más altos entre 113.5 a 111.8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Por otro lado, los materiales obtenidos a 500 y 700°C presentaron las menores áreas, las cuales se encuentran alrededor de 12.7 a 1.8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Es claro observar que conforme se incrementó la temperatura de calcinación, el área superficial disminuye. En el caso de los materiales sintetizados por ultrasonido con CTAB y calcinados a 500°C, presentaron valores de área entre 8.7 y 4.4  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , la variación del área superficial en estos materiales se debe principalmente a la cantidad de CTAB utilizada en el proceso de síntesis.

#### Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica del  $\text{WO}_3$  sintetizado por el método de microondas asistido por hidrotermal fue evaluada en la degradación de rodamina B (rhB), índigo carmín (IC) y tetraciclina (TC) en disolución acuosa bajo irradiación de una lámpara de Xenón de 6000 K. La figura 5 muestra la degradación de rhB (5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) con las diferentes muestras de  $\text{WO}_3$  sintetizadas utilizadas como fotocatalizador. Después de 240 minutos de exposición a la lámpara de xenón, todas las muestras de  $\text{WO}_3$  decoloraron en un alto porcentaje la solución de rhB.

Todas las muestras exhibieron mejor resultado que el WO<sub>3</sub> comercial. En particular, las muestras m-W30-500 y m-W30-700 decoloraron en 100% la solución de rhB. Aunque las actividades fotocatalíticas de las muestras de WO<sub>3</sub> fueron similares, las muestras sintetizadas a altas temperaturas (m-W30-700 y m-W60-700) mostraron una ligera mejoría en la capacidad de decoloración de la rhB en comparación con las muestras sintetizadas a baja temperatura (m-W30-500 and m-W60-500).

Estos resultados indican que la temperatura a la cual los polvos de WO<sub>3</sub> fueron tratados térmicamente juega un rol importante, en función del tiempo de la reacción de microondas-hidrotermal en las propiedades fotocatalíticas del WO<sub>3</sub>. Estos resultados difieren de la caracterización restante de las muestras, en particular de las propiedades físicas relacionadas a la morfología y las propiedades superficiales, las cuales no fueron influenciadas por el tiempo de la reacción de microondas-hidrotermal. En contraste, significativas diferencias se observaron en las propiedades físicas, cuando la temperatura para la preparación del WO<sub>3</sub> se modificó.

Asimismo, aunque se observaron diferencias notables en los valores del área de superficie de muestras preparadas con el mismo tiempo de reacción (30 o 60 min), el área de superficie no influye significativamente en la actividad del WO<sub>3</sub>. En este sentido, el factor que gobierna la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de WO<sub>3</sub> es el grado de cristalinidad del fotocatalizador. Debido a que las muestras que presentaron una estructura hexagonal (h-W30, h-W30-250, h-W60 and h-W60-250) mostraron una fuerte adsorción de la solución de rhB, las pruebas fotocatalíticas no se realizaron con estas muestras.

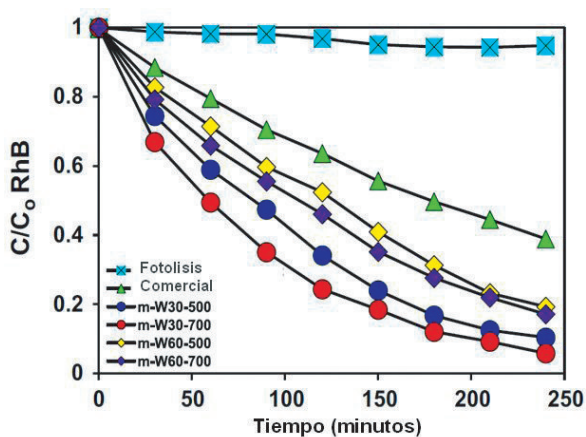


Fig. 5. Degradación fotocatalítica de rhB (5 mg.L<sup>-1</sup>) por WO<sub>3</sub> sintetizado vía microondas asistido por hidrotermal bajo diferentes condiciones experimentales.

La figura 6 muestra la degradación fotocatalítica de IC (30 mg.L<sup>-1</sup>) con las diferentes muestras de WO<sub>3</sub> sintetizadas por microondas-hidrotermal utilizadas como fotocatalizador bajo irradiación de una lámpara de xenón. Se observó que la velocidad de decoloración del IC fue más alta que la de rhB, a pesar de que la concentración de IC es seis veces más alta que la de rhB. Con la excepción de la muestra m-W60-500, todas las muestras fueron capaces de decolorar 100% la solución del IC en 180 minutos. Estas pruebas son indicativas de que es factible la eficiente decoloración de la rhB e IC con el WO<sub>3</sub> como fotocatalizador.

La figura 7 muestra la degradación fotocatalítica con TC (20 mg.L<sup>-1</sup>) en la presencia de m-W30-700 como fotocatalizador bajo irradiación de una lámpara de xenón. En esta prueba sólo se utilizó la muestra que exhibió la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de rhB e IC. Después de 240 minutos de irradiación, la muestra m-W30-700 pudo degradar alrededor de 50% la solución de TC, y mostró mejor actividad fotocatalítica que el WO<sub>3</sub> comercial.

Asimismo, la actividad fotocatalítica del WO<sub>3</sub> sintetizado por el método de ultrasonido asistido con CTAB se evaluó en la degradación de rodamina B (rhB) e índigo carmín (IC) en disolución acuosa bajo irradiación de una lámpara de xenón de 6000 K. La figura 8 muestra la degradación de rhB (5 mg.L<sup>-1</sup>) con las diferentes muestras de WO<sub>3</sub> sintetizadas utilizadas como fotocatalizador. Después de 240 minutos de irradiación de la lámpara de xenón, se observó que todas las muestras exhibieron mejores resultados que la muestra sin CTAB (W500) y el WO<sub>3</sub> comercial. En general, todas las muestras fueron capaces de decolorar la solución rhB en una gran medida, y las que revelaron la mejor actividad fotocatalítica fueron

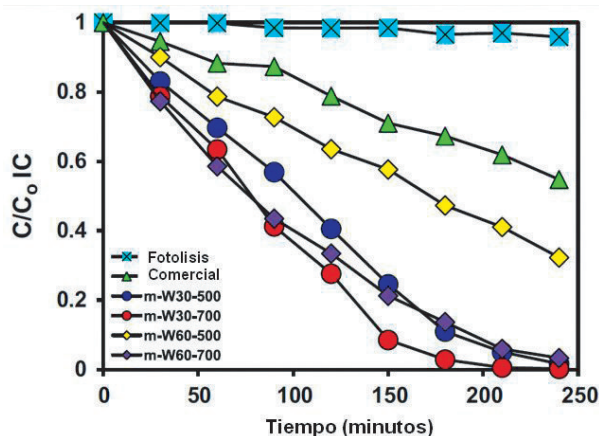


Fig. 6. Degradación fotocatalítica de IC (30 mg.L<sup>-1</sup>) por WO<sub>3</sub> sintetizado vía microondas asistido por hidrotermal bajo diferentes condiciones experimentales.

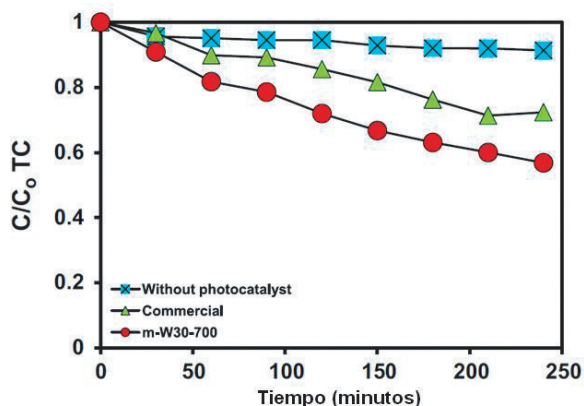


Fig. 7. Degradación fotocatalítica de TC (20 mg.L<sup>-1</sup>) por WO<sub>3</sub> sintetizado via microondas asistido por hidrotermal bajo diferentes condiciones experimentales.

las preparadas a baja concentración de CTAB (W0.1-500 y W0.25-500) y, en consecuencia, las que presentaron el valor de área superficie mayor que la muestra sin CTAB.

La figura 9 muestra la actividad fotocatalítica de WO<sub>3</sub> con y sin CTAB en la degradación de IC (30 mg.L<sup>-1</sup>), que observa una mayor actividad que con la rhB a pesar de que la concentración de IC fue seis veces mayor. Esto se debe a sus respectivos coeficientes de extinción molar de cada uno de los colorantes. Todas las muestras presentan mejor actividad fotocatalítica que la muestra sin CTAB y el WO<sub>3</sub> comercial. Después de 120 minutos de exposición a la lámpara de xenón las muestras con CTAB (W0.1-500, W0.25-500 y W0.5-500) fueron capaces de decolorar en casi 100% de la solución IC, y la que reveló mejor la actividad fue la W0.1-500, es decir, la muestra que presenta el valor más alto área de superficial.

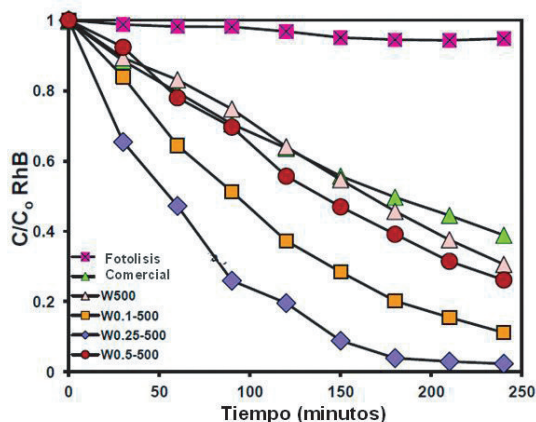


Fig. 8. Degradación fotocatalítica de rhB (5 mg.L<sup>-1</sup>) por WO<sub>3</sub> sintetizado via ultrasonido asistido con CTAB bajo diferentes condiciones experimentales.

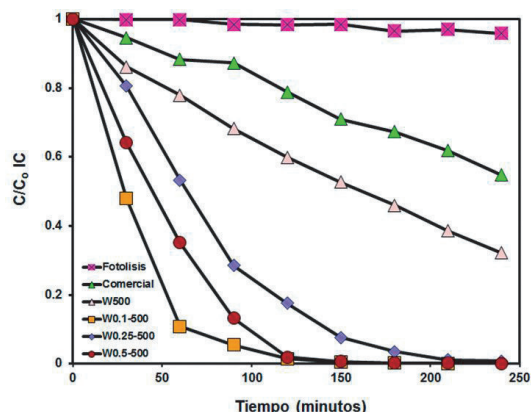


Fig. 9. Degradación fotocatalítica de IC (30 mg.L<sup>-1</sup>) por WO<sub>3</sub> sintetizado via ultrasonido asistido con CTAB bajo diferentes condiciones experimentales.

En este método de síntesis, el principal factor que influye en la actividad de las muestras de WO<sub>3</sub> es la morfología de nanolaminas rectangulares, la cual se vio favorecida cuando se sintetizó el WO<sub>3</sub> a bajas concentraciones de CTAB. Debido a que una alta concentración de CTAB las partículas de WO<sub>3</sub> se aglomeran para obtener una morfología de las partículas ovoides principalmente. Por lo tanto, estos experimentos revelan que los factores que gobiernan la actividad fotocatalítica de las muestras WO<sub>3</sub> sintetizadas en este método son principalmente la morfología de nanolaminas rectangulares y la adición a bajas concentraciones de CTAB.

En términos generales, se concluye que el WO<sub>3</sub> por los diferentes métodos de síntesis es un buen fotocatalizador para la degradación no sólo de colorantes (rhB y IC), sino de antibióticos (TC) en disolución acuosa bajo irradiación de una lámpara de Xenón.

#### Análisis de carbón orgánico total (COT)

Mediante el análisis de carbón orgánico total (TOC) se determinó el grado de mineralización de los contaminantes orgánicos empleados en las pruebas fotocatalíticas con el WO<sub>3</sub>, bajo irradiación de una lámpara de xenón de 6000 K. Sólo estas pruebas se realizaron con los colorantes orgánicos para descartar que no sólo la solución de este compuesto se estuviera decolorando y confirmar que realmente se degrada (mineralizando) la rhB y IC, caso contrario al que presenta la tetraciclina, ya que es incolora; por lo tanto, no presenta este problema.

Para estos experimentos se seleccionó el método de síntesis con el que se obtuvieron los mejores resultados: ultrasonido.

do asistido con CTAB y en particular se seleccionaron las muestras que presentaron la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de rhB y IC (W0.25-500 for rhB and W0.1-500 for IC).

Se modificó la concentración inicial de rhB para el análisis de COT a una concentración de 50 mg/L y para el IC de 100 mg/L, con el objetivo de minimizar el error experimental en la medición. Los resultados muestran que el grado de mineralización alcanzado después de 96 horas de irradiación de la lámpara de xenón fue 92% la solución de rhB y 50% la del IC (ver figura 10).

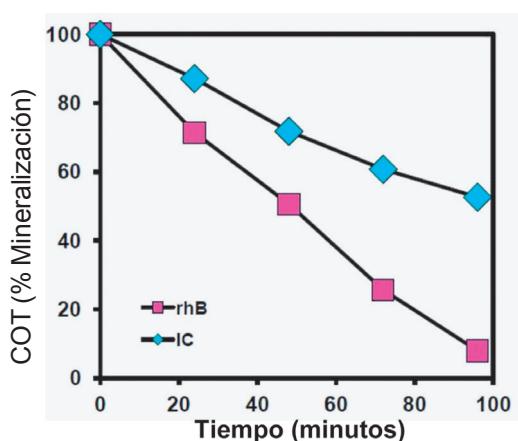


Fig. 10. Variación del COT durante la mineralización de rhB e IC bajo irradiación de una lámpara de Xenón

Por lo tanto, se observó casi la completa mineralización de los colorantes orgánicos. Además, esto confirma que no sólo es factible el ataque de los grupos cromóforos de los colorantes orgánicos, sino también los grupos aromáticos durante las pruebas fotocatalíticas con el  $\text{WO}_3$  como fotocatalizador.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron satisfactoriamente nanopartículas de  $\text{WO}_3$  por dos métodos de síntesis: microondas asistido por hidrotermal y ultrasonido asistido con CTAB. Se obtuvieron diferentes morfologías en función del método de síntesis. Por lo tanto, el método de síntesis influye directamente en la morfología de las partículas del  $\text{WO}_3$ . La actividad fotocatalítica se favoreció en función del método de síntesis y su morfología. El método de síntesis que mostró las mejores propiedades fotocatalíticas en la degradación de contaminantes orgánicos fue

el método de ultrasonido asistido con CTAB y la morfología de nanoláminas rectangulares. El  $\text{WO}_3$  utilizado como fotocatalizador es un material prometedor para su uso en fotocatalisis ambiental para la purificación del agua contaminada por colorantes orgánicos y antibióticos como la tetraciclina.

## RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon nanopartículas de trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) por dos rutas de síntesis: microondas asistido por hidrotermal y ultrasonido asistido con CTAB. Las nanopartículas fueron caracterizadas por DRX, MEB, UV-Vis y área superficial mediante la técnica BET. La actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas por los dos métodos de síntesis se evaluó con la reacción de degradación de dos colorantes (rodamina B, RhB e índigo carmín, IC) y un antibiótico (tetraciclina, TC), bajo irradiación de una lámpara de xenón. Se encontró que el método de síntesis influye directamente en las propiedades fisicoquímicas del  $\text{WO}_3$ , en particular en la morfología de sus partículas y, por consiguiente, en sus propiedades fotocatalíticas. En este sentido, el método que mostró las mejores propiedades fotocatalíticas del  $\text{WO}_3$  fue el sintetizado vía ultrasonido asistido con CTAB, con una morfología de nanoláminas rectangulares.

**Palabras clave:**  $\text{WO}_3$ , Contaminantes orgánicos, Fotocatalisis.

## ABSTRACT

In the present work  $\text{WO}_3$  nanoparticles by two synthesis methods were prepared: microwave assisted hydrothermal and ultrasound synthesis method assisted with CTAB. The nanoparticles were characterized by XRD, SEM, UV-vis and surface area by BET method. The photocatalytic activity was evaluated in the degradation reactions of two dyes (rhodamine B, RhB and indigo carmine, IC) and an antibiotic (tetracycline, TC) under Xenon lamp irradiation. It was found that the synthesis method directly influences the physico-chemical properties of  $\text{WO}_3$ , in particular in the morphology of particles and photocatalytic properties. On the other hand, the synthesis method that showed the best photocatalytic properties of  $\text{WO}_3$  was the ultrasound synthesis method assisted with CTAB obtained with morphology of rectangular nanoplates.

**Keywords:**  $\text{WO}_3$ , Organic pollutants, Photocatalysis.

### Agradecimientos

Los autores agradecen por el apoyo financiero otorgado para la realización de este proyecto al Paicyt-UANL 2011-2012, Conacyt FOINS 75/2012, CNPq México-Brasil 2012 Clave 174247, CB-220802 y la SEP, for support of Projected PIFI 2011-2012 Apoyo al CA-UANL-244 y Promep/103.5/13/6644 Apoyo UANL-PTC-744.

### REFERENCIAS

1. S. Malato. In Workshop on "Catalytic process for clean chemistry and water and air pollution", Hammamet-Tunisia, (2000).
2. S.P. Parra Cardona. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects (Tesis Doctoral), Universidad del Valle, Cali, Colombia, (2001).
3. T. Oppenlander, Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Ed. WILEY-VCH, (2003).
4. C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Waste Management 13 (1993) 361-377.
5. W.H. Glaze, Environmental Science and Technology 21 (1987) 224-230.
6. W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, Ozone Science & Technology 9 (1987) 335-352.
7. S. Parra, E. Hemmer, P. Péringier, C. Pulgarín, Effect of the nature of substituents in aromatic rings on the biodegradability and toxicity of photodegraded solutions, International Symposium on Solar Chemistry: Baden, Switzerland, (1997).
8. S.P. Parra Cardona, Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects (Tesis Doctoral), Universidad del Valle, Cali, Colombia, (2001).
9. J. Tang, Z. Zou, J. Yin, J. Ye, Photocatalytic degradation of methylene blue on  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$  under visible light irradiation, Chemical physics letters, 382, (2003), 175-179.
10. T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight, Solar Energy Materials & Solar Cells, 73 (2002), 287-303.
11. D.S. Kima, Y. S. Park, Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized  $\text{TiO}_2$  onto silicone sealant, Chemical Engineering Journal, 116, (2006), 133-137.
12. D. Enriquez Villa, Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema (Tesis Doctoral), Universidad de Chile, Santiago de Chile, (2012).
13. G.R. Bamwenda, H. Arakawa, The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders, Applied Catalysis A 210 (2001) 181-191.
14. X.F. Cheng, W.H. Leng, D.P. Liu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped  $\text{WO}_3$  photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light, Chemosphere 68 (2007) 1976-1984.
15. S.J. Hong, H. Jun, P.H. Borse, J.S. Lee, Size effects of  $\text{WO}_3$  nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 3234-3242.
16. B.R. Huang, T.C. Lin, Y.M. Liu,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  core-shell nanostructure for high performance energy-saving smart windows, Solar Energy Materials and Solar Cells, 133 (2015) 32-38.
17. X. Yang, V. Salles, Y.V. Kaneti, M. Liu, M. Maillard, C. Journet, X. Jiang, A. Brioude, Fabrication of highly sensitive gas sensor based on Au functionalized  $\text{WO}_3$  composite nanofibers by electrospinning, 220 (2015) 1112-1119.
18. S.J. Hong, H. Jun, P.H. Borse, J.S. Lee, Size effects of  $\text{WO}_3$  nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems, 34 (2009) 3234-3242.

Recibido: 23/09/15

Aceptado: 23/10/15