



División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**Nanocompósito de Óxido de Zinc y Óxido de Titanio
con propiedades fotocatalíticas para la degradación
de metamizol**

Tesis que presenta:

I. Q. Christian Pérez Carrasco

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Director(a):

Dra. Dulce Yolotzin Medina Velázquez

Co-director(a):

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc

Dedicatoria

Agradezco a Dios por haberme otorgado una familia tan maravillosa, quienes siempre han creído en mí, dándome ejemplo de superación, humildad y sacrificio, enseñándome a valorar todo lo que tengo.

A mis padres y hermanos por haberme forjado como la persona que soy hoy en día, porque han fomentado en mí, el deseo de superación y de triunfo en la vida, muchos de mis logros se los debo a ustedes y espero contar siempre con todo su apoyo incondicional.

También a mi novia por ser la más grande motivación para concluir con éxito este proyecto de tesis, la razón por quien me siento orgulloso de culminar esta etapa de mi vida, ya que me hace ser mejor persona cada día, y de quien estoy sumamente agradecido por siempre confiar en mí, darme ánimos, atención y cariño.

Agradecimientos

A la **Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco**, por haberme brindado la oportunidad de realizar la Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales.

A la **Dra. Dulce Yolotzin Medina Velázquez** y a el **Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**, quienes me aceptaron en su equipo de trabajo para realizar esta tesis, por su tiempo, paciencia, consejos y ánimo para lograr en tiempo y forma este proyecto.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por su apoyo a través de la beca nacional CONACYT 2020-2022.

A la Dra. **Deyanira Ángeles Beltrán** por su apoyo, guía y orientación durante mi estancia en el posgrado.

I. Q. Christian Pérez Carrasco

Resumen

El objetivo principal de este trabajo de tesis fue sintetizar un fotocatalizador a base de óxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO) para ser evaluado fotocatalíticamente en la degradación del fármaco metamizol. Las síntesis de los tres fotocatalizadores ($\text{TiO}_2@ZnO$, TiO_2 y ZnO) fueron realizadas por el método de síntesis hidrotérmal. Se llevaron a cabo los experimentos de fotocatalisis para la degradación de fármacos (metamizol) y el tratamiento de aguas, debido a que es un grave problema de contaminación ambiental que debe ser atacado para reducir su impacto en el medio ambiente.

Se llevó a cabo la evaluación fotocatalítica del compuesto sintetizado, el cual fue dispersado en una solución de 100 ml de agua contaminada con una concentración de 250 mg/L (250 ppm) de metamizol. Esta solución fue sometida a irradiación con luz ultravioleta (UV) y visible por 4 horas, tomando alícuotas en los intervalos de tiempo deseados durante la degradación del fármaco para estudiar la cinética de reacción. Además, durante los experimentos fotocatalíticos se modificaron algunas variables y se ajustó a diferentes pH la solución contaminada.

La evaluación de las estructuras cristalinas se realizó por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX) para sólidos, con la cual se determinaron las fases cristalográficas presentes en cada muestra. También, fue utilizada la microscopía electrónica de barrido (MEB) para visualizar la morfología de los sistemas obtenidos y la distribución de tamaño de partícula. Se determinó la composición química de las muestras mediante la interpretación y asignación de modos vibracionales en relación con las bandas de absorción obtenidas por medio de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Finalmente, se empleó la espectroscopía (UV-vis) para obtener e interpretar los espectros de absorción; y, por lo tanto, determinar cuál es el material que más luz absorbe. Así mismo, por medio de esta técnica se determinó el porcentaje de degradación del metamizol, relacionando las absorbancias del espectro con las concentraciones del fármaco por medio de una curva de calibración.

Índice general

Dedicatoria.....	3
Agradecimientos.....	3
Resumen.....	4
Capítulo 1.....	10
1.1. Introducción.....	10
1.1.1. Descontaminación de agua.....	11
1.1.2. Nanocompósito.....	12
1.1.3. Nanocompósitos de matriz cerámica.....	12
1.1.4 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	13
1.1.5. Fotocatálisis heterogénea.....	14
1.1.6. Procesos avanzados de oxidación.....	15
1.1.7. Metamizol sódico.....	16
1.2. Justificación.....	17
1.4. Objetivos.....	18
1.4.1. Objetivo general.....	18
1.4.2. Objetivos específicos.....	18
1.5. Contenido del proyecto.....	19
Capítulo 2.....	21
2.1. Método de síntesis hidrotérmal.....	21
2.1.1. Óxido de zinc (ZnO).....	24
2.1.2. Propiedades estructurales del ZnO.....	25
2.1.3. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	26
2.1.4. Propiedades estructurales del TiO ₂	27
2.1.5. Aplicaciones.....	31
Capítulo 3.....	32
3.1. Metodología experimental.....	32
3.1.1. Proceso de síntesis del nanocompuesto de TiO ₂ @ZnO.....	32
3.1.2. Preparación de los polvos de TiO ₂	32
3.1.3. Preparación de los polvos de ZnO.....	33
3.2. Espectrofotometría UV-Vis.....	34

3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	34
3.4. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	35
Capítulo 4.....	36
4.1. Experimentos fotocatalíticos.....	36
4.1.1. <i>Proceso de degradación del metamizol</i>	36
Capítulo 5.....	38
5.1. Caracterización y resultados experimentales.....	38
5.1.1. <i>Evaluación de la actividad fotocatalítica mediante espectroscopía UV-Vis.</i>	38
5.1.2. <i>Evaluación de la actividad fotocatalítica empleando soluciones contaminadas con diferente pH.</i>	45
5.2. <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	53
5.3. <i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)</i>	56
5.4. <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	60
5.5. <i>Propiedades ópticas (cálculo del bandgap)</i>	63
Capítulo 6.....	65
6. Conclusiones.....	65
Capítulo 7.....	67
7. Perspectivas y actividades a futuro.....	67
8. Referencias.....	71

Índice de figuras

Fig. 1 Esquema de la fotocatálisis heterogénea (irradiación UV a semiconductores generalmente TiO_2 en presencia de las especies contaminantes que se quieren degradar) [12].	15
Fig. 2 Estructura química del metamizol. [16]	17
Fig. 3 Esquema de fabricación de materiales por el método hidrotermal. [19]	21
Fig. 4 Autoclave para método de síntesis hidrotermal.	22
Fig. 5 Influencia del cambio de solvente en la morfología y ordenamiento de las nanoestructuras obtenidas.[20]	23
Fig. 6 Esquema del interior de la autoclave. [20]	23
Fig. 7 Estructura hexagonal wurtzita del ZnO . Se indican los parámetros de red a y c. [27]	25
Fig. 8 Planos cristalinos de la estructura wurtzita de ZnO . [29]	26
Fig. 9 Esquema de las estructuras de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita. [45]	28
Fig. 10 Esquema de las bandas de valencia y de conducción que representan el comportamiento en diferentes materiales (aislante, semiconductor y conductor). [48]	29
Fig. 11 Cadenas de octaedros a) fase Rutilo y b) fase Anatasa. [49]	30
Fig. 12 Esquema representativo del proceso de síntesis hidrotermal.	33
Fig. 13 Espectrofotómetro Cary Series UV-Vis-NIR.	34
Fig. 14 Microscopio electrónico de barrido.	35
Fig. 15 Espectrofotómetro IRTracer-100 de la marca Shimadzu.	35
Fig. 16 Esquema representativo del proceso de fotocatálisis para la degradación de metamizol.	37
Fig. 17 Espectros UV-Vis del proceso de fotocatálisis de metamizol empleando como fotocatalizador el TiO_2 .	39
Fig. 18 Espectros UV-Vis del proceso de fotocatálisis de metamizol empleando como fotocatalizador el ZnO .	40
Fig. 19 Espectros UV-Vis del proceso de fotocatálisis de metamizol empleando como fotocatalizador el nanocompuesto de ZnO@TiO_2 .	41
Fig. 20 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador TiO_2 en presencia de luz UV-Vis.	42
Fig. 21 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador ZnO en presencia de luz UV-Vis.	42
Fig. 22 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador el nanocompuesto $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ en presencia de luz UV-Vis.	43
Fig. 23 Espectros UV-Vis de los polvos sintetizados TiO_2 , ZnO y nanocompuesto $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$.	44

Fig. 24 Representación del proceso de fotocátalisis para la degradación de metamizol.....	45
Fig. 25 Espectros UV-Vis del proceso de fotocátalisis de metamizol empleando el TiO ₂ ajustando el pH=3 con HNO ₃	46
Fig. 26 Espectros UV-Vis del proceso de fotocátalisis de metamizol empleando el TiO ₂ ajustando el pH=10 con NaOH.	47
Fig. 27 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador TiO ₂ en presencia de luz UV-Vis con pH=3.....	47
Fig. 28 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador TiO ₂ en presencia de luz UV-Vis con pH=10.	48
Fig. 29 Degradación fotocatalítica de metamizol empleando los fotocatalizadores y variando el pH de la solución contaminada.....	49
Fig. 30 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador TiO ₂	50
Fig. 31 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador ZnO.	50
Fig. 32 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador TiO ₂ @ZnO.	51
Fig. 33 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador TiO ₂ con pH=3.....	51
Fig. 34 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador TiO ₂ con pH=10.	52
Fig. 35 Micrografías de la muestra de TiO ₂ , con una magnificación de 10,000 aumentos (izquierda) y 50,000 aumentos (derecha).....	53
Fig. 36 Micrografías de la muestra de ZnO, con una magnificación de 10,000 aumentos (izquierda) y 30,000 aumentos (derecha).....	54
Fig. 37 Micrografías de la muestra de TiO ₂ @ZnO, con una magnificación de 500 aumentos (izquierda) y 2500 aumentos (derecha).....	54
Fig. 38 Micrografías de la muestra de TiO ₂ @ZnO, con una magnificación de 5,000 aumentos (izquierda) y 20,000 aumentos (derecha).	55
Fig. 39 Espectro FTIR del fotocatalizador TiO ₂	56
Fig. 40 Espectro FTIR del fotocatalizador ZnO.....	57
Fig. 41 Espectro FTIR del fotocatalizador del nanocompuesto TiO ₂ @ZnO.....	58
Fig. 42 Espectro FTIR de la alícuota tomada al tiempo t= 0 min para el proceso de fotocátalisis con TiO ₂	59
Fig. 43 Espectro FTIR de la alícuota tomada al tiempo t= 240 min para el proceso de fotocátalisis con TiO ₂	59
Fig. 44 Patrón DRX del polvo sintetizado TiO ₂	60
Fig. 45 Patrón DRX del polvo sintetizado ZnO.....	61
Fig. 46 Patrón DRX del polvo sintetizado TiO ₂ @ZnO.....	62
Fig. 47 Bandgap de la muestra del fotocatalizador TiO ₂ @ZnO.....	63

Fig. 48 Bandgap de la muestra del fotocatalizador TiO_2 64
Fig. 49 Bandgap de la muestra del fotocatalizador ZnO 64

Capítulo 1

1.1. Introducción

En el mundo actual la creciente contaminación ambiental, así como el acelerado consumo de medicamentos ha ocasionado un fuerte impacto en la naturaleza, por lo que ha motivado a la comunidad científica a desarrollar fuentes de energía limpia como alternativas verdes para la purificación del agua y aire, desinfección de agua, remediación de desechos peligrosos y tecnología auto-limpiante. De esta manera, la fotocatalisis heterogénea se ha manifestado como un método “verde” y ambientalmente amigable que atiende los problemas emergentes mencionados. Este proceso se caracteriza por un fotocatalizador particulado suspendido en una disolución o puesto en contacto con un sustrato, el cual es sometido a irradiación con energía suficiente para producir una foto-excitación. Las investigaciones en fotocatalisis se han incrementado exponencialmente, sobre todo en aquellas donde utilizan el TiO_2 , por ejemplo, A. Fujishima y colaboradores realizaron la hidrólisis electroquímica foto-asistida del agua, en donde se construyó una celda electroquímica con un monocristal de (TiO_2) como electrodo de trabajo y un contraelectrodo de platino (Pt), bajo la aplicación de un potencial electroquímico. Cuando la superficie del electrodo de TiO_2 se irradió, la corriente fluyó desde el electrodo de Pt al de TiO_2 , la dirección de la corriente reveló que la reacción de oxidación se produce en el electrodo de TiO_2 , lo cual se atribuye al desprendimiento de oxígeno y la reacción de reducción en el electrodo de Pt, que indica el desprendimiento de hidrógeno, por lo que se demostró que el agua se puede descomponer por la luz visible en oxígeno e hidrógeno, mediante el mecanismo de oxidación electrolítica sensibilizada, que sustentan el principio de las reacciones que se dan en fotocatalisis heterogénea para la producción de iones superóxido (O_2^-) y radicales hidroxilo (OH^-) [1].

Hoy en día se empieza hablar más sobre los problemas de toxicidad ocasionados por contaminantes emergentes, que son constituidos por compuestos químicos provenientes de fármacos y colorantes, cuya presencia en el medio ambiente no está regulada por legislaciones. Sin embargo, de todos los contaminantes emergentes, los que probablemente generan mayor preocupación son los medicamentos, por lo que su estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medio-ambiental.

Otro factor importante que se debe considerar es el ciclo de vida de los medicamentos que comprende de varias etapas, tales como producción,

consumo y manejo de los residuos. Estas son consideradas como posibles vías de entrada al medio ambiente, una de las principales son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, hospitalarias, industriales y las de origen agrícola o ganadero [2].

También se estima que una proporción considerable de los medicamentos vendidos no se llegan a consumir y existe una eliminación inadecuada de medicamentos caducados o que no son consumidos, lo cual implica una importante vía de contaminación que es en gran medida evitable. Los medicamentos pueden ser incorrectamente depositados en la basura doméstica incorporándose a residuos municipales o alcanzar las aguas residuales a través de desagües de lavabos e inodoros [2].

En este trabajo se decidió utilizar como contaminante la molécula del fármaco metamizol para llevar a cabo el proceso de fotocatalisis, debido a que es un medicamento ampliamente utilizado en México y en otros países desde hace más de siete décadas, este se encuentra disponible libremente y sigue siendo uno de los medicamentos analgésicos más populares, desempeñando un papel importante en la auto-medicación ya que se vende sin receta médica [3].

Una de las principales ventajas del metamizol es que permite un adecuado control del dolor y de la fiebre a un costo reducido. En un trabajo (Feldmann y colaboradores, 2007) se mostró la presencia de los metabolitos del metamizol en diferentes efluentes de aguas residuales y aguas superficiales, lo cual es evidencia de que este medicamento es de alto consumo, sobre todo en su uso clínico.

1.1.1. Descontaminación de agua

La degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos se puede dar gracias a la generación de OH^- , por medio del proceso fotocatalítico en medio acuoso. Si bien los contaminantes inorgánicos no pueden ser completamente removidos, si pueden ser detoxificados. Los aniones de algunos elementos como azufre (S), nitrógeno (N), fósforo (P), carbono (C), etcétera, son oxidados hasta su máximo estado de oxidación, el cual no es dañino. Metales pesados y metales nobles como plomo (Pb), cromo (Cr), plata (Ag), níquel (Ni), zinc (Zn), entre otros, se pueden remover de efluentes por medio de foto-reducción. Sin embargo, el campo principal de aplicación para la descontaminación fotocatalítica son los contaminantes orgánicos. De esta forma se pueden mineralizar; es decir, los átomos de carbono de la estructura del contaminante se oxidan en dióxido de carbono (CO_2), tanto los compuestos tóxicos bio-resistentes de naturaleza alifática cuya

estructura molecular no forma anillos, como los compuestos aromáticos que si tienen anillos en su estructura. Dependiendo de la composición química del contaminante pueden mineralizarse a productos de CO_2 , sulfatos, nitrógeno, nitratos y H_2O .

La oxidación de estos compuestos se da por ataque del radical OH^\cdot a los enlaces C-H, lo que da paso a una serie de reacciones radicalarias. Gracias a la fotocatalisis se han podido degradar una amplia gama de compuestos como son los fenoles y sus derivados, tales como herbicidas, fungicidas, surfactantes, residuos farmacéuticos y colorantes [1].

Una forma de eliminar estos contaminantes del agua es mediante procesos fotocatalíticos, en donde se dispersa un fotocatalizador en el agua contaminada y se activa con luz UV o solar, que, a su vez genera agentes oxidantes que destruyen al compuesto contaminante [4].

1.1.2. Nanocompósito

Los materiales compuestos se definen como aquellos que se forman por la unión de dos o más materiales para conseguir la combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Actualmente, se están desarrollando nanocompósitos que permiten superar las limitaciones de los materiales compuestos tradicionales.

Los nanocompósitos son materiales formados por nanofases; es decir, con una microestructura compuesta por granos/cristalitos o partículas con dimensiones nanométricas. Su definición puede ser ampliada para abarcar la larga variedad de sistemas 1D (unidimensional), 2D (bidimensional), 3D (tridimensional) y materiales amorfos, que integran componentes distintos mezclados a escala nanométrica [5].

Las propiedades de los materiales nanocompósitos no dependen solo de las propiedades de sus patrones individuales sino también de su morfología y de sus características interfaciales. La rápida expansión de este campo está generando muchos materiales interesantes con nuevas propiedades, que se deriva de la combinación de propiedades de cada uno a partir de los materiales constituyentes. Incluso también existe la posibilidad de que se presenten nuevas propiedades, las cuales sean desconocidas en los materiales constituyentes.

1.1.3. Nanocompósitos de matriz cerámica

Dentro de los nanocompósitos, los de matriz cerámica son muy relevantes debido a que tienen excelentes propiedades que se pueden manipular. En

este grupo de compuestos, la mayor parte del volumen está ocupado por un cerámico; es decir, un compuesto del grupo de los óxidos, nitruros, boruros y siliciuros. En la mayoría de los casos, los nanocompuestos de matriz cerámica incluyen un metal como el segundo componente.

Los nanocompuestos obtenidos a partir de estas combinaciones han demostrado una mejora de sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, así como tribológicas, resistencia a la corrosión y otras propiedades protectoras [6].

1.1.4 Dióxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 es un fotocatalizador que tiene excelentes propiedades químicas, ópticas, electrónicas y fotocatalíticas, que han sido extensamente estudiadas. El TiO_2 se ha utilizado para numerosas aplicaciones, incluidas foto-degradación de compuestos orgánicos como colorantes orgánicos en agua.

Los métodos reportados para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 (NPs) involucran entre muchos otros sol-gel, hidrotermal y pirólisis por aspersion [7]. En este trabajo se empleará como método de síntesis el hidrotermal, ya que tiene la ventaja de un costo relativamente bajo con respecto a otros.

El ZnO y TiO_2 son los materiales más atraídos en la nano-ciencia y tecnología debido a sus interesantes propiedades fotocatalíticas para la detección de gases, degradación de colorantes, aplicaciones fotovoltaicas, etcétera. Tanto el ZnO como el TiO_2 , son fotocatalizadores que tienen una banda prohibida similar a 3.4 eV y 3.2 eV respectivamente, con una gran energía de enlace de excitones (60 meV) a temperatura ambiente. Ambos fotocatalizadores ZnO y TiO_2 son de gran interés debido a que son baratos, no son tóxicos, son ecológicos, poseen buenas propiedades químicas y una gran estabilidad térmica. Aunque ambos son bien conocidos, tienen mucha insuficiencia como fotocatalizadores en su potencialidad aislada. El principal problema del ZnO y el TiO_2 aislados, es la recombinación rápida del par electrón-hueco, que tiene una influencia desfavorable en la eficiencia del material en la actividad fotocatalítica [8].

El funcionamiento del TiO_2 aplicado a los tratamientos fotocatalíticos es sencillo, cuando el fotocatalizador es estimulado por la luz solar, absorbe un fotón, conocido como proceso de “foto-excitación” y con esta energía libera un electrón a su capa de conducción, generando un hueco en su capa de valencia. A este hueco es atraída cualquier molécula que se encuentre cerca de la superficie y que sea susceptible a ser oxidada, mientras que el

electrón liberado en la capa de conducción permite la reducción de las moléculas que vayan a reaccionar con el contaminante.

1.1.5. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante, visible o luz ultravioleta (UV), por un sólido denominado fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución donde tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas, la primera puede ser por excitación directa del semiconductor, y la segunda que este absorba los fotones usados en el proceso o por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor, en un proceso denominado sensibilización [9].

Los fotocatalizadores más investigados, hasta el momento, son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química, que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en la región del espectro UV cercano (UV-A). Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante que van de (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras entre (+0.5 a -1.5 V). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatálisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias como la modificación del semiconductor, con el fin de extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación del par electrón-hueco y minimizar su recombinación [10].

Esta técnica se considera una tecnología avanzada de oxidación que proporciona la generación de radicales OH^\cdot por medio de reacciones óxido-reducción que ocurren en la superficie de un fotocatalizador a causa de la acción que presenta la energía radiante visible o ultravioleta y de igual manera, el oxígeno que está presente en el aire, por medio de un semiconductor de banda ancha como lo es el TiO_2 , que es comúnmente

utilizado, debido a que es muy activo para la fotocátalisis, es económico, inerte y resistente a la foto-corrosión que origina reacciones simultáneas de oxidación y reducción.

La fotocátalisis heterogénea se encuadra dentro de la química sostenible o de la química verde, puesto que es apto para descomponer cualquier tipo de sustancia orgánica, incluso mezclas complejas [11]. La Fig. 1 muestra el esquema de la fotocátalisis heterogénea, esta consiste básicamente en la producción de radicales OH^\cdot por medio de la activación de un fotocatalizador (por acción de la luz UV). Esencialmente ocurre un salto de electrones de la banda de valencia a la de conducción, lo que a su vez forma un hueco positivo en dicha banda de valencia, y estos interactúan con iones OH^- y agua para formar el radical libre $^*\text{OH}^\cdot$. Los electrones en la banda de conducción interactúan con el oxígeno molecular para formar el radical superóxido ($^*\text{O}_2^\cdot$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que a su vez generan radicales $^*\text{OH}^\cdot$ [12].

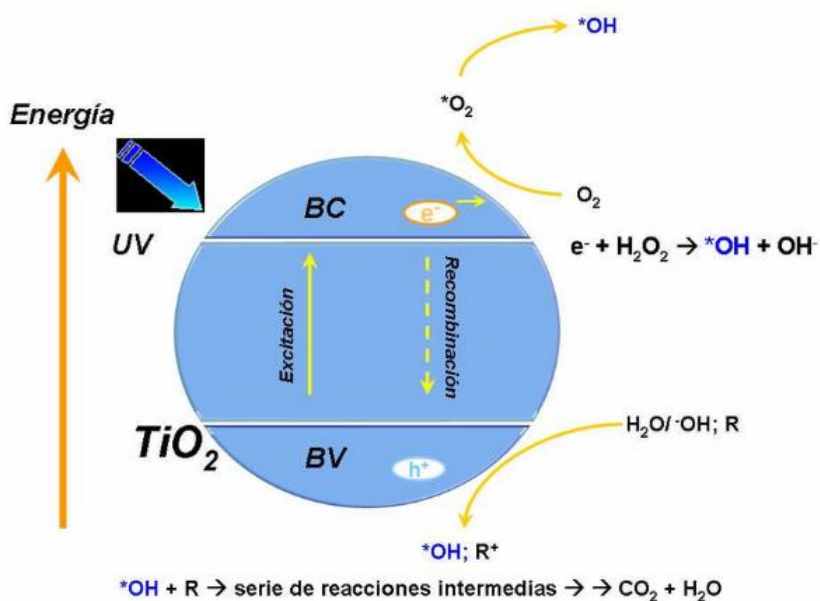


Fig. 1 Esquema de la fotocátalisis heterogénea (irradiación UV a semiconductores generalmente TiO_2 en presencia de las especies contaminantes que se quieren degradar) [12].

1.1.6. Procesos avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) son procesos físico-químicos basados en la generación de radicales OH^\cdot , este radical puede ser generado por medios fotoquímicos como la luz solar. Además, posee una alta

efectividad para la oxidación de materia orgánica. Este tipo de procesos son capaces de transformar la estructura química de los contaminantes. Algunos PAO, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además de reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados [13]. La Tabla 1, muestra la clasificación de los procesos avanzados de oxidación correspondiente a los procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos, en donde la fotocatalisis heterogénea está dentro de los procesos fotoquímicos, en este trabajo se empleó la fotocatalisis heterogénea.

Tabla 1. Procesos Avanzados de oxidación [13]

Procesos Avanzados de Oxidación	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	Oxidación en agua sub/y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrogeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/ peróxido de hidrogeno
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV/O ₃
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionados
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	Fotocatalisis heterogénea

1.1.7. Metamizol sódico

El metamizol es un potente analgésico no opioide, que se usa ampliamente para la analgesia postoperatoria [14]. El metamizol, también conocido como dipirona, es un agente analgésico y antipirético ampliamente utilizado en México y otros países desde hace más de siete décadas. Una de las principales ventajas del metamizol es que permite un adecuado control del dolor y/o la fiebre a un costo reducido [15].

Tiene una apariencia de polvo blanco, cristalino, inodoro y es soluble en agua y metanol. En los países en desarrollo, estos medicamentos sobre la base del metamizol son vendidos sin receta médica en las farmacias [16]. Durante tratamientos biológicos convencionales, muchos de estos compuestos o sus metabolitos escapan de la degradación y se liberan en el

medio ambiente. El metamizol después de la ingesta oral se hidroliza espontáneamente a su principal metabolito, 4- metilaminoantipirina (4-MAA) y después en una variedad de compuestos por reacciones enzimáticas. Estos metabolitos no son biodegradables y aunque se sabe poco sobre su comportamiento en el medio ambiente, ya se han detectado en los efluentes y las aguas superficiales en concentraciones elevadas. En los últimos años, se han estudiado una serie de procesos para el tratamiento de compuestos no biodegradables o compuestos tóxicos, entre los que destacan, el uso de la energía solar en (PAO), fotocátalisis homogénea mediante foto-Fenton y la fotocátalisis heterogénea con TiO_2 [17].

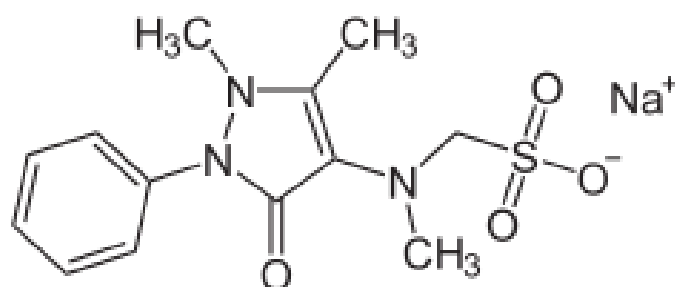


Fig. 2 Estructura química del metamizol. [16]

1.2. Justificación

Actualmente un problema ambiental de importancia es la disposición final de colorantes y fármacos, los cuales en su gran mayoría son vertidos a los sistemas de alcantarillado sin tratamiento previo. La preocupación ecológica por la presencia de los fármacos en las aguas residuales se deriva del hecho de la toxicidad y del daño que estos contaminantes causan, pero existe información limitada acerca de alternativas de remediación de aguas contaminadas con este tipo de agentes.

Una de las tecnologías más relevantes que ha dado buenos resultados para la eliminación de contaminantes tóxicos presentes en aguas residuales es la fotocátalisis heterogénea. En este sentido, la búsqueda de nuevos materiales con alta capacidad fotocatalítica es de vital importancia. Este proyecto ofrece una alternativa a través de la síntesis de un nanocompuesto cerámico ecológico y económico, como el ZnO@TiO_2 , debido a que las propiedades del dióxido de titanio y óxido de zinc combinados ayudan a impulsar el rendimiento fotocatalítico general del compuesto para la degradación de fármacos, en este caso el metamizol. Ambos fotocatalizadores tendrían un poder oxidativo mayor con respecto a cada fotocatalizador individual, al combinarlos exhibirán una mejor absorción de la luz visible y generación de

más pares de electrón-hueco, formando así más radicales OH^- para que reaccionen con el contaminante y la velocidad de degradación sea más rápida, el nanocompuesto sería de gran utilidad ya que se combatiría un problema ambiental en la eliminación de contaminantes de los efluentes y al final de la degradación se puede recuperar nuestro material.

1.3. Hipótesis

Con la síntesis del nanocompósito a base de ZnO y TiO_2 se presentará un nuevo material con buenas propiedades fotocatalíticas, en la degradación de metamizol de una solución contaminada variando el tiempo de exposición a la luz UV y el pH de la solución, midiendo a través del análisis de espectroscopía de absorción (UV-vis), la absorbancia UV-vis y a partir de ella determinar cómo afecta la eficiencia de degradación del metamizol.

1.4. Objetivos

A continuación, se presentan objetivo general y objetivos específicos del proyecto.

1.4.1. Objetivo general

Obtener un material nanocompuesto a base de óxido de zinc y óxido de titanio con alto rendimiento fotocatalítico en comparación con el óxido de zinc u óxido de titanio como fotocatalizadores individuales en la degradación de metamizol.

1.4.2. Objetivos específicos

Obtener el material nanocompuesto de óxido de zinc y óxido de titanio de acuerdo con la metodología propuesta.

Caracterizar las propiedades morfológicas y estructurales empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de absorbancia (UV-vis).

Evaluar el material nanocomposito de óxido de zinc y óxido de titanio para la fotocatalisis heterogénea del metamizol empleando una solución contaminada a diferentes valores de pH y tiempos.

1.5. Contenido del proyecto

Después de haber expuesto en el presente capítulo un resumen de los antecedentes y de haber dado una perspectiva de cómo es el proceso de fotocatalisis heterogénea y cuales fotocatalizadores son los que más se usan para la remediación de aguas residuales, contaminadas con diferentes tipos de agentes químicos. Para describir de forma general el contenido y los objetivos de este trabajo, se ha optado por dividirlo en 7 capítulos, los cuales abarcan una breve introducción, que habla acerca de la importancia del desarrollo de tecnologías con fuentes de energía limpia como alternativas verdes para eliminar ese tipo de contaminantes del agua y ayudar a preservar el medio ambiente, así como generar información sobre los fotocatalizadores a base de óxido de titanio y de óxido de zinc, de los cuales se han obtenido los mejores resultados experimentales.

En el capítulo 2, se presenta una descripción de lo que es el método de síntesis hidrotermal, así como información de las propiedades fisico-químicas y estructurales, además de las posibles aplicaciones que se les puede dar a los fotocatalizadores ZnO y TiO₂.

En el capítulo 3, se presenta la metodología para el proceso de las síntesis de los polvos de los fotocatalizadores a base de ZnO y TiO₂, además de la mezcla del nanocompuesto.

En el capítulo 4, se aborda la explicación de los experimentos del proceso fotocatalítico para la degradación del metamizol donde se emplearon los polvos de cada fotocatalizador haciendo una comparación de cada uno, para ver cuál fue el que presentó el mejor rendimiento en una solución contaminada con pH neutro, así como también una variación en el cambio de pH de la solución, 3 y 10, respectivamente. Esto con el fin de determinar la influencia que tiene el pH en las eficiencias de degradación.

En el capítulo 5, se explica a detalle cada una de las caracterizaciones de los polvos sintetizados realizados mediante espectrofotometría (UV-Vis), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y los gráficos realizados por el método de Tauc, los cuales se utilizan para determinar la banda prohibida de los materiales semiconductores.

En el capítulo 6, se presentan las conclusiones generales acerca de este trabajo.

En el capítulo 7, se mencionan algunas de las perspectivas del trabajo realizado en este proyecto de investigación y posibles actividades a futuro que se podrían realizar.

Capítulo 2

2.1. Método de síntesis hidrotermal

El origen del término hidrotermal es puramente geológico. Lo utilizó por primera vez el geólogo británico Roderick Murchison para describir la acción del agua a una elevada temperatura y presión que llevan a cabo los cambios en la corteza terrestre, los cuales son responsables de la formación de varias rocas y minerales [18].

En años recientes, se ha definido a la síntesis hidrotermal “como una reacción química heterogénea en presencia de un disolvente, el cual puede ser acuoso o no acuoso, con temperaturas por arriba de la temperatura ambiente y presiones por arriba de 1 atm en sistemas cerrados” [19].

En la Fig. 3, se muestra un esquema de la evolución de como se ha aplicado el método de síntesis hidrotermal.

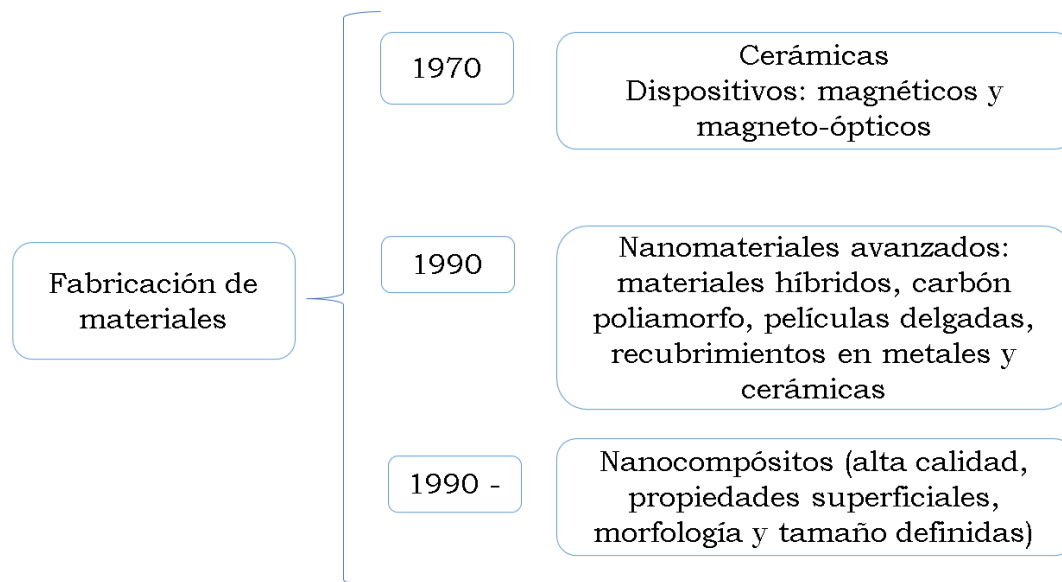


Fig. 3 Esquema de fabricación de materiales por el método hidrotermal. [19]

El término hidrotermal se refiere usualmente a una reacción heterogénea en presencia de disolventes orgánicos o mineralizadores bajo condiciones de altas presiones y temperaturas para disolver y recrystalizar materiales relativamente insolubles en condiciones normales.

El montaje experimental necesario para llevar a cabo el método de síntesis hidrotermal es sencillo, se trata de un recipiente de acero que permite un cerrado hermético y en su interior contiene una cápsula de teflón. Dentro

de esa cápsula se coloca la solución precursora formada por el solvente, la sal precursora del compuesto de interés y el agente alcalino. Este recipiente se conoce como autoclave, como se muestra en la Fig. 4.



Fig. 4 Autoclave para método de síntesis hidrotermal.

Una vez cerrada la autoclave, la presión en su interior es mayor a la atmosférica y es función tanto del porcentaje de llenado de la misma, como de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de síntesis; dicha temperatura es cercana al punto de ebullición del solvente. Estas condiciones de presión y temperatura propician que en el interior de la autoclave ocurra un conjunto de reacciones heterogéneas, como la recristalización y disolución de materiales, incluso de aquellos que en condiciones normales presentan baja solubilidad [20].

Los procesos solvotermales, permiten alcanzar estados meta-estables imposibles de obtener en procesos que requieren altas temperaturas, son efectivos en la producción a gran escala y son ambientalmente amigables. Además, tienen la ventaja de permitir un muy buen control de las propiedades de las nanoestructuras fabricadas: al diseñar la síntesis y elegir convenientemente sus parámetros (agente alcalino, sal precursora, relación molar entre los reactivos, tiempo de reacción) se puede ajustar satisfactoriamente la morfología, el tamaño, las propiedades ópticas, entre otras, como se muestra en la Fig. 5.



Fig. 5 Influencia del cambio de solvente en la morfología y ordenamiento de las nanoestructuras obtenidas.[20]

Por otro lado, cabe destacar que el método solvotermal permite obtener dos productos distintos en un mismo proceso de síntesis. Si en la autoclave se introduce un sustrato (Fig. 6), sobre este mismo crecerán estructuras cristalinas, pero además de esa deposición, se podrá obtener un polvo cristalino en el seno de la solución; las propiedades de este polvo y de las estructuras crecidas en el sustrato ameritan ser estudiadas separadamente, ya que en varios casos difieren considerablemente.

En cuanto a los sustratos sobre los cuales se pueden realizar crecimientos mediante el método solvotermal, notaremos que son muchos más que los permitidos por métodos a altas temperaturas, se puede trabajar con sustratos flexibles, papel, fibras de algodón, entre otros. En muchos casos los sustratos pasan por un tratamiento previo que incluye, además de la limpieza cuidadosa, un proceso de deposición de nanoclusters (“semillado”) para propiciar que se produzca la deposición deseada sobre el sustrato.

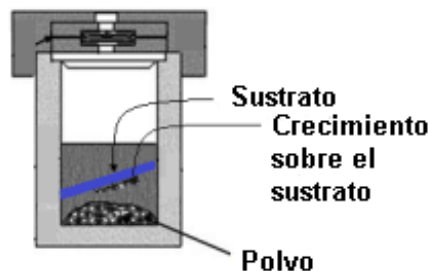


Fig. 6 Esquema del interior de la autoclave. [20]

Dado que el proceso de síntesis se lleva a cabo con el recipiente cerrado, este método tiene la desventaja de no permitir que se realicen ajustes mientras opera ni tampoco monitorear el proceso de crecimiento de los cristales [21], por lo que no se conocen en profundidad los mecanismos que se desarrollan en el interior de la autoclave. Sin embargo, la síntesis hidrotermal ha demostrado ampliamente ser uno de los abordajes más efectivos para el crecimiento de nanomateriales de alta cristalinidad. Allí radica su gran potencial para el desarrollo de dispositivos de alto rendimiento, como los láseres, donde la calidad del cristal es crucial. Para este tipo de aplicaciones, actualmente los científicos están prestando especial atención al crecimiento de cristales de semiconductores con banda de energía prohibida ancha, entre los cuales se destaca como semiconductor de tercera generación el ZnO [22].

2.1.1. Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un compuesto semiconductor II-VI, cuya banda de energía prohibida (bandgap) es de 3.37eV a temperatura ambiente, por lo que se le suele llamar semiconductor de banda ancha. Esto lo convierte en un material prometedor para aplicaciones fotónicas en el rango UV y en el rango de longitud de onda corta del espectro visible. Además, el ZnO cuenta con una energía de ligadura excitónica alta (60 meV), que permite emisión excitónica eficiente incluso a temperatura ambiente [23].

Entre otras propiedades interesantes, se encuentra el hecho de que es transparente en el rango visible, esto permite que sea utilizado como un óxido conductor transparente (OCT) en celdas solares [24]. Además, es un semiconductor con dopaje intrínseco tipo n, es decir, que posee átomos de impurezas que permiten la aparición de electrones sin huecos asociados a los semiconductores y su conductividad puede ser incrementada a partir del dopaje [25], siendo el dopaje tipo p un desafío debido a su baja solubilidad de dopantes aceptores y sus defectos donantes nativos como el zinc intersticial (Zn_i) y las vacancias de oxígeno (V_o) [26], entre otras causas. En los últimos años los reportes de dopaje tipo p satisfactorio han reavivado el interés por este compuesto semiconductor.

Se trata de un material de gran interés tecnológico no sólo por sus remarcables propiedades electrónicas, ópticas y fotónicas, sino también por sus propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas que se deben a su estructura cristalina, hexagonal de tipo wurtzita, que no es simétrica [23], esto hace que se le pueda dar una aplicación; por ejemplo, para sensores electromecánicos. El ZnO además es biocompatible, químicamente estable a temperatura ambiente y amigable con el medio ambiente.

2.1.2. Propiedades estructurales del ZnO

El ZnO pertenece al grupo de compuestos semiconductores II-VI, que se caracterizan, entre otras cosas, por cristalizar principalmente en dos estructuras cristalinas: hexagonal wurtzita y cúbica zinc-blenda, en condiciones normales de presión y temperatura. También existe una tercera estructura cristalina denominada sal de roca, pero esta se puede obtener solamente a presiones relativamente altas. En el caso del ZnO, en condiciones ambiente, la fase termodinámicamente más estable es la wurtzita como se observa en la Fig. 7, lo que explica porque los nanocristales de ZnO más reportados en la literatura científica son aquellos con forma de prisma de base hexagonal [27]. Los parámetros que caracterizan a esta estructura son a (largo de una arista del hexágono base) y c (altura de la estructura), para el ZnO se tiene que $a= 0.3296$ nm y $c=0.5206$ nm.

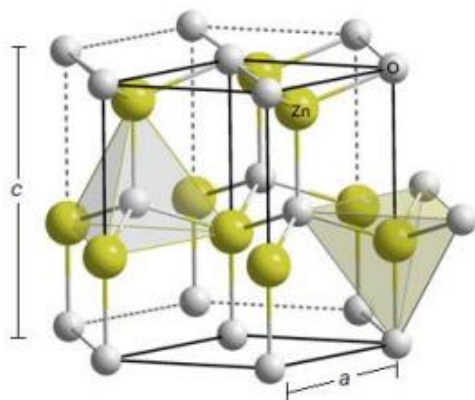


Fig. 7 Estructura hexagonal wurtzita del ZnO. Se indican los parámetros de red a y c . [27]

La estructura del ZnO puede ser descrita como planos alternados de O^{2-} y Zn^{2+} , donde cada átomo se encuentra coordinado de forma tetraédrica, es decir, que cada anión O^{2-} se encuentra rodeado por cuatro cationes Zn^{2+} y estos a su vez, están enlazados a cuatro aniones O^{2-} . Estos enlaces son covalentes-iónicos, aunque de carácter principalmente iónico [28], donde la atracción electrostática entre los Zn^{2+} y los O^{2-} aporta una contribución importante. El considerable grado de polaridad del enlace es causado por la fuerte electronegatividad del oxígeno.

Los cristales de la fase wurtzita hexagonal crecen más rápido a lo largo del eje c ya que el crecimiento a lo largo de los ejes del plano basal está limitado por la relativamente alta energía de las superficies polares de Zn^{2+}/O^{2-} [29]. Durante el crecimiento las moléculas precursoras tienden a absorberse en dichas superficies polares, por ser las que tienen mayor energía superficial.

En este proceso de absorción de capas de moléculas precursoras, se van alternando planos cristalinos de Zn^{+2} con planos de O^{-2} [30], esto se repite durante todo el proceso de cristalización y lleva a una rápida tasa de crecimiento a lo largo de la dirección del eje c [0001] [27]. La fuerte tendencia de crecimiento con orientación preferencial en esta dirección se ha observado en varios tipos de sustratos, incluyendo vidrio, zafiro y diamante [28] y con diferentes técnicas de crecimiento.

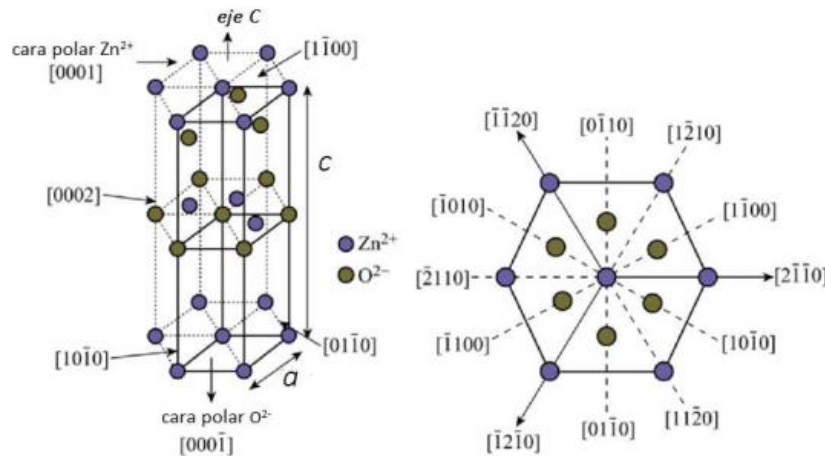


Fig. 8 Planos cristalinos de la estructura wurtzita de ZnO. [29]

Es importante notar que estas estructuras pueden presentar defectos que alteran el orden de la red cristalina y, consecuentemente, pueden influir en otras propiedades del material, como las eléctricas y las ópticas. En el caso de la estructura wurtzita del ZnO, los defectos nativos son mayoritariamente de tipo puntual: vacancias de O (V_o) y vacancias de Zn (V_{Zn}), también se encuentran átomos de Zn intersticiales (Zn_i); a las V_o y los Zn_i usualmente se las considera responsables de la conductividad intrínseca de tipo n del ZnO, pero esa postura es bastante discutida en la literatura [31].

2.1.3. Dióxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV, además es un óxido anfótero, es decir, que actúa como ácido o como base según la sustancia con la que reacciona y es muy estable químicamente. Por las características mencionadas, es el fotocatalizador más empleado actualmente para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua. Además, se utiliza como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica [32]. El TiO_2 también absorbe la luz UV por lo que se

utiliza como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas [33].

El TiO_2 es insoluble en agua, no tóxico, químicamente óxido activo y relativamente económico. También es un semiconductor material con una banda prohibida de energía de 3.2 eV [34], lo que lo convierte en un excelente fotocatalizador. Tras un examen cuidadoso de la heterogeneidad aplicaciones fotocatalíticas en las últimas dos décadas [35–41], hoy en día es un material fotocatalizador reconocido, y especialmente para aguas residuales tratamiento. Esta capacidad ha impedido el estudio de rutina de TiO_2 como catalizador en ausencia de luz durante las últimas décadas a excepción de unos pocos procesos, como la oxidación por ultrasonidos de los contaminantes del agua [42], aunque el primer uso catalítico comercial de TiO_2 , fue en los años 70, estaba en un proceso no iluminado, la reducción catalítica selectiva de NO_x con NH_3 en centrales eléctricas de carbón [43].

El TiO_2 es el óxido metálico más investigado en la ciencia de superficies. Tiene tres fases importantes (rutilo, anatasa y brookita) y una serie de aplicaciones, tales como catalizador, fotocatalizador, celdas fotovoltaicas, energía solar térmica, sensores de gas, pigmentos blancos, protección contra la corrosión y revestimiento óptico en cerámica y en dispositivos electrónicos. Se ha puesto un gran esfuerzo en el desarrollo de superficies fotocatalíticas como películas delgadas. Debido al alto índice de refracción (2.9 rutilo, 2.5 anatasa), el TiO_2 se usa mucho para el revestimiento de interferencia óptica de películas delgadas [44].

2.1.4. Propiedades estructurales del TiO_2

El TiO_2 existe en tres formas cristalinas diferentes: rutilo, brookita y anatasa. La Tabla 2. muestra algunas especificaciones de las tres fases. La fase anatasa es meta-estable y se obtiene solamente a baja temperatura. La fase brookita es meta-estable y se obtiene en condiciones de alta presión. Estas dos fases se convierten en rutilo, la fase estable, bajo tratamiento térmico. Las dos fases más importantes para la fotocatalisis son la anatasa y el rutilo. La anatasa tiene la mejor actividad fotocatalítica [45], probablemente debido a que su área específica es superior, una diferencia de band gap [46] o diferencias de tiempos de vida de los foto-portadores.

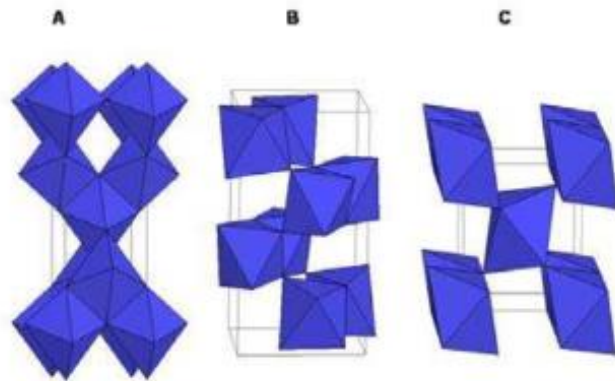


Fig. 9 Esquema de las estructuras de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita. [45]

Tabla 2. Propiedades de las fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita.

Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita
Celda unitaria			
a (A)	3.7842	4.593	5.4558
b (A)	3.7842	4.593	9.1819
c (A)	9.5146	2.959	5.1429
Volumen (A ³)	136.25	62.422	257.631
Fase cristalina			
	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica

En la naturaleza el titanio es muy abundante, aunque casi no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos, como el TiO₂ en una de sus formas polimorfas y la ilmenita (FeO·TiO₂). Del dióxido de titanio se conocen tres estructuras cristalinas principalmente: rutilo, anatasa y brookita. El rutilo está coordinado en forma octaédrica, mientras que en la anatasa y la brookita se organizan con octaedros distorsionados. Estudios termoquímicos han demostrado que el rutilo es de 2 kcal a 3 kcal más estable que la fase anatasa, haciendo de esta forma la más estable del TiO₂ [47].

El TiO₂ o comúnmente conocido como titania es un material compuesto de titanio y oxígeno, que es clasificado como semiconductor. En la Fig. 10, se muestra esquemáticamente cómo se encuentra la distribución electrónica en el borde de las bandas para un semiconductor, un conductor y un material aislante. La mayoría están en su estado base o fundamental formando la banda de valencia (BV). Al irradiar un material con la energía

suficiente para excitar un electrón de la BV, este pasará a un estado mayor de energía llamado banda de conducción (BC).

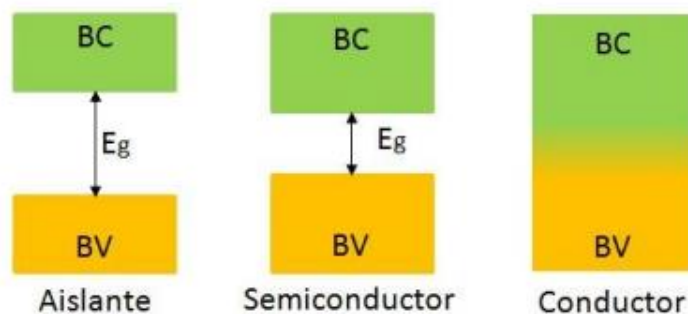


Fig. 10 Esquema de las bandas de valencia y de conducción que representan el comportamiento en diferentes materiales (aislante, semiconductor y conductor). [48]

Los semiconductores son materiales que requieren de un estímulo externo para conseguir la conducción eléctrica, de manera más estricta, su distribución electrónica es intermedia entre los metales y los aislantes, donde los primeros disponen de portadores libres de carga debido a la naturaleza de sus enlaces y los segundos son materiales que no permiten el transporte de portadores de carga debido a que las bandas de valencia y conducción se encuentran separadas impidiendo el movimiento de los electrones.

La banda de valencia y la banda de conducción se encuentran separadas por una región de energía prohibida o “bandgap energy” de tamaño E_g , como se observa en la Fig. 10. Cuando los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, sucede una transición electrónica, que genera espacios vacíos en la BV llamados huecos de carga positiva (h^+). A estos pares de electrones (e^-) y huecos positivos (h^+) se les denomina pares electrón-hueco, los cuales son altamente reactivos y responsables de procesos químicos conocidos como redox (Reducción y Oxidación) [48].

En los últimos años, los materiales a base de TiO_2 como películas, nanotubos y nanocompuestos han tenido un gran interés, debido a las propiedades intrínsecas del TiO_2 que lo hacen un buen candidato a diferentes tipos de aplicaciones [49,50,51,52]. El TiO_2 cristaliza en la naturaleza en tres tipos diferentes de estructura: anatasa, rutilo y brookita, donde las fases de anatasa y rutilo son las más estables termodinámicamente, en comparación con la brookita [49]. Las fases anatasa y rutilo tienen estructuras tetragonales formando cadenas de octaedros, donde el ión de Ti^{+4} está rodeado por un octaedro de seis iones de O^{2-} [53].

El octaedro del rutilo no es regular mostrando una ligera distorsión de los octaedros dentro de la celda unitaria, mientras que el octaedro en la fase anatasa es significativamente más distorsionado, como se muestra en la Fig. 11. Estas distorsiones cambian las distancias interatómicas de los iones y cationes dentro de los octaedros, donde las distancias Ti-Ti en la fase anatasa son de 0.379 y 0.304 nm, y en la fase rutilo son de 0.357 y 0.296 nm; mientras que las distancias Ti-O son menores en la fase anatasa (0.1934 y 0.1980 nm) que en la fase rutilo (0.1949 y 0.1980 nm) [53].

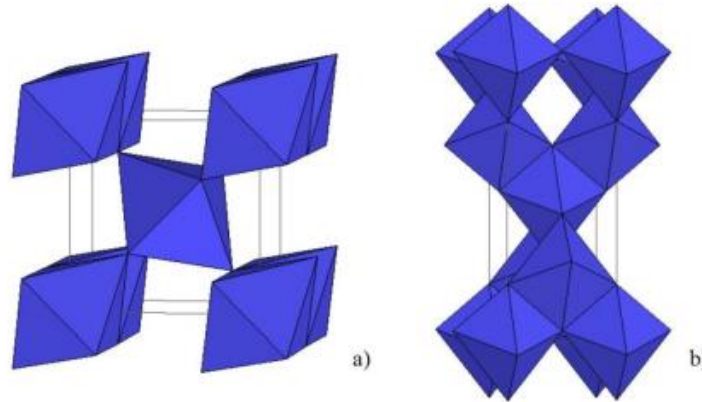


Fig. 11 Cadenas de octaedros a) fase Rutilo y b) fase Anatasa. [49]

La fase brookita, a diferencia del rutilo y la anatasa, tiene estructura cristalina ortorrómbica del grupo espacial *Pbca*, donde los octaedros TiO₆ comparten tres aristas. Las fases anatasa y brookita son formas monoclínicas del TiO₂ y se transforman en el rutilo estable a una velocidad que aumenta con la temperatura. La anatasa y la brookita se convierten en rutilo a temperaturas de 400°C a 500°C [54].

Otras propiedades altamente estudiadas de los nanomateriales de TiO₂ son las propiedades ópticas y eléctricas, principalmente en arreglos fotoelectroquímicos en un electrolito, mediante la medición de los coeficientes de absorción óptica en la reflectividad o medidas de transmitancia espectral. Las propiedades ópticas como el índice de refracción (n), el coeficiente de absorción (α) y las características físicas como espesor de la muestra (d) y el ancho de banda prohibida “bandgap” (E_g), son propiedades del material, las cuales se pueden obtener a partir de las medidas de transmitancia espectral en función de la longitud de onda; el TiO₂ es un semiconductor de bandgap indirecto y para la estructura tipo anatasa tiene un valor de 3.2 eV, para el rutilo de 3.0 eV y para TiO₂ amorfo varía entre 3.2 y 3.5 eV [55].

2.1.5. Aplicaciones

Las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas hacen de los nanomateriales de TiO_2 buenos candidatos para fotocatalizadores [56], aplicaciones biomédicas [57], celdas solares sensibilizadas [58] y sensores [59].

Los diferentes polimorfos de TiO_2 han demostrado ser excelente fotocatalizadores debido a su estabilidad a largo plazo, la preparación de bajo costo y un fuerte poder oxidante suficiente para ser útil para la descomposición de compuestos orgánicos no deseados [56]. La descomposición fotocatalítica del TiO_2 , ocurre cuando los fotones de una fuente de luz excitan los electrones de la banda de valencia para que pasen a la banda de conducción y por lo tanto, se forman pares de portadores de carga (consistente en un hueco h^+ y un electrón e^-). Estos portadores de carga pueden migrar a la superficie, donde pueden reaccionar con moléculas adsorbidas. En soluciones acuosas, los huecos de la banda de valencia del TiO_2 forman radicales *OH , mientras que los electrones en la banda de conducción reducen el oxígeno disuelto molecular para aniones de superóxido O^{2-} . Estas especies (en particular los radicales *OH) poseen una potencia alta de oxidación, de tal manera que pueden oxidar esencialmente todas las moléculas orgánicas presentes en el agua [56, 60].

Capítulo 3

3.1. Metodología experimental

Para la síntesis del nanocompósito multifuncional se utilizaron como precursores los compuestos nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) 98%, isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) 97%, adquiridos por el proveedor Sigma Aldrich. Además, fueron utilizados como disolventes alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 99.8%, ácido nítrico (HNO_3) y agua desionizada empleando el método de síntesis hidrotermal [18].

Se realizaron las síntesis de los 3 fotocatalizadores TiO_2 , ZnO y la mezcla de $\text{TiO}_2@ZnO$, el proceso para cada una se describe a continuación.

3.1.1. Proceso de síntesis del nanocompuesto de $\text{TiO}_2@ZnO$

1. Se disolvieron 10 g nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) en 60 ml de agua desionizada.
2. En otro vaso se disolvieron 10 g de isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), en 15 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y se mantuvo en agitación constante durante 30 min.
3. Se agregó la solución con etanol e isopropóxido de titanio a la de nitrato de zinc y se mantuvo en agitación durante 15 min.
4. Se ajustó el pH de la solución, agregando bicarbonato de sodio hasta llegar a un valor de aproximado de 7.
5. Se transfirió la mezcla resultante a un reactor autoclave para esterilizar a 100 °C durante 6 horas.
6. Se realizaron dos lavados con agua y etanol.
7. Se enfrió a temperatura ambiente (20 °C).
8. Se almacenó el polvo sintetizado en un vial de vidrio.

3.1.2. Preparación de los polvos de TiO_2

Se utilizó una reacción hidrotermal para sintetizar los polvos de TiO_2

1. Se agregaron 2 g de TiO_2 Degussa P-25 en 70 ml de agua destilada y el pH se ajustó a 3 usando ácido clorhídrico (HCl).
2. La solución se calentó a 190°C durante 4 h y el polvo blanco precipitado se separó del líquido usando filtración al vacío y se lavó varias veces con etanol y agua.

3. Se transfirió el precipitado resultante a un reactor autoclave para esterilizar a 100 °C durante 5 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente a 20 °C.
4. Se realizaron dos lavados con agua y etanol.
5. Se obtuvieron los polvos de TiO₂.

3.1.3. Preparación de los polvos de ZnO

1. Se disolvieron 5 g de nitrato de zinc y 5 g de acetato de zinc en agua destilada (70 ml) y la mezcla se agitó durante 60 min
2. La solución de mezcla se calentó a 190 °C durante 4 h y el polvo blanco precipitado se separó del líquido usando filtración al vacío y se lavó varias veces con etanol y agua.
3. Se transfirió la mezcla resultante a un reactor autoclave para esterilizar a 100 °C durante 5 horas y se dejó enfriar a temperatura ambiente a 20 °C.
4. Se realizaron dos lavados con agua y etanol.
5. Se obtuvieron los polvos de ZnO y se almacenaron en un vial de vidrio.

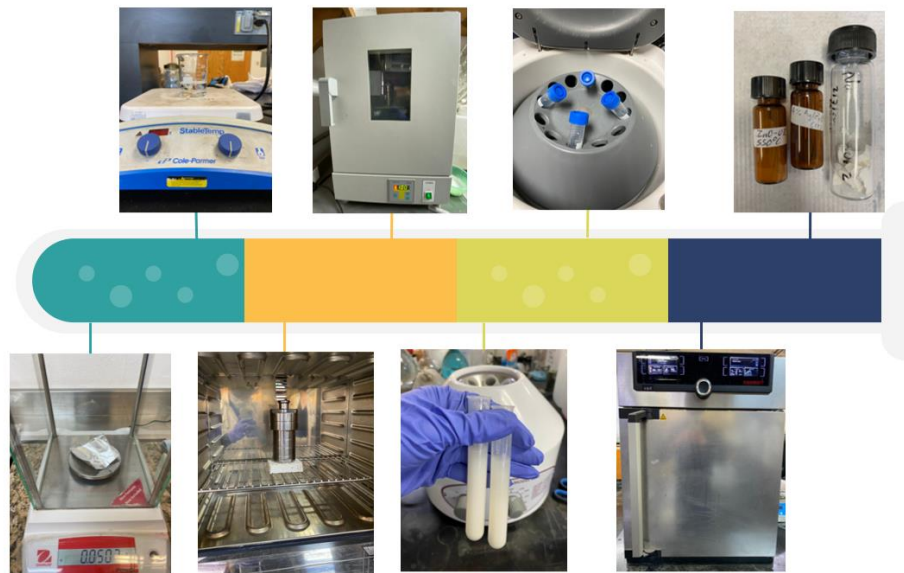


Fig. 12 Esquema representativo del proceso de síntesis hidrotérmica.

3.2. Espectrofotometría UV-Vis

El análisis de las muestras llevado a cabo por medio de la espectrofotometría UV-Vis se desarrolló en el “Laboratorio de Análisis de Procesos”, (edificio BETA, nivel I), dentro de las instalaciones del IPICYT. El equipo que se utilizó fue un espectrofotómetro Cary Series UV-Vis-NIR realizando un barrido de 200 a 400 nm, usando el accesorio para medición de líquidos, debido a que en ese rango es donde absorbe luz el metamizol. Así mismo, se analizaron los polvos sintetizados mediante esta técnica usando el accesorio para sólidos, realizando un barrido de 200 a 800 nm.



Fig. 13 Espectrofotómetro Cary Series UV-Vis-NIR.

3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para analizar la morfología de los polvos sintetizados se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de barrido (Zeiss Supra 55VP) empleando un detector de electrones secundarios y una energía de aceleración de 2 kV a diferentes aumentos. Se obtuvieron las imágenes de las micrografías para conocer las características superficiales y topografía de los materiales, que en general se presentaron en forma de partículas semi-esféricas con pequeños granos aglomerados.



Fig. 14 Microscopio electrónico de barrido.

3.4. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de las muestras por medio de la espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se desarrolló en el “Laboratorio de Análisis de Procesos” (edificio BETA, nivel I), dentro de las instalaciones del IPICyT. El equipo utilizado para realizar el análisis FTIR de las muestras fue un espectrofotómetro IRTracer-100 de la marca Shimadzu, con una cantidad estándar de 80 barridos y resolución de 4, en la región del IR medio con número de onda que va de los 4000 a 400 (cm^{-1}), utilizando el módulo de análisis ATR.

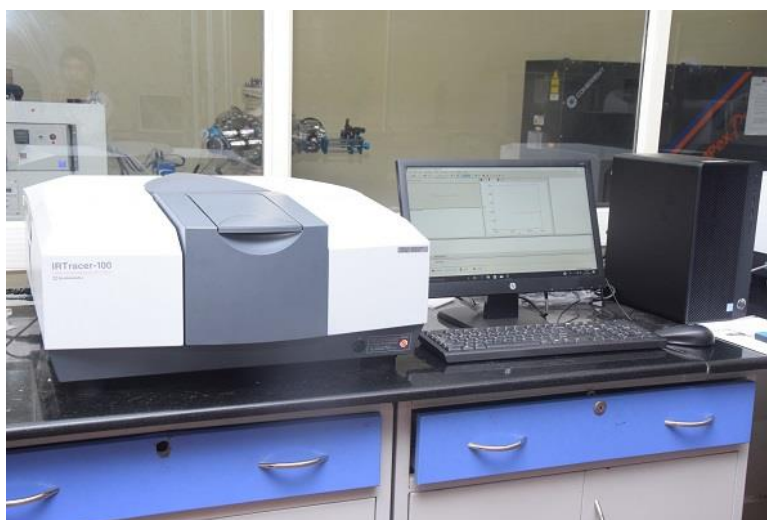


Fig. 15 Espectrofotómetro IRTracer-100 de la marca Shimadzu.

Capítulo 4

4.1. Experimentos fotocatalíticos

4.1.1. Proceso de degradación del metamizol

La actividad fotocatalítica del nanocompuesto se evaluó controlando la degradación del metamizol bajo luz UV-vis. El procedimiento para los experimentos fotocatalíticos realizados fue el siguiente:

1. Se preparó una solución en 100 ml de agua destilada contaminada con 50 μL de metamizol (ampolleta), manteniendo en agitación constante durante 3 minutos para homogeneizar la solución y posteriormente se extrajo una alícuota (tiempo= 0 minutos).
2. Se dispersaron 100 mg de polvo del fotocatalizador ZnO@TiO_2 en el vaso de la solución contaminada y se mantuvo en oscuridad durante 30 minutos.
3. La solución contaminada fue expuesta a luz UV-Vis por medio de una lámpara de xenón (75 W) durante 4 horas en un reactor manteniendo agitación constante.
4. Por medio de una jeringa y un filtro fueron extraídas alícuotas de 5 ml de la solución contaminada a diferentes tiempos (20, 40, 60, 90, 120, 180, 210 y 240 minutos) durante las 4 horas del proceso fotocatalítico.
5. Las alícuotas se vaciaron en un porta muestra de plástico y se envolvieron con papel aluminio.
6. La absorbancia de cada muestra fue medida en el rango de 200-400 nm, utilizando un espectrofotómetro UV-vis (UV-Vis-NIR Cary Series).
7. Una vez obtenidos los datos de absorbancia, se realizaron los cálculos para determinar la eficiencia de degradación a partir de los espectros de absorbancia que se muestran en las gráficas a diferentes tiempos empleando la ecuación:

$$\% \text{Eficiencia de degradación} \left(\frac{C}{C_0} \right) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde A_0 y A_t , son las áreas bajo la curva al comienzo del experimento fotocatalítico y en un determinado tiempo t , respectivamente.

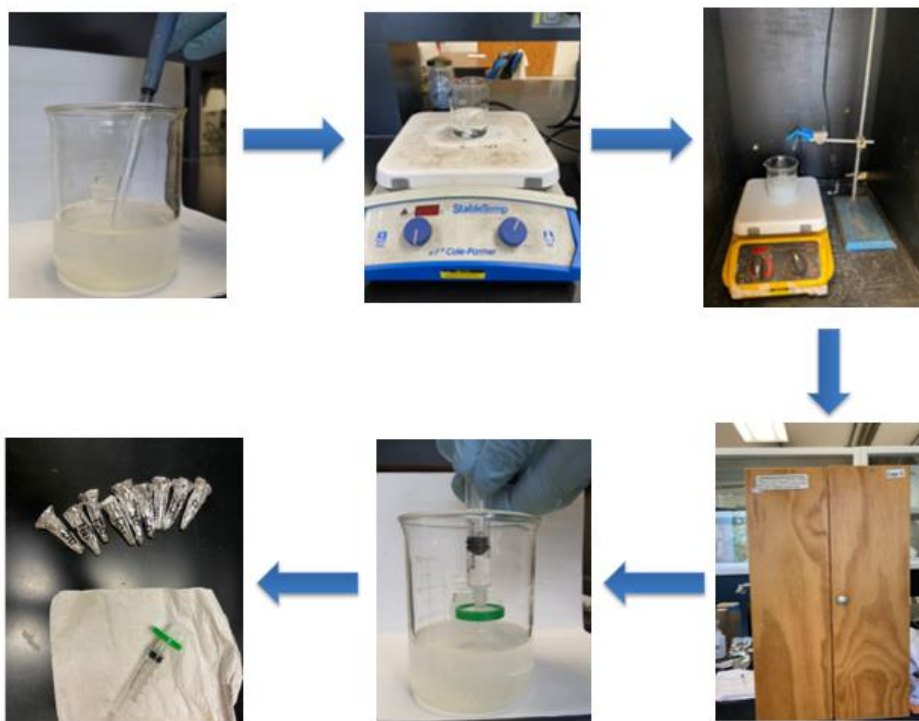


Fig. 16 Esquema representativo del proceso de fotocatalisis para la degradación de metamizol.

Capítulo 5

5.1. Caracterización y resultados experimentales

5.1.1. Evaluación de la actividad fotocatalítica mediante espectroscopía UV-Vis.

Se añadió una carga de contaminante de 250 mg / L (250 ppm) a una solución de 100 ml de agua destilada con 50 μ L de metamizol, en una mezcla para experimentos fotocatalíticos. Antes de la irradiación, la suspensión se agitó magnéticamente en oscuridad durante 30 minutos para establecer un equilibrio de adsorción-desorción. Entonces, fue posteriormente irradiado durante 4 h bajo luz UV-Vis (Philips 25 W / m², λ = 365-700 nm). Se siguió la velocidad de reacción, tomando alícuotas en los intervalos de tiempo deseados.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la medición de absorbancias con el espectrofotómetro UV-vis en un rango de 200 a 400 nm.

Se hizo una comparación de la degradación tanto para el fotocatalizador trabajando de manera individual, como para la mezcla de los fotocatalizadores; es decir, se realizaron los procesos de fotocátalisis para los polvos de TiO₂, ZnO y el nanocompuesto de ZnO@TiO₂, respectivamente.

En la Fig. 17, se muestran los espectros de absorción de las alícuotas extraídas de la solución contaminada con 50 μ L de metamizol disueltos en 100 ml de agua destilada y 100 mg de polvo de TiO₂ con pH neutro, durante los tiempos de (0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos). En donde se puede observar que conforme fue incrementando el tiempo, el fármaco que actuó como contaminante se fue degradando, ya que las curvas de absorbancia presentan una tendencia decreciente. Para este proceso se obtuvo una eficiencia del 97.12 % después de las 4 horas de exposición a la luz UV-Vis.

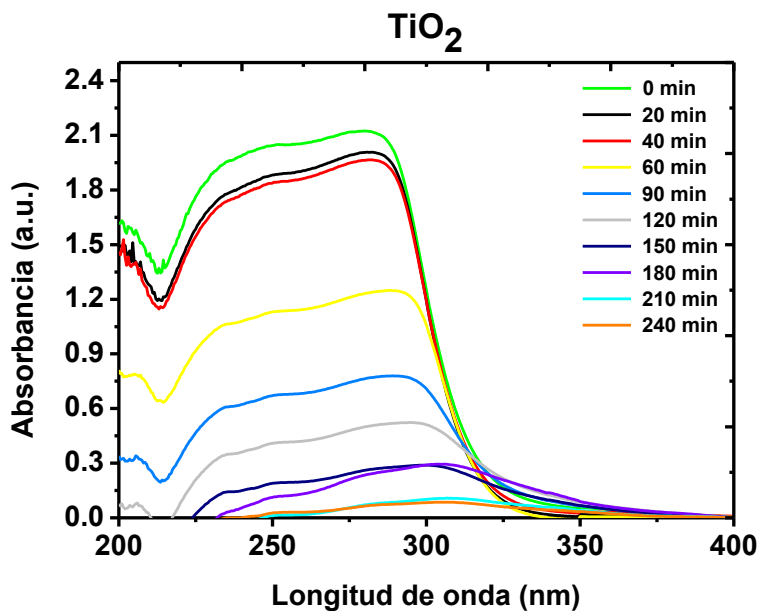


Fig. 17 Espectros UV-Vis del proceso de fotocatalisis de metamizol empleando como fotocatalizador el TiO₂.

En la Fig. 18, se muestran los espectros de absorción de las alícuotas extraídas de la solución contaminada con 50 μ L de metamizol disueltos en 100 ml de agua destilada y 100 mg de polvo de ZnO, durante los tiempos de (0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos). Se puede observar que conforme fue incrementando el tiempo, el fármaco que actuó como contaminante se fue degradando gradualmente, teniendo una eficiencia del 72.70 %, siguiendo la cinética de la reacción realizando el cálculo de áreas bajo la curva para cada espectro. En comparación con la fotocatalisis de TiO₂, la eficiencia de este experimento fue menor, debido a que este material absorbe menos luz, como se muestra en el espectro de absorbancia de los sólidos como se observa en la Fig. 17, por lo tanto, la degradación del contaminante fue menor.

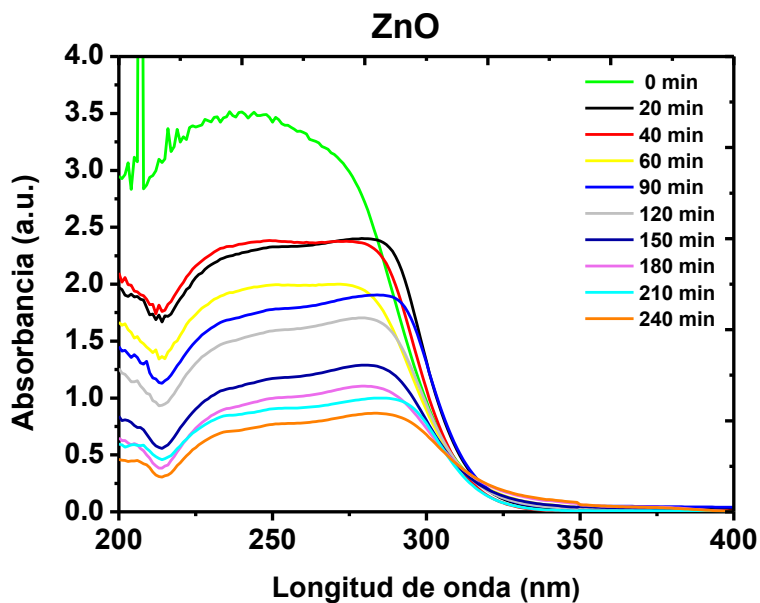


Fig. 18 Espectros UV-Vis del proceso de fotocatalisis de metamizol empleando como fotocatalizador el ZnO.

En la Fig. 19, se muestran los espectros de absorción de las alícuotas extraídas de la solución contaminada con 50 μ L de metamizol disueltos en 100 ml de agua destilada, con 100 mg de la mezcla del nanocompuesto $\text{TiO}_2@ZnO$, con pH neutro, durante los tiempos de (0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos). En donde se puede observar que conforme fue incrementando el tiempo, el fármaco que actuó como contaminante se fue degradando, teniendo una eficiencia del 64.66 %. De aquí se observa que la combinación de los fotocatalizadores no hace que aumente la degradación del contaminante, siendo el fotocatalizador más eficiente solo el TiO_2 .

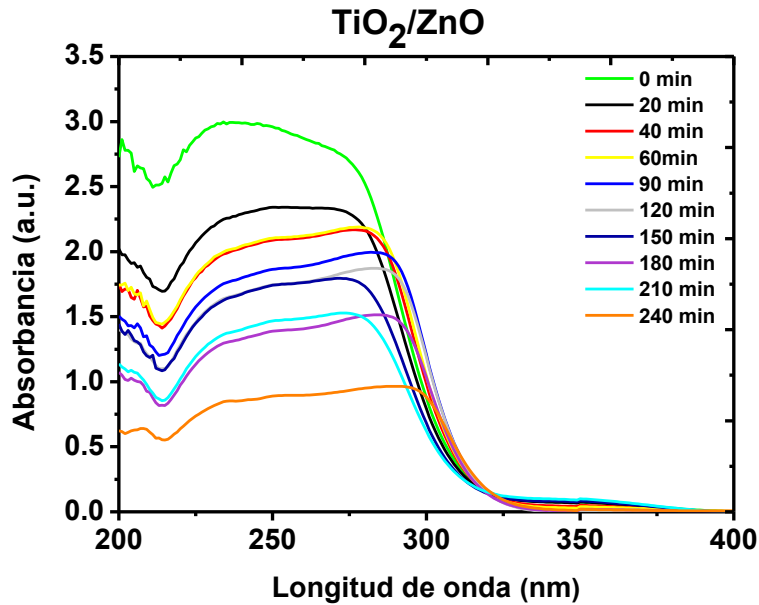


Fig. 19 Espectros UV-Vis del proceso de fotocatalisis de metamizol empleando como fotocatalizador el nanocompuesto de ZnO@TiO₂.

En los espectros UV-vis de las muestras analizadas se puede observar una curva aproximadamente en 210 nm, esto se debe a que la estructura química del metamizol está conformada por un anillo bencénico, un pirazol heterocíclico y una amina con un grupo sulfónico, cada uno de estos compuestos que conforman la molécula, absorben luz en diferentes longitudes de onda. La curva que se presenta entre 210 – 215 nm está asociada y coincide con el espectro de absorción del benceno.

A continuación, las siguientes gráficas muestran las curvas de porcentaje de degradación de metamizol para cada fotocatalizador, el que más eficiente fue a la hora de degradar la molécula contaminante de metamizol fue el TiO₂, seguido del ZnO y el que menos eficiencia tuvo fue la mezcla de los fotocatalizadores, obteniendo los porcentajes del 97.12%, 72.70% y 64.66%, respectivamente (ver Figs. 20, 21 y 22). Se observa en la gráfica de la Fig. 18, que la intensidad máxima la curva es casi plana, lo cual indica una eliminación cercana al 100 % de metamizol.

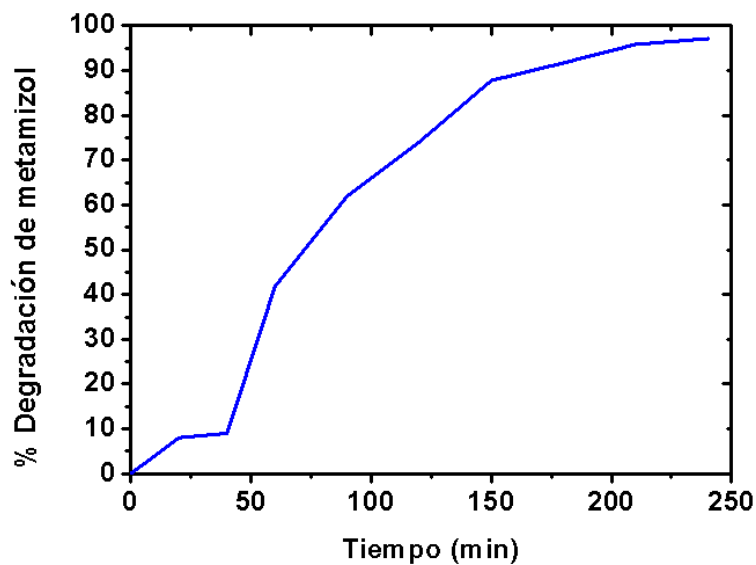


Fig. 20 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador TiO_2 en presencia de luz UV-Vis.

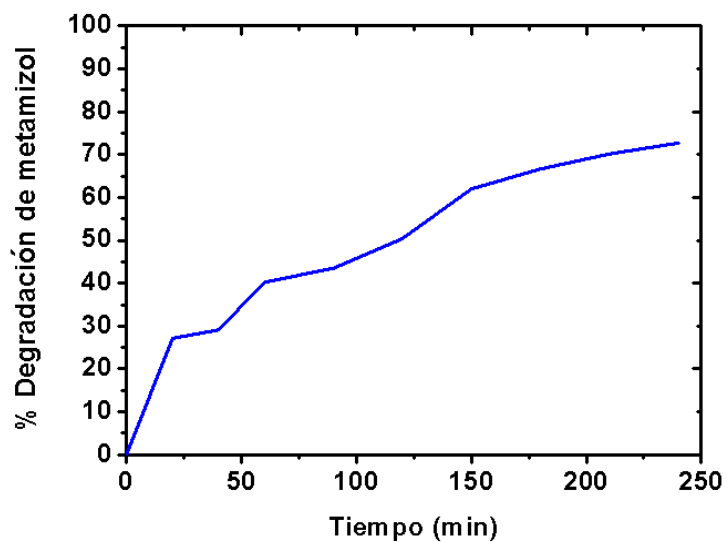


Fig. 21 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador ZnO en presencia de luz UV-Vis.

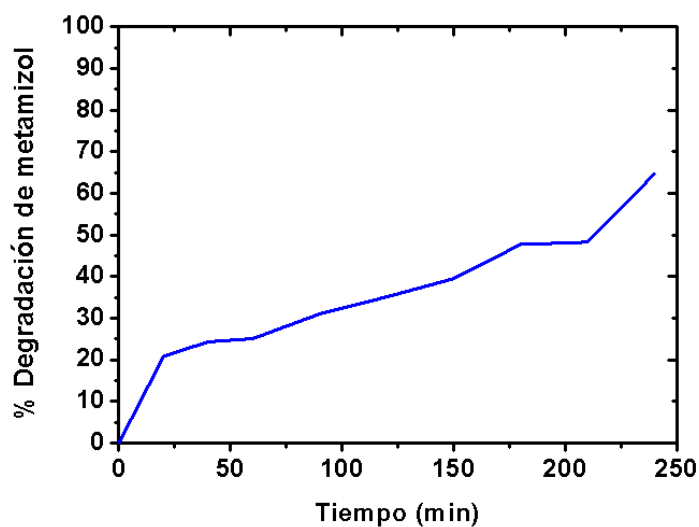


Fig. 22 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador el nanocompuesto $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ en presencia de luz UV-Vis.

En la Fig. 23 se muestran los espectros UV-vis de los polvos sintetizados de TiO_2 , ZnO y la mezcla. Además, se observa que la muestra de TiO_2 es el que absorbe más luz en la región ultravioleta de 200 hasta 350 nm. También se observa que absorbe más luz en el rango de 550 a 800 nm en comparación con el ZnO . Por lo tanto, el TiO_2 tiene mayor probabilidad de generar más pares de electrón-hueco que reaccionan con las moléculas de agua de la solución, que a su vez generan los agentes oxidantes (radicales hidroxilo y aniones superóxido) para atacar la molécula contaminante. Es por esa razón de que se confirma porque fue el más eficiente al momento de realizar el proceso de fotocatalisis.

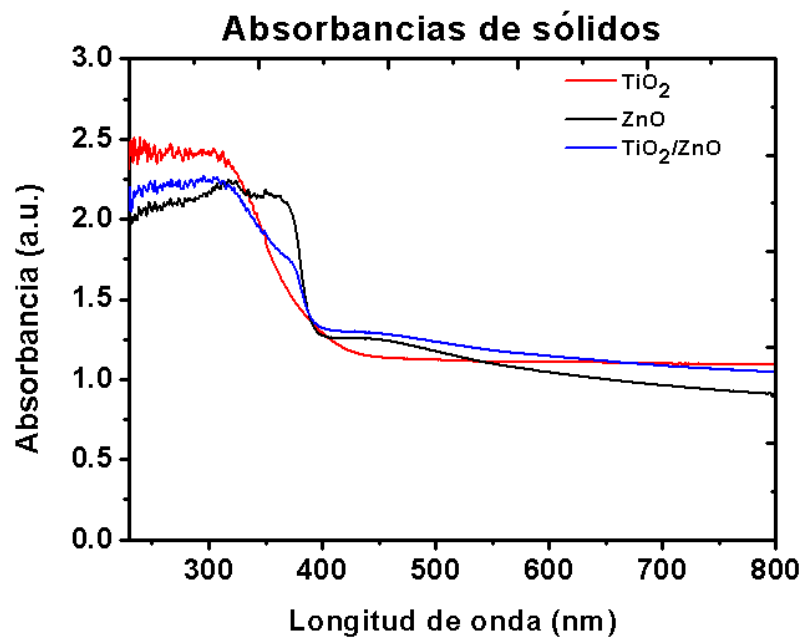


Fig. 23 Espectros UV-Vis de los polvos sintetizados TiO₂, ZnO y nanocompuesto TiO₂@ZnO.

5.1.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica empleando soluciones contaminadas con diferente pH.

Se añadió una carga de contaminante de 250 mg / L (250 ppm) a una solución de 100 ml de agua destilada con 50 μ L de metamizol, en una mezcla para experimentos fotocatalíticos. Antes de la irradiación, la suspensión se agitó magnéticamente en oscuridad durante 30 minutos para establecer un equilibrio de adsorción-desorción. Entonces, fue posteriormente irradiado durante 4 h bajo luz UV-Vis (Philips 25 W / m², λ = 365-700 nm). Se siguió la velocidad de reacción, tomando alícuotas en los intervalos de tiempo deseados.

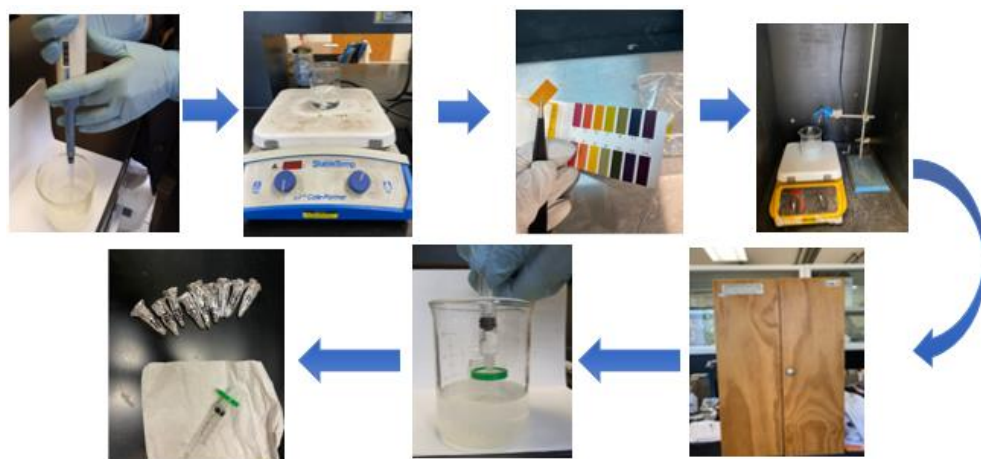


Fig. 24 Representación del proceso de fotocatalisis para la degradación de metamizol.

En la Fig. 25, se muestran los espectros de absorción de las alícuotas extraídas de la solución con pH=3 contaminada con 50 μ L de metamizol disueltos en 100 ml de agua destilada, agregando una gota de ácido nítrico (HNO₃) y 100 mg del polvo sintetizado de TiO₂, extrayendo alícuotas durante los tiempos de (0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos). En donde se puede observar que conforme fue incrementando el tiempo, el fármaco que actuó como contaminante se fue degradando gradualmente, teniendo una eficiencia del 74.93 % de acuerdo con los cálculos realizados empleando la relación de las áreas. De aquí se observa que el cambio de pH si influye en la efectividad de degradación de la molécula contaminante. Sin embargo, la mejor fotodegradación se obtuvo con el polvo de TiO₂ a un pH neutro.

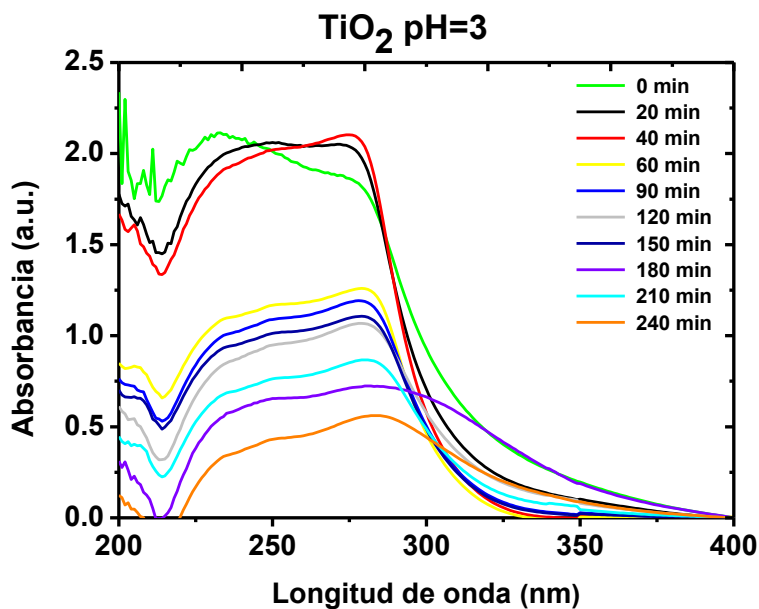


Fig. 25 Espectros UV-Vis del proceso de fotocatalisis de metamizol empleando el TiO₂ ajustando el pH=3 con HNO₃.

En la Fig. 26, se muestran los espectros de absorción de las alícuotas extraídas de la solución con pH=10 contaminada con 50 μ L de metamizol disueltos en 100 ml de agua destilada, agregando 40 mg de hidróxido de sodio (NaOH) y 100 mg del polvo sintetizado de TiO₂, de manera similar se extrajeron alícuotas durante los tiempos de (0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos). En donde se puede observar que conforme fue incrementando el tiempo, la molécula de metamizol se fue degradando, teniendo una eficiencia del 96.30 %. De aquí se observa que el cambio de pH si influye en la efectividad de degradación de la molécula contaminante siendo la segunda mejor foto-degradación.

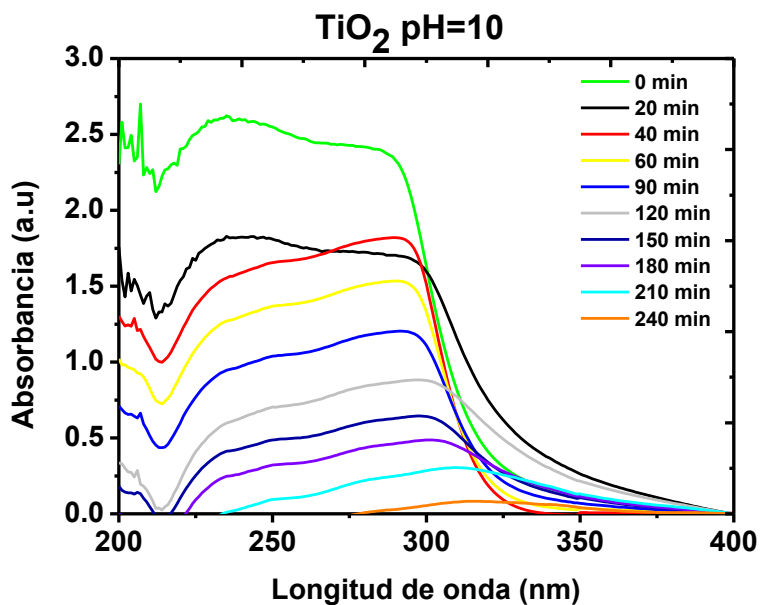


Fig. 26 Espectros UV-Vis del proceso de fotocatalisis de metamizol empleando el TiO₂ ajustando el pH=10 con NaOH.

Las siguientes gráficas muestran el porcentaje de eficiencia de degradación utilizando el fotocatalizador TiO₂, cuando se empleó una solución contaminada con valor de pH=3 y pH=10, obteniendo una eficiencia del 74.93 y 96.30 %, respectivamente. (Ver Figs. 27 y 28)

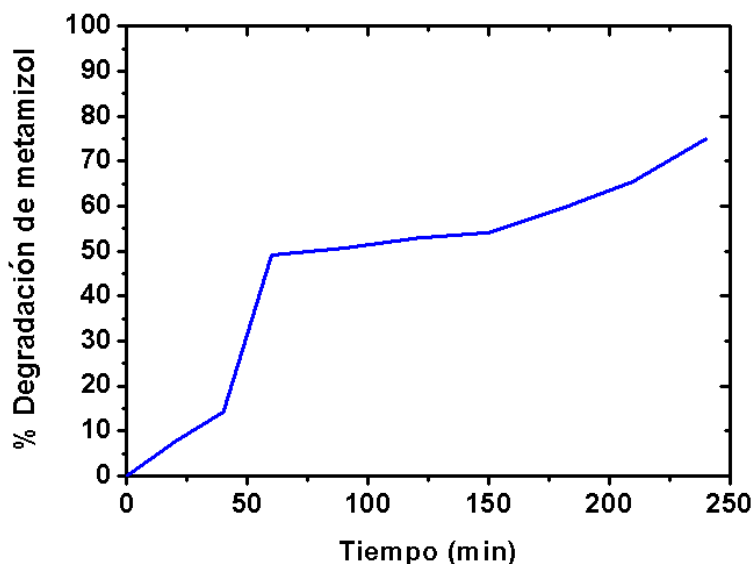


Fig. 27 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador TiO₂ en presencia de luz UV-Vis con pH=3.

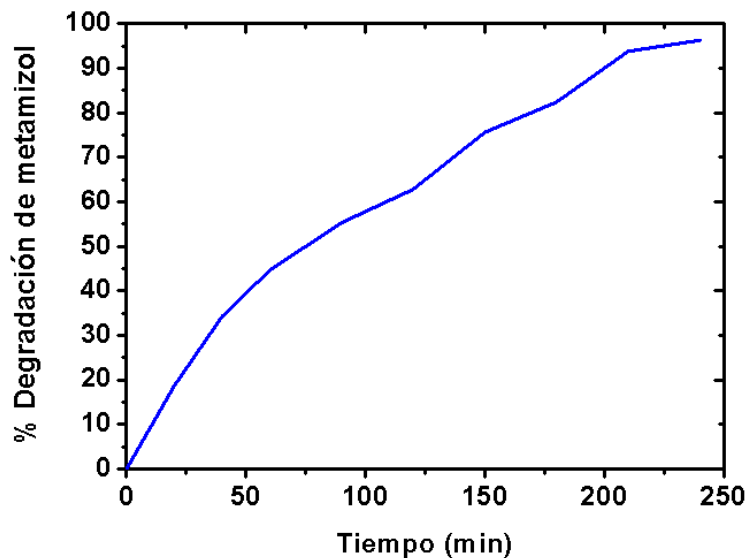


Fig. 28 Degradación fotocatalítica de metamizol usando como fotocatalizador TiO_2 en presencia de luz UV-Vis con $pH=10$.

A continuación, las Figs. 29, 30, 31, 32, 33 y 34 muestran los gráficos de concentración vs tiempo de todos los experimentos fotocatalíticos de degradación de metamizol donde se observan los diferentes comportamientos de los fotocatalizadores sintetizados. Se puede observar que el experimento con mejores resultados fue cuando se usó el TiO_2 y el que menos eficiencia presentó fue la mezcla de los fotocatalizadores.

Las siguientes gráficas muestran la concentración relativa (C/C_0) de metamizol con el tiempo de irradiación para los diferentes fotocatalizadores empleados en el proceso fotocatalítico, también se muestran cuando se empleó una solución contaminada con diferentes valores de pH. Se observa que la concentración relativa de metamizol disminuyó conforme fue pasando el tiempo. La tasa inicial de degradación de metamizol fue alta; sin embargo, disminuyó con el uso del ZnO y al aumentar el pH de la solución contaminada. La Fig. 29, también revela el impacto de la dosificación del fotocatalizador TiO_2 en la degradación de metamizol. Para una dosificación de 100 mg / 0.1 L de polvo de fotocatalizador en el reactor, la eficiencia de eliminación fue del 97.12 % a los 240 min de tiempo de irradiación UV y al aumentar el pH de la solución contaminada a $pH=10$, una eficiencia de eliminación del 96.30 %.

La eficiencia de degradación fue más efectiva con el TiO_2 porque se proporcionó una gran cantidad de sitios activos de reacción, lo que promovió la generación de radicales $OH\cdot$ y mejoró la degradación de metamizol. Por lo

tanto, la máxima eficiencia de degradación alcanzada fue de 97.12 % después de 4 horas de irradiación de luz UV.

Para el caso de la fotodegradación usando el nanocompuesto $\text{TiO}_2@ZnO$, la degradación disminuyó al 64.66 %, lo que indica una excesiva cantidad de radicales hidróxilo eliminados del catalizador que inhibieron la degradación del fármaco. Una dosificación excesiva de catalizador bloquearía la luz ultravioleta incidente y provocan la pérdida de energía luminosa a través del blindaje, la reflexión y la dispersión de la luz por partículas sólidas. Por tanto, la dosis óptima de catalizador fue de 100 mg para el TiO_2 de manera individual.

Se observa en las figuras que el C/C_0 tiende a cero, lo cual indica que la molécula de metamizol fue degradada en un porcentaje cercano al 100 % en 240 min de tiempo experimental.

La Fig. 29 muestra la degradación fotocatalítica (concentración relativa) del metamizol, donde se observa una tendencia de degradación similar en comparación con los experimentos donde fue usado el fotocatalizador TiO_2 empleando una solución contaminada con un valor diferente de pH. Las curvas indican que la eficiencia de eliminación aumentó con el tiempo de irradiación. Después de 240 min del experimento, la degradación fue del 72.70 % para el ZnO, 97.12 % para el TiO_2 y 64.66 % para el nanocompuesto.

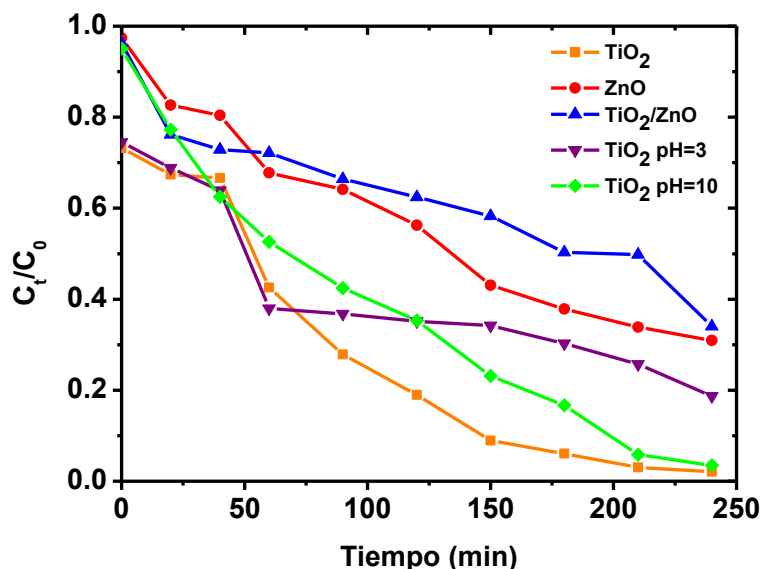


Fig. 29 Degradación fotocatalítica de metamizol empleando los fotocatalizadores y variando el pH de la solución contaminada.

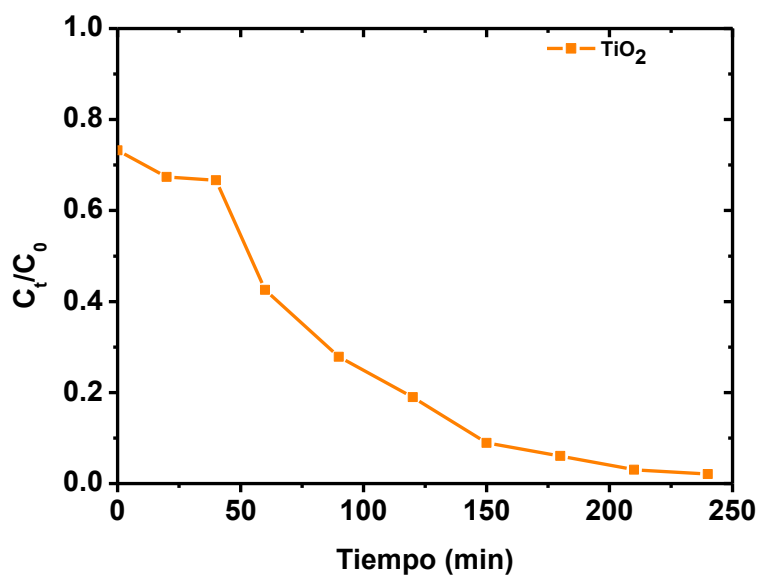


Fig. 30 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador TiO_2 .

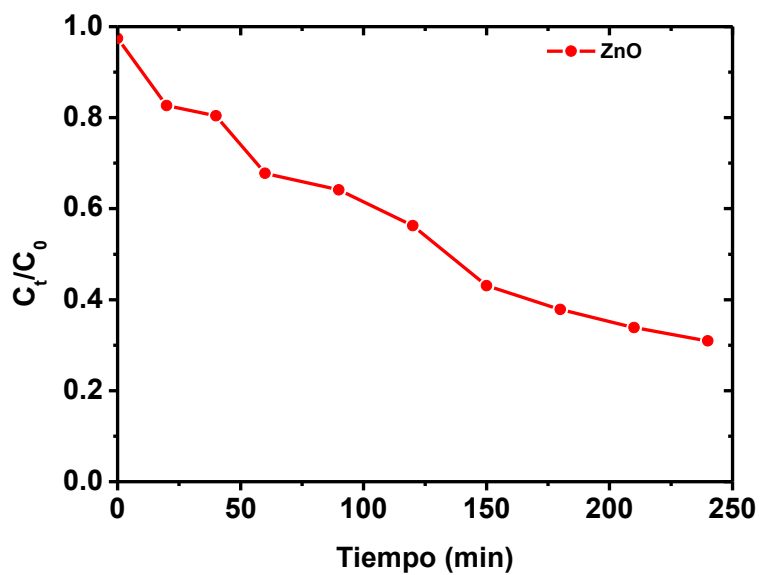


Fig. 31 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador ZnO .

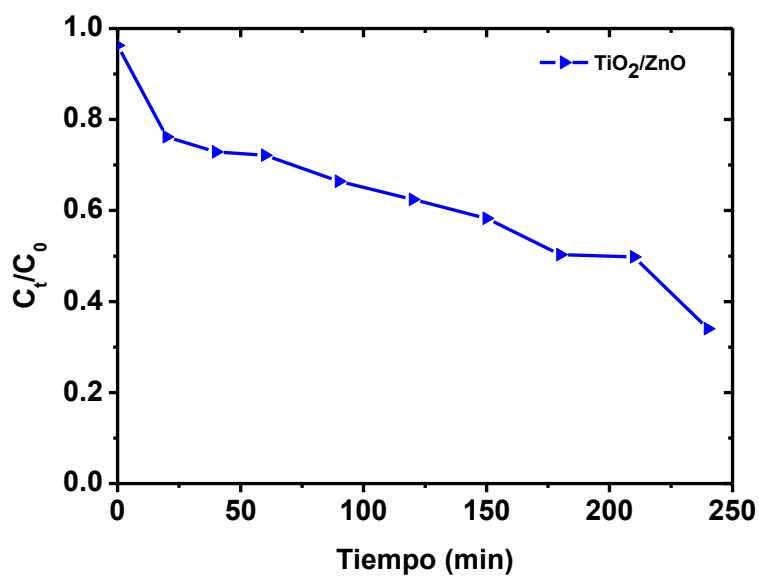


Fig. 32 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador $TiO_2@ZnO$.

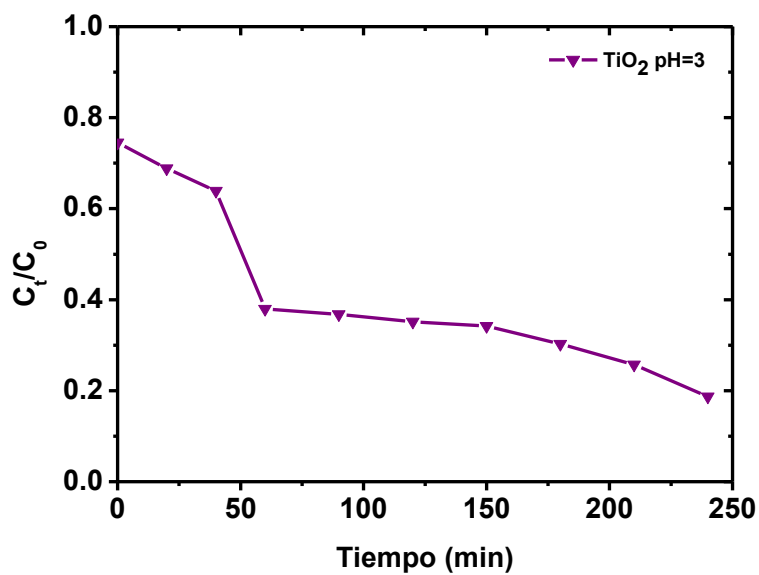


Fig. 33 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador TiO_2 con pH=3.

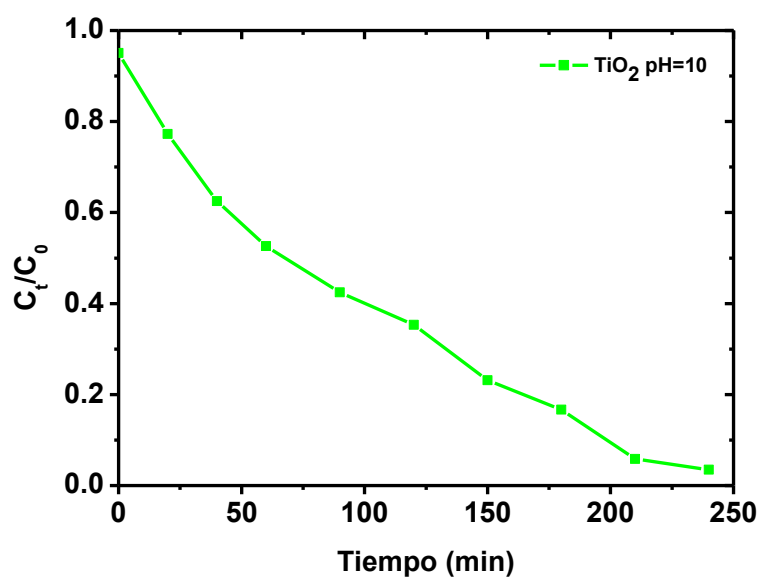


Fig. 34 Gráfico concentración vs tiempo de la degradación fotocatalítica de metamizol empleando el fotocatalizador TiO_2 con pH=10.

5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para analizar la morfología de los polvos sintetizados se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de barrido (Zeiss Supra 55VP) con un detector de electrones retrodispersados y una energía de aceleración de 25 kV a diferentes aumentos. Se obtuvieron las imágenes de las micrografías para conocer las características superficiales y topografía de los materiales, que en general se presentaron en forma de partículas semi-esféricas con pequeños granos aglomerados.

A continuación, en la Fig. 35 se muestran las micrografías de la síntesis de TiO_2 a diferentes valores de magnificación y distintos puntos de la muestra, donde se puede observar que la morfología se presenta en forma de pequeñas partículas semi-esféricas y cristales de forma irregular. El tamaño de partícula promedio es de $0.23 \mu\text{m}$.

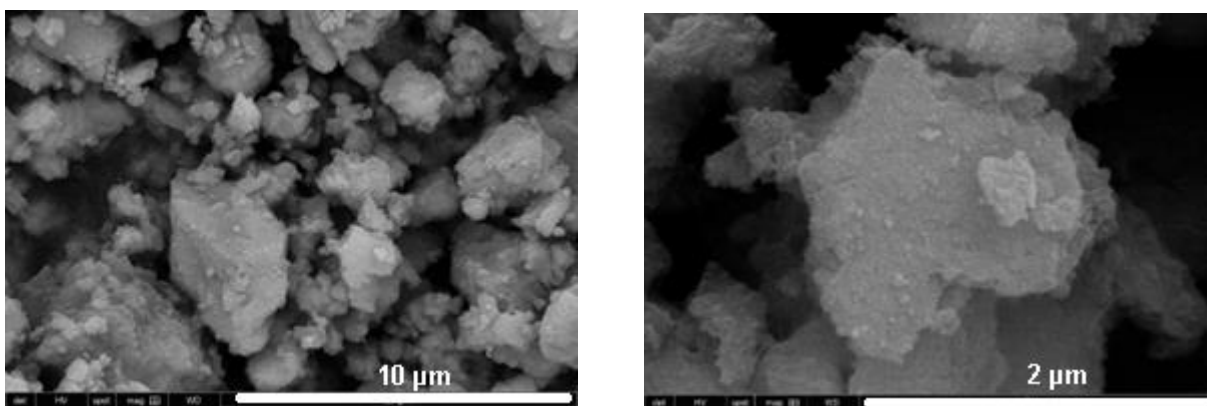


Fig. 35 Micrografías de la muestra de TiO_2 , con una magnificación de 10,000 aumentos (izquierda) y 50,000 aumentos (derecha).

En la siguiente Fig. 36, se puede observar la micrografía del polvo sintetizado de ZnO , donde la forma cristalina del material de acuerdo con el mapeo se presenta en forma de pequeñas esferas y aglomerados. Se revela que la magnificación es de 10,000 y 30,000 aumentos, y la longitud de escala de 10 y 2 μm , respectivamente. El tamaño de partícula promedio es de $0.3 \mu\text{m}$.

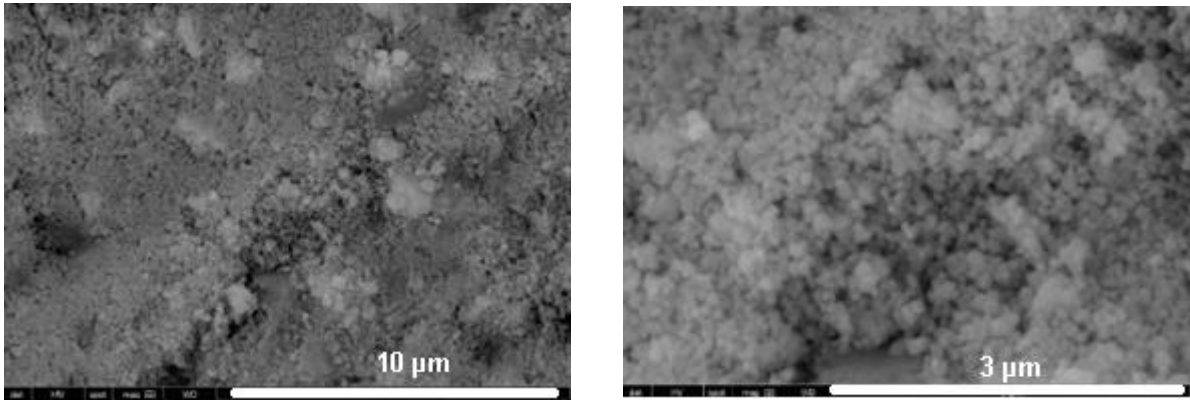


Fig. 36 Micrografías de la muestra de ZnO, con una magnificación de 10,000 aumentos (izquierda) y 30,000 aumentos (derecha).

La morfología de tipo cristal sólido se confirmó en las micrografías de la mezcla del nanocompuesto a base de TiO_2 con ZnO, que corresponde al TiO_2 y partículas aglomeradas de forma semi-esférica que se ameritan al ZnO, las cuales se pueden observar en las Fig. 37 y Fig. 38. Los tamaños de partícula promedio de la mezcla de fotocatalizadores, son de 1.22 μm .

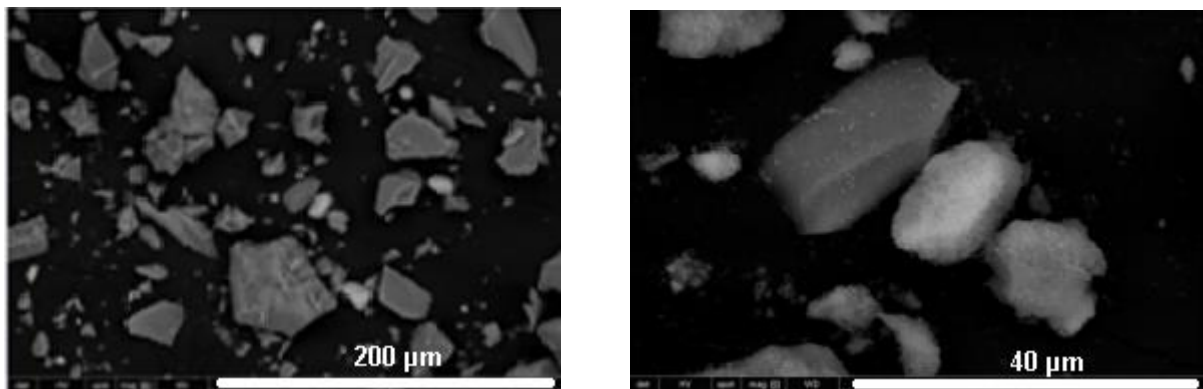


Fig. 37 Micrografías de la muestra de $\text{TiO}_2@ZnO$, con una magnificación de 500 aumentos (izquierda) y 2500 aumentos (derecha).

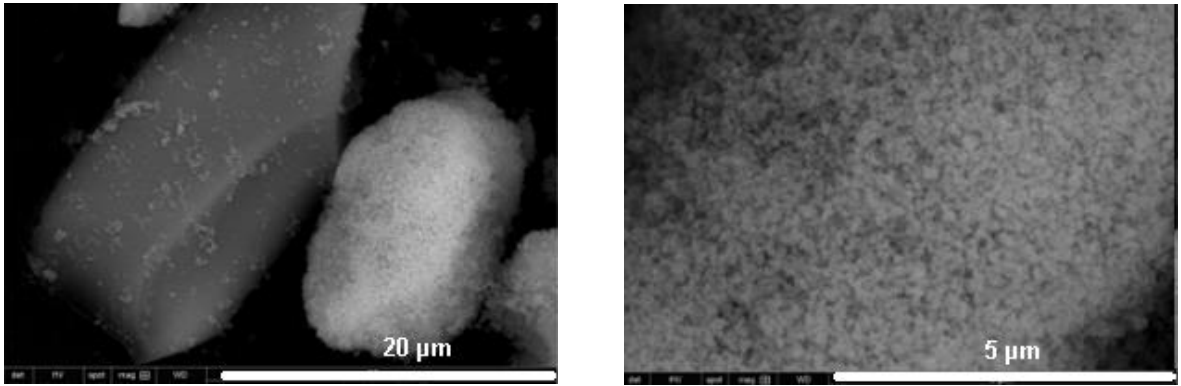


Fig. 38 Micrografías de la muestra de TiO₂@ZnO, con una magnificación de 5,000 aumentos (izquierda) y 20,000 aumentos (derecha).

5.3. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los estudios FTIR de los polvos de TiO_2 , mostraron las características de la formación de productos de alta pureza. Los espectros FTIR (Fig.39) de estas nanopartículas mostraron las bandas únicamente correspondientes al TiO_2 . La banda observada en 483 cm^{-1} se debe a la vibración del enlace Ti-O. El espectro FTIR sugiere firmemente la presencia de Ti-O y también de grupos peróxidos y OH en el producto final. Los polvos de TiO_2 preparados por el método de síntesis hidrotermal son de buena calidad y pueden usarse para otras aplicaciones. Una fuerte banda de absorción en 1725.67 cm^{-1} es característica del acoplamiento asimétrico de C=O.

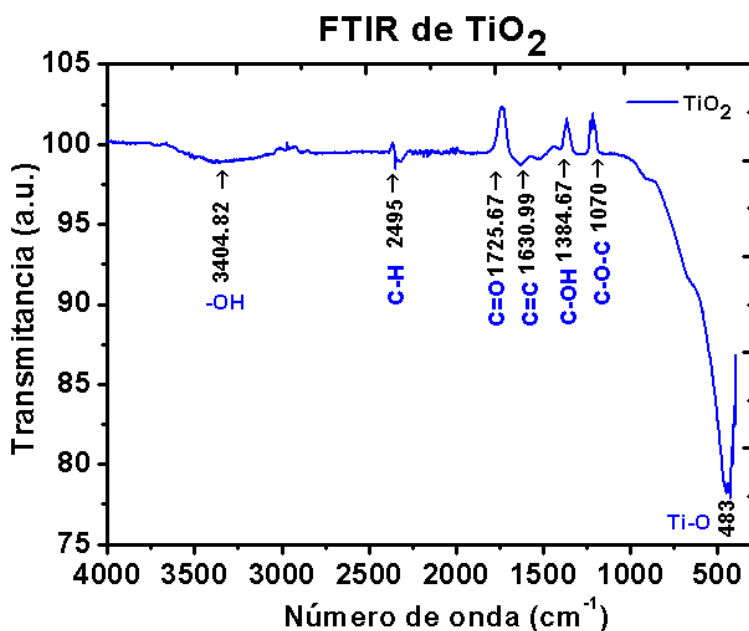


Fig. 39 Espectro FTIR del fotocatalizador TiO_2 .

El espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO sintetizadas fue registrado en el rango de 475 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} , a temperatura ambiente para detectar el enlace de estiramiento y los diferentes grupos funcionales como se muestra en la Fig. 40. Se observa una banda en 465 cm^{-1} , la cual es relacionada a la vibración de estiramiento del enlace Zn-O. Dos pequeñas bandas en 1465 y 1500 cm^{-1} corresponden a la vibración de flexión de los grupos funcionales C-O-C y C-C, respectivamente. La banda centrada en 1750 cm^{-1} muestra la vibración de flexión de las moléculas del agua. Otras dos bandas ubicadas en 1800 y 3500 cm^{-1} indican la presencia de CO_2 y el

grupo hidroxilo (O-H) en la superficie de las nanopartículas de ZnO sintetizadas.

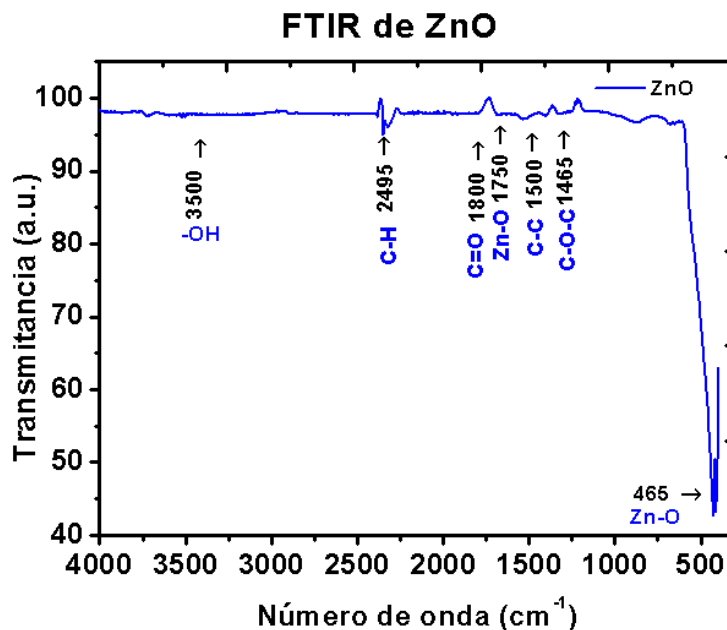


Fig. 40 Espectro FTIR del fotocatalizador ZnO.

El espectro FTIR de la mezcla de los fotocatalizadores $TiO_2@ZnO$ sintetizado fue registrado en el rango de 475 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} , donde se puede observar dos bandas: una observada en 465 cm^{-1} , la cual es relacionada con el modo de vibración de estiramiento de Zn-O y la otra localizada en 483 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace Ti-O. Además, tres pequeñas bandas fueron observadas en 1384.67, 1630.99 y 1725.67 cm^{-1} , las cuales se relacionan a los estiramientos de los enlaces (C-OH), (C=C) y (C=O), respectivamente. El espectro FTIR sugiere firmemente la presencia de los grupos OH, así como también la presencia del grupo funcional (C-H) en 2465 cm^{-1} , como se observa en la Fig. 41.

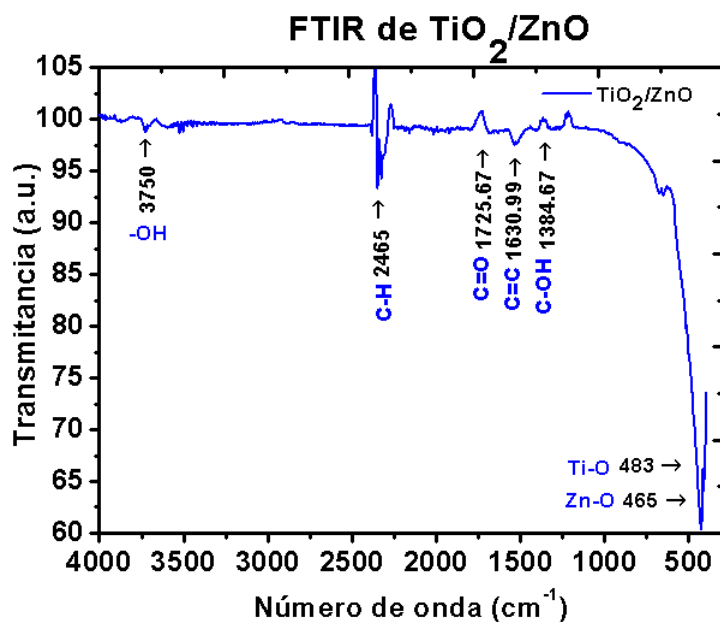


Fig. 41 Espectro FTIR del fotocatalizador del nanocompuesto $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$.

Observando los espectros FTIR para las alícuotas tomadas a diferentes tiempos de exposición a la luz UV-Vis (Figs. 42 y 43), las bandas de estiramiento o de vibración correspondientes al metamizol se encuentran en un rango de 1750 a 1000 cm^{-1} . Se puede notar que para la muestra tomada en el tiempo $t=0$ min, esta presenta bandas bastante intensas en 1658.2, 1449.2, 1342.2, y 1179.0 cm^{-1} , respectivamente. Sin embargo, para la muestra tomada en el tiempo $t=240$ min (última alícuota del proceso fotocatalítico), las bandas que se ameritan al metamizol reflejan una menor intensidad con respecto a los de la muestra $t=0$ min, lo cual nos indica que efectivamente se está degradando el contaminante y que la síntesis de los polvos empleados en el proceso de fotocatalisis heterogénea, son una buena alternativa de remediación para el tratamiento de aguas residuales, ya que optimizan la eficiencia y los costos del proceso. Sin embargo, la mejor eficiencia se presentó cuando solo se usó una solución contaminada con pH neutro, lo cual es muy bueno porque así no es necesario usar más reactivos que contaminen aún más el agua.

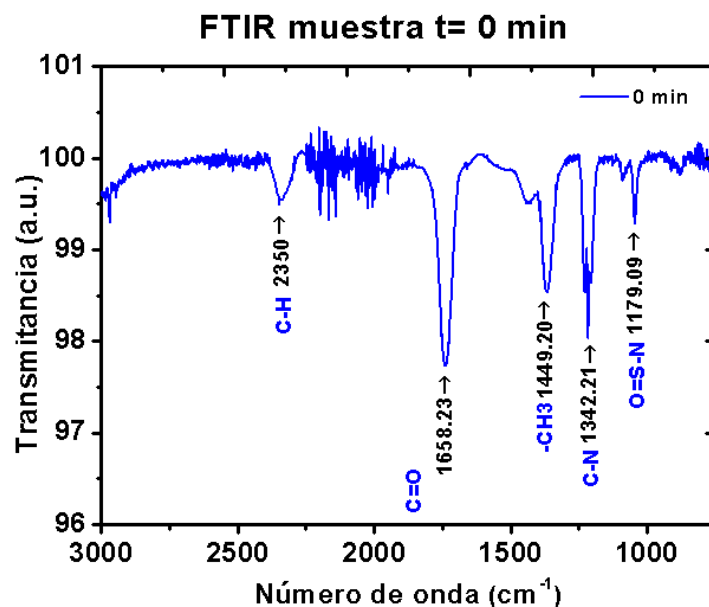


Fig. 42 Espectro FTIR de la alícuota tomada al tiempo $t=0$ min para el proceso de fotocatalisis con TiO_2 .

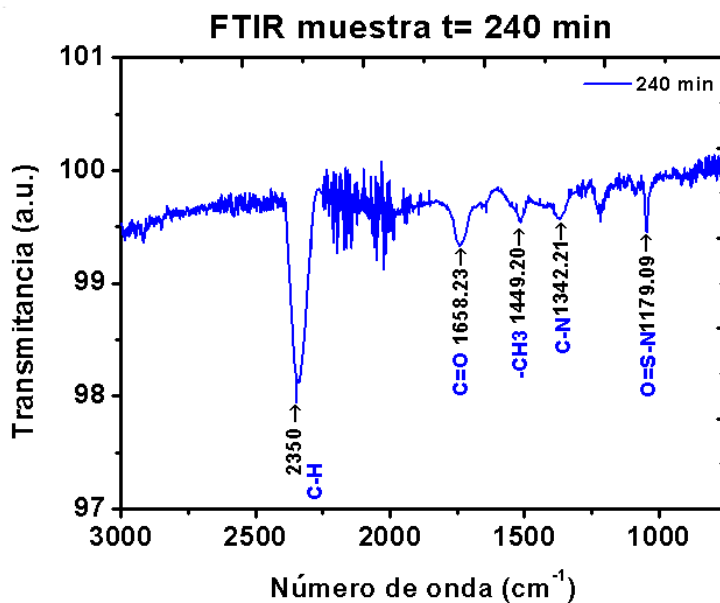


Fig. 43 Espectro FTIR de la alícuota tomada al tiempo $t=240$ min para el proceso de fotocatalisis con TiO_2 .

5.4. Difracción de rayos X (DRX)

La estructura cristalina de los polvos se evaluó mediante difracción de rayos X (DRX). Los patrones de DRX se registraron a temperatura ambiente con radiación de Cu K α ($\lambda=0.15418$ nm) por medio de un difractómetro (modelo PANalytical Empyrean) con configuración theta-theta y un monocromador de haz secundario de grafito, utilizando un generador de voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA. Los datos se recopilaron para los ángulos de dispersión (2θ) que van desde 20° a 70° con un paso de 0.026° durante 2 s por punto.

El patrón de difracción de rayos X de los polvos de TiO₂ se muestra en la siguiente Fig. 44. Los picos de difracción a $2\theta = 24.5^\circ$, 27.2° , 37.3° , 38.1° , 39.2° , 42.3° , 48.5° y 54.8° , 55.1° , 63.7° , 69.2° , se identifican como (1 0 1), (1 1 0), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 2 1), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 1 3) y (3 0 1) planos de reflexión, respectivamente. Los agudos picos de difracción indican la buena cristalinidad de las muestras preparadas.

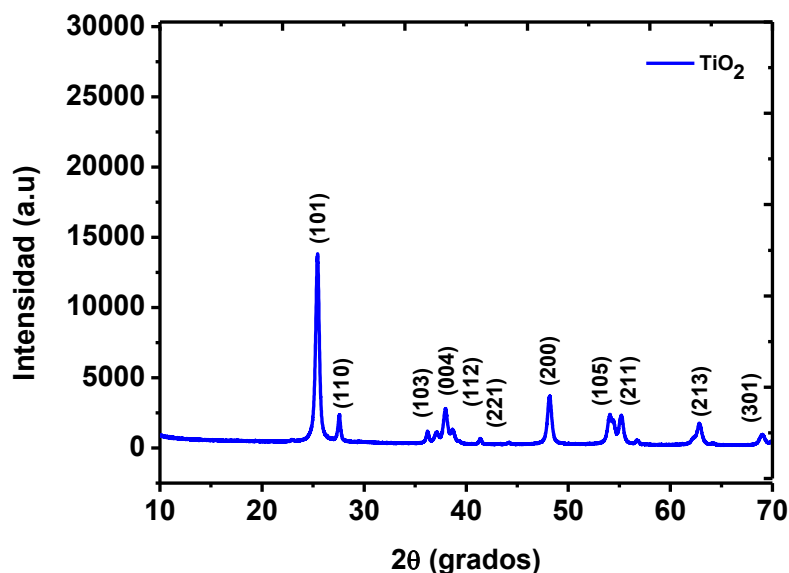


Fig. 44 Patrón DRX del polvo sintetizado TiO₂.

Se estudiaron en detalle las propiedades estructurales del polvo sintetizado de ZnO mediante la técnica de DRX, como se observa en la Fig. 45. El análisis DRX reveló que el compuesto es cristalino de acuerdo con las reflexiones cristalográficas que se observan en la figura del espectro de difracción, correspondientes a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1), respectivamente. Todos los picos indexados en el espectro obtenido se encuentran bien alineados de acuerdo con los planos de la estructura de wurtzita hexagonal del ZnO.

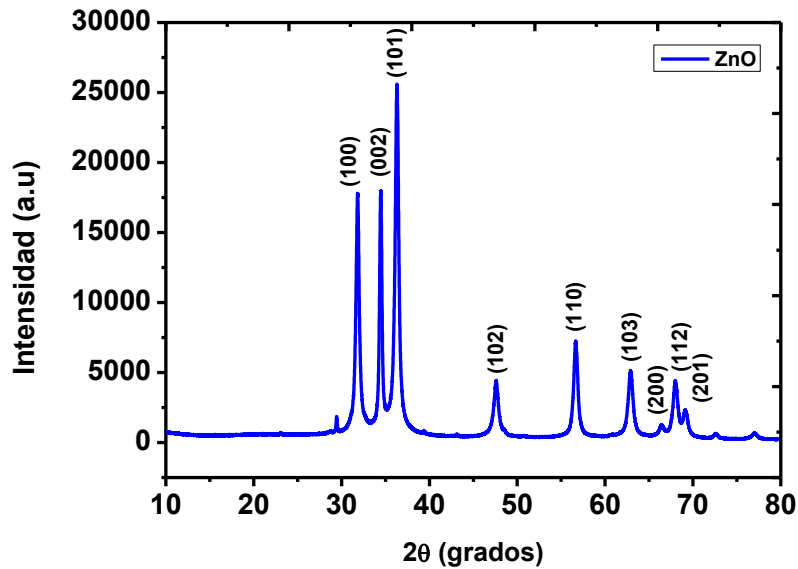


Fig. 45 Patrón DRX del polvo sintetizado ZnO.

La Fig. 46, muestra el patrón DRX de las muestras preparadas para el nanocompuesto a base de TiO_2/ZnO . A partir del patrón DRX y los correspondientes valores característicos de los picos de difracción, se puede confirmar que las partículas de TiO_2 en las muestras se identifican como fase anatasa, para los picos agudos de difracción ubicados en $2\theta = 25.34, 29.39, 37.83, 47.77, 54.0, 55.04$ y 62.79° , que a su vez corresponden a los planos (1 0 1), (1 1 0), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 1 3), respectivamente. Mientras tanto, también se observan varios picos de difracción ubicados en $2\theta = 31.81, 34.47, 36.32, 56.67, 67.99$ y 69.14° , correspondientes a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 1 0), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1) correspondientes al ZnO en fase wurtzita hexagonal. Por lo tanto, se puede sugerir que las muestras de compuestos de TiO_2/ZnO preparadas son la combinación de partículas de la fase anatasa TiO_2 y partículas de la fase wurtzita ZnO. Además, la mayoría de los picos de difracción en el patrón DRX son picos de Gauss agudos y simétricos, lo que indica que las partículas del nanocompuesto $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ en las muestras de materiales compuestos tienen una alta cristalinidad.

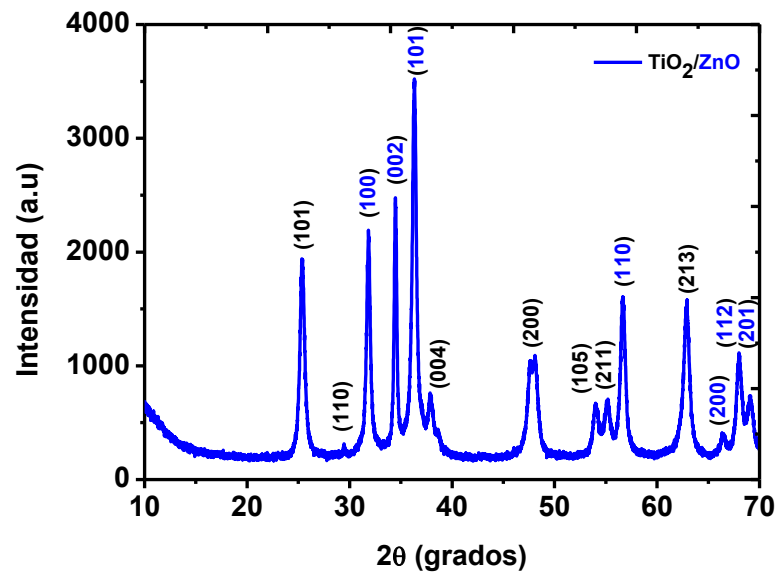


Fig. 46 Patrón DRX del polvo sintetizado TiO₂@ZnO.

5.5. Propiedades ópticas (cálculo del bandgap)

5.5.1 Bandas de energía prohibida de semiconductores

La banda de energía prohibida o también conocida como “bandgap” es la energía mínima necesaria que se requiere para romper los enlaces covalentes de los semiconductores, es decir, es la energía necesaria para promover el flujo de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción.

Los espectros de absorción de los polvos se analizaron en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm para el cálculo de la brecha de banda óptica a temperatura ambiente. La energía de banda prohibida de los fotocatalizadores se calculó usando la relación de Tauc dada por:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n$$

Donde $n=1/2$ para banda prohibida directa y 2 para banda prohibida indirecta. La banda prohibida se calculó trazando $[\alpha h\nu]^{\frac{1}{n}}$ una línea de la energía fotónica $h\nu$, el valor de E_g se estimó extrapolando las regiones lineales ajustadas a $[\alpha h\nu]^{\frac{1}{n}} = 0$, como se muestra en las Figs. 47, 48 y 49, donde se puede observar los valores encontrados del band gap para cada uno de los polvos sintetizados, $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$, TiO_2 y ZnO , con 2.96 eV, 3.13 eV y 3.11 eV, respectivamente. Los cuales son valores muy parecidos a los que están reportados en la literatura.

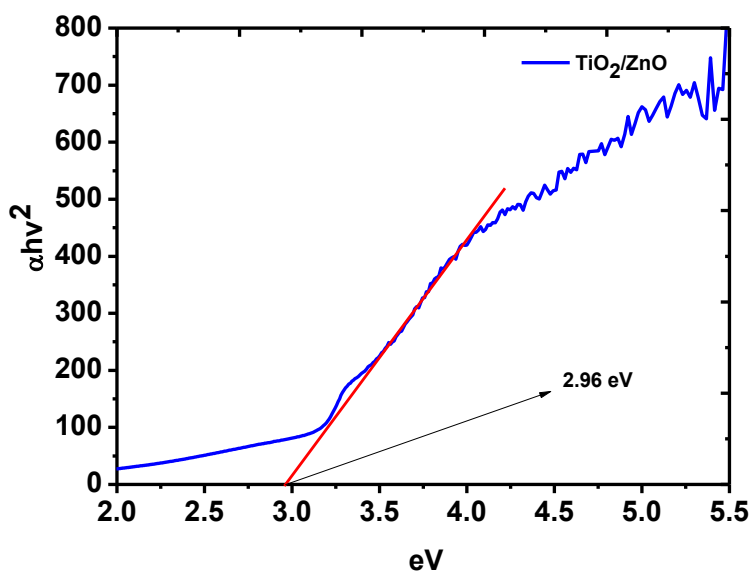


Fig. 47 Bandgap de la muestra del fotocatalizador $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$.

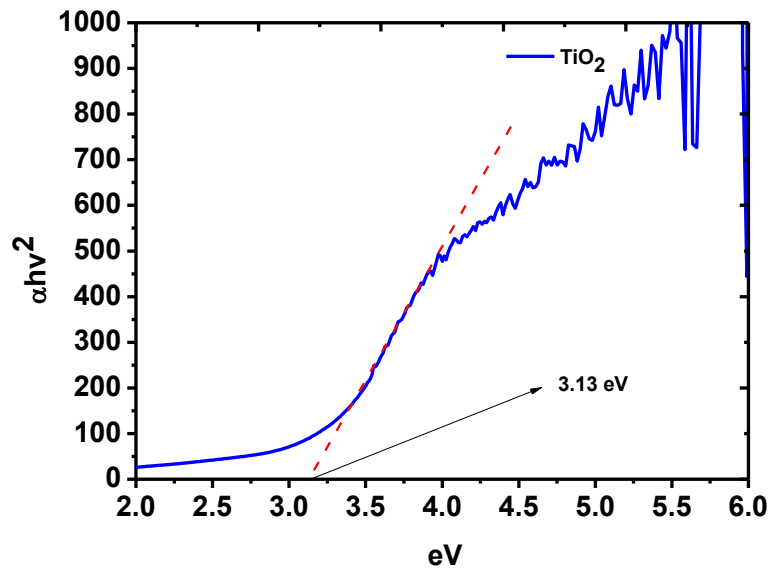


Fig. 48 Bandgap de la muestra del fotocatalizador TiO_2 .

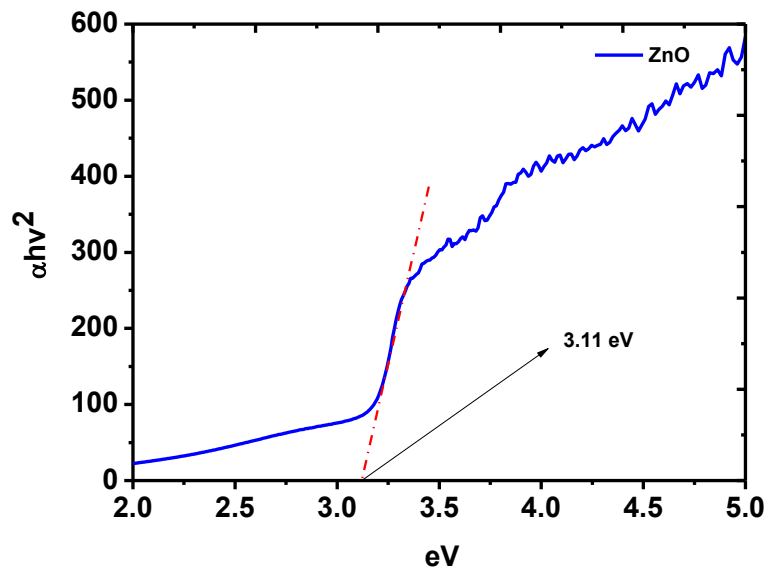


Fig. 49 Bandgap de la muestra del fotocatalizador ZnO .

Capítulo 6

6. Conclusiones

En los primeros experimentos de fotocatalisis el polvo sintetizado que mejor resultados dio fue el TiO_2 , con una eficiencia del 97.12 %, esto se puede confirmar con los espectros de absorbancia de los sólidos debido a que fue el polvo que mayor luz absorbió en la región UV desde 200 hasta 350 nm. Por lo tanto, este tiene mayor probabilidad de generar más pares electrón-hueco que reaccionen con las moléculas de agua de la solución, y que a su vez generan los agentes oxidantes (radicales hidroxilo y aniones superóxido) que degradan a la molécula del metamizol hasta su mineralización.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis de UV-Vis con relación a los experimentos de fotodegradación del metamizol, empleando soluciones contaminadas con diferente valor de pH, se puede determinar que el fotocatalizador a base de TiO_2 es una muy buena alternativa para la remediación de aguas residuales contaminadas con fármacos, cuando estas presentan un valor de pH neutro. Puesto que cuando se usaron soluciones con pH ácido y pH básico, la eficiencia de degradación disminuyó en comparación al primer experimento con pH neutro. Las eficiencias registradas para los experimentos que presentaron soluciones con pH de 3, 7 y 10, fueron de 74.93, 96.3 y 97.12 %, respectivamente. Esto nos indica que el proceso es eficiente y tiene la ventaja que puede ser económico debido a que no es necesario usar más reactivos que puedan contaminar aún más las aguas residuales, con la justificación de ver un incremento en la eficiencia de degradación de los compuestos contaminantes.

Las micrografías obtenidas por medio del MEB demuestran una morfología de tipo cristal sólido y otra de tipo semi-esférica con muchos granos aglomerados para el caso de las nanopartículas de TiO_2 y ZnO , respectivamente. Es importante considerar que, de acuerdo con el análisis realizado mediante el MEB, el tamaño de partícula promedio encontrado para los diferentes materiales sintetizados, para el TiO_2 fue de 0.23 μm , el cual es el tamaño más pequeño con respecto al ZnO y la mezcla de $\text{TiO}_2@ZnO$. Por lo tanto, es el que tiene más área superficial y mayor probabilidad de que las moléculas del contaminante queden adsorbidas en la superficie del fotocatalizador y eso favorece que se lleve a cabo la reacción de fotocatalisis. Una vez más, eso se demuestra en el desempeño fotocatalítico que se obtuvo al llevar a cabo los experimentos de fotocatalisis, empleando las soluciones con pH ácido y básico.

Por otro lado, todas las muestras de los polvos sintetizados, que fueron caracterizadas mediante la técnica DRX, mostraron picos bien definidos, lo cual sugiere que tienen una alta cristalinidad y podrían usarse para múltiples aplicaciones. En este sentido el nanocompuesto $\text{TiO}_2@\text{ZnO}$ que actúa como fotocatalizador, posee un alto potencial para aplicaciones ambientales e industriales. Por lo tanto, podemos considerar que este compuesto se perfila como un fuerte candidato en la remediación de aguas contaminadas.

Las bandas prohibidas ópticas de cada polvo sintetizado variaron desde 2.9 hasta 3.13 eV, valores que se encuentran cerca de la región visible, por lo que estos materiales también podrían aplicarse en la fotodegradación de contaminantes usando la luz del sol. En este mismo contexto, el proceso de degradación del metamizol utilizando fotocatalisis heterogénea con luz UV-Vis resultó más eficiente, mostrando en la mayoría de los casos 97% de biodegradación empleando el fotocatalizador TiO_2 .

El pH de la reacción tiene un efecto importante sobre las propiedades superficiales del fotocatalizador, que incluyen la carga superficial de las partículas. El efecto del pH en la degradación fotocatalítica de metamizol, mostró mayor degradación con un pH de 10; el porcentaje de degradación alcanzó el 96.3%, esto se debe a las cargas superficiales y la atracción electrostática de los sitios cargados negativamente, lo cual favoreció a la descomposición del material contaminante.

Capítulo 7

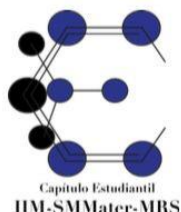
7. Perspectivas y actividades a futuro

Determinar el tamaño de partícula de los materiales sintetizados, empleando otra técnica de caracterización, podría ser como alternativa la microscopía electrónica de transmisión (MET), que nos ayude a definir mejor los tamaños de los polvos, observar que pasa con los tamaños, composiciones y morfologías.

Realizar el proceso fotocatalítico pero con un experimento “en blanco”, es decir, usar una solución contaminada con la misma concentración de metamizol pero sin dispersar el polvo de los fotocatalizadores a la solución, solo dejándola interactuar con la luz UV-Vis y analizar las alícuotas tomadas durante los tiempos determinados, para observar que tan rápido es el proceso de degradación de la molécula del metamizol.

Dopar el TiO_2 con otros iones metálicos para aumentar su eficiencia en los experimentos de fotocatalisis en la degradación de contaminantes.

Carta de aceptación para la participación en el CEECIM 2022.



Mexico City, April 15th, 2022

Christian Pérez Carrasco

UAM Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas e Ingeniería, Maestría en Ciencias e Ingeniería de materiales

I am pleased to inform you that your contribution "**Nanocompósito de óxido de zinc y óxido de titanio con propiedades fotocatalíticas para la degradación de metamizol**" by Christian Pérez Carrasco, has been **accepted** in the **Catalytic Materials** symposium at the online 1er Congreso Estatal Estudiantil de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CEE CIM 2022), to be held on May 2 – 6, 2022.

The presentation has been accepted in the **Poster** modality. Your work has been assigned the number **C-P-03**.

Sincerely,

Erik Ulises Rosales Escalante
President of Student Chapter IIM-SMMater-MRS
Executive Committee of SIMPEST 2021



Nanocompósito de óxido de zinc y óxido de titanio con propiedades fotocatalíticas para la degradación de metamizol

Pérez Carrasco Christian ^{1*}, Medina Velázquez Dulce Yolotzin ¹, Oliva Uc Jorge Roberto ².

¹ Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
² Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica IPICYT, Departamento de Materiales Avanzados. Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ta Sección, CP, 78216 San Luis Potosí, S. L. P.

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados de MEB, DRX, FTIR y espectroscopia UV-vis de la síntesis realizada empleando el método de síntesis hidrotérmal de un compuesto a base de óxido de zinc y óxido de titanio, donde se llevó a cabo la evaluación fotocatalítica del polvo sintetizado dispersado en una solución de 100 ml de agua contaminada con una concentración de 250 mg/L (250 ppm) de metamizol, que fue sometido a irradiación con luz UV-vis durante 4 horas, siguiendo la velocidad de reacción tomando alícuotas en los intervalos de tiempo deseados para analizar la degradación del fármaco metamizol.

Introducción

En el mundo actual la creciente contaminación ambiental así como el acelerado consumo de medicamentos ha provocado un fuerte impacto en la naturaleza, debido a que la mayoría son vertidos a los sistemas de alcantarillado sin recibir algún tratamiento previo, entonces existe una preocupación ecológica por la presencia de estos en el medioambiente, por lo que ha motivado a la comunidad científica a desarrollar fuentes de energía limpia como alternativas para la purificación del agua. Una de las tecnologías que ha dado buenos resultados para la remediación de aguas residuales es la fotocatalisis heterogénea, este proceso se caracteriza por un fotocatalizador particulado suspendido en una disolución el cual es sometido bajo irradiación con la energía suficiente para producir una fotoexcitación y su vez se rompan los enlaces de la molécula del contaminante para degradarlo. En ese sentido con la búsqueda de nuevos materiales que tengan la capacidad de degradar los contaminantes es de vital importancia.

Metodología experimental : síntesis del nanocompuesto

Para la síntesis del nanocompuesto se empleó el método de síntesis hidrotérmal, el proceso se describe a continuación.

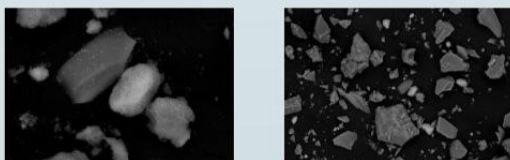
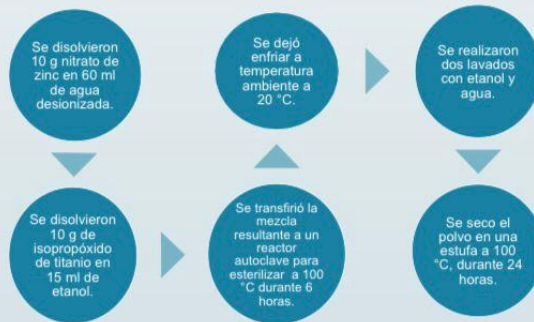


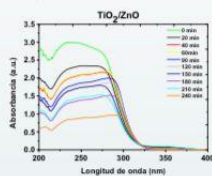
Fig. Imágenes SEM del nanocompuesto $TiO_2@ZnO$.

Análisis de resultados

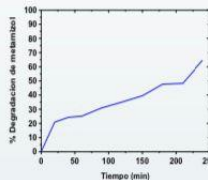
La morfología de tipo cristal sólido se confirmó en las micrografías de SEM, que corresponde al TiO_2 y muchos conglomerados que se ameritan al ZnO , en la mezcla del nanocompuesto. Las cuales revelan un tamaño de partícula de 21.5 y 24.5 nm. Las reflexiones cristalográficas que se observan en los espectros de DRX presentan picos bien definidos, los cuales se ameritan a una estructura de fase anatasa para el TiO_2 y fase wurtzita hexagonal para el ZnO .

Los espectros de absorbancia UV-vis, revelan que la molécula del metamizol si se fue degradando después de haber transcurrido las 4 horas del proceso fotocatalítico, obteniendo una eficiencia del 64.66 %.

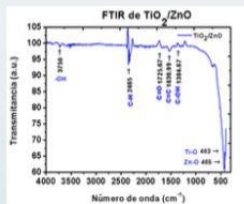
En el espectro FTIR, se observan bandas de estiramiento en 465 y 483 (cm^{-1}) correspondientes a los enlaces Ti-O y Zn-O.



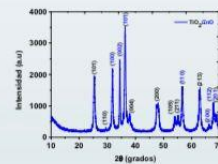
Espectros UV-vis de degradación de metamizol.



Porcentaje de degradación.



Espectro FTIR $TiO_2@ZnO$.



Difractograma DRX $TiO_2@ZnO$.

Conclusiones

El nanocompuesto $TiO_2@ZnO$ que actúa como fotocatalizador, es un fuerte candidato ya que tiene un alto potencial para aplicaciones ambientales e industriales, en la remediación de aguas contaminadas.

Las muestras analizadas mediante DRX presentan picos bien definidos, por lo que esto sugiere que tienen una alta cristalinidad.

La banda prohibida óptica del polvo sintetizado es de 2.96 eV, esto indica que se encuentra cerca de la región visible, por lo que este material también podría aplicarse en la fotodegradación de contaminantes usando la luz del sol.

Referencias

- [1] María C. Nevárez Martínez, (2017), Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2 . Avances en Química, Vol. 12, 45-59.
- [2] Carolyn Y. Guarín LL, Jaime E. Avendaño C., Bruno A. Bellozo C., Juan S. Carvajal M., Adriana C. Mera. B. (2008), Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos, utilizando dióxido de titanio e-171 y degussa p-25, Retakvn facultad de ingeniería, Vol.1, 33-43.
- [3] Leonidas A. Perez Estrada, Sixto Malato, Ana Aguera, Amadeo R. Fernandez Alba, (2007), Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs. Identification of intermediate products and toxicity assessment, Science direct, Vol. 129, 207-21.
- [4] Upadhyay GK, Rajput JK, Pathak TK, Kumar V, Purohit LP, (2018), Synthesis of $ZnO:TiO_2$ nanocomposites for photocatalyst application in visible light, Vacuum, Vol. 160, 154-163.
- [5] Feng, S. H., & Li, G. H. (2017), Hydrothermal and solvothermal syntheses. In Modern inorganic synthetic chemistry, Elsevier. 73 – 104.

Constancia CEECIM 2022



8. Referencias

- [1] María C. Nevárez Martínez, (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂, Avances en Química, Vol. 12, 45-59.
- [2] de Salud-Osakidetza, S. V. (2016). Desabastecimiento De Medicamentos: Un Problema Sin Resolver [Internet]. INFORMACIÓN FARMACOTERAPÉUTICA DE LA COMARCA. Vitoria-Gasteiz. Vol. 23.
- [3] Arcila Herrera, H., Barragán-Padilla, S., Borbolla-Escoboza, J. R., Canto-Solís, A., Castañeda-Hernández, G., de León-González, M., & Vargas-Correa, J. B. (2004). Consenso de un grupo de expertos mexicanos: Eficacia y seguridad del Metamizol (Dipirona). Gaceta médica de México, Vol. 1, 99-101.
- [4] J. Oliva, E. Viesca Villanueva, C.R. Garcia, C. Gomez Solis, L.A. Diaz Torres, F. Avalos Belmontes, C.M. Lopez Badillo, A I. Mtz Enriquez, M.A. Garcia Lobato, (2021). Effect of the urea concentration on the luminescence and photocatalytic properties of Sr₂CeO₄ powders synthesized by a combustion method, Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry.
- [5] Thostenson, E. T., Li, C., & Chou, T. W. (2005). Nanocomposites in context. Composites science and technology, Vol. 65, 491-516.
- [6] Felipe Díaz del Castillo Rodríguez, (2012). Introducción a los nanomateriales, Departamento de ingeniería, Laboratorio de tecnología de materiales.
- [7] V. Vargas, A. Sedova, S. Moscardini, L. Rocha, C. Falcony, (2019). Effect of silica coating on the structural and luminescent properties of Sm³⁺/Yb³⁺ or Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped TiO₂ nanoparticles, Ceramics International, Vol. 46, 3345-3352.
- [8] Upadhyay GK, Rajput JK, Pathak TK, Kumar V, Purohit LP, (2018). Synthesis of ZnO:TiO₂ nanocomposites for photocatalyst application in visible light, Vacuum, Vol. 160, 154-163.
- [9] Sun, Q., Xu, Y.M., (2009). Sensitization of TiO₂ with aluminum phthalocyanine: factors influencing the efficiency for chlorophenol degradation in water under visible light. J. Phys. Chem, Vol. 113, 12387-12394.
- [10] Silvia Gelover Santiago, Agustín Montes Brito, (2013). Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante fotocatálisis heterogénea con TiO₂, empleando luz solar, Proyecto terminal 1307.

- [11] Arnulfo Estrada Martínez, José Ortega Ruiz, Iván Urango Cardenas, German Enamorado Montes, José Marrugo Negrete, **(2019)**. Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales generadas en el baño del ganado, Revista de Investigación Agraria y Ambiental. Vol. 10, 115-126.
- [12] Carolayn Y. Guarín LL, Jaime E. Avendaño C., Bruno A. Bellozo C., Juan S. Carvajal M., Adriana C. Mera. B, **(2008)**. Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos, utilizando dióxido de titanio e-171 y degussa p-25, Retakvn facultad de ingeniería, Vol.1, 33-43.
- [13] Rita Lisseth R. P. **(2013)**. “Influencia de los fármacos presentes en el agua residual sobre la resistencia de la bacteria *Escherichia coli* y su eliminación por oxidación avanzada”, Tesis Doctoral.
- [14] M. Huber, F. Andersohn, G. Sarganas, **(2015)**. Agranulocitosis inducida por metamizol revisada: resultados del estudio prospectivo de vigilancia de casos y controles de Berlín Eur J Clin Pharmacol, Vol. 71, 219, 1-9.
- [15] Heriberto Arcila Herrera, Sergio Barragán Padilla, José Rafael Borbolla Escoboza, Antonio Canto Solís, Gilberto Castañeda Hernández, Maximiliano de León González, Miguel Ángel Genis Rondero, Vinicio Granados Soto, José Luis Gutiérrez García, Sonia Hernández Hernández, Alicia Kassian Rank, Víctor Lara Perea, Jorge Bernardo Vargas Corre, **(2004)**. Consenso de un grupo de expertos mexicanos. Eficacia y seguridad del Metamizol (Dipirona), Actualidades terapéuticas.
- [16] Vazquez Roig, P., Segarra, R., Blasco, C., Andreu, V., Picó, Y., **(2009)**. Determination of pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry, Journal of Chromatography A, Vol. 1217, 2471-83.
- [17] Leonidas A. Perez Estrada, Sixto Malato, Ana Aguera, Amadeo R. Fernandez Alba, **(2007)**. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs Identification of intermediate products and toxicity assessment, Science direct, Vol. 129, 207-21.
- [18] Mingjing Bian, Hongyan Zhang, Jun Zhang, Zhijun Li, **(2020)**. Effects of post-annealing on photoluminescence of Eu-doped ZnO microsphere for single-component white-light materials, Optik International Journal for light and electron optics, Vol. 209, 1-9.
- [19] J. Oliva, E. Viesca Villanueva, C.R. Garcia, C. Gomez Solis, L.A. Diaz Torres, F. Avalos Belmontes, C.M. Lopez Badillo, A I. Mtz Enriquez, M.A. Garcia Lobato, **(2021)**. Effect of the urea concentration on the luminescence and photocatalytic properties of Sr₂CeO₄ powders synthesized by a

combustion method, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*.

[20] Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2013). *Handbook of hydrothermal technology*, William Andrew.

[21] Marin, O., González, V., Budini, N., Tirado, M., & Comedi, D. (2020). The influence of methanol and NH_4Cl on solvothermal ZnO synthesis and properties. *Applied Physics A*, Vol.126, 1-13.

[22] Feng, S. H., & Li, G. H. (2017). Hydrothermal and solvothermal syntheses. In *Modern inorganic synthetic chemistry*, Elsevier. 73-104.

[23] Djurišić, A. B., & Leung, Y. H. (2006). Optical properties of ZnO. *Nanostruct. Small*, Vol. 2, 944-961.

[24] Maragliano, C., Lilliu, S., Dahlem, M. S., Chiesa, M., Souier, T., & Stefancich, M. (2014). Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by Scanning Kelvin Probe Microscopy. *Scientific reports*, Vol. 4, 1-7.

[25] S. Baruah and J. Dutta, (2009). "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures," *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 10, 1–19.

[26] Dhara, S., & Giri, P. K. (2012). Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film. *Thin Solid Films*, Vol. 15, 5000-5006.

[27] Miao, J., & Liu, B. (2015). II–VI semiconductor nanowires: ZnO. In *Semiconductor Nanowires*. Woodhead Publishing, 3 – 28.

[28] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., & Morkoç, A. H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, Vol. 4, 11.

[29] Ye, C., Fang, X., Hao, Y., Teng, X., & Zhang, L. (2005). Zinc oxide nanostructures: morphology derivation and evolution. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 42, 9758-19765.

[30] Xu, S., & Wang, Z. L. (2011). One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Research*, Vol. 4, 1013-1098.

[31] A. Janotti and C. G. Van De Walle, (2009). "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports Prog. Phys.*, Vol. 72, 12.

[32] Parra, R., Góes, M. S., Castro, M. S., Longo, E., Bueno, P. R., & Varela, J. A. (2008). Reaction pathway to the synthesis of anatase via the chemical

modification of titanium isopropoxide with acetic acid. *Chemistry of Materials*, Vol. 20, 143-150.

[33] Frazer, L. (2001). Titanium dioxide: environmental white knight?. *Environmental health perspectives*, Vol. 4, 174-177.

[34] Reddy, K. M., Manorama, S. V., & Reddy, A. R. (2003). Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 1, 239-245.

[35] Wold, A. (1993). Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂). *Chemistry of Materials*, Vol.3, 280-283.

[36] Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, Vol. 1, 1-21.

[37] Randorn, C., Wongnawa, S., & Boonsin, P. (2004). Bleaching of methylene blue by hydrated titanium dioxide. *Science Asia*, Vol. 30, 149-156.

[38] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 2, 145-157.

[39] Abdellah, M. H., Nosier, S. A., El-Shazly, A. H., & Mubarak, A. A. (2018). Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging. *Alexandria engineering journal*, Vol. 4, 3727-3735.

[40] Lee, B. N., Liaw, W. D., & Lou, J. C. (1999). Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension. *Environmental engineering science*, Vol. 3, 165-175.

[41] Vu, T. T., Valdés-Solís, T., & Marbán, G. (2014). High surface area stainless steel wire mesh-supported TiO₂ prepared by sacrificial template accelerated hydrolysis. A monolithic photocatalyst superior to P25 TiO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, 2229-2235.

[42] Theron, P., Pichat, P., Petrier, C., & Guillard, C. (2001). Water treatment by TiO₂ photocatalysis and/or ultrasound: degradations of phenyltrifluoromethylketone, a trifluoroacetic-acid-forming pollutant, and octan-1-ol, a very hydrophobic pollutant. *Water science and technology*, Vol. 5, 263-270.

[43] Matsuda, S., & Kato, A. (1983). Titanium oxide based catalysts-a review. *Applied Catalysis*, Vol. 2, 149-165.

- [44] Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. Surface science reports, Vol. 5-8, 53-229.
- [45] Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A. K., & Raj, B. (2006). Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. Current science, 1378-1383.
- [46] Pascual, J., Camassel, J., & Mathieu, H. (1978). Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂. Physical Review B, Vol. 10, 5606.
- [47] Cárdenas Ramírez, C. (2012). Evaluación de las propiedades físicas y fotocatalíticas de cemento adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio. Escuela de Ingeniería de Materiales.
- [48] Orlando, P. M. (2009). Estudio sobre las dependencias intrínsecas de las actividades fotocatalíticas sobre las propiedades estructurales y físicas de fotocatalizadores de óxido de titanio (IV). Universidad de Hokkaido, Japón.
- [49] Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 13, 2904-2939.
- [50] Dumitriu, C., & Pirvu, C. (2012). Electrochemical studies on TiO₂ nanotubes modified Ti electrodes. University politehnica of bucharest scientific bulletin series b-chemistry and materials science, Vol. 3, 93-106.
- [51] Antony, R. P., Mathews, T., Dasgupta, A., Dash, S., Tyagi, A. K., & Raj, B. (2011). Rapid breakdown anodization technique for the synthesis of high aspect ratio and high surface area anatase TiO₂ nanotube powders. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 3, 624-632.
- [52] Wang, X., Zhao, H., Quan, X., Zhao, Y., & Chen, S. (2009). Visible light photoelectrocatalysis with salicylic acid-modified TiO₂ nanotube array electrode for p-nitrophenol degradation. Journal of Hazardous Materials, Vol. 1, 547-552.
- [53] Andrés Arias Durán, Trabajo de Grado: Determinación de Parámetros Óptimos Para la Obtención de Películas Delgadas de TiO₂ en Fase Anatasa Mediante la Técnica Magnetron Sputtering D.C., Universidad del Valle, 2009.
- [54] Dolgov, L., Reedo, V., Kiisk, V., Pikker, S., Sildos, I., & Kikas, J. (2010). Structure and fluorescent properties of TiO₂: Sm³⁺-Ag composite. Optical Materials, Vol. 11, 1540-1544.

- [55] Quiroz Gaitán, H. P. (2014). Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO₂ para su aplicación en sensores ópticos. Departamento de Física..
- [56] Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T., & Fujishima, A. (2012). Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, Vol. 84, 103-111.
- [57] Grimes, C. A., & Mor, G. K. (2009). TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications. Springer Science & Business Media.
- [58] Yan, J., & Zhou, F. (2011). TiO₂ nanotubes: Structure optimization for solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 26, 9406-9418.
- [59] Miyazaki, H., Hyodo, T., Shimizu, Y., & Egashira, M. (2005). Hydrogen-sensing properties of anodically oxidized TiO₂ film sensors: Effects of preparation and pretreatment conditions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 1-2, 467-472.
- [60] Ollis, D. F., & Al Ekabi, H. (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air: proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, November, Elsevier Science Limited, Vol. 3, 8-13.