



**INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**



**UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE INGENIERÍA
CAMPUS ZACATECAS**

*SÍNTESIS DE LOS MATERIALES WO_3/TiO_2 /ZEOLITA PARA LA
DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN AGUA MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA*

TESIS INDIVIDUAL
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO AMBIENTAL

PRESENTA:
JESSICA GUADALUPE PIEDRA LÓPEZ

DIRECTORES DE TESIS:
DR. EN C. LUIS MARIO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
DR. EN. C. JOSÉ ALFONSO PINEDO ESCOBAR

ZACATECAS, ZACATECAS.
ABRIL, 2019

Autorización de uso de obra

Instituto Politécnico Nacional

P r e s e n t e

Bajo protesta de decir verdad la que suscribe Jessica Guadalupe Piedra López estudiante del programa de Ingeniería Ambiental, con número de boleta 2014670075, adscrito a la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Zacatecas; manifiesto ser autora y titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada *SÍNTESIS DE LOS MATERIALES WO_3/TiO_2 /ZEOLITA PARA LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN AGUA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA*, en adelante “La Tesis”, y de la cual se adjunta copia, por lo que por medio del presente y con fundamento en el artículo 27 fracción II, inciso b) de la Ley Federal del Derecho de Autor, otorgo a el Instituto Politécnico Nacional, en adelante El IPN, autorización no exclusiva para comunicar y exhibir públicamente total o parcialmente en medios digitales “La Tesis” por un periodo indefinido contado a partir de la fecha de la presente autorización, dicho periodo se renovará automáticamente en caso de no dar aviso expreso a El IPN de su terminación.

En virtud de lo anterior, El IPN deberá reconocer en todo momento mi calidad de autor de “La Tesis”.

Adicionalmente, y en mi calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales de “La Tesis”, manifiesto que la misma es original y que la presente autorización no contraviene ninguna otorgada por el suscrito respecto de “La Tesis”, por lo que deslindo de toda responsabilidad a El IPN en caso de que el contenido de “La Tesis”, convenios o contratos de confidencialidad o en general cualquier derecho de propiedad intelectual de terceros y asumo las consecuencias legales y económicas de cualquier demanda o reclamación que puedan derivarse del caso.

Zacatecas, Zac., a 11 de Abril del 2019.

Atentamente

Jessica Piedra L.

Jessica Guadalupe Piedra López

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por el apoyo incondicional que siempre me han brindado. Gracias por creer que soy capaz de poder lograr lo que me proponga, no importa lo que sea. Todo es para que estén orgullosos de mí.

A la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas del Instituto Politécnico Nacional por abrirme las puertas, al laboratorio de Bioingeniería por permitirme realizar este proyecto en sus instalaciones, y a todos los profesores que contribuyeron en mi formación como Ingeniera Ambiental, especialmente a Julio Urbina por siempre exigirme y creer en mi potencial.

A la Dra. Calorina Martínez Sánchez y al Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea Ambiental del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica por facilitarme el uso de sus instalaciones para desarrollar parte de este trabajo. Igualmente, al Dr. David A. de Haro-Del Río y al M. en C. Santiago Iván Suarez Vázquez de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León por facilitarme materiales y equipos de caracterización.

A mis asesores, el Dr. Luis Mario González Rodríguez por alentarme y compartir su conocimiento a lo largo de este proyecto y de mi trayectoria académica; y al Dr. José Alfonso Pinedo Escobar por su contribución al proyecto y por no desalentarme cuando los experimentos no salieron como esperaba, ya que a fin de cuentas estamos generando conocimiento.

A mis revisores el Dr. Horacio Inchaurregui por apoyarme con la comprensión de lo que es la fotocatalisis y que se puede lograr con ella; al M. en C. Miguel Mauricio Aguilera Flores por enseñarme con tanto entusiasmo las materias fundamentales e indispensables de esta ingeniería y por su contribución al proyecto; al I.Q. Raudel Medina Leños por apoyarme a lo largo de este proyecto en el laboratorio.

A mis cuatro fantásticos, Paola, Gloria, Diana y Orlando muchas gracias por ser parte de cada paso que dimos durante estos 5 años, por siempre motivarnos unos a otros y nunca dejarnos vencer. A mis apoyos mecánicos y sistemáticos, Pacheco y Carlos, por ayudarme y soportarme cuando lo necesitaba. Gracias Manuel, Daniel, Hazael y Fabian por el soporte y aliento que me han brindado desde que nos conocimos.

RESUMEN

La creciente contaminación de los sistemas de agua a partir de una amplia variedad de fuentes industriales, municipales y agrícolas, que se liberan deliberadamente en el medio ambiente, ha afectado gravemente la calidad y disponibilidad del agua. Aunque la naturaleza de los problemas de contaminación puede variar, generalmente se deben a pesticidas y colorantes orgánicos. Muchos de estos contaminantes químicos son capaces de pasar a través de plantas de tratamiento de aguas residuales sin alteraciones, al menos hasta cierto punto.

Recientemente, las actividades de investigación se han centrado en los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para la destrucción de contaminantes resistentes a los métodos convencionales. Como uno de los POA importantes, el proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea es de especial interés. Se ha buscado mejorar la eficiencia fotocatalítica, la mineralización completa de compuestos orgánicos, la estabilidad y la reutilización de materiales semiconductores en el tratamiento real de aguas residuales.

Así, el objetivo de este trabajo fue sintetizar compósitos semiconductor/zeolita para la evaluación de la fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales textiles, utilizando naranja de metilo (NM) como contaminante modelo.

Los materiales preparados fueron WO_3/TiO_2 (10/90%), $\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ (30/70% y 60/40%), $\text{WO}_3/\text{Zeolita}$ (30/70%) y $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ (30/70%). La zeolita Y se sintetizó por el método hidrotérmico, mientras que los compuestos semiconductores/zeolita se llevaron a cabo mediante una mezcla física simple con calcinación. La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó mediante la degradación del contaminante modelo, naranja de metilo, en medio acuoso en un reactor con agitación magnética, aireación (1 mL/min) y radiación constantes bajo una lámpara UV de $\lambda=365$ nm. Además, se realizaron pruebas para determinar el efecto de pH y de apantallamiento.

Se llevó a cabo la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Rayos X dispersiva de energía (SEM-EDS), Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y determinación de huecos en la superficie de los catalizadores.

Los patrones de DRX mostraron que se mantuvieron las fases cristalinas del WO_3 , TiO_2 y Zeolita Y después de su incorporación por el método físico. Mediante FTIR se observó que se mantienen las bandas características de cada uno de los materiales indicando que no hay una interacción química entre ellos. En las micrografías se observaron que el TiO_2 y el WO_3 se encontraban distribuidos, sin embargo, también se observaron agregados de zeolita. No se detectó un cambio significativo en las propiedades ópticas del material, no obstante, todos los materiales obtuvieron una energía de banda prohibida menor que la del TiO_2 (3.04 eV). De acuerdo con el modelo BET, la zeolita Y pura tiene un área de superficie más grande, $500 \text{ m}^2/\text{g}$, y los materiales compuestos van desde $336.9 \text{ m}^2/\text{g}$ a $52.14 \text{ m}^2/\text{g}$.

En la degradación de naranja de metilo bajo luz UV y pH natural de la solución (~10) los compuestos TiO_2 y WO_3/TiO_2 fueron los mejores fotocatalizadores, degradando casi completamente la molécula de tinte, alcanzando el estado estable a 320 y 180 minutos, respectivamente. Los compuestos $\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$, $\text{WO}_3/\text{Zeolita}$ y $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ mostraron una degradación de NM más baja que los catalizadores semiconductores, a pesar de tener mayores áreas superficiales, especialmente el compuesto $\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ que mostró una gran contribución de adsorción.

Palabras clave: contaminante emergente, colorante orgánico, compósito, energía de banda prohibida, área superficial, adsorción

ABSTRACT

The increasing contamination of water systems from a wide variety of industrial, municipal and agricultural sources, which are deliberately released into the environment, has severely affected the quality and availability of water. Although the nature of pollution problems may vary, they are usually due to pesticides and organic dyes. Many of these chemical pollutants are, of course, so far.

The research activities focus on advanced oxidation processes (AOP) for the destruction of contaminants in current methods. As one of the important points, the process of heterogeneous photocatalytic oxidation is of special interest. It has sought to improve photocatalytic efficiency, complete mineralization of organic compounds, stability and reuse of semiconductor materials in the actual treatment of wastewater.

Thus, the objective of this work was to synthesize semiconductor/zeolite composites for the evaluation of heterogeneous photocatalysis for the treatment of textile wastewater, using methyl orange (MO) as a model pollutant.

The materials prepared were WO_3/TiO_2 (10/90%), $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ (30/70% and 60/40%), $\text{WO}_3/\text{Zeolite}$ (30/70%) and $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ (30/70%). The Y-Zeolite was synthesized by the hydrothermal method, while the semiconductor/zeolite compounds were carried out by a simple physical mixture with calcination. The photocatalytic activity of the materials was evaluated by the degradation of the model pollutant, methyl orange, in aqueous medium in a reactor with magnetic stirring, aeration (1 L/min) and constant radiation of a UV lamp of $\lambda=365$ nm. In addition, tests were carried out to determine the effect of pH and screening.

The characterization was carried out by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), Nitrogen physisorption, Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Infrared Spectroscopy with Transformed Fourier (ISTF) and determination of holes in the surface of the catalysts.

The XRD patterns showed that the crystalline phases of WO_3 , TiO_2 and Y-Zeolite were maintained after their incorporation by the physical method. Using ISTF it was observed that the characteristic bands of each of the materials are maintained, indicating that there is no chemical interaction between them. In the micrographs it was observed that TiO_2 and WO_3 were distributed, however, aggregates of zeolite were also observed. No significant change in the optical properties of the material was detected, however, all the materials obtained a band gap less than that of TiO_2 (3.04 eV). According to the BET model, pure Y-Zeolite has the largest surface area, 500 m^2/g , and composite materials range from 336.9 m^2/g to 52.14 m^2/g .

In the degradation of methyl orange under UV light and natural pH of the solution (~10) the compounds TiO_2 and WO_3/TiO_2 were the best catalysts, almost completely degrading the dye molecule, reaching the stable state at 320 and 180 minutes, respectively. The compounds $\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$, $\text{WO}_3/\text{Zeolite}$ and $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$ showed a lower MO degradation than the

semiconductor catalysts, despite having higher surface areas, especially the TiO_2 /Zeolite compound which showed a large adsorption contribution.

Keywords: emerging pollutants, organic colorant, composite, band gap, surface area, adsorption

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Abstract	iv
Índice de figuras	viii
Índice de tablas	x
Lista de abreviaturas	xi
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	4
2.1 La contaminación del agua	4
2.1.1 Contaminantes Emergentes	5
2.1.2 La contaminación del agua en México por la industria	6
2.1.3 Aguas residuales textiles	7
2.2 Análisis de aguas en México	13
2.3 Tratamiento de aguas residuales	15
2.3.1 Pretratamiento	15
2.3.2 Tratamiento primario	16
2.3.3 Tratamiento secundario	16
2.3.4 Tratamiento terciario o avanzado	17
2.4 Tratamientos para aguas residuales textiles	17
2.5 Procesos de Oxidación Avanzada	18
2.6 Fotocatálisis heterogénea	19
2.6.1 Fotodegradación de naranja de metilo	22
2.6.2 TiO ₂ como semiconductor	23
2.6.3 WO ₃ como semiconductor	25
2.6.4 Co-Catalizador	28
2.7 Compósitos semiconductor/zeolita en fotocatalisis	30
2.7.1 Zeolitas como soporte	36
2.7.2 Zeolita Y (Faujasita)	37
2.8 Perspectivas de los materiales fotocatalíticos en la fotocatalisis ambiental	38
2.9 Técnicas de caracterización de materiales	41
2.9.1 Difracción de Rayos X	42
2.9.2 Microscopía Electrónica de Barrido	42
2.9.3 Fisorción de Nitrógeno	44
2.9.4 Espectroscopia con Reflectancia Difusa	45
2.9.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	46

2.9.6 Determinación de huecos en la superficie de los catalizadores	46
CAPÍTULO 3 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	48
3.1 Justificación	48
3.2 Objetivo general	49
3.3 Objetivos específicos	49
CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA	50
4.1 Síntesis del soporte de zeolita Y	50
4.2 Síntesis de los compósitos	50
4.3 Caracterización de materiales	51
4.3.1 Difracción de Rayos X	51
4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido	51
4.3.3 Fisisorción de Nitrógeno	51
4.3.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa	51
4.3.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	52
4.3.6 Determinación de huecos en la superficie de los catalizadores	52
4.4 Pruebas de degradación	52
4.4.1 Efectos de pH y apantallamiento	53
CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
5.1 Caracterización de materiales	55
5.1.1 Difracción de Rayos X	55
5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido	57
5.1.3 Fisisorción de Nitrógeno	60
5.1.4 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa	61
5.1.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	63
5.1.6 Determinación de huecos en la superficie de los catalizadores	64
5.2 Pruebas de degradación	65
5.2.1 Efectos de pH y apantallamiento	69
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS	76
6.1 Conclusiones	76
6.2 Prospectivas	78
Referencias	79
Anexos	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de naranja de metilo.	12
Figura 2. Representación esquemática de las reacciones de transferencia de electrones en partículas de semiconductor.	21
Figura 3. Diagrama que muestra los principales eventos de fotocatalisis sobre semiconductores.	21
Figura 4. Mecanismo de fotodegradación del NM.	22
Figura 5. Estructuras más comunes de TiO ₂ : (a) rutilo y (b) anatasa.	23
Figura 6. Estructura atómica de WO ₃ mostrando algunas vacancias de oxígeno que puede presentar el material.	25
Figura 7. Esquemas que muestran la transición entre bandas en semiconductores (a) directos e (b) indirectos y (c) los espectros de absorción óptica.	26
Figura 8. Transiciones producidas por un fonón (horizontal) y un fotón (vertical).	27
Figura 9. Estructura de bandas del WO ₃ , donde se demuestra su transición indirecta que presenta el material.	27
Figura 10. Estructura cristalina monoclinica del óxido de tungsteno (WO ₃).	28
Figura 11. Intercambio entre carga y actividad de co-catalizador.	28
Figura 12. Representación de dispersión del semiconductor en la zeolita.	31
Figura 13. Esquema de un procedimiento de síntesis directo a partir de precursores del marco inorgánico (tetraetoxisilano) y especies metálicas activas (M).	32
Figura 14. Modificaciones post-síntesis de silicatos mesoporosos. Se eligieron varias estrategias para introducir funciones catalíticas en el soporte: (a) injerto, (b) anclaje, (c) impregnación, e (d) interacciones electrostáticas.	32
Figura 15. Estructura de las zeolitas más utilizadas para aplicaciones fotocatalíticas (se muestran el sistema de poros y sus dimensiones).	37
Figura 16. Estructura de una zeolita Faujasita. (b) representación simplificada del cuboetaedro (a), en el que aparecen los átomos de oxígeno (○) y los de aluminio o silicio (●). Estos cuboetaedros unidos forman a la zeolita Faujasita (c).	38
Figura 17. Tendencias futuras de semiconductores modificados para aplicaciones ambientales.	39
Figura 18. Ejemplo de imágenes (a) SEM y (b) EDS.	43
Figura 19. Ejemplo de mapeo por EDS.	44
Figura 20. Clasificación de las isotermas de adsorción (IUPAC).	45

Figura 21. Montaje experimental del sistema fotocatalítico.	52
Figura 22. Imágenes fotográficas (a) ZY (b) T/ZY (c) W/ZY (d) W/T y (e) WT/ZY.	54
Figura 23. Imágenes fotográficas (a) P25 y (b) W.	55
Figura 24. Difractograma de ZY.	55
Figura 25. Difractograma de W/T.	56
Figura 26. Difractogramas de ZY, WT/ZY, W/ZY, T/ZY y W/T.	57
Figura 27. Análisis SEM y EDS de (a) y (b) WT/ZY, (c) y (d) T/ZY.	58
Figura 28. Análisis de mapeo elemental por SEM/EDX de T/ZY que muestra (a) la muestra analizada (b) mapa de silicio (c) mapa de oxígeno y (d) mapa de titanio.	59
Figura 29. Análisis de mapeo elemental por SEM/EDX de WT/ZY que muestra (a) la muestra analizada (b) mapa de silicio (c) mapa de titanio y (d) mapa de tungsteno.	59
Figura 30. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, (\blacktriangle) adsorción y (Δ) desorción.	60
Figura 31. (a) Espectros de absorción UV-Vis de semiconductores y materiales sintetizados (b) gráfico de $F(R)eV^{1/2}$ vs $h\nu$ de los diferentes catalizadores.	62
Figura 32. FTIR para todos los materiales preparados.	63
Figura 33. Espectros UV-Vis de solución acuosa de KI 0.01 M en presencia de los materiales sintetizados bajo luz UV a los 90 minutos.	65
Figura 34. Degradación de naranja de metilo: (a) comportamiento cinético; (b) Porcentaje de adsorción-degradación.	66
Figura 35. Diagramas esquemáticos del mecanismo fotocatalítico del WO_3/TiO_2 (a) el $h\nu > 3.2$ eV, y (b) el $h\nu < 3.2$ eV.	67
Figura 36. Representación esquemática de la síntesis basada en mezcla física.	68
Figura 37. Degradación de NM con (a) diferentes cantidades de T/ZY y T/ZY-6, y (b) diferentes cantidades de P25.	70
Figura 38. Degradación de naranja de metilo para el T/ZY a diferentes valores de pH.	72
Figura 39. Estructura del NM en medio básico y medio ácido.	72
Figura 40. Química de los diferentes métodos de degradación de la zeolita.	73
Figura 41. Función de Kubelka-Muk para el compósito TiO_2/WO_3 .	96
Figura 42. Espectro de absorción del naranja de metilo (a) pH 7, (b) pH 5 y (c) pH 10.	97
Figura 43. Curva de calibración del naranja de metilo (a) pH 7, (b) pH 5 y (c) pH 10.	98
Figura 44. Espectros para la determinación de huecos en la superficie durante 6 horas de (a) P25, (b) W, (c) W/T, (d) T/ZY, (e) W/ZY, (f) WT/ZY y (g) ZY.	100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Calidad del agua vigilada por la red de monitoreo.	6
Tabla 2. Descargas de aguas residuales no municipales, incluyendo a la industria.	7
Tabla 3. Tipos de tratamiento de aguas residuales industriales, 2017.	7
Tabla 4. Potenciales contaminantes específicos de las operaciones de procesamiento húmedo de textiles.	8
Tabla 5. Cargas específicas para operaciones principales en acabados textiles.	9
Tabla 6. Visión general de los problemas ambientales relacionados con la clase de tinte específica.	11
Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del naranja de metilo.	12
Tabla 8. Contaminantes vigilados por las NOM en materia de agua potable y residual.	14
Tabla 9. Composición y designación de los fotocatalizadores.	51
Tabla 10. Modificación en la cantidad de catalizador T/ZY.	53
Tabla 11. Comparación del porcentaje de composición teórica y experimental de las muestras T/ZY y WT/ZY.	58
Tabla 12. Área superficial y energía de banda prohibida para catalizadores sintetizados.	62
Tabla 13. Resultados de la degradación de NM.	68
Tabla 14. Resultados de la degradación de NM con diferentes cantidades de T/Z y T/Z-6.	70
Tabla 15. Punto de carga cero de los catalizadores y estructura superficial del naranja de metilo dependiente del pH.	71
Tabla 16. Ecuaciones para determinar la concentración del NM a diferentes valores de pH y sus coeficientes de correlación.	98
Tabla 17. Composición elemental teórica y experimental de las muestras T/ZY y WT/ZY determinadas por EDX.	99

LISTA DE ABREVIATURAS

$\lambda_{\text{máx}}$	Longitud de onda máxima
AOX	Compuestos Orgánicos Halogenados
BC	Banda de Conducción
BET	Método Brunauer, Emmett y Teller
BV	Banda de Valencia
CE	Contaminante Emergente
CF	Coliformes Fecales
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DRX	Difracción de Rayos X
DRS	Espectroscopia de Reflectancia Difusa
e ⁻	Electrón fotogenerado
EDS	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva
E _g	Energía de banda prohibida
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
h ⁺	Hueco fotogenerado
h _v	Energía de fotones
I ⁻	Ion Yoduro
I ₃ ⁻	Ion Triyoduro
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>k</i>	Constante de velocidad aparente
K-M	Modelo de Kubelka-Munk
KI	Yoduro de Potasio
NM	Naranja de Metilo
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
P25	TiO ₂

POA	Proceso de Oxidación Avanzada
R ²	Coefficiente de correlación de Pearson
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SSA	Secretaría de Salud y Asistencia
SST	Sólidos Suspendidos Totales
T/ZY	Compósito TiO ₂ /Zeolita
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visible
W	WO ₃
W/ZY	Compósito WO ₃ /Zeolita
W/T	Compósito WO ₃ /TiO ₂
WT/ZY	Compósito WO ₃ /TiO ₂ /Zeolita
ZY	Zeolita Faujasita Y

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso esencial para el desarrollo de las actividades humanas. Los humanos precisan de su disponibilidad no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y continuidad de las actividades de varios sectores industriales y económicos. En las últimas décadas, con la finalidad de producir más alimentos y energía, así como de dotar del servicio de agua potable a una población cada vez más numerosa, la demanda por el líquido ha crecido significativamente. Otro problema importante relacionado con la posibilidad de utilizar el agua es su grado de contaminación, ya que si no tiene la calidad adecuada puede agravar el problema de la escasez (CONAGUA, 2015).

En México, el 74% de los ríos, lagos y embalses que monitorea la Comisión Nacional del Agua tiene diferentes grados de contaminación. Los principales contaminantes son: materia orgánica, nutrientes (nitrógeno y fósforo) y microorganismos (coliformes totales y coliformes fecales), pero hay otros como materia orgánica refractaria y metales pesados, que se presentan en áreas con actividad industrial (CEMDA; FEA, 2014). Existe normatividad que establece los parámetros que debe cumplir el agua ya sea para su uso o para su descarga, pero es difícil seleccionar un número adecuado de parámetros relevantes y fácil de medir, dada la amplia variedad de compuestos contaminantes que existen (700,000 compuestos aproximadamente, de origen antropogénico) (Rosales, 2017). En las últimas dos décadas se han identificado grupos de contaminantes que se caracterizan por una alta persistencia y baja degradación en el ambiente denominados contaminantes emergentes (Robledo *et al.*, 2017).

Los contaminantes emergentes corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia. Ejemplos de los compuestos que han emergido recientemente como particularmente relevantes, son los surfactantes, productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, aditivos de las gasolinas, aguas residuales industriales, esteroides y hormonas y subproductos de la desinfección del agua (Barceló, 2003).

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales no son del todo satisfactorios, al punto que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar tratamientos avanzados. Por tal razón, es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de contaminantes, especialmente los contaminantes emergentes, a un bajo costo económico, energético y ambiental.

Entre los procesos que se han empleado para remover diversos tipos de contaminantes emergentes, se encuentran los procesos de oxidación avanzada, los cuales generan radicales hidroxilos en cantidades suficientes para ser capaces de oxidar la mayoría de los compuestos

químicos complejos presentes en aguas residuales. Entre estos procesos se incluye la oxidación fotocatalítica que consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación y fotocatalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos (usando radiación UV o luz solar) (Anjejo, 2017).

El naranja de metilo es un compuesto muy estable, es resistente a la biodegradación y se utiliza de forma habitual en la industria textil, una de las actividades que mayor cantidad de efluentes líquidos genera y que es responsable de dos terceras partes del vertido total de colorantes (Pradeep *et al.*, 2014). Ya que este compuesto no es biodegradable cuando está presente como contaminante en las aguas residuales, la fotocatalisis heterogénea se propone como alternativa para su eliminación de dichos efluentes (Guettai y Amar, 2005).

Tomando en cuenta esto, se estableció el naranja de metilo como contaminante modelo para este trabajo, ya que es un colorante azoderivado empleado en gran variedad de productos, pero algunos de ellos, además de afectar, como todos los colorantes, a la actividad fotosintética de los organismos acuáticos reduciendo la cantidad de luz que reciben, son potencialmente carcinógenos y genotóxicos (Hernández y Medina, 2015).

A pesar de que la fotocatalisis heterogénea ha mostrado ser un mecanismo efectivo en la degradación de numerosos compuestos contaminantes, presenta algunas dificultades ya que esta se basa en una secuencia de etapas que implican adsorción de compuestos en la superficie del material sólido, reacciones superficiales y desorción de productos finales (Li *et al.*, 2008). Se están implementando métodos capaces de eliminar dichas dificultades mediante modificaciones morfológicas, como el aumento del área de la superficie y la porosidad, o modificaciones químicas, mediante la incorporación de componentes adicionales en la estructura del semiconductor (Coronado *et al.*, 2013). Los materiales zeolíticos han adquirido una importancia significativa debido a su alta superficie, estabilidad térmica, sus propiedades fotofísicas específicas y sus procesos de transferencia de electrones (Jothivenkatachalam *et al.*, 2014). En este trabajo se utilizó de la Zeolita Y como soporte para los semiconductores y se realizó la síntesis y evaluación de los compuestos $\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$, $\text{WO}_3/\text{Zeolita}$ y $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{Zeolita}$ como catalizadores para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo en solución acuosa.

El Capítulo 2, muestra la revisión bibliográfica, donde se presenta una breve descripción de la contaminación del agua, el tipo y origen del contaminante de estudio, así como características particulares del mismo, técnicas de tratamiento llevadas a cabo actualmente y los procesos de oxidación avanzada, el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea, las propiedades de los compósitos semiconductor/zeolita y la descripción de las técnicas de caracterización que se utilizaron en el trabajo.

En el Capítulo 3 se observa la justificación y objetivos planteados para el presente proyecto, y en el Capítulo 4 se presentan los materiales y métodos empleados para cumplir estos objetivos.

Consecuentemente, en el Capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos realizados con el fin de evaluar la degradación fotocatalítica de NM con los diferentes materiales preparados; así como la caracterización de estos. Finalmente, en el Capítulo 6, las conclusiones del presente proyecto y recomendaciones para próximos trabajos.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

En la primera sección del presente capítulo se aborda una descripción general de la contaminación del agua, enfocado a la contaminación por aguas residuales textiles, así como las características principales del contaminante modelo (naranja de metilo). En la segunda sección se resumen las Normas Oficiales Mexicanas referentes a la calidad del agua, los contaminantes vigilados por estas normas en materia de agua potable y residual, además de las posibles técnicas a utilizar para la detección de contaminantes en el agua. Las etapas de los tratamientos de aguas residuales se describen en la tercera sección, los tratamientos que se han usado para las aguas residuales textiles en la cuarta sección y los procesos de oxidación avanzada en la quinta sección de este capítulo. En la sexta sección se detalla el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea y la fotodegradación del naranja de metilo, del mismo modo, se detallan las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores TiO_2 y WO_3 . El uso de la zeolita como soporte para compósitos semiconductor/zeolita, las propiedades de la zeolita Y para usos en la fotocatalisis y algunos antecedentes del uso de la zeolita como soporte en fotocatalisis se reseñan en la séptima sección. La octava sección puntualiza las perspectivas de los materiales fotocatalíticos en la fotocatalisis ambiental. Por último, en la novena sección se describen los fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

2.1 La contaminación del agua

Desde julio de 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció como derecho humano el acceso al agua. La resolución establece que cada persona debe tener acceso a una cantidad de entre los 50 y los 100 litros por día para cubrir sus necesidades domésticas y personales. Sin embargo, a pesar de ser reconocido como un derecho y un recurso clave en el desarrollo sostenible, la salud, la educación, el crecimiento económico y el medio ambiente, la Organización Mundial de Salud señala que la escasez de agua afecta a cuatro de cada diez personas a nivel internacional (García, 2018).

El agua pasó de ser un recurso considerado casi inagotable a ser un recurso mucho menos abundante. Y lo que resulta aún más alarmante es que todo este cúmulo de circunstancias y actividades dio origen a otro problema que acrecentó el de la escasez del agua: la contaminación. Tanto la agricultura como la industria y las cada vez más populosas ciudades se convirtieron en focos de contaminación del agua y la dejaron inservible en muchos casos. A la larga, el represamiento de los cuerpos de agua, el crecimiento de los asentamientos urbanos y el desarrollo de grandes centros industriales, sin una infraestructura con capacidad de saneamiento suficiente, propició que muchos de los ríos se convirtieran paulatinamente en canales conductores de aguas negras o residuales, lo que causó un drástico impacto la disponibilidad del agua (CONAGUA, 2010).

La contaminación del agua se define como la introducción directa o indirecta, de sustancias o energía, que da como resultado una alteración negativa a la calidad del agua y como subsecuente el daño de recursos vivos, daño a la salud humana y el impedimento del uso de agua para actividades agrícolas, industriales y domésticas. La calidad del agua es el grupo de concentraciones, especificaciones, sustancias orgánicas e inorgánicas y la composición y estado de la biota encontrada en el agua (Campos, 2003).

2.1.1 Contaminantes Emergentes

El término de contaminantes emergentes (CE) generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ambiental negativo, así como efectos adversos sobre la salud (Barceló y López de Alda, 2007).

Los CE comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y agregados industriales, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas; también incluyen la síntesis de nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos químicos ya existentes, de los cuales existe una limitada información disponible sobre el efecto que puede causar en la salud humana y en los ecosistemas. Por estas razones, la mayoría de las nuevas investigaciones han centrado sus estudios en la aparición de estos contaminantes orgánicos en aguas superficiales, como las utilizadas en actividades domésticas, que luego reciben tratamiento químico; en aguas de arroyos; aguas residuales con tratamiento biológico, y en agua potable (de consumo humano), entre otras, ya que estas son más susceptibles de contener concentraciones mayores de CE que las aguas subterráneas (Soto *et al.*, 2012).

En las últimas dos décadas se ha identificado que los CE se caracterizan por una alta persistencia y baja degradación en el ambiente. La persistencia de estos compuestos en el medio acuático depende de sus propiedades químicas como: solubilidad, volatilidad, absorción, biodegradación, polaridad y estabilidad; estos factores afectan la eficiencia de los procesos de tratamiento de las aguas residuales donde son transportados y, por ende, el grado de remoción de estos contaminantes (Verlicchi *et al.*, 2012).

Se estima que a nivel mundial se vierten anualmente a las aguas superficiales cerca de 300 millones de toneladas de compuestos sintéticos, entre los que se encuentran productos farmacéuticos, industriales y de consumo (Kümmerer, 2011). En México se tiene poca información científica sobre la presencia de mezclas complejas de contaminantes no regulados, que tienen diversos orígenes y que representan un problema ambiental.

La escasez de datos ambientales disponibles sobre los contaminantes emergentes dificulta su regulación a través de las Normas Oficiales Mexicanas para el control de la contaminación del

agua. Esto es relevante en un contexto de escasez creciente de agua dulce y donde se buscan alternativas para disponer de aguas residuales tratadas para su reutilización (CONAGUA, 2015). Por otro lado, los sistemas de tratamiento de aguas residuales que operan en México fueron diseñados para depurar sólidos, materia orgánica disuelta y nutrientes, por lo que muchos compuestos tóxicos pasan el proceso de tratamiento con poca o ninguna modificación en su concentración (Robledo *et al.*, 2017).

2.1.2 La contaminación del agua en México por la industria

El abastecimiento del agua en México afronta diferentes problemáticas que van desde la sobreexplotación de los mantos acuíferos, los problemas en la red de distribución del agua, la contaminación y la falta de un control sobre las concesiones (García, 2018).

Cuando el agua es utilizada por las industrias en un proceso químico queda contaminada. Limpiarla para volver a usarla, cuesta casi lo mismo que el valor del producto que crean, por lo que es un costo que las industrias no consiguen absorber. El gobierno señala que si las industrias no pueden recircular el agua que utilizan, la deben descargar en los cuerpos de aguas superficiales bajo las condiciones establecidas en las Normas Oficiales Mexicanas. Existen multas para los industriales cuando exceden los parámetros de descarga, mismos que son cubiertos, por lo que se ha generado la idea de que el pago es un cobro para poder contaminar. Se hace necesario entonces una vigilancia más cercana por parte de las autoridades ambientales en las descargas de aguas residuales (García, 2018).

Sumado a esto, la falta de plantas de tratamiento de agua en empresas medianas y pequeñas y los tiraderos clandestinos ocasionan contaminación en cuerpos de agua, lo que origina la presencia de patógenos y contaminantes y en consecuencia enfermedades en las poblaciones (García, 2018).

La calidad del agua se vigila en la red de monitoreo de la Comisión Nacional del Agua, a través de cuatro parámetros principales: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Suspendidos Totales (SST) y Coliformes Fecales (CF). En la Tabla 1 se muestra el porcentaje de sitios vigilados con una calidad de agua aceptable.

Tabla 1. Calidad del agua vigilada por la red de monitoreo.

Parámetro	Sitios monitoreados	Porcentaje con calidad aceptable a excelente (%)
DQO	2,813	66.5
DBO ₅	2,812	89.5
SST	3,752	94.8
CF	3,751	44.6

Fuente: CONAGUA (2018).

La DBO₅, DQO y CF resultan del vertido de aguas residuales municipales e industriales. Los SST se originan por descargas de aguas residuales o por erosión hídrica. Las descargas de aguas residuales municipales son generadas en los núcleos de población y colectadas en los sistemas de alcantarillado urbanos y rurales, las no municipales son aquellas generadas por otros usos, como puede ser la industria autoabastecida y que se descargan directamente a cuerpos de agua nacionales sin ser colectadas por sistemas de alcantarillado. La secuencia de generación de aguas residuales no municipales, tratamiento/remoción se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Descargas de aguas residuales no municipales, incluyendo a la industria.

	Volumen (m ³ /s)	Carga contaminante (millones de toneladas de DBO ₅ al año)	
Aguas residuales generadas	218.1	Carga de contaminante	10.32
Aguas tratadas	83.7	Remoción de contaminante	1.75

Fuente: CONAGUA (2018).

En el año 2017, la industria trató 83.7 m³/s de aguas residuales, en 3,025 plantas en operación a escala nacional. La Tabla 3 ilustra los principales procesos en que se desglosa el tratamiento industrial.

Tabla 3. Tipos de tratamiento de aguas residuales industriales, 2017.

Tipo de tratamiento	Propósito	Número de plantas	Gasto de operación (m ³ /s)	%
Primario	Ajustar el pH y remover materiales orgánicos y/o inorgánicos en suspensión con tamaño igual o mayor a 0.1 mm	951	23.60	28.2
Secundario	Remover materiales orgánicos coloidales y disueltos.	1,833	55.08	65.8
Terciario	Remover materiales disueltos que incluyen gases, sustancias orgánicas naturales y sintéticas, iones, bacterias y virus	91	2.82	3.4
No especificado	-	250	2.18	2.6
	Total	3,025	83.69	100.0

Fuente: CONAGUA (2018).

2.1.3 Aguas residuales textiles

La industria textil y de la confección abarca una extensa cadena industrial que incluye desde la obtención de materias primas textiles (fibras químicas), pasando por la producción de los diversos productos intermedios (hilados, tejidos, no tejidos, etc.), hasta la obtención de los artículos textiles finales, con aplicaciones en campos tan diversos como textiles para indumentaria, hogar y decoración y uso técnico (Pey Clemente, 2008).

Entre los principales aspectos medioambientales generados por la industria textil (consumo de agua y energía, generación de residuos, emisiones atmosféricas y generación de aguas residuales), los que provocan una mayor incidencia sobre el medio son el consumo de agua y la generación de aguas residuales, debido fundamentalmente a las industrias de ennoblecimiento textil que consumen importantes cantidades de agua y generan efluentes con cargas contaminantes elevadas (Pey Clemente, 2008). El agua promedio en los procesos textiles es de 160 kg por kg de producto terminado (Pey Clemente, 2008).

En cada una de las etapas de transformación, las materias textiles se ven sometidas a una serie de tratamientos en los que intervienen productos químicos, el medio habitual de aplicación de estos a las materias textiles es el agua, en la que se disuelven o dispersan los reactivos a utilizar en cada caso. No obstante, las aguas residuales generadas por la industria textil presentan diferencias cualitativas y cuantitativas importantes dependiendo del subsector que se contemple y, dentro de estos, del proceso seguido en cada caso. Además de las elevadas cargas orgánicas, uno de los parámetros que caracterizan a las aguas residuales textiles, es su fuerte coloración (Pey Clemente, 2008).

Estas corrientes contienen una amplia gama de contaminantes que deben eliminarse de los efluentes textiles antes de su disposición. Los compuestos orgánicos e inorgánicos utilizados en los procesos textiles se descargan en las aguas residuales a niveles promedio de 80% y 90%, respectivamente. La Tabla 4 presenta un resumen de los compuestos potencialmente tóxicos liberados durante las diversas operaciones textiles. La limpieza, el teñido, la impresión y el acabado generan la mayoría de las aguas residuales textiles, ya que requieren muchas secuencias de enjuague después de cada paso. Como promedio, entre el 60 y el 90% del agua total se utiliza para enjuagar (Groves *et al.*, 1979).

Tabla 4. Potenciales contaminantes específicos de las operaciones de procesamiento húmedo de textiles.

Proceso	Compuesto
Diseño	Enzimas, almidón, ceras, amoníaco
Fregado	Residuos de desinfectantes e insecticidas, NaOH, surfactantes, jabones, grasas, ceras, pectinas, aceites, hilos, agentes antiestáticos, solventes usados, enzimas
Blanqueo	H ₂ O ₂ , compuestos orgánicos halogenados, silicato de sodio o estabilizador orgánico, pH alto
Mercerizar	pH alto, NaOH
Tintura	Color, metales, sales, surfactantes, auxiliares de procesamiento orgánico, sulfuro, acidez / alcalinidad, formaldehído
Impresión	Urea, solventes, color, metales
Refinamiento	Resinas, ceras, compuestos clorados, acetato, estearato, solventes usados, suavizantes

Fuente: Correia *et al.* (1994).

En la Tabla 5, se muestran las cargas específicas para las operaciones principales. Desde el punto de vista de la prevención y la reducción de la contaminación, los contaminantes de mayor preocupación son los compuestos orgánicos recalcitrantes o peligrosos, como los colorantes o algunos tensioactivos, metales y sales.

En el pasado, las corrientes de residuos altamente coloreadas se consideraban objetables principalmente por razones estéticas (EPA, 1996). A pesar de que algunos tintes considerados potencialmente tóxicos se han retirado del mercado y se han desarrollado nuevas moléculas más biodegradables, los tintes textiles siguen siendo una fuente importante de contaminación del agua. De las 700,000 toneladas de colorantes que se producen anualmente en todo el mundo, aproximadamente del 10 al 15% se eliminan en los efluentes después de las operaciones de teñido (Freeman, 1995).

Las aguas residuales de las teñidas textiles se caracterizan generalmente por una alta DQO y DBO, un pH inadecuado, a menudo una alta toxicidad y, sobre todo, una coloración inaceptable. En general, la relación DQO/DBO₅ de un efluente de la industria textil varía de 3 a 4, lo que significa que el efluente es moderadamente biodegradable (Correia *et al.*, 1994).

Tabla 5. Cargas específicas para operaciones principales en acabados textiles.

Fibra	Proceso	pH	DBO ₅ (mg/L)	SST (mg/L)
Algodón	Diseño	-	1,700-5,200	16,000-32,000
	Limpieza	10-13	50-2,900	7,600-17,000
	Blanqueo	8.5-9.6	0-1,700	2,300-14,000
	Mercerización	5.5-9.5	45-65	600-1,900
	Teñido	5-10	11-1,800	500-14,000
Lana	Limpieza	9-14	30,000-40,000	1,100-64,000
	Teñido	4.8-8	380-2,200	3,900-8,300
	Lavado	7.3-10.3	4,000-11,000	4,800-19,000
	Neutralización	2.9-9	28	1,200-4,800
	Blanqueamiento	6	390	900
Nylon	Desengrasado	10.4	1,400	1,900
	Teñido	8.4	370	640
Acrílico	Limpieza	9.7	2,200	1,900
	Teñido	1.5-3.7	170-2,000	830-2,000
	Acabado final	7.1	670	1,200
Poliéster	Limpieza	-	500-800	-
	Teñido	-	480-27,000	-
	Acabado final	-	650	-
Acetato	Limpieza y teñido	9.3	2,000	1,800

Fuente: Correia *et al.* (1994).

La biodegradabilidad de las aguas residuales textiles ha aumentado en los últimos años, gracias a la sustitución de los productos químicos utilizados en el proceso (Vandevivere *et al.*, 1999). Además de las moléculas de colorante, en su mayoría no biodegradables en condiciones aeróbicas, los compuestos orgánicos persistentes son: tensoactivos o sus productos derivados, auxiliares de teñido como poliacrilatos, fosfatos, agentes secuestrantes (EDTA), hilos sintéticos, antiestáticos, dispersantes o agentes fijadores, conservantes y gran cantidad de auxiliares de acabado (Barceló y Petrovic, 2008).

Tomando en cuenta los datos DBO₅ de la Tabla 5, los efluentes de las industrias textiles estarían rebasando los límites de DBO₅ de la NOM-003-SEMARNAT-1997 que es de 20 y 30 mg/L para servicios al público con contacto directo y contacto indirecto respectivamente, y la NOM-001-SEMARNAT-1996 para descargar en ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras y suelo teniendo valores de 20-200 mg/L; además del pH que es de 5 – 10.

Un posible ejemplo de contaminación por la industria textil en México es el río Atoyac. Se realizó un estudio en el cual se analizaron 23 descargas industriales y encontró que el 78 % de las mismas estaban en incumplimiento con los parámetros de descargas de la NOM-001-SEMARNAT-1996. La industria textil compone el 24% de todos los sectores industriales en la cuenca y también se describe como el sector industrial que más frecuentemente incumple con los límites (Saldaña y Gómez, 2006).

Las moléculas de los colorantes empleados en la industria textil son de estructura muy variada y compleja, todos ellos están diseñados para resistir las degradaciones producidas por diferentes agentes externos (Mansilla *et al.*, 2001).

Se utilizan dos enfoques diferentes para clasificar los tintes, el primero se basa en la naturaleza del cromóforo (el grupo aromático que absorbe la luz visible para impartir color), mientras que el segundo sigue el modo de aplicación. De acuerdo con el criterio anterior, generalmente se definen 12 clases de colorantes, entre las cuales el grupo más importante son los colorantes azoicos, debido a la gran cantidad en número y tonelaje de su aplicación. Los tintes azo pueden usarse en fibras naturales (algodón, seda, lana) y fibras sintéticas (poliésteres, poliacrílicos, rayón, etc.); sus moléculas incluyen uno o más grupos azo (- N = N -). La última clasificación de los tintes incluye siete clases: ácido, básico, directo, disperso, reactivo, azufre y tonel (Barceló y Petrovic, 2008).

Los tintes reactivos, que actualmente representan el 20-30% del mercado total de tintes, se caracterizan por una baja tasa de fijación, en particular los tintes mono-reactivos que representan la mayor preocupación acerca de esta clase de tinte. Es obvio que cuanto menor es la fijación, mayor es el color residual y la DQO descargada en las operaciones de teñido y enjuague. Después de las operaciones de tintura reactiva, pueden permanecer en el agua de baño tanto como 800 mg/L de colorante reactivo hidrolizado (Lens *et al.*, 2002).

Los tintes se utilizan siempre en combinación con otros productos químicos (ácidos, álcalis, sales, agentes de fijación, vehículos, agentes dispersantes, tensioactivos, etc.) que se descargan parcial o casi completamente en los efluentes junto con los numerosos aditivos e impurezas presentes en los productos de tinte (Barceló y Petrovic, 2008).

Cada clase de tinte produce un agua residual específica. En la Tabla 6 se presenta una descripción general de los posibles problemas relacionados con tipos específicos de tinte. Algunas veces, una clase de tinte que causa problemas ambientales puede ser reemplazada por un tinte de otra clase, pero aún se pueden ver problemas derivados de los productos químicos auxiliares utilizados en las recetas de tinte.

Los desechos orgánicos peligrosos también pueden resultar del uso de solventes en algunas operaciones de limpieza o impresión, mientras que los compuestos orgánicos halogenados (AOX) pueden derivarse de operaciones de blanqueo con hipoclorito o de licores agotados después del tratamiento de acabado a prueba de encogimiento con cloro. Se han informado concentraciones de AOX de hasta 100 mg/L en efluentes blanqueadores, incluidas cantidades considerables de cloroformo carcinogénico (Barceló y Petrovic, 2008). Hoy, sin embargo, el blanqueo se realiza principalmente con peróxido de hidrógeno. Finalmente, vale la pena señalar que algunos colorantes reactivos son AOX.

Tabla 6. Visión general de los problemas ambientales relacionados con la clase de tinte específica.

Clase de tinte	Constituyentes que causan problemas	
Pigmentos	Aglomerantes acrílicos	SST alto
	Metales	Toxicidad
Colorantes de azufre	Agentes redox (metales)	Toxicidad
Colorantes reactivos de la fibra	Álcali	pH alto
	Sal	Preocupación por sal
Tintes directos	Bajo escape de baño de tintura	Color alto
Mordante	Tintes metales	Toxicidad

Fuente: Barceló y Petrovic (2008).

Los colorantes poco biodegradables como es el caso de los colorantes reactivos, a menos que se sometán a técnicas de tratamiento destructivas, pasan a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales y se descargan con el efluente final.

2.1.3.1 Contaminante modelo para la evaluación fotocatalítica

Naranja de metilo

Las industrias textiles y de tintorería están descargando en el medio ambiente colorantes azoicos tóxicos y no biodegradables, como la naranja de metilo (Daneshvar *et al.*, 2003). De la

producción mundial total de tintes, hasta el 20% se pierde durante el procesamiento industrial, causando contaminación ambiental y contribuyendo a la eutrofización que afecta la vida acuática (Konstantinou y Albanis, 2004).

El Naranja de Metilo (NM) es un compuesto químico azoderivado N=N unido a uno o más grupos aromáticos, Figura 1 (Ramírez *et al.*, 2015). Conjuntamente se utiliza como modelo de colorantes azoicos aniónicos en las investigaciones sobre fotocatalisis (Pedroza y Lozano, 2016).

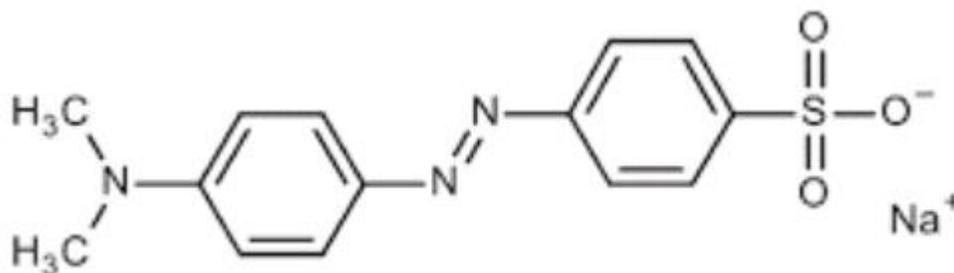


Figura 1. Estructura de naranja de metilo.

Fuente: Ramírez *et al.* (2015).

El nombre del compuesto químico del colorante es sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno y sus propiedades fisicoquímicas son las siguientes:

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del naranja de metilo.

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Peso Molecular	327.34 g/mol
Solubilidad en agua (20°C)	5.2 g/L
Punto de fusión	155°C

Fuente: Pedroza y Lozano (2016).

En la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas y como colorante de teñido al 5%; no obstante la liberación de este colorante a cuerpos de agua además de ser indeseables por el color, también ha causado problemas ecológicos y ambientales debido a su toxicidad, difícil degradación y por su potencial a ser cancerígeno; anexo a lo anterior, también se han reportado efectos teratógenos causando malformaciones en embriones, irritación de ojos y piel, además de molestias respiratorias (Pedroza y Lozano, 2016).

Los métodos actuales utilizados para tratar efluentes con este tipo de colorantes son principalmente fisicoquímicos, lo que provoca un problema de generación y tratamiento de residuos de lodo. Por ejemplo, la precipitación química y la separación de contaminantes, la electrocoagulación y la remoción por adsorción no destruyen los contaminantes: solo los transfieren a sólidos que deben ser dispuestos posteriormente (Daneshvar *et al.*, 2003), por lo que

se deben buscar alternativas con las cuales se puedan destruir estos colorantes y no solo transferirlos.

2.2 Análisis de aguas en México

Entre los desafíos en la remediación de efluentes contaminados está asegurar la calidad e inocuidad del agua que se vierte a cuerpos de agua naturales y/o reúso para distintas actividades humanas. En México, la Comisión Nacional de Agua (CONAGUA) es el ente encargado de darle seguimiento al marco legal que señalan las Normas Oficiales Mexicanas (NOM). La Secretaría de Salud y Asistencia (SSA) y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) son las secretarías que contienen y realizan los estudios respectivos de las NOM referentes a la calidad de este vital líquido:

- Norma Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-2002.

Esta norma establece los requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua.

- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.

Establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

- Norma Oficial Mexicana NOM-179-SSA1-1998.

Esta norma establece la vigilancia y evaluación del control de calidad del agua para uso y consumo humano, distribuida por sistemas de abastecimiento público.

- Norma Oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.

Esta norma establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales, con el objeto de proteger su calidad y posibilitar sus usos, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas.

- Norma Oficial mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996.

Esta norma oficial mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, con el fin de prevenir y controlar la contaminación de las aguas y bienes nacionales, así como proteger la infraestructura de dichos sistemas, y es de observancia obligatoria para los responsables de dichas descargas.

- Norma Oficial mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997.

Esta Norma Oficial Mexicana establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público, con el objeto de proteger al

medio ambiente y la salud de la población, y es de observancia obligatoria para las entidades públicas responsables de su tratamiento y reúso. El reúso puede ser de 2 tipos: Reusó en servicios al público con contacto directo y reúso en servicios al público con contacto indirecto u ocasional.

Además, existen las Normas Mexicanas (NMX), las cuales son regulaciones técnicas de aplicación voluntaria expedidas por la Secretaría de Economía, las cuales prevén para un uso común y repetido reglas, especificaciones, atributos, métodos de prueba, directrices, características o prescripciones aplicables a un producto, proceso, instalación, sistema, actividad, servicio o método de producción u operación, así como aquellas relativas a terminología, simbología, embalaje, marcado o etiquetado.

Uno de los inconvenientes de las NOM es la falta de regulación de los contaminantes emergentes, no obstante, a nivel mundial es un tema reciente que es estudiado y debatido (Ambriz, 2014). En general los contaminantes vigilados por las NOM anteriormente mencionadas son los indicados en la Tabla 8.

Tabla 8. Contaminantes vigilados por las NOM en materia de agua potable y residual.

Características		Parámetro				
Básicas	Material flotante	Sólidos sedimentables	Sólidos suspendidos totales	Demanda bioquímica de oxígeno	Nitrógeno total	Fósforo total
Físicas y organolépticas	Color		Olor	Sabor		Turbiedad
Patógenos	Coliformes fecales			Coliformes totales		
Parásitos	Huevos del helminto					
Radiactivas	Radiactividad alfa global			Radiactividad beta global		
Químicas	Zinc	Cadmio	Cobre	Cromo	Mercurio	Níquel
	Plomo	Arsénico	Manganeso	Fierro	Aluminio	Bario
	Nitrato	Nitritos	Fluoruros	Sulfatos	Cianuros	Sodio
	pH	2,4 – D	DDT	Dureza total	Fenoles	Clordano
	Aldrín	Dieldrín	Metoxicloro	Cloro residual	Gamma-HCH	Sólidos disueltos totales
	Trihalometanos totales		Hexaclorobenceno		Heptacloro y epóxido de heptacloro	Sustancias activas al azul de metileno

Fuente: SEMARNAT (1997, 1998) y SSA (1994).

Entre los análisis que se proponen para los contaminantes emergentes se encuentran los bioensayos, éstos consisten en medir la respuesta de un organismo expuesto a un contaminante respecto a un control; han sido utilizados para establecer los niveles de toxicidad de contaminantes y de matrices acuosas complejas (ej. agua superficial, agua subterránea, agua residual); los organismos incorporados como parte de los bioensayos se pueden agrupar en microorganismos, peces, invertebrados, plantas y algas (Farré y Barceló, 2003). La significancia real en términos de (eco)toxicidad es incierta, puede ser solo un indicador respecto a una sola especie y posiblemente distinta a otras especies de seres vivos y otras características importantes de toxicidad como lo puede ser su genotoxicidad, neurotoxicidad, etc. (Fatta-Kassinos *et al.*, 2011), además el daño generado en el organismo puede provenir de distintas especies de contaminantes. Sin embargo, son métodos que pueden complementar en buena medida al análisis de tipo instrumental.

Algunas de las tecnologías de análisis instrumental más avanzada utilizadas para contaminantes emergentes son la cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC-MS, por su acrónimo en inglés), GC con tándem de MS (GC-MSn), cromatografía de líquidos acoplado a masas (LC-MS, por su acrónimo en inglés) o con tándem de MS (LC-MSn) que dan la posibilidad de realizar análisis para una gran cantidad de compuestos con una alta sensibilidad, rapidez, precisión y simultaneidad en presencia de una matriz compleja además de lograr dilucidar las vías de degradación y formación de los productos intermedios de los tratamientos. Aunque su elevado costo, complejidad y alta especificidad puede llegar a ser una limitante (Silva *et al.*, 2013).

2.3 Tratamiento de aguas residuales

El objetivo principal del tratamiento de aguas residuales es acondicionar las aguas residuales para reducir la carga contaminante y que el efluente producido pueda ser descargado sin que presente un riesgo para la salud y al medio ambiente, además de que esté en cumplimiento a los parámetros establecidos en las normas ambientales vigentes. Para lograr esto, los contaminantes que contiene el agua residual pueden ser eliminados de diferentes maneras, ya sea por métodos físicos, químicos o biológicos.

El proceso de tratamiento del agua residual se puede dividir en cuatro etapas: pretratamiento, primario, secundario y terciario o avanzado. Algunos autores llaman a las etapas preliminar y primaria unidas como etapa primaria.

2.3.1 Pretratamiento

La etapa preliminar debe cumplir dos funciones:

1. Medir y regular el caudal de agua que ingresa a la planta.
2. Extraer los sólidos flotantes grandes y la arena (a veces, también la grasa).

Normalmente las plantas están diseñadas para tratar un volumen de agua constante, lo cual debe adaptarse a que el agua servida producida por una comunidad no es constante. Hay horas, generalmente durante el día, en las que el volumen de agua producida es mayor, por lo que deben instalarse sistemas de regulación de forma que el caudal que ingrese al sistema de tratamiento sea uniforme (CNA, 2007).

Asimismo, para que el proceso pueda efectuarse normalmente, es necesario filtrar el agua para retirar de ella sólidos y grasas. Las estructuras encargadas de esta función son las rejillas, tamices, trituradores (a veces), desengrasadores y desarenadores (CNA, 2007).

2.3.2 Tratamiento primario

Tiene como objetivo eliminar los sólidos en suspensión por medio de un proceso de sedimentación simple por gravedad o asistida por coagulantes y floculantes. Así, para completar este proceso se pueden agregar compuestos químicos (sales de hierro, aluminio y polielectrolitos floculantes) con el objeto de precipitar el fósforo, los sólidos en suspensión muy finos o aquellos en estado de coloide (Romero, 2000).

Las estructuras encargadas de esta función son los estanques de sedimentación primarios o clarificadores primarios. Habitualmente están diseñados para suprimir aquellas partículas que tienen tasas de sedimentación de 0.3 a 0.7 mm/s. Asimismo, el período de retención es normalmente corto, 1 a 2 h. Con estos parámetros, la profundidad del estanque fluctúa entre 2 a 5 m (Romero, 2000).

En esta etapa se remueve por precipitación alrededor del 60 al 70% de los sólidos en suspensión y 20 al 40% de la DBO_5 (Romero, 2000).

2.3.3 Tratamiento secundario

Tiene como objetivo remover la materia orgánica en disolución y en estado coloidal mediante un proceso de oxidación de naturaleza biológica seguido de sedimentación. Este proceso biológico es un proceso natural controlado en el cual participan los microorganismos presentes en el agua residual, y que se desarrollan en un reactor, más los que se desarrollan, en menor medida en el decantador secundario. Estos microorganismos, principalmente bacterias, se alimentan de los sólidos en suspensión y estado coloidal produciendo en su degradación en materia orgánica en formas estables, como dióxido de carbono y agua, así como otros materiales orgánicos, originándose una biomasa bacteriana que precipita en el decantador secundario. Así, el agua queda limpia a cambio de producirse unos fangos para los que hay que buscar un medio de removerlos (Romero, 2000).

En el decantador secundario, hay un flujo tranquilo de agua, de forma que la biomasa, es decir, los flóculos bacterianos producidos en el reactor sedimentan. El sedimento que se produce y que, como se dijo, está formado fundamentalmente por bacterias, se denomina lodo activo (Romero, 2000).

Los microorganismos del reactor pueden estar en suspensión en el agua, adheridos a un medio de suspensión o distribuidos en un sistema mixto. Además de los procesos se pueden llevar a cabo en presencia de oxígeno (lodos activados, lagunas aireadas) cuya finalidad es estabilización, remoción de DBO y nitrificación, procesos anóxicos en los cuales se lleva a cabo la desnitrificación y los procesos anaerobios los cuales se llevan a cabo en ausencia de oxígeno y tienen como objetivo la estabilización de la materia orgánica, remoción de DBO, nitrificación, y desnitrificación (Romero, 2000).

2.3.4 Tratamiento terciario o avanzado

En el tratamiento avanzado se emplean combinaciones adicionales de los procesos y operaciones unitarias para remover esencialmente nutrientes, iones, bacterias y virus cuya reducción con tratamiento secundario generalmente no es significativa. Estas operaciones son: separación de sólidos en suspensión (micro tamizado, filtración y coagulación), adsorción con carbón activado, intercambio iónico, osmosis inversa, electrodiálisis, oxidación química (cloración y ozonación), eliminación de fósforo y nitrógeno y procesos ultrasónicos (CNA, 2007).

2.4 Tratamientos para aguas residuales textiles

Como ya se mencionó, las aguas residuales de las operaciones de teñido y acabado en la industria textil generalmente están coloreadas con sólidos suspendidos y compuestos orgánicos disueltos. Muchos tintes son resistentes al desvanecimiento en la exposición a la luz y a diferentes productos químicos, principalmente debido a su compleja estructura química y origen sintético. El color residual se debe generalmente a los colorantes insolubles que tienen baja biodegradabilidad (Barceló y Petrovic, 2008).

Los colorantes azoicos basados en el cromógeno azoico ($-N=N-$) son actualmente los compuestos más importantes que constituyen aproximadamente el 20–40% del total de los colorantes utilizados para el teñido (Zollinger, 1991). Los colorantes reactivos (colorantes solubles en agua) no pueden eliminarse fácilmente mediante coagulación-floculación química porque resisten fuertemente la biodegradación en un ambiente aeróbico (Wu *et al.*, 1998; Pagga y Brown, 1986; Panswad y Luangdilok, 2000). Por lo tanto, la eliminación del color de los efluentes textiles ha sido objeto de gran atención en los últimos años, debido a su toxicidad potencial y debido a sus problemas de visibilidad (Yu-Li y Thomas, 1995; Morais *et al.*, 1999). Las estimaciones recientes indican que aproximadamente el 12% de los tintes textiles sintéticos usados cada año se pierden durante las operaciones de fabricación y procesamiento y el 20% de estos tintes perdidos ingresan al medio ambiente a través de los efluentes que resultan del tratamiento de las aguas residuales industriales (Hwang y Chen, 1993).

Algunas tecnologías existentes (tratamiento convencional de lodos activados, coagulación química-floculación, tecnologías de membrana, destrucción oxidativa a través del ozono, reducción electroquímica, etc.) pueden tener cierta eficiencia en la eliminación de colorantes, pero sus costos iniciales y operativos son demasiado altos, lo que las hace económicamente

inaceptables en las plantas de teñido y acabado (Kang *et al.*, 2000; Ogutveren y Kaparal, 1994). Se podría anticipar una remoción de color de 40 a 50% debido a la biodegradación y adsorción de los tintes en lodos floculados. La eliminación de la DQO podría alcanzar alrededor del 70%. Los procesos fisicoquímicos por sí solos no proporcionan resultados satisfactorios porque la eliminación del color de los colorantes insolubles es insuficiente, mientras que la eliminación de la DQO es aproximadamente del 50%. Una combinación de procesos biológicos y fisicoquímicos eliminará más del 85% de la DQO. Esto da como resultado un efluente que contiene DQO refractaria (no biodegradable) a estos procesos convencionales entre 150 y 300 mg/L, bajo DBO₅ y generalmente alto color (Marmagne y Coste, 1996).

Por lo tanto, a pesar de la existencia de una amplia gama de técnicas de tratamiento de aguas residuales, no existe un proceso único capaz de un tratamiento adecuado para estos efluentes (Cooper, 1993). Por lo tanto, la mejor solución para el tratamiento de aguas residuales de textiles parece ser una combinación de diferentes técnicas. La asociación convencional de procesos biológicos y fisicoquímicos resulta en la eliminación de la mayoría de los contaminantes orgánicos de las aguas residuales textiles. Sin embargo, el efluente resultante es todavía bastante coloreado. Idealmente, se necesita un tratamiento de refinación final para eliminar el color (Marmagne y Coste, 1996). Este último paso en el tratamiento de los efluentes textiles es indispensable para una posible reutilización del agua, ya que se requiere la eliminación total del color y la eliminación extensa de contaminantes orgánicos para el reciclaje de agua en la industria de los textiles (Rott y Minke, 1999).

Entre los procesos que se han empleado se encuentran los procesos de oxidación avanzada, los cuales generan radicales hidroxilos en cantidades suficientes para ser capaces de oxidar la mayoría de los compuestos químicos complejos presentes en aguas residuales. Entre estos procesos se incluyen la cavitación (generada tanto por medios de irradiación ultrasónica como por medio de constricciones del fluido empleando válvulas, orificios o venturís, entre otros), la oxidación fotocatalítica (usando radiación UV o luz solar en la presencia de catalizadores semiconductores) y química de Fenton (usando reacciones entre iones Fe y peróxido de hidrógeno) (Gogate y Pandit, 2004).

Entre los métodos de oxidación avanzada, la fotocatalisis heterogénea es la más estudiada. Este proceso utiliza fotocatalisis nanoestructurada para maximizar la absorción de fotones y reactivos. Sin embargo, su aplicación al tratamiento de grandes volúmenes de agua es difícil, debido al costo de la radiación artificial a través de lámparas UV eléctricas (Rodríguez-Prieto *et al.*, 2012).

2.5 Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) de aguas contaminadas con productos orgánicos tóxicos y/o difícilmente biodegradables se perfila como un método adecuado y con grandes posibilidades de desarrollo a corto plazo. Este tipo de procesos implican la formación de radicales hidroxilo (OH[•]), altamente reactivos y con un elevado potencial de oxidación, actuando como

iniciadores del proceso de oxidación. Las principales ventajas que presentan son las siguientes (Gogate y Pandit, 2004):

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono y iones (cloruros, nitratos ...).
- Reactividad con la inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante dado que el tratamiento biológico secundario y los tratamientos químicos convencionales no consiguen una adecuada degradación de ciertos contaminantes.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos, por lo que entra en la categoría de tecnología limpia.
- Sistemas de tratamiento modulares, compactos y totalmente automatizables, permitiendo la posibilidad de operar tanto en continuo como en discontinuo.

Por otra parte, el principal inconveniente de estos sistemas radica en su coste, al precisar de adición de reactivos y de requerimientos energéticos significativos, variables en función de los casos (Gogate y Pandit, 2004).

Los Procesos de Oxidación Avanzada han sido aplicados con éxito en el tratamiento de afluentes industriales con distintas problemáticas, entre las que se encuentran una elevada carga orgánica, una variabilidad importante en lo que respecta al caudal y composición o la presencia de compuestos tóxicos y/o difícilmente biodegradables. En estos casos, los procesos biológicos convencionales resultan inviables y, alternativamente, se precisa de procesos fisicoquímicos energéticos entre los cuales se encuentran los POA. Así, el empleo de estos tratamientos permite la adecuación de los efluentes a la cada vez más restrictiva legislación ambiental aplicable a los mismos, ya sea para su inclusión en redes de saneamiento, para su reutilización en proceso o, en último término, para su descarga a cauce público (Gogate y Pandit, 2004).

2.6 Fotocatálisis heterogénea

Los primeros estudios que se informaron con el concepto de "fotocatálisis heterogénea" son los de Doerfler y Hauffe, publicados en 1964 cuando llevaron a cabo la oxidación de CO utilizando óxido de zinc como catalizador bajo iluminación (Doerfler y Hauffe, 1964).

Desde entonces, se realizaron muchos esfuerzos para comprender el proceso fotocatalítico, especialmente con el catalizador de TiO_2 para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua; hoy en día se ha dilucidado el mecanismo del catalizador iluminado, los fenómenos de la superficie y las especies generadas (Bahnmann, 2004; Friedmann *et al.*, 2010; Pichat, 2013). También se han estudiado los parámetros que afectan el proceso fotocatalítico y, en consecuencia, la velocidad de reacción. Ya se publicaron varios artículos donde se describió una explicación detallada sobre la influencia del pH de la solución, la dosis del catalizador, la concentración del sustrato, la temperatura, el flujo fotónico y el diseño del reactor (Pichat, 2013; Ahmed *et al.*, 2011; Friedmann *et al.*, 2010; Herrmann 2005, 2010).

Por lo tanto, se ha establecido que el proceso fotocatalítico comienza cuando la energía de los fotones ($h\nu$) es superior o igual a la energía de banda prohibida (E_g) de la partícula semiconductor y un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) se transfiere a la banda de conducción (BC) generando un hueco (h^+) en el BV (Ecuación 1). La E_g se define como la diferencia de energía entre la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía del fotocatalizador, en el orden electron-volts (eV). La absorción de estos fotones se crea dentro de los pares de orificios de electrones, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en los huecos de la banda de valencia (De Lasa *et al.*, 2005).



El e^- y el h^+ pueden recombinarse en la superficie o en la mayor parte de la partícula, liberando la energía en forma de calor o migrando a la superficie donde pueden reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie de la partícula, como se ilustra en la Figura 2. En presencia de agua adsorbida, los electrones se transfieren de la molécula de agua a los orificios positivos para producir radicales OH^\bullet que son oxidantes poderosos y reaccionan con compuestos orgánicos y tóxicos (Ecuación 2-5). Los radicales OH^\bullet desempeñan un papel importante en el inicio de reacciones de oxidación, especialmente para sustancias que se adsorben débilmente en la superficie del semiconductor. Esta vía de oxidación se conoce como oxidación indirecta para diferenciarla de la oxidación directa por orificios (Ecuación 6-10) (De Lasa *et al.*, 2005).

Transferencia de electrones desde el sustrato adsorbido (RX_{ad}), agua adsorbida o ion OH_{ad} , al hueco-electrón:



El tercer paso es de gran importancia, principalmente debido a las altas concentraciones de OH^- dada la disociación del agua en iones:

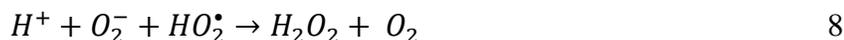


El oxígeno molecular actúa como una especie aceptora en la reacción de transferencia de electrones:

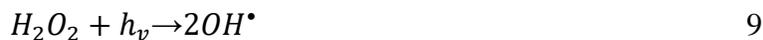


Los aniones superóxido, (Ecuación 1-6), pueden participar posteriormente en las siguientes reacciones:

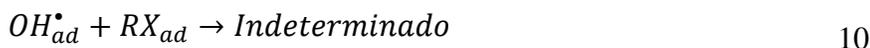




La foto-conversión del peróxido de hidrógeno da más grupos radicales libres OH^\bullet :



Finalmente, los radicales OH^\bullet oxidan los contaminantes orgánicos adsorbidos (RX_{ad}) sobre la superficie de las partículas del semiconductor:



Los radicales OH^\bullet , como se describe en las Ecuaciones 1-10, son muy reactivos y atacan a la molécula contaminante para degradarla en ácidos minerales como el dióxido de carbono y el agua (De Lasa *et al.*, 2005).

La incorporación de un co-catalizador es crucial para explotar completamente el potencial de estos sólidos (Figura 3). La función principal de este componente es facilitar la reducción de protones y prevenir la reacción inversa de O_2 y H_2 (Kudo y Miseki, 2009).

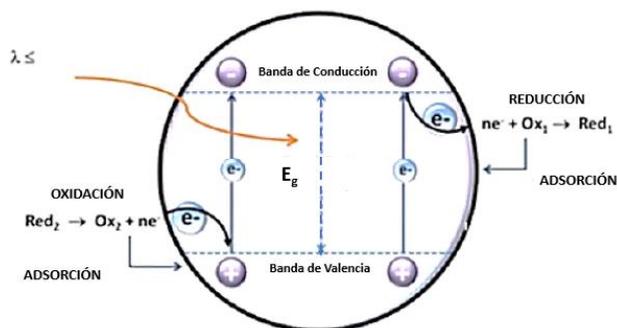


Figura 2. Representación esquemática de las reacciones de transferencia de electrones en partículas de semiconductor.

Fuente: Friedmann *et al.* (2010).

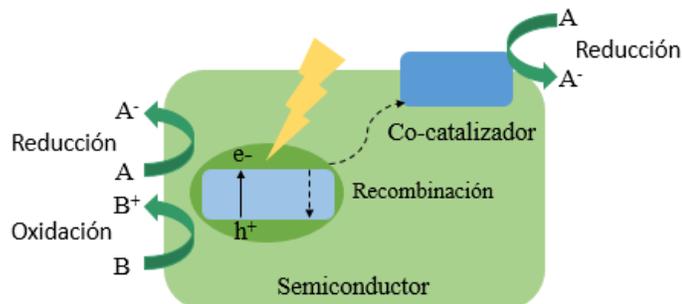


Figura 3. Diagrama que muestra los principales eventos de fotocatalisis sobre semiconductores.

Fuente: Maeda y Domen (2007).

En resumen, la eficiencia de un fotocatalizador depende de la competencia de diferentes procesos de transferencia de interfaz que involucran electrones y huecos y su desactivación por recombinación. En este contexto, existen parámetros intrínsecos y extrínsecos al semiconductor fotocatalítico que afectan la cinética y los mecanismos de las reacciones fotocatalíticas en medios acuosos. La fase cristalográfica, la cara de cristal expuesta, el tamaño del cristalito y la presencia de dopantes, impurezas, vacantes y diferentes estados de superficie pueden incluirse como factores intrínsecos, mientras que el entorno circundante y las condiciones fotocatalíticas (pH de la solución, contaminante y su concentración inicial, la presencia de impurezas en el sistema, la intensidad de la luz, la dosificación del catalizador y el caudal son los parámetros extrínsecos) (Friedmann *et al.*, 2010).

2.6.1 Fotodegradación de naranja de metilo

La degradación de NM en la literatura es de la siguiente manera: 1) ruptura del doble enlace azo, 2) metilación sucesiva y adición de grupos hidroxilo a anillos y 3) ruptura del grupo sulfonato del anillo.

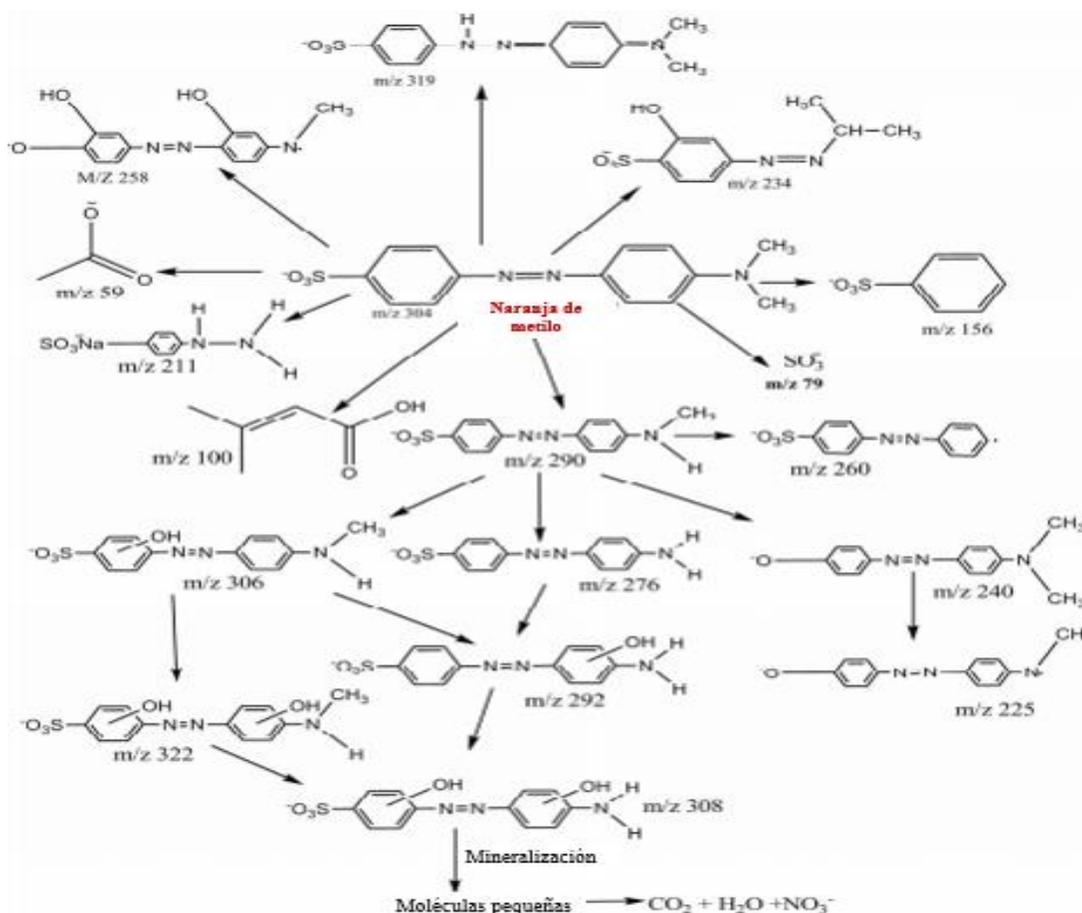


Figura 4. Mecanismo de fotodegradación del NM.

Fuente: Sheikh *et al.* (2016).

Sheikh *et al.* (2016) proponen el siguiente mecanismo: primero, la desmetilación de NM o la adición de un grupo hidroxilo a NM conduce a la formación de valores intermedios con valores m/z (relación carga/masa en espectrometría de masas) de 290 y 320. Por otro lado, la ruptura del enlace azo y del anillo da una generación de intermedios con valor m/z 156. Una mayor desmetilación y eliminación de SO_2 genera fragmentos con valores de m/z de 306, 276 y 240. Los principales productos de la degradación de naranja de metilo después de 120 minutos tienen un valor de masa m/z 319, 260, 258, 234, 211, 100, 79 y 59, tal como se indica en la Figura 4. Los intermedios formados se fragmentaron adicionalmente en fragmentos de valores de m/z 322, 292, 225 y otros productos intermedios de bajo peso molecular que finalmente se mineralizaron en CO_2 , H_2O y NO_3^- .

2.6.2 TiO_2 como semiconductor

Por lo mencionado anteriormente, un semiconductor apropiado para fotocatalisis heterogénea debe cumplir con las siguientes características: energía de banda prohibida (E_g) apropiada (en el rango de 1.7 a 3.2 eV), absorción eficiente de la luz, no tóxico y químicamente estables.

Los óxidos binarios simples con un metal de transición d (TiO_2 , ZnO , WO_3 y Fe_2O_3) han sido los óxidos metálicos más estudiados con fines fotocatalíticos (Malato *et al.*, 2009; Lezner *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2013; Topkaya *et al.*, 2014). Entre ellos, TiO_2 es el fotocatalizador utilizado principalmente debido a su no toxicidad, insolubilidad en agua, bajo costo, estabilidad y resistencia a la corrosión (Coronado *et al.*, 2013).

El dióxido de titanio es un óxido metálico binario y se cristaliza en tres formas alotrópicas diferentes: anatasa, rutilo y brookita (Diebold, 2003); sin embargo, solo las fases anatasa y rutilo tienen características estructurales adecuadas para la aplicación en fotocatalisis. Ambas estructuras cristalinas están formadas por cadenas de octaedros de TiO_6 que difieren por la distorsión de cada octaedro (Figura 5).

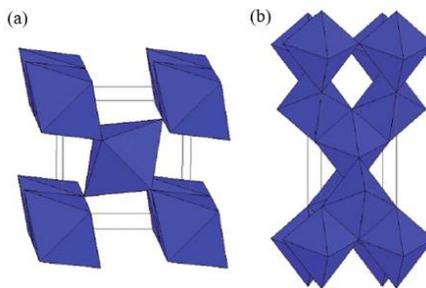


Figura 5. Estructuras más comunes de TiO_2 : (a) rutilo y (b) anatasa.

Fuente: Coronado *et al.* (2013).

El octaedro en rutilo no es regular, mostrando una ligera distorsión ortorrómbica, mientras que el octaedro en anatasa está significativamente distorsionado, de modo que su simetría es más baja que ortorrómbica. Estas diferencias en las estructuras de red causan diferentes estructuras de

bandas electrónicas entre las dos formas cristalinas de TiO_2 . Por lo tanto, la diferencia entre la energía de banda prohibida de 3.2 eV de la anatasa y de 3.0 eV del rutilo se encuentra principalmente en la posición del borde de la BC, siendo el borde de la anatasa 0.2 eV más alto que el del rutilo. La banda de valencia de estos semiconductores está formada principalmente por la superposición de los orbitales 2p de oxígeno, mientras que la parte inferior de la banda de conducción está constituida principalmente por los orbitales 3d, con simetría t_{2g} , de cationes Ti^{4+} (Hernández-Alonso *et al.* 2009).

El TiO_2 P25 contiene una combinación de anatasa (~80%) y rutilo (~20%). El potencial de banda de conducción del rutilo es más positivo que el de la anatasa, lo que significa que la fase del rutilo puede actuar como un sumidero de electrones para electrones fotogenerados de la banda de conducción de la fase anatasa. Muchos investigadores atribuyen la alta actividad fotocatalítica de esta preparación al contacto íntimo entre dos fases, mejorando la separación de electrones y huecos fotogenerados, y dando como resultado una reducción de recombinación (Peláez *et al.* 2012).

Las transiciones entre bandas de TiO_2 son indirectas, como se muestra en la Figura 7, pero factores como el tamaño cristalino o la presencia de dopantes pueden modificar el tipo de transición. Esta característica afecta directamente a la eficiencia fotónica porque los semiconductores indirectos presentan una absorción reducida de fotones y, en consecuencia, requieren una mayor masa de fotocatalizador para obtener el mismo efecto. En cualquier caso, vale la pena enfatizar que tanto como el 90% de los pares de electrones-hueco se recombinan en menos de 10 ns y, por consiguiente, los portadores fotogenerados disponibles para las reacciones de la superficie son bastante limitados (Hernández-Alonso *et al.* 2009).

Las bandas de energías prohibida de ambas fases de TiO_2 muestran que el principal inconveniente de usar TiO_2 como fotocatalizador es que solo puede ser excitado por fotones en la región cercana al UV en lugar de visible en la región espectral. Las propiedades de absorción no se adaptan bien al espectro de frecuencia de la luz solar; por lo tanto, los fotocatalizadores de TiO_2 pueden utilizar menos del 5% de la energía solar que llega a la superficie de la tierra, y luego una desventaja sería es que solo la luz UV se puede usar por sus capacidades fotocatalíticas (Hernández-Alonso *et al.* 2009).

A pesar del rendimiento inherentemente deficiente del TiO_2 para las reacciones impulsadas por el sol, los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio son los materiales de elección en la mayoría de los procesos fotocatalíticos. Se han adoptado varias estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 : modificaciones morfológicas, como el aumento del área de la superficie y la porosidad, o modificaciones químicas, mediante la incorporación de componentes adicionales en la estructura del TiO_2 . Estas estrategias se han implementado ya que es de gran interés encontrar formas de extender el rango de longitud de onda de absorción de TiO_2 a la región visible sin disminuir la actividad fotocatalítica. Los componentes, estructuras y propiedades fisicoquímicas del TiO_2 “dopado” siempre varían con los materiales de origen y los

métodos de síntesis. Entonces, es más preciso en muchos casos usar la nomenclatura de "modificación" en lugar de "dopaje" (Long y Cai, 2011). Entre las diferentes formas de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , la deposición de metales, la sensibilización de colorantes, los semiconductores acoplados y el dopaje no metálico, entre otros, pueden mencionarse (Peláez *et al.*, 2012; Rehman *et al.*, 2009).

2.6.3 WO_3 como semiconductor

Los óxidos de tungsteno ($\text{WO}_{x \leq 3}$) han recibido gran atención debido a su abundancia en la tierra, alta estabilidad química y excelente conductividad eléctrica (Zheng *et al.*, 2011). El WO_3 está compuesto por unidades de perovskita y es uno de los candidatos más atractivos para la fotocatalisis, ya que presenta una absorción aproximada del 12% del espectro solar (con una energía de banda prohibida entre 2.5 a 2.9 eV) (Li *et al.*, 2014).

El WO_3 es bien conocido por sus propiedades no estequiométricas, ya que en la red tridimensional pueden existir un número considerable de vacancias de oxígeno. La existencia de un número de vacancias de oxígeno puede reducir energía de banda prohibida y aumentar la conductividad en gran medida. A diferencia del color amarillo característico del WO_3 , el $\text{WO}_{x < 3}$ es el color verde claro, causado por un pico de absorción adicional entre 480 y 700 nm con una ventana de transmisión que permanece en el rango azul-verde, la Figura 6 muestra como dentro de la estructura del WO_3 existen vacancias de oxígeno (Zheng *et al.*, 2011). Las vacancias de oxígeno sirven como donantes superficiales, mejorando así la conductividad eléctrica y mejoran la adsorción de algunos compuestos.

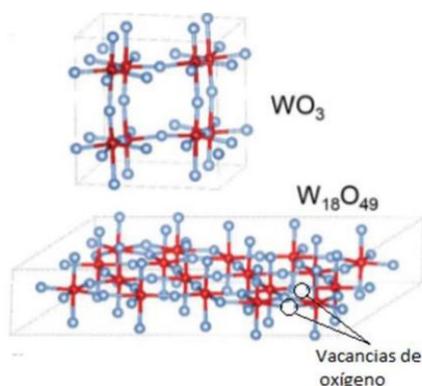


Figura 6. Estructura atómica de WO_3 mostrando algunas vacancias de oxígeno que puede presentar el material.

Fuente: Huang *et al.* (2015).

En los últimos años, los fotocatalizadores basados en WO_3 se han utilizado en muchos campos, como fotodegradación de compuestos orgánicos, purificación de aire, autolimpieza, foto reducción de CO_2 , tratamiento de iones de metales pesados, evolución de hidrógeno a partir de agua dividida y desinfección de campos bacterianos (Dong *et al.*, 2017).

La literatura no ha determinado la influencia que tienen los defectos y las propiedades electrónicas de la estructura del WO_3 en la fotocatalisis. El rendimiento del fotocatalizador está dominado por sus propiedades físicas y de textura, que se pueden manipular adaptando la temperatura y el ambiente en la etapa de preparación del material. El tratamiento a alta temperatura induce el crecimiento del cristal como resultado de la aglomeración que proporciona una mejor interconectividad cristalográfica, reduciendo de ese modo los centros de recombinación de superficie y promueve las propiedades de transporte de carga. Sin embargo, la pérdida del área de superficie siempre será perjudicial para el rendimiento (Girish Kumar y Koteswara Rao, 2015).

Las estructuras de bandas energéticas que presentan un comportamiento directo o indirecto del semiconductor (Figura 7), son un factor muy importante para su actividad fotocatalítica. Tal es el caso del WO_3 que es un semiconductor de transición indirecta (González-Borrego *et al.*, 2010), en el cual la energía mínima de la banda de conducción tiene una posición diferente que el de la energía máxima de la banda de valencia, donde los electrones se relajan rápidamente a la energía de banda mínima de la banda de conducción y los huecos se mueven rápidamente hacia el máximo de la banda de valencia (Rockett, 2008).

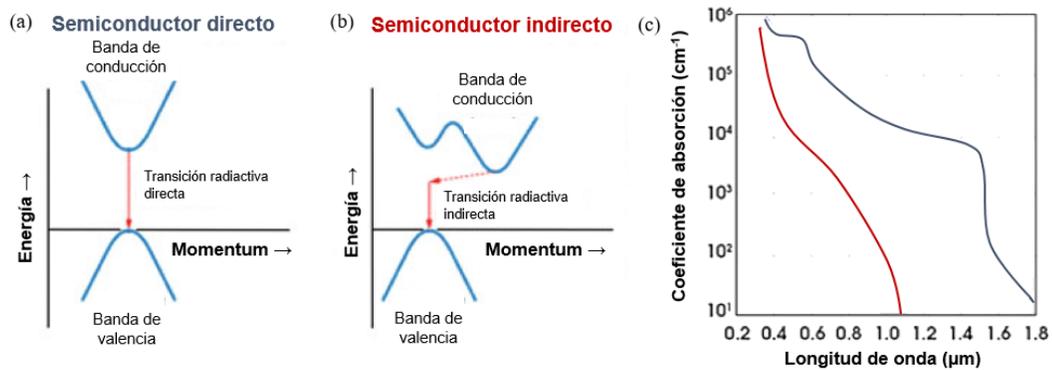


Figura 7. Esquemas que muestran la transición entre bandas en semiconductores (a) directos e (b) indirectos y (c) los espectros de absorción óptica.

Fuente: Coronado *et al.* (2013).

En los semiconductores indirectos para llevar a cabo una transición diagonal, deben tener un fonón, un momentum adecuado y un fotón de energía, esto se muestra en la Figura 8, este fenómeno se conoce como interacción simultánea de tres cuerpos. La probabilidad de que estos cuerpos colisionen es 1000 veces menor, que la interacción de electrones/fotones, significando que los electrones y huecos no se recombinan rápidamente si tienen diferente momentum (Rockett, 2008).

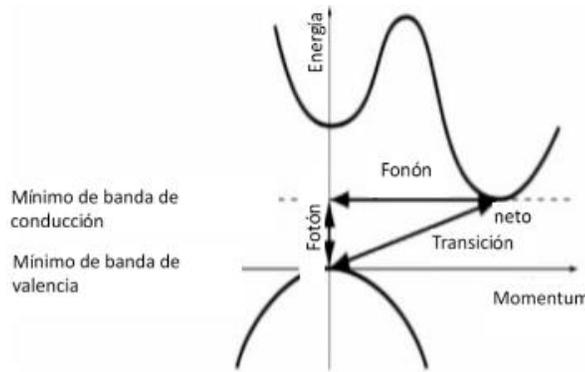


Figura 8. Transiciones producidas por un fonón (horizontal) y un fotón (vertical).

Fuente: Rockett (2008).

En la Figura 9 se puede observar la estructura de bandas del WO_3 , en la cual el mínimo de BC y el máximo de BV se encuentran ubicados en los diferentes puntos del eje k (G y H) indicando que el WO_3 es un semiconductor de banda prohibida indirecta (Tang *et al.*, 2015).

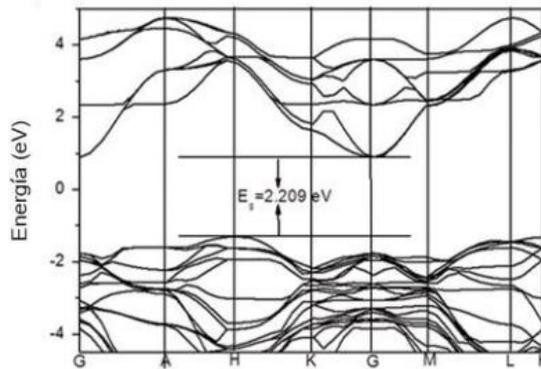


Figura 9. Estructura de bandas del WO_3 , donde se demuestra su transición indirecta que presenta el material.

Fuente: Tang *et al.* (2015).

El WO_3 tiene una estructura termodinámicamente estable, se describe por un arreglo tridimensional de octaedros distorsionados compartiendo todos sus vértices (Figura 10). Este material presenta polimorfismo, por lo cual en la literatura se reportan diferentes formas de estructuras cristalinas que se determinan en función de su temperatura como lo son: cúbica, triclinica, monoclinica, ortorrómbica, hexagonal y tetragonal (Huang *et al.*, 2015).

A temperaturas elevadas, el WO_3 monoclinico adopta una estructura cristalina más simétrica, que se vuelve ortorrómbica entre 330 y 740°C y luego tetragonal entre 740°C y el punto de fusión. La evolución de la estructura cristalina de WO_3 está acompañada por una reducción en E_g , de 2.6 a 2.7 eV a temperatura ambiente a 1.8 eV a 750°C, correspondiente a un cambio de color de amarillo pálido a rojo. Por ejemplo, los valores de la energía de banda prohibida de las diferentes fases de WO_3 disminuyen en el orden monoclinico > ortorrómbico > tetragonal > cúbico (Mi *et*

al. 2012). De estas diferentes estructuras la estructura cristalina en su forma monoclinica es la más estable del WO_3 a temperatura ambiente (Lassner y Schubert, 1999).

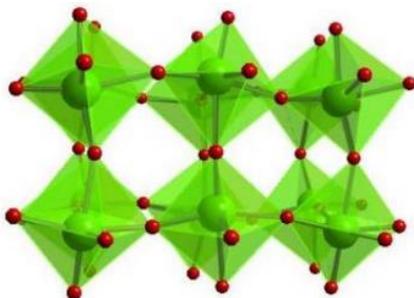


Figura 10. Estructura cristalina monoclinica del óxido de tungsteno (WO_3).

Fuente: Huang *et al.* (2015).

2.6.4 Co-Catalizador

En algunos casos, la modificación del fotocatalizador con un co-catalizador apropiado conduce a una mejora en la fotoactividad. El uso de co-catalizadores conduce a: (1) una mejor separación de carga y una disminución en la tasa de recombinación, porque estos co-catalizadores actúan como atrayentes de electrones; (2) una mejora en la actividad o un control de selectividad en las reacciones redox, debido a su desempeño como sitios catalíticos activos específicos para la evolución de la reacción; y, en algunos casos, (3) una ampliación de las condiciones de operación de la luz de UV a longitudes de onda visibles (Maeda, 2011).

Un aumento en la cantidad de metal y una buena dispersión conducen a velocidades de reacción más rápidas. Sin embargo, cantidades indebidas provocan una disminución de la actividad debido a que los sitios de co-catalizador pueden actuar como centros de recombinación o impedir la absorción de luz. Este comportamiento se explica por una tendencia de tipo volcán entre la cantidad de co-catalizador y la fotoactividad (Maeda, 2011), como se muestra en la Figura 11.

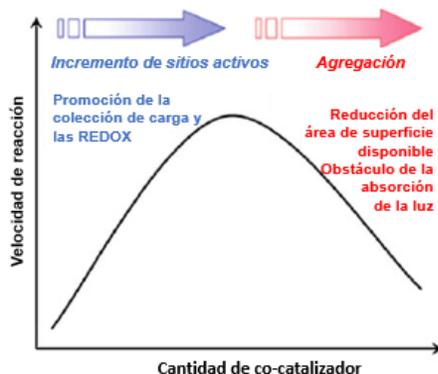


Figura 11. Intercambio entre carga y actividad de co-catalizador.

Fuente: Meada (2011).

Por lo tanto, el método de incorporación es un factor clave para controlar la actividad fotocatalítica. Se han utilizado varios procedimientos en fotocatalisis para depositar el co-catalizador sobre el semiconductor (Maeda, 2011):

- *Impregnación de humedad incipiente (IHI)*, también llamada impregnación seca o capilar impregnación, donde el semiconductor se empapa con un volumen de solución precursora del metal (en agua o en un disolvente orgánico). La carga máxima de la fase metálica está determinada por la solubilidad de la sal precursora. Cuando la solución se agrega en exceso de solvente, el método se llama *impregnación húmeda (IH)*. Posteriormente, los catalizadores se pueden secar y calcinar para completar la descomposición del precursor.
- *Deposición de precipitación*, donde el co-catalizador se deposita por adición lenta de un agente precipitante a una solución metálica. Se selecciona el agente precipitante teniendo en cuenta la naturaleza del precursor, el disolvente y las características del soporte. Este procedimiento es más adecuado para soportes no porosos.
- *Método de deposición fotoquímica in situ (PD)*, el semiconductor es dispersado en una solución del precursor metálico. La suspensión es luego irradiada llevando a la reducción de los cationes metálicos a su estado metálico.

El uso de un co-catalizador influye en las propiedades optoelectrónicas de los fotocatalizadores semiconductores. Este efecto conduce a cambios en la absorción de luz y en los procesos de recombinación. Dependiendo de la naturaleza del co-catalizador, se han observado diferentes tipos de comportamientos (Maeda, 2011).

El efecto de separación de carga que tiene lugar en los co-catalizadores de metal (M) u óxido metálico (OM) depositados sobre una superficie de semiconductor puede explicarse, desde el punto de vista electroquímico, como un conjunto de "cortocircuitos" distribuidos homogéneamente donde cada nanopartícula actúa como cátodo o ánodo, mejorando así el comportamiento REDOX catalítico del semiconductor desnudo (Wang *et al.* 1992).

En el caso de utilizar metales como co-catalizadores, las nanopartículas metálicas actúan como eliminadores de electrones, lo que retrasa los procesos de recombinación. La eficiencia de esta transferencia de electrones depende de la capacidad del metal para competir por los electrones fotogenerados con otras moléculas aceptoras en la interfaz del semiconductor. Además, dependiendo del metal, se observan diferentes comportamientos; por lo tanto, Pt y Pd proporcionan un contacto óhmico, mientras que otros metales como Ag y Au exhiben propiedades capacitivas (Wang *et al.* 1992).

El uso de otros elementos en forma de óxidos, como Cu, Cr, Fe, y W entre otros, que tienen un carácter más iónico, conduce a un comportamiento diferente en la actividad fotocatalítica. Estos óxidos soportados sobre semiconductores se utilizan bajo UV, visible o incluso a la luz solar. La transferencia de carga depende de la longitud de onda de la luz y del tipo de óxido metálico (Wang *et al.* 1992).

2.7 Compósitos semiconductor/zeolita en fotocátalisis

La estructura única de energía de banda prohibida de los fotocatalizadores semiconductores/soporte permite la movilidad de portadores de carga hacia la superficie, donde pueden reaccionar con moléculas adsorbidas. Sin embargo, los procesos fotocatalíticos también pueden tener lugar en centros fotoactivos aislados dispersos en materiales sin una absorción significativa de radiación en el rango UVA-Vis (Hernández-Alonso *et al.*, 2009). Esta configuración especial generalmente se conoce como fotocatalizador de sitio único, y debido a sus propiedades especiales, debe diferenciarse de los fotocatalizadores convencionales en materiales semiconductores/soporte (Anpo y Thomas, 2006; Anpo *et al.*, 2009).

Los niveles electrónicos de un fotocatalizador de sitio único son discretos y no continuos como en un semiconductor, en consecuencia, el proceso fotocatalítico se produce sin transporte de portadores de carga. Los sitios activos están constituidos por cationes de metales de transición, cuyos orbitales están involucrados en las transiciones de transferencia de carga. La distancia entre los pares de electrones y huecos generados en la irradiación es muy corta en comparación con los fotocatalizadores semiconductores-soporte convencionales, lo que proporciona al sistema propiedades únicas. Para que se produzca el proceso fotocatalítico, los sitios activos deben ubicarse en la superficie del catalizador para que la interacción entre las moléculas de reactivo sea posible. Por lo tanto, se desean sustratos con un área superficial específica alta porque la dispersión de especies catiónicas desempeña un papel fundamental en el rendimiento fotocatalítico (Coronado *et al.*, 2013).

Los fotocatalizadores de sitio único se pueden utilizar en aplicaciones como la eliminación de contaminantes, la foto reducción con CO₂, la producción de productos químicos con valor agregado y las superficies super hidrofílicas. Como los sitios activos están aislados espacialmente, modulan la selectividad del producto (Coronado *et al.*, 2013).

Las zeolitas y los materiales mesoporosos son los anfitriones perfectos para preparar fotocatalizadores de sitio único debido a su estructura ordenada y abierta. Los centros de óxido metálico coordinados tetraédricamente, tales como los restos TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃ y Mo₂O₃, pueden implantarse y aislarse de la matriz de sílice (Coronado *et al.*, 2013).

Una zeolita se convierte en un nanocompuesto fotoactivo al insertar en el canal un material semiconductor, el cual, al ser irradiado con luz, se convierte en un intercambiador de electrones que modifica las propiedades ópticas y electrónicas del nanocompuesto (UNAM, 2016). Los adsorbentes tienen una ventaja sobre las otras modificaciones, ya que pueden funcionar como dopantes y/o soportes dependiendo de las concentraciones en las que sean utilizadas. Además, el utilizar un adsorbente puede permitir un mejor contacto con el material fotocatalizador al atraer el contaminante a la superficie de este (Hilares Salazar, 2009).

En la Figura 12, se puede observar la representación de cómo es que el semiconductor queda disperso a lo largo de la zeolita, de esta manera se aumenta el área superficial y las propiedades fotocatalíticas se ven favorecidas (Hilares Salazar, 2009).

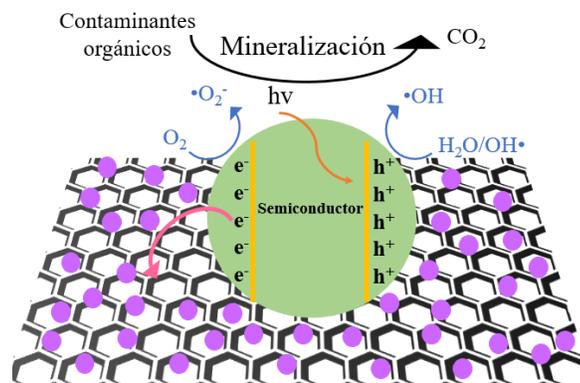


Figura 12. Representación de dispersión del semiconductor en la zeolita.

Fuente: Hilares Salazar (2009).

Los métodos hidrotérmicos son la forma habitual de preparar las zeolitas. Este proceso requiere una fuente de silicio y una fuente de aluminio. La reacción se realiza a un pH alto mediante la adición de hidróxido de metal alcalino o hidróxido de amonio cuaternario. Se pueden insertar diferentes heteroátomos (distintos del aluminio o silicio) en la estructura de la zeolita como titanio, vanadio, hierro y otros metales de transición. Los iones de metales de transición pueden introducirse en el marco de la zeolita ya sea por síntesis directa o por métodos de post-síntesis (Coronado *et al.*, 2013).

En el tipo de síntesis directa (Figura 13), los precursores de los sitios activos metálicos (por ejemplo, sales y alcóxidos) se agregan al gel de síntesis del soporte y parte de los átomos del marco están sustituidos isomorfamente por especies metálicas. En la Figura 14 se esquematizan diferentes métodos utilizados para producir compósitos a través de la modificación posterior a la síntesis. En tales enfoques, los sitios aislados pueden ser depositados, heterogenizados, atados o unidos a una matriz (Dal Santo *et al.*, 2012).

Luego, con respecto a los métodos de creación de centros de sitio único, se pueden considerar dos enfoques principales: deposición covalente posterior a la síntesis y deposición no covalente posterior a la síntesis.

En el primer caso, el centro activo se agrega al soporte como un precursor que puede depositarse irreversiblemente (más precisamente, anclado o injertado) en la superficie tal como está, mediante la formación de enlaces covalentes, o después de una funcionalización con una cadena lateral (una atadura; Kolasinski, 2007).

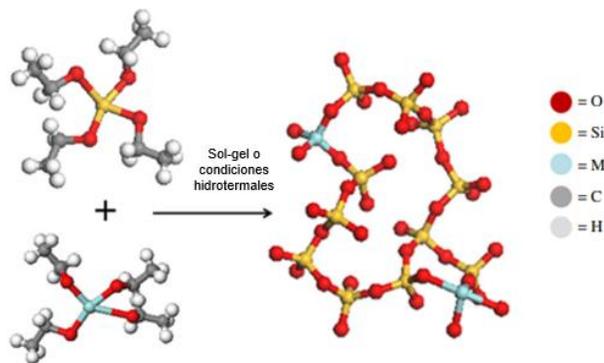


Figura 13. Esquema de un procedimiento de síntesis directo a partir de precursores del marco inorgánico (tetraetoxisilano) y especies metálicas activas (M).

Fuente: Dal Santo *et al.* (2012).

En el segundo caso, los precursores homogéneos de los centros activos de un solo sitio se inmovilizan sobre la superficie de soportes sólidos mediante interacciones no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, interacciones débiles de Van Der Waals, que permiten su confinamiento (atrapamiento o encapsulación). En particular, la encapsulación cubre una gran selección de métodos para inmovilizar especies catalíticamente activas dentro de los poros de un sólido, y permite mantener el rendimiento óptimo de los catalizadores homogéneos originales sin afectarlos. En algunos casos, debido a un efecto cooperativo positivo, también es posible tener un sistema final con características mejoradas con respecto al precursor principal (Dal Santo *et al.*, 2012).

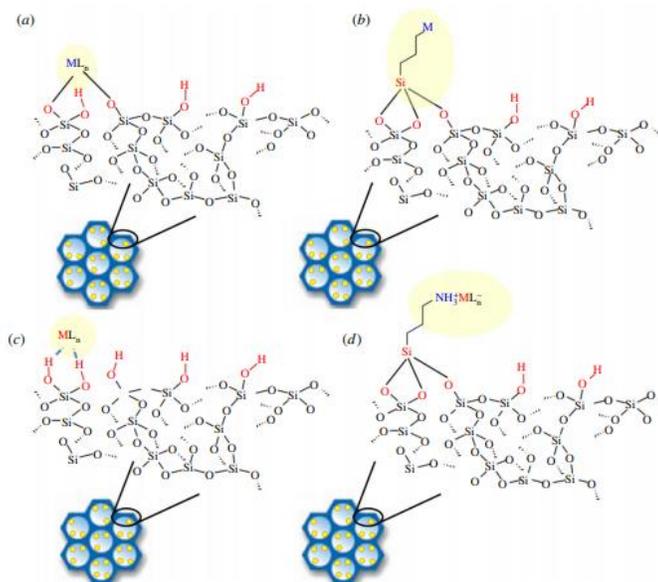


Figura 14. Modificaciones post-síntesis de silicatos mesoporosos. Se eligieron varias estrategias para introducir funciones catalíticas en el soporte: (a) injerto, (b) anclaje, (c) impregnación, e (d) interacciones electrostáticas.

Fuente: Dal Santo *et al.* (2012).

Entre los métodos de post-síntesis, el intercambio iónico ha sido ampliamente utilizado. El marco poroso de carga negativa y los cationes pequeños y móviles asentados en los poros confieren a las zeolitas una capacidad de intercambio iónico muy alta. En este enfoque sintético simple, la zeolita se suspende en una solución acuosa de una sal que contiene el catión deseado para ser intercambiado por Na^+ , en condiciones que favorecen los fenómenos de transferencia de masa, tales como altas temperaturas y fuerte agitación. La síntesis de grupos de TiO_2 (Liu *et al.*, 1993) se puede lograr utilizando sales o precursores, como tetraisopropóxido de titanio dentro de la zeolita (Park *et al.*, 2003). Por el contrario, el método de impregnación, que también se ha utilizado para preparar fotocatalizadores de semiconductor/zeolita, no permite un control adecuado de la dispersión del metal y generalmente conduce a la formación de agregados (Zhang *et al.*, 2001). En algunos casos, los cationes hidratados se vuelven demasiado voluminosos para entrar dentro de los poros de la zeolita; en otros, la sal precursora que contiene el catión en el estado de valencia deseado es inestable o insoluble en agua.

Aunque es bien sabido que la presencia de vapor de agua provoca desaluminización de zeolita a altas temperaturas, lo que conduce al colapso de la estructura zeolítica, no se dispone de mucha información sobre la estabilidad de estos materiales a temperaturas más bajas. Sin embargo, este hecho debe ser considerado en aplicaciones fotocatalíticas a largo plazo. Otro aspecto a tener en cuenta es la probable lixiviación del componente fotoactivo durante la reacción; este fenómeno puede ser muy agudo en las reacciones en fase acuosa. Este es uno de los problemas de los fotocatalizadores de metales/zeolita, que se reflejan no solo en la disminución del contenido de la fase activa, sino también en la competencia entre los procesos homogéneos (por ejemplo, foto-Fenton) y heterogéneos. Estos hechos, en los que la extensión depende en gran medida del pH del medio, limitan la aplicabilidad de los materiales zeolíticos para los procesos de soluciones acuosas (Coronado *et al.*, 2013).

Otra característica que considerar es el bloqueo de poros por deposición de compuestos no deseados. La desactivación y la regeneración son cuestiones exigentes que requieren un estudio detallado en cada caso. En esta línea, se informa en la literatura que el tratamiento de las aguas residuales que contienen cianuros conduce a la desactivación del catalizador después de una actividad fotocatalítica inicial del 90% (Domenech y Peral, 1989; Corma y García, 2004). La acumulación de electrones en la superficie del catalizador conduce al agotamiento de este y la posterior desactivación del catalizador. Esta es una limitación muy seria para el uso práctico de estos tipos de materiales fotoactivos, de hecho, ningún ciclo catalítico real se llevaría a cabo si este proceso ocurre extensivamente, ya que los materiales se comportarían como un reactivo consumible. La eficiencia del fotocatalizador se puede restaurar por lavado con agua destilada, agua destilada más irradiación o tratamiento con ácido o bases. Se necesitarían más estudios para comprender mejor este aspecto y establecer estrategias viables de regeneración (Coronado *et al.*, 2013).

Las zeolitas sintéticas se han utilizado durante muchos años en la industria del petróleo, pero las zeolitas naturales, menos costosas, se están convirtiendo en alternativas muy atractivas. En lo

que respecta a las estructuras mesoporosas, la estabilidad de las paredes de los poros frente a los agentes químicos, los productos de reacción o el agua son algunos aspectos que considerar para las aplicaciones a largo plazo (Coronado *et al.*, 2013).

A continuación, se presentan algunos trabajos en los cuales se han involucrado a las zeolitas como medio de soporte de semiconductores:

Chatti *et al.* (2007) soportaron TiO₂ en una matriz de zeolita mediante varias rutas de síntesis (mezcla física, incorporación usando isopropóxido de titanio e incorporación usando especies activas de TiO₂). Además usaron metales de transición como el cobalto, el níquel y el rutenio como co-catalizadores, junto con heteropoliácido a base de molibdeno (HPA) para mejorar la actividad fotocatalítica de estos materiales. Compararon la fotodegradación de NM bajo radiación solar y luz artificial. La degradación de NM por el fotocatalizador que contenía cobalto fue de aproximadamente 2.40 mg/g de TiO₂ bajo luz solar en comparación con 4.111 mg/g de TiO₂ bajo iluminación artificial. Sin embargo, la eficiencia del fotocatalizador fue alta en comparación con el TiO₂ (P25) bajo luz solar (0.508 mg/g de TiO₂). La alta actividad fotocatalítica de estos materiales se le atribuyeron al efecto sinérgico de la incorporación de metales de transición en combinación con TiO₂ y HPA soportados por la matriz de zeolita.

Gómez *et al.* (2013) sintetizaron el material TiO₂/HZSM-11 utilizando isopropóxido de titanio como precursor de TiO₂ y HZSM-11, una zeolita de tamaño de poro medio con alta resistencia térmica y química como soporte. La cantidad de isopropóxido de titanio se varió para obtener concentraciones de TiO₂ de 3, 10, 20, 30 y 50% en peso en el material final. El área de superficie de las muestras de TiO₂/HZSM11 disminuyó con el incremento de la carga de TiO₂. Como resultado del incremento de la temperatura de calcinación de 450 a 800 ° C, se observó un aumento en el tamaño de los cristales de anatasa. La actividad catalítica de los materiales en la fotodegradación de dicloros (DDVP) dependió de la cantidad de TiO₂ y de la temperatura del tratamiento térmico. La muestra que contenía 30% de TiO₂ calcinado a 450 ° C mostró el mejor rendimiento catalítico y puede reutilizarse sin una pérdida de actividad notable durante al menos cuatro ciclos. El rendimiento catalítico fue similar al del P25 Degussa utilizado como referencia, pero su separación, recuperación y reutilización resultó más fácil.

Liu *et al.* (2014) se centraron en los fotocatalizadores compuestos de ZnO/zeolita. Fabricaron nano láminas de ZnO tipo panal de dos dimensiones sobre material poroso de zeolita sintetizada a partir de cenizas volantes mediante un simple método sol-gel y un método de síntesis hidrotérmica para maximizar el área superficial específica y el rendimiento fotocatalítico, así como una fácil separación o recuperación. La degradación del colorante de azul de metileno en el agua pudo alcanzar rápidamente el 90% con las nano placas de ZnO tipo panal de dos dimensiones en materiales compuestos de zeolita bajo irradiación luz UV, lo que implica su enorme aplicación potencial de fotocatalizadores en el tratamiento de aguas residuales.

Sun *et al.* (2014) prepararon fotocatalizadores compuestos de Au-TiO₂ / HZSM-5 a través del método de sol-gel y el proceso de impregnación. Estudiaron la adsorción y fotodegradación de NM. Los resultados mostraron que las partículas de nano Au se incorporaron en TiO₂/HZSM-5. La introducción de partículas de Au no solo mantuvo la capacidad de adsorción de los fotocatalizadores, sino que también promovió la eficiencia de fotodegradación de NM. Estudiaron los efectos del contenido de Au, el contenido de TiO₂, la cantidad de catalizador y la temperatura de calcinación y también probaron la repetibilidad de la actividad fotocatalítica. Además, la actividad de fotodegradación de NM de Au-25% TiO₂/HZSM-5 fue la mejor.

Jansson *et al.* (2015) evaluaron las propiedades fotocatalíticas de una serie de compuestos de TiO₂/zeolita para la degradación de contaminantes en fase gaseosa. Los materiales compuestos se han preparado mediante el método de impregnación húmeda incipiente utilizando un precursor de sol de TiO₂ ácido y cinco zeolitas diferentes. Estudiaron la influencia del contenido de TiO₂, la estructura de zeolita (Zeolita Y y ZSM-5) y la relación Si/Al en las propiedades de textura, capacidad de adsorción y actividad de fotodegradación de los compuestos de TiO₂/zeolita. El formaldehído (HCHO) y un hidrocarburo clorado, tricloroetileno (C₂HCl₃), se utilizaron como modelo de compuestos orgánicos volátiles (COV). Los resultados mostrados en este trabajo revelan que la naturaleza del contaminante y las características fisicoquímicas de las zeolitas tienen una fuerte influencia en la capacidad de adsorción y en el rendimiento fotocatalítico de los compuestos, reduciendo la formación de subproductos de reacción no deseables. Se requiere un equilibrio adecuado entre el área de superficie y la capacidad de adsorción para optimizar la eficiencia fotocatalítica.

Ma *et al.* (2017) desarrollaron un nuevo concepto de fotocatalizador “ecológico” para impartir catálisis de forma selectiva para la eliminación de contaminantes, pero no dañino para los organismos. Lo demostraron fijando fotocatalizadores convencionales (TiO₂, Pt/TiO₂) dentro de cristales de zeolita para formar una estructura similar a la de la granada. En la fotodegradación con moléculas de clorofila y gramíneas como modelo de los organismos, los fotocatalizadores fijados con zeolita dan resultados ideales para la degradación selectiva de fenol y anilina, pero son inocuos para los organismos, superando a los fotocatalizadores convencionales. Este fenómeno único se atribuyó razonablemente a la selectividad de la forma de la cubierta de zeolita con microporos uniformes, donde las moléculas contaminantes con tamaños menores que los microporos de zeolita podrían difundirse, pero se impide el acceso de organismos voluminosos a los radicales en la superficie de TiO₂. Hasta la fecha, rara vez se ha aplicado la fotodegradación para limpiar el agua en la naturaleza, debido a que los radicales de óxido formados en la superficie del fotocatalizador bajo luz solar podrían degradar tanto los contaminantes como los organismos en la naturaleza (Livraghi *et al.*, 2010; Olivier *et al.*, 2010). Además, los fotocatalizadores nanométricos, como el conocido P25, también son desfavorables, ya que estas nanopartículas podrían entrar en el sistema circulatorio de ambas plantas y animales, causando así problemas adicionales (Livraghi *et al.*, 2010; Abidi *et al.*, 2009). Estas características son un reto para las aplicaciones prácticas de los fotocatalizadores. Por lo que sabemos, un fotocatalizador

“ecológico” ideal, que se espera que degraden selectivamente los contaminantes orgánicos pero que sea completamente inocuo para los organismos en la naturaleza, todavía no se ha logrado.

2.7.1 Zeolitas como soporte

Entre todos los materiales porosos, las zeolitas merecen una atención especial. Las zeolitas pueden actuar como micro reactores con selectividad de forma o anfitriones para el huésped fotoactivo real (un semiconductor) (Clennan *et al.*, 2002).

Las zeolitas son aluminosilicatos micro porosos constituidos por una red cristalina tridimensional de tetraedros (T) de SiO_4 y AlO_4 enlazados entre sí a través de los oxígenos de los vértices. Estas redes dan lugar a una serie de canales de dimensiones moleculares (Coronado *et al.*, 2013).

Las zeolitas presentan propiedades distintivas para las aplicaciones fotocatalíticas. Las características más importantes se enumeran a continuación (Coronado *et al.*, 2013; Corma y García, 2004):

- Gran área superficial, que oscila entre 350 y 700 m^2/g , y su volumen de poro interno de aproximadamente 0.1 cm^3/g , con un tamaño de poro definido en el intervalo de 1 nm.
- La estructura de microporos, en el intervalo de nm, mejora significativamente la transferencia de masa interna de los reactivos a los sitios activos.
- Estabilidad fotoquímica, alta resistencia térmica y alta inestabilidad química.
- Alta capacidad de adsorción, combinando adsorción y propiedades fotocatalíticas en los llamados materiales híbridos.
- La selectividad de la forma asociada con su estructura porosa canalizada.
- El marco de zeolita puede participar en el proceso de transferencia de electrones, ya sea como aceptor de electrones o como donante.
- La interacción entre especies huésped con el marco de la zeolita es principalmente asociado con las propiedades donantes de electrones de la zeolita.
- Transparencia a radiación UV-Vis por encima de 240 nm, lo que hace posible la penetración de la luz en el sólido opaco para llegar a las moléculas intra-particulares.
- El marco químico y las composiciones fuera de la estructura pueden ser fácilmente modificados variando la relación Si/Al o por la presencia de ciertos tipos de cationes, tales como Na^+ o K^+ .
- Presencia de sitios ácidos de Brønsted y Lewis, siendo el primero responsable de zeolitas con capacidad de intercambio iónico.

Aunque hay un gran número de materiales con la estructura de zeolita, sólo unos pocos de ellos han encontrado aplicación en el campo de la fotocatalisis. Entre las aplicaciones fotocatalíticas más utilizadas se encuentran las zeolitas X e Y, y ZSM-5. La estructura y el sistema poroso representativo de estos dos tipos de aluminosilicatos se ilustran en la Figura 15. Veinticuatro tetraedros unidos conducen a una unidad de sodalita cuboctaedro, que es la base de la estructura Faujasita (unidades de sodalita conectadas a través de caras hexagonales) (Coronado *et al.*, 2013).

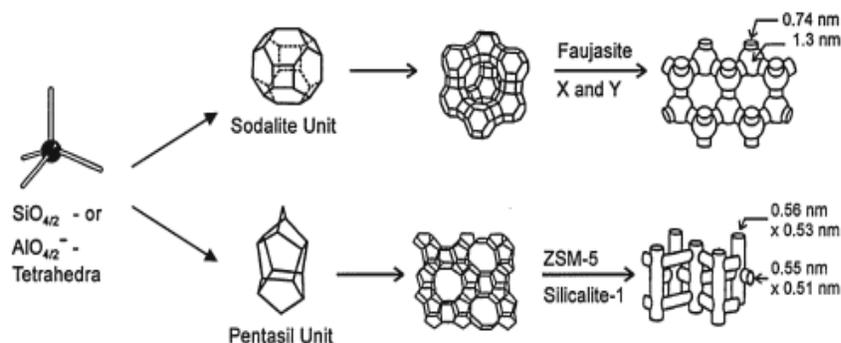


Figura 15. Estructura de las zeolitas más utilizadas para aplicaciones fotocatalíticas (se muestran el sistema de poros y sus dimensiones).

Fuente: Weitkamp (2000).

Tanto las zeolitas X como Y tienen la estructura faujasita, siendo su diferencia principal la relación $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$, $1 \leq n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \leq 1.5$ y $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \geq 1.5$, respectivamente. La Faujasita posee microcanales conectados tridimensionalmente constituidos por superjaulas de un diámetro de 1.30 nm y túneles puente con un diámetro menor de 0.74 nm. Su alta capacidad de adsorción y excelentes propiedades de transferencia de masa hacen de estos materiales los candidatos ideales para aplicaciones industriales. ZSM-5 presenta estructura MFI, que consta de unidades de pentasil que contienen sistemas de intersección de diez miembros de anillos de poros, uno recto y uno sinusoidal (Coronado *et al.*, 2013).

2.7.2 Zeolita Y (Faujasita)

El mineral de Faujasita es usado en la industria petroquímica como catalizador, así como de soporte para platino/ paladio. La estructura de la Faujasita que está representada en la Figura 15, muestra como los átomos de silicio y aluminio ocupan cada uno de los vértices, cada uno de estos elementos se encuentra rodeado por oxígenos los cuales están en el centro de los segmentos, es por ello que este tipo de estructura repetida infinitas veces genera un patrón de cavidades que se encuentran comunicadas resultando en una serie de canales, donde se tiene una simetría cúbica. La estructura de la Faujasita está constituida por un conjunto de cuboctaedros, donde cada uno se forma por 24 tetraedros (Auerbach, 2003).

La "gran cavidad" posee un diámetro de aproximadamente de 12.5 Å, mientras que la "cavidad sodalita" tiene un diámetro de 6.6 Å, el acceso a esta cavidad es por las caras hexagonales por medio de unas aberturas de 2.2 Å de diámetro, siendo esas caras hexagonales las que unen a los cuboctaedros, el prisma hexagonal es la pequeña cavidad de comunicación, estas estructuras de tamaño microscópico originan unos cristales cúbicos grandes, los cuales se pueden observar fácilmente en el microscopio electrónico de barrido (Auerbach, 2003).

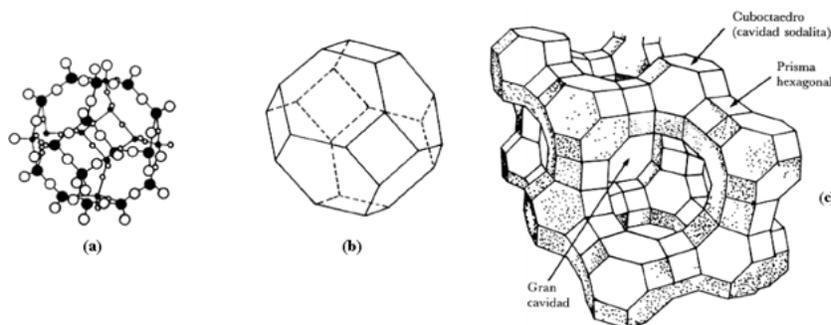


Figura 16. Estructura de una zeolita Faujasita. (b) representación simplificada del cuboctaedro (a), en el que aparecen los átomos de oxígeno (○) y los de aluminio o silicio (●). Estos cuboctaedros unidos forman a la zeolita Faujasita (c).

Fuente: Auerbach (2003).

2.8 Perspectivas de los materiales fotocatalíticos en la fotocatálisis ambiental

Al igual que con cualquier proceso industrial, la implementación de POA basados en materiales fotocatalíticos dependerá de su costo y eficiencia, temas que pueden controlarse mediante una selección cuidadosa del método de preparación y la composición del semiconductor fotocatalítico. Hay muchas opciones con respecto a la composición y producción del catalizador semiconductor de luz visible activa (LVA); sin embargo, los materiales de TiO_2 aún desnudos y modificados se encuentran como una opción número uno para varios investigadores. Las razones principales de esta preferencia se basan en las propiedades fisicoquímicas sobresalientes del material, el bajo costo y la naturaleza verde (biocompatible, no tóxicos, no producen desechos peligrosos, no requieren aditivos químicos). A pesar de los numerosos esfuerzos para el desarrollo de materiales fotocatalíticos LVA eficientes, hay muy pocos ejemplos de aplicaciones industriales (Hernández y Medina, 2015).

Desde el punto de vista económico, la amplia implementación de procesos fotocatalíticos heterogéneos en el tratamiento del agua y/o la remediación ambiental requerirá superar el alto costo asociado de los fotocatalizadores, que podría lograrse garantizando su reutilización. Aunque este problema se puede resolver inmovilizando el catalizador en una superficie inerte, como el vidrio, el cuarzo, el concreto o la cerámica, esto limitará la actividad del catalizador, y esto, a su vez, disminuye la eficiencia de la operación. Por lo tanto, para garantizar la reutilización del material, se deben producir materiales de soporte eficientes. Para fines prácticos, el soporte debe tener características específicas, como un buen adsorbente, químicamente estable, fotoquímicamente inerte, no tóxico, abundante, y de bajo costo. Sin lugar a dudas, el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología ha influido enormemente en el campo de la fotocatálisis heterogénea (Qu *et al.*, 2013).

Con el fin de permitir procesos de tratamiento de agua fiables y rentables, deben emplearse fotocatalizadores LVA, ya que estos materiales pueden activarse por la luz solar o luz visible

artificial. El enfoque de fotosensibilización inducida por luz visible es particularmente adecuado para usar en escenarios de países en desarrollo y en lugares tropicales o desérticos donde la energía solar es abundante. Incluso con la implementación de configuraciones de reactores que utilizan luz artificial, el costo del tratamiento de aguas residuales será menor en comparación con un proceso activado por luz UV (Malato *et al.*, 2009). A pesar de las muchas ventajas prometidas por los fotocatalizadores LVA y los diversos avances que numerosos investigadores han logrado para mejorar el rendimiento y la estabilidad de estos materiales, aun así, varios desafíos (toxicidad y aspectos de preparación) deben considerarse para aplicaciones ambientales prácticas, como se ilustra en la Figura 17 (Daghrir *et al.*, 2013).

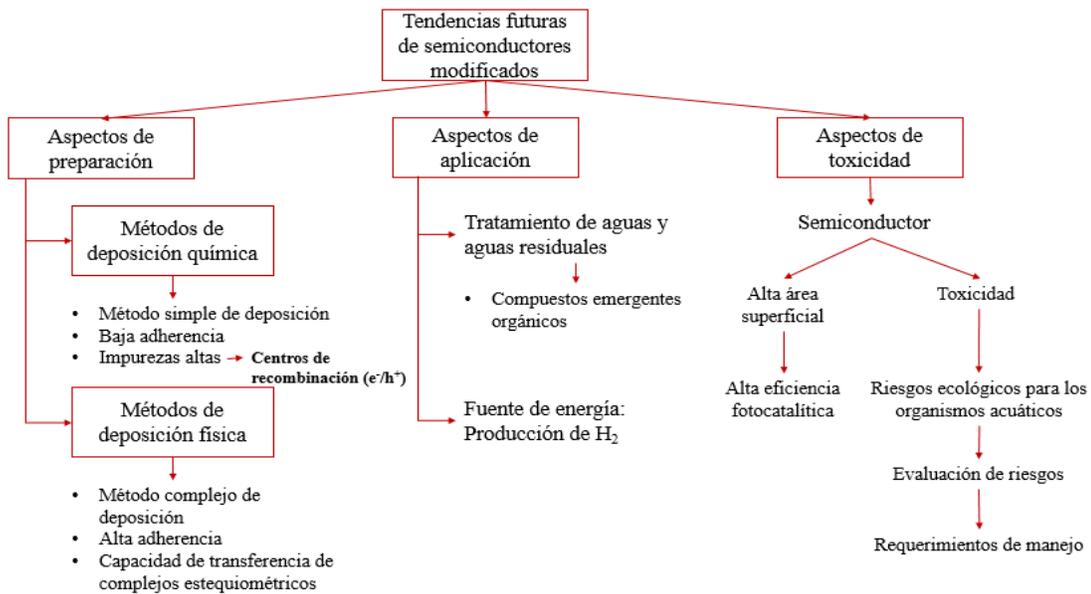


Figura 17. Tendencias futuras de semiconductores modificados para aplicaciones ambientales.

Fuente: Daghrir *et al.* (2013).

Teniendo en cuenta los aspectos económicos para la implementación a gran escala de esta tecnología, todavía es muy difícil determinar qué técnica de fabricación debe proporcionar el método más confiable y rentable para la preparación de estos materiales fotocatalíticos. La elección de un método sobre otro debe tener en cuenta el costo, la efectividad (tasas de remoción y el grado de mineralización), los intermediarios/vías de reacción, los problemas de toxicidad y la estabilidad del catalizador para la operación a gran escala. Por ejemplo, solo unos pocos estudios se han centrado en la identificación de intermedios formados y han propuesto posibles vías de degradación durante las reacciones fotocatalíticas.

Por otro lado, para los procesos de purificación de agua fotocatalítica heterogénea, la generación de fotones impulsados por UV y luz solar para la activación del catalizador es una parte significativa del costo total para la operación del sistema. La evaluación de los costos de tratamiento es, en este momento, uno de los aspectos que necesita más atención. Para seleccionar un sistema de purificación para la reutilización de las aguas residuales, se deben tener en cuenta

una serie de factores importantes que incluyen la economía, la economía de escala, los reglamentos, los objetivos de calidad de los efluentes, la operación segura y la solidez (Ahmed *et al.*, 2011). Sin embargo, las aplicaciones de la fotocatalisis en este campo están evidentemente determinadas por la calidad y la cantidad (o caudal) del agua a tratar y los requisitos con respecto al agua tratada (Agrios y Pichat, 2005).

Además, la optimización de los parámetros de degradación es crucial desde la perspectiva del diseño eficiente y la aplicación del proceso de oxidación fotocatalítica para garantizar un funcionamiento sostenible. La aplicación de la fotocatalisis heterogénea para aguas residuales reales requiere una investigación adicional para lograr la eliminación de contaminantes a través de la optimización de los parámetros del proceso. Esto tendría un impacto significativo en la posible aplicación comercial de esta técnica a los sistemas industriales (Ahmed *et al.*, 2011).

La posible combinación con otros métodos de descontaminación (en particular métodos biológicos) ha demostrado ser prometedora. En este contexto, el tratamiento biológico se ha combinado con el método de degradación fotocatalítica para la eliminación del fenol para reducir el costo operacional en un solo proceso fotocatalítico. El tiempo de mineralización se redujo en comparación con el tratamiento biológico único y el costo eléctrico ahorrado en comparación con la aplicación del tratamiento fotocatalítico solo (Gaya y Abdullah 2008).

Lo ideal es que los POA conduzcan a la mineralización de contaminantes recalcitrantes; sin embargo, algunos sistemas solo logran la degradación del compuesto original que se libera en los metabolitos de la solución que pueden ser más tóxicos para el medio ambiente o para los organismos vivos; por lo tanto, es imperativo evaluar también la toxicidad del efluente tratado. Se puede realizar un enfoque rápido para evaluar el impacto de los efluentes tratados mediante bioensayos, utilizando el zooplancton como modelo de organismos. Estas pruebas ecotoxicológicas se consideran sensibles, rápidas y confiables. Hoy en día, hay disponibles kits comerciales, estos kits se pueden utilizar para evaluar el impacto de las sustancias solubles en el agua (Czech *et al.*, 2014). Por lo tanto, todavía se necesita una investigación extensa para lograr este objetivo (Daghrir *et al.*, 2013).

Además, la producción y aplicación de numerosos nanomateriales en muchos productos y / o tecnologías están aumentando rápidamente; sin embargo, hay pocos estudios sobre el riesgo potencial que estos materiales pueden representar para el medio ambiente y la salud humana (Aschberger *et al.*, 2011). Muchas de las características que hacen que los nanomateriales sean atractivos para aplicaciones específicas pueden representar un riesgo para la salud humana y para el medio ambiente.

Los mecanismos tóxicos generales asociados con los nanomateriales pueden enumerarse como (Hernández y Medina, 2015):

- Propiedades de solubilidad: la liberación de iones metálicos en solución se considera uno de los principales mecanismos de toxicidad en relación con los óxidos metálicos

y nanopartículas. Por ejemplo, CdS se considera tóxico, ya que experimenta fotocorrosión que libera iones Cd^{2+} en solución, mientras que TiO_2 , CeO_2 y ZrO_2 permanecen estables durante el proceso fotocatalítico.

- Propiedades catalíticas: el catalizador nanoestructurado exhibe grandes relaciones superficie/volumen que mejoran su actividad catalítica para varias reacciones; algunos de ellos pueden ser perjudiciales para las moléculas biológicas.
- Propiedades REDOX: algunos nanomateriales metálicos pueden exhibir propiedades redox en medios biológicos. La transferencia de electrones puede ocurrir entre iones metálicos y moléculas biológicas que inducen una oxidación de proteínas o una generación de especies reactivas de oxígeno (SRO) y un estrés oxidativo hacia los organismos celulares.

El campo de la nano-toxicología todavía está emergiendo; sin embargo, la evidencia de los efectos tóxicos de las nanopartículas de ingeniería está aumentando. Estudios recientes pretenden correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales (como sólidos y en condiciones ambientales) con su toxicidad. Al evaluar la toxicidad de estos materiales, es fundamental evaluar el tamaño y la estructura del agregado, junto con una serie de otras condiciones ambientales y posibles sumideros de SRO (Jassby *et al.*, 2012). En el caso de semiconductores fotoactivos, es necesario evaluar la foto toxicidad y la iluminación en toxicidad independiente.

De todo lo mencionado anteriormente, es evidente que se requiere investigación para revelar el cuadro completo de los mecanismos de toxicidad y las consecuencias del impacto de los materiales fotocatalíticos nanoestructurados en el funcionamiento y la salud de los seres vivos y el medio ambiente.

2.9 Técnicas de caracterización de materiales

Se ha empleado una amplia gama de técnicas analíticas para obtener las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores fotocatalíticos preparados como polvos o películas delgadas. La actividad fotocatalítica de un material semiconductor depende de las propiedades superficiales y estructurales. Para materiales a granel, la composición, la estructura cristalina y las propiedades electrónicas de los materiales están intrínsecamente correlacionadas; sin embargo, las características de la superficie, como el área de superficie, la distribución del tamaño de partícula y la porosidad, pueden modificarse independientemente. Por otro lado, para los nanomateriales, el tamaño se convierte en una característica importante que afecta a las propiedades físicas, como la banda óptica. Además, el tamaño de partícula es de primordial importancia en la fotocatálisis heterogénea, ya que está directamente relacionado con la eficiencia de un catalizador a través de la mejora de su área de superficie específica.

Las técnicas más comunes y utilizadas en este trabajo se describen brevemente a continuación.

2.9.1 Difracción de Rayos X

La actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores depende principalmente de sus propiedades intrínsecas, como la composición y la estructura cristalina. En este sentido, es importante conocer la fase cristalina activa o la mezcla de fases en el fotocatalizador. Las técnicas más importantes utilizadas para identificar las fases cristalinas en los materiales son la difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Hernández y Medina, 2015).

La difracción de rayos X implica la medición de la intensidad de los rayos X dispersados de los cristales. Las ondas dispersadas en los átomos en diferentes posiciones llegan al detector con un cambio de fase relativo, produciendo patrones de interferencia constructivos y destructivos que dependen del ángulo y las posiciones atómicas relativas (Suryanarayana y Norton, 1998; Waseda *et al.*, 2011). El acceso más fácil a la información estructural en cristales es mediante la ecuación de Bragg, que describe el principio de la difracción de rayos X en términos de una reflexión de rayos X por conjuntos de planos de canal (Hernández y Medina, 2015):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 11$$

donde n se denomina orden de difracción y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre los rayos adyacentes, λ es la longitud de onda del fotón incidente, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción.

La técnica de difracción de rayos X es una poderosa herramienta no destructiva para la identificación de fases de muestras cristalinas. A diferencia de otras técnicas para obtener la composición química, DRX no proporciona una composición elemental, pero puede distinguir diferentes formas de empaquetamiento del mismo conjunto de elementos (Hernández y Medina, 2015).

La interpretación de los patrones de DRX se ha vuelto fácil debido a la gran cantidad de estructuras cristalinas que ya se identificaron y clasificaron en bases de datos adecuadas (más de 50,000 patrones validados para materiales inorgánicos). Sin embargo, para materiales desconocidos, la interpretación es bastante más complicada (Hernández y Medina, 2015).

2.9.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica sin contacto donde un haz de electrones, típicamente en la región de energía de 0.2–40 keV, se enfoca en la superficie de la muestra para formar un punto de aproximadamente 0.4–5 nm, que se escanea formando una imagen 2D de la muestra (Goldstein *et al.*, 2003; Goodhew *et al.* 2000; Amelinckx *et al.*, 2008). La imagen puede estar formada por los electrones secundarios (SEI), emitidos desde las bandas de valencia y conducción del material y cuya intensidad es proporcional a la topografía de la superficie. La diferencia de contraste producida a partir de los electrones emitidos a diferentes alturas (campo de penetración) produce una apariencia tridimensional en la imagen. La

resolución lateral de la SEM puede ser tan buena como 1 nm cuando se trabaja con las energías electrónicas incidente más altas; sin embargo, se debe tener cuidado ya que la energía del haz de electrones incidente puede dañar la superficie. Las imágenes obtenidas en el SEM son similares a los microscopios ópticos estándar con un enfoque de mayor profundidad, lo que da la impresión de una imagen en 3D. Sin embargo, en condiciones normales de funcionamiento, no se obtiene información cuantitativa sobre la escala vertical (Hafner, 2013).

La Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o la caracterización química de una muestra. Estudia la interacción entre una fuente de excitación de rayos X y una muestra. Se basa en el principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite que los rayos X que son característicos de la estructura atómica de un elemento se identifiquen de forma única entre sí (Hafner, 2013).

El análisis inicial de EDS generalmente implica la generación de un espectro de rayos X desde toda el área de escaneo del SEM. En la Figura 18 se muestra una imagen electrónica secundaria de una muestra geológica pulida y los espectros de rayos X correspondientes que se generaron a partir del área de escaneo completa. El eje Y muestra los conteos (cantidad de radiografías recibidas y procesadas por el detector) y el eje X muestra el nivel de energía de esos conteos. El software EDS, "Noran System Six" (NSS), es bastante bueno para asociar el nivel de energía de los rayos X con los elementos y los niveles de capa de electrones que los generaran (Figura 19) (Hafner, 2013).

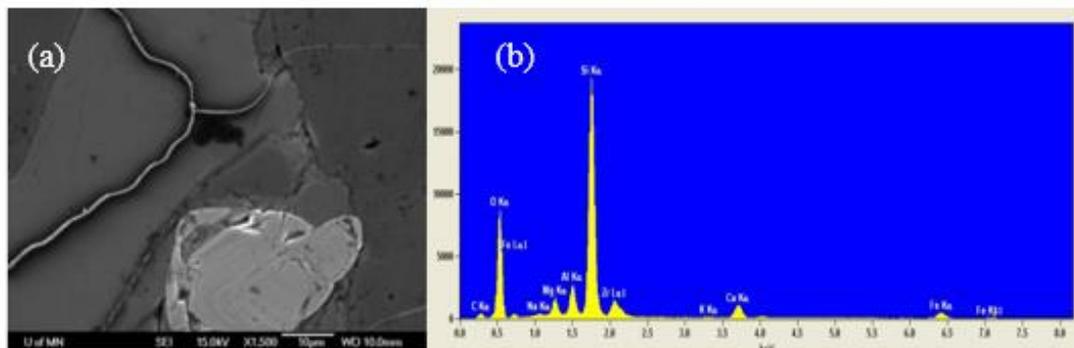


Figura 18. Ejemplo de imágenes (a) SEM y (b) EDS.

Fuente: Hafner (2013).

El software NSS permite obtener / visualizar datos elementales de varias maneras adicionales (Hafner, 2013):

- Mantener el haz de electrones estacionario en un punto o una serie de puntos y genere espectros que proporcionen información elemental más localizada.

- Hacer que el haz de electrones siga una línea dibujada en la imagen de muestra y genere una gráfica de las proporciones relativas de los elementos previamente identificados a lo largo de ese gradiente espacial.
- Mapear la distribución y la proporción relativa (intensidad) de elementos previamente definidos sobre la zona escaneada.

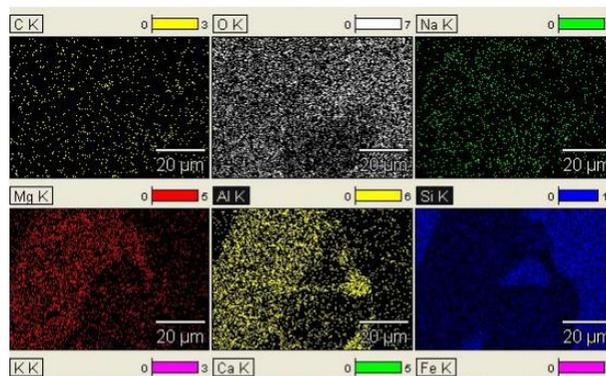


Figura 19. Ejemplo de mapeo por EDS.

Fuente: Hafner (2013).

2.9.3 Fisisorción de Nitrógeno

Los métodos de adsorción de gas son los más comúnmente usados con base en la adsorción de un gas inerte, principalmente nitrógeno, en la superficie de un material sólido (Condon, 2006; Lowell *et al.*, 2004).

La adsorción de gas se produce en la superficie exterior y, en el caso de materiales porosos, también en la superficie de los poros y permite la determinación del área de superficie específica (SSA). Se utilizan varios métodos para la determinación de SSA (es decir, los métodos Brunauer, Emmett y Teller (BET) y de Boer t-Plot); sin embargo, el método BET es el más comúnmente usado y proporciona una evaluación precisa específica del área de superficie mediante la absorción de múltiples capas de nitrógeno, medida en función de la presión relativa mediante un analizador completamente automatizado (Brunauer *et al.*, 1938).

La formación de monocapas de moléculas de gas en la superficie se utiliza para determinar el área de superficie específica, mientras que el principio de condensación capilar se puede aplicar para evaluar la presencia de poros, el volumen de poros y la distribución del tamaño de los poros. La técnica abarca evaluaciones de área externa y área de poro para determinar el área de superficie específica total en m^2/g .

Según IUPAC (Sing, 1985), una isoterma de adsorción es la función que relaciona la cantidad de adsorbato adsorbido con la presión (o concentración) del adsorbato en la fase líquida en condiciones de equilibrio. La IUPAC también clasificó las isotermas de adsorción en seis tipos, como se muestra en la Figura 20. Como puede verse en la Figura 20, los tipos IV y V presentan un bucle de histéresis, es decir, las isotermas de adsorción y desorción no coinciden sobre una

determinada región de presiones externas. La isoterma tipo IV es típica de los adsorbentes mesoporosos ($2 \geq 50\text{nm}$). El bucle de histéresis tipo V es un signo típico de una interacción débil entre el líquido y la pared. Es menos común, pero se observa con ciertos adsorbentes porosos. La medición de las curvas de exploración de sorción ayuda a identificar el mecanismo subyacente de la histéresis, que es crucial para obtener un análisis preciso y completo del tamaño de los poros de los materiales mesoporosos y micro-mesoporosos (Sing, 1985).

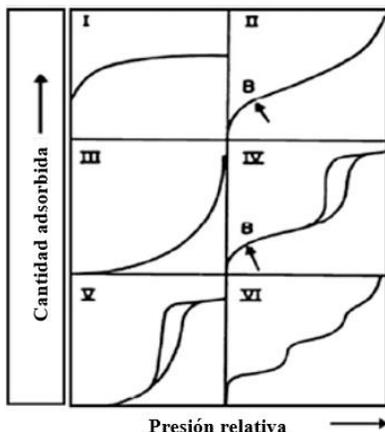


Figura 20. Clasificación de las isothermas de adsorción (IUPAC).

Fuente: Sing (1985).

2.9.4 Espectroscopia con Reflectancia Difusa

Los semiconductores y los aisladores tienen la energía de banda prohibida en la región espectral ultravioleta, visible o infrarroja cercana (Fox, 2010). Por lo tanto, la absorción de luz es cero debajo del borde de absorción, y aumenta rápidamente una vez que la energía de la luz es suficiente para excitar los electrones a través del espacio óptico, lo que se denomina transición entre bandas y está relacionado con la estructura de la banda del material. El modelo físico para tal proceso se basa en la aplicación de la descripción mecánica cuántica de la interacción luz-materia a los estados de banda de los sólidos. Las transiciones entre bandas ópticas se producen cuando un fotón excita un electrón de la banda de valencia rellena a la banda de conducción vacía. El umbral de absorción se produce cuando la energía del fotón es igual a la energía de banda prohibida, y después hay un espectro de absorción continuo hasta una energía que depende de la estructura específica de las bandas involucradas (Fox, 2010).

Para el caso de materiales no homogéneos, opacos o en polvo, la determinación de la energía de banda prohibida no es posible utilizando la transmisión óptica-reflexión o los métodos elipsométricos espectroscópicos. La medición de la reflectancia difusa es, en cambio, una técnica más adecuada (Murphy, 2007). La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) es una técnica adecuada para medir las propiedades ópticas de superficies rugosas o polvos. Este es el caso de los catalizadores heterogéneos porque siempre se investigan en forma de polvos densamente compactados. Se debe considerar la teoría de la transferencia de radiación, lo que lleva a la

conocida teoría de Kubelka-Munk (K-M). El modelo K-M utiliza un coeficiente de dispersión y un coeficiente de absorción para describir las propiedades ópticas de una muestra de polvo compacta; una muestra suficientemente gruesa para que toda la luz incidente sea absorbida o dispersada, no se considera la luz (Murphy, 2007).

Las mediciones de DRS se logran utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (también se puede usar para análisis infrarrojo), pero con un accesorio especial llamado esfera integradora. Este accesorio brinda la capacidad de recopilar un espectro de reflectancia cuantitativa a partir de muestras altamente dispersas o con formas irregulares, pero adquiriendo solo luz difusa, no la señal especular, por lo que se puede aplicar la teoría K-M (Murphy, 2007).

2.9.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

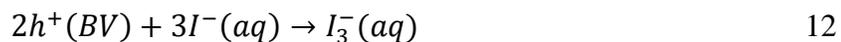
La espectroscopia infrarroja es una técnica basada en la detección de las vibraciones de los átomos de una molécula mediante la medición de la absorción de luz electromagnética por la muestra (Kuzmany, 2010). Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente al pasar la radiación infrarroja a través de una muestra (transmisión) y determinar la energía particular en la que se absorbe la luz. El rango de energía IR (700 nm a 1 mm o 1.24 meV a 1.7 eV) coincide con las energías necesarias para excitar los modos fundamentales de rotación y vibración en los materiales; por lo tanto, la absorción de la señal IR incidente se debe a la excitación entre el estado fundamental y el estado vibratorio excitado. Los espectros de transmisión o reflexión (modo de reflectancia total atenuada (ATR) o reflectancia difusa) muestran los modos vibracionales específicos, características de cada estructura molecular que dependen de la fuerza de enlace, la estructura, las masas de los átomos, etc. La espectroscopia IR es una técnica no destructiva que puede usarse en cualquier tipo de muestras: gases, líquidos, sólidos, polvos, fibras, etc. Es muy sensible a la superficie y puede detectar cantidades muy pequeñas de moléculas, como 10^{-5} monocapas (Kuzmany, 2010).

La luz infrarroja interactúa solo con aquellas vibraciones cuyo momento dipolar (μ) cambia periódicamente debido a la oscilación de los átomos. Si el campo electromagnético oscilante del fotón incidente se acopla con el dipolo que oscila a la misma frecuencia, se absorbe. Aquellas vibraciones que no están acompañadas por un cambio en el momento dipolar son inactivas por IR, pero pueden estar activas en Raman si la polarizabilidad (α) de la configuración electrónica cambia en el curso de un período de oscilación (Kuzmany, 2010).

2.9.6 Determinación de huecos en la superficie de los catalizadores

Dado que la recombinación de pares de huecos de electrones fotogenerados en semiconductores es tan rápida (que se produce en una escala de picosegundos), para una fotocatalisis efectiva, los reactivos deben ser adsorbidos en los fotocatalizadores. El hueco puede reaccionar con el ion yoduro adsorbido para formar iones de tri-yoduro (Karunakaran *et al.*, 2004).

Así, la evidencia de la formación de huecos en la banda de valencia (BV) de los catalizadores se investigó mediante la reacción química del ion yoduro (I^-) conocido como un atrapador de huecos. Debido que el potencial I^-/I_3^- es +0.536 V el cual es más alto que el potencial de las bandas de valencia del WO_3 (+2.9 V) y del TiO_2 (+2.7 V), el ion yoduro (I^-) puede ser oxidado al ion triyoduro (I_3^-) reaccionando con los huecos generados en la BV del WO_3 o en la BV del TiO_2 como se muestra en la Ecuación 12 (Rawal *et al.*, 2013).



CAPÍTULO 3

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

Hoy en día, la problemática de la contaminación del agua es un tema a nivel mundial que se relaciona con el crecimiento poblacional e industrial aunado al creciente consumismo y a la laxa gestión ambiental respecto al agua. Ha ocasionado un incremento en los volúmenes de efluentes residuales, especialmente de la industria, causando un aumento del grado de contaminación de los cuerpos de agua.

Los procesos textiles industriales cuentan con etapas donde se requieren grandes cantidades de agua. Estas industrias, debido a la naturaleza de su producto, tienen procesos de teñido donde el agua sale con diferentes tipos de compuestos como detergentes, auxiliares, reguladores de pH, entre otros, y principalmente, colorantes. Generalmente, estas aguas son tratadas por métodos fisicoquímicos convencionales como floculación, filtración, decantación o también por medio de tratamientos biológicos, sin embargo, estos métodos, aunque efectivos para algunos procesos, generan lodos de difícil disposición los cuales habría que tratar posteriormente.

La fotocatalisis ha surgido como una técnica prometedora debido a que es una técnica de tratamiento versátil para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua. En los últimos años se ha buscado mejorar el desempeño del proceso de degradación fotocatalítica, para esto se han intentado diversas estrategias entre las principales se puede mencionar la disposición y modificación del semiconductor. La naturaleza del semiconductor determina la velocidad y la eficiencia del proceso fotocatalítico.

El uso de zeolita como soporte para semiconductores, puede dar como resultado una mayor eficiencia en la fotodegradación ya que se mejora la velocidad de la mineralización y se reducen los productos intermedios, esto debido a que se mantiene la dispersión de la nanopartícula y previene la aglomeración, se disminuye la probabilidad de recombinación de los pares e^-/h^+ ; aumentando así su actividad fotocatalítica, el soporte aumenta la adsorción de moléculas orgánicas, además, se utiliza el soporte para inmovilizar el nanocatalizador de modo que se pueda lograr la reutilización del catalizador.

Para solucionar la problemática que representa esta contaminación es importante realizar investigaciones y pruebas en el laboratorio con el objeto de disminuir o eliminar sustancias que perjudiquen al ambiente y como consecuencia a la especie humana. Recientemente, los investigadores se han centrado intensamente en los materiales mesoporosos como la zeolita como soporte para los óxidos metálicos. A pesar de que hay varios óxidos metálicos soportados en materiales zeolíticos que demostraron ser mejores fotocatalizadores, no hay informes sobre WO_3 soportado en materiales zeolíticos para aplicaciones fotocatalíticas. Por tanto, este estudio tiene la finalidad de realizar la evaluación de los compuestos TiO_2 /Zeolita, WO_3 /Zeolita y

WO₃/TiO₂/Zeolita como catalizadores para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo en solución acuosa.

3.2 Objetivo general

Evaluar las propiedades fotocatalíticas de compósitos a base de WO₃ y TiO₂ depositados en zeolita Y en la degradación de naranja de metilo en solución acuosa.

3.3 Objetivos específicos

- Sintetizar el soporte de zeolita Y por el método hidrotermal.
- Sintetizar los compósitos WO₃/Zeolita, TiO₂/Zeolita, WO₃/TiO₂ y WO₃/TiO₂/Zeolita mediante el método físico.
- Caracterizar los compósitos obtenidos mediante Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Rayos X por dispersión de energía, Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa, Fisisorción de Nitrógeno, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y la determinación de huecos en la superficie de los catalizadores.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los compósitos sintetizados en pruebas de degradación con naranja de metilo.
- Evaluar la influencia del pH en la solución y la cantidad del catalizador en el proceso de fotocátalisis.

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

La primera y segunda sección de este capítulo describen los materiales y métodos que se utilizaron para realizar tanto la síntesis del soporte de zeolita Y como la síntesis de los compósitos, posteriormente en la tercera sección se presentan las metodologías y los equipos que se manejaron para la caracterización de los materiales y por último en la cuarta sección se describen los experimentos que se llevaron a cabo para evaluar los fotocatalizadores para la fotodegradación de naranja de metilo.

4.1 Síntesis del soporte de zeolita Y

La zeolita Y (ZY) se sintetizó mediante el método hidrotérmico para actuar como soporte para los compuestos semiconductores TiO_2 y WO_3 ; el procedimiento fue el siguiente:

Se empleó NaOH, sílice coloidal (Ludox HS-40) y $\text{Al}(\text{OH})_3$ como fuentes de sodio, silicio y aluminio, respectivamente. Primero, se agregaron 2 mL de agua destilada a 12.31 g de sílice coloidal. Luego, se disolvieron 5.245 g de NaOH y 1.28 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en agua destilada y se mantuvieron bajo agitación durante 1 hora. Después, se añadió la sílice coloidal para la solución de síntesis y se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente hasta que se formó un gel homogéneo con una composición molar final de 8 Na_2O : 1 Al_2O_3 : 10 SiO_2 : 400 H_2O . Para la cristalización, la solución de síntesis se transfirió a una autoclave de acero inoxidable con un recipiente de Teflón® y se mantuvo en el horno durante 8 horas a 100 ° C. La zeolita se recuperó por centrifugación y se lavó con agua desionizada. Finalmente, la zeolita se secó en el horno durante 24 horas a 100°C (Pérez-Bustos *et al.*, 2019).

4.2 Síntesis de los compósitos

Los materiales semiconductores empleados como compuestos fotoactivos fueron TiO_2 P25 (Evonik) y WO_3 . Tanto la preparación del compuesto WO_3/TiO_2 como los compuestos semiconductores/zeolita se llevaron a cabo mediante la técnica de mezcla física (Wang *et al.*, 2017). Se añadieron cantidades apropiadas de cada compuesto para lograr la composición deseada (% p/p) y se molieron durante 60 minutos en un mortero para obtener una mezcla homogénea y finalmente se calcinaron a 500 ° C durante 4 horas. La Tabla 9 resume los principales materiales preparados en este trabajo, así como su composición y su designación como fotocatalizadores.

Tabla 9. Composición y designación de los fotocatalizadores.

Material	Designación	Peso de catalizador (g)
TiO ₂ P25	P25	0.06
Zeolita Y	ZY	0.14
WO ₃	W	0.06
TiO ₂ /Zeolita (30/70)	T/ZY	(0.06/0.14)
WO ₃ /Zeolita (30/70)	W/ZY	(0.06/0.14)
WO ₃ /TiO ₂ (10/90)	W/T	(0.006/0.054)
WO ₃ -TiO ₂ /Zeolita (30/70)	WT/ZY	(0.06/0.14)

4.3 Caracterización de materiales

4.3.1 Difracción de Rayos X

Se usó Difracción de Rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas de los materiales preparados. Este análisis se llevó a cabo con un difractómetro de rayos X Siemens D5000, las muestras se escanearon dentro del rango angular de 2θ de 5 a 50 ° con un tamaño de paso de 0.020 ° y un tiempo de 10 segundos a 25°C.

4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis morfológico y el análisis elemental se realizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con emisión de campo y Espectroscopía de Rayos X de dispersión de energía (EDX), respectivamente (JSM-7800F, JEOL).

4.3.3 Fisisorción de Nitrógeno

Las características porosas de los materiales preparados se han evaluado mediante la técnica analítica de adsorción-desorción de nitrógeno. Las muestras se desgasificaron a 300°C durante 5 h en atmósfera de nitrógeno antes del análisis. Las muestras se analizaron a 77 K utilizando un dispositivo Quantachrome, Nova 4200. El área de superficie específica se estimó con el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) en un rango de presión parcial (P/P₀) de 0-1.0.

4.3.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) se utilizó para determinar la energía de banda prohibida de los catalizadores. Se registraron los espectros en un espectrofotómetro UV-Vis (Agilent, Cary 5000) en el rango de 200-600 nm. La energía de banda prohibida de los fotocatalizadores se determinó empleando la ecuación de K-M y el modelo Tauc (Anexo 1).

4.3.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se usó como un método alternativo para determinar la composición de los compuestos. El equipo utilizado fue un Shimadzu IRTracer-100 registrando el porcentaje de transmitancia de las muestras en un rango de 500 a 2500 cm^{-1} .

4.3.6 Determinación de huecos en la superficie de los catalizadores

Para realizar estos experimentos se prepararon 100 mL de una solución acuosa de 0.01 M de yoduro de potasio (KI), luego se agregaron 0.2 g de los catalizadores. Para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción la suspensión se mantuvo en agitación por 1 hora. Se encendió la lámpara UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$), se tomaron y centrifugaron muestras cada 30 minutos durante 6 horas. El I_3^- formado se identificó mediante espectroscopia UV-Vis debido a que su espectro de absorción presenta dos picos característicos a 286 nm y 345 nm (Rawal *et al.*, 2013).

4.4 Pruebas de degradación

Los experimentos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo se llevaron a cabo en un sistema de fabricación propia que se muestra en la Figura 21; el cual consiste en un vaso de precipitados (reactor), una lámpara de luz UV de 20 watts ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$) colocada en el centro del reactor, una parrilla de agitación magnética y una bomba de aire.



Figura 21. Montaje experimental del sistema fotocatalítico.

Para los experimentos, se agregaron 0.2 g de catalizador (P25, W, ZY, T/ZY, W/ZY, W/T, WT/ZY) a 100 mL de una solución acuosa de 20 ppm de contaminante modelo (naranja de metilo); se añadieron 0.1 mL de H_2O_2 (30%) para aumentar la concentración de $\bullet\text{OH}$. La suspensión se mantuvo en condiciones de oscuridad durante 1 hora para lograr el equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente, el sistema de reacción se mantuvo bajo un flujo de aire (1 L/min), agitación magnética e irradiación con una lámpara UV ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$) constantes durante 6 horas. Se tomaron muestras de 4 mL cada 60 minutos y se centrifugaron en una centrifuga Solbat J 40 para separar el catalizador. La degradación del NM se determinó midiendo la absorción máxima explorando de 200 a 600 nm en un espectrofotómetro UV-Vis. El pH de

todas las muestras de reacción también se midió con un medidor de pH Orion Star A324. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado. Con los resultados obtenidos se estimó la constante aparente de velocidad (Anexo 2).

Se realizaron curvas de calibración de naranja de metilo para valores de pH 5, 7 y 10. Se determinó la absorción máxima explorando de 200 a 600 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Anexo 3).

4.4.1 Efectos de pH y apantallamiento

Para el catalizador T/ZY se llevó a cabo la metodología anteriormente descrita a pH diferentes, pH natural de la suspensión, pH 5 y 7, para determinar con cuál de estas condiciones se favorecía el proceso de fotocatalisis. Para este experimento se utilizaron 0.2 g de catalizador.

Además, se determinó si la cantidad de catalizador influye en la degradación del NM de dos maneras: utilizando diferentes cantidades de catalizador y modificando el porcentaje del TiO₂ en la zeolita. En la Tabla 10 se muestran las condiciones de estos experimentos.

Tabla 10. Modificación en la cantidad de catalizador T/ZY.

Catalizador	Peso de catalizador (g)		
T/ZY (30/70)	(0.03/0.07)	(0.045/0.105)	(0.06/0.14)
T/ZY-6 (60/40)	(0.06/0.04)	(0.09/0.06)	(0.12/0.08)
	0.1	0.15	0.2

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera sección del presente capítulo muestra los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales preparados y en la segunda sección se presentan los resultados de la evaluación de estos materiales para la degradación de naranja de metilo, así como la descripción de la relación que tuvieron las propiedades determinadas por la caracterización en el proceso de degradación y por último como es que el pH y la cantidad de catalizador que influyeron en este proceso.

La Figura 22 muestra imágenes del soporte ZY sintetizado por el método hidrotermal y los compósitos T/ZY, W/ZY, W/T y WT/ZY sintetizados mediante el método físico. Como se puede observar en la Figura 22a, la apariencia física de la zeolita Faujasita en polvo es un sólido blanco opaco (Llabres y Gascon, 2013). En las Figura 22b y Figura 22e se aprecia que los compósitos T/ZY y WT/ZY son de color blanco característico del P25 como se muestra en la Figura 23a (Lu *et al.*, 2014). De igual modo se observa un tono verde en los compósitos W/ZY y W/T (Figura 22c y Figura 22d) que se atribuye al W que tiene un aspecto amarillo limón como se presenta en la Figura 23b (Supothina *et al.*, 2008).



Figura 22. Imágenes fotográficas (a) ZY (b) T/ZY (c) W/ZY (d) W/T y (e) WT/ZY.



Figura 23. Imágenes fotográficas (a) P25 y (b) W.

5.1 Caracterización de materiales

5.1.1 Difracción de Rayos X

En las Figura 24, Figura 25 y Figura 26 se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales estudiados, se puede observar que muestran características cristalinas que manifiestan intensidades de difracciones bien definidas y un ruido de fondo muy bajo. La Figura 24 corresponde al difractograma de ZY donde se pueden ver los picos de difracción característicos de la Faujasita de su tarjeta cristalográfica JCPDS 39-0218, estos son: 6.1° (111), 10.1° (220), 12.0° (311), 15.6° (331), 18.5° (511), 20.6° (440), 24.0° (533), 27.5° (642), 31.5° (555), 33.5° (564) y 38.0° (666).

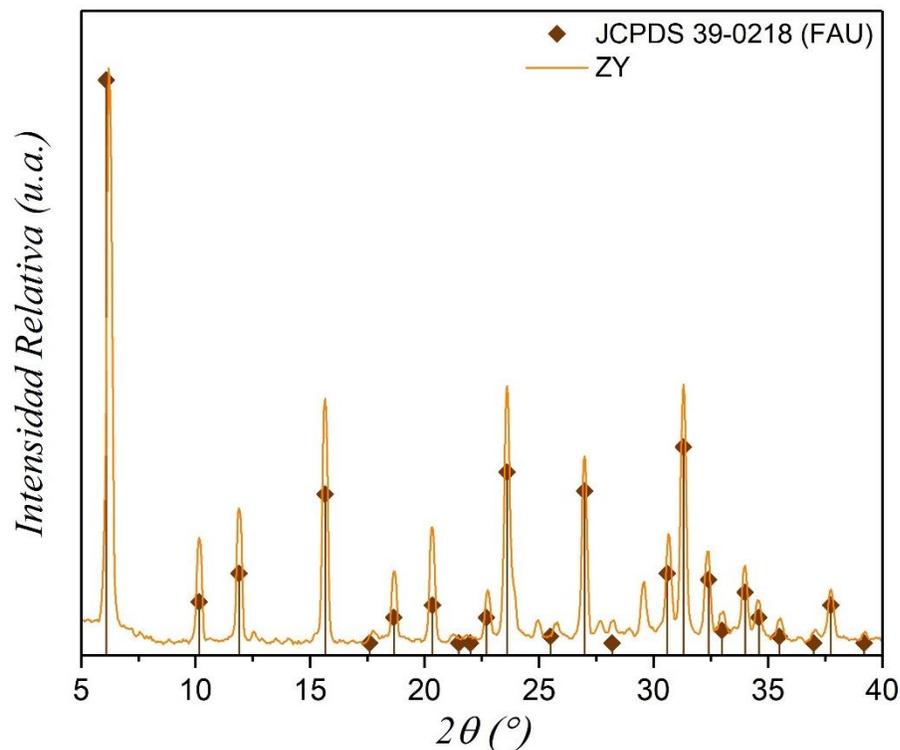


Figura 24. Difractograma de ZY.

En la Figura 25 se muestra el difractograma del compuesto W/T, se observan los atributos típicos de los patrones de difracción para la fase (101) de una estructura de anatasa a aproximadamente 25.3°, 36.0° (103), 37.0° (004), 38.0° (112) y 48.0° (200) (JCPDS 21-1272); y se detectó una cantidad pequeña de la fase de rutilo (ya que conforma ~20% del P25) a 27.4° (110), 35.0° (101), 38.0° (200), 41.0° (111), y 44.0°(210) (JCPDS 21-1276). La fase monocíclica del WO₃ también aparece en este compuesto, pero sus picos en menor intensidad ya que forma el 10% de la muestra, estos picos son 22.5° (002), 23.2° (020), 24.0° (200), 32.9° (022), 34.0° (202) y algunos picos se superponen con el rutilo en 28.2° (112) y 41.5° (222) y con la anatasa en 48° (040) (JCPDS 83-0950).

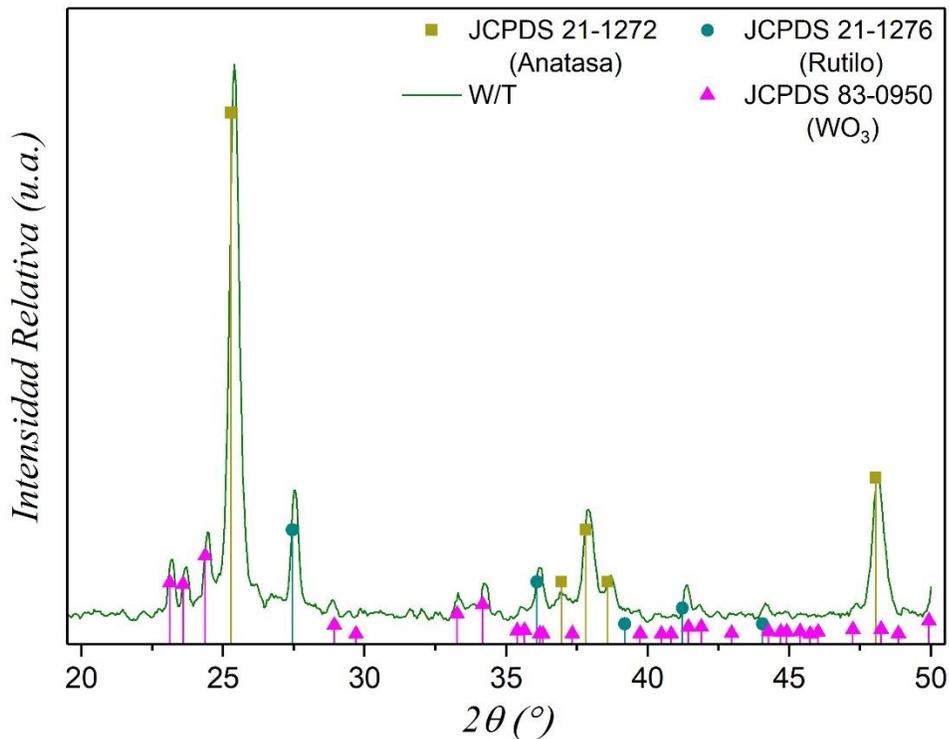


Figura 25. Difractograma de W/T.

Por otro lado, en la Figura 26 se observa el difractograma de ZY, W/T y los compósitos incorporados en la Faujasita. Para el compósito W/ZY se observan más claramente los picos en 22.5°, 23.2°, 24.0°, 32.9°, 34.0° y 41.5° del WO₃ (JCPDS 83-0950); además, de los picos característicos obtenidos en 6.1°, 10.1°, 12.0°, 15.6°, 18.5°, 20.6° de los planos cristalinos de la Faujasita (JCPDS 39-0218). De esta manera que después de hacer el compósito, se mantuvieron las estructuras cristalinas de cada uno de los materiales.

En cuanto al compósito T/ZY se observan los picos característicos de la zeolita mencionados anteriormente en el compósito W/ZY, además de los picos en 25.3°, 36.0°, 37.0°, 38.0° y 48.0° de la fase de anatasa (JCPDS 21-1272) y los picos a 27.4° y 38.0° del rutilo (JCPDS 21-1276). El compósito WT/ZY se observan los picos mencionados para el compósito T/Z, sin embargo,

no se alcanzan a apreciar los picos correspondientes al WO_3 debido a que este se encuentra en una cantidad muy baja en el material.

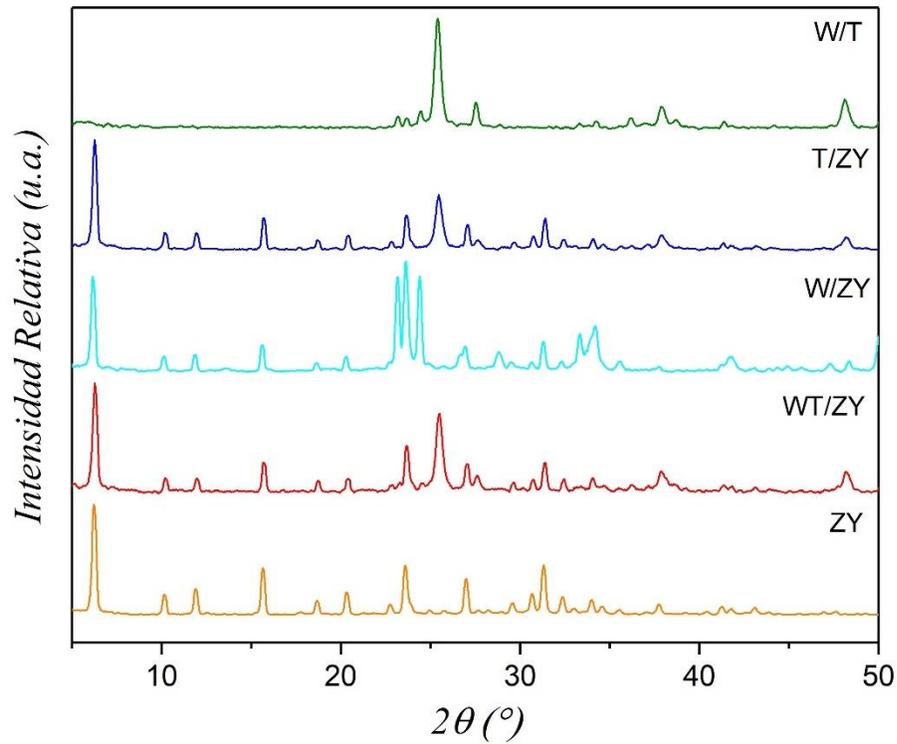


Figura 26. Difractogramas de ZY, WT/ZY, W/ZY, T/ZY y W/T.

En la Figura 26 se observa como al realizar la mezcla mecánica, se mantienen las estructuras cristalinas de cada uno de los materiales, se puede ver que los picos de la zeolita se hacen menos intensos al estar en contacto con los semiconductores, esto puede ser debido a que los planos cristalinos de los semiconductores presentan una mayor intensidad que los de la Faujasita. Además, el cambio de intensidad en los planos cristalinos, que se pueden derivar de la molienda mecánica, con la cual los cristales pudieron sufrir un cambio debido a la fricción a la que se sometieron al integrar los materiales, sin embargo, se mantiene un cierto grado de cristalinidad.

5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología y el tamaño de los materiales fotocatalíticos basados en nanoestructuras afectan profundamente el rendimiento de la reacción. La información morfológica y la distribución de los compósitos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de SEM y el análisis EDS de las muestras T/ZY y WT/ZY se muestran en la Figura 27. La exploración morfológica muestra que los materiales preparados se forman a partir de aglomerados de partículas. Ambos materiales presentan partículas de zeolita de forma irregular y poliédrica de alrededor de 680 ± 84 nm y 756 ± 90 nm, respectivamente.

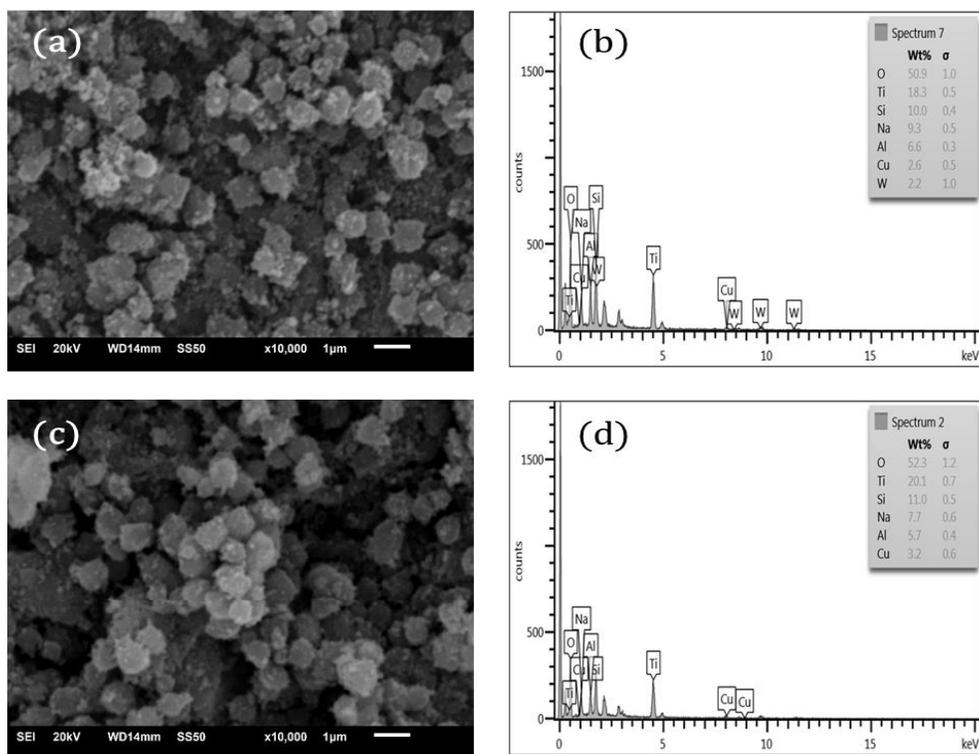


Figura 27. Análisis SEM y EDS de (a) y (b) WT/ZY, (c) y (d) T/ZY.

El espectro de la Figura 27b muestra claramente la presencia de Si, Na, Al, y O, correspondientes a la estructura de ZY y T, W y O correspondientes al P25 y WO₃ en la muestra del compuesto WT/ZY, además de Cu. En la Figura 27d para la muestra de T/ZY se muestran los picos de los mismos elementos correspondientes a la ZY y, T y O correspondientes al P25.

El análisis de EDX proporcionó información para la composición elemental y el porcentaje de pureza de los materiales T/Z y WT/ZY, en ese sentido, la composición teórica y experimental de las muestras en % en peso determinada por EDX se presenta en la Tabla 11 (Anexo 4). De acuerdo con estos resultados, el contenido de peso de P25, W, y ZY si es aproximado al % de peso teórico en los materiales. Existe un poco de diferencia debido en medida a la parte experimental, ya que con la mezcla física el rendimiento de la incorporación no podría tener un óptimo además de que genera aglomerados, por lo que se puede decir que el material es un tanto “heterogéneo” y así puede influir la “zona de muestreo” para el EDX.

Tabla 11. Comparación del porcentaje de composición teórica y experimental de las muestras T/ZY y WT/ZY.

		P25	W	ZY	Total
T/ZY	Teórico	30	-	70	100
	Experimental	20.58	-	76.38	96.96
WT/ZY	Teórico	27	3	70	100
	Experimental	28.03	3.46	70.21	101.70

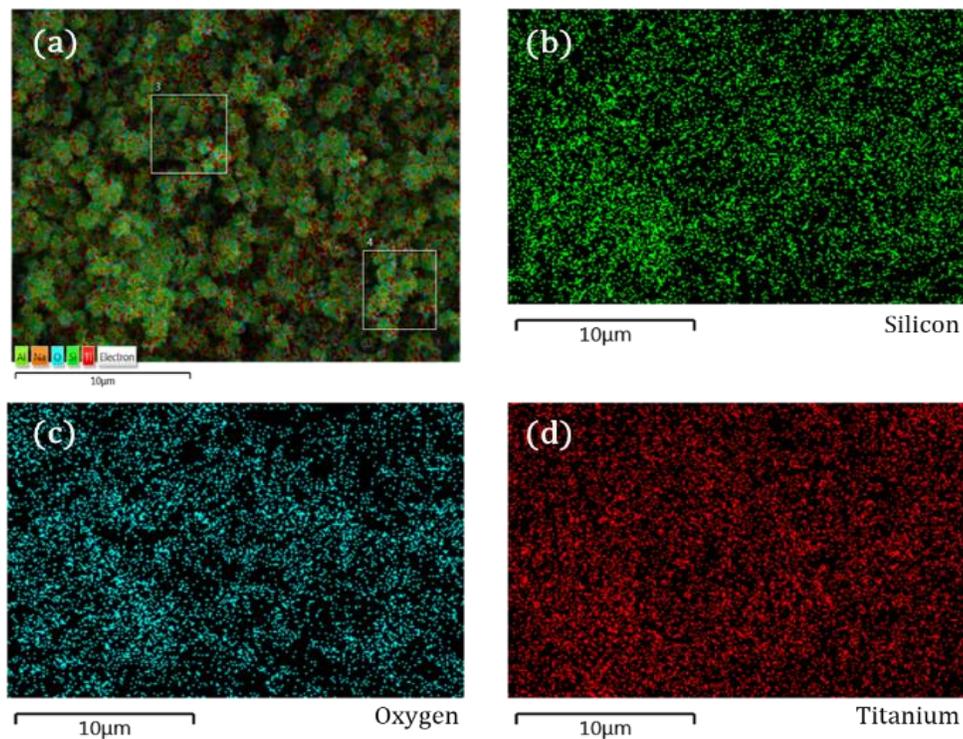


Figura 28. Análisis de mapeo elemental por SEM/EDX de T/ZY que muestra (a) la muestra analizada (b) mapa de silicio (c) mapa de oxígeno y (d) mapa de titanio.

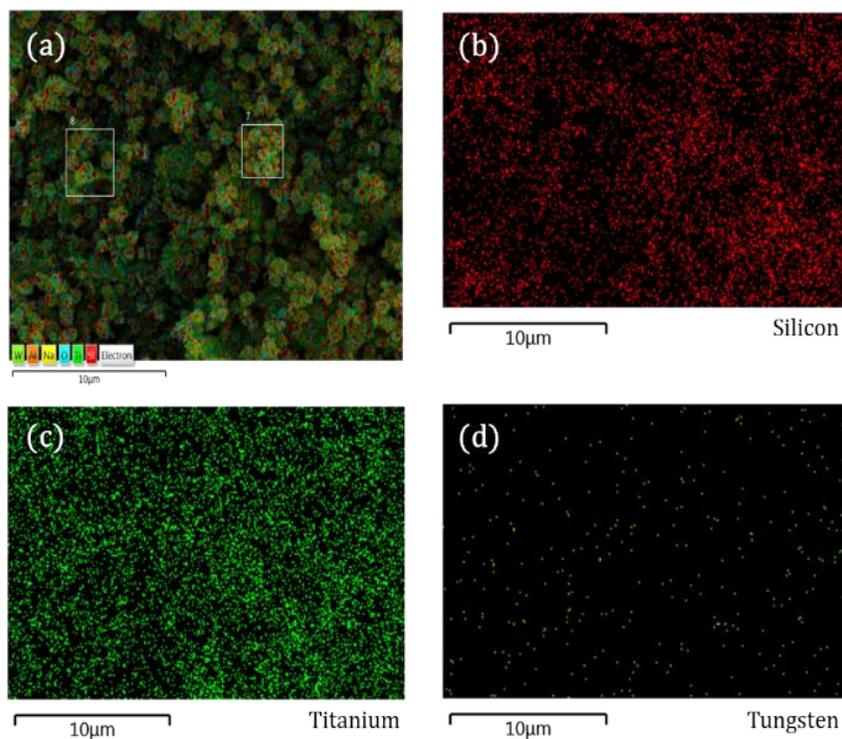


Figura 29. Análisis de mapeo elemental por SEM/EDX de WT/ZY que muestra (a) la muestra analizada (b) mapa de silicio (c) mapa de titanio y (d) mapa de tungsteno.

La Figura 29 muestra el mapa elemental de Ti y Si mediante la dispersión de energía por rayos-X (EDS) en la muestra WT/ ZY. Está claro que los mapas elementales de Ti y Si se superponen, lo que indica que el TiO_2 se distribuye en la superficie de la zeolita. En la Figura 29, los mapas elementales Ti y Si se superponen, mientras que el mapa elemental W no lo hace porque está en una concentración más baja, sin embargo, este elemento también se distribuye en la superficie de la zeolita.

Los aglomerados de zeolita están cubiertos por partículas más pequeñas de TiO_2 (Figura 28a) y partículas de W/T (Figura 29a) en su superficie, además observa que el Ti ni el W están distribuidos uniformemente, esto posiblemente debido a la agregación de partículas de los semiconductores durante el proceso de incorporación y se cree que causa una reducción en el área de superficie efectiva de las partículas de semiconductor que se habían incorporado en la superficie de la zeolita.

5.1.3 Fisisorción de Nitrógeno

Al analizar las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en la superficie de los compósitos, se determinaron el área de superficie BET, el tamaño y volumen de poro. La Figura 30 muestra las correspondientes isotermas para los materiales evaluados.

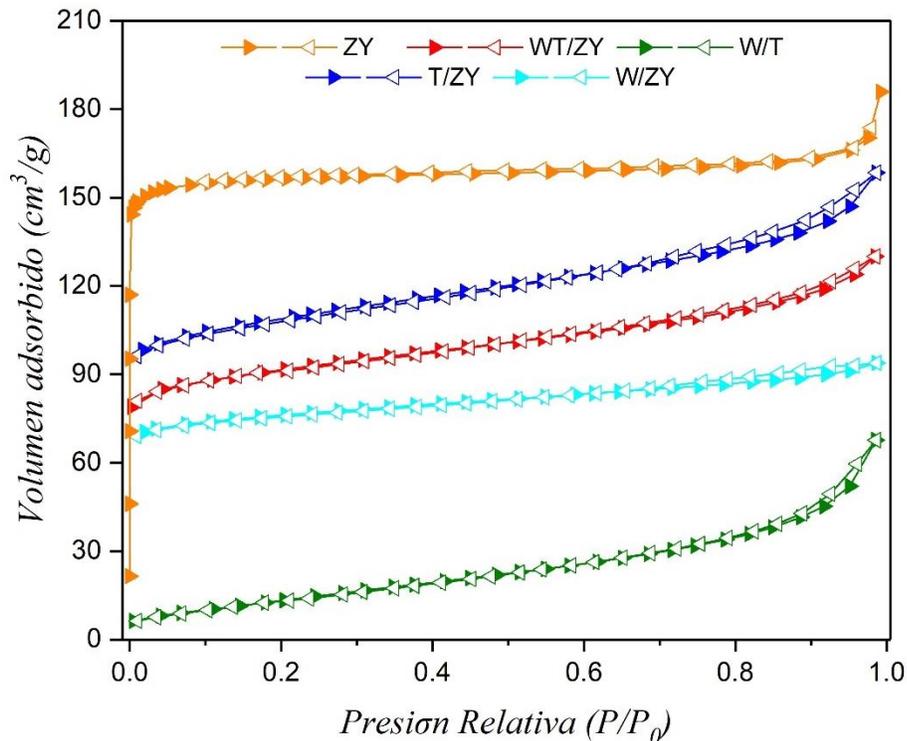


Figura 30. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, (\blacktriangle) adsorción y (\triangle) desorción.

Para todas las muestras, las isotermas se pueden catalogar como Tipo IV según la clasificación de la IUPAC. Este tipo particular se caracteriza por tener micro (<2 nm diámetro de poro) y

mesoporos (diámetro de poro en 2-50 nm) y está representado por un bucle de histéresis. Se puede observar que las isothermas de adsorción y desorción no son las mismas para una región específica de presiones relativas.

Este fenómeno se conoce como un bucle de histéresis y comúnmente se presenta en adsorbentes meso porosos (Wang *et al.*, 2017) como las partículas de zeolita utilizadas en este estudio. En este caso, aparece después de $P/P_0 = 0.7$, y puede relacionarse con la meso porosidad intercrystalina. La forma de la histéresis para W/ZY, WT/ZY y T/ZY se conoce como H4, este tipo de histéresis se asocia a menudo a los cristales agregados de zeolitas. El material W/T, sin partículas de zeolita, tiene un tipo de bucle de histéresis H3 que se relaciona con partículas semejantes a placas y poros con forma de hendidura estrecha. Este tipo de resultados están de acuerdo con los materiales a base de TiO_2 reportados previamente utilizados como fotocatalisis (Wang *et al.*, 2017).

Estos resultados están directamente relacionados con el área de superficie específica y de acuerdo con el modelo BET, ZY tiene el área de superficie más grande, $500 \text{ m}^2/\text{g}$, y los materiales compuestos van desde $336.9 \text{ m}^2/\text{g}$ a $52.14 \text{ m}^2/\text{g}$. En la Tabla 12 se presenta un resumen de estos resultados. La tendencia decreciente del área superficial específica en los compósitos con respecto a la zeolita se debió a que las partículas de los semiconductores (P25, W, W/T) se dispersaron sobre las zeolitas, cubriendo parcialmente la superficie y bloquearon sus canales de poros y por tanto también disminuyó la actividad fotocatalítica.

Teniendo en cuenta el tamaño de partícula de TiO_2 (27 nm, Suttiponparnit *et al.*, 2011) y WO_3 (53 nm, Singh *et al.*, 2012) y el tamaño de poro de ZY (2.24 nm), se concluye que no hay posibilidad de que las partículas de semiconductor entren en los poros de la zeolita y se distribuyan principalmente en la superficie externa de la zeolita.

5.1.4 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible con Reflectancia Difusa

Se investigó el siguiente parámetro crítico desde el punto de vista de la actividad fotocatalítica, a saber, las propiedades ópticas de los catalizadores, las cuales se determinaron mediante espectroscopia DRS; los resultados se muestran en la Figura 31a. Los espectros revelan que P25, T/ZY, W/T y WT/ZY tienen un margen de absorción aproximadamente 300-420 nm, W y W/ZY entre 400-500 y ZY no muestran ninguna absorción por encima de 350 nm de longitud de onda.

Los valores de energía de banda prohibida (E_g) de las muestras se calcularon extrapolando la porción lineal utilizando la función Kubelka-Muk (Figura 31b) (Anexo 1). La E_g de W/ZY es menor con respecto a W y W/T, T/ZY y WT/ZY con respecto al P25, sin embargo, en la Tabla 12 muestra los valores de las bandas de energía prohibida son muy similares entre sí. Esto indica que no hay una contribución significativa de la zeolita en la absorción del semiconductor.

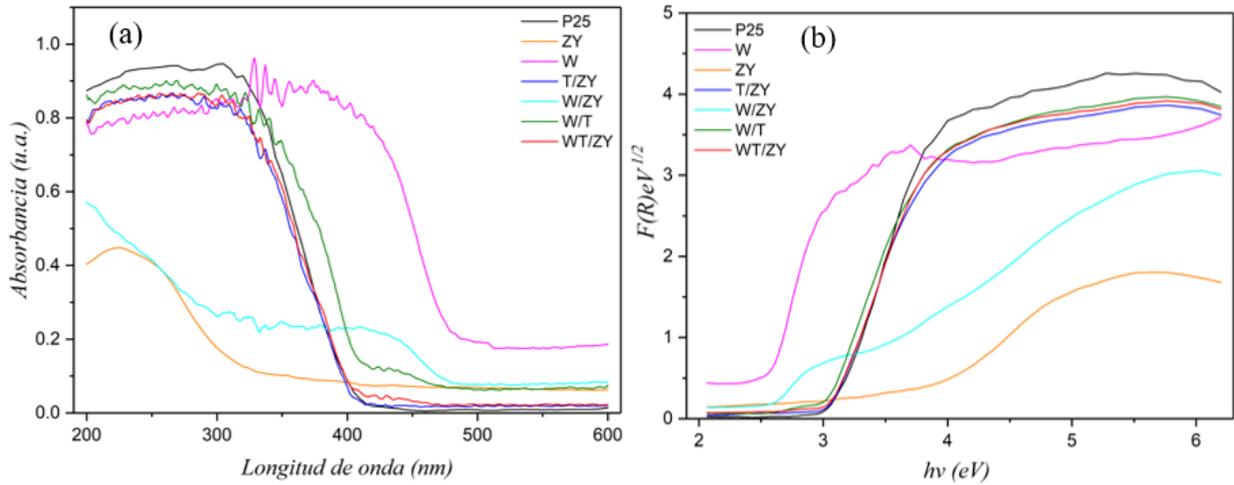


Figura 31. (a) Espectros de absorción UV-Vis de semiconductores y materiales sintetizados (b) gráfico de $F(R)eV^{1/2}$ vs $h\nu$ de los diferentes catalizadores.

Una explicación plausible es que el uso de semiconductores bloquease los poros y canales de la zeolita, lo que lleva a una menor capacidad de adsorción y la luz incidente no pudiera penetrar las partículas de semiconductor de manera eficiente. Además, en la Figura 27a-c se pudieron identificar aglomerados, lo que llevó a que los sitios activos se cubrieran y/o se dispersara la luz incidente.

Tabla 12. Área superficial y energía de banda prohibida para catalizadores sintetizados.

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)	E _g (eV)	Longitud de onda (nm)
ZY	500	0.35***	2.24	3.53	350.44
P25	50*	0.25*	17.5*	3.04	407.83
T/ZY	336.9	0.245	2.98	3.03	408.54
W	58 **	0.06**	3.82**	2.49	497.29
W/ZY	233.7	0.1452	2.486	2.46	502.53
W/T	52.14	0.1046	8.026	2.98	414.61
WT/ZY	283.8	0.2011	2.836	3.01	411.83

Fuente: * Wang *et al.* (2017), ** Panda *et al.* (2012), ***Awala *et al.* (2014).

Se esperaba que, el contacto entre las fases causaría una deslocalización de la carga produciendo una recombinación electrónica que favorece el paso de los electrones desde la banda de valencia de los semiconductores a la banda de conducción, y los electrones podrían eliminarse rápidamente del sitio de los semiconductores antes de la recombinación de carga, porque la superficie de zeolita rica en electrones funciona como un eliminador de orificios. Entonces, con esta disminución en E_g, se podría pensar que estos catalizadores serán más activos que en el espectro visible (Gómez, 2013).

5.1.5 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

Los grupos funcionales correspondientes tanto de los semiconductores como del soporte, además de conocer si hubo interacciones químicas entre ellos se estudió utilizando la espectroscopia FTIR. La Figura 32 muestra la comparación de los espectros FTIR del P25, W y ZY puros y los compósitos T/Z, W/Z, W/T y WT/ZY.

La pequeña banda observada en ZY, T/ZY, W/ZY y WT/ZY en $1,619\text{ cm}^{-1}$ es una característica de las vibraciones de flexión de los enlaces H–O–H en las moléculas de agua asociadas con las partículas de zeolita. Después de esto, el pico agudo observado en 958 cm^{-1} se debe al Si–O–Si o Al–O–Al, las vibraciones no simétricas de estiramiento en las estructuras tetraédricas de SiO_4 y AlO_4 que forman el marco de zeolita y, por lo tanto, explican su intensidad de banda siendo la más alta (Chong *et al.*, 2015).

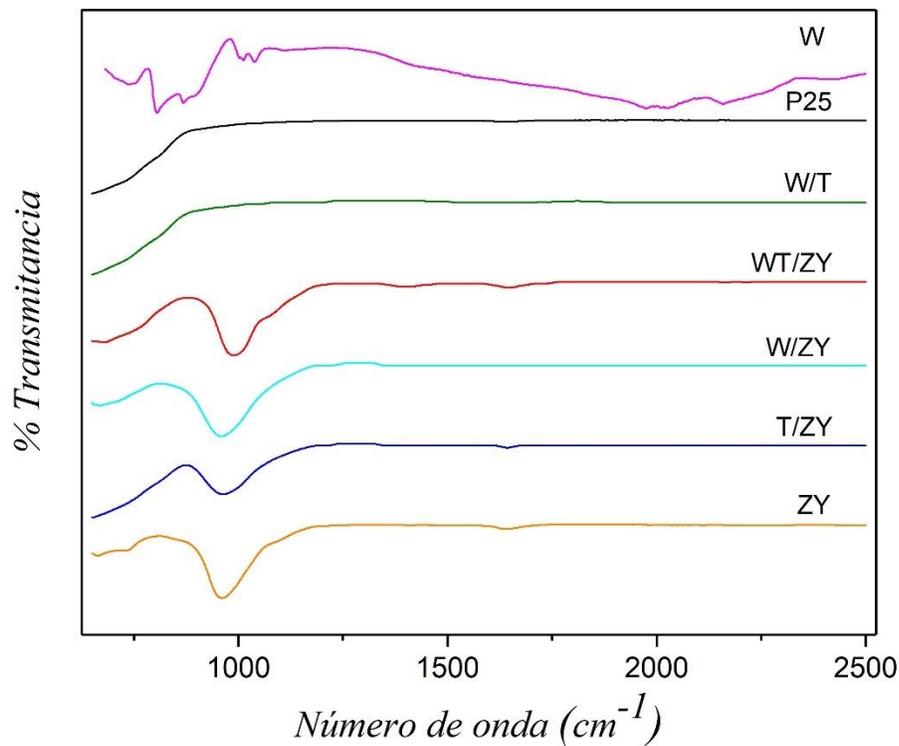


Figura 32. FTIR para todos los materiales preparados.

Smirnov y Van de Graaf (1996) informaron que la inserción de Ti en la estructura de zeolita daría lugar a los enlaces Ti–O–Si en la banda de infrarrojos de 960 cm^{-1} . Sin embargo, se encontró que los espectros FTIR en la banda intensa de 958 cm^{-1} que representan el enlace tetraédrico Si y Al somborean la formación de una banda Ti. Esta observación indicó que la cantidad de Ti que se presenta en los de T/ZY y WT/ZY podría ser mínima y demuestra que los cristales de TiO_2 se adhieren a la superficie sin ninguna vinculación inicial en la estructura.

Los picos de absorción fuertes para el WO_3 puro se observan alrededor de 750 cm^{-1} que es atribuible al modo de estiramiento O–W–O (Jothivenkatachalam *et al.*, 2014). A demás las bandas que aparecen a $1,623$ y $1,400 \text{ cm}^{-1}$ se relacionan con la vibración de flexión de moléculas de agua adsorbidas y grupos OH, respectivamente. La banda de intensidad relativamente débil a 678 cm^{-1} se pueden asignar a la vibración de flexión de W-O. Los picos entre 1037 y 900 cm^{-1} pertenecen a los enlaces W-O acortados de WO_3 . Sin embargo, en W/T y WT/ZY no se observa esta banda, probablemente a que la intensidad de la banda es proporcional a la cantidad de compuesto y este tan solo está en un 10% en la muestra de W/T y en un 3% en WT/ZY.

La muestra pura de P25 muestra dos bandas de frecuencia alrededor de 656 y 527 cm^{-1} , que corresponden a la vibración de las bandas de Ti–O–Ti de fase anatasa y rutilo (Zhang *et al.*, 2014), sin embargo en la Figura 32 tanto para el P25, W/T, T/ZY y WT/ZY solo se observa el inicio de la banda a 656 cm^{-1} ya que el análisis realizado comenzó en 650 cm^{-1} , por lo que no se puede observar la banda correspondiente en 527 cm^{-1} .

Con la prueba de FTIR se comprobó que, como se puede observar en la Figura 32, se mantienen las vibraciones características de cada material comprobando de esta manera que no hay interacción química entre ellos, sino que se encuentran superficialmente.

5.1.6 Determinación de huecos en la superficie de los catalizadores

Con el fin de confirmar el mecanismo de transferencia de las cargas positivas entre los semiconductores, se investigó la evidencia de la generación de huecos en la BV de los compósitos mediante la reacción química del ion yoduro (I^-), conocido como un secuestrador de huecos (Rawal *et al.*, 2013). Como muestra la Ecuación 12 los iones I^- pueden ser oxidados a $\text{I}^{\cdot 3}$ por la reacción con los huecos generados por los semiconductores y el $\text{I}^{\cdot 3}$ formado en la solución puede identificarse a partir de sus bandas de absorción características a 286 nm y 345 nm . En el Anexo 5 se muestran los espectros para las 6 horas de reacción.

La Figura 33 muestra los espectros de absorción UV-Vis de la solución KI, después de la reacción fotocatalítica con los diferentes fotocatalizadores preparados. En primer lugar, la solución KI 0.01 M , después de la irradiación durante 90 minutos, no mostró ningún pico de absorción característico en el rango de 250 a 400 nm . Cuando la solución de KI se irradió en presencia de ZY, no hubo un pico de absorción característico de $\text{I}^{\cdot 3}$, lo que indica que la ZY desnuda no puede oxidar I^- bajo la irradiación UV.

Cuando la solución de KI se irradió en presencia de P25, los picos de absorción se observan notablemente a 286 nm y 345 nm , lo que indica la presencia de $\text{I}^{\cdot 3}$. En cuanto al W/T igualmente se observan los picos, pero no tan definidos en comparación con los del P25.

Los compósitos T/ZY y WT/ZY muestran absorción cerca de la longitud de onda de 286 , sin embargo, no absorben a la longitud de onda de 345 nm . En el caso del W y W/ZY, interesantemente no se muestran los picos característicos del $\text{I}^{\cdot 3}$, se generarán pares e^-/h^+ en su

BC y BV, respectivamente, pero los huecos generados en W y W/ZY no parecen consumirse para la formación de I^{-3} , probablemente debido a la recombinación más rápida de electrones y huecos que la reacción entre el h^{+} y el ion I^{-} .

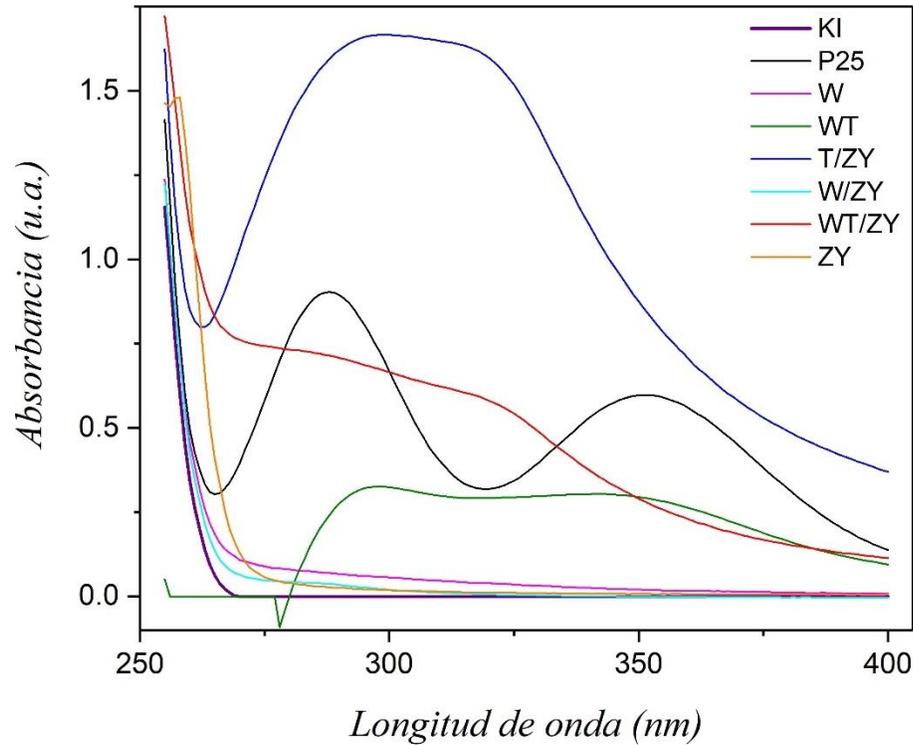


Figura 33. Espectros UV-Vis de solución acuosa de KI 0.01 M en presencia de los materiales sintetizados bajo luz UV a los 90 minutos.

Al irradiar luz UV los compuestos que contienen TiO_2 (P25, W/T, T/ZY y WT/ZY), oxidaron el I^{-} a I^{-3} , lo que indica claramente la generación de huecos en la banda de valencia de estos. Con esto se podría deducir que podrían tener mayor actividad fotocatalítica debido a los huecos, es decir, los huecos generados inducen la formación de radicales OH.

5.2 Pruebas de degradación

La actividad fotocatalítica para la degradación del naranja de metilo por los catalizadores bajo irradiación con luz UV se presenta en la Figura 34 y la Tabla 13. Con la matriz de Zeolita la concentración inicial de NM disminuyó sólo el 4.85%, como consecuencia, este valor se adjudica principalmente a adsorción de las moléculas de NM en la superficie de catalizador, la cual no tiene lugar en un grado significativo. Las zeolitas son materiales que no pueden ser fotoexcitados inclusive con radiación UV debido a su E_g (Leal *et al.*, 2015). Para el período de oscuridad, los materiales semiconductores (P25, W, W/T) mostraron los porcentajes de adsorción más bajos, como se esperaba, debido en gran parte a su baja área superficial. Por otro lado, los compuestos zeolíticos aumentan considerablemente la cantidad de naranja de metilo adsorbida, lo que concuerda con los datos de área de superficie presentados en la Tabla 12.

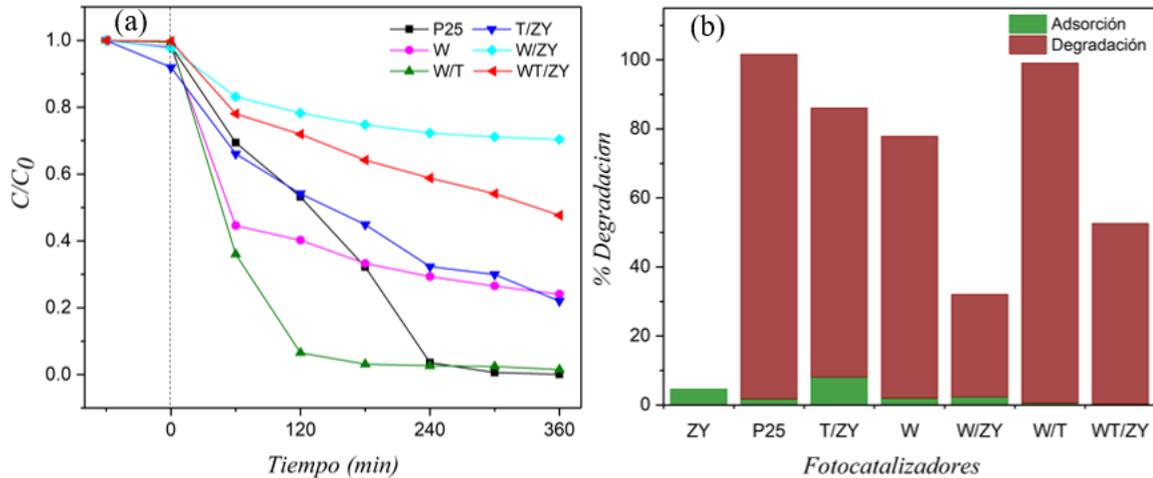


Figura 34. Degradación de naranja de metilo: (a) comportamiento cinético; (b) Porcentaje de adsorción-degradación.

Los perfiles de concentración de naranja de metilo de la Figura 34a muestran que los compuestos P25 y W/T fueron los mejores catalizadores, degradando casi completamente la molécula del colorante, alcanzando el estado estable a 320 y 180 minutos, respectivamente. El comportamiento del compuesto W/T se debe a que estos dos semiconductores forman una heterounión (Rawal *et al.*, 2013) y esta se divide en dos casos (Figura 35a-b):

- (a) Si $h\nu > 3.2$ eV, es decir, el fotón con suficiente energía para excitar el TiO_2 . Bajo irradiación UV, los electrones en la BV de TiO_2 se transfieren a su BC, y luego se transfieren a la BC del WO_3 , debido a que el potencial REDOX de la BC del TiO_2 es más negativo que la BC del WO_3 . Además, el borde de BV de WO_3 es más positivo que el de TiO_2 , los huecos que salen en el BV de WO_3 pueden moverse hacia la banda de valencia del TiO_2 , lo que facilita la separación e^-/h^+ . De este modo se incrementa la eficiencia de fotooxidación de la muestra. Por lo tanto, la baja energía de banda prohibida del WO_3 produce un efecto fotocatalítico en un TiO_2 de intervalo más amplio al aumentar la separación de carga y extender el rango de energía de foto excitación para el sistema.
- (b) Si un fotón con poca energía para excitar al TiO_2 , pero tiene la energía suficiente para excitar el WO_3 , como la luz visible, es incidente (el $h\nu < 3.2$ eV), el hueco que se crea en la banda de valencia del WO_3 se transfiere a la BV del TiO_2 , mientras que el electrón se transfiere a la banda de conducción de TiO_2 . En este punto, la transferencia de electrones aumenta la separación de carga y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Después de la separación, el electrón queda libre para reducir el compuesto orgánico adsorbido y el hueco está disponible para oxidarse.

En ambos casos, bajo iluminación de luz, los pares e^-/h^+ fotogenerados se producen, y los huecos liberan las especies adsorbidas capturadas dejando un electrón, lo que provoca una disminución de energía de banda prohibida y aumento de la conductancia. Al mismo tiempo, las moléculas de oxígeno en el ambiente reaccionan con los electrones fotogenerados, lo que crea iones de oxígeno

fotoinducidos adicionales. Aquí, los iones de oxígeno fotoinducidos son el reactivo crucial que toma parte en las siguientes reacciones fotoquímicas (Ecuaciones 6-10) (Gao *et al.*, 2017). En estos experimentos se dio el caso (a) ya que la lámpara utilizada tenía una $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$ que es equivalente a $\sim 3.4 \text{ eV}$.

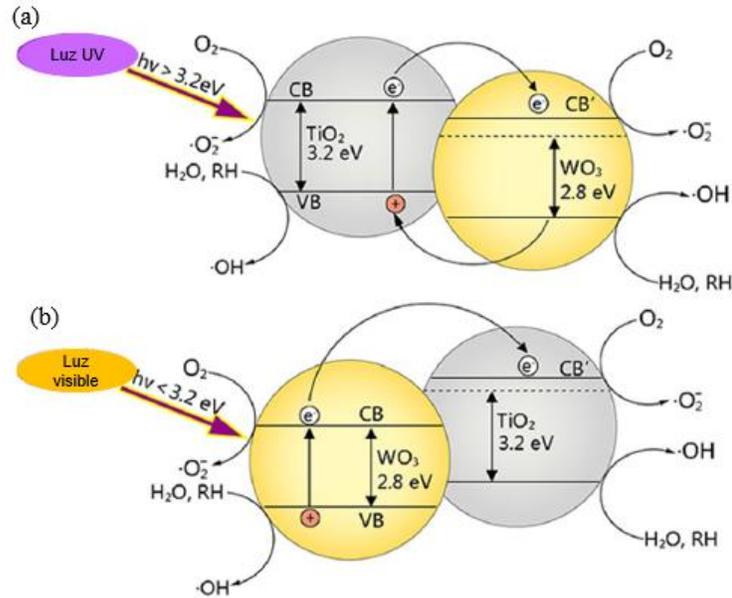


Figura 35. Diagramas esquemáticos del mecanismo fotocatalítico del WO_3/TiO_2 (a) el $h\nu > 3.2 \text{ eV}$, y (b) el $h\nu < 3.2 \text{ eV}$.

Fuente: Gao *et al.* (2017).

Sin embargo, el P25 superó por 1.41% al W/T. Esto se debió al método de incorporación de los semiconductores. Existen varios métodos disponibles, como la impregnación, la mezcla física, pero ninguno de los métodos enumerados es una alternativa eficiente a la búsqueda de un alto número de contacto entre los componentes. En las técnicas clásicas de fabricación de compuestos, los componentes se mezclan por medios físicos (Karácsonyi *et al.*, 2013). Esto da como resultado un grado relativamente alto de aglomeraciones de partículas aisladas, que se pueden distinguir fácilmente a escala micro. Cuando los componentes se combinan mediante una mezcla física, los agregados no se pueden ensamblar por ultrasonidos ni mecánicamente. En consecuencia, un gran número de las mismas partículas semiconductoras están situadas en aglomerados donde no pueden ser contactadas eficientemente por el otro semiconductor. Esto resulta en un número de contacto y una baja eficiencia (Figura 36). Los agregados más grandes para estos compósitos están en el rango de 200–500 nm (Baia *et al.*, 2015).

Además la incorporación de los semiconductores en la superficie de la zeolita igualmente por el método físico causó el bloqueo de los poros de la zeolita y dando lugar a una atenuación del volumen de poros y disminución en el área superficial como se muestra en la Tabla 12 además de los agregados formados mostrados en la Figura 27 de tamaños de $756 \pm 90 \text{ nm}$. Se esperaba

un aumento en el área superficial de los fotocatalizadores para suministrar más sitios activos de superficie y facilitar el transporte de portadores de carga y mejorar del rendimiento fotocatalítico.

El catalizador WO_3 exhibió una degradación inicial del tinte muy rápida, pero, después de 60 minutos de irradiación, se vuelve lenta, alcanzando una degradación final del 76%. A diferencia de lo que se esperaba, los compuestos semiconductores-zeolíticos (T/ZY, WT/ZY y W/ZY) mostraron una degradación de NM más baja que los catalizadores semiconductores, a pesar de tener mayores áreas superficiales, especialmente el compuesto T/ZY que mostró una gran contribución de adsorción. Por otro lado, la hidrofobicidad de la superficie de la zeolita domina la actividad fotocatalítica en tales sistemas fotocatalíticos compuestos de semiconductor/zeolita que funcionan en un medio acuoso, en lugar de otros factores estructurales. Dado que el agua es una molécula altamente polarizada, una superficie hidrófila rica en Al permite una adsorción preferencial del agua, lo que interrumpe la adsorción de reactivos orgánicos, lo que resulta en una actividad catalítica disminuida (Yamashita *et al.*, 2018).

La adsorción como la degradación pueden estar asociada con algunos factores: el pH inicial de la suspensión, el efecto de apantallamiento debido a una cantidad excesiva de catalizador agregado al reactor o el método de incorporación utilizado.

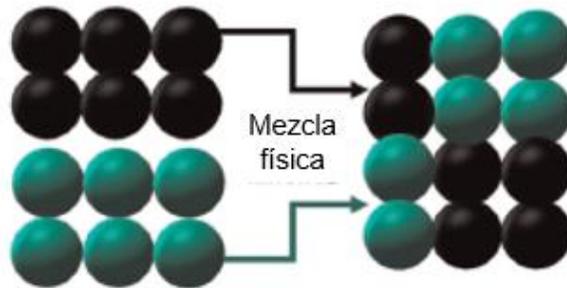


Figura 36. Representación esquemática de la síntesis basada en mezcla física.

Fuente: Baia *et al.* (2015).

Tabla 13. Resultados de la degradación de NM.

Fotocatalizador	% Adsorción	% Degradación	k, min^{-1}	R^2	pH
ZY	4.63	---	---	---	10.72
P25	1.72	99.91	7.27×10^{-3}	0.95	6.99
W	1.97	75.93	6.04×10^{-3}	0.85	6.90
W/T	0.56	98.5	1.83×10^{-2}	0.99	6.85
T/ZY	8.06	77.98	4.15×10^{-3}	0.99	9.98
W/Z	2.35	29.67	1.17×10^{-3}	0.84	10.40
WT/ZY	0.22	52.36	2.25×10^{-3}	0.96	10.02

A pesar de que los demás fotocatalizadores, a excepción de ZY, tuvieron una E_g menor que el P25, también obtuvieron un menor grado de degradación de NM. Sin embargo, el catalizador con

una constante de velocidad aparente es el W/T ya que este llega a un estado estable de reacción a los 180 minutos, esto por el comportamiento explicado anteriormente. Los compósitos con zeolita reducen de manera significativa su constante de velocidad aparente en comparación con los semiconductores sin soporte. Estas constantes de velocidad aparente pudieron estar afectadas por varios factores ya que esta constante engloba el coeficiente de velocidad del ataque directo a los huecos y a los radicales hidroxilos además de la adsorción sobre la superficie del catalizador.

Como se puede ver en la Tabla 13, el pH inicial de la suspensión varía entre 9.98 y 10.40 para los compósitos semiconductor/zeolita debido a la presencia de la zeolita. La eficiencia de la degradación fotocatalítica también depende en gran medida del pH de las soluciones de reacción, especialmente para aguas residuales coloreadas. Los valores de pH de las soluciones no solo pueden cambiar la estructura del tinte, sino que también afectan la reactividad de los semiconductores en cierta medida (Li *et al.*, 2006).

Para los experimentos con P25, W y W/T, el peso del catalizador agregado al reactor fue de 0.06 g, mientras que para aquellos con compuestos zeolíticos se emplearon 0.2 g de catalizador (ver Tabla 9), por lo tanto la cantidad de sólido en la suspensión es alto y un efecto de apantallamiento puede interferir con una distribución adecuada de los fotones incidentes en la superficie del catalizador. Por estas razones se realizaron experimentos adicionales para determinar el efecto del pH inicial y el peso del catalizador sobre la eficiencia de la degradación de NM.

5.2.1 Efectos de pH y apantallamiento

En la Figura 37a y Tabla 14 se muestra claramente que al aumentar la cantidad de catalizador T/ZY de 0.1g a 0.2 g aumenta tanto la adsorción del NM como su degradación ya que a mayor carga de catalizador aumenta la cantidad de fotones adsorbidos y, en consecuencia, las tasas de degradación (Herrmann, 1995; Muruganandham y Swaminathan, 2006), sin embargo, su degradación sigue siendo menor que la del P25. Por otro lado, también se puede observar que el catalizador T/ZY-6 (60/40 %) obtuvo una mayor degradación con respecto al T/ZY (30/70 %) con cantidades de 0.1 y 0.15 g, debido a que contienen una mayor cantidad de TiO₂ en su composición. Sin embargo, al compararlos con una cantidad de 0.2 g el catalizador T/ZY supera al T/ZY-6 dado que este contiene el doble de semiconductor por lo que este aumento en la carga de catalizador aumentó la opacidad de la solución y conducir a una disminución en la penetración del flujo de fotones en el reactor y, por lo tanto, disminuir la tasa de degradación fotocatalítica (Kamble *et al.*, 2003; Gogate y Pandit, 2004), además de que también se puede dar una pérdida en el área superficial por aglomeración (interacciones partícula-partícula) (Kaneco *et al.*, 2004). Para confirmar esto, se realizaron pruebas con 0.06 y 0.12 g de P25. En la Figura 37b se puede observar este comportamiento, en donde la degradación disminuyó de 99.91% a 75.49% y la adsorción de 1.72% a 0.79%.

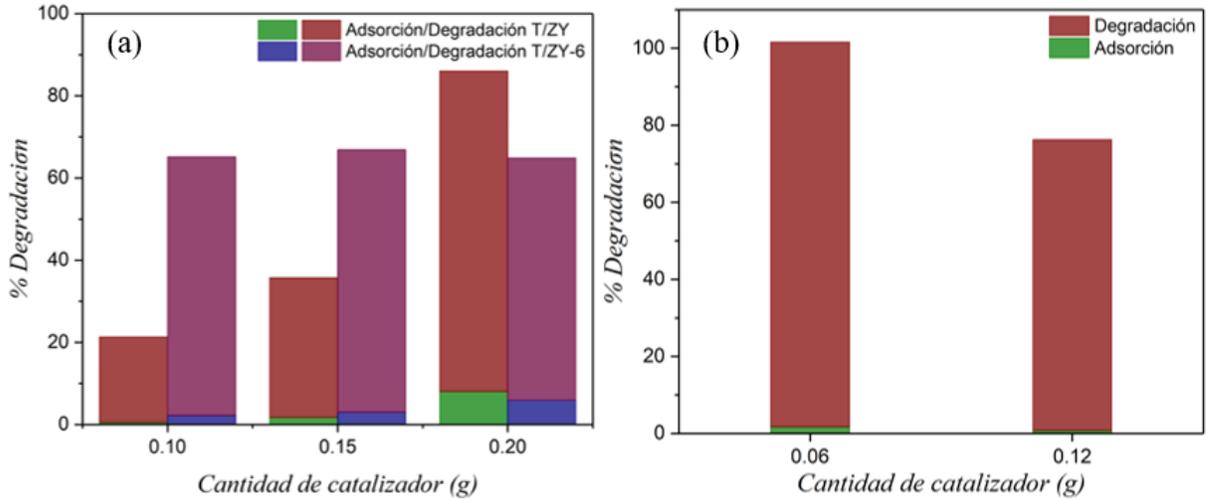


Figura 37. Degradación de NM con (a) diferentes cantidades de T/ZY y T/ZY-6, y (b) diferentes cantidades de P25.

La dispersión excesiva de la luz por las partículas suspendidas también tiene una influencia progresivamente decreciente en la velocidad de reacción. El número disponible de moléculas de tinte también puede ser insuficiente para la adsorción a un mayor número de partículas de catalizador (Zhang *et al.*, 2002; Sohrabi y Ghavami, 2008). Esto se puede racionalizar en términos de la disponibilidad de sitios activos en la superficie de catalizador y la penetración de la luz fotoactivadora en la suspensión (Neppolian *et al.* 2002). Se debe agregar una cantidad óptima de catalizador para evitar un exceso innecesario de catalizador y también para asegurar la absorción total de fotones de luz para una fotomineralización eficiente. Herrmann (1999) encontró que la carga óptima de fotocatalizador dependía de la concentración inicial de soluto, por lo que también se debe variar la concentración inicial del NM.

Tabla 14. Resultados de la degradación de NM con diferentes cantidades de T/Z y T/Z-6.

Catalizador	Peso (g)	%Degradación	pH
T/ZY	0.1	26.8	9.47
	0.15	33.98	9.56
	0.2	77.98	9.98
T/ZY-6	0.1	62.91	9.14
	0.15	63.85	9.28
	0.2	58.97	9.61

La interpretación de los efectos del pH sobre la eficiencia del proceso de fotodegradación es una tarea muy difícil. Esto se debe a que tres posibles mecanismos de reacción pueden contribuir a la degradación del colorante, (1) ataque con radicales hidroxilo, (2) oxidación directa por el h^+ y (3) reducción directa por el electrón en la banda de conducción. La contribución de cada uno depende de la naturaleza del sustrato y del pH (Tang *et al.*, 1997).

El pH de la solución modifica la doble capa eléctrica de la interfaz del electrólito sólido y, en consecuencia, afecta los procesos de sorción-desorción y la separación de los pares de electrones fotogenerados en la superficie de las partículas semiconductoras. El TiO_2 muestra un carácter anfótero para que se pueda desarrollar una carga positiva o negativa en su superficie (Poulios *et al.*, 2000) y, por lo tanto, una variación del pH puede influir en la adsorción de las moléculas de colorante en las superficies de TiO_2 (Wang *et al.*, 2008). La tasa de decoloración en condiciones ácidas es más alta que en condiciones alcalinas, ya que, el pH de punto de carga cero para TiO_2 es aproximadamente 6-8. A pH inferior o superior a este pH, el TiO_2 está cargado positivamente o negativamente; en condiciones ácidas, la superficie de TiO_2 cargada positivamente está disponible para la adsorción de NM, el cual está cargado negativamente, facilitando la reacción de degradación, y se obtiene una alta eficacia fotocatalítica (Tabla 15). Por el contrario, en condiciones alcalinas, el cual fue este caso, la adsorción de NM sobre la superficie de TiO_2 probablemente disminuye debido a la repulsión entre la superficie del catalizador negativo y los aniones del colorante, que da como resultado la disminución de la velocidad de decoloración fotocatalítica (Huang *et al.*, 2008).

Tabla 15. Punto de carga cero de los catalizadores y estructura superficial del naranja de metilo dependiente del pH.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Naranja de Metilo		+			+-											-
Superficie del TiO_2					+											-
Superficie del WO_3					+				-							Disuelto

Fuente: Carcel *et al.* (2011).

Debido a la reactividad química del WO_3 en soluciones alcalinas, una aplicación potencial solo es posible en medios neutros o ácidos (Carcel *et al.*, 2011). La superficie de WO_3/TiO_2 es más ácida que la de TiO_2 y el aumento de la acidez de la superficie crea una afinidad elevada de W/T para especies con electrones no apareados, como OH^- y H_2O , por lo que produce radicales OH para reacciones de fotodegradación. El punto de carga cero para W/T es 6.4 (Prabhu *et al.*, 2014).

Debido a esto, se realizaron pruebas de degradación de NM a diferentes valores de pH con el catalizador T/ZY pues su porcentaje de degradación fue un 21.93% menor que el del P25 y tenían un pH de 9.98 y 6.69, respectivamente. En la Figura 38 se muestran los resultados obtenidos.

Otra razón de la rápida degradación del naranja de metilo en condiciones ácidas es el cambio de estructura del naranja de metilo cuando el pH es ácido. La estructura quinoide (Figura 39) tiene una energía de enlace relativamente más baja, que se descompone más fácilmente que la estructura azoica (Niu, 2012).

A un pH de 5 sus porcentajes de adsorción/degradación fueron de 0.74% y 26.25%, a un pH neutro fue de 2.25% y 34.87% y finalmente a un pH natural de 10 fueron de 8.06 y 77.98% respectivamente. A pesar de que a un pH ácido-neutro se esperaba una mayor degradación, estas condiciones resultaron desfavorables tanto para la adsorción como la decoloración.

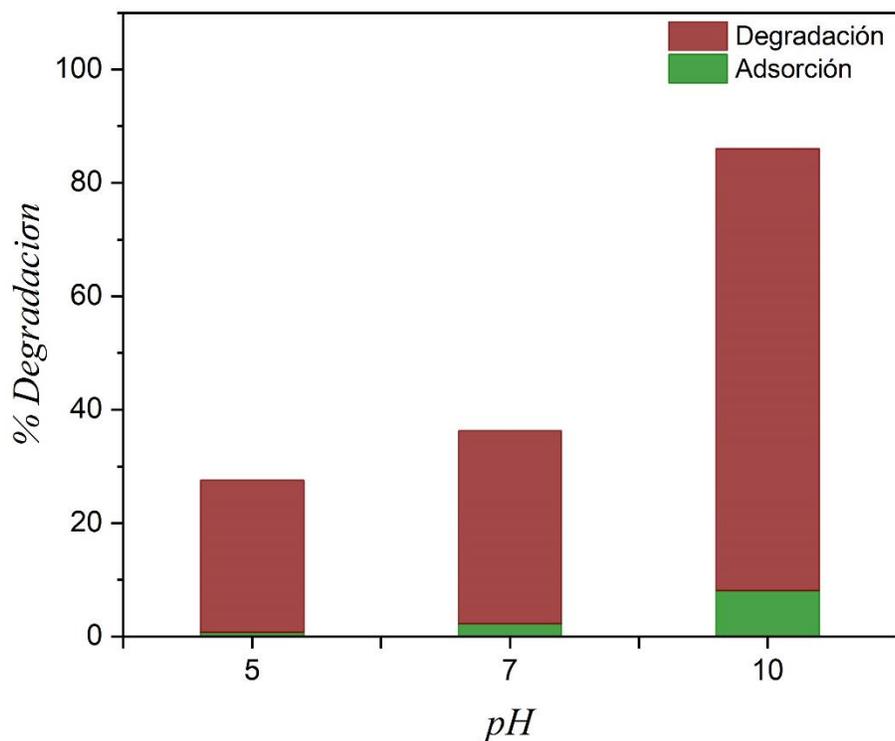


Figura 38. Degradación de naranja de metilo parapara el T/ZY a diferentes valores de pH.

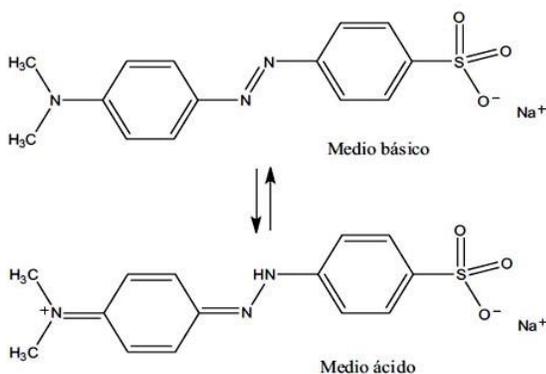


Figura 39. Estructura del NM en medio básico y medio ácido.

Fuente: Gamarra y La Rosa-Toro (2014).

Se plantea que el responsable de esto es el soporte, la zeolita. Según la relación molar Si/Al las zeolitas pueden clasificarse como zeolitas con bajo contenido de sílice (≤ 2), zeolitas intermedias de sílice (2-5) y zeolitas con alto contenido de sílice (>5). En general, para las zeolitas, un aumento en este parámetro puede resultar en un aumento significativo en varios parámetros (resistividad ácida, estabilidad térmica e hidrofobicidad), excepto algunos parámetros (es decir, hidrofiliidad, y concentración de cationes) que disminuyen (Jha y Singh, 2016).

La Zeolita Y tiene una relación $Si/Al \geq 1.5$ por lo que se considera con bajo contenido de sílice y por lo tanto tienen una resistividad ácida baja. Al pH natural de las pruebas la zeolita se encuentra estable, pero al cambiar este pH a 5 o 7 afectó su estructura hidrolizándose parcial o completamente (Lutz, 2014).

La degradación de la zeolita implica la eliminación de las especies de Si/Al dentro del cristal de zeolita. Hay dos formas de degradación: desaluminación ácida y desilicación. La desaluminación se produce mediante tratamiento ácido que separa el enlace Al-O. La desilicación con una solución alcalina divide el enlace Si-O-Si (Figura 40).

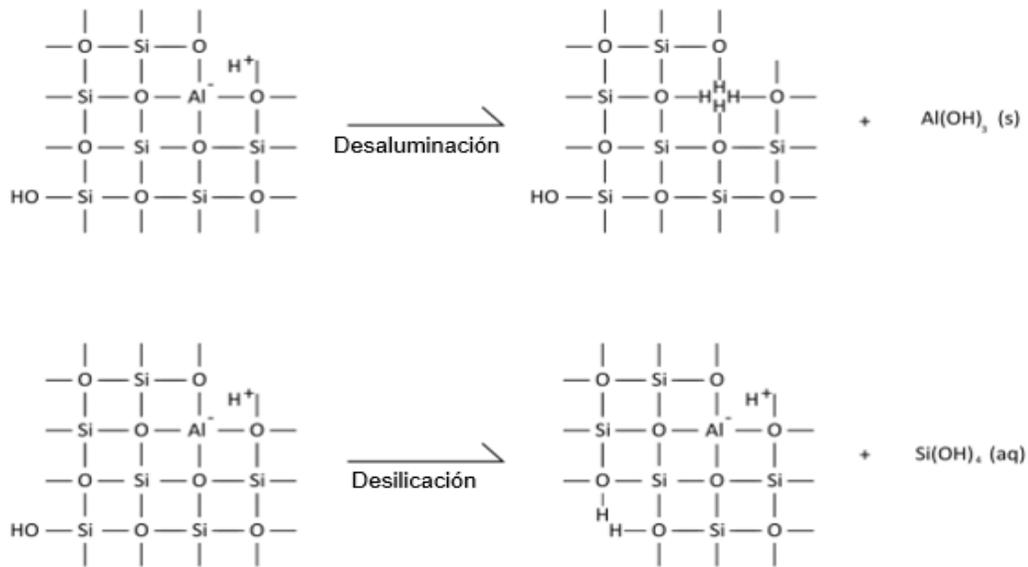


Figura 40. Química de los diferentes métodos de degradación de la zeolita.

Fuente: Danaher, *et al.* (2017).

Entonces, las condiciones pudieron dar paso a la desaluminación de la zeolita, bajo la acción de los protones introducidos, los enlaces $\equiv Si-O-Al$ se hidrolizan y se convierten primero en unidades más estables $\equiv Si-O-H$ más la estructura dividida $H-O-Al$. En el segundo paso, todos los otros enlaces con iones Al se rompen. Esto da lugar a la formación de mesoporos por la reorganización del marco después de la eliminación del aluminio seguido de la generación de defectos estructurales. La formación del sistema de poros secundarios conduce a una pérdida pronunciada de cristalinidad, capacidad de adsorción y actividad catalítica de los materiales soportados en la zeolita (Lutz, 2014).

Las zeolitas naturales como la Clinoptilolita y la Chabazita tienen aplicaciones en diversos campos como el tratamiento del agua debido a su mayor contenido de sílice resistente a los ácidos (es decir, $Si/Al = 2-5$) (Jha y Singh, 2016).

En muchos casos, este factor tan importante de los procesos fotocatalíticos no se controla debido, fundamentalmente, a que durante el tratamiento de agua contaminada aparecen una serie de

compuestos intermedios y productos finales de la degradación que provocan cambios en el pH y cuyo comportamiento además depende del mismo (Fernández, 2010).

No hay mucha literatura disponible para estudiar la lixiviación del semiconductor debido al efecto debido a los métodos de síntesis. La mayoría de los trabajos de investigación se encuentran comúnmente con un problema que la eficiencia del catalizador se deterioró rápidamente. Este hecho hace que el sistema oxidativo fotocatalítico no sea factible para el tratamiento continuo de las aguas residuales. Para superar esta deficiencia, se deben comprender el efecto de los diferentes métodos de síntesis para su estabilidad en un amplio rango de pH. Se sabe que las propiedades estructurales y de superficie de los materiales están influenciadas por los métodos de síntesis empleados (Inturi *et al.*, 2016). Así la lixiviación y la aglomeración de las especies metálicas activas no se deben observar en los sistemas fotocatalíticos, y el fotocatalizador recuperado debería poder reutilizarse sin un deterioro significativo en su actividad catalítica (Vittoriadimanti *et al.*, 2013).

Hoy en día, el número de publicaciones sobre síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales fotocatalíticos para la remediación ambiental ha aumentado de manera exponencial, ya que el uso de estos materiales puede llevar al desarrollo de tecnología sostenible que permita la limpieza del medio ambiente de manera segura y efectiva. De particular importancia es el desarrollo de tecnologías que permitan el acceso a agua limpia y asequible. Esta premisa es considerada como uno de los mayores desafíos globales de este siglo debido al agua: escasez, contaminación del agua y crecimiento exponencial de la población.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) basados en materiales fotocatalíticos semiconductores han demostrado ser adecuados para ayudar en esta materia. A primera vista, el proceso fotocatalítico parece ser simple, pero todo el proceso exige un ajuste fino de varios parámetros que dependen no solo del material fotocatalítico que se utilizará, sino también en las propiedades fisicoquímicas del efluente y las características del reactor.

La comparación de los resultados experimentales no es sistemática y puede carecer de sentido, ya que: (a) los métodos de preparación de los materiales fotocatalíticos son diversos y, en consecuencia, las propiedades de los catalizadores resultantes (morfología, tamaño, distribución de tamaño, fase cristalina, composición) pueden ser bastante diferentes, que limita la comparación, y (b) los métodos para evaluar la actividad fotocatalítica varían, sin que se emplee una prueba estándar. Por lo tanto, la mayoría de los estudios se limitan a investigaciones de laboratorio, mientras que el número de aplicaciones prácticas es aún limitado. El área de remediación ambiental asistida por tecnologías fotocatalíticas es un tema de investigación apasionante que estará bajo investigación durante bastante tiempo.

El uso de materiales modificados de TiO_2 ha mejorado la fotodegradación de varios contaminantes orgánicos, como colorantes y pesticidas, bajo radiación visible y solar. Sin embargo, los procesos fotocatalíticos que utilizan materiales dopados deben reorientarse para

considerar los siguientes cambios: (a) la mayoría de los artículos revisados describen las aplicaciones fotocatalíticas de catalizadores en polvo, que carecen de una recuperación completa del catalizador después de la aplicación. Por lo tanto, se necesitan nuevas tecnologías para la recuperación completa del catalizador sin ninguna pérdida de actividad, (b) aunque se ha llevado a cabo una cantidad significativa de investigación sobre la fotocatalítica de TiO_2 a escala de laboratorio, su aplicación a escala industrial tiene ciertas limitaciones y (c) se requiere más investigación sobre el efecto de las variables para investigar la degradación de los compuestos orgánicos en matrices de agua reales para lograr resultados representativos y para comprender mejor la aplicabilidad del proceso. Aunque el proceso es capaz de eliminar una amplia gama de contaminantes orgánicos, los estudios de degradación fotocatalítica se limitan a algunos colorantes, plaguicidas y compuestos emergentes. Además, en la mayoría de la literatura relacionada con fotocatalisis, la eficiencia del proceso se limita solo al porcentaje de degradación; sin embargo, la información relacionada con la ruta de degradación y la naturaleza de cualquier producto intermedio, el grado de mineralización y la evolución de la toxicidad y la biodegradabilidad de las muestras tratadas es escasa.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS

De acuerdo con los objetivos de la investigación que se plantearon al principio de este estudio que fueron el sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades fotocatalíticas de compósitos a base de WO_3 y TiO_2 depositados en zeolita Y en la degradación de naranja de metilo en solución acuosa, se puede concluir lo siguiente.

6.1 Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis de compósitos a base de WO_3 y TiO_2 depositados en zeolita Y mediante mezcla física, se investigó su actividad fotocatalítica en pruebas de degradación con naranja de metilo y asimismo se llevó a cabo la caracterización de estos.

Con las técnicas de caracterización de Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier se corroboró que la fase cristalina de la ZY, de W y de P25 se mantuvieron después de su incorporación por el método físico para la preparación de los compósitos. No se encontró interacción química entre las nanopartículas de W, P25 y la zeolita, además, con estas se observó que no se forma ningún tipo de enlace entre los materiales.

La Microscopía Electrónica de Barrido reveló que T/ZY y WT/ZY se forman a partir de aglomerados de partículas. El mapeo elemental de estos compósitos mostró que el P25 y el W están distribuidos en la superficie de la zeolita; sin embargo, no es uniforme. El método de incorporación físico fue el responsable de los agregados como lo mostró este análisis.

La Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva proporcionó información del porcentaje de composición teórica y experimental de estos dos compósitos siendo 20.58% de P25 y 76.38% de ZY experimental y 30% de P25 y 70% de ZY para T/ZY; y 28.03% de P25, 3.46% de W y 70.21% experimental en comparación del 27%, 3% y 70% teóricos respectivamente para WT/ZY.

Teniendo en cuenta el tamaño de partícula de TiO_2 (27 nm) y WO_3 (53nm) y el tamaño de poro de ZY (2.24 nm), se concluye que no hay posibilidad de que las partículas de semiconductor entren en los poros de la zeolita y se distribuyan principalmente en la superficie de la zeolita.

Se determinó el área superficial de los materiales por análisis BET obteniendo 500 m^2/g para ZY, 336.9 m^2/g para T/ZY, 233.7 m^2/g para W/ZY y 283.8 m^2/g para WT/ZY. La tendencia decreciente del área superficial específica en los compósitos con respecto a la zeolita se debe a que las partículas de los semiconductores (P25, W, W/T) se dispersaron sobre las zeolitas, cubriendo parcialmente la superficie y bloquearon sus canales de poros y por tanto también disminuyó la actividad fotocatalítica.

Se observó una pequeña disminución en la energía de banda prohibida de W/ZY con respecto a W y de W/T, T/ZY y WT/ZY con respecto al P25. Los valores obtenidos fueron de 3.53, 3.04, 3.03, 2.49, 2.46, 2.98 y 3.01 eV para ZY, P25, T/ZY, W, W/ZY, W/T y WT/ZY respectivamente.

En la degradación de naranja de metilo bajo luz UV y pH natural de la solución se obtuvieron porcentajes 99.91%, 75.93%, 98.5%, 77.98%, 29.67% y 52.36% para P25, W, W/T, T/ZY, W/ZY y WT/ZY respectivamente. Los compuestos P25 y W/T fueron los mejores catalizadores, degradando casi completamente la molécula del colorante, alcanzando el estado estable a 320 y 180 minutos, respectivamente.

Los compuestos T/ZY, WT/ZY y W/ZY mostraron una degradación de NM más baja que los catalizadores semiconductores, a pesar de tener mayores áreas superficiales, especialmente el compuesto T/ZY que mostró una gran contribución de adsorción.

A un pH natural, que fueron condiciones alcalinas, la adsorción de NM sobre la superficie de los compósitos T/ZY y WT/ZY que contienen P25, probablemente disminuyó debido a la repulsión entre la superficie del catalizador negativo y los aniones del colorante, que da como resultado la disminución de la velocidad de decoloración fotocatalítica, en cuanto a W/ZY y también W/ZY se ve afectado ya que el W solo tiene una aplicación posible en medios neutros o ácidos.

A un pH de 5 los porcentajes de adsorción/degradación con el catalizador T/ZY fueron de 0.74% y 26.25%, a un pH neutro fue de 2.25% y 34.87% y finalmente a un pH natural de 10 fueron de 8.06 y 77.98% respectivamente. A pesar de que a un pH ácido-neutro se esperaba una mayor degradación, estas condiciones resultaron desfavorables tanto para la adsorción como la decoloración. El material ZY tiene una relación Si/Al ≥ 1.5 por lo que se considera con bajo contenido de sílice y por lo tanto tienen una resistividad ácida baja. Al pH natural de las pruebas la zeolita se encuentra estable, pero al cambiar este pH a 5 o 7 afecta su estructura hidrolizándose parcial o completamente

Al aumentar la cantidad de catalizador T/ZY de 0.1 g a 0.2 g aumenta tanto la adsorción del NM como su degradación ya que a mayor carga de catalizador aumenta la cantidad de fotones adsorbidos y, en consecuencia, las tasas de degradación.

El catalizador T/ZY-6 obtuvo una mayor degradación con respecto al T/ZY con cantidades de 0.1 y 0.15 g, debido a que contienen una mayor cantidad de TiO₂ en su composición, sin embargo al compararlos con una cantidad de 0.2 g el catalizador T/ZY supera al T/ZY-6 dado que este contiene el doble de semiconductor por lo que este aumento en la carga de catalizador aumentó la opacidad de la solución y conducir a una disminución en la penetración del flujo de fotones en el reactor y, por lo tanto, disminuir la tasa de degradación fotocatalítica, además de que también se puede dar una pérdida en el área superficial por aglomeración.

La investigación de la fotocatálisis heterogénea ha contribuido a resolver algunos de los inconvenientes intrínsecos encontrados con esta tecnología. Por ejemplo, es necesario producir materiales que presenten tasas reducidas de recombinación de los electrones y huecos

fotoexcitados; también es importante optimizar los procedimientos de preparación para desarrollar materiales soportados (que faciliten el proceso de separación y la reutilización de materiales) con una alta actividad fotocatalítica. La implementación del proceso fotocatalítico en aplicaciones a gran escala también es necesaria, para alcanzar este objetivo, se deben considerar los aspectos económicos y toxicológicos del efluente y la caracterización sistemática de los riesgos de riesgo de los nanomateriales. El desarrollo de la fotocatalisis heterogénea como tecnología ecológica a escala industrial debe ir acompañado de investigaciones sobre salud y seguridad ambiental para aliviar las consecuencias no deseadas y contribuir al desarrollo de tecnología sostenible para la remediación ambiental.

6.2 Prospectivas

- Realizar pruebas con muestras de aguas contaminadas reales ya que, en muchos casos el pH, que es tan importante en los procesos fotocatalíticos no se controla debido, fundamentalmente, a que durante el tratamiento de agua contaminada aparecen una serie de compuestos intermedios y productos finales de la degradación que provocan cambios en el pH y cuyo comportamiento además depende del mismo.
- Ensayar con otros métodos de incorporación del semiconductor en la zeolita para mejorar la distribución del semiconductor y evitar las aglomeraciones.
- Ya que se observó una disminución en la energía de banda prohibida se recomendaría realizar pruebas con luz visible.
- Experimentar con otro tipo de zeolitas sintéticas o naturales como la Clinoptilolita y la Chabazita que tienen aplicaciones en el tratamiento del agua debido a su mayor contenido de sílice resistente a los ácidos (es decir, Si/Al = 2-5).
- Realizar la medición de degradación del contaminante modelo mediante Carbono Orgánico Total y no solo por Espectrofotometría UV-Vis ya que se mediría la mineralización del contaminante y no solo su decolorización.
- Evaluar la toxicidad de los materiales sintetizados.
- Es importante mencionar que se requiere su evaluación bajo las condiciones reales de operación para efectuar su análisis general y de esta manera lograr optimizar los materiales.

REFERENCIAS

- Abidi, N., Cabrales, L., & Hequet, E. (2009). Functionalization of a Cotton Fabric Surface with Titania Nanosols: Applications for Self-Cleaning and UV-Protection Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 1 (10), 2141–2146.
- Agrios, A.G. & Pichat, P. (2005). State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *J Appl Electrochem*. 35, 655–663.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown R. & Hashib, M.A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *Journal of Environmental Management*. 92, 311–330.
- Ambriz, C.E. (2014). *Tratamiento de efluentes hospitalarios mediante fotocatalisis heterogénea y luz visible* (Tesis de licenciatura). Universidad Autónoma de Aguascalientes, México.
- Amelinckx, S., Van-Dyck, D., Van-Landuyt, J. & Van-Tendeloo, G. (2008). *Electron microscopy: principles and fundamentals*. Wiley, Weinheim. ISBN 978-3-527-61455-4.
- Anjejo-Chegasha, G. (2017). *Zeolite supported CdS/ZnO/Ag₃Po₄ nano-composite: synthesis, characterization and photocatalytic activity for the degradation of methylene blue* (Tesis de maestría). Haramaya University, Haramaya, Ethiopia.
- Anpo, M. & Thomas, J.M. (2006). Single-site photocatalytic solids for the decomposition of undesirable molecules. *Chem Commun*. 31, 3273–3278.
- Anpo, M., Kim, T.H. & Matsuoka, M. (2009). The design of Ti-, V-, Cr-oxide single-site catalysts within zeolite frameworks and their photocatalytic reactivity for the decomposition of undesirable molecules -The role of their excited states and reaction mechanisms. *Catal Today*. 142(3–4), 114–124.
- Aschberger, K., Micheletti, C., Sokull-Klüttgen, B. & Christensen, F.M. (2011). Analysis of currently available data for characterizing the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health—lessons learned from four case studies. *Environ Int*. 37, 1143–1156.
- Auerbach, S. M. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*, United States. Marcel Dekker.
- Awala, H., Gilson, J.-P., Retoux, R., Boullay, P., Goupil, J.-M., Valtchev, V., & Mintova, S. (2015). Template-free nanosized faujasite-type zeolites. *Nature Materials*. 14 (4), 447–451.

- Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*. 77, 445–459.
- Baia, L., Orbán, E., Fodor, S., Hampel, B., Kedves, EZ, Saszet, K., Székely, I., Karácsonyi, E., Réti, B., Berki, P., Vulpoi, A., Magyar, K., Csavdári, A., Bolla, C., Coşoveanu, V., Hernádi, K., Baia, M., Dombi, A., Danciu, V., Kovács, G. & Pap, Z. (2015). Preparation of TiO₂/WO₃ composite photocatalyst by the adjustment of the semiconductors' surface charge. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 42, 66–71.
- Barceló D. y López de Alda, M. J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes,» *Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas*.
- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistr.* 22 (10), xiv-xvi.
- Barceló, D. & Petrovic, M. (2008). *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste Removal Technologies*. Berlín. Springer.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J AmChem Soc.* 60, 309–319.
- Campos Gómez, I. (2003). *Saneamiento Ambiental*. San José, Costa Rica. Editorial Universidad Estatal a Distancia.
- Carcel, R. A., Andronic, L., & Duta, A. (2011). Photocatalytic Degradation of Methylorange Using TiO₂, WO₃ and Mixed Thin Films Under Controlled pH and H₂O₂. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 11 (10), 9095–9101.
- CEMDA, FEA. (2011). *El agua en México: lo que todas y todos debemos saber*. Recuperado de https://www.cemda.org.mx/wp-content/uploads/2011/12/agua-mexico_001.pdf
- Chatti, R., Rayalu, S.S., Dubey, N., Labhsetwar, N. & Devotta, S. (2007). Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91 (2-3), 180–190.
- Chipera, S.J. & Bish, D.L. (2002). FULLPAT: a full-pattern quantitative analysis program for X-ray powder diffraction. International Union of Crystallography. *Commission on Powder Diffraction Newsletter*. 27, 27–28.
- Chong, M. N., Tneu, Z. Y., Poh, P. E., Jin, B., & Aryal, R. (2015). Synthesis, characterizing and application of TiO₂-zeolite nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 50, 288–296.

- Clennan, E.L., Zhou, W. & Chan, J. (2002). Mechanistic Organic Chemistry in a Microreactor. Zeolite-Controlled Photooxidations of Organic Sulfides. *Journal of Organic Chemistry*. 67 (26), 9368–9378.
- Comisión Nacional del Agua (2007). *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento: Sistemas alternativos de tratamiento de aguas residuales y lodos producidos*. Recuperado de <http://www.cecodes.net/manuales/MANUAL%20DE%20AGUA%20POTABLE,%20ALCANTARILLADO%20Y%20SANEAMIENTO.pdf>.
- Comisión Nacional del Agua. (2010). *El agua en México: Cauces y Encauces*. Recuperado de <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/elaguaenmexico-caucesyencauces.pdf>.
- Comisión Nacional del Agua. (2015). *Atlas del agua en México 2014*. Recuperado de <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-17-14.pdf> 15/03/2015.
- Comisión Nacional del Agua. (2016). *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento- Diseño de Plantas Potabilizadoras de Tecnología Simplificada*. Recuperado de <http://aneas.com.mx/wp-content/uploads/2016/04/SGAPDS-1-15-Libro24.pdf>.
- Comisión Nacional del Agua. (2018). *Estadísticas del Agua en México*. Recuperado de <https://files.conagua.gob.mx/conagua/publicaciones/Publicaciones/EAM2018.pdf>.
- Comisión Nacional del Agua. (2018). *Numeragua*. Recuperado de <https://files.conagua.gob.mx/conagua/publicaciones/Publicaciones/Numeragua2018.pdf>.
- Condon, J.B. (2006). *Surface area and porosity determination by physisorption: measurement and theory*. Elsevier, Amsterdam. ISBN 978-0-444-51964-1.
- Cooper, P. (1993). Removing colour from dyehouse waste waters — a critical review of technology available. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 109 (3), 97-100.
- Corma, A. & García, H. (2004). Zeolite-based photocatalysts. *Chem Commun*. 10(13), 1443–1459.
- Coronado, J. M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M. D. & Portela, R. (2013). *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, London. Springer.
- Correia, V.M., Stephenson, T. & Judd, S.J. (1994). Characterizing of Textile Wastewaters- A Review. *Environmental Technology*. 15, 917-929.

- Czech, B., Josko, I. & Oleszczuk, P. (2014). Ecotoxicological evaluation of selected pharmaceuticals to *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* before and after photooxidation process. *Ecotoxicol. Environ Safe.* 104, 247–253.
- Daghrir, R., Drogui, P. & Didier, R. (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Ind Eng Chem Res.* 52, 3581–3599.
- Dal Santo, V., Guidotti, M., Psaro, R., Marchese, L., Carniato, F. & Bisio, C. (2012). Rational design of single-site heterogeneous catalysts: towards high chemo-, regio- and stereoselectivity. *Proceedings of the Royal Society A.* 468, 1904-1926.
- Danaher, P.J., Medino, C., Shevchuck, H. & Zhang, E.M. (2017). *Testing the Stability of Cation Exchanged Zeolite ZSM-5 in Hot Liquid Water* (Tesis de Pre-Grado). Worcester Polytechnic Institute. Massachusetts, United States.
- Daneshvar, N., Salari, D. & Khataee, A. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *J Photochem Photobiol A Chem.* 157, 111-116.
- De Lasa, H., Serrano, B. & Salas M. (2005). *Photocatalytic Reaction Engineering*. New York, United States. Springer.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports.* 48, 53–229.
- Doerfler, W. & Hauffe, K. (1964). Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis.* 3, 171–178.
- Domenech, X. & Peral, J. (1989). Cyanide photo-oxidation using a TiO₂-coated zeolite. *Chem Ind.* 18, 606.
- Dong, P., Hou, G., Xi, X., Shao, R. & Dong, F. (2017). WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications. *Environmental Science Nano.* 4, 539–557.
- Environmental Protection Agency. (1996). *Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry*. Manual EPA/625/R-96/004, Cincinnati.
- Farré, M. & Barceló, D. (2003). Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 22 (5), 299-310.
- Fatta-Kassinos, D., Kümmerer, K. & Vasquez, M. (2001). Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced

- oxidation processes - degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere*. 85 (5), 693–709.
- Fernández Ibáñez, P. (2010). Procesos de fotocatalisis solar para la detoxificación y descontaminación de aguas. *Tecnia*. 20 (2), 23–35.
- Fox, M. (2010). *Optical properties of solids*. Oxford University Press, Oxford. ISBN 10:0199573379.
- Freeman, H.M. (1995). *Industrial Pollution Prevention Handbook*. McGraw-Hill Inc., New York.
- Friedmann, D., Mendive, C. & Bahnemann, D. (2010). TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99, 398–406.
- Gamarra Güere, G. y La Rosa-Toro Gómez, A. (2014). Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 80 (1), 24-34.
- Gao, L., Gan, W., Qiu, Z., Zhan, X., Qiang T. & Li1, J. (2017). Preparation of heterostructured WO₃/TiO₂ catalysts from wood fibers and its versatile photodegradation abilities. *Scientific Reports*. 7, 1102-1115.
- García, L. (2018). Ciencia UNAM. *Desigualdad, fugas, costos y concesiones han puesto en jaque el acceso a este vital líquido*. Recuperado de <http://ciencia.unam.mx/leer/775/problematicas-economicas-del-agua-en-mexico>.
- Gaya, U.I. & Abdullah, A.H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem Photobiol C*. 9, 1–12.
- Girish Kumar, S. & Koteswara Rao, K. S. R. (2015). Tungsten-based nanomaterials (WO₃ & Bi₂WO₆): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 355, 939–958.
- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*. 8 (3-4), 501–551.
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L. & Michael, J.R. (2003). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Kluwer-Plenum, New York. ISBN 0-306-47292-9.

- Gómez Cerezo, N. (2013). Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basado en $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. *Instituto de Catálisis y Petroquímica*.
- Gómez, S., Marchena, CL, Pizzio, L., & Pierella, L. (2013). Preparation and characterization of $\text{TiO}_2/\text{HZSM-11}$ zeolite for photodegradation of dichlorvos in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 258, 19-26.
- González-Borrego, P.P., Sato, F., Medina, A.N., Baesso, M.L., Bento, A.C., Baldissera, G., Persson, C., Niklasson, G.A., Granqvist, C.G. y Ferreira da Silva, A. (2010). Optical band-gap determination of nanostructured WO_3 film. *Applied Physics Letters*. 96, 1-3.
- Goodhew, P.J., Humphreys, J. & Beanland, R. (2000). *Electron microscopy and analysis, 3rd edn*. Taylor & Francis, London. ISBN 0-7484-0968-8.
- Groves, G.R., Buckley, C.A. & Turnbull, R.H. (1979). Closed looped recycle systems of textile effluents. *J Water Pollution Control Federation*. 51 (3), 499-517.
- Guettai, N. & Amar, H. (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination*. 185, 427-437.
- Hafner, B. (2013). Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. Massachusetts: *University of Minnesota Characterization Facility*. Recovered from http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf.
- Hernández-Alonso, M.D., Fresno, F., Suárez, S. & Coronado J.M. (2009.) Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 1231–1257.
- Hernández-Ramírez, A. & Medina-Ramírez, I. (2015). *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Switzarland. Springer.
- Herrmann, J.M. (1995). Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catal Today*. 24, 157–164.
- Herrmann, J.M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today*. 53,115–129.
- Herrmann, J.M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*. 34, 49–65.
- Herrmann, J.M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99, 461–468.

- Hilares Salazar, H. (2009). *Evaluación del desempeño fotocatalítico de materiales sol-gel TiO₂/clinoptilolita en la degradación de cianuro* (Tesis de licenciatura). Universidad de Sonora, México.
- Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., & Wu, J. (2008). Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments*. 77 (2), 327–334.
- Huang, Z.F., Song, J., Zhang, X., Pan, L. & Zou, J.J. (2015). Tungsten Oxides for Photocatalysis, Electrochemistry, and Phototherapy. *Advanced materials*. 27, 5309–5327.
- Hwang, M. & Chen, K. (1993). Removal of color from effluents using polyamide-epichlorohydrin-cellulose polymer II. Use in acid dye removal. *J of Applied Polymer Science*. 49, 975-989.
- Inturi, S. N. R., Suidan, M., & Smirniotis, P. G. (2016). Influence of synthesis method on leaching of the Cr-TiO₂ catalyst for visible light liquid phase photocatalysis and their stability. *Applied Catalysis B: Environmental*. 180, 351–361.
- Jansson, I., Suárez, S., Garcia-Garcia, F. J., & Sánchez, B. (2015). Zeolite–TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in-gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*. 178, 100–107.
- Jassby, D., Budarz, J.F. & Wiesner, M. (2012). Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Environ Sci Technol*. 46, 6934–6941.
- Jha, B. & Singh, D.N. (2016). *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. Estados Unidos. Springer.
- Jothivenkatachalam, K., Prabhu, S., Nithya, N. & Jeganathan, K. (2014). Facile synthesis of WO₃ with reduced particle size on zeolite and enhanced photocatalytic activity. *Royal Society of Chemistry*. 4, 21221–21229.
- Kamble, S.P., Sawant, S.B. & Pangarkar, V.G. (2003). Batch and continuous photocatalytic degradation of benzenesulfonic acid using concentrated solar radiation. *Ind Eng Chem Res*. 42, 6705–6713.
- Kaneco, S., Rahman, M.A., Suzuki, T., Katsumata, H. & Ohta, K. (2004). Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *J Photochem Photobiol A*. 163, 419–424.

- Kang, S., Liao, C. & Po, S. (2000). Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology. *Chemosphere*. 41 (8), 1287-94.
- Karácsonyi, É., Baia, L., Dombi, A., Danciu, V., Mogyorósi, K., Pop, L. C., Kovács, G., Coşoveanu, V., Vulpoi, A., Simon, S. & Pap, Z. (2013). The photocatalytic activity of TiO₂/WO₃/noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition. *Catalysis Today*, 208, 19-27.
- Karunakaran, C., Senthilvelan, S., Karuthapandian, S., & Balaraman, K. (2004). Photooxidation of iodide ion on some semiconductor and non-semiconductor surfaces. *Catalysis Communications*. 5 (6), 283–290.
- Kolasinski, K. W. (2007). *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*, Second Edition. Nueva York, Estados Unidos. J. Wiley.
- Konstantinou, I. & Albanis, T. (2004). TiO₂-Assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigation: a review. *Appl Catal B environ*. 49 (1), 1-14.
- Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. (2012). Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem Rev*. 112, 1555–1614.
- Kudo, A. & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*. 38(1), 253-278.
- Kümmerer, K. (2011). Emerging Contaminants. *Treatise on Water Science*. 3, 69-87.
- Kuzmany, H. (2010). *Solid-state spectroscopy: an introduction*. Springer, Berlin. ISBN 978-3-642-01479-6.
- Lassner, E., Schubert WD. (1999). *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Vienna, Austria. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Leal Marchena, C., Lerici, L., Pierella, L., Pizzio, L. (2015). Congreso de Catálisis del Mercosur. *Degradación de Naranja de Metilo mediante el empleo de Fotocatalizadores basados en Ácido Tungstosilícico soportado en NH₄Y*. Recuperado de https://www.conicet.gov.ar/new_scp/detalle.php?keywords=&id=34112&congresos=yes&detalles=yes&congr_id=5248744.
- Lens, P., Hulshoff, P.L., Wilderer, P. & Asano, T. (2002). *Water Recycling and Resource Recovery in Industry*. IWA Publishing, London.

- Lezner, M., Grabowska, E. & Zaleska, A. (2012). Preparation and photocatalytic activity of ironmodified titanium dioxide photocatalyst. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 48(1), 193-200.
- Li, G., Qu, J., Zhang, X., Liu, H., & Liu, H. (2006). Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange II: Influence of initial pH values. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 259 (1-2), 238–244.
- Li, F., Sun, S., Jiang, &, Xia, M., Sun, M., & Xue, B. (2008). Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral. *Journal of Hazardous Materials*. 152 (3), 1037–1044.
- Li, W., Da, P., Zhang, Y., Wang, Y., Lin, X., Gong, X., & Zheng, G. (2014). WO₃ nanoflakes for enhanced photoelectrochemical conversion. *American Chemical Society*. 8, 11770–11777.
- Liu, X., Iu, K. & Thomas, J.K. (1993). Preparation, characterization and photoreactivity of titanium (IV) oxide encapsulated in zeolites. *J Chem Soc Faraday Trans*. 89 (11), 1861–1865.
- Liu, Z., Liu, Z., Cui, T., Li, J., Zhang, J., Chen, T. & Liang, X. (2014). Photocatalysis of two-dimensional honeycomb-like ZnO nanowalls on zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 235, 257-263.
- Livraghi, S., Corazzari, I., Paganini, M. C., Ceccone, G., Giamello, E., Fubini, B., & Fenoglio, I. (2010). Decreasing the oxidative potential of TiO₂ nanoparticles through modification of the surface with carbon: a new strategy for the production of safe UV filters. *Chemical Communications*. 46 (44), 8478-8480.
- Llabres, X. & Gascon, J. (2013). *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*. RSC Publishing. United Kingdom.
- Long, M. & Cai, W. (2011). Visible light responsive TiO₂ modification with nonmetal elements. *Frontiers of Chemistry in China*. 6 (3,)190–199.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A. & Thommes, M. (2004). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Springer, Berlin. ISBN 1402023022.
- Lu, H., Zhao, B., Pan, R., Yao, J., Qiu, J., Luo, L., & Liu, Y. (2014). Safe and facile hydrogenation of commercial Degussa P25 at room temperature with enhanced photocatalytic activity. *RSC Adv*. 4 (3), 1128–1132.

- Lutz, W. (2014). Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014, 1–20.
- Ma, R., Wang, L., Wang, S., Wang, C., & Xiao, S.F. (2017). Eco-Friendly Photocatalysts Achieved by Zeolite Fixing. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- Maeda, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. *J. Photochem Photobiol C Photochem Rev*. 12 (4), 237-268.
- Maeda, K. & Domen, K. (2007). New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. *Journal of Physical Chemistry C*. 111 (22), 7851 –7861.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J. & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*. 147, 1–59.
- Mansilla, H., Lizama, C., Gutarra, A. y Rodríguez, J. (2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. M. A. Blesa, Ed., La Plata, CYTED VIII-G.pp. 285-294.
- Marmagne, O. & Coste, C. (1996). Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*. 85 (4).
- Mi, Q., Ping, Y., Li, Y., Cao, B., Brunschwig, B.S., Khalifah, P.G., Galli, G.A., Gray, H.B. & Lewis, N.S. (2012). Thermally stable N₂-intercalated WO₃ photoanodes for water oxidation. *ChemSusChem*. 11(7), 18318–18324.
- Morais, L., Freitas, O., Gancelves, E., Vaskancelos, L. & Gonzáles, C. (1999). Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process, *Wat. Res.* 33, 979-988.
- Murphy, A.B. (2007). Band gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 91, 1326–1337.
- Muruganandham, M. & Swaminathan, M. (2004). Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 81, 439–457.
- Neppolian, B. (2002). Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials*. 89 (2-3), 303–317.
- Neppolian, B., Mine, S., Horiuchi, Y., Bianchi, C. L., Matsuoka, M., Dionysiou, D. D., & Anpo, M. (2016). Efficient photocatalytic degradation of organics presents in gas and liquid phases using Pt-TiO₂/Zeolite (H-ZSM). *Chemosphere*. 153, 237–243.

- Niu, P. (2012). Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Asian Journal of Chemistry*. 25 (2), 1103-1106.
- Ogutveren, U. & Kaparal, S. (1994). Colour removal from textile effluents by electrochemical destruction. *J Environ Sci Health A*. 29:1-16.
- Olivier, R., Muthukonda, S.V., Maithaa, K.D., Loïc, S., Nicolas, K. & Valérie, K. (2010). Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*. 269, 179-190.
- Pagga, U. & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*. 15, 479-491.
- Panda, R.N., Davali, S.B. & Theertehagiri, J. (2012). Synthesis of High Surface Area W₂N and Co–W–N Nitrides by Chemical Routes. *Adsorption Science & Technology*. 30 (4), 345-254.
- Panswad, T. & Luangdilok, W. (2000). Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water. Res.* 34, 4177-4184.
- Park, S.E., Hwang, J.S., Chang, J.S., Kim J.M., & Chai, HS, (2003). Titania photocatalyst and its preparing method US 6566300B2.
- Pedroza Herrera, G. y Lozano Álvarez, J. A. *Evaluación de actividad fotocatalítica y toxicológica de materiales nanoestructurados de dióxido de titanio dopado con cobre* (Tesis de maestría) Centro de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma de Aguascalientes, Aguascalientes, 2016.
- Peláez, M., Nolan, N., Pillai, S., Seery, M. & Falaras, P. (2012). A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 125, 331– 349.
- Pérez-Bustos, H. F., Lucio-Ortiz, C. J., de la Rosa, J. R., de Haro del Río, D. A., Sandoval-Rangel, L., Martínez-Vargas, D. X., Solís-Maldonado, C., Rodríguez-González, V., Garza-Navarro, M. A. & Morales-Leal, F. J. (2019). Synthesis and characterization of bimetallic catalysts Pd-Ru and Pt-Ru supported on γ -alumina and zeolite FAU for the catalytic transformation of HMF. *Fuel*. 239, 191–201.
- Pey Clemente, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles* (Tesis de licenciatura). Universidad Politécnica de Valencia. España.

- Pichat, P. (2003). *Photocatalytic degradation of pollutants in water and air: basic concepts and applications*. In: Tarr MA (ed) *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications*. New York, United States. Marcel Dekker. pp 77–119.
- Poulios, I., Avranas, A., Rekliti, E. & Zouboulis, A. (2000). Photocatalytic oxidation of Auramine O in the presence of semiconducting oxides. *J Chem Technol Biotechnol*. 75, 205–212.
- Prabhu, S., Nithya, A., Mohan, S. C., & Jothivenkatachalam, K. (2014). Synthesis, Surface Acidity and Photocatalytic Activity of WO₃/TiO₂ Nanocomposites – An Overview. *Materials Science Forum*. 781, 63–78.
- Pradeep Kumar, B., Shivaprasad, K., Raveendra, R., Hari Krishna, R., Karijjat, S. & Nagabhushana B. (2014). Preparation of MnO₂ nanoparticles for the adsorption of environmentally hazardous malachite green dye. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*. 3 (12), 102-106.
- Qu, X., Brame, J., Li, Q. & Álvarez, P.J.J. (2013). Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Acc Chem Res*. 46 (3), 834–843.
- Ramírez Llamas, L. A., Jacobo Azuara, A. y Martínez Rosales, J. M. (2015). Adsorción de naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. *Acta*. 25 (3) 25-34.
- Rawal, S.B., Bera, S., Lee, D., Jang, D.J. & Lee, W.I. (2013). Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency. *Catalysis Science & Technology*. 3, 1822-1830.
- Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M. & Gohar, N.D. (2009). Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials*. 170, 560–569.
- Robledo Zacarías, V. H., Velazquez Machuca, M. A., Montañez Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D. y Venegas González, J. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*. 33 (2), 221-235.
- Rockett, A. *The Materials Science of Semiconductors*, (2008). New York, USA. Springer.

- Rodríguez-Prieto, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Li Puma, G. & Malato, S. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of Hazardous Materials*. pp. 131-137.
- Romero-Rojas, J. A. (2000). *Tratamiento de aguas residuales: Teoría y principios de diseño*. Escuela Colombiana de Ingeniería. Colombia.
- Rosales, R. B. (2017). *Contaminantes Emergentes* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ingeniería, Ciudad de México.
- Rott, U. & Minke, R. (1999). Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. *Water Sci Technol*. 40, 137-144.
- Saldaña, P. y Gómez, M.A. (2006). Caracterización de fuentes puntuales de contaminación en el río Atoyac, México. *Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. *NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. Diario Oficial de la Federación. México, 6 de enero de 1997.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. *NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal*. Diario Oficial de la Federación. México, 3 de junio de 1998.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. *NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público*. Diario Oficial de la Federación. México, 21 de septiembre de 1998.
- Secretaría de salud. *NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. Diario Oficial de la Federación. México, 31 de mayo de 1994.
- Sheikh, M. U. D., Naikoo, G. A., Thomas, M., Bano, M., & Khan, F. (2016). Solar-assisted photocatalytic reduction of methyl orange azo dye over porous TiO₂ nanostructures. *New Journal of Chemistry*, 40(6), 5483–5494.
- Shkrob, I. A., & Sauer, M. C. (2004). Hole Scavenging and Photo-Stimulated Recombination of Electron–Hole Pairs in Aqueous TiO₂Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 108(33), 12497–12511.

- Silva, C. P., Lima, D. L., Schneider, R., Otero, M. & Esteves, V. (2013). Development of ELISA methodologies for the direct determination of 17β -estradiol and 17α -ethinylestradiol in complex aqueous matrices. *Journal of environmental management*. 124, 121-127.
- Sing, K.S.W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem*. 54, 2201–2218.
- Singh, M. P., Singh, H., Singh, O., Kohli, N., & Singh, R. C. (2012). Preparation and characterization of nanocrystalline WO_3 powder based highly sensitive acetone sensor. *Indian Journal of Physics*. 86 (5), 357–361.
- Smirnov, K.S. & Van de Graaf, B. (1996). On the origin of the band at 960 cm^{-1} in the vibrational spectra of Ti-substituted zeolites. *Micro Meso Mater*. 7,133–138.
- Sohrabi, M.R. & Ghavami, M. (2008). Photocatalytic degradation of direct red 23 dye using UV/ TiO_2 : effect of operational parameters. *J Hazard Mater*. 153, 1235–1239.
- Soto, A. M., Gutiérrez, O. D., Usma, J. I., y Gil, M. J. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*. 7 (2), 52-73.
- Sun, J., Liu, N., Zhai, S., Xiao, Z., An, Q., & Huang, D. (2014). Gold-titania/protonated zeolite nanocomposite photocatalysts for methyl orange degradation under ultraviolet and visible irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 25, 286-293.
- Supothina, S., Seeharaj, P., Yoriya, S., & Sriyudthsak, M. (2007). Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method. *Ceramics International*. 33 (6), 931–936.
- Suryanarayana, C., Norton, M.G. (1998). *X-ray diffraction: a practical approach*. Springer. New York. ISBN 978-1-4899-0148-4.
- Suttiponparnit, K., Jiang, J., Sahu¹, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T. & Biswas¹, P. (2011). Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*. 6 (27).
- Tang, B.L., Jiang, G., Chen, W.X., & Wan, J. (2015). First-Principles Study on Hexagonal WO_3 for HCHO Gas Sensing Application. *Acta Metallurgica Sinica*. 28 (6), 772-780.
- Tang, W.Z., Zhang, Z., An, H., Quintana, M.O. & Torres, D.F. (1997). TiO_2/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environ Technol*. 18, 1–12.
- Topkaya, E., Konyar, M., Yatmaz, C., & Öztürk, K. (2014). Pure ZnO and composite ZnO/ TiO_2 catalyst plates: a comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 430, 6–11.

- Universidad Nacional Autónoma de México. (2016). *Preguntas y respuestas sobre el mundo nano*. Recuperado de <https://www.cnyn.unam.mx/archivos/libro/preguntasmundoNano.pdf>.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, R. & Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J Chem Technol Biotechnol*. 72 (4), 289-302.
- Verlicchi, P., Aukidy M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of the Total Environment*. 429, 123-155.
- Vittoriadimanti, M., & Pedefferri, M. P. (2013). Concrete, mortar and plaster using titanium dioxide nanoparticles: applications in pollution control, self-cleaning and photo sterilization. *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction*. 299–326.
- Wang, C-M., Heller, A. & Gerischer, H. (1992). Palladium catalysis of O₂ reduction by electrons accumulated on TiO₂ particles during photoassisted oxidation -of organic compounds. *J Amer Chem Soc*. 114, 5230-5234.
- Wang, N., Li, J., Zhu, L., Dong, & Tang, H. (2008). Highly photocatalytic activity of metallic hydroxide/titanium dioxide nanoparticles prepared via a modified wet precipitation process. *J Photochem Photobiol A*. 198, 282–287.
- Wang, Y., Chen, J., Lei, X. & Ren, Y. (2017). Preparation of microporous zeolites TiO₂/SSZ13 composite photocatalyst and its photocatalytic reactivity. *Microporous and Mesoporous Materials*. 250, 9-17.
- Wang, Y., Wang, Q., Zhan, X., Wang, F., Safdar, M. & He, J. (2013). Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. *Nanoscale*. 5, 8326– 8339.
- Waseda, Y., Matsubara, E. & Shinoda, K. (2011). *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. Springer. Berlin. ISBN 978-3-642-16635-8.
- Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*. pp. 175-188.
- Wu, J., Eitman, M.A. & Law, S.E. (1998). Evaluation of Membrane Filtration and Ozonation Processes for Treatment of Reactive-Dye Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*. 124, 272-277.

- Yamashita, H., Mori, K., Kuwahara, Y., Kamegawa, T., Wen, M., Verma, P., & Che, M. (2018). Single-site and nano-confined photocatalysts designed in porous materials for environmental uses and solar fuels. *Chemical Society Reviews*.
- Yu-Li Yeh, R. & Thomas, A. (1995). Color difference Measurement and color removal from dye wastewaters using different adsorbents. *J Chem Tech Biotechnol.* 63, 55-59.
- Zhang, J., Hu, Y., Matsuoka, M., Yamashita, H., Minagawa, M., Hidaka, H. & Anpo, M. (2001). Relationship between the local structures of titanium oxide photocatalysts and their reactivities in the decomposition of NO. *J Phys Chem B.* 105 (35), 8395–8398.
- Zhang, L., Li, H., Liu, Y., Tian, Z., Yang, B., Sun, Z., & Yan, S. (2014). Adsorption-photocatalytic degradation of methyl orange over a facile one-step hydrothermally synthesized TiO₂/ZnO–NH₂–RGO nanocomposite. *RSC Adv.* 4 (89), 48703–48711.
- Zhang, T., Oyama, T., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J. & Serpone, N. (2002). Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 73, 287–303.
- Zheng, H., Ou, J.Z., Strano, M.S., Kaner, R.B., Mitchell, A. & Kalantar-Zadeh, K. (2011). Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials.* 21, 2175 - 2196.
- Zollinger, H. (1991). *Color Chemistry*. VCH Publishers, New York.

ANEXOS

Anexo 1. Cálculo de la energía de banda prohibida con la ecuación de Kubelka-Muk.

Los espectros obtenidos de reflectancia difusa de los fotocatalizadores sintetizados, se les realizaron cálculos matemáticos para conocer el valor de E_g de cada uno de los materiales:

La relación propuesta por Tauc, David y Mott para el cálculo de la energía de banda prohibida de una transición indirecta es la siguiente:

$$(h\nu a)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g) \quad 13$$

Donde:

h = Constante de Planck

ν = Frecuencia de la vibración

a = coeficiente de absorción

E_g = energía de banda prohibida

A = constante de proporción

Para emplear el espectro de reflectancia difusa se convierte por la función de Kubelka-Munk:

$$(h\nu F(R))^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g) \quad 14$$

Para la obtención de la energía de banda prohibida se grafica en el eje vertical la función de $(h\nu F(R))^{\frac{1}{2}}$ con el espectro de reflectancia difusa en el eje vertical, mientras que en el eje horizontal se grafica el valor de $h\nu$.

La unidad de $h\nu$ es eV, teniendo como relación con la longitud de onda

$$h\nu = 1239.7/\lambda \quad 15$$

Posteriormente se traza una línea tangente en la inflexión de la curva y el valor que intersecta con el eje horizontal es el valor de la energía de banda prohibida.

Como ejemplo del cálculo de E_g , se muestra la gráfica obtenidas para TiO_2/WO_3 . Obteniendo un E_g de 2.9 y 3 eV.

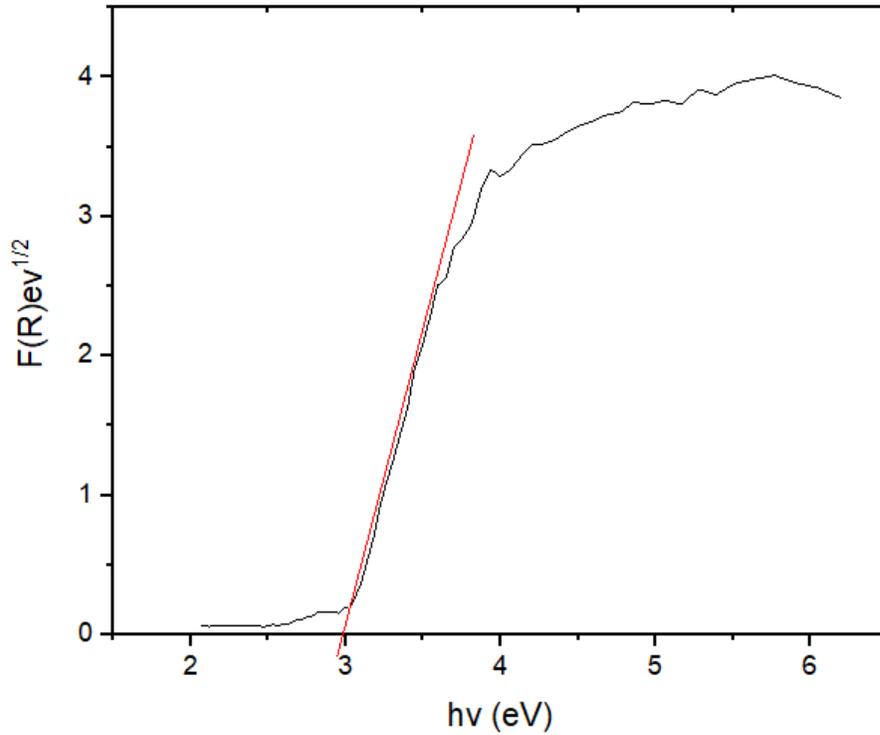


Figura 41. Función de Kubelka-Muk para el compuesto TiO_2/WO_3 .

Anexo 2. Cálculo de la constante de velocidad aparente.

El modelo de Langmuir-Hinshelwood se usa comúnmente para describir la cinética de las reacciones de fotocatalizador de compuestos orgánicos en soluciones acuosas. Relaciona la velocidad de degradación v ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$), el tiempo de reacción t (min) y la concentración del compuesto orgánico C (mgL^{-1}), que se expresa de la forma:

$$v = \frac{dC}{dt} = -\frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad 16$$

Donde K_{ad} representa la constante de equilibrio del sustrato, k_r es la constante cinética de la reacción. Cuando la adsorción es relativamente débil y/o la concentración del reactivo es baja, la ecuación 16 se puede simplificar al modelo cinético de pseudo primer orden con una constante de velocidad aparente de primer orden k , el cual tiene la forma:

$$\ln \frac{[C_0]}{[C]} = -kt \quad 17$$

Donde:

C_0 = Concentración inicial en la solución

C = Concentración en la solución cada 60 minutos

t = tiempo

La estimación de la constante de velocidad aparente se realizó con un ajuste de valores utilizando la herramienta Solver de Excel la cual optimiza los valores de k aplicando mínimos cuadrados. A demás se calculó el coeficiente de correlación de Pearson (R^2).

Anexo 3. Curvas de calibración del naranja de metilo.

En la Figura 42 se muestran los espectros que se utilizaron para hacer las curvas de calibración para el naranja de metilo. Se utilizaron soluciones acuosas en concentraciones que van desde 5 ppm hasta 25 ppm.

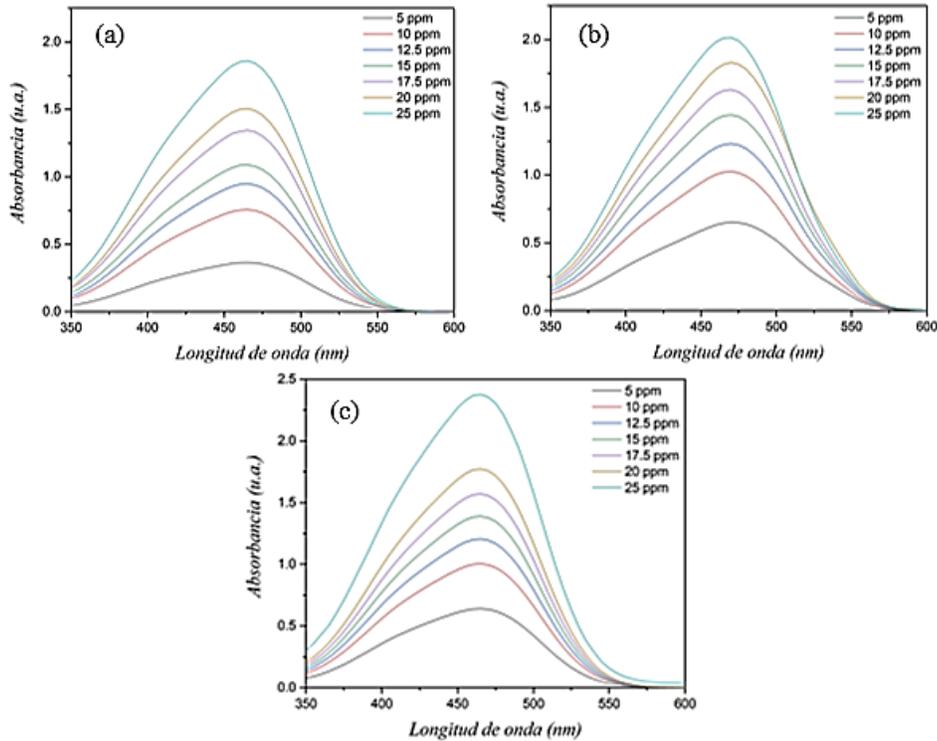


Figura 42. Espectro de absorción del naranja de metilo (a) pH 7, (b) pH 5 y (c) pH 10.

Se elaboraron las curvas de calibración estándar de NM usando las absorbancias máximas para diferentes concentraciones de contaminante conocidas. Para el pH 5 la longitud máxima de absorción fue de 470 nm mientras que para los pH 7 y 10 fue de 465 nm.

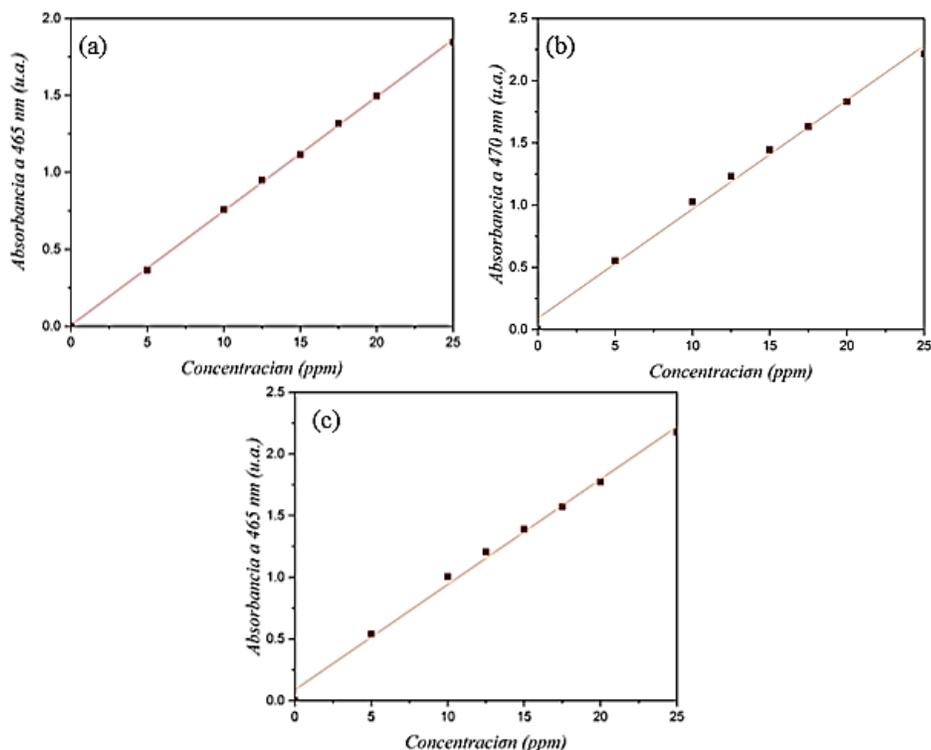


Figura 43. Curva de calibración del naranja de metilo (a) pH 7, (b) pH 5 y (c) pH 10.

En la Tabla 16 se muestran las ecuaciones obtenidas para determinar la concentración de naranja de metilo, se despejó la x (concentración) y se dio valor a la y (absorbancia de cada muestra).

Tabla 16. Ecuaciones para determinar la concentración del NM a diferentes valores de pH y sus coeficientes de correlación.

	Ecuación de la recta	R ²
pH 5	$y = 0.08766 x + 0.09071$	0.99328
pH 7	$y = 0.74300 x + 0.00557$	0.99951
pH 10	$y = 0.08540 x + 0.08700$	0.99371

El porcentaje de degradación de NM por el proceso fotocatalítico y de adsorción se determinó por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad 18$$

Donde:

C₀=Concentración inicial en la solución

C= Concentración en la solución cada 60 minutos

Anexo 4. Resultados de EDX de las muestra T/ZY y WT/ZY.

Tabla 17. Composición elemental teórica y experimental de las muestras T/ZY y WT/ZY determinadas por EDX.

Material	Composición elemental	% Peso teórico	%Peso Experimental (EDX)
T/ZY	O	58.78	51.08
	Ti	17.98	20.15
	Si	7.61	11.23
	Na	9.97	8.43
	Al	1.46	6.08
	Cu	0.00	3.00
WT/ZY	O	58.20	50.25
	Ti	16.18	27.61
	Si	7.61	8.38
	Na	9.97	7.12
	Al	1.46	4.90
	Cu	0.00	2.92
	W	2.38	2.82

Anexo 5. Determinación de huecos en la superficie de los catalizadores.

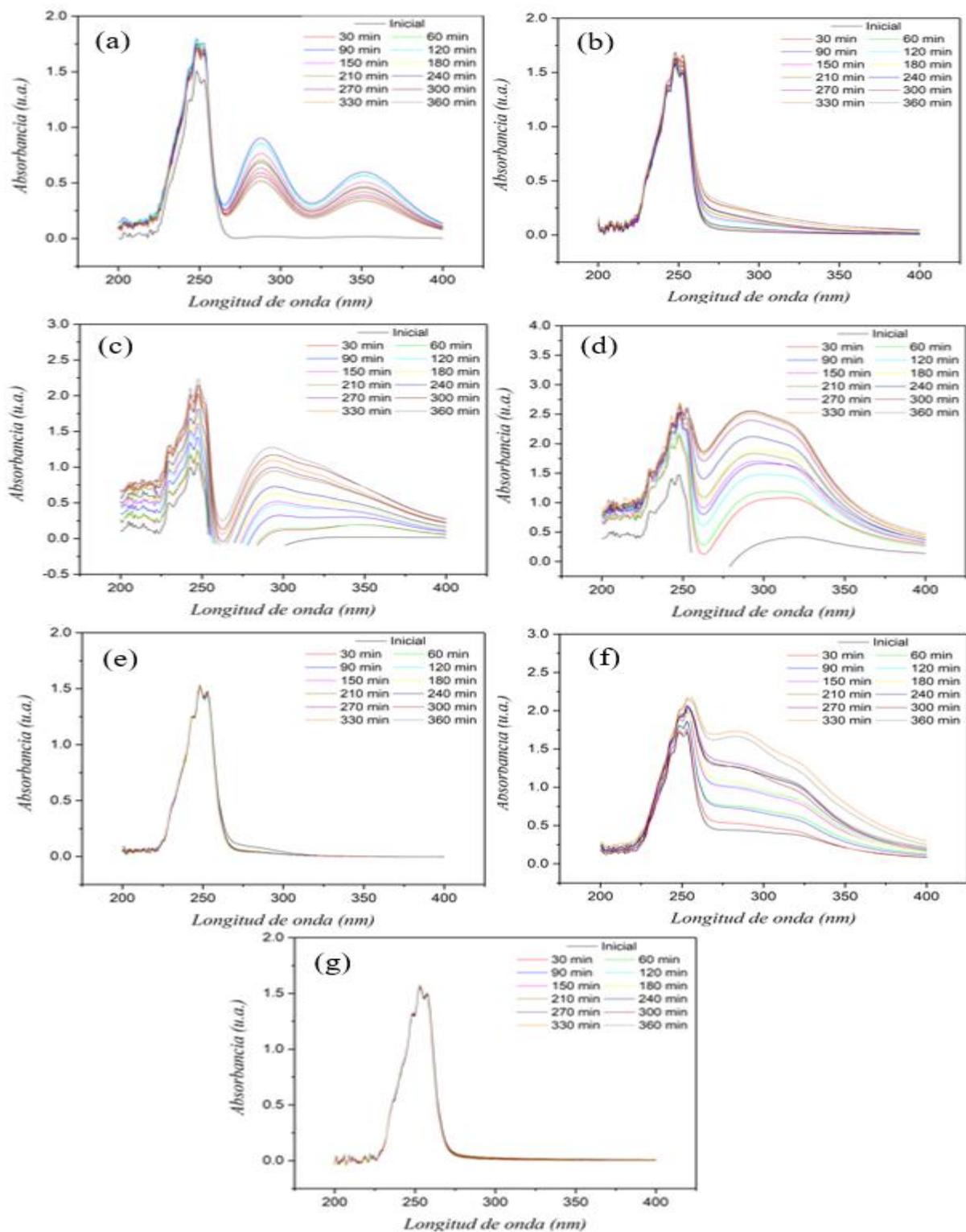


Figura 44. Espectros para la determinación de huecos en la superficie durante 6 horas de (a) P25, (b) W, (c) W/T, (d) T/ZY, (e) W/ZY, (f) WT/ZY y (g) ZY.