



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Zacatenco
Departamento de Nanociencias y Nanotecnología

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de TiO_2 y su Actividad
Fotocatalítica

T E S I S

Que presenta

JACOB MORALES BAUTISTA

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

Directores de tesis:

Dra. MARÍA DE LA LUZ OLVERA AMADOR

Dr. ARTURO MALDONADO ÁLVAREZ

México, Ciudad de México

Mayo, 2019

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su apoyo incondicional.

A mi sobrina Valentina y a mis hermanos Elda, Natalia y Santos, quienes con sus consejos, apoyo y ánimo llenan de alegría cada día de mi vida.

A la Dr. María de la Luz por su asesoría y paciencia para aclarar todas mis dudas durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Arturo Maldonado por su dedicación e interés para el desarrollo de este trabajo.

A los auxiliares de investigación Emma Luna y Miguel Luna por su disposición y apoyo en el laboratorio durante la elaboración de este trabajo.

Así mismo quiero agradecer a mis compañeros y amigos por todo su apoyo y aliento que me brindaron.

RECONOCIMIENTOS

Se hace un especial agradecimiento por el apoyo económico proporcionado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a través del proyecto 155996, ya que su valioso apoyo permitió la realización de este trabajo.

Resumen

Se sintetizaron polvos de óxido de titanio, TiO_2 , mediante la técnica de precipitación, para ello se realizaron dos series de experimentos; una en medio ácido y otra en medio básico. En ambas series se analizaron varios factores experimentales, por lo que se utilizó una herramienta estadística, el método de Taguchi, mediante este método se reducen significativamente el número de pruebas experimentales. En este trabajo se analizaron 7 variables en cada serie experimental y con la implementación de este método solo se llevaron a cabo 18 pruebas por cada serie experimental, así mismo este método permite determinar los factores que influyen más en una respuesta medida, que en nuestro caso fue el desempeño fotocatalítico del TiO_2 sintetizado y mediante un análisis de esta información se logra optimizar los resultados obtenidos.

Al final de cada proceso experimental se obtuvo una pasta húmeda. Las diferentes pastas resultantes fueron sometidas a procesos de centrifugado, posterior secado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, y finalmente, a un tratamiento térmico de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Los polvos de TiO_2 obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido.

A partir de estos polvos se fabricaron pastillas mediante una prensa hidráulica y un dado (molde) de un diámetro de 10 mm. Para determinar el desempeño fotocatalítico de las muestras, las pastillas de TiO_2 fueron sumergidas en una solución de azul de metilo (anilina), con una concentración de 2.5×10^{-5} mol/L, contenido en celdas de cuarzo. Enseguida las celdas fueron expuestas a una lámpara UV de 15 W durante 3 h. El desempeño fotocatalítico de las muestras se determinó mediante el monitoreo de la decoloración de la anilina, cada 30 min.

Adicionalmente, con el objetivo de mejorar el desempeño fotocatalítico de las pastillas, se seleccionaron las mejores muestras y éstas fueron adicionadas con níquel, Ni, y plata, Ag; este proceso se llevó a cabo mediante la inmersión directa de las pastillas en una solución a base de metanol y la sal precursora del aditivo, acetyl-acetonato de Ni o nitrato de Ag.

Adicionalmente, los polvos sintetizados de TiO_2 fueron utilizados para fabricar recubrimientos sobre sustratos de vidrio, mediante las técnicas de Doctor Blade y Spin-coating. Estos procesos fueron propuestos como alternativa a la idea original, ya que algunas de las pastillas fabricadas presentaban problemas de estabilidad mecánica durante las pruebas fotocatalíticas.

Finalmente, las pastillas que mostraron el mejor desempeño fotocatalítico fueron empleadas en pruebas biológicas como bactericidas (utilizando las bacterias *ecoli* y *estafilococos*), donde se mide la respuesta a través de la medición del halo de inhibición. También se hicieron mediciones de la demanda química de oxígeno, DQO, con el objetivo de determinar la viabilidad del material para su potencial aplicación en la descontaminación de agua.

Como resultado de este trabajo, se concluyó que el método Taguchi resultó ser muy útil para la evaluación de la influencia de diferentes parámetros experimentales, conduciéndonos de manera más rápida a la optimización del proceso de síntesis. En cuanto al desempeño fotocatalítico, las muestras con tamaños de partícula de aproximadamente 20 nm y con fase anatasa mostraron los mejores resultados para la degradación fotocatalítica, alcanzando valores de 95 % de decoloración de azul de metilo después de 3 h de exposición a la luz UV. Resultados similares fueron obtenidos con los recubrimientos fabricados mediante spin-coating, obteniéndose valores de degradación cercanos al 99 %.

Con respecto a las pruebas bacteriológicas, las pastillas de TiO_2 presentaron una leve actividad bactericida. Los resultados obtenidos en la prueba DQO, demuestran que el TiO_2 sintetizado mediante precipitación presenta propiedades apropiadas para ser empleado en aplicaciones de remediación ambiental.

Abstract

Titanium dioxide powders were synthesized by using the chemical precipitation technique, two different sets of experiments were carried out; one was performed in acidic medium and the other one in basic medium. In both experimental series, several experimental factors were analyzed, so a statistical tool, the Taguchi method, was used.

By this method the number of experimental tests is significantly reduced.

In this work 7 variables were analyzed in each sets of experiments and by implementing this method only 18 tests were carried out for each experimental set. Likewise, this method allows to determine the experimental factors that have a greater influence on a measured response, in this case, the measurement response was the photocatalytic performance of the synthesized TiO₂ nanoparticles and through an analysis of this information, the results obtained were optimized.

In each experimental test the obtained material was centrifuged, dried at 100°C for 2 hours and thermally annealed at 600°C for 6 hours. The TiO₂ powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

Pellets were manufactured from each sample by using a hydraulic press and a die of 10 mm. To measure the photocatalytic performance of the samples the TiO₂ pellets were immersed into a quartz cells containing 3.5ml of an aqueous solution of methyl blue (aniline) at 2.5x10⁵ mol/L, then the cells were exposed to a 15W UV lamp for 3 hours. The photocatalytic performance of the pellets was determined by monitoring the discoloration of methyl blue by UV/Vis spectroscopy. This monitoring was done every 30 minutes.

To increase the photocatalytic activity nickel and silver were added to the best samples, this process was carried out by using the dip-coating method. This process was carried out by direct immersion of the pellets in a methanol solution containing the precursor salt of the additive, nickel acetylacetonate or silver nitrate.

In order to obtain a device that presents a greater resistance in aqueous medium, coatings were made from the best samples. These coatings were manufactured by using the spin-coating and Doctor Blade techniques. These processes were proposed as an alternative to

the original idea, since some of the manufactured pellets presented mechanical stability problems during the photocatalytic tests.

Finally, the pellets that showed the best photocatalytic performance were used in bactericides tests (using the ecoli and staphylococcus bacteria), where the response was measured by measuring the inhibition halo. In addition, measurements of the chemical oxygen demand, COD, were made in order to determine the viability of the material for its potential application in the decontamination of water.

The results showed that the Taguchi method was suitable for the study of several experimental parameters, as well as the optimal experimental parameters were identified. A good photocatalytic performance was observed in some samples; values higher than 95 % of methyl blue discoloration were reached. Some bactericidal activity was observed in the best samples against the Staphylococcus bacterium, however statistically it was not significant with respect to an antibiotic test, for the COD test, wastewater was used and, in this case a good decrease of contaminants was observed.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Planteamiento del problema	3
1.2. Hipótesis.....	4
1.3. Objetivo general.....	4
1.4. Objetivos específicos.....	4
2. FUNDAMENTO TEORICO	5
2.1. La importancia del agua	5
2.2. Parámetros de calidad del agua	6
2.3. Clasificación de los tratamientos de agua.....	6
2.4. Tratamientos terciarios para la purificación del agua.....	8
2.4.1. Desinfección con químicos.....	8
2.4.2. Filtración con carbón activado	9
2.4.3. Filtración por membranas	9
2.4.4. Desinfección con luz UV	9
2.4.5. Procesos de oxidación avanzada.....	10
2.5. Reactores fotocatalíticos.....	14
2.6. El óxido de titanio como fotocatalizador	18
2.7. Propiedades del TiO ₂	18
2.8. Variables que afectan la reacción fotocatalítica	21
2.9. Modificación del TiO ₂	22
2.10. Diseño experimental: el Método Taguchi	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
3.1. Materiales	26
3.2. Síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio	26
3.3. Optimización experimental	30
3.4. Manufacturación de pastillas a partir de los polvos obtenidos	32
3.5. Evaluación del desempeño fotocatalítico de las pastillas de TiO ₂	33
3.6. Curva de calibración.....	34
3.7. Adición de catalizadores a las pastillas	35
3.8. Fabricación de recubrimientos.....	36
3.1. Prueba del efecto bactericida	37
3.2. Prueba DQO (demanda química de oxígeno).....	38

4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	40
4.1.	Caracterización estructural	40
4.2.	Caracterización morfológica.....	46
4.3.	Desempeño fotocatalítico de las muestras “A”	50
4.4.	Desempeño fotocatalítico de las muestras “B”	54
4.5.	Análisis de las muestras “A” de acuerdo al método de Taguchi.....	55
4.6.	Análisis de las muestras “B” de acuerdo al método de Taguchi	59
4.7.	Adición de metales catalizadores.....	64
4.8.	Recubrimientos	67
4.9.	Cinética de la reacción	71
4.10.	Efecto bactericida.....	75
4.11.	Prueba DQO (Demanda química de oxígeno)	78
5.	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	79
5.1.	Conclusiones.....	79
5.2.	Trabajo futuro	81
6.	Referencias.....	82

1. INTRODUCCIÓN

La actividad humana ha impactado significativamente en el medio ambiente, el ejemplo más claro es la contaminación del agua y sanear este recurso representa un gran desafío teniendo en cuenta el serio problema de la escasez del vital líquido. Este problema es muy complejo ya que la mayoría de estos contaminantes provienen de la actividad industrial y del consumo de los productos industriales, sin embargo, la actividad industrial es esencial para el desarrollo de las naciones, por lo que la solución debe considerar diversas estrategias, como lo son fomentar el uso y desarrollo de materiales y procesos menos tóxicos en el sector industrial, educar a la población para que evite contaminar el agua, así como implementar y desarrollar tecnologías encaminadas a la remediación ambiental. Teniendo ese panorama las investigaciones se enfocan a una problemática particular. Este trabajo consiste, en la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de óxido de titanio, por lo tanto, este trabajo tiene relación con la remediación ambiental, puesto que la fotocatalisis es un método orientado a la descontaminación de agua y está dentro de los procesos avanzados de oxidación, cuya característica principal es la producción de radicales hidroxilos (OH^\cdot), estas especies químicas son poderosos oxidantes capaces de lograr la completa mineralización de contaminantes (1), para el caso de la fotocatalisis los radicales hidroxilo se generan a partir de reacciones fotoquímicas, es decir estas reacciones son inducidas con la irradiación de luz UV sobre el fotocatalizador. La ventaja de la fotocatalisis consiste en que puede degradar (transformar contaminantes en materiales inocuos o menos tóxicos) compuestos orgánicos e inorgánicos, así mismo puede remover bacterias, sin embargo, actúa de manera más eficaz a bajas concentraciones, es decir, este proceso se puede considerar como un método terciario de tratamiento de agua (2). De entre varios materiales que se han estudiado como fotocatalizadores el óxido de titanio ha sido el de mayor interés debido a sus propiedades tales como estabilidad química, larga durabilidad, bajo coste, es un material abundante y no es tóxico (3). Lo anterior es parte de la motivación de este trabajo, el cual está estructurado de la siguiente manera:

Capítulo 1: Además de la introducción, se describen el planteamiento del problema, la hipótesis y los objetivos.

Capítulo 2: En este capítulo se toman aspectos generales de la importancia del agua, así como los tratamientos que se suelen utilizar para remover contaminantes del agua, adicionalmente se tratarán generalidades de los procesos de oxidación avanzada, profundizando en la fotocatalisis, ya que es la técnica de remoción de contaminantes con la que se trabajó en esta tesis. Por lo tanto, se describe a detalle el mecanismo de funcionamiento de la fotocatalisis, de igual manera se describen algunos aspectos que afectan el desempeño de la fotocatalisis, como lo son los parámetros de la síntesis del material, la geometría del reactor fotocatalítico, tipo de iluminación y lo más importante el fotocatalizador que será utilizado, en ese sentido se describen las características generales del óxido de titanio, por ser el material utilizado en este trabajo, finalmente se describe brevemente la herramienta estadística que sirvió de apoyo para la síntesis del óxido de titanio: El método de Taguchi.

Capítulo 3: Este capítulo aborda todos los detalles acerca del desarrollo experimental, el cual comienza con el diseño experimental planteado de acuerdo al método Taguchi, se describe el proceso que se llevó a cabo para evaluar el desempeño fotocatalítico del material sintetizado, el cual consistió en la decoloración de una sustancia de prueba (azul de metilo) mediante pastillas y recubrimientos (películas gruesas). Se explica el proceso de manufacturación de las pastillas y los recubrimientos del óxido de titanio. También se hace mención al reactor fotocatalítico utilizado, finalmente se describen las pruebas experimentales orientadas a aplicaciones reales, las cuales son el efecto bactericida y prueba DQO (demanda química de oxígeno) de las mejores muestras.

Capítulo 4: Este capítulo consiste en el análisis de los resultados obtenidos, primeramente, se revisa la caracterización estructural, donde se discute el efecto de los parámetros experimentales para la obtención de la fase cristalina del óxido de titanio, también se

abordan los resultados respecto a la morfología de las muestras obtenidas, posteriormente se discute el efecto de las características estructurales y morfológicas en el desempeño fotocatalítico. Se incluyen los resultados de la optimización de acuerdo al método Taguchi. Cabe mencionar que primero se muestran los resultados de la utilización de pastillas de TiO_2 y posteriormente se tratan los resultados de los recubrimientos (películas gruesas). Finalmente se muestran los resultados de las pruebas bacteriológicas.

Capítulo 5: En este capítulo se presentan las conclusiones y se plantean los trabajos pendientes, así como las propuestas para trabajos posteriores.

1.1. Planteamiento del problema

Es de gran importancia el estudio de materiales encaminados al tratamiento de agua debido a la problemática de escasez y contaminación del vital líquido, es por ello que este trabajo está enfocado a la síntesis del óxido de titanio (TiO_2) nano estructurado y al estudio de sus propiedades como fotocatalizador. De acuerdo a investigaciones previas, la máxima eficiencia del TiO_2 como fotocatalizador se logra cuando está en forma de polvo, sin embargo, utilizarlo de esta forma supone utilizar algún proceso de agitación, además de utilizar agentes dispersantes, todo ello con el objetivo de evitar la aglomeración del TiO_2 , lo que afectaría el desempeño fotocatalítico, así mismo se requieren mecanismos que permitan la recuperación del material. Aunque existe en la literatura una buena cantidad de trabajos enfocados al estudio del TiO_2 como fotocatalizador evitando usarlo en forma de polvo, por ejemplo, en forma de película delgada o de pastillas, no hay muchos trabajos que exploren el uso de recubrimientos de nanopartículas de TiO_2 ; por lo tanto, una parte novedosa de este trabajo es explorar e implementar un método para obtener recubrimientos de TiO_2 con una calidad aceptable.

Para obtener los recubrimientos primero se requiere la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 ; para ello se implementará un método estadístico experimental, *método de Taguchi*, con el objetivo de explorar varios parámetros experimentales con un menor número de pruebas experimentales. A partir de este método estadístico se optimizarán las condiciones experimentales, así pues, con la mejor muestra obtenida se fabricarán los recubrimientos de TiO_2 sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de spin-coating. Para depositar las nanopartículas de TiO_2 es necesario suspenderlas en una solución, para ello se preparará una solución "*sol-gel*", la cual actuará como medio dispersante.

1.2. Hipótesis

La hipótesis planteada en este trabajo es que la utilización de polvos nano estructurados para la fabricación de recubrimientos redundará en un buen desempeño fotocatalítico, comparable con los resultados publicados en la literatura científica.

1.3. Objetivo general

Estudiar las propiedades fotocatalíticas de pastillas y de recubrimientos a base nanopartículas de TiO_2 .

1.4. Objetivos específicos

- 1) Sintetizar nanopartículas de TiO_2 mediante la técnica de precipitación homogénea y caracterizar sus propiedades estructurales y morfológicas, principalmente.
- 2) Evaluar el desempeño fotocatalítico las muestras de TiO_2 en forma de pastilla mediante la decoloración de un colorante de prueba (azul de metilo)
- 3) Manufacturar recubrimientos a partir de las mejores muestras de TiO_2 y evaluar el su desempeño fotocatalítico mediante la decoloración de azul de metileno.
- 4) Evaluar las características bactericidas de las mejores pastillas de TiO_2 .

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. La importancia del agua

El agua es el recurso natural más importante para la supervivencia humana y a pesar de que el agua cubre alrededor del 71 % de la superficie terrestre, únicamente el 3 % del total de agua es consumible y solo el 0.06 % es de fácil acceso (4). Esto hace que el suministro de agua potable sea uno de los problemas más importantes que afecta a nuestra civilización, debido a su limitada disponibilidad.

La calidad del agua se puso de manifiesto desde los trabajos del gran Biólogo Louis Pasteur, quien, junto con otros investigadores, descubrieron la existencia de microorganismos contenidos en agua, aun con aspecto transparente, los cuales causaban enfermedades mortales a los seres vivos. Puede considerarse que es a partir de este descubrimiento de la ciencia básica que inicia el proceso de reciclado profesional del agua para su consumo directo en los seres humanos. La problemática del agua se agravó debido a que, desde la revolución industrial, nuestra sociedad ha estado contaminando este escaso bien para sostener la producción mundial de las industrias textil, papelera, minera, metalúrgica, petrolera, entre otras. Esta actividad industrial contamina grandes cantidades de agua, por si fuera poco, en nuestro país, las prácticas o regulaciones que tenemos para prevenir la contaminación del agua no siempre se cumplen y cuando se cumplen resulta que son deficientes o permisivas, lo que causa que gran parte de los desechos terminen en ríos, lagos y mares (5; 6).

Lo anterior confirma la urgente necesidad de reciclar el agua mediante diversos procesos. La investigación de profesionales en Biología, Ciencias Exactas e Ingenierías, ha dado un impulso en la solución de este grave problema, no obstante, cabe mencionar que aún no se tiene resuelto este problema y en la actualidad se han registrado altos niveles de metales pesados en aguas contaminadas. El resultado es la aparición de enfermedades graves como cáncer y afectaciones renales (7; 8). La solución se basa en un gran pilar: la educación de la población, a fin de apreciar el valor del agua, de su conservación, uso racional y tratamiento para su limpieza y reciclado. Este proceso incluye implícitamente la formación de recursos

humanos profesionales de alto nivel que ofrezcan soluciones alternativas para la conservación y limpieza del agua.

2.2. Parámetros de calidad del agua

La calidad del agua depende del uso al que será destinada, así pues, para consumo humano podemos decir que el agua es de buena calidad si tiene las siguientes características:

Olor y Sabor: El agua no debe presentar olor ni sabor. El olor y sabor en el agua se deben principalmente a la presencia de sustancias orgánicas. Trazas de fenoles producen olores y sabores desagradables.

Color: El agua debe ser incolora. El color del agua es debido a la presencia de orgánicos naturales, tales como ácidos húmicos, los cuales le confieren un color amarillento. La presencia de hierro puede darle un color rojizo y el manganeso un color negro.

Turbidez: La turbidez en el agua es el resultado de la presencia de materiales coloidales, plancton y microorganismos. La turbidez genera sitios de absorción de químicos que pueden ser nocivos o causar sabor y olor desagradable.

Contaminantes nocivos: Debe estar libre de compuestos que posean efectos adversos a la salud humana, tales como metales pesados, minerales, contaminantes emergentes, etc. La taza permitida varía desde partes por millón hasta miligramos, dependiendo del contaminante y su actividad química (9).

Contaminantes bacteriológicos: Éste es el parámetro más importante que define la calidad del agua para consumo humano, es decir el contenido de bacterias y virus. Idealmente el agua no debe contener ningún microorganismo patógeno. Algunos de los microorganismos patógenos que se pueden encontrar en el agua son: Salmonella, shigellas, vibrios y enterovirus (10; 11).

2.3. Clasificación de los tratamientos de agua

El tratamiento del agua puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de impurezas que puede contener, por lo tanto, para conocer las técnicas de eliminación de

contaminantes es importante conocer cuál es el uso que se le dará al agua. De manera general el tratamiento de agua puede dividirse en tres categorías:

Tratamiento de aguas residuales para hacerlas aceptables para su vertido o reutilización

Este proceso depende de su finalidad. Si se vierten a ríos o al mar, siguen procesos primarios y secundarios, mientras que, si es para consumo humano, requiere de un tratamiento terciario.

En el tratamiento primario se realiza un tamizado para remover materiales grandes y una centrifugación para eliminar partículas en suspensión, además también se realizan procesos de sedimentación, floculación y filtración (usando filtros de arena). En el tratamiento secundario se elimina materia orgánica en suspensión mediante el uso de microorganismos que degradan la materia orgánica, así como procesos de aireación, este último proceso aporta oxígeno de manera continua, aumentando la rapidez de descomposición de la materia orgánica.

Tratamiento para consumo humano

El agua para consumo humano exige un tratamiento que elimine todo tipo de partículas u organismos que sean nocivos para la salud. El agua sometida a tratamientos primarios y secundarios aún posee minerales disueltos, metales pesados, microorganismos y compuestos orgánicos sintéticos, por lo que es sometida a un tratamiento terciario el cual consiste en la desinfección con químicos, filtración por membrana o por carbón, y fotocátalisis, entre otros.

Tratamiento para aplicaciones industriales

En este caso también depende de su finalidad. Por ejemplo, si el agua está destinada a calderas o enfriamiento puede contener bacterias, pero debe ser muy blanda para evitar la formación de incrustaciones y debe estar libre de sustancias corrosivas, por lo que el tratamiento del agua puede limitarse a tratamientos primarios o secundarios, sin embargo,

si el agua será utilizada para fabricar alimentos, debe ser sometida a tratamientos terciarios (11; 12; 13)

2.4. Tratamientos terciarios para la purificación del agua

El agua debe cumplir determinados parámetros de calidad, por esa razón se han generado tecnologías para el tratamiento del agua, como ya se había mencionado, estos tratamientos son llamados terciarios cuando el agua está destinada para uso humano. Entre los cuales podemos destacar los siguientes:

2.4.1. Desinfección con químicos

La desinfección mata o inactiva organismos causantes de enfermedades. Entre los químicos más utilizados se encuentran los siguientes:

Cloro:

Es el desinfectante de agua más común, ya que es muy efectivo para remover casi todos los patógenos microbianos. Sin embargo, la reacción del cloro con materia orgánica (ácidos húmicos y fúlvicos) presente en el agua genera una serie de subproductos llamados trihalometanos (THM). Los THM que se pueden encontrar en el agua son cloroformo, bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) y bromoformo, identificados como posibles agentes cancerígenos (14; 15).

Cloramina:

Es el segundo desinfectante más común utilizado en el tratamiento de agua, a pesar de que no es un desinfectante tan efectivo como el cloro, tiene la ventaja de que genera menos subproductos que el uso de cloro (14).

Ozono:

Es menos común comparado con los anteriores, pero es muy efectivo para la inactivación de microbios y para el control del sabor, olor y contenido de hierro y manganeso del agua.

Una de sus principales ventajas es que requiere de tiempos de contacto y dosis menores que el cloro, además de que no produce subproductos halogenados, sin embargo si genera bromatos, los cuales son cancerígenos. Su desventaja principal se debe a que es un procedimiento costoso, ya que los equipos que se utilizan para la ozonización del agua utilizan elevados voltajes, haciéndolos muy complejos en su operación y mantenimiento (14; 16).

2.4.2. Filtración con carbón activado

Los filtros de carbón activado son utilizados cuando se desea remover compuestos volátiles y partículas en suspensión que pueden dar sabor, color o turbidez al agua. Entre sus principales limitaciones es que no eliminan los virus, sin embargo, estos filtros son impregnados con plata coloidal la cual tiene propiedades bactericidas. Su principal limitación es que requiere una continua renovación del filtro debido a la saturación del carbón (14; 17).

2.4.3. Filtración por membranas

Los filtros de membrana consisten en materiales con poros de tamaño variable, este proceso se puede dividir en micro filtración (membranas con poros de 0.03 a 10 μm), ultra filtración (membranas con poros de 0.002 a .1 μm) y nanofiltración (membranas con poros alrededor de 0.001 μm). Este tipo de filtración retiene una gran cantidad de partículas, algas y algunas especies de bacterias. Cuando se trata de nano filtración se puede remover virtualmente todo tipo de bacterias y virus, y cuando una presión es aplicada a través de ellos, una de sus ventajas es que no requiere el uso de compuestos químicos, por lo que produce agua de buena calidad, sin embargo, el costo de operación es alto pues se debe renovar continuamente la membrana (14).

2.4.4. Desinfección con luz UV

La radiación UV es muy eficiente para la eliminación de microorganismos. El rango de 200 a 300 nm a menudo es llamado el intervalo germicida, puesto que esta luz es absorbida por

el DNA y RNA de los microorganismos. La absorción de los fotones UV causan cambios en la estructura del DNA y RNA, privando a la célula la capacidad de reproducirse y de esa manera los microorganismos ya no causan enfermedades. Este tipo de desinfección es muy efectiva y de fácil de operación, sin embargo, tiene el inconveniente de no tener la capacidad de desinfección residual, por lo que se debe agregar cierta cantidad de cloro después del tratamiento, además es ineficaz para tratar aguas turbias (18).

2.4.5. Procesos de oxidación avanzada

Los métodos convencionales de purificación de agua a menudo no son efectivos respecto a la eliminación de compuestos orgánicos, es ese sentido los procesos de oxidación avanzada (AOM) rápidamente se están convirtiendo en una alternativa para la purificación del agua. El objetivo de estos métodos es mineralizar los contaminantes, es decir convertirlos en CO_2 , H_2O y ácidos minerales, tales como HCl mediante la generación de especies oxidantes poderosas, principalmente los radicales hidroxilos (OH^*) (19; 20). Los radicales hidroxilos pueden generarse tanto en procesos que requieran ser irradiados con luz como en procesos que no requieren luz, de ahí que los procesos de oxidación avanzada tengan la siguiente clasificación:

AOM no fotoquímicos, de entre estos procesos se pueden mencionar los siguientes:

- Procesos fenton: Estos se basan en la descomposición de H_2O_2 usando Fe(II) o Fe(III) que bajo condiciones ácidas producen el radical hidroxilo.
- El proceso $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (llamado proceso perozono): En este proceso el H_2O_2 acelera la descomposición del ozono generando radicales hidroxilos
- Procesos de oxidación electroquímica: En este proceso, se hace fluir electricidad a través de un reactor electroquímico, el cual consiste en electrodos separados por un electrolito. Las reacciones de oxidación-reducción que ocurren en la interfaz electrodo-electrolito generan radicales hidroxilos (20).

AOM fotoquímicos. Estos procesos se basan en la utilización de luz, entre estos métodos podemos destacar los siguientes:

- Procesos UV/H₂O₂ y UV/O₃: Se basan en la descomposición por acción de la luz UV del H₂O₂ y O₃, respectivamente, generando radicales hidroxilos (19).
- Fotocatálisis heterogénea: Este proceso será descrito más detalladamente en la siguiente sección, 2.4.5.1.

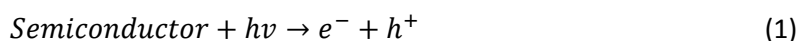
2.4.5.1. Fotocatálisis heterogénea

Este proceso se basa en la generación de especies reactivas, por la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un semiconductor. Cuando se ilumina la superficie de un semiconductor con luz, con una energía igual o mayor a su energía de la banda prohibida ($h\nu \geq E_g$), se promueve el salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, resultando en la generación de huecos (h^+) en la banda de valencia y electrones (e^-) en la banda de conducción. Estos pares electrón-hueco se pueden recombinar liberando energía en forma de calor, sin embargo, si los electrones y huecos no se recombinan, pueden reaccionar con las especies adsorbidas en el semiconductor, oxidando o reduciendo los contaminantes adsorbidos, entre los cuales se encuentran compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos, tales como metales pesados, y agentes patógenos (21; 22). Esta es la ventaja de emplear superficies semiconductoras en contacto con agua contaminada, pues se produce la descomposición de sustancias nocivas, en productos aparentemente inofensivos, sin que el semiconductor genere subproductos en este proceso. Este es un proceso considerado como amigable con el medio ambiente. Los mecanismos de remoción de estos contaminantes se describen a continuación.

2.4.5.1.1. Mecanismo de degradación de compuestos orgánicos por fotocatálisis.

Como se mencionó en la sección previa, en este proceso se generan huecos (h^+) en la banda de valencia y electrones (e^-) en la banda de conducción del semiconductor (ec. 1). Los huecos pueden oxidar los contaminantes de manera directa u oxidar el agua adsorbida para

producir radicales hidroxilos (OH^\bullet) (ec. 2), mientras que los electrones reducen el oxígeno (O_2) adsorbido para formar el radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ (ec. 3) (21; 22). Es importante mencionar que es necesario un aceptor de electrones (rol del oxígeno disuelto en el agua, denominado scavenger, “barredor de electrones”) para que ocurra la reacción fotocatalítica, debido a que la recombinación de pares electrón-hueco es extremadamente perjudicial para las reacciones fotocatalíticas (23).



Además, el radical superóxido puede reaccionar con el hidrón (H^+) de acuerdo a las siguientes reacciones:



Para formar el radical hidroperoxilo (HO_2^\bullet) (ec. 4), que al reaccionar con otro radical hidroperoxilo forman el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (ec. 5); este último genera más radicales hidroxilos mediante las ecs. 6 y 7 (24; 25; 26; 27).

Finalmente, los radicales OH^\bullet oxidan las moléculas adsorbidas sobre la superficie del óxido semiconductor, los radicales OH^\bullet son muy reactivos y atacan los contaminantes y los

degradan en otras moléculas, tales como dióxido de carbono y agua (27). En la **Figura 2.1** se ilustra el principio de operación de la fotocatalísis.

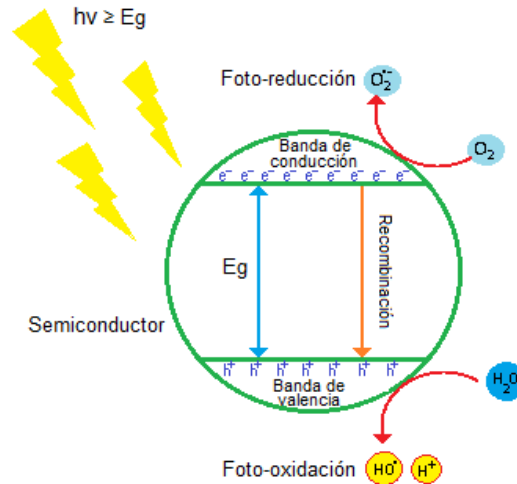


Figura 2.1 Principio de operación de la fotocatalísis heterogénea.

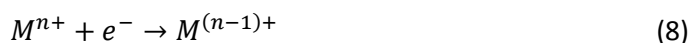
2.4.5.1.2. Mecanismo de eliminación de agentes patógenos

La fotocatalísis activada mediante materiales semiconductores ha mostrado ser una técnica muy efectiva para la eliminación de agentes patógenos debido a la generación de radicales libres que son potentes oxidantes, los cuales, al no ser selectivos, pueden atacar a los microorganismos, sin embargo, el mecanismo de eliminación bacteriana aún no ha sido bien establecido. Se han propuesto algunos mecanismos, el primero de ellos se basa en la oxidación de la coenzima intracelular (A), lo que inhibe la respiración celular, conduciendo a la muerte celular. Un segundo mecanismo propone que la muerte bacteriana es ocasionada por la disrupción de la membrana celular y por la descomposición de las paredes celulares, por lo que el tratamiento fotocatalítico progresivamente aumenta la permeabilidad celular, permitiendo el flujo de constituyentes intracelulares, conduciendo a la muerte celular. Otro mecanismo propone que la reacción fotocatalítica promueve la reacción de peroxidación de lípidos dando pie a la muerte celular (23; 28).

2.4.5.1.3. Mecanismo de remoción de compuestos inorgánicos, metales pesados

Las reacciones fotocatalíticas inician con la formación de pares electrón-hueco seguidas de reacciones de óxido-reducción. Como ya se había mencionado anteriormente, la presencia de aceptores de electrones (generalmente oxígeno) es necesaria para el proceso de foto-oxidación, mientras que para el proceso de foto-reducción es necesaria la presencia de aceptores de huecos (usualmente ácido fórmico o metanol).

La remoción de metales pesados se efectúa mediante la reducción (u oxidación) de los iones metálicos adsorbidos (con el objetivo de que sean menos tóxicos) que, al actuar como aceptores de electrones en la banda de conducción (ec. 8), forman aglomerados (clusters) metálicos,



Por ejemplo, la fotorreducción del cromo (IV) a cromo (III) ocurre por la transferencia directa de electrones en presencia de ácido fórmico (aceptor de huecos) o la foto-reducción del Ni (II) ocurre con presencia de ácido cítrico, sin embargo también se puede emplear la foto-oxidación para remover metales como el mercurio, Pb (II) o metaloides como el As (III), el cual se puede oxidar a As (V) el cual es menos tóxico (29; 30).

2.5. Reactores fotocatalíticos

Como ya se había mencionado anteriormente, se requiere de una fuente de luz con una energía igual o mayor que el ancho de banda del semiconductor ($h\nu \geq E_g$) para promover el salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y de esa manera generar huecos (h^+) en la banda de valencia y electrones (e^-) en la banda de conducción. En ese sentido se han fabricado sistemas que emplean lámparas UV que irradian con la energía necesaria para la excitación del fotocatalizador, asimismo se han fabricado reactores que aprovechan la radiación solar (una pequeña parte de luz UV y el espectro visible).

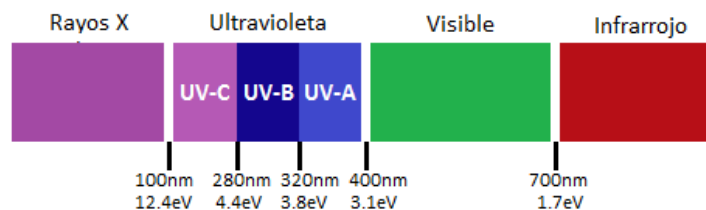


Figura 2.2 Diagrama del espectro electromagnético

Cabe señalar que la radiación ultravioleta cubre una parte del espectro electromagnético que, basada en efectos biológicos se subdivide en las siguientes bandas: UV-A (320-400nm), UV-B (280-320nm) y UV-C (100-280nm) (ver **Figura 2.2**) (31). El espectro visible comprende las radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre 400 y 700nm.

De acuerdo a lo anterior, el objetivo de un reactor fotocatalítico es lograr una radiación eficiente del fotocatalizador. Para ello se debe tomar en cuenta factores como la geometría del reactor, disposición del fotocatalizador, disposición de la fuente luminosa, temperatura del reactor, así como la interacción entre el fotocatalizador y los compuestos a remover. En los reactores el fotocatalizador puede estar suspendido en el fluido a tratar o soportado en algún sustrato que puede fijarse a las paredes del reactor. Los reactores se pueden clasificar de acuerdo al tipo de iluminación, estos pueden ser reactores de lámparas o reactores solares.

- Reactores de lámparas, este tipo de reactores los podemos clasificar de acuerdo a su geometría. Las geometrías más comunes son las siguientes (ver **Figura 2.3**):
 - Reactores anulares: Consiste en dos cilindros concéntricos, los reactivos son colocados en el espacio anular creado entre ellos y la lámpara es colocada en el tubo interior.
 - Reactores tubulares: éstos consisten en un contenedor de reactivos tubular iluminado desde el exterior por varias lámparas
 - Reactores elípticos: éstos consisten en un cilindro reflectante de sección elíptica en el cual se encuentran de manera separada la lámpara y el contenedor de los

reactivos. Esencialmente toda la luz generada puede alcanzar al contenedor de reactivos

- Reactores tipo película: en estos reactores el catalizador está depositado en forma de películas y se encuentra fijo en una placa sobre la cual fluyen los reactivos.

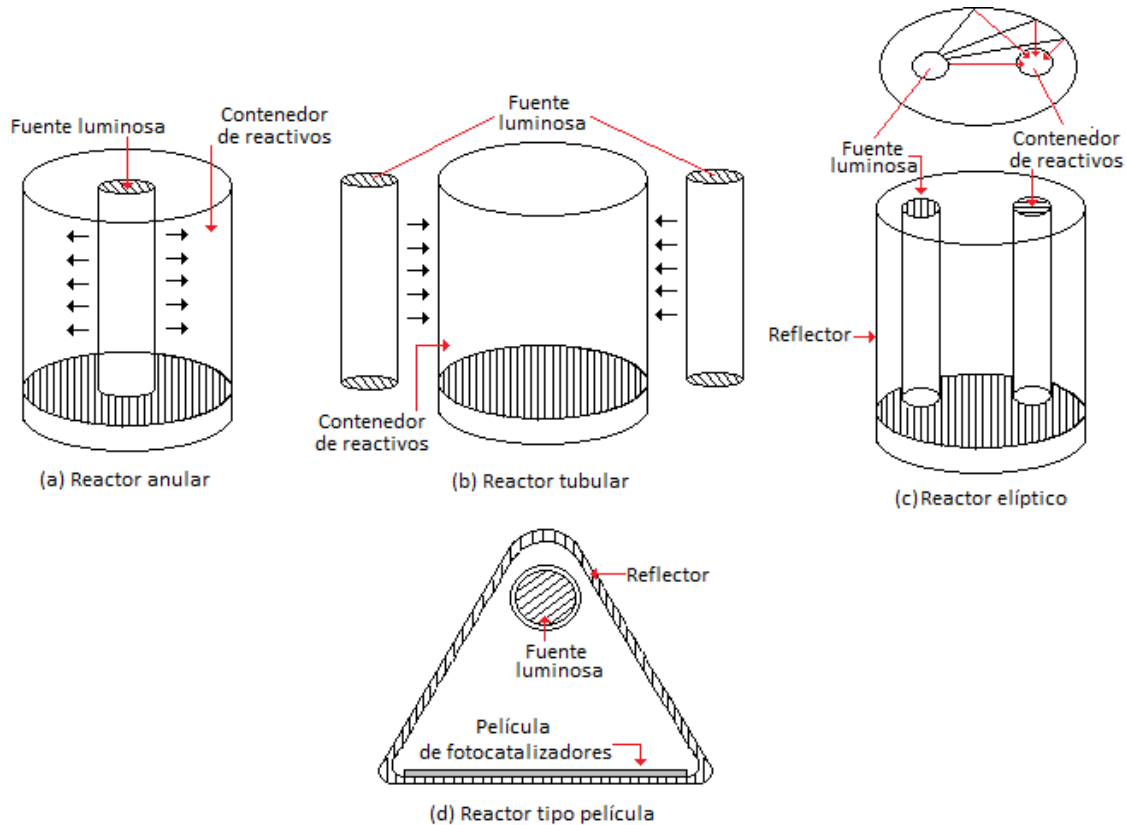


Figura 2.3 Diferentes geometrías de reactores que utilizan lámparas como fuente de irradiación: (a) reactor anular, (b) reactor tubular, (c) reactor elíptico y (d) reactor tipo película.

➤ Reactores solares, al igual que los reactores descritos anteriormente, éstos se pueden clasificar de acuerdo a su geometría, entre los cuales encontramos los siguientes (ver **Figura 2.4**):

- Reactores parabólicos: éstos consisten en reflectores parabólicos con el contenedor de reactivos en el eje focal.
- Reactores parabólicos compuestos: la forma de estos reflectores consiste en dos medios cilindros de perfil parabólico colocados uno al lado del otro. El contenedor de reactivos está colocado en su punto focal, justo en la unión de los cilindros.

- Reactores de doble hoja: éstos consisten en una estructura transparente tipo caja, que forma canales en los cuales se hacen fluir los reactivos.
- Reactor de película delgada: éstos consisten en una placa en la cual se ha depositado el fotocatalizador y sobre la cual se hacen fluir los reactivos.

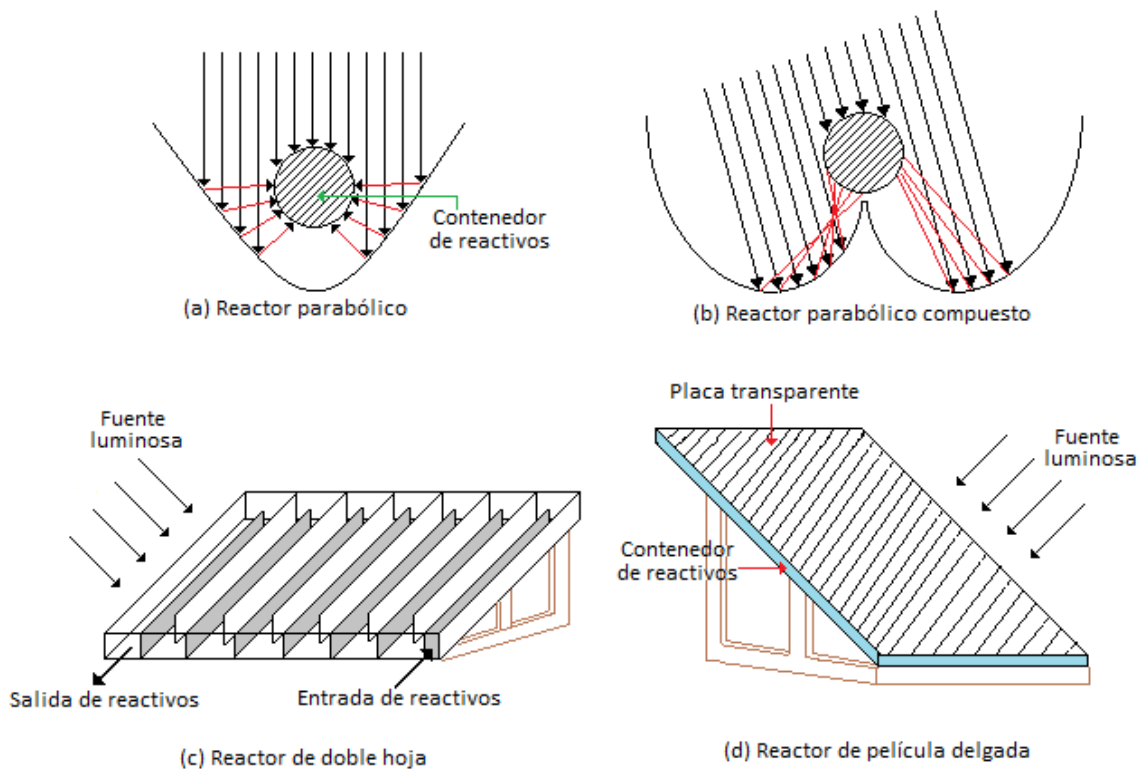


Figura 2.4 Diferentes geometrías de reactores solares: (a) reactor parabólico, (b) reactor parabólico compuesto, (c) reactor de doble hoja y (d) reactor de película delgada.

Como ya se había mencionado, el fotocatalizador puede estar suspendido o fijo en el reactor; si el fotocatalizador se encuentra suspendido, el reactor requiere de un sistema de separación de las partículas fotocatalizadoras, para ello los reactores pueden incluir equipos de centrifugación, membranas filtradoras o se puede optar por agregar aditivos coagulantes. En el reactor el catalizador tiene que estar en contacto con los contaminantes, es por ello que los reactores también pueden contener sistemas de reflujo o de agitación, estos pueden ser agitadores magnéticos o eléctricos, también se puede hacer que el reactor rote permitiendo un movimiento constante de los reactivos. A fin de suministrar

de manera constante oxígeno y de esa manera suprimir el proceso de recombinación se pueden agregar sistemas de recirculación de la solución en los reactores (21; 27; 32; 33)

2.6. El óxido de titanio como fotocatalizador

Los materiales semiconductores son idóneos para ser utilizados como elementos fotocatalizadores, esto basado en su amplia disponibilidad y consecuente bajo costo, baja toxicidad y son amigables con el medio ambiente (34). El semiconductor más ampliamente utilizado en fotocátalisis es el óxido de titanio, esto debido a que no solo presenta las características antes mencionadas, sino que también posee un ancho de banda prohibida amplia, un adecuado potencial redox, además de que es resistente a la fotocorrosión durante el proceso de fotocátalisis. Estas características se describirán con más detalle a continuación.

2.7. Propiedades del TiO_2

El óxido de titanio de manera natural presenta tres distintas formas estructurales: rutilo, anatasa y brookita. La **Figura 2.5** muestra las celdas unitarias de estas tres fases. La anatasa cristaliza en una estructura tetragonal y sus constantes de red son: $a=b=3.748 \text{ \AA}$, y $c=9.515 \text{ \AA}$, el rutilo también tiene estructura tetragonal con constantes de red: $a=b=4.5936 \text{ \AA}$, $c=2.9587 \text{ \AA}$, y la brookita posee una estructura ortorrómbica y sus constantes de red son: $a=9.184 \text{ \AA}$, $b=5.447 \text{ \AA}$, y $c=5.145 \text{ \AA}$ (35). La fase rutilo es la única fase estable, mientras que la brookita y la anatasa son metaestables y se convierten a rutilo de manera irremediable por calentamiento (36).

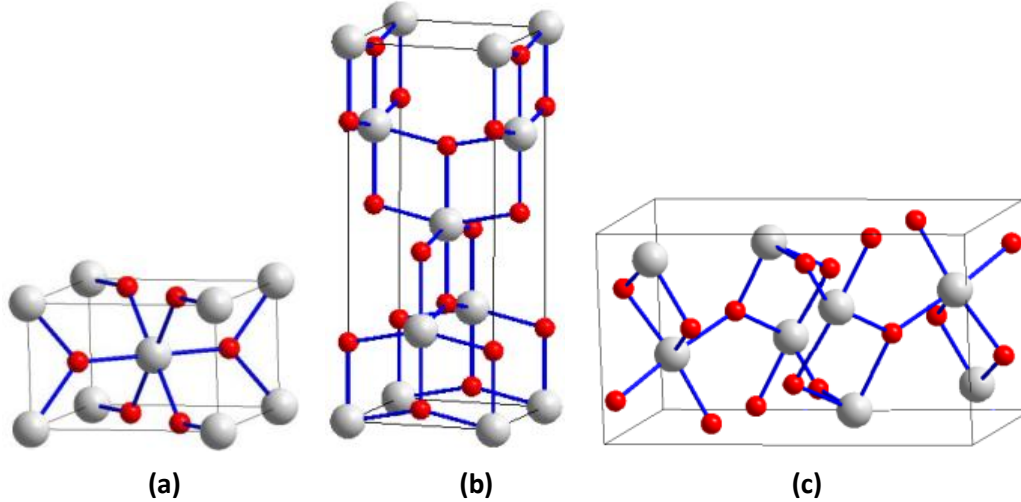


Figura 2.5 Celdas unitarias del rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c).

El óxido de titanio es un fotocatalizador que se activa bajo radiación ultravioleta debido a su amplio ancho de banda. El ancho de banda del óxido de titanio en su fase anatasa es 3.2 eV por lo que para activarlo se requiere una irradiación por debajo de los 388 nm, mientras que el rutilo posee un ancho de banda más pequeño, 3.0 eV, por lo que requiere de una radiación que se extiende dentro del visible a 413 nm, por esa razón se suele usar una lámpara UV como fuente de irradiación (27; 37), sin embargo debido a la importancia de utilizar el espectro solar, el amplio ancho de banda del TiO_2 se convierte en una desventaja debido a que solo se puede aprovechar una pequeña fracción del UV, que es alrededor del 5 % del espectro solar (38).

Generalmente se considera que la fase anatasa posee la mayor actividad fotocatalítica debido a que la posición de la banda de conducción del rutilo es más positiva que la de la anatasa, también debido a la mayor velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco en el rutilo, otra de las razones es la pobre capacidad de adsorción de oxígeno en la fase rutilo (39), mientras que la fase brookita generalmente se considera que posee una menor actividad fotocatalítica que el rutilo o la anatasa (40). No obstante, en algunos casos el rutilo ha mostrado una mejor actividad que la anatasa (41; 42), y la brookita ha exhibido una buena respuesta fotocatalítica (40; 43; 44). Con esto se puede decir que la estructura

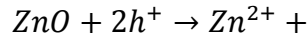
cristalina es un parámetro importante al momento de seleccionar un semiconductor como material fotocatalítico, en el caso del TiO_2 otros factores que influyen en que este material sea considerado un buen fotocatalizador son los siguientes:

(1) Potencial redox

El potencial redox (medido en volts) es la tendencia de los agentes oxidantes y reductores a que ocurra transferencia de electrones, de ese modo el potencial redox de un oxidante es la tendencia a captar electrones y el de un reductor es la tendencia a ceder electrones (45). El potencial redox de un semiconductor está representado por la posición de la banda de conducción y de valencia en un diagrama de potenciales redox. En la **Figura 2.6** se muestra el potencial redox de diferentes semiconductores obtenidos respecto de un electrodo estándar de hidrógeno. De esta manera el nivel de energía de la banda de conducción determina el poder reductor de los electrones generados, mientras que el nivel de energía de la banda de valencia determina el poder oxidante de los huecos generados, por lo tanto, semiconductores con ancho de banda amplio generan huecos muy oxidantes, los cuales serán los responsables de inducir las reacciones de oxidación durante la fotocatalisis. En el caso del TiO_2 el potencial de oxidación de los huecos es de 2.7 V, el cual es suficiente para la oxidación del agua. Sin embargo, su potencial de reducción en la banda de conducción es mucho menor, no obstante, es suficientemente fuerte para la reducción del oxígeno molecular. (46; 47; 48; 49).

(2) Fotocorrosión

Una cualidad que distingue a un buen fotocatalizador es la resistencia a la fotocorrosión. Si los huecos llegan a la superficie del semiconductor y no reaccionan con las especies adsorbidas, se pueden recombinar con los electrones, sin embargo, también pueden oxidar la misma superficie del semiconductor. A este fenómeno se le conoce como fotocorrosión. Por ejemplo, la fotocorrosión en el óxido de zinc (ZnO) en medio acuoso ocurre de acuerdo con la siguiente reacción:



El TiO_2 no sufre fotocorrosión en medio acuoso debido a que la oxidación del agua es termodinámicamente más favorable que la formación de oxígeno molecular a partir del oxígeno del semiconductor (50; 51; 52) .

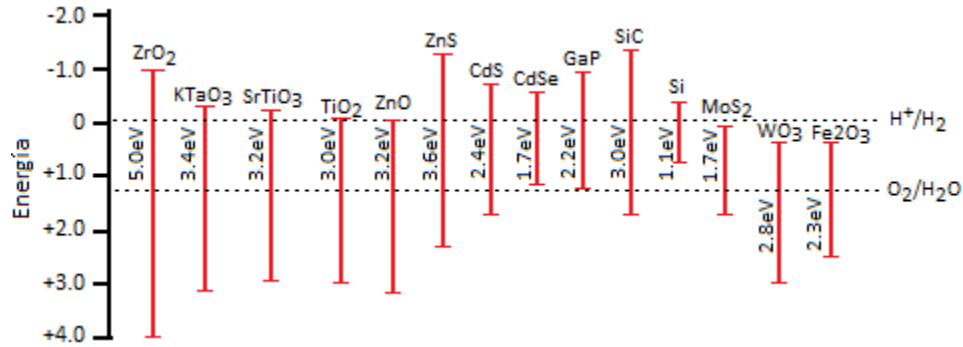


Figura 2.6 Potencial redox de algunos semiconductores (53).

2.8. Variables que afectan la reacción fotocatalítica

Los parámetros principales que afectan el proceso fotocatalítico son los siguientes:

- (1) La estructura cristalina: este factor es clave, ya que como se vio con el TiO_2 la estabilidad, posición de las bandas en el diagrama de potencial redox y la velocidad de recombinación dependen de la fase cristalina.
- (2) El tamaño y la forma de la partícula: debido a que las reacciones fotocatalíticas son superficiales, una mayor área superficial es lo más conveniente en esta aplicación, por lo tanto, la modificación de la forma y tamaño de partícula tiene un efecto significativo en la fotocatalisis.
- (3) Temperatura de reacción: la actividad fotocatalítica se puede incrementar aumentando la temperatura de la reacción fotocatalítica, sin embargo, de acuerdo a la literatura, si se aumenta más allá de $80\text{ }^\circ\text{C}$ se presenta un incremento en la velocidad de recombinación, por lo tanto, se considera un rango de temperaturas de entre 20 y $80\text{ }^\circ\text{C}$ como un valor óptimo

(4) pH: el pH de la solución que se desea mineralizar afecta la carga del fotocatalizador y de los contaminantes, lo cual influye en la interacción entre los contaminantes y el fotocatalizador.

(5) Concentración del fotocatalizador: conforme se aumenta la cantidad del fotocatalizador se incrementa la cantidad de contaminante mineralizado, sin embargo, si se excede el valor de saturación, el fotocatalizador impedirá la penetración de la luz y el desempeño fotocatalítico disminuirá. Esto se evidencia en el caso del empleo de polvo de TiO_2 .

(6) Concentración del contaminante: al incrementar la concentración de contaminantes se satura la superficie del fotocatalizador, se pueden formar varias capas de contaminantes sobre el fotocatalizador bloqueando los sitios activos o impedir la penetración de la luz, por lo que el desempeño fotocatalítico se ve afectado (54; 55; 56).

Las primeras dos variables afectan el proceso de síntesis del TiO_2 en tanto que los demás definen el proceso de degradación a nivel práctico. La optimización de ambas etapas puede lograr un buen desempeño fotocatalítico.

2.9. Modificación del TiO_2

Al modificar las propiedades superficiales de los fotocatalizadores se altera el proceso fotocatalítico, esto es particularmente útil si se quiere mejorar la velocidad de la reacción fotocatalítica, modificar la selectividad de la fotocatalisis, inhibir la recombinación de los pares electrón hueco o modificar el rango de foto-respuesta del fotocatalizador (57). Algunas de las propuestas para lograr este objetivo son las siguientes:

(1) Dopado con iones no metálicos e iones metálicos.

Como se mencionó anteriormente, el TiO_2 es activado bajo luz UV, sin embargo, solo el 5 % de la energía solar que llega a la tierra corresponde a la radiación UV, esto es una limitante del TiO_2 como fotocatalizador, por lo tanto, para aprovechar el espectro solar debe extender la foto-respuesta del TiO_2 a la región del visible. Esto se ha logrado dopando al TiO_2 con no-metales tales como N, S y C los cuales podrían sustituir al oxígeno de la red del

TiO₂. La interacción de los estados p de los iones de estos No Metales con los estados 2p del oxígeno del TiO₂ ajustan hacia arriba el borde de la banda valencia, lo que resulta en la reducción del ancho de banda prohibida del TiO₂. En el caso de dopar con iones metálicos lo que se busca es crear niveles de impurezas dentro de la banda prohibida del TiO₂, esto hace que el ancho de banda se active en la región del visible (58; 50).

(2) Adición de metales.

La adición de metales al fotocatalizador cambia las propiedades superficiales, ya que la velocidad de la reacción fotocatalítica se ve influenciada. Durante el proceso fotocatalítico los electrones migran al metal, donde quedan atrapados, por lo que la recombinación de pares electrón-hueco se ve disminuida, en consecuencia, se mejora el desempeño fotocatalítico (57; 50).

(3) Acoplamiento de semiconductores

Otra manera de mejorar el desempeño fotocatalítico del TiO₂ es acoplando diferentes semiconductores fotocatalíticos, este proceso implica la formación de una unión p-n, en la cual se equilibran los niveles de Fermi, de esa manera los electrones migran de la banda de conducción más energética a la menos energética; de la misma manera los huecos se mueven a la banda de valencia más energética, esta separación de cargas se espera que aumente el tiempo de vida de los portadores de carga y por lo tanto mejoren el desempeño fotocatalítico (50).

2.10. Diseño experimental: el Método Taguchi

La síntesis de los fotocatalizadores y en general de los materiales a menudo se obtienen a partir de diseños experimentales factoriales, es decir aquellos en los que se estudian los factores principales (generalmente 2 o 3 factores) incluyendo sus diferentes niveles. Sin embargo, si se requiere estudiar la mayoría o todos los factores experimentales se tienen que estudiar todas las posibles combinaciones experimentales con sus distintos niveles. A este tipo de diseño se le conoce como experimentos factoriales completos, la gran

desventaja de estos diseños es la gran cantidad de experimentos que se deben realizar (59). Para resolver esa dificultad se desarrolló el método Taguchi, el cual se basa en arreglos ortogonales, que son matrices de experimentos factoriales fraccionados, cuyas matrices son ortogonales y están balanceadas, las cuales reducen significativamente el número de pruebas que el diseño experimental requiere (60). Taguchi sugirió que los experimentos planeados estadísticamente deberían ser usados en el desarrollo de un determinado producto con el objetivo de detectar los factores que afectan la variabilidad de un proceso o de un producto. Para ello Taguchi introdujo el concepto de señal a ruido (S/N) al campo de la estadística (61). En ese sentido se distinguen dos tipos de factores: (a) los factores controlables, que son los que se eligen en el diseño experimental y (b) los factores de ruido, que son aquellos factores incontrolables, por ejemplo, las condiciones ambientales. En el método Taguchi la optimización se refiere a determinar los mejores niveles para los parámetros experimentales controlables y de esa manera minimizar el efecto del ruido. Los mejores niveles de los parámetros de control son aquellos que maximizan el valor de S/N (61; 62). La razón S/N se puede dividir en 3 categorías:

- (1) Nominal, la mejor característica (ec. 10). Cuando se desea obtener un valor específico.

$$\frac{S}{N} = 10 \log \frac{\bar{y}}{S_y^2} \quad (10)$$

- (2) Pequeño, la mejor característica (ec. 11). Cuando se desea minimizar la respuesta.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum y^2 \right) \quad (11)$$

- (3) Grande, la mejor característica (ec. 12). Cuando maximizar la respuesta es lo más conveniente.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum \frac{1}{y^2} \right) \quad (12)$$

Donde y es el valor de salida estudiado, \bar{y} es el promedio del valor de salida, S_y^2 es la varianza de y , n es el número de observaciones, en cualquier caso los niveles de los factores que maximicen la razón S/N garantiza una variabilidad mínima (62; 63).

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen: El método de síntesis de las nanopartículas de TiO₂, la fabricación de pastillas y la caracterización fotocatalítica de las pastillas de TiO₂, así como los materiales utilizados

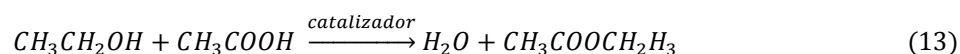
3.1. Materiales

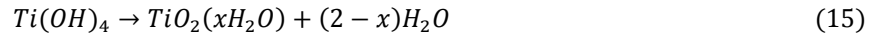
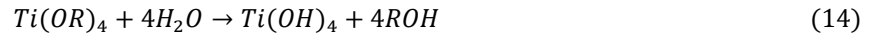
Los precursores de titanio (isopropóxido de titanio y butóxido de titanio) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, ambos con una pureza del 97 %. Los alcoholes utilizados (etanol, metanol y 2-propanol) fueron adquiridos de J. T. Baker todos con una pureza de 99 %. El ácido sulfúrico con 95% de pureza y el ácido acético glacial con una pureza de 99.7 % fueron obtenidos de J. T. Baker. El nitrato de plata (>99 %) se adquirió de Baker y el acetil acetato de níquel II (>95 %) de Aldrich. El ácido clorhídrico (37 %) se obtuvo de Aldrich, el KOH grado reactivo se obtuvo de Baker Analyzed y el NaOH grado reactivo de Sigma Aldrich, Finalmente el hidróxido de amonio (28 %) se adquirió de Sigma-Aldrich.

3.2. Síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio

La síntesis de las partículas se llevó a cabo mediante la técnica de precipitación química debida a reacciones de hidrolisis. De manera general la hidrolisis es una reacción química entre una sustancia y el agua para producir otras sustancias.

Se realizaron dos grupos de experimentos, diferenciándolos en la manera de hidrolizar al precursor. En uno de ellos la hidrolisis se lleva a cabo mediante reacciones de esterificación, en este tipo de reacciones se hace reaccionar un ácido carboxílico (en este caso ácido acético) con un alcohol para formar agua y un éster (ec. 13). En ambos experimentos se utilizó alcóxidos de titanio como precursores de óxido de titanio, de tal manera que el agua formada en la reacción de esterificación hidroliza al alcoholóxido (ec. 14) de una manera homogénea, finalmente el grupo Ti-(OH)₄ condensa (ec. 15) y se forma el óxido de titanio hidratado (64; 65).





A este grupo de experimentos los llamaremos “A”, por otro lado, en otro grupo de experimentos se adiciono agua de manera externa al sistema, estos experimentos siguieron las reacciones 2 y 3 de tal forma que la hidrolisis fue menos homogénea, a este grupo de experimentos los llamaremos “B”. Los experimentos toman esa notación ya que los experimentos “A” se realizaron en medio acido, mientras con los experimentos “B” se realizaron en medio básico.

En ambos experimentos se evaluaron 7 diferentes parámetros, identificados por letras (de la A, a la G). La **Tabla 3.1** muestra dichos parámetros.

Tabla 3.1 Parámetros experimentales de la síntesis del TiO₂.

Parámetro	Experimentos A	Experimentos B
A	Precursor de Ti	Precursor de Ti
B	Catalizador	Solvente
C	Relación: Solvente/ácido acético	Catalizador
D	Concentración del precursor de Ti	Relación: Agua/Solvente
E	Solvente	Temperatura de síntesis
F	Tiempo de reflujo	Tiempo de reflujo
G	Temperatura de síntesis	Concentración del precursor de Ti

En ambos experimentos casi todos los parámetros tomaron 3 valores (o niveles) diferentes es decir, por ejemplo, en el caso del parámetro solvente se utilizaron tres alcoholes distintos, dicho esto no es posible realizar un experimento factorial completo, debido a que en este tipo de experimentos se cubren todas las combinaciones posibles de los parámetros (o factores) a los diferentes valores (o niveles), lo que resultaría, en nuestro caso a realizar al menos 3⁷ procesos experimentales en cada grupo experimental (A y B), por esa razón se implementó un desarrollo experimental factorial fraccionado; el método de Taguchi, con el

objetivo de analizar todas las variables con un número significativamente menor de experimentos.

El método Taguchi se basa en considerar a los experimentos en una matriz ortogonal para obtener la configuración óptima de los parámetros experimentales.

La **Tabla 3.2** muestra las variables y los diferentes niveles del experimento A. En la sección NIVEL se muestran los diferentes valores que se utilizaran en cada variable experimental.

Tabla 3.2 Parámetros de los experimentos "A".

Código para identificar las variables	Variables	NIVEL		
		1	2	3
A	Precursor	Isopropóxido de Ti	Butóxido de Ti	
B	Ácido catalizador	H ₂ SO ₄ (4ml)	HCl (4ml)	
C	Relación alcohol/acético en ml (tomando un volumen total de 90 ml)	5 a 4 (50ml-40ml)	7/4 (58ml-33ml)	9/4 (63ml-28ml)
D	Concentración molar del precursor	0.9	0.5	1.4
E	Solvente	C ₂ H ₆ O (etanol)	CH ₄ O (metanol)	C ₃ H ₈ O (isopropílico o 2-propanol)
F	Tiempo reflujo	1h	6h	12h
G	Temperatura (°C)	55	70	85

La **Tabla 3.3** muestra el arreglo ortogonal de los experimentos "A" en ella se observan 18 filas las cuales corresponden al número de experimentos a realizar. La sección "variables" se compone de 7 columnas, las cuales representan los 7 parámetros experimentales. Por ejemplo, en el experimento 1-A todas las variables (A-G) están identificadas con el número 1, es decir toman los parámetros correspondientes al NIVEL 1, los cuales se definieron en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.3 Arreglo ortogonal de los experimentos "A".

Exp	VARIABLES						
	A	B	C	D	E	F	G
1-A	1	1	1	1	1	1	1
2-A	1	1	1	2	2	2	2
3-A	1	1	1	3	3	3	3
4-A	1	2	2	1	1	2	2
5-A	1	2	2	2	2	3	3
6-A	1	2	2	3	3	1	1
7-A	1	1	3	1	2	1	3
8-A	1	1	3	2	3	2	1
9-A	1	1	3	3	1	3	2
10-A	2	2	1	1	3	3	2
11-A	2	2	1	2	1	1	3
12-A	2	2	1	3	2	2	1
13-A	2	1	2	1	2	3	1
14-A	2	1	2	2	3	1	2
15-A	2	1	2	3	1	2	3
16-A	2	2	3	1	3	2	3
17-A	2	2	3	2	1	3	1
18-A	2	2	3	3	2	1	2

De la misma manera se realizó el diseño experimental de la síntesis del experimento B (Tabla 3.4 y Tabla 3.5).

Tabla 3.4 Parámetros de los experimentos "B".

Código para identificar las variables	Variables	NIVEL		
		1	2	3
A	Precursor	Isopropóxido	Butóxido	
B	alcohol	Isopropílico	Etanol	metanol
C	Base	Hidróxido de amonio (8 ml)	KOH (7g)	NaOH (7g)
D	Razón agua/alcohol en ml (tomando un volumen total de 500 ml)	1.5 a 1 (300ml-200ml)	2.5 a 1 (357ml/143ml)	3.5 a 1(389ml/111ml)
E	Temperatura (°C)	55	70	85
F	Tiempo reflujo	1h	6h	12h
G	Concentración molar del precursor	0.05	0.1	0.2

La respuesta que se evaluó de las 18 pruebas de cada grupo experimental fue el porcentaje de decoloración de una solución de azul de metilo (anilina), a partir de los resultados obtenidos se determinaron las mejores condiciones experimentales, con las cuales se obtuvo un porcentaje significativo de decoloración de anilina (AB), sin embargo, el método

Taguchi permite optimizar estos resultados, es decir ajustar los parámetros experimentales para mejorar los resultados.

Tabla 3.5 Arreglo ortogonal de los experimentos "B".

Exp	VARIABLES						
	A	B	C	D	E	F	G
1-B	1	1	1	1	1	1	1
2-B	1	1	2	2	2	2	2
3-B	1	1	3	3	3	3	3
4-B	1	2	1	1	2	2	3
5-B	1	2	2	2	3	3	1
6-B	1	2	3	3	1	1	2
7-B	1	3	1	2	1	3	2
8-B	1	3	2	3	2	1	3
9-B	1	3	3	1	3	2	1
10-B	2	1	1	3	3	2	2
11-B	2	1	2	1	1	3	3
12-B	2	1	3	2	2	1	1
13-B	2	2	1	2	3	1	3
14-B	2	2	2	3	1	2	1
15-B	2	2	3	1	2	3	2
16-B	2	3	1	3	2	3	1
17-B	2	3	2	1	3	1	2
18-B	2	3	3	2	1	2	3

3.3. Optimización experimental

De acuerdo a los resultados obtenidos (sección 4.5 y 4.6) y a partir de un análisis estadístico, se determinó el arreglo experimental con el que se puede obtener la mejor actividad fotocatalítica, la **Tabla 3.6** y la **Tabla 3.7** muestran las mejores condiciones para el experimento "A" y "B", respectivamente.

Así mismo el análisis estadístico permite determinar las variables que presentaron un efecto significativo en la actividad fotocatalítica, dichas variables se resaltan en verde en la **Tabla 3.6** y en la **Tabla 3.7**, a partir de estos valores se puede realizar la optimización experimental, la cual consiste en plantear nuevos experimentos, para el caso de aquellas variables que no tuvieron un efecto significativo se puede tomar cualquier valor ya que arrojarían resultados muy similares, mientras que para las variables significativas se propone un nuevo rango de valores que estén muy cercanos al valor óptimo, en el caso de los parámetros cualitativos, (por ejemplo, el solvente y la base catalizadora) se mantendrán fijos, pues se concluye que son los mejores parámetros.

Tabla 3.6 Mejores condiciones para "A"

Variable	Parámetro optimo
Precursor	Butóxido
Ácido catalizador	HCl
Relación alcohol/acético (ml)	7 a 4
Concentración molar (precursor)	1.4
Solvente	metanol
Tiempo reflujo (h)	1
Temperatura (°C)	55

Tabla 3.7 Mejores condiciones para "B"

Variable	Parámetro optimo
Precursor	Isopropóxido
Solvente	metanol
Base catalizadora	Hidróxido de amonio
Razón agua/alcohol (ml)	5 a 2 (357ml-143ml)
Temperatura (°C)	55
Tiempo reflujo (h)	1
Concentración molar	0.1

La **Tabla 3.8** y la **Tabla 3.9** muestran los parámetros experimentales que serán optimizados (ajustados), mientras que la

Tabla 3.10 muestra el arreglo ortogonal experimental, que en este caso es el mismo para ambos experimentos.

Tabla 3.8 Parámetros del diseño experimental "A" para optimizar.

Código para identificar las variables	Variables	NIVEL		
		1	2	3
C	Relación alcohol/acético	6 a 4(54ml/36ml)	7 a 4 (58ml/32ml)	2 a 1 (60ml/30ml)
F	Tiempo reflujo (h)	0.5	1	1.5
G	Temperatura (°C)	50	55	60

Tabla 3.9 Parámetros del diseño experimental "B" para optimizar.

Código para identificar las variables	Variables	NIVEL		
		1	2	3
C	Razón agua/alcohol	4 a 2	5 a 2	6 a 2
F	Concentración (M)	0.075	0.1	0.125
G	Tiempo reflujo (min)	30	60	90

Tabla 3.10 Arreglo ortogonal de los experimentos "A" y "B" optimizados.

Exp	FACTORES		
	A	B	C
1-B-Op	1	1	1
2-B-Op	1	2	2
3-B-Op	1	3	3
4-B-Op	2	1	2
5-B-Op	2	2	3
6-B-Op	2	3	1
7-B-Op	3	1	3
8-B-Op	3	2	1
9-B-Op	3	3	2

3.4. Manufacturación de pastillas a partir de los polvos obtenidos

Los polvos obtenidos de cada experimento fueron compactados mecánicamente en forma de pastilla en un dado (molde) de acero inoxidable con el objetivo de que se facilitaran las pruebas fotocatalíticas. Para manufacturar las pastillas se utilizaron una prensa hidráulica ITAL mexicana de 25 toneladas y un dado de 10 mm de diámetro. **La Figura 3.1** muestra el montaje del sistema para manufacturar las pastillas.

La **Tabla 3.11** muestra la presión utilizada para cada muestra. La cantidad de polvos utilizada fue de entre 0.3 g de TiO_2 por pastilla. La presión fue aplicada de manera lenta, pero continua (1 tonelada/min) esto se debe a que si los polvos son comprimidos demasiado rápido el aire atrapado tiende a escaparse, causando fracturas en las pastillas. La obtención de la presión utilizada para cada muestra se obtuvo a partir de prueba y error.

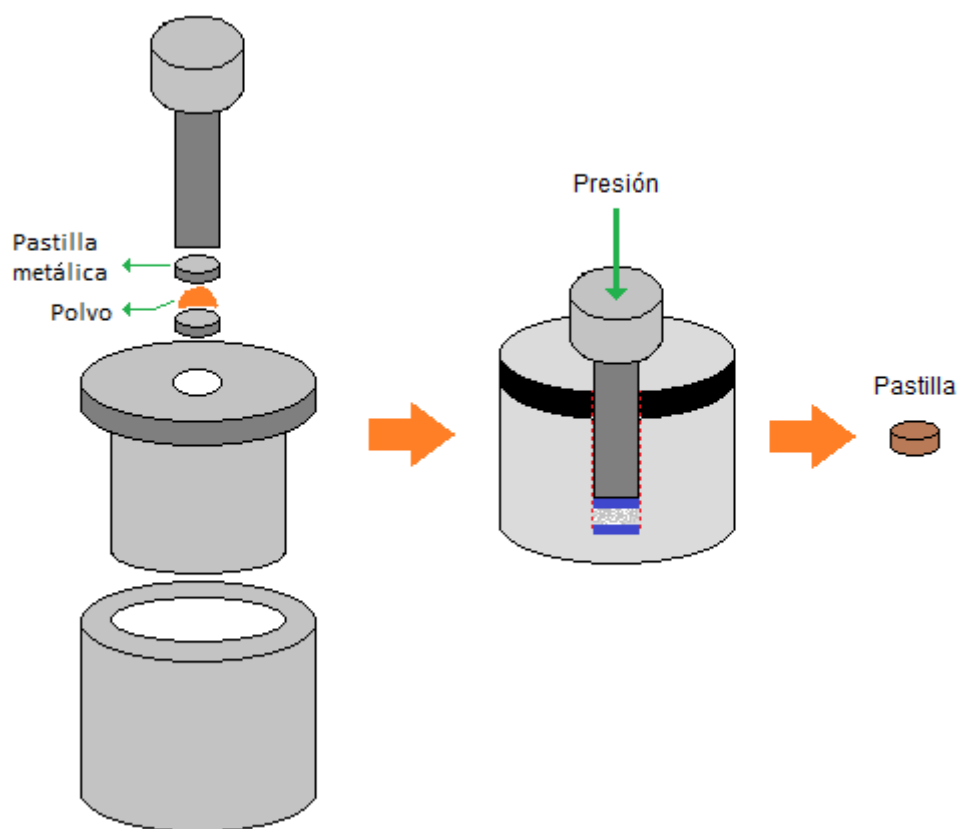


Figura 3.1 Sistema de manufacturación de las pastillas.

Tabla 3.11 Presión utilizada para fabricar las pastillas.

Experimento	Presión (Ton) "A"	Presión (Ton) "B"
1	4	6
2	4	5
3	2	5
4	7	9
5	5	5
6	8	5
7	4	15
8	3	5
9	5	5
10	5	5
11	4	5
12	8	10
13	7	5
14	2	5
15	3	6
16	4	5
17	4	5
18	---	5

3.5. Evaluación del desempeño fotocatalítico de las pastillas de TiO₂

La medición de la actividad fotocatalítica consistió en lo siguiente: Las pastillas fueron sumergidas dentro de celdas de cuarzo con una solución de 3.5 ml de anilina (AB) a una concentración inicial (Co) de 2.5×10^{-5} mol/L. Posteriormente las celdas con las muestras se dejaron en obscuridad durante 30 minutos para que alcanzaran el estado estable, es decir el estado en que absorben la máxima cantidad de colorante. En seguida las muestras fueron colocadas dentro de un sistema (o reactor) fotocatalítico (casero) tipo anular con una lámpara UV de 15 watts de 240 nm, las muestras fueron expuestas durante 3 horas, realizándose las mediciones cada 30 minutos, la **Figura 3.2** muestra el sistema fotocatalítico utilizado.

El desempeño fotocatalítico se evaluó mediante el monitoreo de la degradación de AB utilizando espectroscopia UV/Vis.

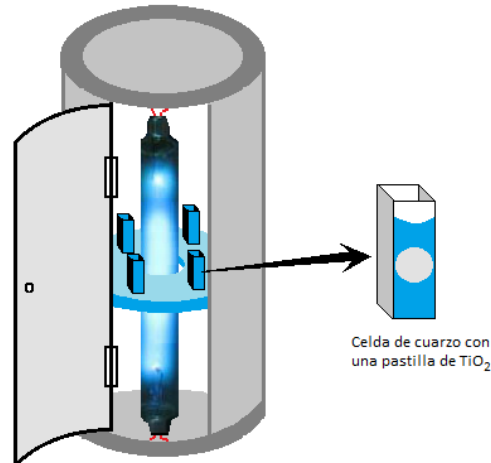


Figura 3.2 Sistema o reactor fotocatalítico utilizado.

3.6. Curva de calibración

La curva de calibración es una herramienta que nos permite relacionar la salida de un sistema de medición, (en nuestro caso la medición de la absorbancia obtenida mediante el espectrofotómetro UV-Vis) con un patrón de valores conocidos (en nuestro caso la concentración de anilina). Para realizar esta curva se prepararon 8 diluciones de anilina (AB) en celdas de cuarzo, utilizando una concentración de 25 μmol , en la primera celda se agregó 3.5 ml de AB, en la segunda 3 ml, en la tercera 2.5 ml y así sucesivamente, las celdas fueron rellenadas con agua desionizada hasta completar 3.5 ml. La **Figura 3.3** muestra el espectro de absorbancia de las diluciones de anilina.

La **Figura 3.4** muestra la gráfica de absorbancia vs concentración (a 310 y 586 nm) con su respectivo ajuste lineal (curva roja) el cual es conocido como la curva de calibración, en ambos casos la constante R fue cercana a la unidad, por lo que podemos decir que las curvas son apropiadas para la estimación de la concentración del colorante, en la figura también se muestra la ecuación que representa dicha curva, donde A es la absorbancia y C la concentración de anilina. La curva a 586 nm se utilizó para los experimentos "A", mientras que la curva a 310 nm se utilizó para los experimentos "B", ya que el pico a 586 nm en los experimentos "B" se ve afectado significativamente debido al pH básico de estas muestras.

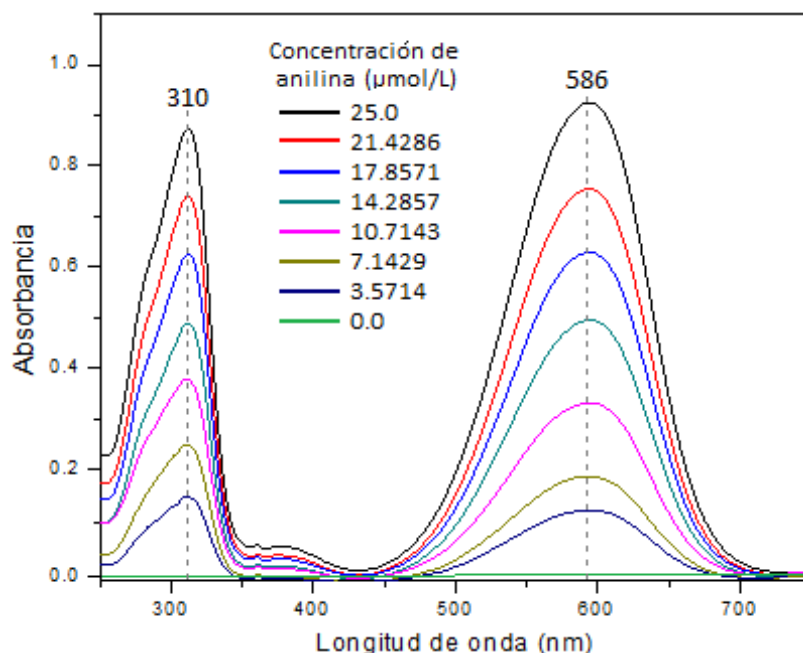


Figura 3.3 Espectro de absorbancia de las diluciones de anilina

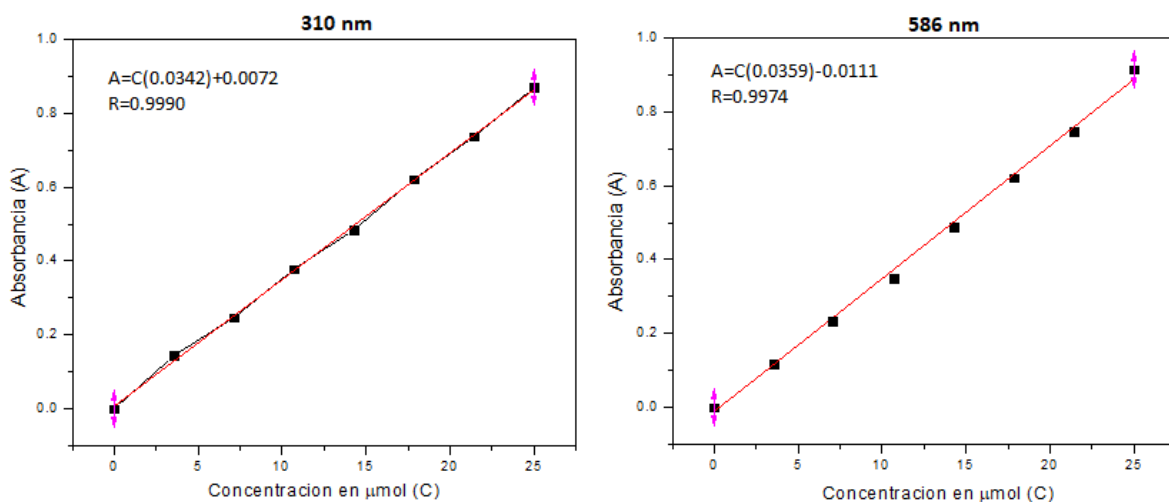


Figura 3.4 Curva de calibración de anilina a 310 y 586 nm.

3.7. Adición de catalizadores a las pastillas

Con el objetivo de mejorar el desempeño fotocatalítico se adicionaron diferentes catalizadores (Ni y Ag) a las pastillas, dichos catalizadores se agregaron a las muestras optimizadas que mostraron el mejor desempeño fotocatalítico, que de acuerdo a los resultados fueron las muestras 1-A-Op y 6-B-Op.

Los catalizadores fueron adicionados a las pastillas mediante el método de inmersión (dip coating); este método consistió en sumergir las pastillas de TiO_2 en una solución de 100 ml de metanol con 0.32g de nitrato de plata o acetil acetato de níquel (II). El proceso para una inmersión siguió los siguientes pasos: primero se sumergió la pastilla en la solución a una velocidad de 10 cm/min, inmediatamente después se extrajo la pastilla a una velocidad de 1cm/min, en seguida la muestra fue secada en un horno a 250°C por 5 minutos, en caso de requerir más inmersiones la muestra es tratada térmicamente a 450°C por 1 hora. Las muestras fueron sometidas a 2, 4 y 6 inmersiones.

3.8. Fabricación de recubrimientos

Para la obtención de los recubrimientos se aplicaron dos técnicas: (a) la técnica de spin-coating y (b) el método de Doctor Blade.

(a) Spin-coating

Esta técnica consiste de manera general en colocar el material a depositar sobre un sustrato sujetado a una placa giratoria, esta placa al girar causa la expansión del material sobre el sustrato. Por lo anterior el primer paso es preparar una solución para suspender las partículas de TiO_2 , en este caso se preparó una solución Sol-Gel, la cual se obtuvo de la siguiente manera: Se prepararon 2 soluciones, en la primera solución se mezclaron 23ml de etanol con 29 ml de butóxido de titanio, en la segunda solución se mezclaron 23ml de etanol, 2ml de agua y 0.25 ml de HCl. Después la primera solución se agregó lentamente a la segunda solución, todo este proceso se llevó a cabo bajo agitación magnética a 50°C. Finalmente, la solución final se dejó añejar por 1 semana. Posteriormente a 25 ml de esta solución se le agregó 500 mg de los polvos correspondientes a las muestras optimizadas (1-A-Op y 6-B-Op). Las partículas suspendidas fueron colocadas en sustratos de vidrio y fueron dispersadas a 3 diferentes velocidades: 1000, 2000 y 3000 rpm durante 20 segundos. Los recubrimientos obtenidos fueron tratados térmicamente a 450°C durante 1 hora.

(b) Doctor Blade

Esta técnica consiste en dispersar el material mediante un contenedor en forma cuadrada el cual posee una cuchilla ajustable, moviendo esta cuchilla es como se ajusta el espesor del

recubrimiento o película gruesa, la **Figura 3.5** muestra el aplicador Dr Blade utilizado en este trabajo. Al igual que el método anterior el primer paso es preparar la solución dispersante, esta se preparó como sigue: Se mezcló 2ml de ácido láctico, 1 ml de agua desionizada y 1 ml de metanol en 500 mg de polvos de TiO_2 , esta solución se mantuvo bajo agitación magnética a 50°C durante 3 horas, posteriormente la pasta obtenida se dispersó sobre sustratos de vidrio previamente calentados a 60°C , finalmente los recubrimientos fueron tratados térmicamente a 450°C durante 1 hora.

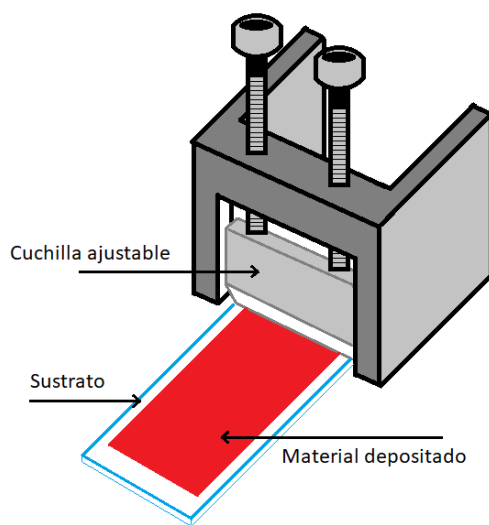


Figura 3.5 Aplicador Doctor Blade de compuerta ajustable

3.1. Prueba del efecto bactericida

El efecto bactericida de las muestras se analizó utilizando como blanco a las bacterias estafilococos aureus y ecoli-DH5 α a una concentración de 1×10^5 UFC/ml. Para ello se preparó una solución acuosa con una concentración de 0.3g/L de TiO_2 , esta solución fue esterilizada a 120°C por 15 min, posteriormente las partículas fueron dispersadas mediante 10 minutos de sonicación.

Para el crecimiento de las cepas se utilizó un caldo nutritivo (1g de extracto de carne, 3g de peptona de caseína y 500ml de agua destilada). Se tomaron 20 ml de caldo bacteriano (inoculo) previamente ajustado a 1×10^8 UFC/ml de acuerdo a la escala Mcfarland, para después preparar la concentración de 1×10^5 UFC/ml, en seguida se incubó este inoculo a

37°C durante 20 minutos. Posteriormente se diluyó 1 ml del inoculo con 1 ml de la solución de las nanopartículas de TiO₂, esta solución fue colocada en viales para su posterior incubación.

Se prepararon 4 viales con las muestras, una con nanopartículas del experimento optimizado "A", otra a partir del experimento optimizado "B", otra con nanopartículas comerciales de TiO₂ (CAS 1317-70-0), y una muestra sin fotocatalizador.

Los viales fueron incubados a 37°C durante 1 hora expuestos a una lámpara UV-A de 330 nm, después se continuo con la incubación a la misma temperatura durante 16 horas en obscuridad, terminado este proceso se tomó 0.1ml de cada muestra y se colocaron en cajas con agar Mueller Hinton las cuales se incubaron a 37°C durante 24 horas.

Adicionalmente se prepararon varias cajas con agar Mueller Hinton con 0.1 ml de inoculo a una concentración de 1x10⁵ UFC/ml. En estas cajas se colocaron pastillas de TiO₂ fabricadas a partir de las muestras utilizadas anteriormente, las cajas se dejaron incubar a 37°C durante 24 horas. Finalmente se evaluó el efecto inhibidor de las nanopartículas de TiO₂ en forma de pastillas a partir del análisis del halo de inhibición.

3.2. Prueba DQO (demanda química de oxígeno).

La demanda química de oxígeno corresponde a la cantidad de oxígeno requerido para descomponer químicamente la materia orgánica e inorgánica y se expresa en miligramos por litro de oxígeno equivalente a la cantidad de oxidante empleado, una cantidad elevada de DQO indica un agua contaminada, es decir un agua con muchas sustancias oxidables (66). Para esta prueba primeramente se recolectaron 5 muestras de una misma fuente de agua contaminada, posteriormente todas las muestras fueron centrifugadas a 1000 rpm durante 5 min con el objetivo de remover contaminantes de tamaños considerables, después fueron etiquetadas como sigue: (1) 1-A-Op, (2) 6-B-Op, (3) CAS-1317-70-0, (4) Fotólisis y (5) Muestra original.

Posteriormente cada muestra fue evaluada con su correspondiente material fotocatalítico en un reactor con una lámpara UV de 257 nm de 15W, las muestras fueron expuestas al reactor durante 3 horas. Para esta muestra se evaluaron únicamente los recubrimientos

obtenidos a partir del método de spin-coatig. La **Figura 3.6** muestra el reactor fotocatalítico utilizado para esta prueba.

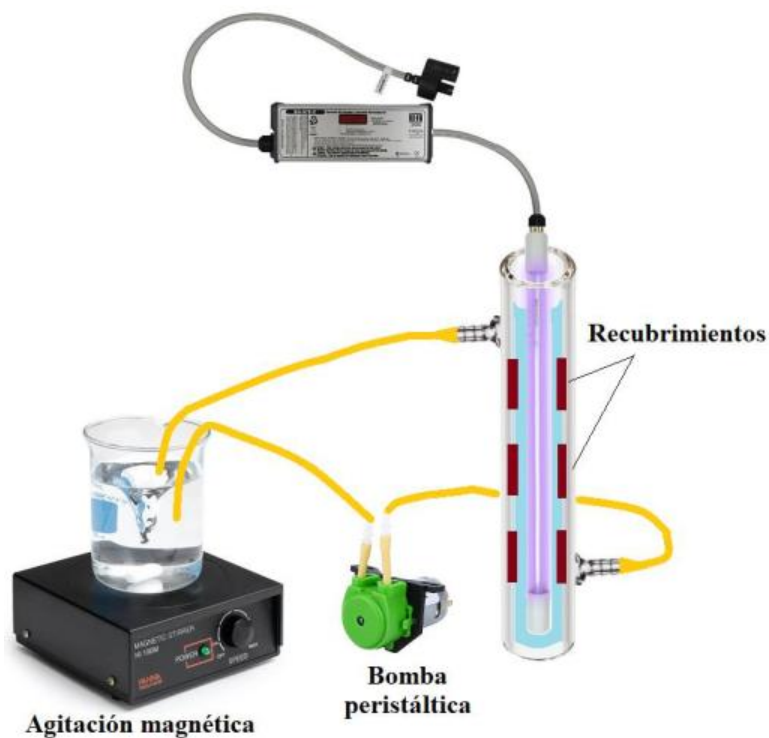


Figura 3.6 Reactor utilizado para la evaluación fotocatalítica en agua contaminada.

Para la evaluación DQO se utilizó el método de digestión de reactor (método 8000); se agregaron 2ml de cada muestra en reactivos de tubo de digestión, igualmente se agregaron 2ml de agua desionizada en un tubo de medición el cual será la muestra objetivo. Todos estos tubos se colocaron en un digestor Hach-DRB 200 durante 2 h a 150 °C, finalmente las muestras se midieron en un espectrofotómetro DR-2700.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados de la caracterización estructural y morfológica de las nanopartículas de TiO₂, dichas caracterizaciones se realizaron mediante microscopia de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro PANalytical XPERT-PRO y mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo AURIGS.

La evaluación del desempeño fotocatalítico se determinó mediante la decoloración de una sustancia de prueba (anilina), dicha evaluación se determinó mediante microscopia de UV-vis utilizando un espectrofotómetro UV-2401PC Shimadzu.

La caracterización morfológica de los recubrimientos se llevó a cabo mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), para ello se utilizó un microscopio nt-mdt AFM model solver next equipment, la medición de los espesores de los recubrimientos se llevó a cabo mediante un perfilómetro KLA Tencor. Finalmente, la caracterización DQO se llevó a cabo mediante un digestor HACH 200 y un espectrofotómetro DR-2700.

4.1. Caracterización estructural

Las nanopartículas de TiO₂ sintetizados fueron caracterizados mediante rayos X (XRD) para determinar la fase cristalina, la orientación preferencial, el tamaño de cristal y la proporción de diferentes estructuras cristalinas de TiO₂ en cada muestra. La **Figura 4.1** muestra el espectro de rayos X de las nanopartículas obtenidas a partir de los experimentos "A". Todas las muestras fueron calcinadas a 600°C durante 6 horas.

Se puede observar que la mayoría de las muestras presentaron la fase anatasa, sin embargo, las muestras A4, A6, A10, A16 y A17 mostraron la coexistencia de la fase anatasa y rutilo, con los picos correspondientes al rutilo en (110), (101), (111), (210), (211) y (220), mientras que los picos de la anatasa se presentaron en los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215), a excepción de la muestra A6 ya que las trazas de rutilo solo se presentaron en los planos (110), (101) y (111). En todas las muestras que mostraron trazas de anatasa, la orientación preferencial fue en el plano (101), mientras que en las muestras que presentaron trazas de rutilo, la orientación fue en el plano (110), a excepción de la muestra A10, cuya orientación fue en el plano (211).

Las orientaciones preferenciales (101) y (110) de la anatasa y del rutilo fueron las facetas que se esperaba obtener debido a que estas orientaciones son las termodinámicamente más estables (67).

Las condiciones de síntesis afectan de manera significativa la estructura cristalina y la morfología del TiO_2 . En algunos estudios se ha reportado que el HCl tiende favorecer la formación del rutilo (68; 69), sin embargo variando las condiciones de síntesis se puede obtener la fase anatasa especialmente a valores de pH muy ácidos (70), esto se puede entender teniendo en cuenta que el reordenamiento de las estructuras octaédricas del TiO_2 amorfo es esencial para la formación de la anatasa y el rutilo y se ha documentado que los iones de Cl tienen cierto grado de afinidad al átomo de titanio en solución acuosa lo cual puede favorecer al reordenamiento del TiO_2 ya sea en rutilo o en anatasa (68), esta puede ser la causa de que en los experimentos "A" en la mayoría de las muestras en las que se utilizó HCl se presentara la coexistencia de trazas de rutilo y de anatasa, teniendo en cuenta que el pH de estos experimentos fue aproximadamente de 2.

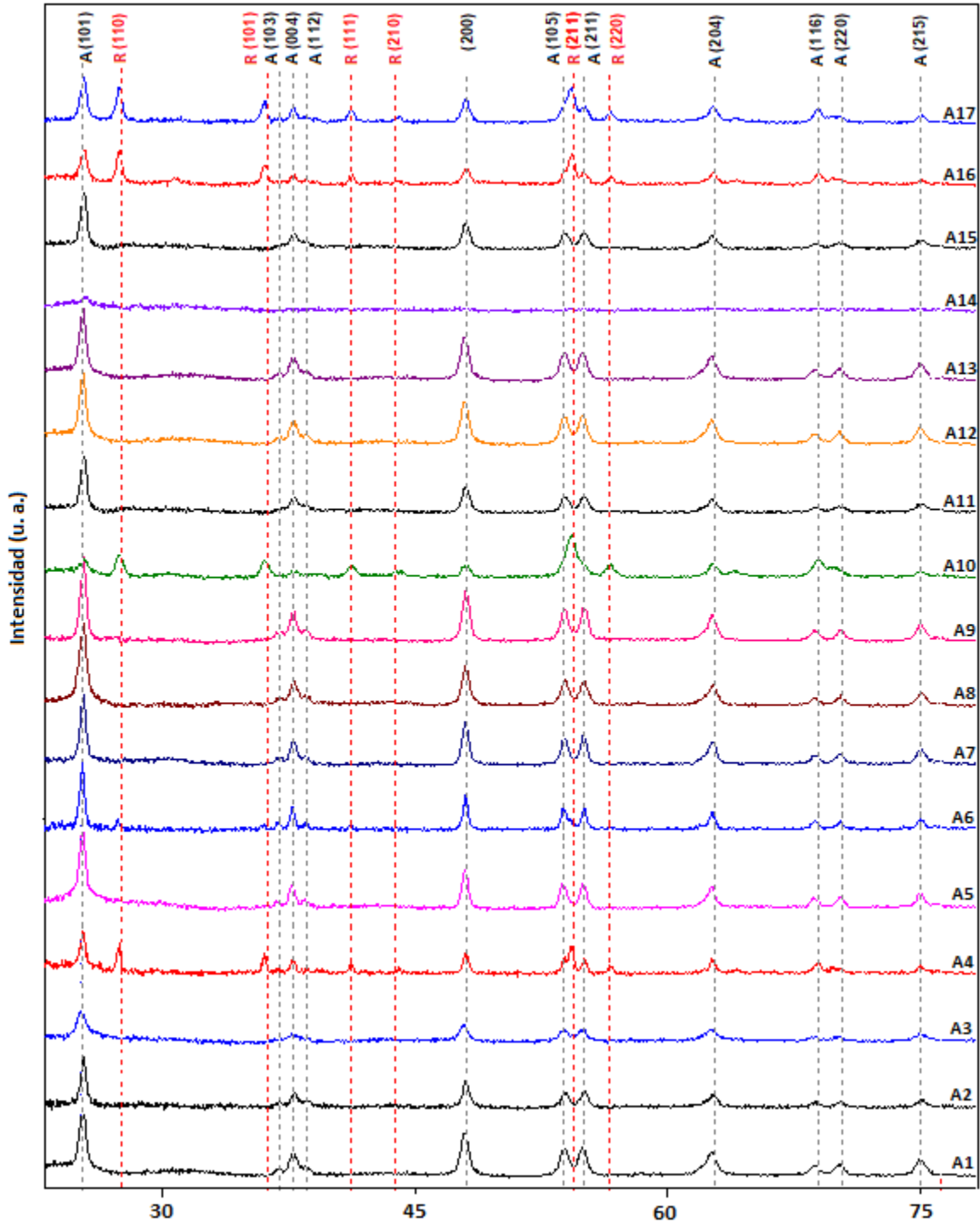


Figura 4.1 Espectro de rayos X de los experimentos "A" calcinados a 600 °C.

Se ha documentado que el ion SO_4^{2-} tiende a inhibir el crecimiento de la fase rutilo (71), debido a ello es posible que en las muestras del experimento "A" en las que se utilizó H_2SO_4 como catalizador se presentara únicamente la fase anatasa, esto se puede entender

mediante el mecanismo de la formación de las estructuras cristalinas del TiO_2 propuesto por M. Gopal et al (72). En este mecanismo el crecimiento cristalino inicia al unirse por los bordes dos de las unidades básicas octaédricas del TiO_2 (**Figura 4.2b**) y la tercer unidad (resaltada en azul en la **Figura 4.2c y 4.2d**) determinara la fase cristalina que se formara, si esta tercer unidad se enlaza de tal manera que se forme una línea, se obtendrá la fase rutilo, pero si se enlaza de manera que se forme un ángulo recto, se obtendrá la fase anatasa o brookita (71; 72; 73).

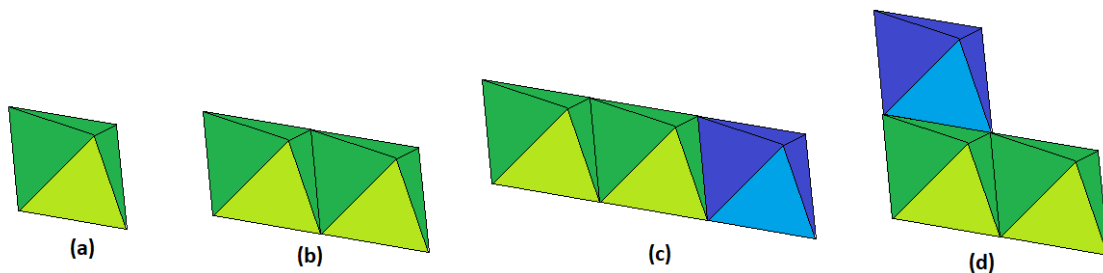


Figura 4.2 Crecimiento de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 : (a) estructura octaédrica básica, (b) unión de dos estructuras, (c) unión de estructuras que favorece al rutilo, (d) unión de estructuras que favorece a la anatasa. Adaptado de (72).

Por otro lado, debido a que el ion SO_4^{2-} tiene estructura tetraédrica, se une a la estructura octaédrica del TiO_2 de manera que ocupa una cara completa del octaedro del TiO_2 (ver **Figura 4.3**) por lo que el crecimiento de la fase rutilo es suprimida, por lo tanto, la fase anatasa se ve favorecida con el uso de H_2SO_4 (71; 73).

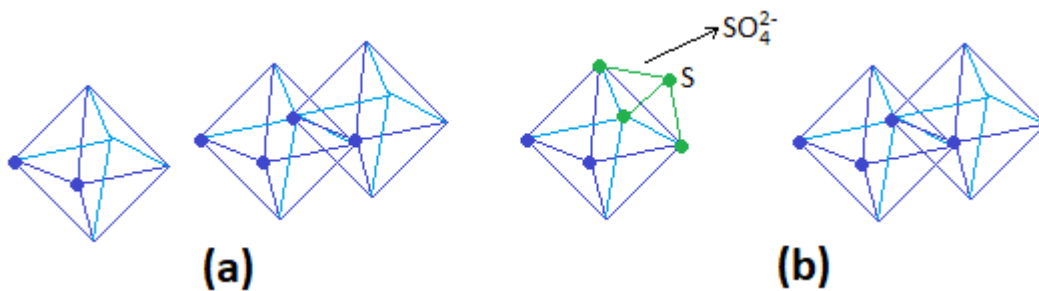


Figura 4.3 Efecto del ácido sulfúrico en el crecimiento estructural del TiO_2 : (a) crecimiento de la fase rutilo, (b) el ion SO_4^{2-} inhibe el crecimiento del rutilo. Adaptado de (73).

La **Figura 4.4** muestra el espectro de rayos X de las nanopartículas obtenidas a partir de los experimentos B. Estas muestras en su mayoría fueron amorfas, a excepción de las muestras B1, B4, B7, B10, B13 y B16 las cuales mostraron únicamente picos correspondientes a la

fase anatasa. En todas las muestras la orientación fue a lo largo del plano (101), a excepción de la muestra B7, cuya orientación fue en el plano (200).

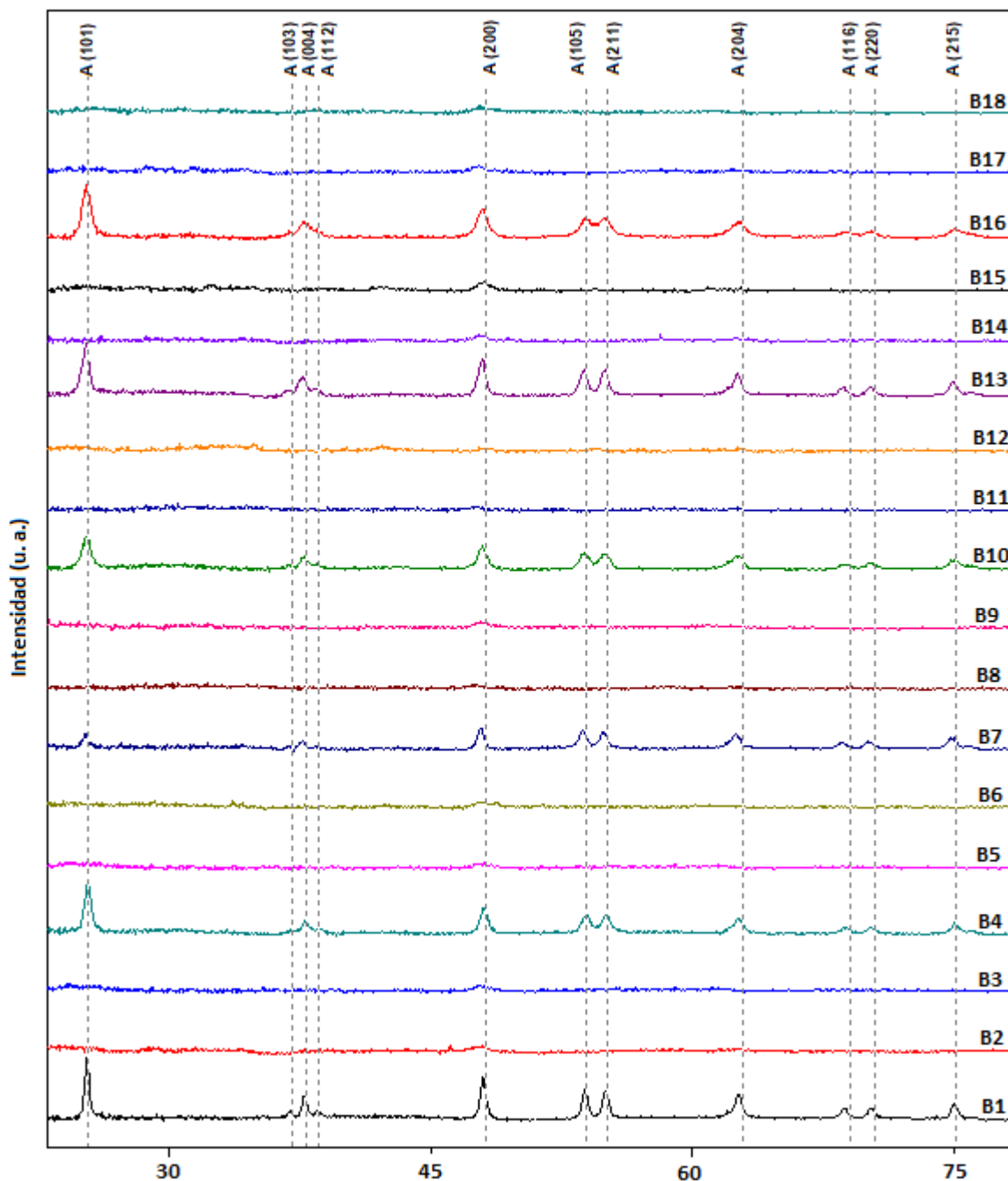


Figura 4.4 Espectro de rayos X de los experimentos "B" calcinados a 600°C.

En este caso la variable que tuvo un efecto significativo en la formación de la fase anatasa fue la razón agua/alcohol, ya que de acuerdo a los resultados cuando se utilizó 1.5 veces

más agua que alcohol se obtuvo la fase anatasa, en contraste cuando se utilizó 2.5 y 3.5 veces más agua que alcohol las muestras fueron amorfas.

Como se acaba de mencionar el parámetro que se evaluó fue la razón agua/alcohol, sin embargo si consideramos la razón agua/alcóxido tenemos valores de entre 10-1 y 50-1, los cuales son valores relativamente grandes, no obstante se ha reportado que un exceso de agua con respecto al alcóxido puede favorecer la síntesis de mezclas de fases de TiO₂ (74), lo cual puede ser beneficioso en aplicaciones fotocatalíticas, sin embargo en nuestro caso el exceso de agua puede ser la razón de que se obtenga un material que requiere mayor temperatura de calcinación para lograr la cristalización del TiO₂, puesto que al calcinar las muestras amorfas a 850° se presentó la fase rutilo, la **Figura 4.5** muestra el espectro de rayos X de algunas de esas muestras.

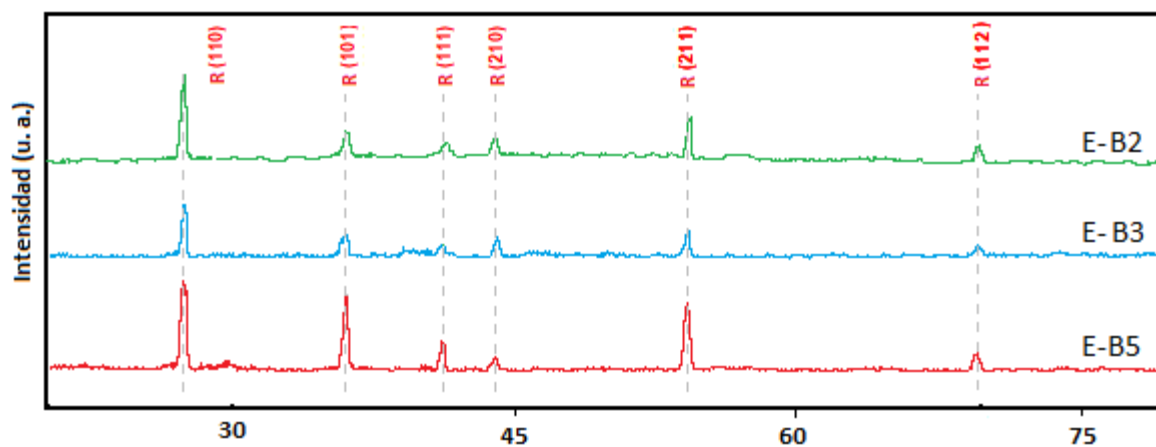


Figura 4.5 Espectro de rayos X de las muestras B2, B3 y B5 calcinadas a 850 °C.

La **Tabla 4.1** muestra el tamaño de cristalito de las muestras “A” y “B”, el cual fue determinado a partir de la fórmula de Scherrer:

$$d = \frac{B\lambda}{L\cos\theta} \quad (16)$$

Donde, **d** es el tamaño promedio del cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes (en nuestro caso 0.154 nm), **L** es el ancho a la altura media del pico de difracción (en radianes), θ es la posición del centro del pico en grados y **B** es un factor que depende de la forma del cristalito, usualmente se toma el valor de la unidad (75).

Tabla 4.1 Tamaño de cristalito de las muestras "A" y "B", y cantidad de anatasa en las muestras "A"

Muestra	Tamaño de cristalito fase anatasa (nm)	Tamaño de cristalito fase rutilo (nm)	Porcentaje peso de la fase anatasa (WA %)	Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
1-A	19			1-B	30
2-A	25			2-B	
3-A	15			3-B	
4-A	22	40	52.13	4-B	19
5-A	19			5-B	
6-A	26	27	83.01	6-B	
7-A	24			7-B	14
8-A	18			8-B	
9-A	22			9-B	
10-A	14	20	24.64	10-B	15
11-A	23			11-B	
12-A	20			12-B	
13-A	20			13-B	19
14-A				14-B	
15-A	19			15-B	
16-A	18	26	53.79	16-B	15
17-A	19	23	55.22	17-B	
18-A	19			18-B	21

Debido a que se presentó la coexistencia de la fase rutilo y anatasa en algunas muestras de los experimentos "A", se calculó la cantidad de cada fase en porcentaje en peso (W %) mediante la fórmula de Spurr:

$$W_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (17)$$

Donde, W_A es el porcentaje en peso de la fase anatasa, I_R e I_A corresponden a la intensidad de la orientación preferencial de la fase rutilo y anatasa, respectivamente (76).

4.2. Caracterización morfológica

Con el objetivo de obtener información sobre la forma y tamaño de partícula, todas las muestras fueron caracterizadas mediante SEM.

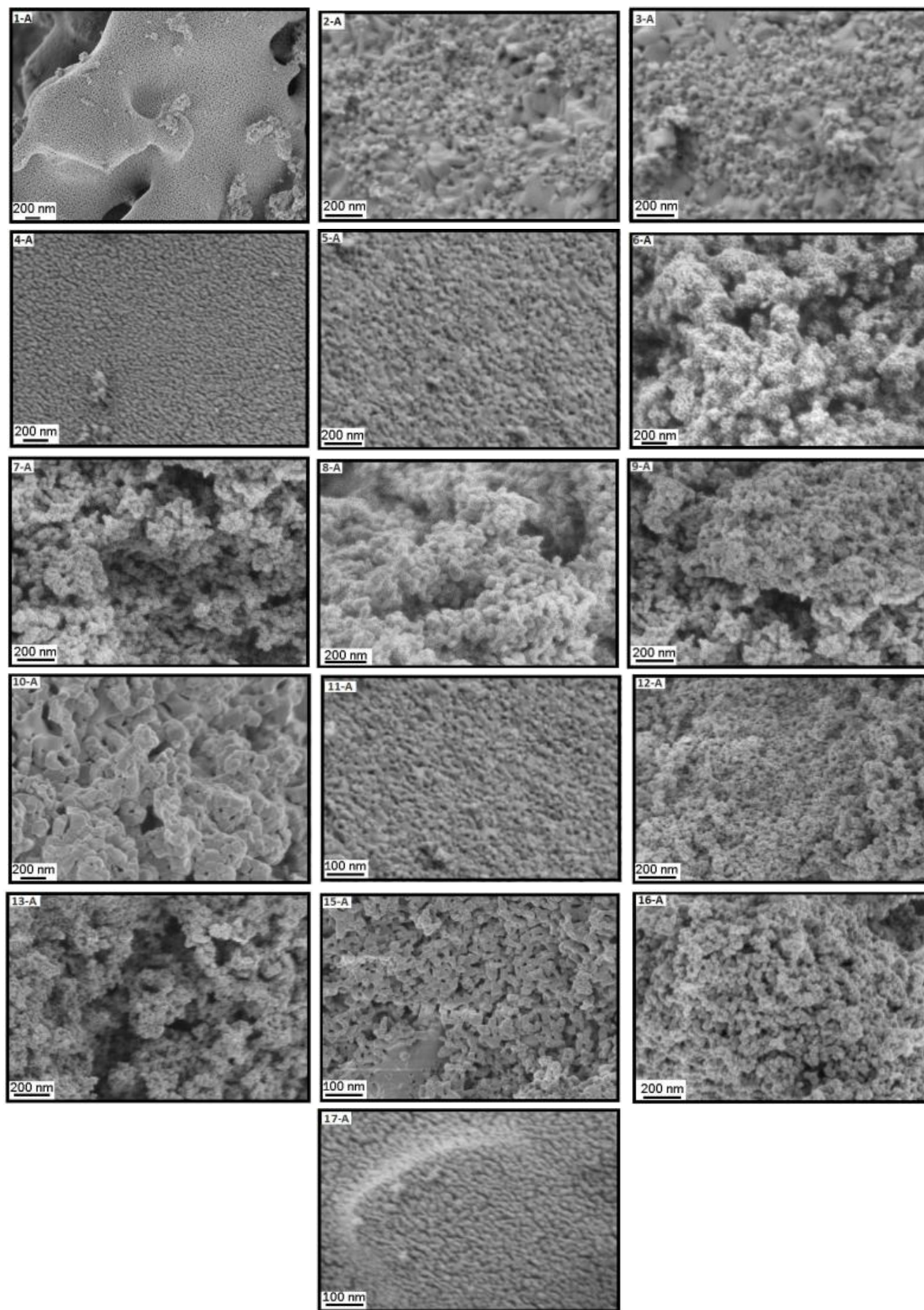
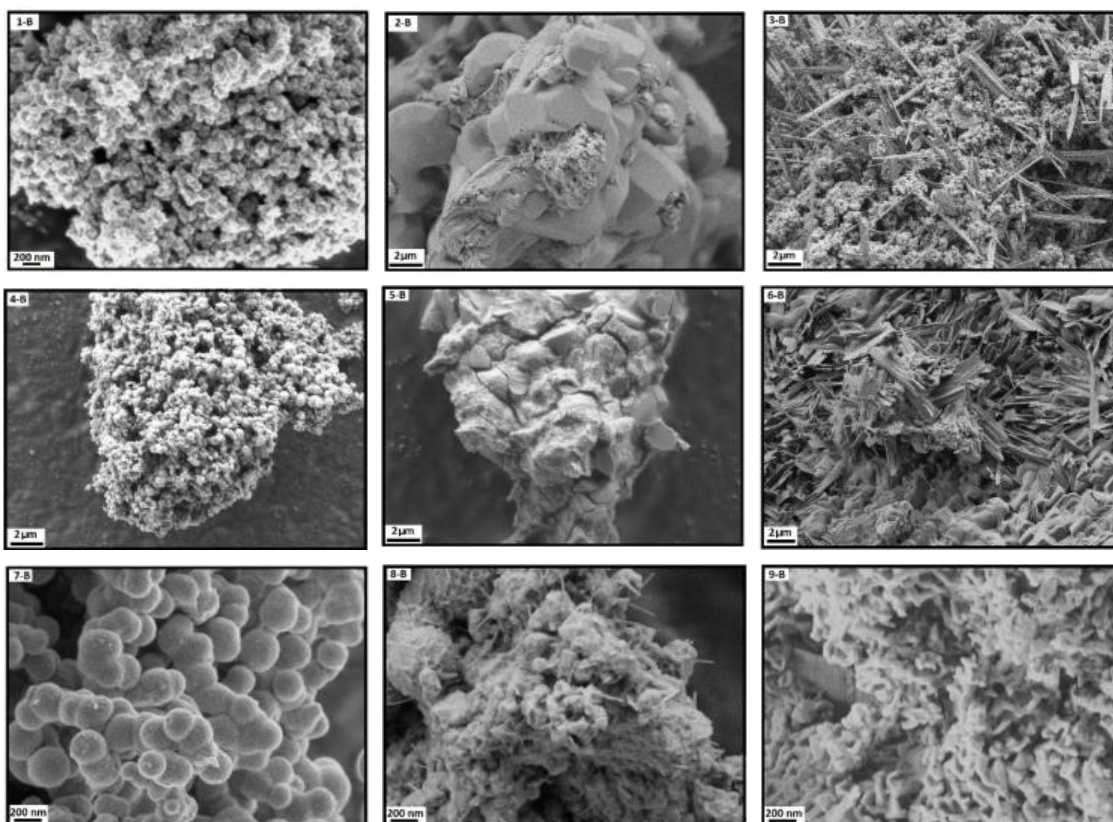


Figura 4.6 Micrografías SEM de las muestras "A".

La **Figura 4.6** muestra las micrografías SEM de todas las muestras “A”. Todas las muestras se componen de agregados de nanopartículas redondas, todas polidispersas, no obstante, mostraron buena homogeneidad respecto del tamaño de partícula. El tamaño de partícula de las muestras estuvo en el rango de 20 a 120 nm, la **Tabla 4.2** muestra el tamaño promedio de partícula de estas muestras. Cabe mencionar que el tamaño de partícula se estimó de manera estadística, apoyándose con el software ImageJ.

La **Figura 4.7** muestra las micrografías SEM de las muestras “B”, en este caso las morfologías se aprecian muy distintas, sin embargo, las muestras que cristalizaron presentaron una morfología similar, además que estas muestras tienen el tamaño de partícula más pequeño en contraste con las muestras amorfas. La **Tabla 4.2** muestra el tamaño promedio de partícula de las muestras “B”.



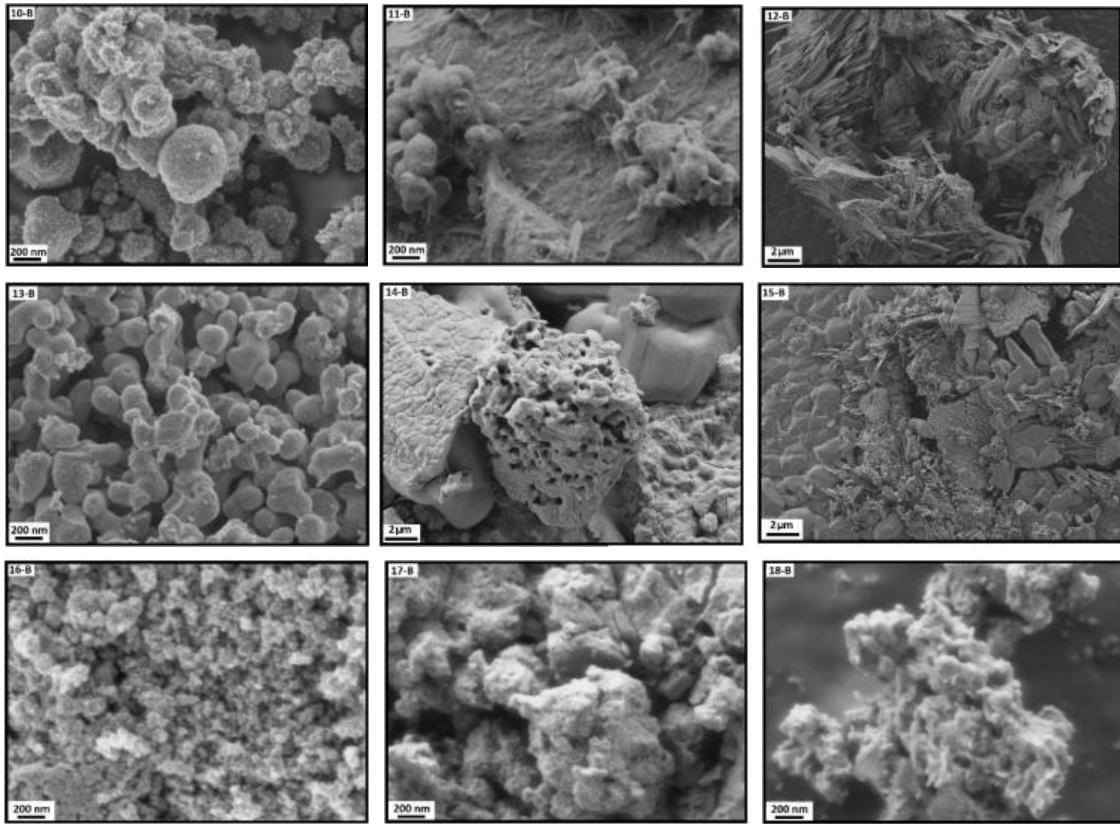


Figura 4.7 Micrografías SEM de las muestras “B”.

Tabla 4.2 Tamaño de partícula promedio de las muestras A y B.

Muestra	Tamaño de partícula (nm)	Muestra	Tamaño de partícula (nm)
1-A	21	1-B	93
2-A		2-B	3730
3-A	87	3-B	4310
4-A	68	4-B	550
5-A	40	5-B	3820
6-A	39	6-B	3540
7-A	30	7-B	25
8-A	91	8-B	129
9-A	41	9-B	170
10-A	120	10-B	85
11-A	32	11-B	209
12-A	22	12-B	3130
13-A	23	13-B	35
14-A	-	14-B	6020
15-A	37	15-B	2290
16-A	33	16-B	89
17-A	41	17-B	134
18-A	-	18-B	124

4.3. Desempeño fotocatalítico de las muestras "A"

La **Figura 4.8** muestra el desempeño fotocatalítico de las pastillas obtenidas a partir de los experimentos "A", a pesar de que se realizaron 18 pruebas experimentales, las muestras 14 y 18 no precipitaron, por lo tanto, solo se caracterizaron 16 muestras. De acuerdo a esta figura se observa que las pastillas absorbieron una cantidad significativa de colorante (anilina) durante el periodo que estuvieron en oscuridad (15% en promedio), cabe mencionar que a este tiempo la absorción de las pastillas se estabilizó, sin embargo, se esperaba que absorbieran una buena cantidad de colorante debido a la apariencia porosa de las pastillas, adicionalmente la fotólisis fue de alrededor de 23% a los 180 minutos de exposición a la lámpara de luz UV.

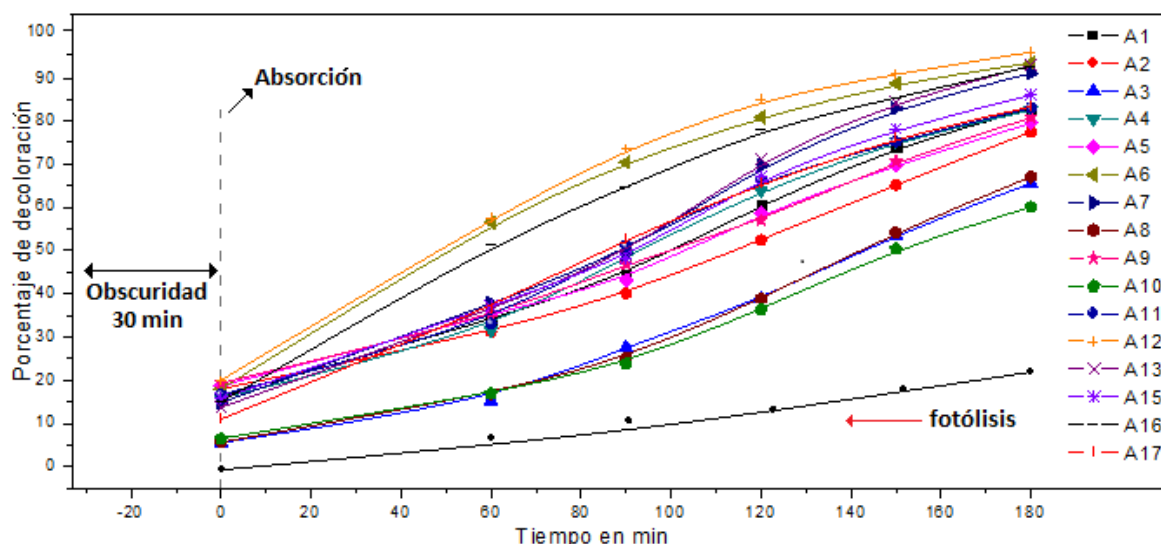


Figura 4.8 Desempeño fotocatalítico de las muestras "A" para la decoloración de anilina.

En cuanto al desempeño fotocatalítico, se observa en esta figura que las mejores pastillas mostraron un porcentaje de decoloración superior al 90%, en contraste las peores muestras mostraron un desempeño fotocatalítico apenas superior al 60%, al respecto, la **Tabla 4.3** muestra el desempeño fotocatalítico de las muestras a 180 minutos de exposición a la luz UV, en esta tabla se aprecia que la mejor muestra (12-A) alcanzó un 94.93% de desempeño fotocatalítico, seguida de las muestras 13-A, 6-A, 16-A y 7-A con 93.24, 93.35, 93.24 y 90.96 % respectivamente, mientras que las peores muestras: 10-A, 3-A, 8-A y 2-A solo mostraron

un desempeño fotocatalítico de 61.63, 64.54, 66.02 y 77.44 % respectivamente, para tratar de entender esta diferencia de desempeño fotocatalítico se resumen algunas características (fase cristalina, tamaño de partícula y desempeño fotocatalítico) de estas muestras en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.3 Desempeño fotocatalítico de las muestras "A" y "B" a 180 min de exposición a luz UV.

Muestra	% decoloración a 180 min	Muestra	% decoloración a 180 min
1-A	82.83	1-B	52.77
2-A	77.44	2-B	35.61
3-A	64.54	3-B	13.00
4-A	82.38	4-B	46.44
5-A	79.42	5-B	18.50
6-A	93.35	6-B	26.14
7-A	90.96	7-B	71.34
8-A	66.02	8-B	36.91
9-A	80.71	9-B	28.17
10-A	61.63	10-B	42.07
11-A	83.03	11-B	17.58
12-A	94.93	12-B	14.71
13-A	93.24	13-B	70.59
14-A	-	14-B	18.92
15-A	85.93	15-B	29.23
16-A	92.56	16-B	46.47
17-A	83.25	17-B	33.54
18-A	-	18-B	31.06

De acuerdo a la **Tabla 4.4** el tamaño de partícula mostro un efecto significativo en cuanto al desempeño fotocatalítico, puesto que el tamaño de partícula de las mejores muestras fue de entre 22 y 39 nm, en contraste el tamaño de partícula de las peores muestras fue de entre 77 y 120 nm.

Tabla 4.4 Características de las mejores y peores muestras.

Muestra	Fase cristalina	Tamaño de partícula (nm)	Desempeño fotocatalítico a 180 min
6-A	Anatasa (83.01%)	39	93.35 %
7-A	Anatasa	30	90.96 %
12-A	Anatasa	22	94.93 %
13-A	Anatasa	23	93.24 %
16-A	Anatasa (53.79%)	33	92.56 %
10-A	Anatasa (24.64)	120	61.63 %
8-A	Anatasa	91	66.02 %
3-A	Anatasa	87	64.54 %
2-A	Anatasa	77	77.44%

El mejor desempeño fotocatalítico de las muestras con menor tamaño de partícula se puede deber a que poseen una mayor área superficial, pues es bien conocido que conforme se disminuye el tamaño de un material se incrementa el área superficial, este efecto juega un rol importante debido a que el material se vuelve más activo, pues aumenta el contacto o enlace con los materiales que lo rodean, causando cambios significativos en las propiedades de dicho material (77). Adicionalmente las muestras que presentaron un porcentaje de degradación moderada; entre 79 y 85 % (muestras que no aparecen en la **tabla 4.4**) presentaron un tamaño de partícula de entre 21 y 40 nm, además mostraron únicamente la fase anatasa, a excepción de las muestras 4-A y 17-A, que presentaron la coexistencia de las fases anatasa y rutilo con un tamaño de partícula de 68 y 70 nm, respectivamente, es decir a pesar de que estas muestras tienen la fase anatasa y el tamaño de partícula similar al de las mejores muestras, no presentan el mismo desempeño fotocatalítico, por lo que debe haber otro parámetro que afecte el desempeño fotocatalítico el cual puede ser la morfología de las muestras; de acuerdo a las micrografías SEM las muestras con degradación moderada (muestras 1, 5, 9, 11, 15 y 17-B) en general presentan aglomerados de partículas más compactos a diferencia de las mejores muestras, las cuales tienden a aglomerados mucho más porosos, esta diferencia en la superficie de las muestras puede ser la causa del mejor rendimiento fotocatalítico de las mejores muestras.

En cuanto a las muestras que presentaron la coexistencia de las fases anatasa y rutilo, se observa que hasta un 50% de rutilo resulta beneficioso, pues de acuerdo a la **Tabla 4.5** las muestras 4-A, y 17-A mostraron un 83% de desempeño fotocatalítico, teniendo en cuenta que el tamaño de partícula de estas muestras fue de 70 nm, en contraste las muestras con 100% anatasa y con un tamaño de partícula cercano a 70 nm (muestras 2, 3, y 8A) presentaron un peor desempeño fotocatalítico (ver **Tabla 4.4**). Resultados similares obtuvieron C. K. Chan et al, pues utilizaron mezclas de anatasa-rutilo para degradar fenol, obteniendo un buen desempeño fotocatalítico con hasta un 70% de contenido de rutilo, decayendo significativamente para valores más altos de rutilo (78). S. Bakardjieva et al. estudiaron la degradación de 4-clorofenol con mezclas de anatasa-rutilo y reportaron resultados aceptables con contenidos de hasta 53 % de rutilo (79). Z. He et al. reportaron valores aceptables para la remoción de naranja de metilo con contenidos de rutilo de hasta el 56%, disminuyendo significativamente al aumentar la cantidad de rutilo (80). En los estudios mencionados anteriormente los mejores resultados se reportaron con cantidades de rutilo de entre 10 y 20%, lo que concuerda con la muestra 6-A, cuyo contenido de rutilo fue de 17%. De acuerdo a la literatura el aumento del desempeño fotocatalítico en una mezcla de fases anatasa-rutilo, se debe a que bajo iluminación UV se transfieren electrones de la banda de conducción de la anatasa a la banda de conducción del rutilo, permitiendo un mayor tiempo de vida de los portadores de carga y de esa manera más huecos estarán disponibles para las reacciones fotocatalíticas (81). En cuanto a la muestra 10-A resulta evidente su bajo desempeño fotocatalítico debido a su mayor tamaño de partícula.

Tabla 4.5 Muestras que presentaron la coexistencia de la fase rutilo y anatasa.

Muestra	Tamaño de partícula	Porcentaje peso de fase la anatasa (WA %)	Desempeño fotocatalítico a 180 min
4-A	68	52.13	82.38
6-A	39	83.01	93.35
10-A	120	24.64	61.63
16-A	33	53.79	92.56
17-A	70	55.22	83.25

4.4. Desempeño fotocatalítico de las muestras "B"

La **Figura 4.9** muestra el desempeño fotocatalítico de las muestras "B", en la figura se aprecia que las muestras en obscuridad absorbieron 20% de colorante (anilina) en promedio después de permanecer 30 minutos en obscuridad, en este caso se observó un mal desempeño fotocatalítico debido a que la mayoría de las muestras presentaron un desempeño fotocatalítico de entre 20 y 36%, este mal desempeño se debe principalmente a que fueron muestras amorfas; al respecto, N. Ohtani et al. estudiaron la actividad fotocatalítica del TiO₂ amorfo y reportaron que el TiO₂ amorfo presenta mayores velocidades de recombinación debido al gran número de defectos que posee, los cuales actúan como centros de recombinación, resultando en la anulación de la actividad fotocatalítica (82). Las muestras "B" que cristalizaron (1-B, 4-B, 7-B, 10-B, 13-B Y 16-B) únicamente presentaron la fase anatasa, de entre estas solo dos muestras mostraron un buen desempeño fotocatalítico, estas muestras fueron la 7-B y 13B.

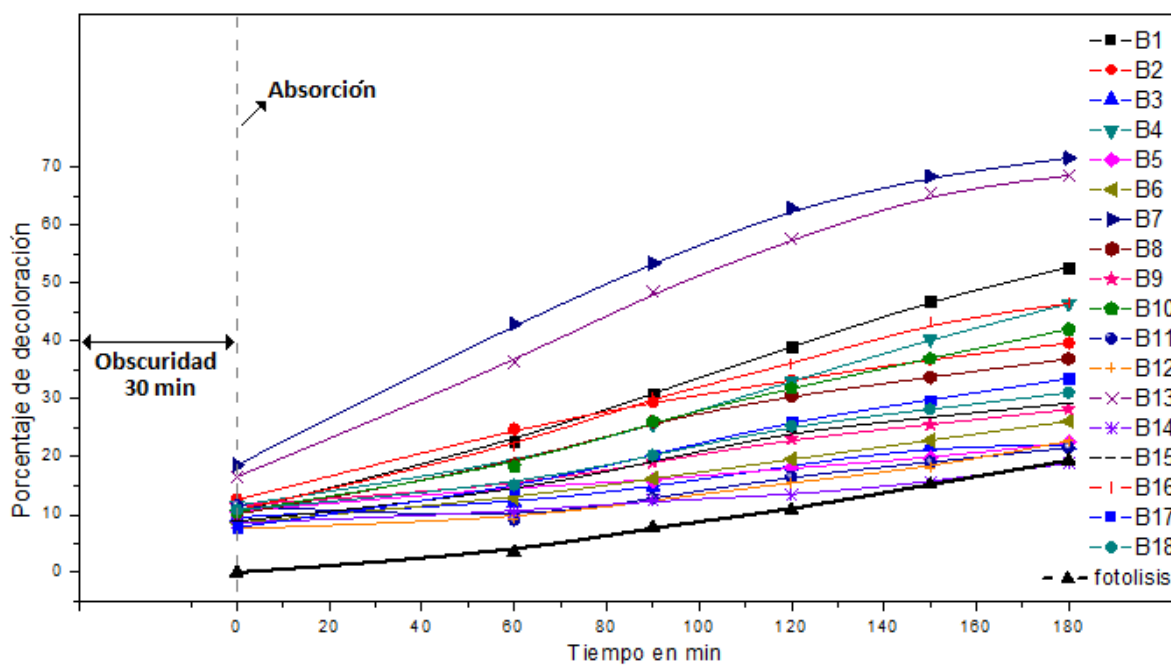


Figura 4.9 Desempeño fotocatalítico de las muestras "B" para la decoloración de anilina.

La **Figura 4.3** muestra el desempeño fotocatalítico de las muestras "B" a 180 min. El mejor desempeño de estas muestras se puede deber su menor tamaño de partícula, el cual fue

entre 25 y 35 nm (ver **Tabla 4.2**) y posiblemente a su morfología, ya que ambas muestras mostraron aglomerados esféricos de nanopartículas y a su vez estos aglomerados presentan una apariencia porosa lo que podría aumentar su área superficial y por ende su desempeño fotocatalítico, mientras que las muestras: 1-B, 4-B, 10-B Y 16-B presentaron tamaños de partícula cercanos a los 100 nm, de ahí su menor desempeño fotocatalítico.

4.5. Análisis de las muestras “A” de acuerdo al método de Taguchi

Los experimentos fueron planteados de acuerdo al método Taguchi, este método permite obtener las mejores condiciones experimentales, además de optimizarlas, para ello primero se debe definir la señal de salida a evaluar. De acuerdo a las secciones anteriores el tamaño de partícula y la mezcla de fases cristalinas son factores muy importantes que afectan el desempeño fotocatalítico, por lo tanto se podría tomar como factor de salida el tamaño de partícula, haciendo un análisis con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula o hacer el análisis para determinar la razón anatasa-rutilo más conveniente, sin embargo en nuestro caso se decidió tomar como señal de salida el porcentaje de decoloración (desempeño fotocatalítico), ya que para obtener ese dato se requiere hacer microscopia UV-vis, la cual es relativamente más rápida y sencilla de realizar que las microscopias de rayos X y SEM; técnicas necesarias para determinar la razón anatasa-rutilo y el tamaño de partícula respectivamente. En este caso nuestro objetivo es maximizar el desempeño fotocatalítico por lo que utilizaremos la relación:

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum \frac{1}{y^2} \right) \quad (18)$$

La **Tabla 4.6** muestra el cálculo de S/N de las muestras A, tomado como señal el desempeño fotocatalítico a 180 min, mientras que la **Tabla 4.7** muestra la respuesta de la razón S/N.

Tabla 4.6 Razón S/N de las muestras A para el desempeño fotocatalítico.

Muestra	% decoloración a 180 min	S/N
1-A	82.83	38.36
2-A	77.44	37.78
3-A	64.54	36.20
4-A	82.38	38.32
5-A	79.42	38.00
6-A	93.35	39.40
7-A	90.96	39.18
8-A	66.02	36.39
9-A	80.71	38.14
10-A	61.63	35.80
11-A	83.03	38.38
12-A	94.93	39.55
13-A	93.24	39.39
14-A	-	-
15-A	85.93	38.68
16-A	92.56	39.33
17-A	83.25	38.41

Tabla 4.7 Respuesta de la razón S/N de las muestras A para el desempeño fotocatalítico.

Símbolo	Parámetro	Promedio de S/N			Nivel adecuado	Dato del nivel adecuado
		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3		
A	Precursor de Ti	37.97	38.50		2	Butóxido
B	Catalizador	38.01	38.39		2	HCl
C	Relación: Solvente/ácido acético	37.67	38.69	38.28	2	7/4 (58/33)
D	Concentración del precursor de Ti	38.393	37.79	38.395	3	1.4
E	Solvente	38.38	38.77	37.42	2	metanol
F	Tiempo de reflujo (h)	38.83	38.34	37.65	1	1
G	Temperatura de síntesis (°C)	38.58	37.50	38.29	1	55
Promedio total de S/N= 38.2						

En la **Tabla 4.7** se observa el promedio de la razón S/N para los diferentes niveles de cada parámetro. Este valor se calculó como sigue: por ejemplo, si observamos la columna correspondiente al parámetro A, los primeros 9 experimentos toman el nivel 1 (ver **Tabla 3.3** del capítulo experimental) por lo que se calcula el promedio de S/N de esos 9

experimentos (de 1-A a 9-A) dando como resultado 37.97, de esa manera se obtiene el promedio S/N del parámetro A al nivel 1. Para el parámetro A al nivel 2 se obtiene el promedio de S/N de 10-A a 18-A, obteniéndose un valor de 38.50, de manera similar se completa la tabla 4.7. Los valores más altos de la razón S/N de cada nivel, corresponden al mejor nivel de cada parámetro, por lo tanto los valores de esos niveles corresponden a las mejores condiciones experimentales de las pruebas “A”, sin embargo, estos resultados se pueden optimizar para ello se debe determinar los parámetros que presenten una influencia significativa en el desempeño fotocatalítico, por lo que se grafica el promedio S/N contra su respectivo nivel y mediante una inspección visual se determina las gráficas con la mayor pendiente, las cuales corresponderán a los parámetros con la mayor efecto en el desempeño fotocatalítico. La **Figura 4.10** muestra las gráficas del promedio S/N de cada parámetro a sus diferentes niveles, las gráficas con la mayor pendiente corresponden a los siguientes parámetros: Relación alcohol/ácido acético, solvente, tiempo de reflujo y temperatura de síntesis.

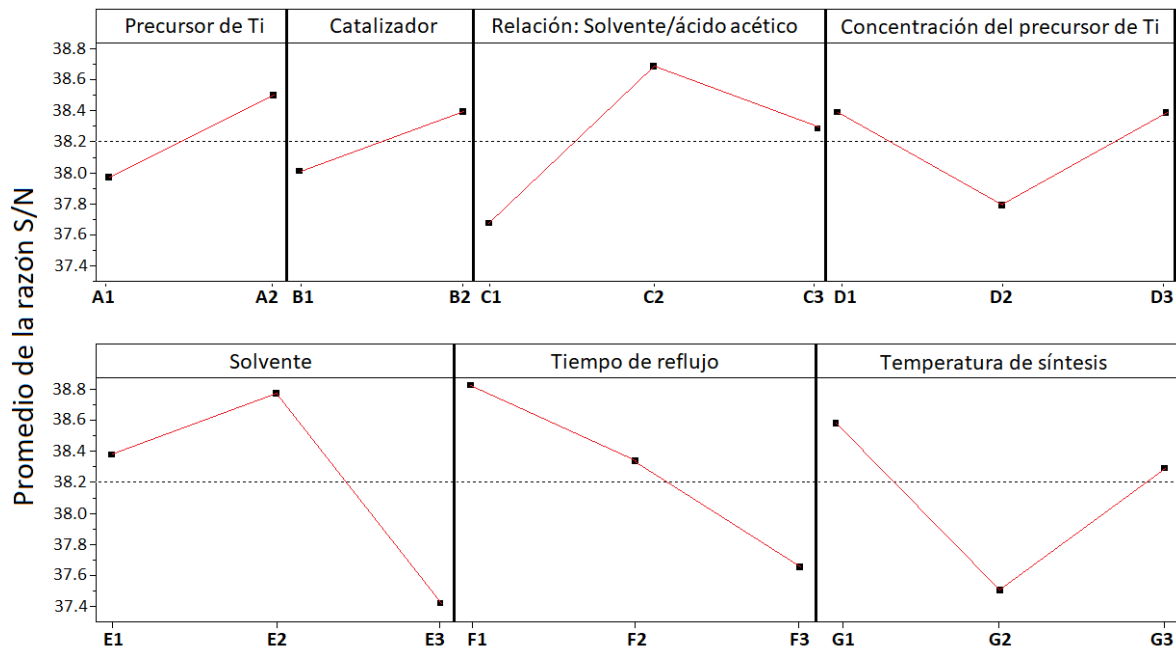


Figura 4.10 Promedio de la razón S/N para cada nivel de los parámetros experimentales “A”.

Para los experimentos de optimización, las variables con la mayor influencia en la señal de salida se ajustan, es decir se proponen nuevos niveles para esos parámetros con el objetivo

de obtener el mejor resultado posible, mientras que las variables con el menor efecto en la señal de salida junto con las variables cualitativas se mantendrán constantes. El diseño experimental para la optimización del experimento “A” se describe en la sección 3.3 del capítulo de desarrollo experimental. La **Tabla 4.8** muestra el desempeño fotocatalítico de las muestras optimizadas, como se puede apreciar el aumento del desempeño fotocatalítico fue muy poco, apenas del 3%, sin embargo, se debe tener en cuenta que ya se había obtenido una muestra con un desempeño fotocatalítico muy bueno, del 94.93%, por lo que se esperaba como máximo una mejoría del 5%. Estas muestras mostraron exclusivamente la fase anatasa. La **Figura 4.11** muestra las micrografías SEM de estas muestras, como se puede apreciar todas las muestras presentan una morfología y tamaño de partícula similar (entre 25 y 30 nm), por lo que este leve aumento puede deberse a un leve incremento del área superficial. De acuerdo a la **Tabla 4.8** la mejor muestra fue la 1-A-OP, a partir de este punto se trabajó únicamente con esta muestra para la adición de metales catalizadores, para la fabricación de recubrimientos, para las pruebas bactericidas y la prueba de remoción de materia orgánica de agua contaminada.

Tabla 4.8 Desempeño fotocatalítico de las muestras optimizadas del experimento “A”.

Muestra	Desempeño fotocatalítico a 180 min
1-A-Op	97.61
2-A-Op	95.58
3-A-Op	95.94
4-A-Op	95.18
5-A-Op	94.32
6-A-Op	94.88
7-A-Op	95.75
8-A-Op	95.42
9-A-Op	94.34

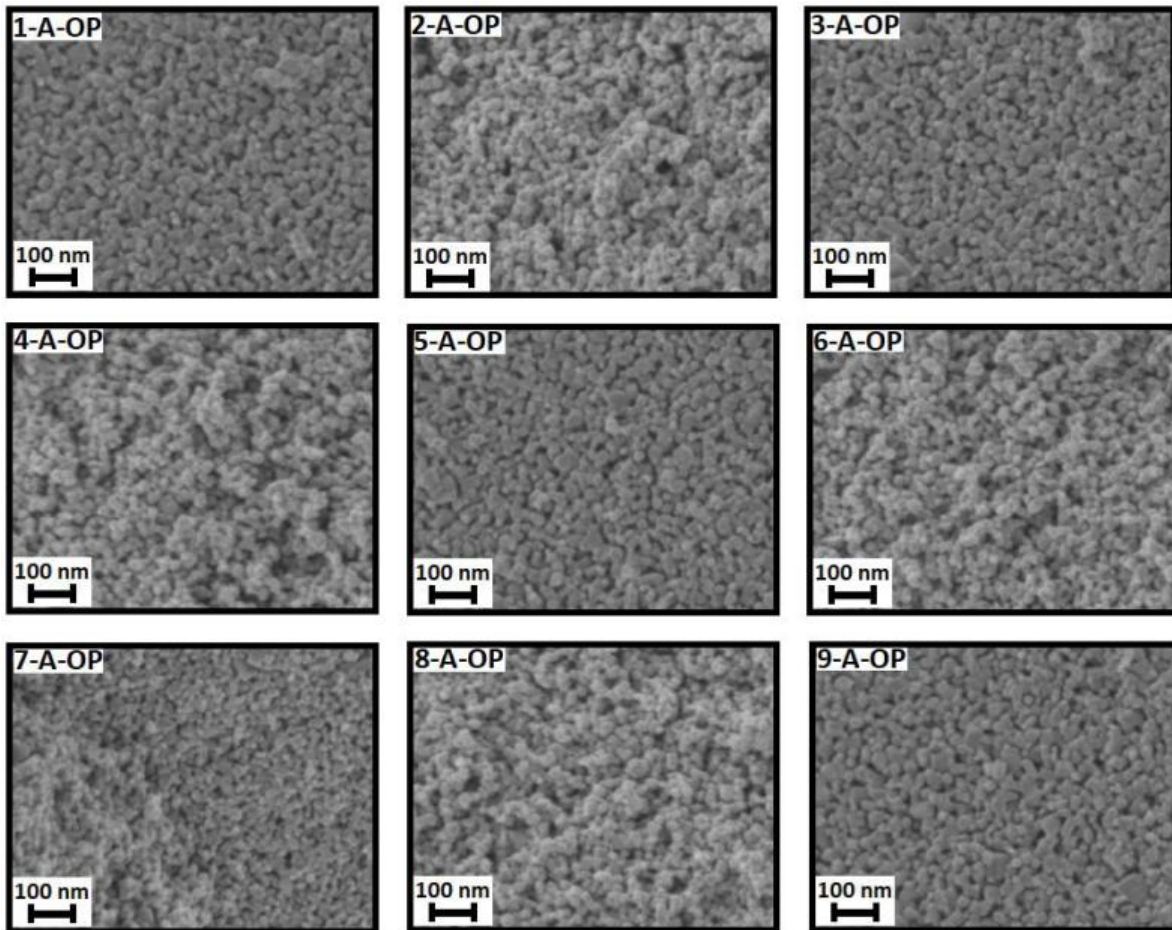


Figura 4.11 Micrografías SEM de las muestras optimizadas “A”.

4.6. Análisis de las muestras “B” de acuerdo al método de Taguchi

Al igual que las muestras “A” el objetivo es maximizar el desempeño fotocatalítico por lo que se sigue utilizando la relación:

$$\frac{S}{N} = -10 \log \frac{1}{n} \left(\sum \frac{1}{y^2} \right) \quad (19)$$

La **Tabla 4.9** muestra el cálculo de S/N de las muestras B, tomado como señal de salida el desempeño fotocatalítico a 180 min, mientras que la **Tabla 4.10** muestra la respuesta de la razón S/N.

Los valores más altos de la razón S/N de cada nivel, corresponden al mejor nivel de cada parámetro, por lo tanto, los valores de esos niveles corresponden a las mejores condiciones experimentales de las pruebas “B”. Ahora que ya se conocen las mejores condiciones

experimentales se precede a obtener las gráficas del promedio S/N de cada parámetro a sus diferentes niveles, las gráficas con la mayor pendiente corresponden a los siguientes parámetros con un efecto significativo en la respuesta de salida, de acuerdo a la **Figura 4.12** estos parámetros son: solvente, base catalizadora, Relación agua/alcohol, tiempo de reflujo y concentración, de entre estos parámetros el solvente y la base catalizadora se mantendrán fijos, mientras que se ajustaran los niveles de los parámetros: Relación agua/alcohol, tiempo de reflujo y concentración del precursor. El diseño de estos experimentos se describe en la sección 3.3.

Tabla 4.9 Razón S/N de las muestras B para el desempeño fotocatalítico.

Muestra	% decoloración a 180 min	S/N
1-B	52.77	34.45
2-B	35.61	31.03
3-B	13.00	22.28
4-B	46.44	33.34
5-B	18.5	25.34
6-B	26.14	28.35
7-B	71.34	37.07
8-B	36.91	31.34
9-B	28.17	29.00
10-B	42.07	32.48
11-B	17.58	24.90
12-B	14.71	23.35
13-B	70.59	36.97
14-B	18.92	25.54
15-B	29.23	29.32
16-B	46.47	33.34
17-B	33.54	30.51
18-B	31.06	29.84

En la **Tabla 4.11** se observa el resultado de las muestras optimizadas “B”, en este caso el aumento del desempeño fotocatalítico fue del 10%, esta mejoría puede deberse a que en general las nanopartículas se aprecian menos compactas con respecto a las primeras muestras, lo que puede ser benéfico para la fotocatalisis, adicionalmente el tamaño de partícula fue más homogéneo para todas estas muestras, el cual fue de 30 nm en promedio, ver **Figura 4.13**.

Tabla 4.10 Respuesta de la razón S/N de las muestras B para el desempeño fotocatalítico.

Símbolo	Parámetro	Promedio de S/N			Nivel adecuado	Dato del nivel adecuado
		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3		
A	Precursor de Ti	30.24	29.58		1	Isopropóxido
B	Solvente	28.08	29.80	31.85	3	metanol
C	Catalizador	34.60	28.11	27.02	1	Hidróxido de amonio
D	Relación: Agua/Solvente	30.25	30.60	28.88	2	5/2 (357/143)
E	Temperatura de síntesis	30.28	30.02	29.43	1	55
F	Tiempo de reflujo (h)	30.82	30.20	28.70	1	1
G	Concentración del precursor de Ti (°C)	28.50	31.45	29.77	2	0.1
Promedio total de S/N= 29.91						

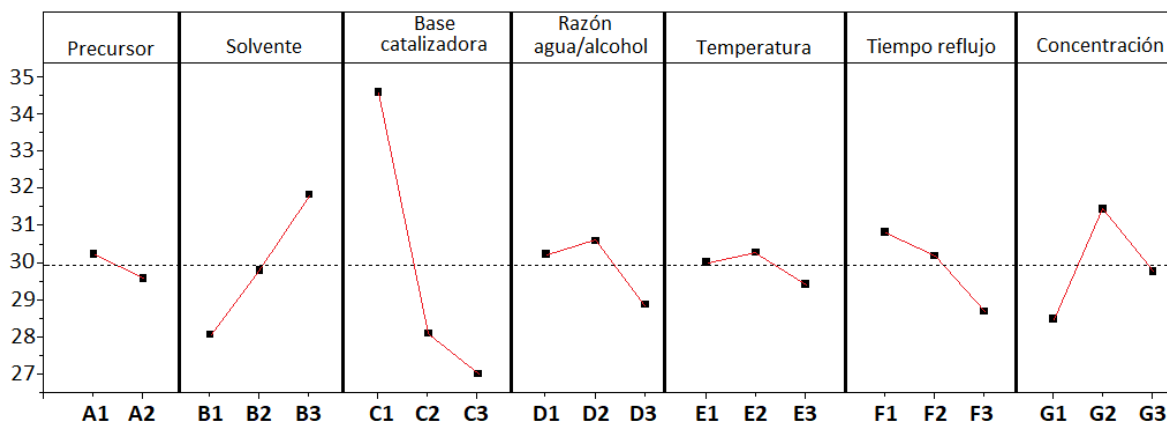


Figura 4.12 Promedio de la razón S/N para cada nivel de los parámetros experimentales “B”.

Tabla 4.11 Desempeño fotocatalítico de las muestras optimizadas del experimento "B"

Muestra	Desempeño fotocatalítico a 180 min
1-B-Op	77.03
2-B-Op	73.69
3-B-Op	78.40
4-B-Op	78.86
5-B-Op	71.66
6-B-Op	81.81
7-B-Op	80.97
8-B-Op	77.33
9-B-Op	77.68

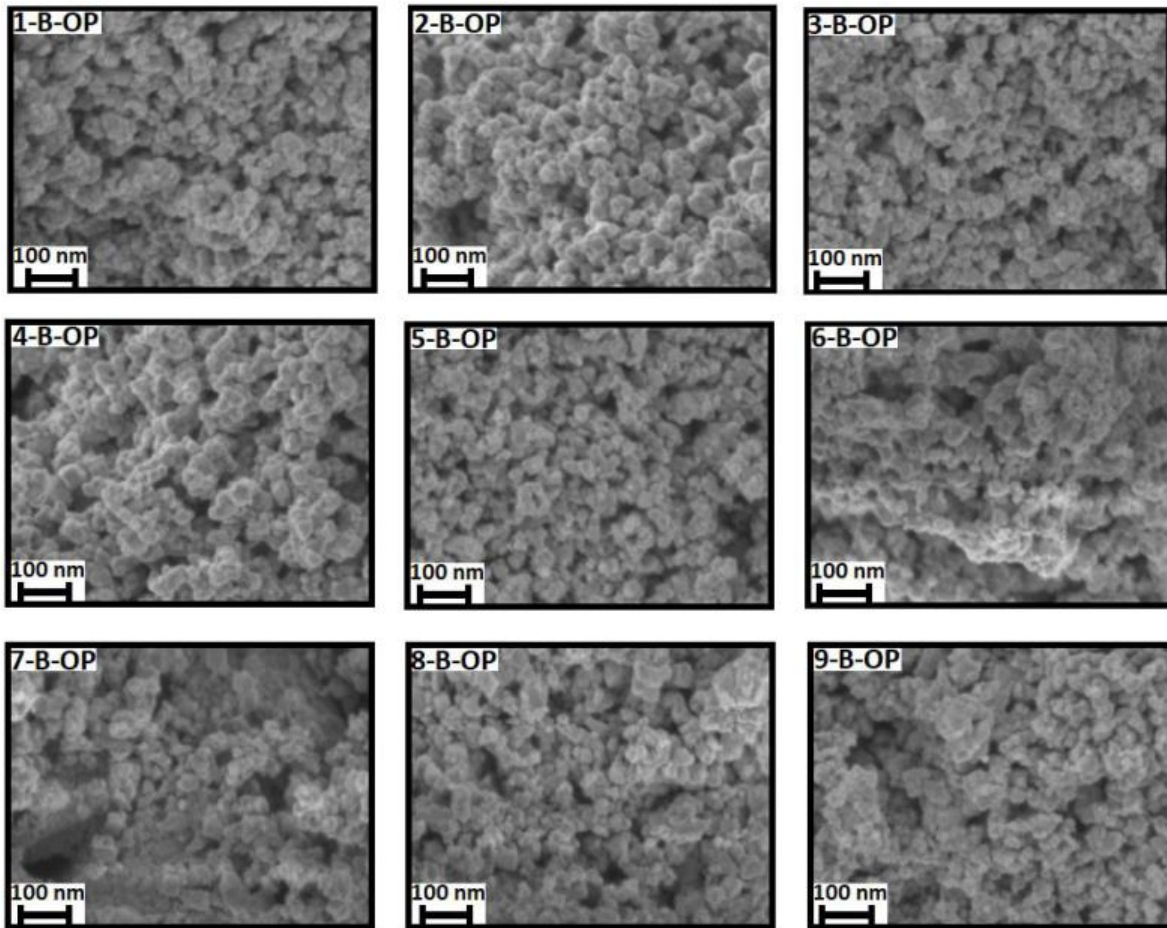


Figura 4.13 micrografías SEM de las muestras optimizadas "B".

De acuerdo a la **Tabla 4.11** la mejor muestra fue la 6-B-OP, por esa razón a partir de este punto solo se trabajó con esa muestra para la adición de metales catalizadores, para la fabricación de recubrimientos, para las pruebas bactericidas y para la prueba de remoción de materia orgánica de agua contaminada. De acuerdo a lo anterior las mejores muestras fueron la 1-A-OP y la 6-B-OP, por esa razón estas muestras fueron comparadas con una muestra comercial, los polvos CAS-1317-70-0, se eligieron estos polvos debido a que presentan características similares a las sintetizadas en este trabajo; presentan únicamente la fase anatasa con un tamaño de partícula de 25 nm, además poseen buenas propiedades fotocatalíticas. Al respecto, A. Zyoud et al (83). evaluaron las propiedades de esta muestra comercial para la degradación de fenazopiridina en suelos bajo irradiación solar, U.G. Akpan y B.H. Hameed (84) evaluaron el desempeño fotocatalítico de polvos CAS-1317-70-0 mediante la degradación de pigmento azoico, rojo ácido 1, obteniendo casi el 100% de degradación en 240 minutos. La **Figura 4.14** muestra una comparativa de las muestras optimizadas y la muestra comercial CAS-1317-70-0 (todas las muestras en forma de pastilla), en ambos casos las muestras optimizadas mostraron un mejor desempeño fotocatalítico, esta comparativa se realizó con el objetivo de determinar qué tan bueno es el material que se ha sintetizando y de acuerdo a esta figura se puede concluir que se ha obtenido un material competitivo.

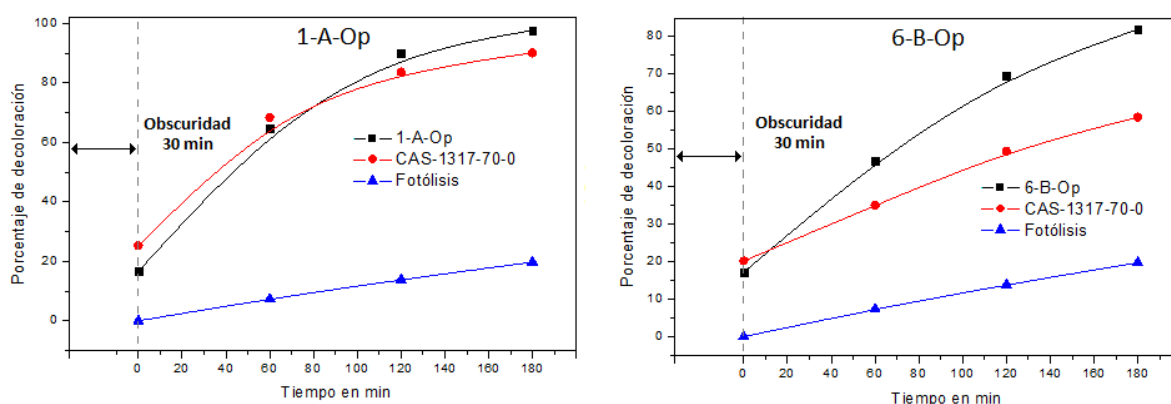


Figura 4.14 Comparativa del desempeño fotocatalítico de las muestras optimizadas con la muestra CAS-1317-70-0.

4.7. Adición de metales catalizadores

A las mejores muestras optimizadas (1-A-Op y 6-B-Op) se les adicionaron plata y níquel como metales catalizadores. La **Figura 4.15** muestra el desempeño fotocatalítico de la muestra 1-A-Op con los diferentes metales catalizadores. Para el caso de la muestra 1-A-Op el número de inmersiones de las pastillas de TiO_2 en la solución precursora de plata y de níquel no fue significativo, ya que mostraron resultados similares. Además, la adición de metales catalizadores no mejoro el desempeño fotocatalítico respecto a las muestras sin metales tomando como referencia un tiempo de 180 minutos, sin embargo, es de destacar que las muestras con 4 y 6 inmersiones en la solución de plata y de níquel respectivamente, presentaron una rápida decoloración, alcanzando cerca de un 80% de decoloración a los 60 minutos de exposición, en contraste la muestra sin metales solo decoloro alrededor del 60% de anilina a los 60 minutos. Una de las posibles razones de la mejoría del desempeño fotocatalítico (a 60 minutos) en la muestra 1-A-Op con 4 inmersiones en la solución de plata se puede deber a que la reducción de los iones de plata a plata metálica consume electrones lo que mejora la separación de cargas y disminuye el proceso de recombinación (85). Otra razón del incremento del desempeño fotocatalítico se puede deber a que la unión del metal con el TiO_2 forma una barrera Schottky debido a que se equilibran los niveles de fermi, como resultado en la unión se forma una región de carga espacial la cual favorece la separación de las cargas fotogeneradas (86). La degradación fotocatalítica generalmente incrementa rápidamente y después de determinado tiempo incrementa lentamente. Esto puede deberse a que, con el incremento de la degradación con el tiempo, disminuye la concentración de la sustancia objetivo (en este caso azul de metilo) e incrementa la concentración de las especies intermedias las cuales pueden ser resistentes a la degradación fotocatalítica lo que resulta en un lento incremento del desempeño fotocatalítico (87).

Para el caso de la muestra optimizada a partir de los experimentos “B” (6-B-Op) los metales catalizadores no solo no mejoraron el desempeño fotocatalítico, si no que empeoraron el desempeño de esta muestra, ver **Figura 4.16**. La **Figura 4.17** y la **Figura 4.18** muestran la

cantidad y distribución de los metales catalizadores sobre la superficie de las muestras 1-A-Op y 6-B-Op, respectivamente. De acuerdo a esas figuras la distribución de los metales fue muy homogénea y como era de esperarse la cantidad de los metales catalizadores aumenta con el número de inmersiones. Algunos de los factores que pueden ser la causa de que las muestras 6-B-Op adicionadas ya sea con Ni o con Ag presenten un menor desempeño fotocatalítico pueden ser la menor cantidad de estos metales con respecto a la muestra 1-A-Op. Por otro lado también puede influir la concentración de la sustancia objetivo, en este caso anilina, al respecto: I. Ganesh et al (88) fabricaron películas de TiO_2 dopadas con diferentes concentraciones de níquel y evaluaron su desempeño fotocatalítico mediante la degradación de azul de metileno a diferentes concentraciones, encontraron que a bajas concentraciones de azul de metileno (3ppm) se pueden tener buenos resultados con TiO_2 dopado con Ni con concentraciones de entre 0.1 y 10 wt%, con forme aumentaron la concentración de azul de metileno, las concentraciones más altas de níquel se volvieron menos eficientes, mientras que las concentraciones más bajas mantuvieron relativamente su desempeño fotocatalítico, concluyeron que la concentración óptima de Ni fue de 0.5 wt% para una concentración de azul de metileno de entre 3 y 10 ppm, en nuestro caso la máxima concentración de Ni en la muestra 6-B-Op fue de 0.09 wt% a una concentración de anilina de $25\mu\text{mol}$ (2.3ppm), por lo tanto es probable que la baja concentración de Ni sea la razón del pobre desempeño fotocatalítico de esta muestra. La concentración óptima de estos metales catalizadores es crucial para mejorar el desempeño fotocatalítico, ya que a altas concentraciones estos metales actúan como centros de recombinación, sin embargo, a concentraciones por debajo del nivel óptimo conduce a una menor adsorción de la luz, ambas situaciones reducen el desempeño fotocatalítico (89).

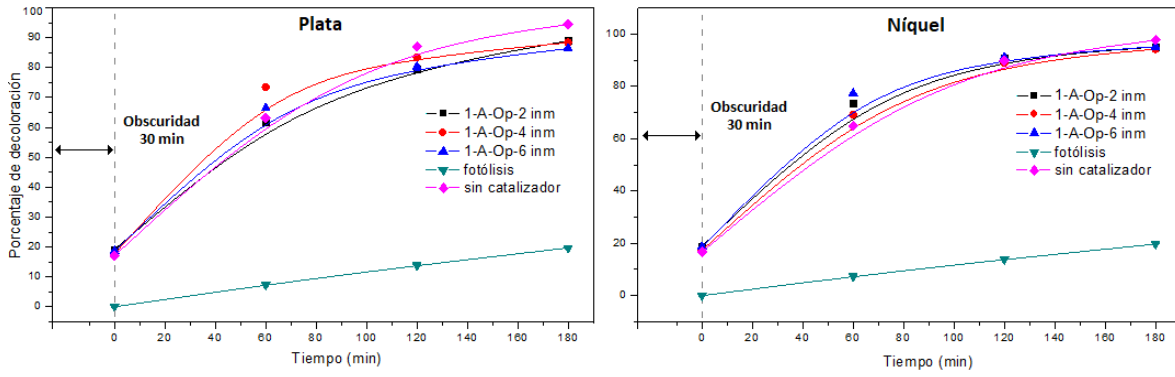


Figura 4.15 Desempeño fotocatalítico de la muestra 1-A-Op adicionada con plata y níquel como catalizadores.

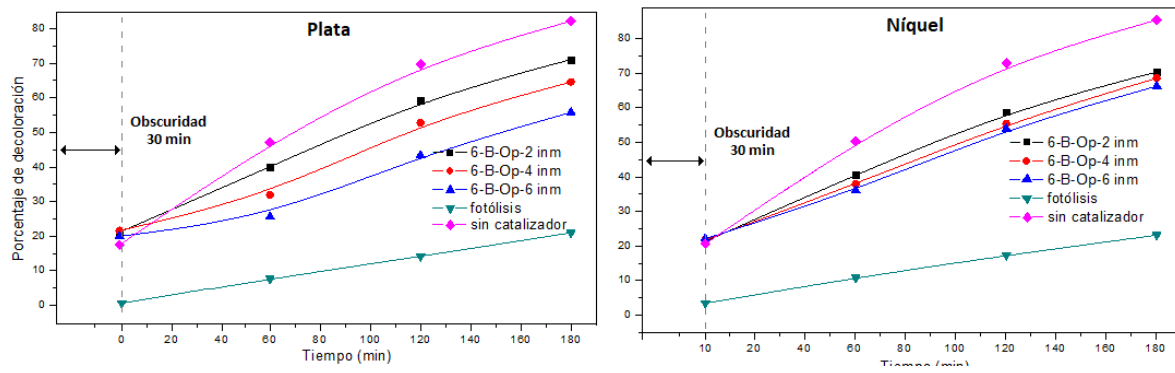
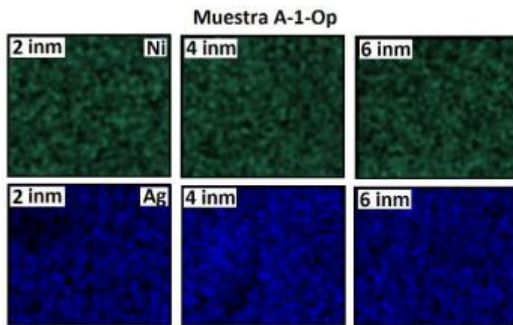


Figura 4.16 Desempeño fotocatalítico de la muestra 6-B-Op adicionada con plata y níquel como catalizadores.



Número de inmersiones	Porcentaje en peso (wt%) de los metales catalizadores en la muestra 1-A-Op	
	Níquel	Plata
2	0.06	0.81
4	0.13	1.54
6	0.29	2.62

Figura 4.17 Figura 8.17 Distribución y cantidad del níquel y plata sobre la superficie de la muestra 1-A-Op.

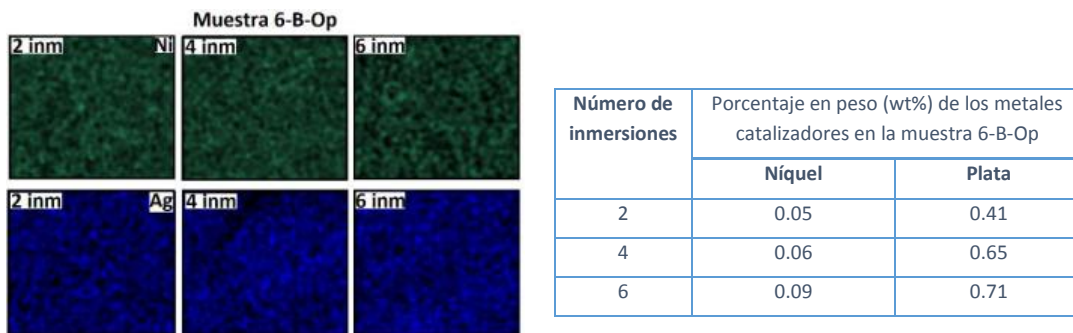


Figura 4.18 Distribución y cantidad del níquel y plata sobre la superficie de la muestra 6-B-Op.

4.8. Recubrimientos

Utilizar las muestras obtenidas en forma de polvo tiene la ventaja de que se pueden alcanzar mejores resultados debido a que la mayoría del material entra en contacto con la sustancia objetivo (anilina), sin embargo, se presentan ciertos inconvenientes, por ejemplo, se requieren agregar un proceso de centrifugado o filtrar la solución final con el objetivo de recuperar el material, adicionalmente durante el proceso fotocatalítico se debe evitar la aglomeración de los polvos para que no disminuya la eficiencia, por lo tanto para evitar esta serie de problemas se optó por manufacturar pastillas, no obstante uno de los problemas que se presentaron fue que algunas muestras tendían a fracturarse en la solución de prueba, por lo tanto se decidió soportar las mejores muestras en sustratos de vidrio de tal manera de que se obtuviera una muestra fotocatalítica más robusta, para ello se utilizaron dos métodos: el método de spin-coating y el método de Doctor Blade. La **Figura 4.19** muestra el porcentaje de decoloración de anilina de las muestras 1-A-Op y 6-B-Op recubiertas mediante el método de spin-coating, en esa imagen se observa que en ambos casos los mejores resultados se presentaron a 1000 rpm, mostrando una mayor decoloración de anilina con respecto a la muestra comercial CAS-1317-70-0, adicionalmente se observa que el material de la solución sol-gel utilizada como aglutinante de las partículas TiO₂ prácticamente no presentó efecto fotocatalítico. La **Figura 4.20** muestra el desempeño fotocatalítico de los recubrimientos obtenidos mediante Doctor Blade, ambas muestras mostraron mejores resultados que los polvos comerciales. La **Figura 4.21** muestra las imágenes AFM de los recubrimientos, en esa imagen se aprecia que la superficie de los

recubrimientos fue muy similar independientemente del método utilizado, la superficie en todas las muestras fue poco homogénea, sin embargo, fueron muy rugosas lo que puede beneficiar el desempeño fotocatalítico. La **Tabla 4.12** muestra el espesor promedio de cada recubrimiento, observándose que a mayores espesores mejora el desempeño fotocatalítico, sin embargo, como se aprecia en la **Figura 4.22** existe un espesor óptimo el cual es de 3000 nm, ya que al incrementar el espesor más allá de ese punto el desempeño fotocatalítico de los recubrimientos prácticamente no aumenta. Este resultado está en concordancia con lo reportado por A. Mills et al. (90) quienes prepararon películas de TiO₂ mediante CDV y encontraron que el espesor tiene cierta influencia en el desempeño fotocatalítico ya que al alcanzar determinado espesor se obtiene la máxima eficiencia fotocatalítica puesto que al incrementar el espesor de las películas la eficiencia prácticamente se mantiene constante, este resultado lo atribuyeron a que a determinado espesor se alcanza la máxima absorción de luz. Resultados similares obtuvieron Y. Chen et al. (91) quienes prepararon recubrimientos de TiO₂ mediante la técnica de dip-coating y observaron un incremento lineal del desempeño fotocatalítico hasta alcanzar el espesor óptimo (10 μm), a partir de ese punto no solo no mejoró el desempeño fotocatalítico con el aumento del espesor si no que a partir de 15 μm observaron una disminución del desempeño fotocatalítico. En nuestro caso observamos un comportamiento similar, ya que de acuerdo a la **Figura 4.22** se observa un incremento lineal del desempeño fotocatalítico con respecto al espesor hasta alcanzar un valor óptimo, esto se debe a que al incrementar el espesor se aumenta la cantidad de TiO₂ por lo tanto hay una mayor cantidad de TiO₂ que participa en la reacción fotocatalítica (92). De lo anterior podemos concluir que el espesor es un factor importante para el diseño y desarrollo de recubrimientos con buenas características fotocatalíticas.

Una de las ventajas principales de los métodos con los que se fabricaron los recubrimientos de este trabajo es que son técnicas simples y relativamente económicas ya que no requieren el uso de equipos sofisticados, por otro lado, al comparar ambas técnicas es evidente que el método de spin-coating requiere de más tiempo de preparación y de un mayor cuidado en los factores experimentales, en contraste el método de Doctor Blade tiene la ventaja que

únicamente requiere de “una pasada” del material activo sobre el sustrato para obtener el recubrimiento, sin embargo se decidió trabajar con los recubrimientos obtenidos con spin-coating para las siguientes debido a que el espesor obtenido por Doctor Blade es mucho mayor que el valor óptimo, por lo que cierta cantidad de material activo no es aprovechado.

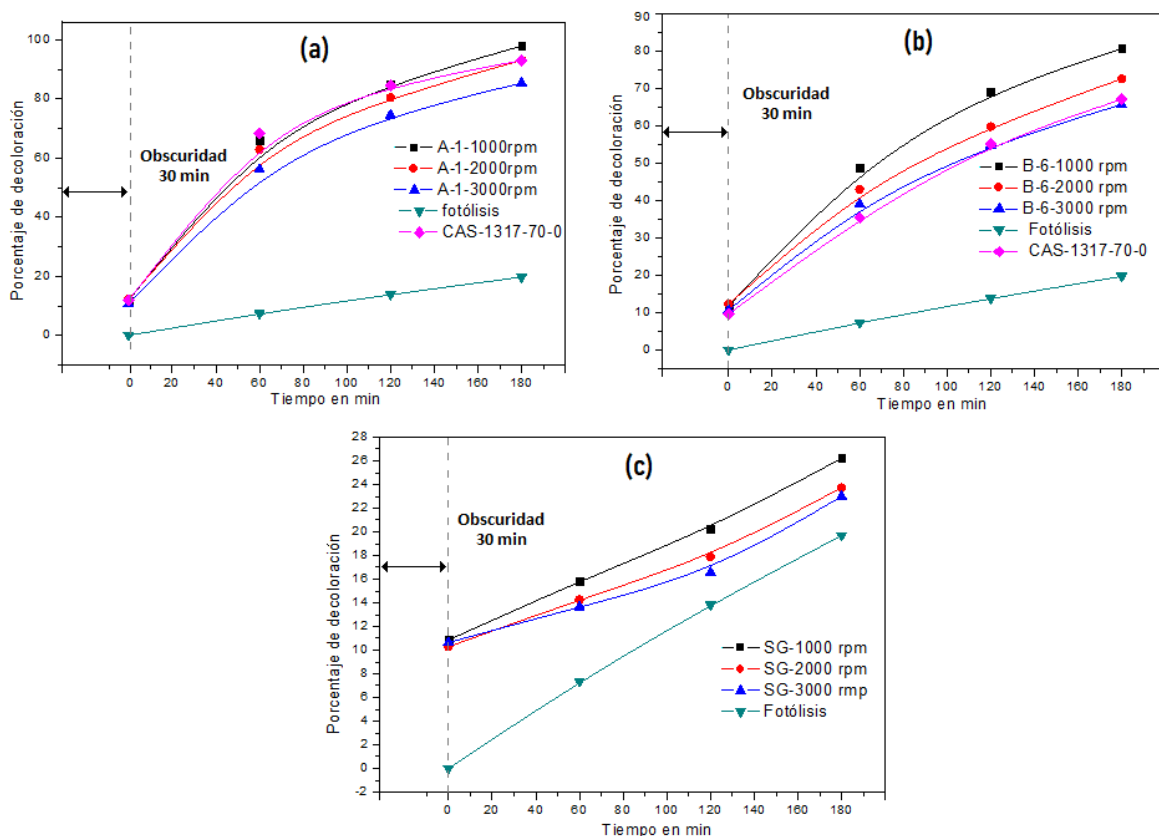


Figura 4.19 Desempeño fotocatalítico de los recubrimientos obtenidos mediante spin-coating: (a) muestra 1-A-Op, (b) muestra 6-B-Op, (c) material Sol-Gel sin polvos de TiO_2 .

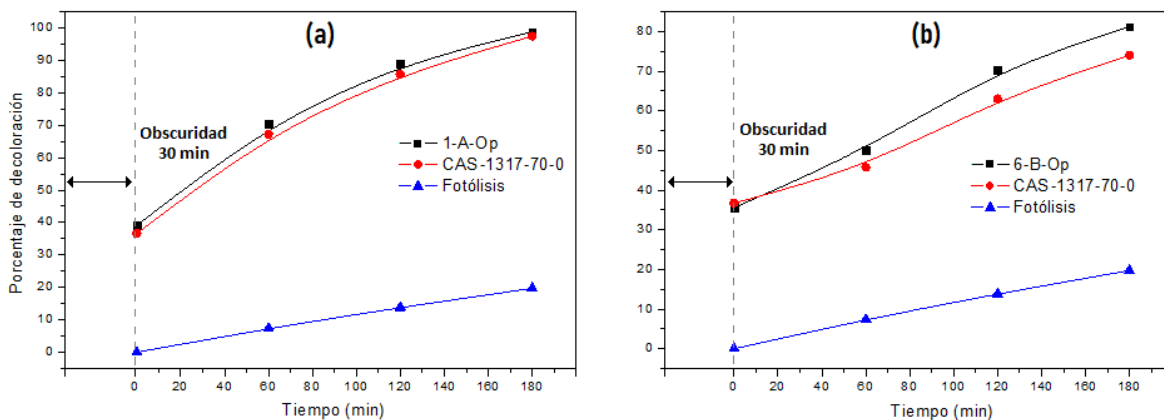


Figura 4.20 Desempeño fotocatalítico de los recubrimientos obtenidos mediante Doctor Blade: (a) 1-A-Op, (b) 6-B-Op.

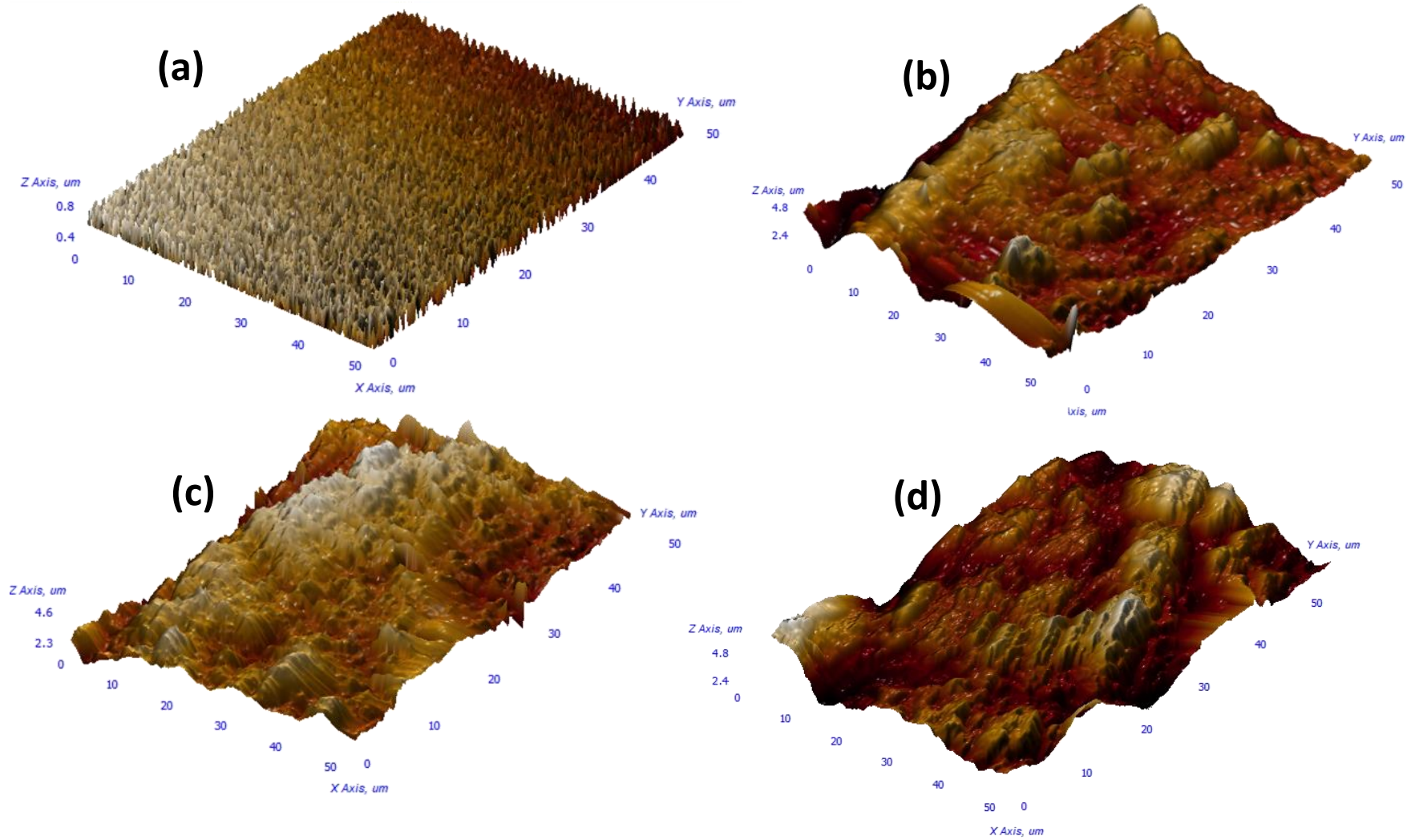


Figura 4.21 Imagen AFM típica de los recubrimientos obtenidos por spin-coating: (a) Sol-Gel sin polvos, (b) 1-A-Op, (c) 6-B-Op. (d) Imagen AFM típica de los recubrimientos obtenidos mediante Doctor Blade.

Tabla 4.12 Espesores de los recubrimientos obtenidos por las técnicas de Spin-coating y Doctor Blade.

Espesores de las muestras obtenidas por spin-coating		
Muestra	Espesor (nm)	% de decoloración a 180 min
1-A-OP-1000rpm	3000	97.85
1-A-OP-2000rpm	1000	93.06
1-A-OP-3000rpm	500	85.30
6-B-OP-1000rpm	4000	80.00
6-B-OP-2000rpm	2200	71.96
6-B-OP-3000rpm	450	65.75
Espesores de las muestras obtenidas por Doctor Blade		
Muestra	Espesor (nm)	% de decoloración a 180 min
1-A-OP	10500	98.75
6-B-OP	9800	81.17

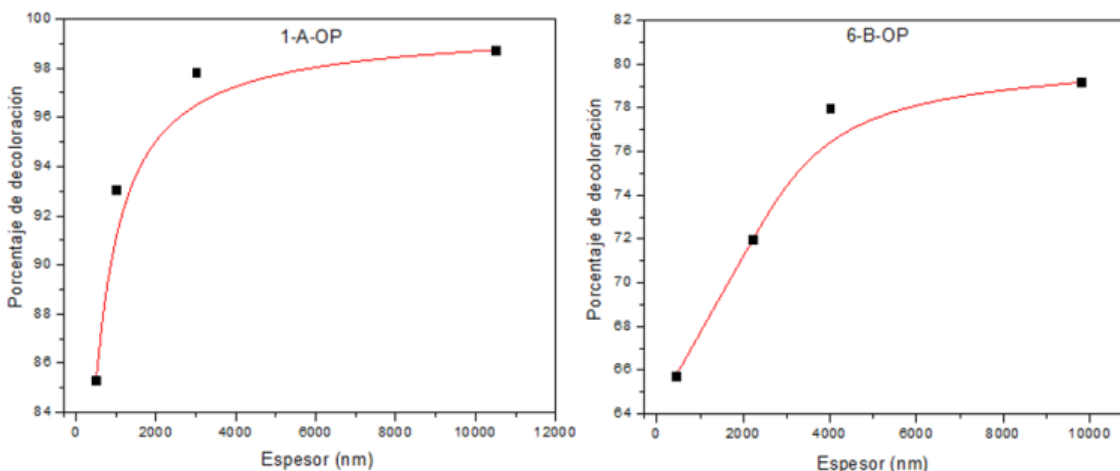


Figura 4.22 Desempeño fotocatalítico de los recubrimientos en función del espesor.

4.9. Cinética de la reacción

La velocidad de reacción es una medida de la cantidad de reactivo transformado con el tiempo la importancia de conocer este valor consiste en que permite conocer la velocidad de determinada reacción química a ciertas condiciones, adicionalmente es de suma importancia en el sector industrial ya que puede determinar si un proceso es económicamente viable (93). La cinética de las reacciones fotocatalíticas fueron tratadas de acuerdo a un modelo de primer orden el cual es de la siguiente forma:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (20)$$

Donde k es la constante de la velocidad de reacción, C_0 es la concentración inicial y C es la concentración a determinado tiempo (t) (94). En esta sección se determinaron las constantes k de las mejores muestras obtenidas en cada etapa experimental, es decir la mejor muestra obtenida en el diseño experimental, la mejor en el proceso de optimización y la mejor en la etapa de adición de metales catalizadores, así mismo también se muestra la constante k para el mejor recubrimiento.

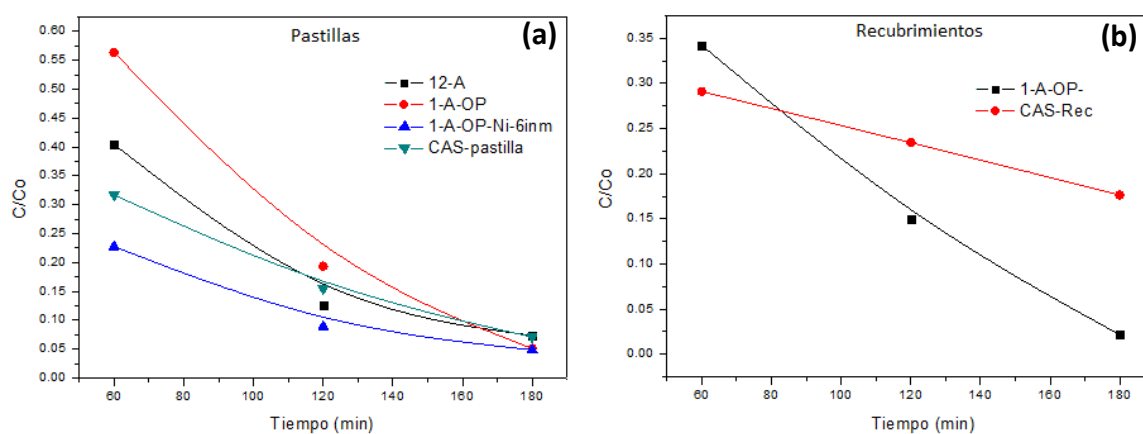


Figura 4.23 Razón C/C_0 de las mejores muestras "A" de cada etapa experimental.

La **Figura 4.23** (a) muestra la variación de la concentración de anilina con respecto del tiempo de las mejores muestras (en forma de pastilla) obtenidas en cada etapa experimental "A", se observa que las muestras decoloran casi la misma cantidad de anilina a 180 minutos, es interesante notar una mayor decoloración a 60 minutos para la muestra adicionada con 1-A-Op-Ni-6nm. Para el caso de los recubrimientos solo se trabajó con la muestra optimizada ya que como se mencionó anteriormente la decoloración a 180 minutos fue prácticamente igual en todas las muestras, por lo que se decidió no adicionar metales a los recubrimientos y no se hicieron recubrimientos de las muestras obtenidas en la primera etapa experimental, la **Figura 4.23** (b) muestra la razón C/C_0 del recubrimiento 1-A-Op. De igual manera, la **Figura 4.24** muestra la razón C/C_0 de las mejores muestras obtenidas en cada etapa experimental "B". La **Figura 4.25** y la **Figura 4.26** muestran el ajuste

lineal correspondiente a la gráfica de la ecuación 18 para las muestras del experimento “A” y del experimento “B” respectivamente. Los valores de las constantes de velocidad (k) se muestran en la **Tabla 4.13**, todos esos valores se compararon con los obtenidos a partir de la muestra comercial CAS-1317-70-0, en general las muestras sintetizadas en este trabajo mostraron mejores resultados que el material comercial.

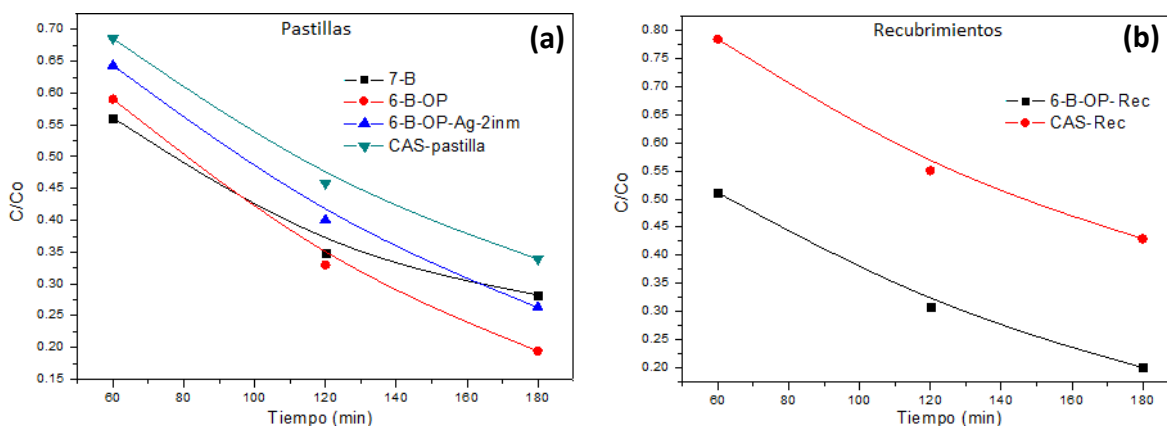


Figura 4.24 Razón C/C_0 de las mejores muestras “B” de cada etapa experimental.

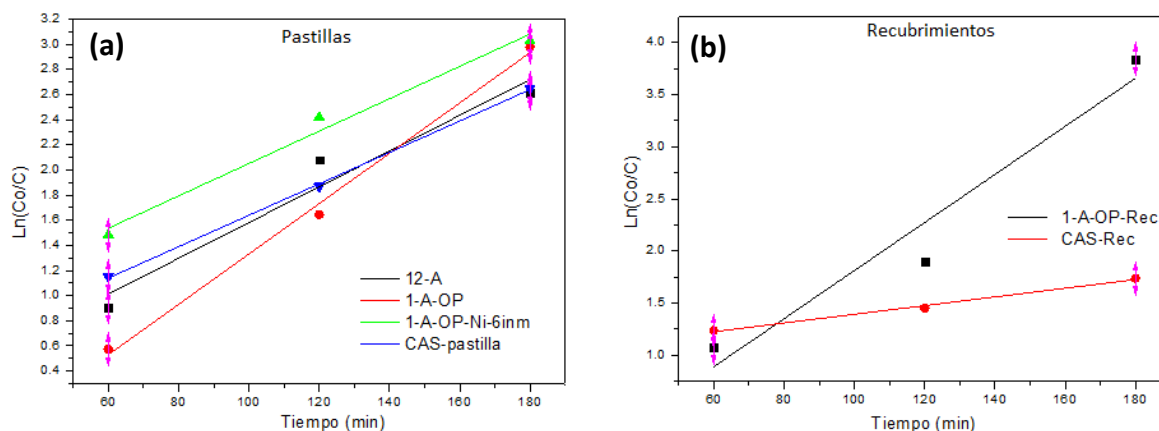


Figura 4.25 Ajuste lineal de la evolución de la anilina de las mejores muestras “A” con respecto al tiempo.

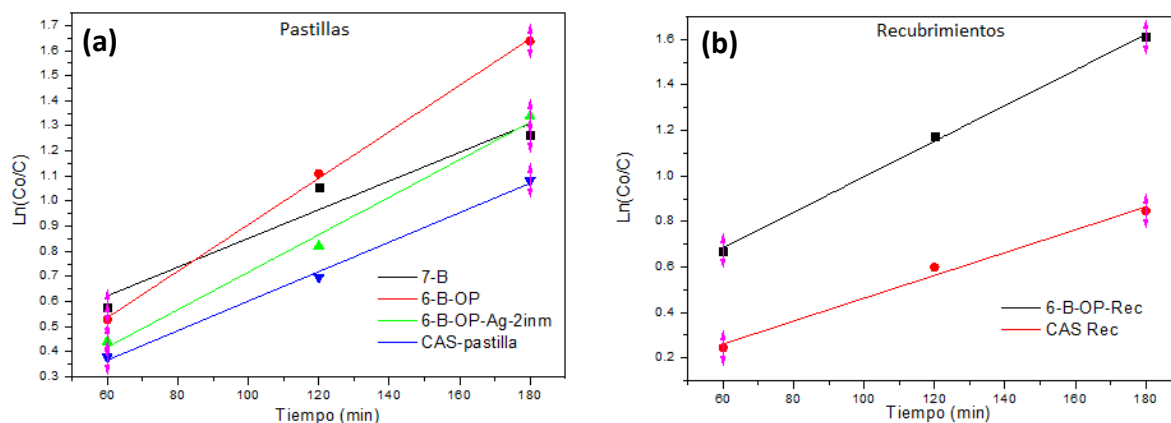


Figura 4.26 Ajuste lineal de la evolución de la anilina de las mejores muestras "B" con respecto al tiempo.

Tabla 4.13 Constantes de la velocidad de reacción (k) de las mejores muestras en forma de pastillas obtenidas en cada etapa experimental y constantes k de los recubrimientos.

Muestras en forma de pastillas del experimento "A"			
Muestra	% de decoloración a 180 min	Constante K	Constante R
12-A	94.93	0.01422	0.93007
1-A-OP	97.61	0.02003	0.99197
1-A-OP-Ni-6 inm	95.15	0.01287	0.97083
CAS-pastilla	92.93	0.01250	0.99887
Muestras en forma de pastillas del experimento "B"			
Muestra	% de decoloración a 180 min	Constante K	Constante R
7-B	71.34	0.00571	0.9027
6-B-OP	81.81	0.00926	0.99842
6-B-OP-Ag-2inm	73.73	0.00747	0.98447
CAS-pastilla	66.12	0.00587	0.99409
Recubrimiento a partir del experimento "A"			
Muestra	% de decoloración a 180 min	Constante K	Constante R
1-A-OP-Rec	97.85	0.02308	0.92012
CAS-Rec	92.06	0.01417	0.98736
Recubrimiento a partir del experimento "B"			
Muestra	% de decoloración a 180 min	Constante K (min^{-1})	Constante R
6-B-OP-Rec	80.00	0.00782	0.99603
CAS-Rec	67.75	0.00542	0.97928

4.10. Efecto bactericida

Si bien uno de los objetivos del trabajo es evaluar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 mediante la decoloración de una sustancia de prueba, el azul de metilo (anilina). También es importante evaluar las características de este material para la degradación de contaminantes que pudieran estar presentes en agua contaminada, de esa manera tener un panorama de que tan competitivo es el material obtenido en cuanto a aplicaciones reales. Para tener una idea de que tan competitivo es el material se realizaron dos pruebas: Prueba bactericidas y test DQO (demanda química de oxígeno). En esta sección se describe la prueba bactericida.

Se analizó el efecto bactericida de las mejores muestras optimizadas (1-A-Op y 6-B-Op), así como de la muestra comercial CAS-1317-70-0 contra las bacterias *ecoli DH5 α* y *estafilococos aureus*. Por limitaciones del equipo solo se pudieron analizar las muestras en oscuridad (muestras en forma de pastilla), sin embargo, las muestras mostraron un leve efecto bactericida contra la cepa *estafilococos aureus*. Las figuras 4.26, 4.27 y 4.28 muestran el efecto bactericida contra *estafilococos aureus* (a) y *ecoli DH5 α* (b) en oscuridad de las muestras 1-A-Op, 6-B-Op y CAS-1317-70-0, respectivamente, en esas imágenes se observa una zona de inhibición alrededor de las pastillas (halo de inhibición) la cual confirma el efecto bactericida, sin embargo, para determinar si este efecto fue estadísticamente significativo se realizó un análisis de comparaciones múltiples, este caso se utilizó el método de Dunnett el cual consiste en comparar las medias de los tratamientos contra un control. El parámetro control en este experimento fue el antibiótico (kanamicina). El análisis estadístico se realizó con el software estadístico SPSS; la **Tabla 4.14** muestra los resultados de este análisis. De acuerdo a la tabla si se obtiene una significancia mayor a 0.05 en las muestras, se concluye que la diferencia de las medias de las muestras con respecto a la muestra control es significativa, por lo tanto, el halo de inhibición de las muestras estadísticamente no es significativo con respecto a la muestra control. A pesar de que este efecto bactericida no sea significativo, es de resaltar que se obtuvo en oscuridad, por lo

que se esperaba observar un efecto mucho mayor en las muestras irradiadas con luz UV. La prueba bactericida de las muestras irradiadas con luz UV se llevó a cabo con el material fotocatalítico en forma de polvo, sin embargo, no se observó efecto bactericida alguno, esto se puede atribuir a que la concentración posiblemente fue muy baja sumado a que la lámpara utilizada fue de 330 nm por lo que el efecto fotocatalítico debió disminuir significativamente.

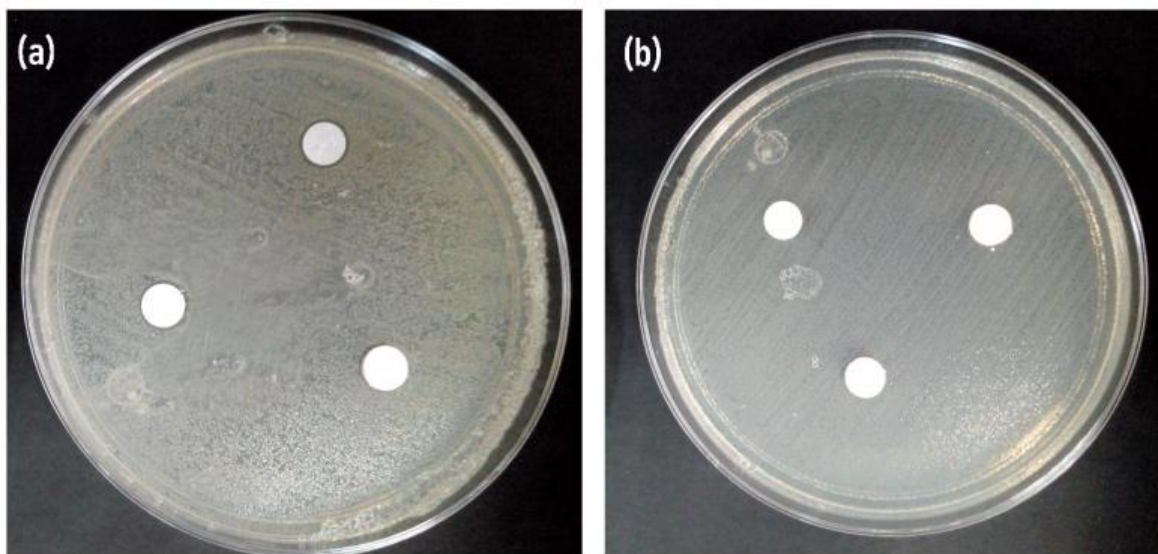


Figura 4.27 Prueba antimicrobiana por el método Kirby-Bauer de la muestra 1-A-Op contra; (a) estafilococos aureus, (b) *ecoli DH5α*

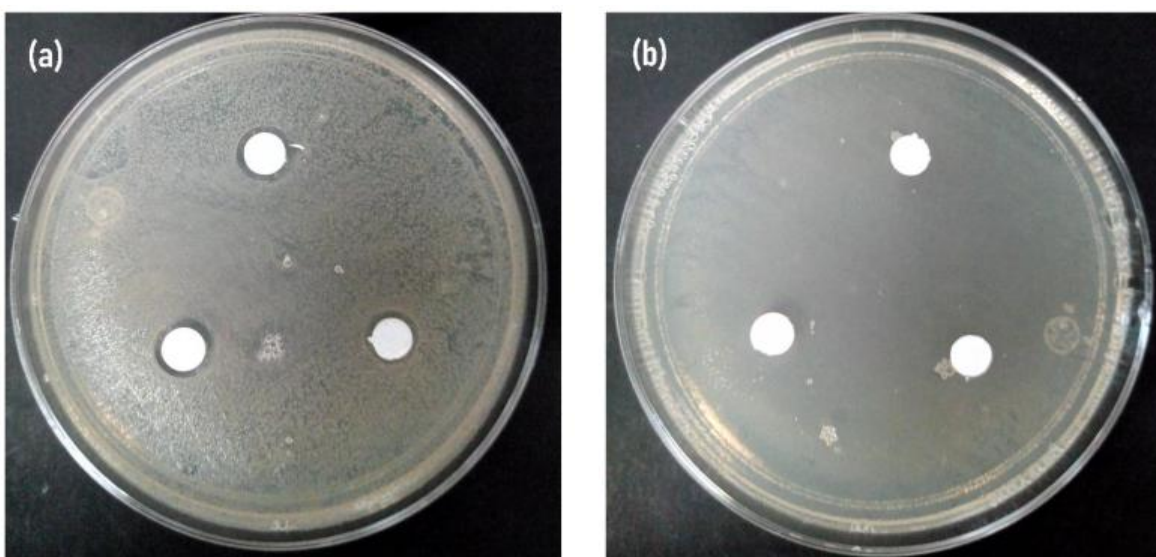


Figura 4.28 Prueba antimicrobiana por el método Kirby-Bauer de la muestra 6-B-Op contra; (a) estafilococos aureus, (b) *ecoli DH5α*.

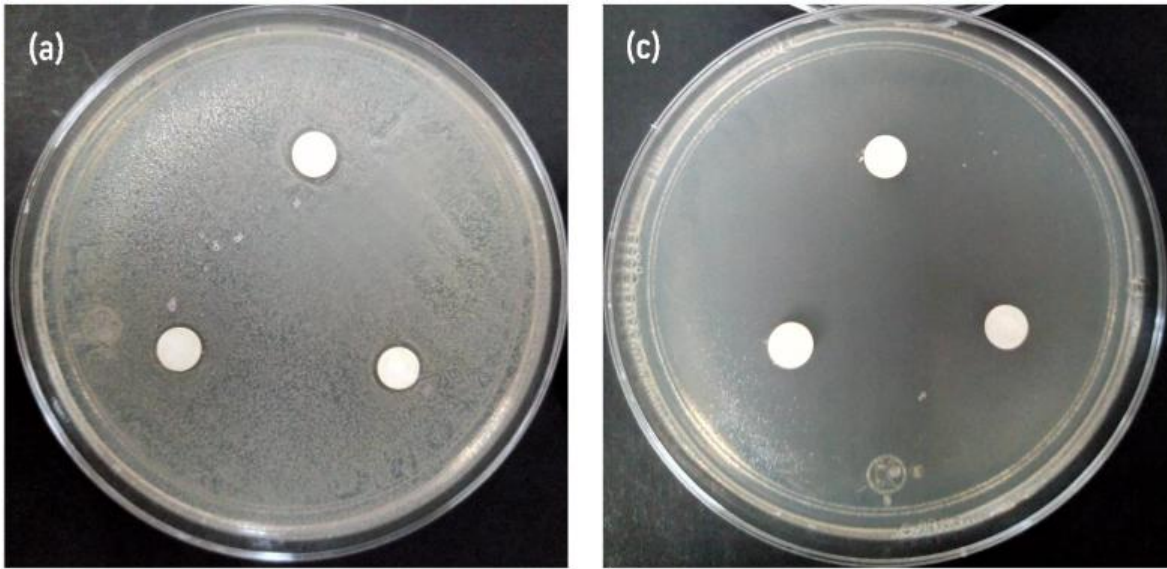


Figura 4.29 Prueba antimicrobiana por el método Kirby-Bauer de la muestra CAS-1317-70-0 contra; (a) estafilococos aureus, (b) ecoli DH5α.



Figura 4.30 Prueba antimicrobiana por el método Kirby-Bauer de la muestra control (antibiótico) contra estafilococos aureus.

Tabla 4.14 Comparaciones múltiples de Dunnett.

(I) Muestra (J) Antibiótico	Diferencias de medias (I-J)	Error estándar	Sig.
1-A-Op	Control	-20.8667*	0.000
6-B-Op	Control	-18.0000*	0.000
CAS	Control	-20.6667*	0.000
Sin-TiO ₂	Control	-28.3233*	0.000

Variable independiente: Halo de inhibición

* La diferencia de medias es significativa en el nivel 0.05

4.11. Prueba DQO (Demanda química de oxígeno)

Como se mencionó en la sección anterior esta prueba se realizó con el objetivo de conocer el potencial del material en cuanto a aplicaciones reales.

Para esta medición solo se evaluaron los recubrimientos, específicamente los recubrimientos obtenidos por spin-coating. La prueba DQO se realizó mediante la técnica de digestión de reactor 8000. La **tabla 4.15** muestra la cantidad de oxígeno en mg/L que se requiere para oxidar los contaminantes del agua muestra. Cabe mencionar que el agua muestra corresponde a una laguna del Estado de México altamente contaminada.

Para tener un panorama de que tan contaminada puede estar una muestra de agua haremos referencia a la clasificación de la calidad del agua de acuerdo a Conagua: La calidad del agua se considera excelente si el indicador DQO muestra valores menores a 10 mg/L, de buena calidad si esta entre 10 y 20 mg/L, aceptable si esta entre 20 y 40 mg/L, contaminada si esta entre 40 y 200 mg/L y fuertemente contaminada si es mayor a 200 mg/L.

De lo anterior, se concluye que, si bien el tratamiento fotocatalítico del agua objetivo disminuyó la cantidad de contaminantes, el agua obtenida aún se considera como contaminada, sin embargo, el tratamiento fotocatalítico con nanopartículas de TiO₂ disminuyó al menos 10 veces los contaminantes presentes en el agua, este resultado se obtuvo para la muestra 6-B-Op y la muestra comercial CAS-1317-70-0. En el caso de la fotólisis (sin TiO₂) y de la muestra original no se registró de manera correcta el valor de la cantidad de oxígeno ya que el límite máximo de detección de dicho equipo es de 1500 mg/L, por lo que la cantidad de oxígeno de estas muestras es superior a ese valor. De acuerdo a los resultados la mejor muestra fue la 6-B-Op, fue incluso superior a la muestra comercial.

Tabla 4.15 Valores COD (mg/L) de las muestras analizadas

Muestra	Cantidad de oxígeno en mg/L
1-A-Op	1416
6-B-Op	104
CAS-1317-70-0	237
Fotólisis	--- (>1500)
Muestra original	--- (>1500)

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5.1. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 con tamaños de partícula del orden de 20 nm mediante una técnica relativamente sencilla y económica, precipitación química, con propiedades fotocatalíticas competitivas con resultados de otras investigaciones reportadas en la literatura científica. Mediante esta técnica se obtuvieron polvos que cristalizaron en la fase anatasa, una mezcla anatasa-rutilo y amorfas. Las muestras que cristalizaron en la fase anatasa mostraron los mejores resultados, e incluso mejores a las muestras anatasa-rutilo, que se suelen reportar como las óptimas.

La optimización de los parámetros experimentales en la síntesis de los polvos de TiO_2 , llevada a cabo mediante el método Taguchi, permitió alcanzar valores de decoloración del azul de metilo de hasta 98 %, después de 3 h de exposición a la luz UV. De lo anterior, es recomendable para trabajos posteriores utilizar este método de optimización en el resto etapas experimentales, como lo son en la fabricación de las pastillas y recubrimientos, adición de dopantes y pruebas bacteriológicas, ya que en este trabajo solo fue utilizado en la primera etapa del trabajo.

La utilización de pastillas para la caracterización de la actividad fotocatalítica de los polvos de TiO_2 mostró ser un método relativamente sencillo y directo para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los polvos, ya que solo se requirió de un proceso de prensado, no obstante, algunas muestras fueron inestables en medio acuoso, por lo que se recomienda explorar el uso de aglutinantes que permitan una mayor robustez a las pastillas sin sacrificar significativamente la actividad fotocatalítica.

La adición de metales como catalizadores en las pastillas mejoró el desempeño fotocatalítico, sin embargo esta mejoría solo se observó durante los primeros 60 min de exposición a la luz UV, ya que las muestras sin catalizadores alcanzaron valores de

decoloración de azul de metilo de aproximadamente 60 % después de 60 min de exposición a la lámpara de luz UV, mientras que las muestras con catalizadores alcanzaron valores del orden del 75% a los 60 min.

La adición de metales catalizadores a las pastillas de TiO_2 mostró ser un método simple que ofrece resultados aceptables, sin embargo la cantidad de metales que se adiciona a las pastillas carece de control, es importante mencionar que el equipo utilizado fue de tipo “casero”, por lo tanto se recomienda utilizar este método si se tiene un control más preciso de la velocidad de inmersión.

Los recubrimientos mostraron ser una buena opción con respecto a las pastillas, debido a que mostraron mayor resistencia durante la evaluación fotocatalítica, asimismo las técnicas empleadas para la fabricación de los recubrimientos (Spin-coating y Doctor Blade) fueron relativamente simples, sin embargo, la técnica de spin-coating ofrece un mayor control del espesor. El espesor crítico o espesor óptimo de los recubrimientos fue alrededor de 4 μm , con ese espesor se obtuvieron valores de decoloración de prácticamente 100 % en las muestras sintetizadas en medio ácido y 80 % en medio básico; aumentar el espesor más allá de ese valor no incrementa el desempeño fotocatalítico.

Las mejores muestras mostraron una leve actividad bactericida contra la bacteria estafilococos, no obstante este resultado se dio en oscuridad, en contraste, cuando se realizó la prueba con luz-UV no se observó ninguna actividad bactericida, esto se puede atribuir a que la lámpara utilizada en esta prueba fue de 330 nm por lo que la energía para generar los pares electrón hueco fue insuficiente, por lo tanto se recomienda dopar al TiO_2 para que aproveche luz con longitudes de onda cercanas al visible o utilizar una lámpara de 256 nm y disminuyendo el tiempo de irradiación.

5.2. Trabajo futuro

- Con base a los resultados obtenidos y la experiencia adquirida con este trabajo de tesis, proponemos implementar el método de Taguchi en las diversas etapas experimentales, tales como procesos de dopado, pruebas bactericidas y de DQO.
- Realizar estudios fotocatalíticos utilizando la energía solar como fuente de iluminación.
- Implementar técnicas que permitan la identificación de los productos intermedios durante la degradación fotocatalítica del agua contaminada.
- Realizar pruebas fotocatalíticas a diferentes contaminantes tales como plaguicidas o surfactantes.
- Realizar pruebas de toxicidad a los polvos de TiO_2 utilizados en aplicaciones prácticas, como es su empleo en la descontaminación de agua o colorantes.
- Optimizar el proceso de dopado, para tener aplicaciones selectivas. Un caso sería reducir ancho de la banda prohibida del TiO_2 para aprovechar un mayor intervalo del espectro visible.
- Ampliar el conocimiento sobre la degradación fotocatalítica de aguas contaminadas, mediante más estudios de la demanda biológica de oxígeno, DBO, y demanda química de oxígeno, DQO.

6. Referencias

1. **R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta.** **recovery, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and.** *Catalysis Today*, 1999, Vol. 53, págs. 51-59.
2. **Garrido Martín, Isabel .** *Aplicación de Técnicas de Remediación (Fotocatálisis Heterogénea y Solarización) para Minimizar la Presencia de Residuos de Insecticidas en Agua y Suelo (Tesis doctoral).* Universidad de Murcia. Murcia, 2015.
3. *TiO₂ photocatalysis: Design and applications.* **K. Nakata, A. Fujishima.** Kanagawa : *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, Vol. 13, págs. 169–189.
4. **Ahuja, S., [ed.].** *Comprehensive Water Quality and Purification.* North Carolina : Elsevier, 2013.
5. **Newton, D. E.** *The Global Water Crisis: A Reference Handbook: A Reference Handbook.*, ABC-CLIO, 2016.
6. **Millán, A. Hernández.** *El cuidado del medio ambiental: análisis, reseñas, propuestas, crónicas, tesis, concepciones y paradigmas :* Universidad Autonoma del Estado de Mexico, 1999.
7. *Riesgos potenciales de salud por consumo de agua con arsénico en Colima, México.* **O. Mendoza Cano, R. A. Sánchez Piña, J. Barrón Quintana, H. Benjamin Cuevas Arellano, P. Escalante Minakata, R. Solano Barajas.** [ed.] 34-40. 1, Colima : *Salud pública de méxico*, 2017, Vol. 59.
8. *Arsenic in drinking water and cerebrovascular disease, diabetes mellitus, and kidney disease in Michigan: a standardized mortality ratio analysis.* **J. R Meliker, R. L Wahl, L. L Cameron and J. O Nriag.** 4, *Environmental Health*, 2007, Vol. 6, págs. 1-11.
9. **NOM-127-SSA1-1994, Norma Oficial Mexicana.** *Salud Ambiental, aguas para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.* México : Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios, 1994.
10. **S. Vigneswaran, C. Visvanathan.** *Water Treatment Processes: Simple Options.* New York : CRC Press LLC, 1995.
11. **Miguel, R. L.** *Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales.* Barcelona : Alfaomega Marcombo, 1990.
12. **Manahan, S. E.** *Introducción a la química ambiental.* Ciudad de México : Editorial Reverte, 2007.
13. **Leidenger, O.** *Procesos industriales.* Lima : Fondo Editorial PUCP, 1997.
14. **M. A. Blesa, J. Blanco Galvez, [ed.].** *Solar Safe Water: Tecnologías Solares para la Desinfección y Descontaminación del Agua.* San Martín : Escuela de Posgrado UNSAM, 2005.
15. **Vidal, F. J. Rodríguez.** *Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización.* Ediciones Díaz de Santos, 2003.
16. **R. M. Clark, B. K. Boutin.** *Controlling disinfection by-products and microbial contaminants in drinking water.* United States Environmental Protection Agency, 2001.
17. **J. Doull, and J. C. Morris, [ed.].** *Drinking Water and Health: Safe Drinking Water Committee; Assembly of Life Sciences; Board on Toxicology and Environmental Health Hazards.* National Academy Press, 1980. Vol. 2.

18. **J. R. Bolton, C. A. Cotton.** *The ultraviolet disinfection handbook.* American Water Works Association, 2008.
19. **C. Baird, M. Cann.** *Environmental Chemistry.* Fifth Edition. W. H. Freeman Palgrave Macmillan, 2012.
20. **Topudurti, K.** *Handbook on advanced nonphotochemical oxidation processes.* The U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 1998.
21. *A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process.* **R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran and I. S. Moon.** 1, Korean J. Chem. Eng, 2008, Vol. 25, págs. 64-72.
22. *La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes.* **C. A. Jaramillo Paez, G. Taborda Ocampo.** s.l. : Revista Universidad de Caldas, 2006, págs. 71-88.
23. *Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism.* **P. C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, W. A. Jacoby.** Columbia : Applied and Environmental Microbiology, 1999, págs. 4094–4098.
24. **Rodríguez, R. P.** *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A.* Santiago de Compostela : USC Universidad de Santiago de Compostela, 2008.
25. **E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert.** *Environmental Chemistry for a Sustainable World: Volume 1: Nanotechnology and Health Risk.* Springer, 2012.
26. **Nudelman, N.** *Química sustentable.* s.l. : Ediciones UNL Universidad Nacional del Litoral, 2004.
27. **H. de Lasa, B. Serrano, M. Salaices.** *Photocatalytic Reaction Engineering.* Springer, 2005.
28. **Pichat, P.** *Photocatalysis and Water Purification from Fundamentals to Recent Applications.* Wiley-VCH, 2013.
29. **Sharma, S. K.** *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety.* The Royal Society of Chemistry, 2014.
30. **Saha, S.** *Molecular Photochemistry: Various Aspects.* InTech, 2012.
31. **M. Gargaud, R. Amils, and H. J. Cleaves, [ed.].** *Encyclopedia of Astrobiology.* Springer, 2011. Vol. 3.
32. **Schiavello, M., [ed.].** *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors: Fundamentals and Developments.* Palermo : Springer-Science+Business Media, 1985.
33. **Boule, P.** *The Handbook of Environmental Chemistry.* Springer, 1999. Vol. 2.
34. **Li, Chao-Jun.** *From C-H to C-C Bonds: Cross-Dehydrogenative-Coupling.* The royal society of chemistry, 2015.
35. *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite.* **Shang-Di Mo, W. Y. Ching.** Physical review B, 1994, Vol. 51, págs. 13023-13032.
36. *Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities.* **T. A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim and D. Bahnemann.** Photochemical & Photobiological Sciences, 2013, Vol. 12, págs. 602-609.

37. *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR.* **D. C. Hurum, A. G. Agrios, and K. A. Gray.** 107, *J. Phys. Chem. B*, 2003, págs. 4545-4549.
38. *Flame sprayed V-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation.* **B. Tian, C. Li, F. Gu, H. Jiang, Y. Hu, J. Zhang.** *Chemical Engineering Journal*, 2009, Vol. 151, págs. 220–227.
39. *Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions.* **A. Sclafani, J. M. Herrmann.** *J. Phys. Chem*, 1996, Vol. 100, págs. 13655-13661.
40. *Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions.* **A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Camprostrini, M. Ischia, R. Ceccato, L. Palmisano.** Palermo : *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, Vol. 317, págs. 366–376.
41. *Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions.* **T. Ohno, K. Sarukawa and M. Matsumura.** *New J. Chem.*, 2002, Vol. 26, págs. 1167–1170.
42. *Low Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of Rutile TiO₂ Nanorod Superstructures.* **Y. Wang, L. Zhang, K. Deng, X. Chen, and Z. Zou.** Wuhan : *J. Phys. Chem. C*, 2007, Vol. 111, págs. 2709-2714.
43. *Brookite TiO₂ nanoflowers.* **B. Zhao, F. Chen, Q. Huang and J. Zhang.** *Chem. Commun.*, 2009, págs. 5115–5117.
44. *Synthesis of Amphiphilic Brookite Nanoparticles with High Photocatalytic Performance for Wide Range of Application.* **K. Katsumata, Y. Ohno, K. Tomita, T. Taniguchi, N. Matsushita, and K. Okada.** Tokyo : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, Vol. 4, págs. 4846-485.
45. **R. Larrain Ibañes, L. C. de Freitas Morcelli.** *Química general módulos 5-6-7.* Editorial Andres Bello, 1980.
46. **Y. Ohama, D. Van Gemert.** *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials.* Springer, 2011.
47. *Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂.* **H. Park, H.-il Kim, G.-hee Moonb and W. Choi.** Daegu : *Energy Environ. Sci.*, 2016, Vol. 9, págs. 411-433.
48. **A. Tiwari, M. Syvajarvi.** *Advanced 2D Materials.* Wiley, 2016.
49. **Suib, S. L.** *New and Future Developments in Catalysis: Solar photocatalysis.* s.l. : Elsevier, 2013.
50. **J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, R. Portela.** *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications.* Springer, 2013.
51. **Gaya, U. Ibrahim.** *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids.* Springer, 2014.
52. **E. Pelizzetti, N. Serpone.** *Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis.* Published by D. Reidel Publishing Company, 1985.
53. *One-dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting.* **M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab, and Y. Lai.** Suzhou : *Adv. Sci.*, 2017, Vol. 4, págs. 1-31.

54. **Medynska, A. Z.** *Metal Oxide-Based Photocatalysis: Fundamentals and Prospects for Application*. Elsevier, 2018.
55. **M. M. Khan, D. Pradhan and Y. Sohn, [ed.]**. *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*. Springer, 2017.
56. **Pichat, P., [ed.]**. *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Potential*. MDPI, 2016.
57. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. **A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr.** Pittsburgh : Chem. Rev., 1995, Vol. 95, págs. 735-758.
58. *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation*. **X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao.** Shaanxi : Chem. Rev, 2010, Vol. 110, págs. 6503–6570.
59. **C. G. de Benitez, Marta G. Pece, M. J. de Galindez.** *Analisis de la varianza en experimentos factoriales*. Santiago del Estero : Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Nacional de Santiago del Estero, 2010.
60. **W. C. Weng, F. Yang and A. Elsherbeni.** *Electromagnetics and Antenna Optimization Using Taguchi's Method*. Mississippi : Morgan & Claypool, 2007.
61. **K. Krishnaiah, and P. Shahabudeen.** *Applied design of experiments and Taguchi methods*. New Delhi : PHI Learning Private Limited, 2012.
62. *Una revisión crítica de la razón señal ruido usada por Taguchi*. **E. A. Cruz. Trejos, P. D. Medina Varela, C. A. Silva Diaz.** 50, Pereira : Scientia et Technica Año XVII, 2012, págs. 52-56.
63. *Application of Taguchi method in the optimization of end milling parameters*. **J. A. Ghani, I. A. Choudhury, H. H. Hassan.** Kuala Lumpur : Journal of Materials Processing Technology, 2004, Vol. 145, págs. 84–92.
64. *High activity TiO₂ photocatalysts prepared by a modified sol–gel method: characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL*. **J. Zhua, J. Zhang, F. Chen, K. Iino and M. Anpo.** , Shanghai, 2005, Topics in Catalysis, Vol. 35, págs. 261-268. .
65. *Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution*. **S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamdari.** , Tehran, 2007, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 189, págs. 296–300. .
66. **Aza, M. Ramirez, [ed.]**. *Manual abecedario ecológico: la más completa guía de términos ambientales*. Bogota : San Pablo, 2006.
67. *"Calculation of TiO₂ Surface and Subsurface Oxygen Vacancy by the Screened Exchange Functional"*. **H. Li, Y. Guo, J. Robertson.** Cambridge, 2015, The Journal of Physical Chemistry, págs. 1-29.
68. *"Titanium dioxide nanoparticles obtained by Sol Gel Method: Effect of the catalyst acids"*. **M. Quintana, J. Rodríguez, J. Solís, R. Candal, W. Estrada,**. Lima, Instituto Peruano de Energía Nuclear- Informe Científico Tecnológico 2009., págs. 75-81.
69. *"Morphological Reaction on the Different Stabilizers of Titanium Dioxide Nanoparticles"*. **S. Nadzirah, K. L. Foo and, U. Hashim.** Kangar, 2015, Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 10, págs. 5498-5512.

70. "Reaction morphology and the effect of pH on the preparation of TiO₂ nanoparticles". **C. S. Lim, J. H. Ryu, D.-H. Kim, S.-Y. Cho, W.-C. Oh.** 6, Seosan, 2010, Journal of Ceramic Processing Research., Vol. 11, págs. 736-741.
71. "Titania nanoparticles by acidic peptization of xerogel formed by hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide under atmospheric humidity conditions". **K. M. S. Khalil, R. M. El-Khatib, T. T. Ali, H. A. Mahmoud , A. A. Elsamahy.** Sohag, 2013, Powder Technology, Vol. 245, págs. 156–162.
72. "Room temperature synthesis of crystalline metal oxides". **M. Gopal, W. J. Moberly Chan, L. C. De Jonghe.** Berkeley, 1997, Journal of Materials science, Vol. 32, págs. 6001— 6008.
73. "Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol–gel method: Characterization and photocatalytic study". **M. Kanna, S. Wongnawa.** Songkhla, 2008, Materials Chemistry and Physics, Vol. 110, págs. 166–175.
74. *Single- and Mixed-Phase TiO₂ Powders Prepared by Excess-Hydrolysis of a Titanium Alkoxide.* **D. A.H. Hanaor, I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, C. C. Sorrell.** 3, Sydney, 2012, Advances in Applied Ceramics, Vol. 111, págs. 149-158.
75. *The Scherrer equation versus the 'Debye–Scherrer equation'.* **U. Holzwarth, N. Gibson.** 9, Ispra, 2011, Nature Nanotechnology, Vol. 6, págs. 154. .
76. *Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer.* **R. A. Spurr, H. Myers.** 5, Culver, 1957, Anal. Chem., Vol. 29, págs. 760-761. .
77. **M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama.** *Nanoparticle Technology Handbook.* Amsterdam : Elsevier, 2007. págs. 5-8. .
78. *Effects of Calcination on the Microstructures and Photocatalytic Properties of Nanosized Titanium Dioxide Powders Prepared by Vapor Hydrolysis.* **C. K. Chan, J. F. Porter, Yu-G. Li, W. Guo, and Chi-M. Chan.** 3, Hong Kong : J. Am. Ceram. Soc, 1999, Vol. 82, págs. 566-572. .
79. *Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase.* **S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengla, M. J. Dianez and M. J. Sayagues.** , Praga : Applied Catalysis B: Environmental, 2005, Vol. 58, págs. 193-202.
80. *Photocatalytic activity of TiO₂ containing anatase nanoparticles and rutile nanoflower structure consisting of nanorods.* **Z. He, Q. Cai, H. Fang, G. Situ, J. Qiu, S. Song, J. Chen.** 12, Hangzhou : Journal of Environmental Sciences, 2013, Vol. 25, págs. 2460-2468.
81. *A Study on Doped Heterojunctions in TiO₂ Nanotubes: An Efficient Photocatalyst for Solar Water Splitting.* **L. K. Preethi, R. P. Antony, T. Mathews, L. Walczak and C. S. Gopinath.** Kalpakkam : Scientific Reports, 2017, Vol. 7, págs. 1-15.
82. *Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions.* **B. Ohtani, Y. Ogawa, and Sei-ichi Nishimoto.** , Kyoto : J. Phys. Chem. B, 1997, Vol. 101, págs. 3746-3752.
83. *Photo-catalytic degradation of phenazopyridine contaminant in soil with direct solar light.* **A. Zyoud, M. Ateeq, M. H. Helal, S. H. Zyoud, H. S. Hilal.** Nablus : Environmental Technology, 2018, págs. 1-42.

84. *Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ by doping it with calcium ions.* **U.G. Akpan, B.H. Hameed.** Penang : Journal of Colloid and Interface Science, 2011, Vol. 357, págs. 168–178.
85. *Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and.* **V. Vamathevan, R. Amala, D. Beydoun, G. Lowb, S. McEvoy.** Sydney : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, Vol. 148, págs. 233–245.
86. *Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review.* **M. Humayun, F. Raziq, A. Khan, W. Luo.** 2, Wuhan : Green Chemistry Letters and Reviews, 2018, Vol. 11, págs. 86-102.
87. *Preparation and Characterization of Ni-Doped TiO₂ Materials for Photocurrent and Photocatalytic Applications.* **I. Ganesh, A. K. Gupta, P. P. Kumar, P. S. C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan.** Hyderabad : The ScientificWorld Journal, 2011, Vol. 2012, págs. 1-16.
88. *Preparation and application of visible-light-responsive Ni-doped and SnO₂-coupled TiO₂ nanocomposite photocatalysts.* **R. Khan, T. J. Kim.** Taegu : Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 163, págs. 1179–1184.
89. *Spectral and photocatalytic characteristics of TiO₂ CVD films on quartz.* **A. Mills, S. K. Lee, A. Lepre, I. P. Parkin, S. A. O'Neill.** London : Photochem. Photobiol. Sci., 2002, Vol. 1, págs. 865–868.
90. *Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel.* **Y. Chen, D. D. Dionysiou.** Cincinnati : Applied Catalysis B: Environmental, 2006, Vol. 69, págs. 24–33.
91. *Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Porous TiO₂ Anatase Coating by Sol-Gel Processing.* **J. Yu, X. Zhao, J. DU, W. Chen.** Wuhan : Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, Vol. 17, págs. 163–171.
92. **J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fite.** *Cinética de las reacciones químicas.* Barcelona : Edicions de la Universitat de Barcelona, 2004.
93. *Photocatalytic Degradation of Aniline Using TiO₂ Nanoparticles in a Vertical Circulating Photocatalytic Reactor.* **F. Shahrezaei, Y. Mansouri, A. A. L. Zinatizadeh, A. Akhbari.** , Kermanshah : International Journal of Photoenergy, 2012, Vol. 2012, págs. 1-8.