



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

---

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Y METALURGIA**

## **“DEGRADACIÓN DE COLORANTES POR LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE NANOMATERIALES”**

**Tesis**

**Que para obtener el título de:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**DIANA GABRIELA DOMÍNGUEZ TALAMANTES**

**Hermosillo, Sonora**

**Agosto 2016**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## Votos aprobatorios del Jurado

## DEDICATORIA

**A mi madre,** por su apoyo en todo el transcurso de mi vida y mi carrera, por su amor, su compañía, sus consejos, correcciones, críticas que me fueron forjando hasta lo que ahora soy, por nunca dejarme sola y ser mi soporte en todo mi camino, muchas gracias.

**A mi padre,** por siempre confiar en mí desde el principio, por su cariño y sus sabios consejos, por su amabilidad y sus enseñanzas que me acompañarán a lo largo de mi vida personal y profesional.

**A mi familia,** por su amor incondicional, apoyo y compañía en todo momento, por el aprendizaje que me dejan cada día, por su ayuda, nunca dejaré de agradecerles por ser la mejor familia que podría tener.

**A mis compañeros y amigos,** por tantos momentos que hemos vivido, por las experiencias que nos han dejado tanto que aprender y que no nos dejan de sorprender, por su alegría que me levantó tantas veces, por su fidelidad y por confiar en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora por darme la preparación y el conocimiento.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) de la Universidad de Sonora por darme todas las facilidades y ayuda necesaria.

A mi directora de tesis la Dra. Diana Vargas Hernández por haberme guiado en todo lo que fue el desarrollo de mi tesis, por las enseñanzas tanto académicas como personales, muchas gracias.

A mi asesora de tesis la Dra. Judith Celina Tánori Córdova por su amabilidad, cordialidad y por darme su apoyo y la confianza de trabajar en las instalaciones del laboratorio que está a su cargo.

Agradezco a los miembros del jurado de mi tesis: Dr. Paul Zavala Rivera, Dra. Diana Vargas Hernández, Dr. Víctor Vázquez Vázquez y Dra. Sandra Luz Preciado Flores por darme sus atenciones y su valioso tiempo en las correcciones necesarias para la mejora de mi tesis.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Nanomateriales por apoyarme, asesorarme y alegrar mis días de trabajo.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Título	Página
INDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE TABLAS .....	i
RESUMEN.....	i
Capítulo I. Introducción y Objetivos.....	3
I.1 Introducción .....	3
I.2 Objetivos .....	5
I.2.1 Objetivo General.....	5
I.2.2 Objetivos particulares .....	5
Capítulo II. Antecedentes.....	7
II.1 Industria textil en México .....	7
II.2 Generación del agua residual.....	9
II.3 Colorantes.....	10
II.4 Procesos utilizados para el tratamiento de agua residual.....	13
II.4.1 Procesos de oxidación avanzada .....	14
II.5 Procesos fotoquímicos.....	17
II.5.1 Fotocatálisis Heterogénea .....	18
III. Metodología experimental .....	21
III.1 Reactivos .....	21
III.2 Preparación de fotocatalizadores.....	21
III.3 Caracterización de los fotocatalizadores .....	22
III.4 Pruebas fotocatalíticas .....	22
IV. Resultados y Discusión .....	24
IV.1 Caracterización de los fotocatalizadores.....	24
IV.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA) .....	24
IV.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	24
IV.1.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET) .....	24
IV.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	26
IV.2 Estudio fotocatalítico.....	28

IV.2.1 Degradación fotocatalítica de naranja de metilo.....	28
IV.2.2 Degradación fotocatalítica de azul de metileno .....	33
V. Conclusiones.....	38
VI. Recomendaciones.....	39
VII. Bibliografía.....	40
Anexo A. Métodos de caracterización.....	44
A1. Espectroscopia de absorción atómica (EAA) .....	44
A2. Difracción de rayos X (DRX) .....	44
A3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	45
A4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
I.1.	Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea en una partícula de TiO <sub>2</sub> .	4
II.1.	Diagrama de la banda prohibida de una partícula esférica de dióxido de titanio.	19
III.1.	Moléculas de colorantes utilizados.	21
III.2.	Reactor para realizar la degradación de colorantes	23
IV.1.	Difractograma de rayos X a alto ángulo de los fotocatalizadores de Ag soportados en SBA-15.	24
IV.2.	Micrografías MET de los catalizadores de Ag soportados en SBA-15.	25
IV.3.	Espectro de XPS de la región Ag 3d del catalizador 1Ag/SBA	27
IV.4.	Espectro de XPS de la región Ag 3d del catalizador 2Ag/SBA	27
IV.5.	Espectro de XPS de la región Ag 3d del catalizador 3Ag/SBA	28
IV.6.	Efecto del tiempo sobre la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a diferentes concentraciones.	29
IV.7.	Relación de concentración de naranja de metilo con respecto al tiempo de reacción	30
IV.8.	Gráfica de Ln (Co/C) vs tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo.	31
IV.9.	Productos propuestos de degradación de naranja de metilo.	33



## INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
IV.10.	Efecto del tiempo sobre la degradación fotocatalítica de azul de metileno a diferentes concentraciones.	34
IV.11.	Relación de concentración de azul de metileno con respecto al tiempo de reacción.	34
IV.12.	Gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs tiempo para la fotodegradación de azul de metileno.	35
IV.13.	Mecanismo propuesto para la degradación de azul de metileno.	37
A1.	Microscopio electrónico de transmisión	47
A2.	Proceso de emisión de fotoelectrones	48
A3.	Espectroscopio electrónico de rayos X	49

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
II.1.	Establecimientos textiles por Entidad Federativa.	7
II.2.	Grado de fijación del colorante estimado para diferentes tipos de fibra.	8
II.3.	Tratamientos convencionales de contaminantes de agua.	13
II.4.	Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes.	15
II.5.	Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.	16
III.1.	Características de los reactivos.	21
III.2.	Técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales.	22
IV.1.	Energías de enlace (eV) de los diferentes catalizadores.	26
IV.2.	Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo.	31
IV.3.	Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno.	35

## RESUMEN

La contaminación de fuentes de agua por la actividad industrial representa una seria amenaza a la salud humana y a los organismos vivos. Para enfrentar esta problemática existen diversas metodologías de tratamiento tales como adsorción, coagulación y la filtración por membranas, no obstante dichos tratamientos no son eficaces para eliminar contaminantes como colorantes y detergentes, los cuales impiden que los procesos biológicos se lleven a cabo y que el agua pueda ser reutilizada. Para tratar este tipo de contaminantes se han implementado nuevas alternativas que utilizan el poder disociativo de la luz sobre diversas moléculas para producir especies altamente oxidantes. A estos métodos se les conoce como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) y son muy eficientes para degradar ciertos contaminantes presentes en el agua. Dentro de los POA se encuentra la oxidación fotocatalítica, la cual emplea luz ultravioleta como fuente de energía para lograr la oxidación de los contaminantes, así como fotocatalizadores heterogéneos para acelerar la reacción. Los fotocatalizadores empleados en este trabajo de tesis fueron tres diferentes porcentajes de plata (1, 2 y 3%) soportados en la sílice mesoporosa tipo SBA-15, éstos se sintetizaron por el método de impregnación a volumen incipiente.

La caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores se realizó por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), Difracción de rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), y Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) . Los resultados de la caracterización indicaron presencia de nanopartículas de plata metálica en el soporte SBA-15.

Los estudios de degradación fotocatalítica de los colorantes demostraron la eficacia de los fotocatalizadores de plata en SBA a 25 °C. La cinética de degradación fue de primer orden, alcanzando las condiciones de equilibrio a 60

minutos una vez iniciado el experimento. Se observó un 100 % de degradación de los colorantes en el fotocatalizador del 3Ag/SBA.

## Capítulo I. Introducción y Objetivos

### I.1 Introducción

La actividad industrial es una de los principales causantes de la contaminación del agua, debido a que la industria vierte a los ríos una gran cantidad de compuestos químicos que no son capaces de degradarse por sí mismos. La mayoría de los residuos orgánicos son biodegradables, otros como los colorantes o detergentes, permanecen en el agua e impiden que ésta sea reutilizada.

Los colorantes tienen su origen desde tiempos prehistóricos, y en la actualidad, se siguen ocupando en diversos procesos de teñido, éstos generan residuos, que a su vez provocan graves problemas de contaminación ambiental (Da Silva *et al.*, 2004). Debido a que las moléculas de los colorantes son estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de éstas son de orígenes sintéticos muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Por lo cual el proceso de teñido en una planta textil, produce un alto grado de contaminación ambiental, tanto por los volúmenes de descarga como por su contenido tóxico (Chacón *et al.*, 2006).

Por lo regular, los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de tratamiento clásicos como son la filtración, floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en su remoción pero la oxidación o reducción parcial de estos compuestos, pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (Chacón *et al.*, 2006).

Por otro lado, el uso extendido de colorantes azoicos  $R1-N=N-R2$ , en el proceso de teñido textil, ha puesto en evidencia que algunos de ellos y los productos derivados durante su aplicación pueden ser cancerígenos (López, 2002).

Ante esta situación, se han investigado en los últimos años nuevas técnicas que utilizan otros fundamentos como los procesos de oxidación los cuales por medio de electrodos dentro de celdas electrolíticas tienden a degradar disoluciones de colorantes y otras técnicas han empleado el poder disociativo de la luz sobre

algunas moléculas para producir especies intermedias con alto poder oxidante. Estos métodos se conocen como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) y son capaces de producir la degradación de contaminantes de ciertos efluentes industriales (Da Silva *et al.*, 2004). Dentro de los POA se encuentra la Oxidación Fotocatalítica, consiste en la degradación de compuestos orgánicos mediante el uso de radiación ultravioleta (UV) y Fotocatalizadores. Usualmente se emplean fotocatalizadores heterogéneos de  $\text{TiO}_2$ . En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie del fotocatalizador o semiconductor, empleando luz ultravioleta como fuente de energía.

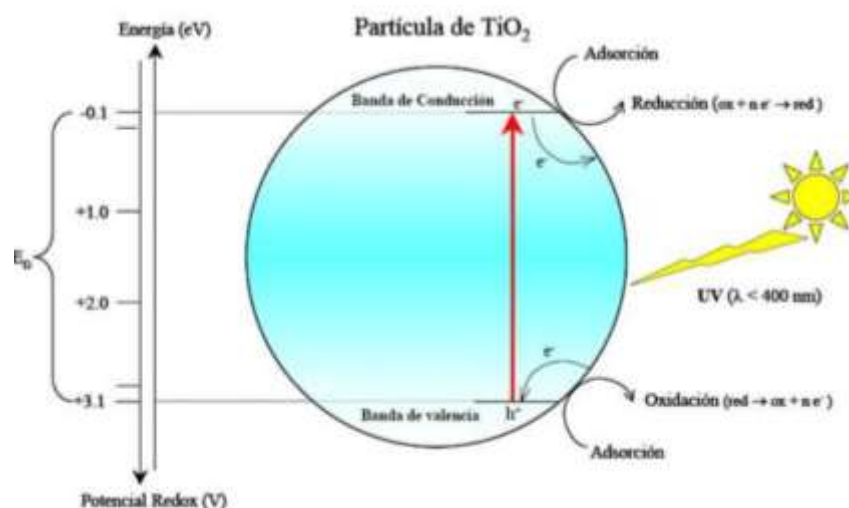


Figura I.1. Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea en una partícula de  $\text{TiO}_2$ .

El mecanismo por el cual este fotocatalizador puede degradar contaminantes orgánicos, comienza con la degradación de pares electrón-hueco cuando el  $\text{TiO}_2$  se excita con luz UV. Una vez producido el par electrón-hueco positivo, se separan y generan portadores de carga eléctrica que migran a la superficie del sólido donde reaccionan con agua y oxígeno adsorbidos para producir diversos tipos de radicales libres ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ), los cuales son altamente reactivos y efectivos para descomponer completamente especies orgánicas o iones metálicos adsorbidos (Fujishima *et al.*, 2000).

Sin embargo, la eficiencia de los catalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  depende directamente de su habilidad para generar pares electrón-hueco con velocidad de

recombinación reducida (Fu *et al.*, 2005). Una forma de mejorar la eficiencia de estos Fotocatalizadores es depositando o incorporando iones metálicos dopantes dentro de partículas de TiO<sub>2</sub>, ya que esta medida afecta la transferencia interfacial de la carga electrónica entre los semiconductores y la dinámica de recombinación de los pares electrón-hueco. Se ha documentado que el dopado con iones metálicos del semiconductor TiO<sub>2</sub> puede ser efectivo en el alargamiento de la vida media de los portadores de carga regenerados (Choi *et al.*, 1994). Recientemente se han reportado una serie de estudios relacionados con la actividad Fotocatalítica de catalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados con metales como Ni, Ga, Fe, Cd, Ag, Co y Au (Zhou *et al.*, 2006; Barakara *et al.*, 2004; Armelao *et al.*, 2007). En los últimos años se han hecho esfuerzos para incrementar el área superficial de un fotocatalizador dispersando nanopartículas de éste sobre materiales de elevada área superficial. Los soportes usados para tal propósito incluyen sílice, alúmina, carbón activado, zeolitas y arcillas (Zheng *et al.*, 1999; Anderson *et al.*, 1997; Yoneyama *et al.*, 2000; Shimizu *et al.*, 2002). Tianwen y colaboradores han estudiado la actividad fotocatalítica de Ag soportado sobre ZnO, en la fotodegradación de naranja de metilo acuoso. Este autor ha reportado que la velocidad de degradación del colorante es significativamente más alta sobre los fotocatalizadores soportados, que, sobre plata pura, observando como factores de influencia el área superficial del absorbente utilizado, así como la cristalinidad y el tamaño de nanopartícula de plata depositado.

## **I.2 Objetivos**

### **I.2.1 Objetivo General**

Estudiar la eficiencia de fotocatalizadores de plata soportados sobre la sílice mesoporosa tipo SBA-15 para la degradación de colorantes.

### **I.2.2 Objetivos particulares**

- Sintetizar por el método de impregnación a volumen incipiente diferentes porcentajes de plata sobre la superficie de SBA-15.

- Caracterizar la estructura de los fotocatalizadores de plata mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Caracterizar los materiales obtenidos por microscopía electrónica de transmisión.
- Caracterizar los fotocatalizadores por la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.
- Estudiar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos en la degradación de naranja de metilo y azul de metileno por irradiación con luz UV.



## Capítulo II. Antecedentes

### II.1 Industria textil en México

La producción mundial de colorantes sintéticos para las textileras es de  $7 \times 10^5$  toneladas al año, y ha ido aumentando utilizando una gran cantidad de colorantes reactivos tipo azo, para cubrir la demanda de fabricación de algodón con colores brillantes.

En la Tabla II.1, se muestra el número de establecimientos en México dedicados a la fabricación de prendas de vestir y otros artículos confeccionados según la entidad federativa.

Tabla II.1. Establecimientos textiles por Entidad Federativa.

<b>Entidad Federativa</b>	<b>Número de establecimientos</b>	<b>Entidad Federativa</b>	<b>Número de establecimientos</b>
Cd. De México	555	Puebla	451
Guanajuato	396	San Luis Potosí	36
Estado de México	519	Sonora	20

Fuente: INEGI. La industria textil y del vestido en México.

En términos generales, la industria textil mexicana se caracteriza por usar grandes cantidades de agua la cual es contaminada durante la producción de hilo o tela. La concentración de colorantes en el agua residual de la industria textil se debe a que, durante el proceso de acabado de telas e hilos durante el teñido, el colorante no es fijado completamente quedando un residual que varía usualmente del 12 al 30 % dependiendo del tipo de colorante y del proceso usado para su fijación. Es así como este residual, es incorporado a las aguas superficiales (Rajaguru *et al.*, 2000).

En la Tabla II.2, se muestra el grado de fijación del colorante al tipo de fibra y los residuos que son incorporados al agua residual textil. Se observa que los colorantes reactivos tienen el más bajo porcentaje de fijación, mientras que los colorantes básicos se fijan mejor.

Tabla II.2. Grado de fijación del colorante estimado para diferentes tipos de fibra.

<b>Colorante aplicado</b>	<b>Fibra</b>	<b>Grado de fijación (%)</b>	<b>Residual en efluente textil (%)</b>
Ácido	Poliamida	89-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Directo	Celulosa	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Mordente	Lana	90-98	2-10
Reactivo	Celulosa	50-90	10-50
De azufre	Celulosa	60-90	10-40
De tinta	Celulosa	80-95	5-20

Fuente: O'Neill *et al*, 1999.

Los colorantes directos se encuentran dentro del grupo de colorantes que mayor contaminación provocan en el agua, al incorporarse a la corriente hasta 30 % del mismo usado en el proceso de teñido.

Actualmente son producidos en el mundo aproximadamente diez mil colorantes y pigmentos diferentes, usados extensamente por la industria del teñido y de impresión. Se estima que entre el 10 y el 14 % del total de colorante se utilizan en el teñido, el resto de colorante no se fija a la fibra por lo que se pueden encontrar en el agua residual (Da Silva *et al.*, 2004).

Los colorantes son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran de forma natural, sino que se obtienen de síntesis realizadas por el hombre. Según la estructura molecular del colorante y propiedades específicas, pueden ser de tipo azo, ácidos, básicos, dispersos, directos y reactivos. La aplicación de este tipo de colorantes es muy variada y depende del proceso de teñido o estampado, pero en la mayoría de los casos se requiere aplicar calor. El grupo azo puede estar presente una o más veces dentro de la estructura molecular del compuesto. De la gran gama de colorantes azo sintéticos, se distinguen cuatro familias: los mono-azoicos, con un grupo azo; los di-azoicos, con dos grupos azo; los tri-azoicos, con tres grupos azo y los poliazoicos, con cuatro o más grupos azo (Moeller *et al.*, 2003).

Los colorantes sintéticos, en general, son difíciles de degradar; los del tipo azo en consecuencia presentan esta dificultad. Para su tratamiento, se han utilizado varias

metodologías tales como adsorción, neutralización, coagulación, degradación química y degradación fotocatalítica, ozonación, filtración por membranas e intercambio iónico. A pesar de que estos procesos físicos y químicos producen una remoción de 100% del contaminante, en la mayoría de las ocasiones generan un alto costo mientras que el tratamiento biológico resulta más económico (Quezada *et al.*, 1999; Cruz *et al.*, 1996). Los colorantes azo son generalmente persistentes bajo condiciones aeróbicas, y en condiciones anaeróbicas, este tipo de colorantes sufren una reducción produciendo aminas aromáticas, las cuales son recalcitrantes en los sistemas de tratamientos y requieren condiciones anaeróbicas para su degradación, o bien en este tratamiento muchas veces se hace necesaria la presencia de un co-sustrato. Por lo tanto, la reducción anaeróbica del grupo azo es no específica, por lo que el tratamiento de este tipo de moléculas requiere entonces una etapa anaeróbica y luego una aeróbica para lograr la mineralización de las aminas. El grado de degradabilidad de un colorante va a estar determinado por la estructura del mismo (Moeller *et al.*, 2003).

## **II.2 Generación del agua residual**

El agua residual de la industria textil, es cada vez más compleja gracias al incremento de la diversidad de productos industriales. Los efluentes de la industria textil comúnmente contienen altas concentraciones de productos químicos orgánicos e inorgánicos y se caracterizan por tener una alta demanda química de oxígeno y altos valores de carbono orgánico total, y fuerte coloración en las descargas (Da Silva *et al.*, 2004).

Los colorantes tienen muy variadas características químicas, son continuamente mejorados y reemplazados por compuestos superiores, y son seleccionados según el material a teñir. Por lo tanto, la composición del efluente coloreado varía con el producto textil. Una simple operación de tinción puede utilizar un número de colorantes de diferentes clases químicas resultando un agua residual muy compleja. En muchos puntos de los procesos textiles, aparecen subproductos no deseados y la mayoría de ellos se descargan directamente a los drenajes de aguas residuales

municipales. El mayor aporte de carga orgánica proviene de la etapa de desgomado descargando alrededor del 50 % del total de la DQO (Mansilla *et al.*, 2004).

Los principales componentes del agua residual de origen textil son: sólidos en suspensión, carga iónica, carga orgánica, toxicidad y color. El color pocas veces se ha considerado un contaminante a pesar de los daños que provoca, sin embargo, es uno de los parámetros de mayor importancia en agua residual textil que puede estar asociado a la presencia de compuestos tóxicos y grupos cromóforos o polímeros de alto peso molecular (Sudarjanto *et al.*, 2005).

Una proporción de los colorantes no son tóxicos para los organismos vivos; sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en las corrientes de agua superficial, por lo que su presencia debe ser controlada.

Es por ello, que durante el tratamiento del agua residual, se debe prestar atención a la reducción o eliminación de color, contribuyendo de esta forma a reducir el impacto sobre los ecosistemas donde el efluente final es vertido (Sudarjanto *et al.*, 2005).

### **II.3 Colorantes**

Los colorantes se pueden clasificar en tintes y pigmentos, se diferencian en que los tintes son solubles en agua y los pigmentos no. Sin embargo, se ha usado indiscriminadamente el término “colorante” para los tintes. Los colorantes se clasifican de acuerdo a su aplicación en las fibras textiles y en función a su estructura química. (Sepúlveda *et al.*, 2006).

La clasificación de acuerdo a su aplicación en fibras textiles es:

**Colorantes directos.** Se fijan directamente sobre la fibra, generalmente lana y seda, aunque también los hay para algodón, son con frecuencia compuestos aniónicos tipo azo y su solubilidad en el baño de colorantes se reduce a veces con la adición de sal.

**Colorantes dispersos.** Los productos sintéticos (acetato de celulosa, poliésteres) son difíciles de colorear. Los colorantes dispersos se aplican en forma de materiales finamente divididos que se absorben en las fibras con las que forman una solución sólida.

**Colorantes ácidos.** Esta designación tiene su origen en el uso de un ácido mineral u orgánico en el teñido de ciertas fibras, mediante baño ácido. Son solubles en agua, se utilizan en la coloración de nylon, lana y seda, industria alimenticia y papel. Son compuestos aniónicos solubles en agua, tienen uno o más grupos sulfónicos o ácidos carboxílicos en su estructura molecular. Los mordientes incluyen Cr, Sn, Cu, Al. Generalmente son complejos azo, trialimetano o antraquinona.

**Colorantes básicos.** Deben su nombre al hecho de que la molécula ionizada presenta una parte coloreada constituida por el catión. La mayoría de los compuestos básicos son compuestos amino o amino sustituidos solubles en ácidos que se insolubilizan alcalinizando la solución. Tiñen en baño neutro las fibras animales y las vegetales mordentadas con taninos.

**Colorantes reactivos.** Reaccionan para formar un enlace covalente entre el colorante y la fibra celulósica. Se preparan preferentemente haciendo reaccionar el cloruro de cianurilo con algunos colorantes de los grupos azoicos antraquino, ftalocianínicos, entre otros; que generalmente presentan grupos amino.

**Colorantes mordientes.** Algunos colorantes se combinan con sales metálicas para formar materiales coloreados muy insolubles llamados lacas. Tiñen las fibras mordentadas con hidróxidos metálicos, formando lacas.

**Colorantes sulfurados.** Son de bajo costo y producen matices opacos en algodón. Tienen buena resistencia a la luz, al lavado, y los ácidos, pero son muy sensibles al cloro. Son obtenidos por fusión del sodio y azufre con diversas sustancias orgánicas.

Mientras que su clasificación en función de su estructura química:

Se pueden clasificar los colorantes de acuerdo a los grupos funcionales cromóforos y mediante su estructura principal que a continuación se describen:

**Colorantes nitrosados.** Colorante con poca importancia comercial, la característica principal de estos colorantes es que en su estructura molecular está presente el grupo nitroso.

**Colorantes de trifenilmetano.** Grupo muy numeroso y variado de colores brillantes poco fijos que se consideran como los precursores de los colorantes sintéticos. Se usan en la industria alimenticia, cosmética, médica y textil. Su estructura molecular posee grupos cromóforos, auxocrómicos y batocrómicos, pero es la insaturación de los enlaces conjugados y el arreglo quinoide de su estructura, la causa de su coloración.

**Colorantes xanténicos.** Grupo pequeño de colorantes que en los tonos amarillo y rojo presenta una fluorescencia extraordinaria. En general se consideran como derivados de las ftaleínas y tienen diversos usos. Son derivados de xanteno (dibencenpirano) y en su estructura molecular se encuentra un grupo cromóforo ceto o amonio.

**Colorantes acridínicos.** Generalmente se presentan en tonos amarillos, rojo anaranjados o pardos, derivados de la aridina o de la defenila.

**Colorantes tiazóicos.** Se consideran como intermedios para la fabricación de otros colorantes de grupos diferentes. Es importante hacer notar que los derivados simples de tiazol no son sustancias coloreadas y que el color se presenta al combinarse el tiazol con uno o más grupos bencénicos.

**Colorantes azínicos.** Grupo de colorantes de los más antiguos que ha sido reemplazado por los colorantes azoicos. Son sustancias que por sí mismas no son coloreadas hasta que se introduce un auxocromo en su estructura.

**Colorantes antraquinones.** Colorantes con gran aceptación en la industria textil por su potencia tintórea y brillantez. Su aplicación es extensa y variada a pesar de sus altos costos de fabricación. En su estructura molecular está presente un núcleo antraquinona con grupos auxocromos, hidroxilo y/o sulfónicos y algunos sustituyentes que pueden ser incluso derivados del benceno.

**Colorantes indigoides.** Grupo de colorantes que tanto en su forma sintética como natural son los más antiguos. Son bien aceptados en la industria textil por su solidez y variedad. En su estructura molecular está presente un grupo índigo con grupos auxocromo hidroxilo y/o sulfónicos y sustituyentes amino, halógeno y tío, entre otros.

**Colorantes azoicos.** Es el más antiguo y variado grupo de colorantes, en su estructura molecular está presente uno o más grupos (-N=N-), que es la parte de la molécula del colorante que produce color o grupos cromóforos (Ollgaard *et al.*, 1998).

#### II.4 Procesos utilizados para el tratamiento de agua residual

Existe una variedad de tratamientos y tecnologías disponibles para el tratamiento de agua contaminada. Los tratamientos que se utilizan se dividen en físicos, químicos y biológicos de acuerdo a la Tabla II.3.

Tabla II.3. Tratamientos convencionales de contaminantes de agua.

Tratamientos físicos	Tratamientos químicos	Tratamientos biológicos
Arrastre con aire	Catálisis	Lodos activados
Absorción por carbón	Clorólisis	Lagunas aireadas
Centrifugación	Electrólisis	Digestión anaerobia
Destilación	Hidrólisis	Compostaje
Electrodiálisis	Oxidación	Tratamiento enzimático
Evaporación	Ozonólisis	Filtros percoladores
Filtración	Fotólisis	Balsa de estabilización
Floculación	Precipitación	
Flotación	Reducción	
Sedimentación		

Fuente: Hao, *et al.*, 2000.

A pesar de los importantes logros en la búsqueda de una mayor eficiencia y productividad de los procesos químicos, el tratamiento de los efluentes industriales conteniendo contaminantes orgánicos es todavía un serio problema a ser resuelto. Una alternativa especialmente relevante es el tratamiento con agentes químicos que transforman los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos, dióxido de carbono y agua mediante procesos de oxidación. Cabe mencionar que los países

industrializados han recurrido al uso de las tecnologías o procesos avanzados de oxidación para la remediación y tratamiento de agua en efluentes de pequeña y mediana escala (Da Silva *et al.*, 2004).

Los tratamientos biológicos de los efluentes líquidos de la industria textil, son básicamente tratamientos aeróbicos y anaerobios, que pueden ser precedidos por una o más etapas de tratamiento primario. La eficiencia depende de la relación DBO/DQO (Mansilla *et al.*, 2000).

En muchos casos los microorganismos son capaces de metabolizar un sustrato como única fuente de carbón y energía, pero pueden transformarlo si se les aporta un sustrato de crecimiento alternativo, al cual se le conoce como co-sustrato. A este fenómeno se le llama co-metabolismo y se realiza cuando un microorganismo transforma a un compuesto, pero sin que éste sea su fuente principal de carbono y energía (Levin *et al.*, 1993).

#### **II.4.1 Procesos de oxidación avanzada**

En los últimos años, han surgido los denominados procesos de oxidación avanzada (POA), que posibilitan la completa mineralización de las sustancias orgánicas, es decir, producen agua, dióxido de carbono e iones inorgánicos.

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura del contaminante. Estos procesos involucran el uso de oxidantes químicos (usualmente peróxido de hidrógeno, oxígeno u ozono) y frecuentemente catalizadores (sales u óxidos de hierro, manganeso o titanio) y pueden requerir irradiación con luz ultravioleta o luz visible (Rossetti *et al.*, 2001).

El concepto fue inicialmente establecido como procesos que involucran generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (OH) que reacciona rápidamente y de manera no selectiva con una gran cantidad de compuestos orgánicos pudiendo lograr incluso, la mineralización del colorante (Glaze *et al.*, 2001).



El radical hidroxilo posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica presente en el agua, y obtener una mineralización completa hasta CO<sub>2</sub>, iones inorgánicos y agua (Domenech *et al.*, 2004).

La integración de lo POA llega a ser un pretratamiento para agua no biodegradable, adecuando el efluente para ser transferido a un tratamiento biológico, minimizando el tiempo de residencia y los agentes de consumo.

Los procesos involucrados, poseen mayor factibilidad termodinámica y velocidad de oxidación que se incrementa gracias a la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo (OH). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10<sup>6</sup>-10<sup>12</sup> veces más rápido que oxidantes alternativos como el O<sub>3</sub>. La Tabla II.4 muestra los potenciales de oxidación de distintas especies, en la cual se observa que después del Flúor, el OH, es el oxidante más enérgico (Domenech *et al.*, 2004).

Tabla II.4. Potenciales Redox de algunos agentes oxidantes.

<b>Especie</b>	<b>Fórmula</b>	<b>E° (V,25°C)</b>
Flúor	F	3.03
Radical hidroxilo	OH-	2.80
Oxígeno atómico	O <sub>2</sub>	2.42
Ozono	O <sub>3</sub>	2.07
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.78
Radical perhidroxilo	HO	1.70
Permanganato	MnO <sub>4</sub>	1.68
Dióxido de cloro	ClO <sub>2</sub>	1.57
Ácido hipocloroso	HClO	1.49
Cloro	Cl	1.36
Bromo	Br	1.09
Yodo	I	0.54

Fuente: Domenech *et al.*, 2004.

El radical hidroxilo puede ser generado por diferentes medios que incluyen procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Los procesos fotoquímicos se basan en el empleo de radiación luminosa para la generación de radicales; los no fotoquímicos originan especies reactivas a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la radiación luminosa. En la Tabla II.5 se muestra la clasificación de los POA.

Tabla II.5. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

Procesos no Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/OH$ )	Oxidación en aguas sub/ y súper crítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	Fotólisis de agua en UV
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Plasma no térmico	UV/ $O_3$
Proceso Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionadas	Fotocatálisis homogénea (foto Fenton)
	Fotocatálisis heterogénea

Fuente: Doménech *et al.*, 2004.

El radical hidroxilo no es selectivo, lo cual es un atributo en el tratamiento de aguas residuales, pero también puede ser esperada la producción de un gran número de productos de transformación en el transcurso de la radiación antes de completar la mineralización. Algunos de estos productos de transformación pueden ser mucho más tóxico que los productos originales (Doménech *et al.*, 2004).

Los caudales a tratar y las concentraciones de los contaminantes determinan a grandes rasgos, las condiciones en las cuales los POA (fotoquímicos y no fotoquímicos) pueden resultar una variante a los procesos de tratamiento convencional o de tratamiento biológico.

La principal ventaja de aplicar estas tecnologías con respecto a las convencionales se resume en:

- El contaminante sufre una transformación química y no solo un cambio de fase como ocurre con el carbón activado granular o el arrastre de aire.
- Reactividad no selectiva ante la mayoría de los compuestos orgánicos lo cual permite tratar agua con diferentes contaminantes.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante, hasta  $CO_2$ , iones inorgánicos y  $H_2O$ , en comparación con las tecnologías convencionales que no emplean especies muy fuertemente oxidantes sin alcanzar a oxidar completamente la materia orgánica.
- Baja generación de lodos.

- La activación de los centros fotocatalíticos puede realizarse empleando luz solar..
- Los POA son especialmente útiles como pre-tratamiento al contaminante, resistente a la biodegradación o como proceso de un post-tratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Sepúlveda *et al.*, 2006).

Entre las desventajas se mencionan las siguientes:

- En general, los POA son más adecuados para tratar caudales pequeños (Sepúlveda *et al.*, 2006).
- Su gran utilidad está centrada en el tratamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales (en especial en el tratamiento biológico) (Sepúlveda *et al.*, 2006).

## **II.5 Procesos fotoquímicos**

Los procesos fotoquímicos o fotocatalíticos están basados en el uso de radiación ultravioleta. La energía radiante es absorbida por las moléculas para ser excitadas y formar radicales libres. La excelente capacidad del radical hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica (Doménech *et al.*, 2004).

El uso de la radiación proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de agua y efluentes que no se limitan al aprovechamiento del radical hidroxilo como oxidante. Los costos operativos se ven reducidos debido a un menor consumo de potencia para generar OH. La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, etc.) lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y sus costos (Gernjak *et al.*, 2005).

El intervalo del espectro solar que llega hasta la superficie de la tierra comienza en 300 nm y solamente el 4.5 % de este intervalo de radiación solar se encuentra en el intervalo de radiación ultravioleta (300-400 nm), por lo tanto, cualquier sistema de

descontaminación que utilice radiación solar, debe basarse en una sustancia absorbidora activa a partir de los 300 nm. Esta situación restringe la aplicación de los procesos de descontaminación basados en el uso de peróxido de hidrógeno y ozono de radiación UV solar, ya que estos dos compuestos absorben radiación por debajo de los 300 nm (Rossetti *et al.*, 2001).

### **II.5.1 Fotocatálisis Heterogénea**

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotrópico de oxígeno (con  $^{18}\text{O}$ ) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etcetera (Herrmann *et al.*, 2004). Usada para descontaminación o desinfección, se la puede considerar como una de las nuevas Tecnologías de Oxidación Avanzada para los tratamientos de purificación de aire y agua (Blesa *et al.*, 2004).

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. En cuanto a la catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos independientes:

1. Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción del/de los producto/s.
5. Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica; si los fotones corresponden a radiación solar se habla de helio fotocatalisis. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno.

El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos y puede descomponerse de la siguiente manera:

3.1. Absorción de los fotones por el sólido pero no por los reactivos. En la fase absorbida no hay fotoquímica. En este sentido la fotocatalisis difiere fundamentalmente de la fotosensibilización.

3.2. Creación de pares electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos positivos (vacancias electrónicas).

3.3. Reacciones de transferencia de electrones tales como ionisorción (en el caso del  $O_2$ ,  $NO$ , etc.), neutralización de cargas, formación de radicales libres, reacciones superficiales, etc.

Cuando un catalizador semiconductor de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros metálicos) es iluminado con fotones cuya energía solar es igual o superior a la de su banda prohibida ( $E_g$ ), ocurre una absorción de fotones y la creación dentro del material de pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia, como se muestra en la Figura II.1. (Fujishima *et al.*, 2000).

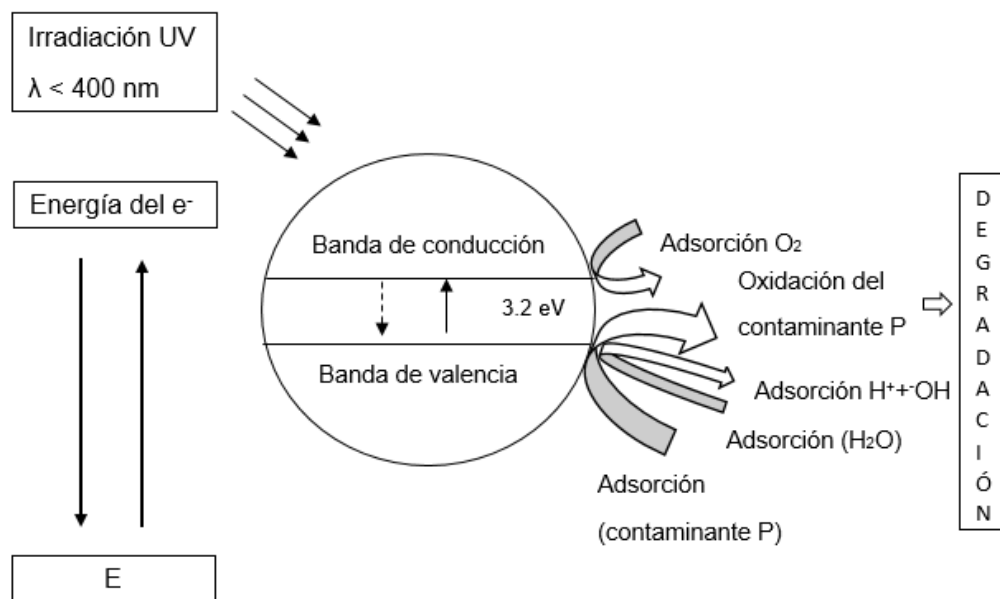
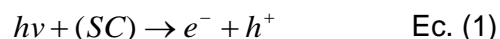


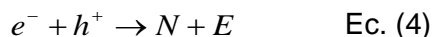
Figura II.1. Diagrama de la banda prohibida de una partícula esférica de dióxido de titanio.

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido) ocurre una adsorción espontánea y dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras, mientras que un fotohueco positivo es transferido a una moléculadonadora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido), según el siguiente mecanismo:



Cada ion formado reacciona posteriormente para formar intermedios y los productos finales de la reacción catalítica. Como consecuencia de las reacciones (1-4), la excitación fotónica del semiconductor aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema catalítico; la energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de absorción del catalizador y no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos: no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen heterogéneo.

La actividad fotocatalítica o el rendimiento cuántico puede verse reducido por la recombinación entre un electrón y un hueco positivo para formar un centro neutro N, con liberación de una cantidad de energía E (igual a la del fotón absorbido) normalmente en forma de calor.



Se han probado diversos calcogenuros: TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CdS, ZnS, etc.) Como fotocatalizadores, pero los mejores desempeños y rendimientos se obtienen siempre con dióxido de titanio. Además, la anatasa es la forma alotrópica más activa entre las diferentes formas disponibles, ya sea natural o artificial (rutilo y brookita). Dependiendo de la reacción considerada de laboratorio, es frecuente el uso de fotoreactores tipo batch, ya sea con agitación mecánica o magnética, e iluminados con lámparas UV.

### III. Metodología experimental

#### III.1 Reactivos

Tabla III.1. Características de los reactivos.

Reactivo	Fórmula molecular	Pureza	Marca
Nitrato de plata	AgNO <sub>3</sub>	99%	Sigma-aldrich
Naranja de metilo	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	85%	Sigma-aldrich
Azul de metileno	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS	82%	Sigma-aldrich

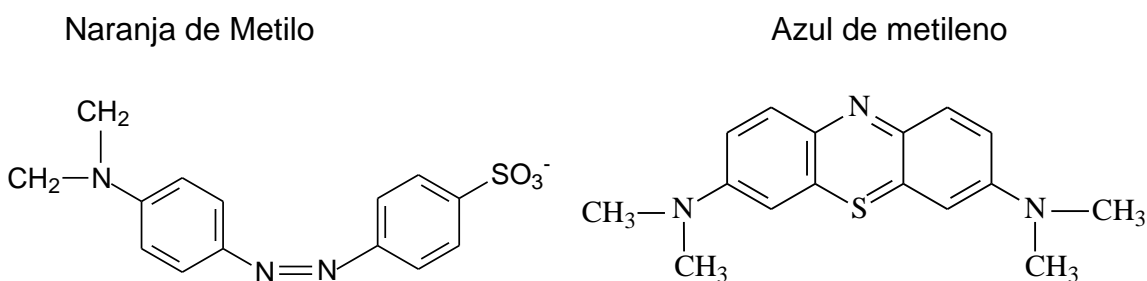


Figura III.1. Moléculas de colorantes utilizados.

#### III.2 Preparación de fotocatalizadores

Los precursores de los nanomateriales se obtuvieron por impregnación a volumen incipiente. Por lo tanto fue necesario conocer el volumen mínimo de impregnación, adicionando lentamente agua sobre una cantidad determinada de material soporte en forma de polvo hasta que éste quede totalmente cubierto por el líquido. El volumen incipiente fue de 1.5 mL/g para la sílice mesoporosa tipo SBA-15.

Una vez conocido el volumen de impregnación, se disolvió la cantidad necesaria de nitrato de plata en este volumen de agua para obtener una cantidad determinada

del precursor de plata metálica y se procedió a la impregnación del soporte. Para ello, se adicionó la disolución precursora sobre el soporte en forma de polvo y se agitó con una espátula suavemente para conseguir una distribución lo más homogénea posible de la disolución sobre el soporte.

Una vez finalizado el proceso de impregnación, se dejó secar el sólido se seca durante 12 h y después se calcinó a 550 °C para la eliminación de los nitratos.

### III.3 Caracterización de los fotocatalizadores

En la Tabla III.2 se presentan las técnicas de caracterización que se emplearon para los fotocatalizadores.

Tabla III.2. Técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales.

<b>Técnicas de síntesis y caracterización</b>	<b>Objetivo</b>
Espectroscopia de absorción atómica	Conocer el porcentaje real de plata en el soporte.
Difracción de rayos X	Conocer la composición y la estructura cristalina de la materia.
Microscopio electrónico de transmisión	Caracterizar morfología y textura superficial de los materiales.
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	Permite identificar los elementos químicos que existen en la superficie de la muestra.

### III.4 Pruebas fotocatalíticas

Los experimentos de degradación se realizaron bajo condiciones aeróbicas en un reactor construido en vidrio Pyrex (Figura III.5). El reactor se llena a un determinado volumen con una solución acuosa de colorante en la que se dispersa el material. Se emplea una lámpara que emite radiación electromagnética en el rango UV. Periódicamente se retiran alícuotas de la mezcla de reacción, para analizar la concentración del colorante mediante un espectrofotómetro UV-Vis, midiendo el



máximo de absorbancia en la longitud de onda de 463 nm característica del colorante.



Figura III.2. Reactor para realizar la degradación de colorantes.

## IV. Resultados y Discusión

### IV.1 Caracterización de los fotocatalizadores

#### IV.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

La carga metálica de obtenida para las muestras por EAA fue del 1.01, 1.98 y 3.01 % plata, respectivamente.

#### IV.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X a alto ángulo de los catalizadores con diferente carga de plata presentan picos a  $38.115^\circ$ ,  $44.299^\circ$ ,  $64.443^\circ$  y  $77.397^\circ$  correspondientes a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) respectivamente, los cuales son típicos de los cristales de plata metálica. Puede apreciarse que para el fotocatalizador de baja carga no se observan estos picos, esto es debido a la pequeña cantidad de Ag presente en la muestra o a la buena dispersión del mismo.

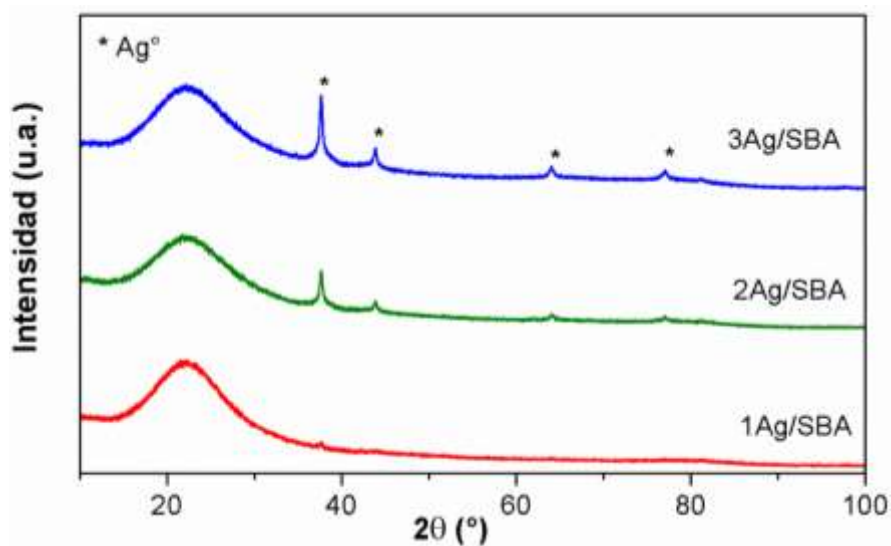


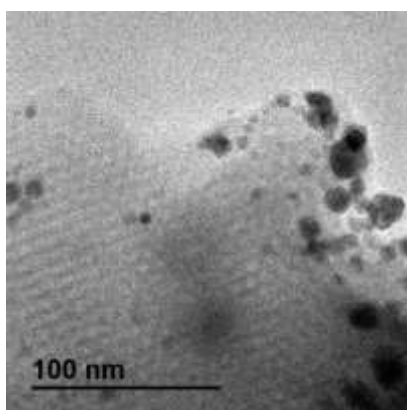
Figura IV.1. Difractograma de rayos X a alto ángulo de los fotocatalizadores.

#### IV.1.3 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

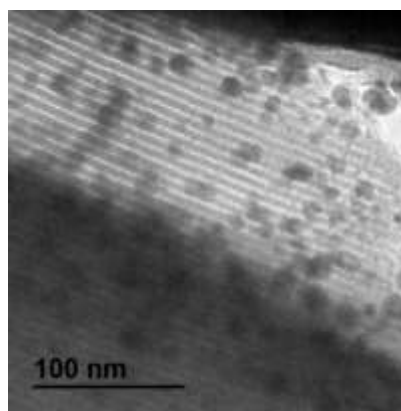
El análisis por microscopía electrónica de transmisión avala algunas de las consideraciones hechas anteriormente, sobre las propiedades morfológicas y

estructurales de los fotocatalizadores, con base en el análisis por difracción de rayos X.

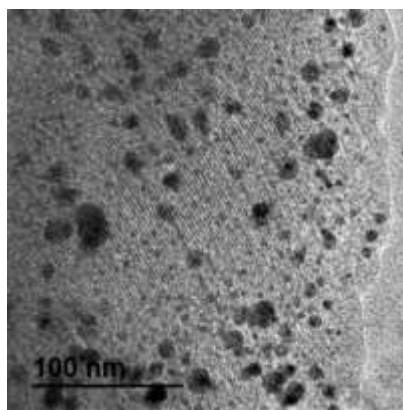
Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores de plata soportados en SBA-15 se muestran en la figura IV.2. Para los catalizadores se observa el arreglo de los poros hexagonales ordenado y se confirma que la estructura del material SBA-15 no se ve afectada por el incremento de plata en su superficie. Se muestra el catalizador soportado antes de la reacción con una dispersión de nanopartículas de plata en la superficie, este resultado coincide con lo observado en el difractograma de rayos X.



**1Ag/SBA**



**2Ag/SBA**



**3Ag/SBA**

Figura IV.2. Micrografías MET de las muestras de plata soportados en SBA-15.

#### IV.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El estudio del estado químico de los elementos y su cuantificación relativa en la superficie de los catalizadores se realizó mediante esta técnica. Se registraron los espectros XPS de los catalizadores.

La señal Ag 3d permite conocer el estado químico de la fase activa de los catalizadores. La Tabla IV.1 recoge las energías de ligadura a las que aparecen las diferentes señales de las regiones en estudio. En el caso de la región C 1s se observa que la energía de ligadura tiene asignados dos valores distintos para cada material. Para el C 1s, estas contribuciones se deben al carbono adventicio a los 284.5- 285 eV. En el O 1s, la contribución a 532.5-533.2 eV se puede asignar al oxígeno de la sílice SiO<sub>2</sub>. En la región de Ag 3d<sub>5/2</sub>, se observa un pico principal. De acuerdo con la literatura (Xiaodong *et al.*, 2013), la banda a menor energía de ligadura, a 368 eV, corresponde a plata reducida o pequeños clusters de Ag formados por la fuerte interacción entre la plata y el soporte.

Tabla IV.1. Energías de enlace (eV) de los diferentes catalizadores.

Catalizador	C 1s	O 1s	Si 2p	Ag 3d <sub>5/2</sub>
1Ag/SBA	288.50 (62.92%) 285.17 (51.55%)	533.03 (100%)	103.49 (100%)	368.20 (100%)
2Ag/SBA	288.00 (81.52%) 285.05 (18.48%)	532.83 (100%)	103.33 (100%)	368.00 (100%)
3Ag/SBA	288.50 (52.37%) 284.95 (47.63%)	532.95 (100%)	103.43 (100%)	368.10 (100%)

En las Figuras IV.3, IV.4 y IV.5 se observa el espectro de la región Ag 3d de los espectros XPS de los catalizadores. El pico principal corresponde a Ag 3 d<sub>5/2</sub>. Los espectros de los catalizadores con mayor carga metálica presentan unos picos más intensos que los picos obtenidos para el catalizador con un 1 % de Ag, como era de esperar. De acuerdo con los datos de la Tabla IV.1 y las figuras antes mencionadas, la especie predominante es el Ag<sup>0</sup>, estos resultados coinciden con lo observado en los difractogramas de rayos X (Figura IV.1).

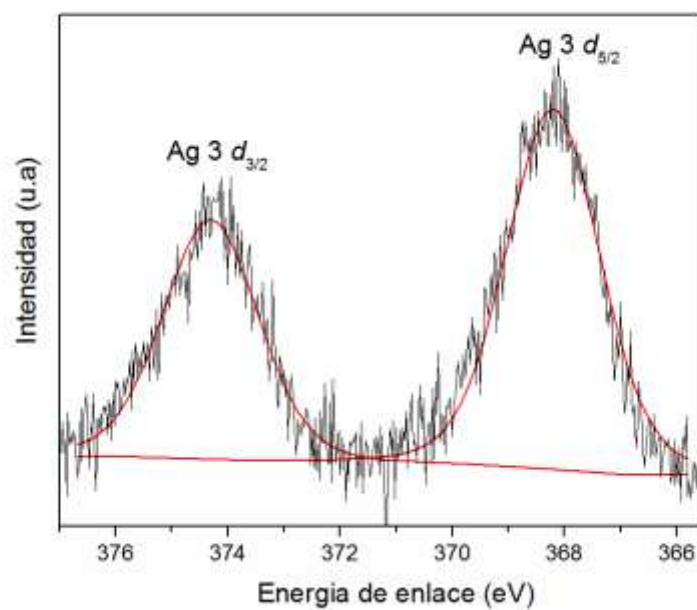


Figura IV.3. Espectro de XPS de la región de Ag 3d del catalizador 1Ag/SBA.

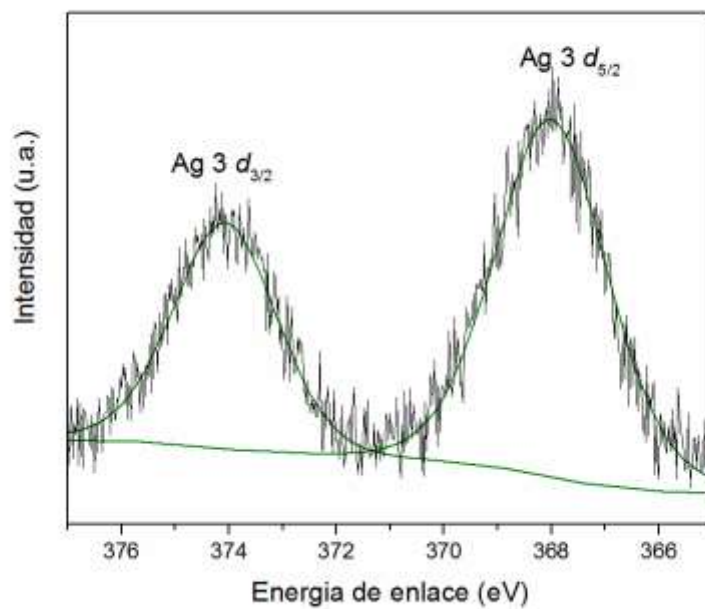


Figura IV.4. Espectro de XPS de la región de Ag 3d del catalizador 2Ag/SBA.

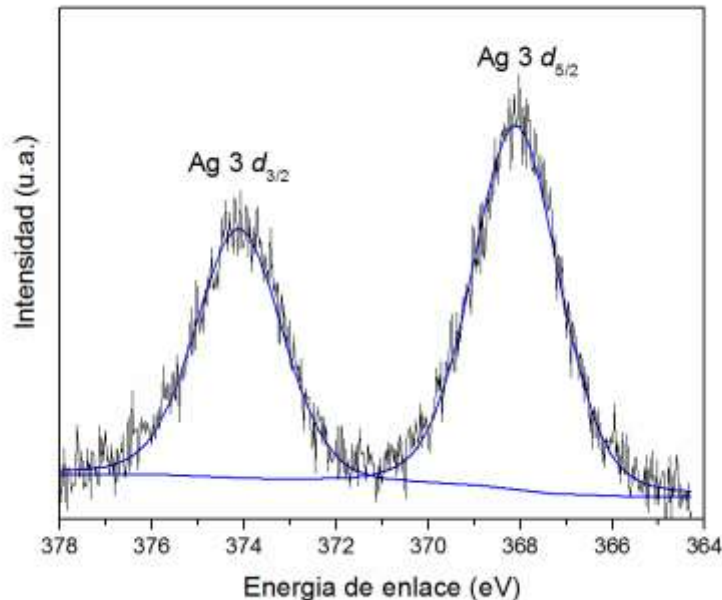


Figura IV.5. Espectro de XPS de la región de Ag 3d del catalizador 3Ag/SBA.

## IV.2 Estudio fotocatalítico

### IV.2.1 Degradación fotocatalítica de naranja de metilo

Se estudió el efecto del tiempo en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo a temperatura ambiente durante un periodo de 1 hora empleando fotocatalizadores de diferentes porcentajes de plata soportados sobre SBA-15 (1, 2 y 3 %). Como se muestra en la Figura IV.6, la degradación de naranja de metilo es mayor cuando se emplea el catalizador al 3 % en plata esto puede ser debido a la mayor cantidad de plata metálica que se encuentra en el soporte, tal como se observa las Figuras IV.1 y IV.5, por lo cual existen mayor número de sitios catalíticos en la superficie permitiendo así la degradación de un mayor número de moléculas del colorante naranja de metilo, podemos apreciar que se alcanza el equilibrio desde los 45 minutos, mientras que en el caso de los fotocatalizadores a 1 y 2 % en carga metálica de plata se logra la total degradación a los 60 minutos.

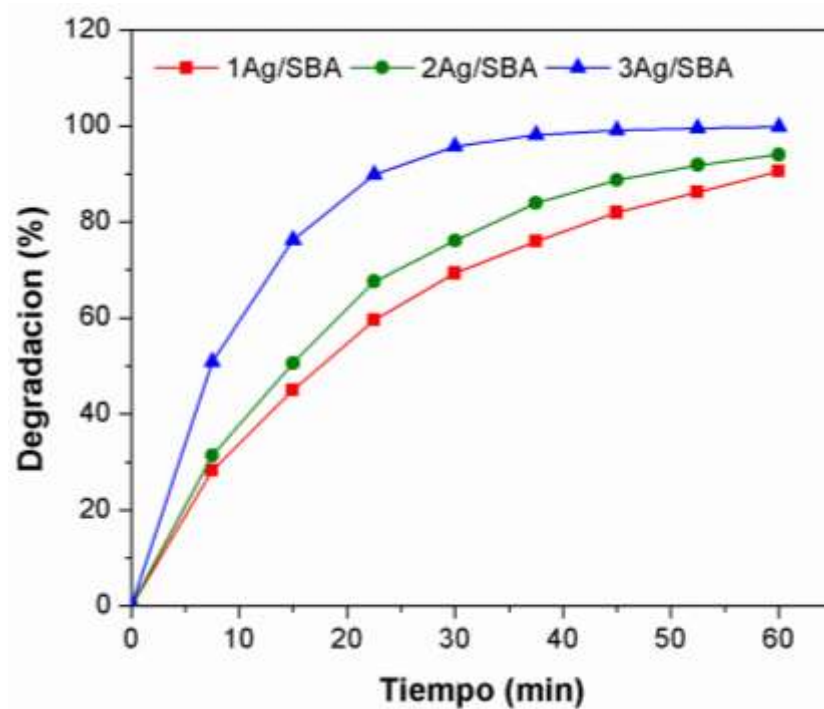


Figura IV.6. Efecto del tiempo sobre la degradación fotocatalítica de naranja de metilo.

En la siguiente Figura IV.7 se muestra la relación entre la concentración del colorante y el tiempo de reacción, puede apreciarse con mayor claridad el efecto de las diferentes concentraciones de plata en el soporte SBA-15, así conforme aumenta el contenido de plata aumenta también la rapidez con la que disminuye la concentración de naranja de metilo en el agua.

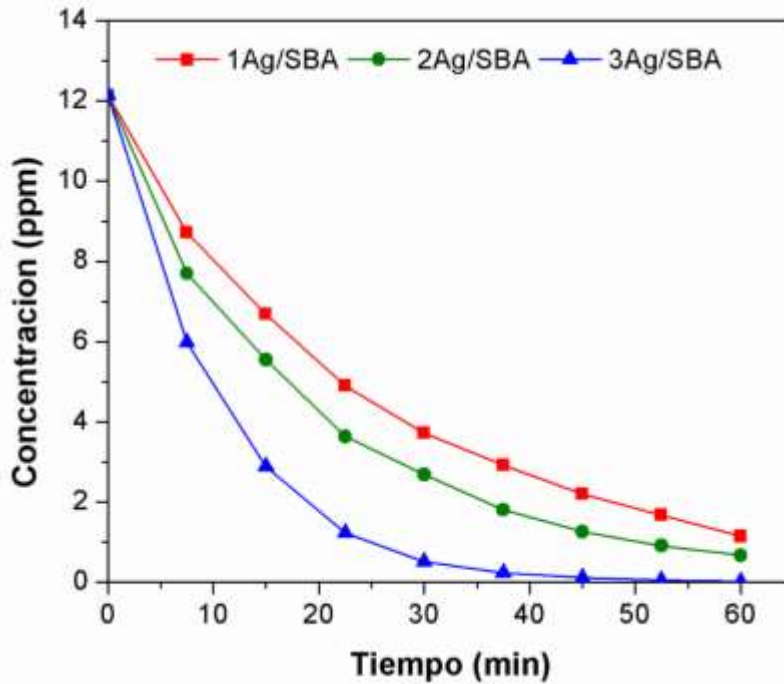


Figura IV.7. Relación de concentración de naranja de metilo con respecto al tiempo de reacción.

La mejor descripción del comportamiento cinético de la reacción de degradación de colorante por el método de primer orden donde se hizo uso de la expresión cinética más comúnmente utilizada para procesos catalíticos heterogéneos, la isoterma de Langmuir–Hinshelwood, que está dada por:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde  $r$  representa la velocidad de reacción que cambia con el tiempo,  $C$  es la concentración de la sustancia reaccionante,  $t$  es el tiempo de iluminación,  $k$  la constante de velocidad de reacción,  $K$  es el coeficiente de adsorción de la sustancia reaccionante. Cuando la concentración química  $C_0$  es pequeña la ecuación anterior se puede simplificar a una ecuación de primer orden:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app}t \quad \text{Ec. (8)}$$



Donde  $C_0$  y  $C$  son las concentraciones del colorante en  $t = 0$  y  $t$ , respectivamente. El término  $K_{app}$  es la constante aparente de velocidad de primer orden.

En la Figura IV.8 se describe el  $\ln(C_0/C)$  vs tiempo para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo. La constante de velocidad  $K_{app}$  puede determinarse a partir de la pendiente de la recta obtenida.

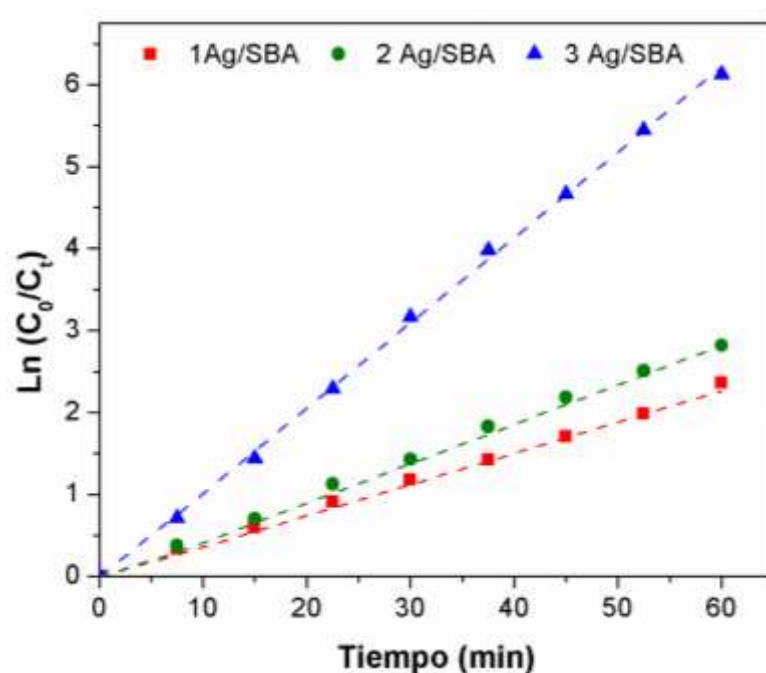


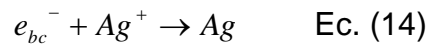
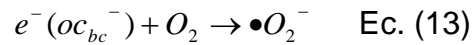
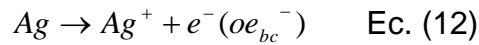
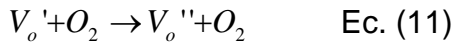
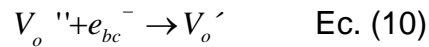
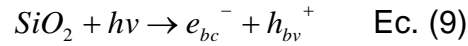
Figura IV.8. Gráfica de  $\ln(C_0/C)$  contra tiempo para la fotodegradación de naranja de metilo.

Los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo con el modelo de primer orden se muestran en la Tabla IV.2. En la que se observa que la velocidad de reacción para el 3Ag/SBA es  $0.1042 \text{ min}^{-1}$ , mayor a comparación del  $0.0381$  y  $0.0481 \text{ min}^{-1}$  del 1Ag/SBA y 2Ag/SBA, respectivamente.

Tabla IV.2. Parámetros cinéticos de la degradación de naranja de metilo.

Muestra	Cinética de reacción	$K_{app} (\text{min}^{-1})$	$R^2$
1Ag/SBA	$\ln(C_0/C_t) = 0.0381x + 0.0227$	0.0381	0.9984
2Ag/SBA	$\ln(C_0/C_t) = 0.0481x + 0.0689$	0.0481	0.9982
3Ag/SBA	$\ln(C_0/C_t) = 0.1042x - 0.0334$	0.1042	0.999

Se ha estudiado el comportamiento de la degradación de naranja de metilo y se reportó que los defectos de oxígeno y/o nano partículas metálicas en la superficie de nanobarras de SiO<sub>2</sub> mejorarían la separación de pares de agujeros electrón-hueco fotogenerados, y por lo tanto mejora la actividad fotocatalítica de fotocatalizadores basados en SiO<sub>2</sub>. El proceso de reacción fotocatalítica se puede proponer de la siguiente manera (Zheng *et al.*, 2007):



Con base en lo anterior, se llega a la conclusión de que: 1) las nanobarras de SiO<sub>2</sub> sirven como fuente de electrones y huecos (ver ecuación 9) para la degradación de colorante orgánico; cuando nanocristales semiconductores son irradiados con luz UV con una energía mayor o igual a la de la banda prohibida de nanocristales de SiO<sub>2</sub>, un electrón (e<sup>-</sup>) en la banda de valencia (BV) puede ser excitado a la banda de conducción (BC) generando simultáneamente un hueco (h<sup>+</sup>) en la BV; (2) defectos de vacantes de oxígeno (ver Vo' y Vo'' en las ecuaciones 10 y 11) y nanopartículas de Ag en la superficie de nanobarras de SiO<sub>2</sub> actúan como un sumidero de electrones (ver las ecuaciones 12 y 14) y mejoran la separación de los pares electrón-hueco generados en la ecuación 9; (3) los fotoelectrones pueden ser fácilmente atrapado por aceptores de electrones como O<sub>2</sub> adsorbido, para producir además un anión radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) (ver ecuación 13). Los agujeros fotoinducidos pueden ser fácilmente atrapados por OH para fomentar la producción

de una especie de radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) (véase la ecuación 15); el radical anión superóxido generado ( $\cdot\text{O}_2$ ) y especies de radicales hidroxilos ( $\text{OH}\cdot$ ) determinan la reacción fotocatalítica en general; por ejemplo,  $\cdot\text{OH}$  es un oxidante extremadamente fuerte para la mineralización parcial o completa de productos químicos orgánicos.

De acuerdo a los resultados experimentales anteriores, se propone la estructura química de los productos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo en la Figura IV.9. Cuatro compuestos principales aparecieron durante el proceso fotocatalítico. Proviene de la desmetilación y la hidroxilación de naranja de metilo.

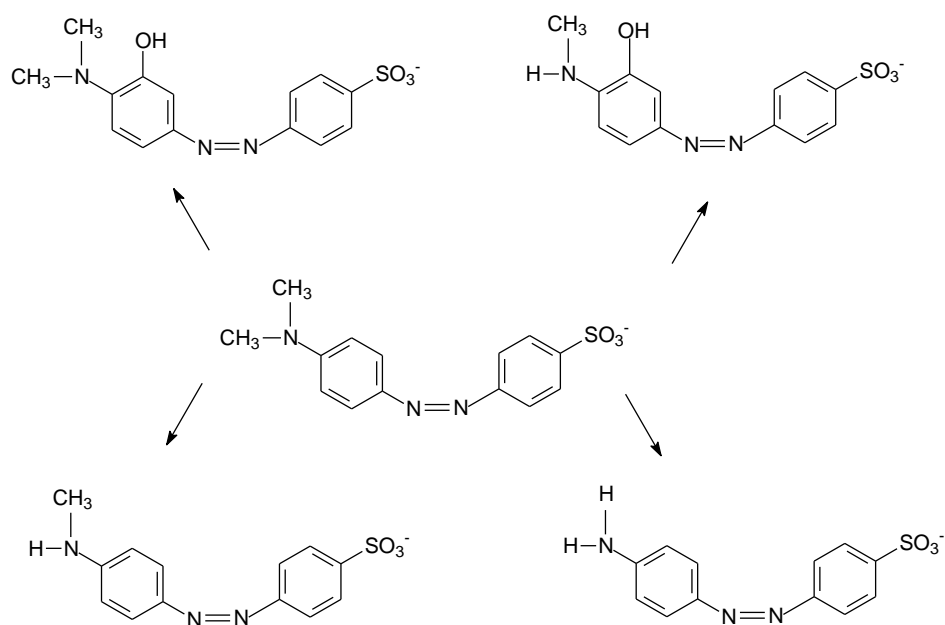


Figura IV.9. Productos propuestos de degradación de naranja de metilo.

#### IV.2.2 Degradación fotocatalítica de azul de metileno

Así mismo se llevó a cabo la degradación fotocatalítica de azul de metileno en los catalizadores utilizados para el caso del naranja de metilo durante un tiempo de noventa minutos para conocer el comportamiento de la reacción, los resultados son similares a la degradación del colorante naranja de metilo nuevamente en la muestra al 3Ag/SBA se observa una mayor degradación del colorante esto es debido a la mayor cantidad de plata metálica presente en el soporte en comparación

con las otras dos muestras, solo que en este caso la total degradación se alcanzó a los 90 minutos transcurridos desde el inicio del experimento. (Figuras IV.10 y IV.11).

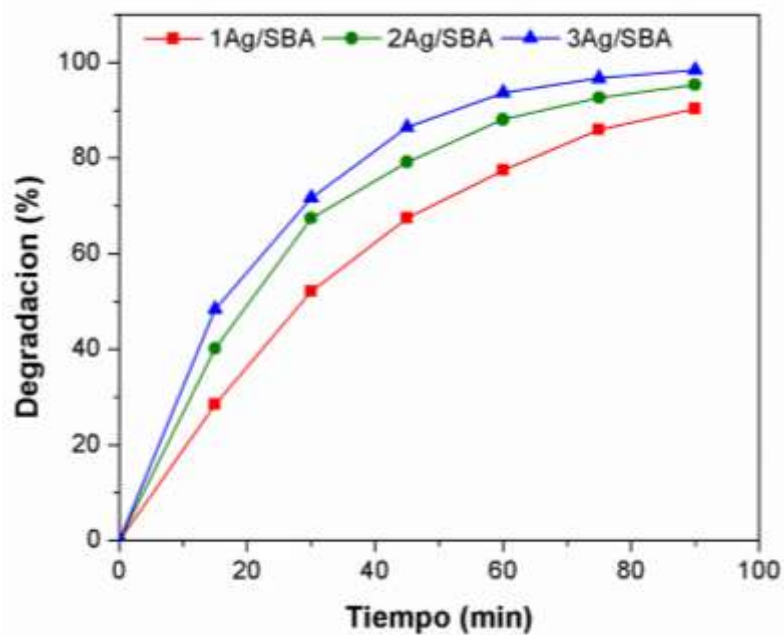


Figura IV.10. Efecto del tiempo sobre la degradación fotocatalítica de azul de metileno.

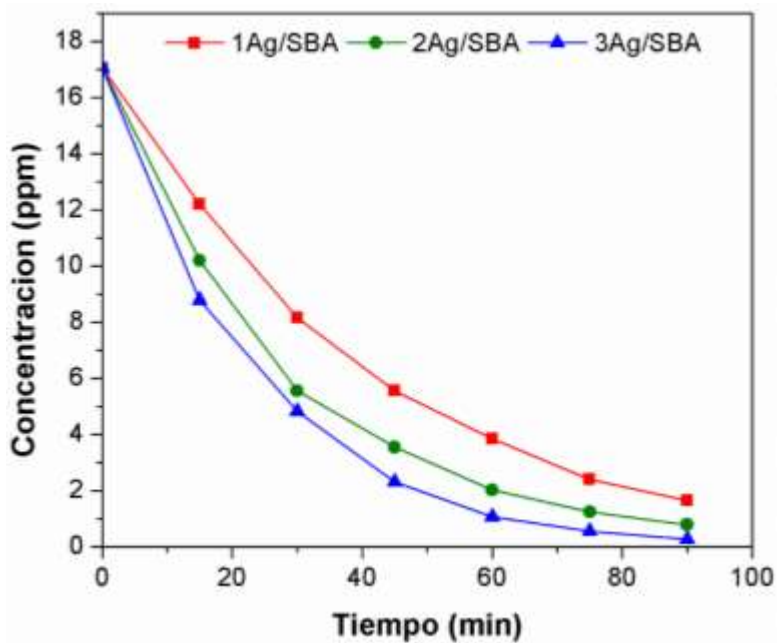


Figura IV.11. Relación de concentración de azul de metileno con respecto al tiempo de reacción.

El ajuste de la cinética de reacción de la degradación de azul de metileno puede observarse en la Figura IV.12.

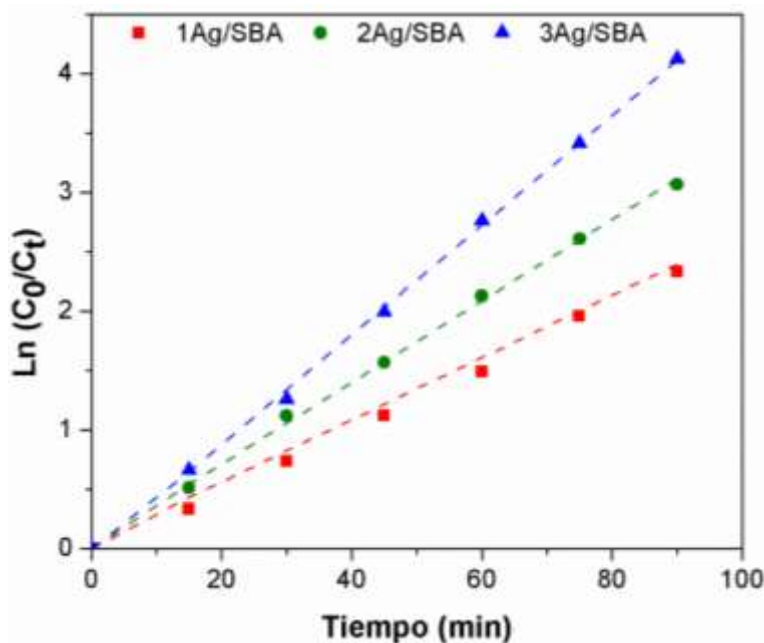


Figura IV.12. Gráfica de Ln (Co/C) vs tiempo para la fotodegradación de azul de metileno.

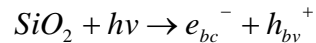
Los parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de azul de metileno con el modelo de primer orden se muestran en la Tabla IV.3. La muestra 3Ag/SBA presenta una mayor constante de velocidad en comparación con las otras muestras.

Tabla IV.3. Parámetros cinéticos de la degradación de azul de metileno.

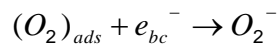
Muestra	Cinética de reacción	$K_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1Ag/SBA	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0262x - 0.0395$	0.0262	0.9987
2Ag/SBA	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0343x + 0.0294$	0.0343	0.9987
3Ag/SBA	$\text{Ln}(C_0/C_t) = 0.0462x - 0.0454$	0.0462	0.9991

Houas A. y colaboradores proponen el siguiente mecanismo de degradación para el azul de metileno (Houas *et al.*, 2001).

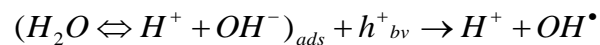
1. Absorción de fotones eficientes por SiO<sub>2</sub>.



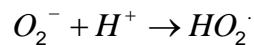
2. Primera etapa de reducción de oxígeno; el grado de oxidación del oxígeno pasa de 0 a -1 / 2).



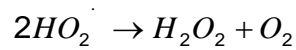
3. Neutralización de grupos OH<sup>-</sup> para producir radicales OH<sup>o</sup>.



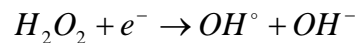
4. Neutralización de O<sub>2</sub><sup>-</sup> por protones.



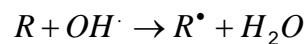
5. Formación de peróxido de hidrógeno transitorio y dismutación de oxígeno.



6. Descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y segunda reducción del oxígeno.



7. Oxidación del reactivo orgánico a través de sucesivos ataques de los radicales OH<sup>•</sup>.



8. Oxidación directa por reacción con agujeros.



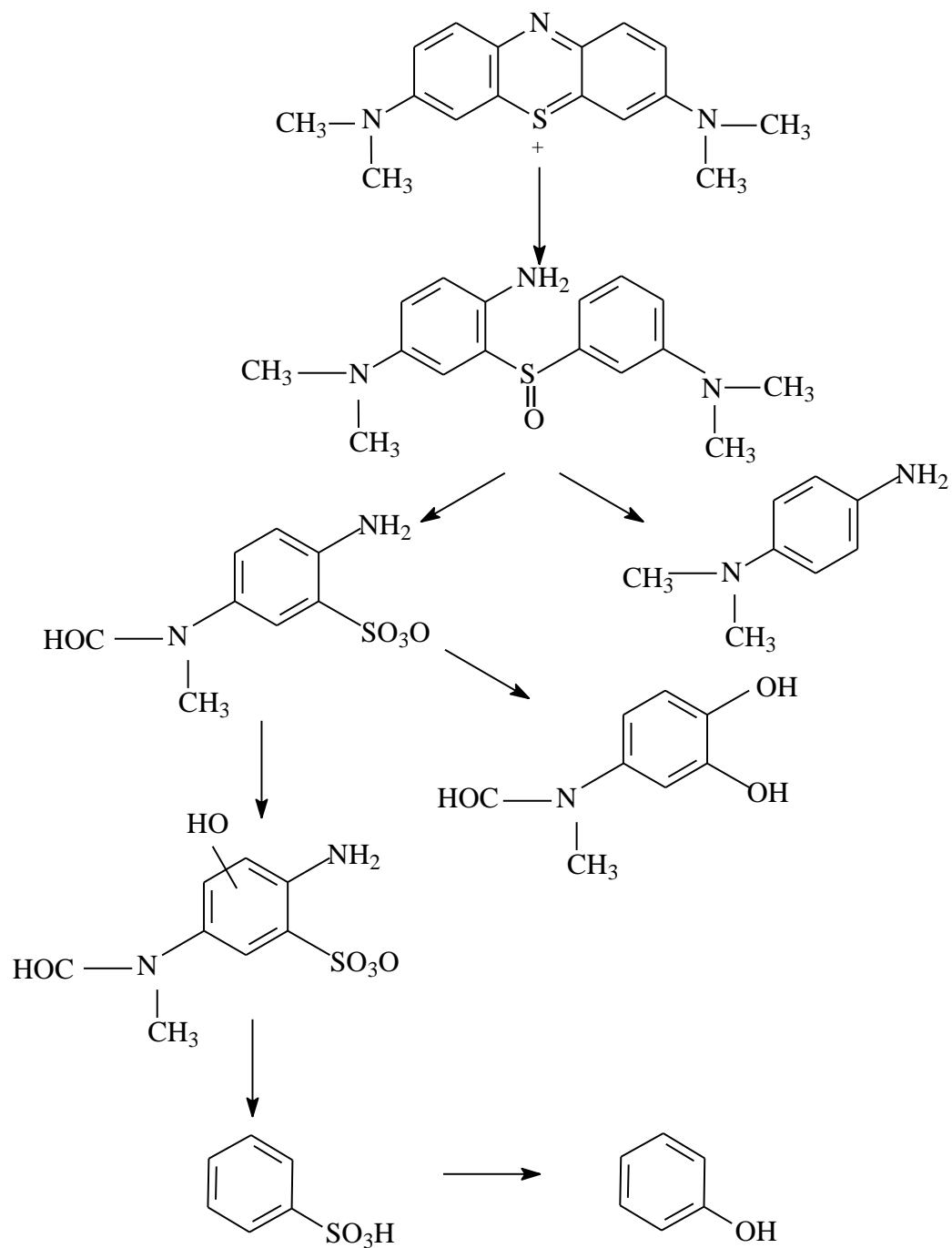


Figura IV.13. Mecanismo propuesto para la degradación de azul de metileno.

## V. Conclusiones

1. Los resultados obtenidos en este trabajo, muestran que el proceso de fotocatalisis heterogénea, es efectivo para el tratamiento de soluciones preparadas con colorantes azoicos a nivel laboratorio, lo que es un punto de partida para tratar soluciones reales de efluentes textiles.
2. Se comprobó que, en cantidades altas o bajas de plata en los fotocatalizadores, el proceso de degradación se puede retardar, pero sin aumentar el tiempo de reacción, pues se logró eliminar el color en un 100% en un tiempo de 60 minutos. Al estudiar el efecto de la concentración del fotocatalizador, se comprobó que a concentraciones elevadas la degradación ocurría rápidamente. El mejor resultado obtenido fue con 3Ag/SBA esto se corroboró al repetir el experimento con azul de metileno al presentar un comportamiento similar al del naranja de metilo.
3. La caracterización por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de transmisión pone en evidencia que la plata metálica queda adherida homogéneamente en el soporte SBA-15 con un alto grado de dispersión.
4. De esta forma, los resultados indican que el proceso de degradación fotocatalítica es una opción viable para el tratamiento de agua contaminada por colorantes azoicos como los utilizados en la industria textil, cumpliéndose el objetivo planteado al inicio.



## **VI. Recomendaciones**

1. Estudiar la degradación de soluciones reales de efluentes de la industria textil, sobre los catalizadores sintetizados y como fuente de irradiación la luz solar lo que permitirá una disminución de los costos durante el tratamiento.
2. Se recomienda dar una continuación a este trabajo para encontrar nuevos catalizadores con diferentes soportes que permitan una rápida degradación fotocatalítica de colorantes debido a que éste es un método viable.
3. Explorar nuevas síntesis de nanomateriales metálicos que permitan una mayor dispersión de la fase metálica para así aprovechar al máximo sus centros catalíticos y con esto tener una mayor degradación de colorantes, como se observó con el catalizador 3Ag/SBA.

## VII. Bibliografía

Ambrogi V., Donnadio A., Pietrella D., Latterini L., Proietti F., Marmottini F, Padeletti G., Kaciulis S., Giovagnoli S. and Ricci M. (2014). Chitosan films containing mesoporous SBA-15 supported silver nanoparticles for wound dressing. *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 36, 6054-6063. DOI: 10.1039/c4tb00927d.

Anand N., Reddy K., Prasad G., Rao K. and Burri D. (2012). Selective benzylic oxidation of alkyl substituted aromatics to ketones over Ag/SBA-15 catalysts. *Catalysis Communications*, 23, 5-9,. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.02.023.

Anderson C. and Bard A. J. (1997). *J. Phys. Chem. B*. 101 2611.

Armelaio L., Barreca D., Bottaro G., Gasparotto A., Maccato C., Maragno C., Tondello E., Stangar U. L., Bergant M. and Mahne D. (2007). *Nanotechnology* 18 375709.

Bandala E. R., Peláez M. A., García-López A. J., Salgado M. J. and Moeller G. (2007). Photocatalytic decolourisation of syntetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *To Chemical Engineering and Processing. Dyes and Pigments* 47, 176-179.

Boutros M., Trichard J. M. and Da Costa P. (2009). Silver supported mesoporous SBA-15 as potential catalysts for SCR NO<sub>x</sub> by ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 640-648.

Chacón J., Leal M., Sánchez M. and Bandala E. (2006) Solar Photocatalytic degradation of azo-dyes by Photo-Fenton process. *Dyes and Pigments* 69, 144-150.

Chaker H., Chérif-Aouali L., Khaoulani S., Bengueddach A. and Fourmentin S. (2016). Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318, 142-149. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.11.025.

Chen D., Qu Z., Shen S., Li X., Shi Y., Wang Y., Fu Q. and Wu J. (2011). Comparative studies of silver based catalysts supported on different supports for the

oxidation of formaldehyde. *Catalysis Today*, 175, 1,338-345. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.03.059.

Choi W. Termin A. and Hoffmann M R (1994) *J. Phys. Chem.* 98 13669.

Czaplinska J., Sobczak I. and Ziolek M. (2014). Bimetallic AgCu/SBA-15 System: The Effect of Metal Loading and Treatment of Catalyst on Surface Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 24, 12796-12810. DOI: 10.1021/jp5011764.

Da Silva M. R. A, De Oliveira M. C. and Nogueira R. F. P. (2004). Estudio de la aplicación do proceso foto-fenton solar na degradação de fluentes de industria de tintas. *Eclética química*, año/vol. 29, número 2. Universidad de Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Araraquara, Brasil. 19-25.

Doménech X., Wilson F. y Litter M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea". *CYTED, La plata*. 26. 8-15.

Fu G., Vary P. S. and Lin C. T. (2005) *J. Phys. Chem. B* 109 8889.

Fujishima A., Rao T. N. and Tryk D. A. (2000) *J. Photochem. Photobiol. C*. 1.

Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C. and Herrmann J. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 2, 145-157. ISSN 0926-337. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9.

Jian L., Cai D., Su G., Lin D., Lin M., Li J., Liu J., Wan X., Tie S. and Lan S. (2016). The accelerating effect of silver ion on the degradation of methyl orange in Cu<sub>2</sub>O system. *Applied Catalysis A: General*, 512, p. 74-84. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.12.020.

*Journal of Catalysis*, 297, 264-271. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.10.019.

Khan R., Hassan M., Jang L., Yun J., Ahn H., Khil M. and Lee I. (2014). Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalytic degradation of methyl

orange dye under UV irradiation. *Ceramics International*, 40, 9, Part B, 14827-14831. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.06076.

Lee H., Kim J., Park S., Hong S. and Lee G. (2015). Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 199-206. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.10.035.

Li N., Yang B., Xu L., Xu G., Sun W. and Yu S. (2016). Simple synthesis of Cu<sub>2</sub>O/Na-bentonite composites and their excellent photocatalytic properties in treating methyl orange solution. *Ceramics International*, 42, 5, 5979-5984,. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.145.

Qu Z., Zhang X., Yu F., Liu X. and Fu Q. (2015). Role of the Al chemical environment in the formation of silver species and its CO oxidation activity. *Journal of Catalysis*, 321, 113-122. ISSN 0021-9517. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.11.005.

Saikia D., Huang Y., Wu C. and Kao H. (2016). Size dependence of silver nanoparticles in carboxylic acid functionalized mesoporous silica SBA-15 for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *RSC Advances*, 6, 42, 35167-35176. DOI: 10.1039/c6ra01592a.

Shimizu K., Kaneko T., Fujishima T., Kodama T., Yoshida H. and Kitayama Y. (2002). *Appl. Catal. A* 225 185.

Tayyebi A., Outokesh M., Tayebi M., Shafikhani A. and Şengör S. (2016). ZnO quantum dots-graphene composites: Formation mechanism and enhanced photocatalytic activity for degradation of methyl orange dye. *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 738-749. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.169.

Xu Y., Zheng W. and Liu W. (1999). *J. Photochem. Photobiol. A*. 122 57.

Yoneyama H. and Torimoto T. (2000). *Catal. Today* 58 133.

Yong G., Tian D., Tong H. and Liu S. (2010). Mesoporous SBA-15 supported silver nanoparticles as environmentally friendly catalysts for three-component reaction of

aldehydes, alkynes and amines with glycol as a “green” solvent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323, 1–2, 40-44. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.03.007.

Zhang X., Qu Z., Yu F. and Wang Y. (2013). High-temperature diffusion induced high activity of SBA-15 supported Ag particles for low temperature CO oxidation at room temperature. *Journal of Catalysis*, 297, 264-271.

Zhang X., H., Gu., Wang G., Zuo Y., Wang Y. and Cui L. (2015). Preferential carbon monoxide oxidation on Ag/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the Si/Al ratio. *Chemical Engineering Journal*, 269, 94-104. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.085.

Zhiyong Y., Chaonan D., Ruiying Q., Lijin X. and Aihua Z. (2015). Photocatalytic degradation of methyl orange by PbXO<sub>4</sub> (X = Mo, W). *Journal of Colloid and Interface Science*, 438, 323-331. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.09.047.

Zhou J., Zhang Y., Zhao X. S. and Ray A. K. (2006). *Indust. Eng. Chem. Res.* 45 3503.

Barakata M. A., Schaeffera H., Hayesa G. and Ismat-Shaha S. (2004) *Appl. Catal. B* 57 23.

Zhu W., Han Y. and An L. (2005). Silver nanoparticles synthesized from mesoporous Ag/SBA-15 composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80, 1–3, 221-226. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.12.018.

## **Anexo A. Métodos de caracterización**

### **A.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA)**

La determinación de la plata en los fotocatalizadores, se realizó por la técnica de EAA. Este análisis se llevó a cabo en el equipo AA240FS de la marca Varian. Las condiciones del equipo para el análisis de plata, fueron: Intensidad de lámpara de 4.0 mA, longitud de onda de 328.1 nm, utilizando para esto una llama de acetileno-aire.

### **A.2 Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X constituye una parte de la llamada espectroscopia de rayos X que se basa en medir la difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y la estructura de la materia.

El fundamento de esta técnica se basa en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra sólida a analizar y la difracción de rayos X tendrá lugar cuando el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente de la misma magnitud que la longitud de onda de la radiación utilizada, y además, exista una distribución regular de los planos de dispersión.

En 1912, W. L. Bragg estableció la ley que estudia la difracción de rayos X por sólidos cristalinos. Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto de lugar a la difracción, es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda:

$$2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Ec. (5)}$$

Siendo  $d$  la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X,  $n$  un número entero que representa el orden de difracción y  $\lambda$  la longitud de onda de la fuente de rayos X. Sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición  $\text{sen} \theta = n$

$\lambda/2d$ , la interferencia será constructiva. Es decir, sólo cuando el ángulo de incidencia satisface la ecuación de Bragg se produce la difracción de rayos X. Esta ecuación, de enorme importancia para la interpretación de la difracción de rayos X, es la llamada Ley de Bragg.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva. La identificación de especies a partir del difractograma resultante se basa en la posición de las líneas de difracción y sus intensidades relativas.

La caracterización de muestras por medio de la técnica de DRX, se llevó a cabo en un difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un tubo de rayos X con radiación Cu K<sub>a</sub> ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) con un foco lineal, con 40 Kv y 15 mA.

### **A.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información "local" de la especie estudiada. Así, la microscopía electrónica necesita cantidades de muestra mucho más pequeñas, por debajo del nanómetro en el microscopio electrónico de transmisión (MET).

La mayor interacción de los electrones con la materia nos permite observar fenómenos de difracción muy débiles que en muchos casos no son detectados por métodos de difracción de rayos X o de neutrones.

A pesar de sus múltiples ventajas, la microscopía conlleva también una serie de desventajas como la baja representatividad de los datos obtenidos, pues la cantidad de muestra observada es siempre una minúscula cantidad de la muestra original.

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón situado en la parte superior del microscopio;

este cañón puede ser termoiónico o de emisión de campo. Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra, focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen.

La primera imagen intermedia es luego aumentada por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacer visible en la pantalla fluorescente, que puede ser elevada para permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital. El fenómeno de difracción es igual al que tiene lugar con los rayos X excepto que éstos no están cargados, con lo cual no se pueden focalizar y consecuentemente no pueden formar una imagen.

El principio fundamental a la hora de obtener imágenes en MET, pasa por ver el diagrama de difracción de electrones puesto que es éste el que nos da información sobre cómo dispersa una muestra. En la mayoría de los casos no es posible asociar de forma directa la imagen obtenida en el microscopio con la estructura del objeto; ahora bien, con ayuda de otras técnicas y sobre todo con el conocimiento de la simulación de imágenes se puede hacer una correcta interpretación de las micrografías.

Las micrografías electrónicas de transmisión de las muestras se obtuvieron con un microscopio de transmisión JEOL JEM2DIOF equipado con espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, XEDS y cámara de CDD ORIUS 200 de Gatan, Inc. Ambas muestras se dispersaron en etanol y se colocó el fotocatalizador de plata en una rejilla de Cu de 3.5 mm de diámetro.





Figura A1. Microscopio electrónico de transmisión.

#### **A.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico (Hertz, 1887), descubierto a finales del siglo XIX. En la actualidad, la espectroscopia fotoelectrónica, que se caracteriza por su elevada sensibilidad superficial, se puede aplicar al análisis de multitud de materiales y se utiliza en una gran variedad de campos de estudio como catálisis, aleaciones, polímeros, cerámica, semiconductores, por nombrar unas pocas de las múltiples aplicaciones.

Esta espectroscopia se basa, como todas las espectroscopias, en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la energía de la ligadura del electrón (Figura A2).

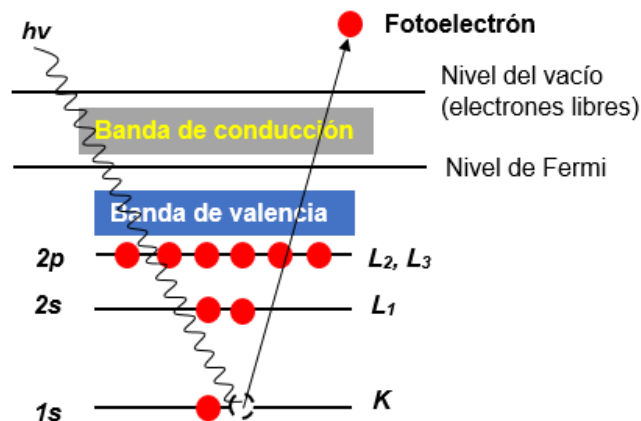


Figura A2. Proceso de emisión de fotoelectrones.

La energía cinética medida con el analizador del espectrómetro es función de la energía del fotón, la energía de ligadura del electrón y de la función de trabajo del espectrómetro  $\Phi_{\text{espec}}$ , factor que puede aproximarse a una constante en cada equipo y su valor debe ser comprobado periódicamente. Por tanto, la energía cinética podemos expresarla mediante la siguiente ecuación:

$$E_c = h\nu - E_c = h\nu - EL - \phi_{\text{espec}} \quad \text{Ec. (6)}$$

Como consecuencia de la relajación de los iones excitados que quedan tras la fotoemisión, pueden emitirse también electrones Auger, aproximadamente  $10^{-14}$  segundos después del efecto fotoeléctrico.

Si se representa el número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética se obtiene el espectro de XPS. Como cada elemento químico se caracteriza por tener un conjunto de niveles electrónicos con energías definidas, en el espectro aparecerán picos fotoelectrónicos que permiten identificar los elementos químicos que existen en la superficie de la muestra. Para referirse a los picos fotoelectrónicos se usa la anotación de acoplamiento espín-órbita,  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $3d_{5/2}$ ,  $3d_{3/2}$ , etcétera. Además, la intensidad de la señal fotoeléctrica es proporcional a la concentración de átomos de un elemento dado, lo que permite obtener resultados cuantitativos. El error relativo que se comete en la determinación de las concentraciones puede llegar a ser del orden del 20 %.

Por otro lado, el estado de oxidación del átomo y el número y características de los átomos vecinos, afecta a la energía de ligadura de los electrones y provoca pequeños desplazamientos químicos que son característicos. Por tanto, mediante el empleo de esta técnica pueden identificarse los elementos químicos, evaluar su contenido y conocer su estado químico.

Los fotoelectrones emitidos de los átomos han de alcanzar el analizador de energía sin sufrir pérdidas en su energía cinética; por este motivo, es necesario que en su recorrido no encuentren obstáculos con los que puedan interaccionar. Debido a esto, la presión residual de la cámara de análisis suele ser del orden de  $1.77 \times 10^{-5}$ - $1.77 \times 10^{-6}$  Pa. Asimismo, el recorrido libre medio de los fotoelectrones en el material sólido es muy pequeño (valor medio de 2.5 nm), lo que indica que los fotoelectrones detectados proceden sólo de las primeras capas atómicas superficiales. Se trata, pues, de una técnica de alta sensibilidad superficial, única para el análisis químico.

La caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se realizó en el laboratorio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X del departamento de física de la Universidad de Sonora en un XPS marca Perkin Elmer modelo PHI 5100, fuente dual de Aluminio-Magnesio, en este caso se utilizó Magnesio para las muestras, con una presión de vacío de  $3 \times 10^{-9}$  Torr y potencia de 15 KVA, 300 watts y 20 mA (Figura A3).



Figura A3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.