



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

“Francisco García Salinas”

Unidad Académica de Ciencias Químicas

Maestría en Ciencia y Tecnología Química

Tesis.

Síntesis y Evaluación de Fotocatalizadores de Junta Heterogénea con Puntos Cuánticos de WO_3 en TiO_2 para la Degradación de Naranja de Metilo y Fenol, Usando Luz Visible y Propuesta de un Modelo Cinético tipo Langmuir.

Para Obtener el Grado de

Maestro en Ciencia y Tecnología Química

presenta

IQ. DENNIS MISAEL RAMIREZ ESTRADA.

Director: Dr. Benito Serrano Rosales.

Co-Director: Dr. José Alfonso Pinedo Escobar.

30 de Junio de 2021.

Dedicatoria

A mi amada esposa **M.E. Hilda Elizabeth Martínez Medina** por brindarme su amor y apoyo incondicional desde que nos conocimos y ha sido mi motivación para superarme como persona, porque sin ti este trabajo no hubiera sido posible, por ser una maravillosa esposa que siempre está preocupada por el bien de los dos. Te amo con todo mi corazón y siempre serás mi motivación toda la vida.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación, se realizó en el laboratorio de ingeniería de las reacciones químicas de la Maestría en Ciencia y Tecnología Química (MCTQ) de la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca número 937028 otorgada realizar mis estudios de maestría, 2018-2020.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas y al programa de Maestría en Ciencia y Tecnología Química, por brindarme la oportunidad de estudiar un posgrado.

Un gran agradecimiento a mi asesor y amigo al Dr. Benito Serrano Rosales, por su apoyo incondicional quien confió en mí y me motivó para estar siempre aprendiendo y superándome, además de sus consejos y experiencias académicas que me han formado todo este ciclo.

Al Dr. José Alfonso Pinedo Escobar por proponer el tema de las heterouniones de fotocatalizadores y por su apoyo durante la realización de esta tesis.

Al Dr. Christian Gómez Solís por haber sido mi anfitrión en una estancia de investigación en su laboratorio de la Universidad Autónoma de Guanajuato, campus León Guanajuato y su disposición ayudarme durante el posgrado.

Al Dr. Alfonso Talavera López por su amistad, ayuda técnica con los equipos de análisis de muestras y apoyo incondicional durante mis estudios de posgrado y licenciatura.

Al Dr. Carlos Eduardo Santolalla Vargas por su amistad y su desinteresada ayuda durante y después de mi estancia de investigación en su laboratorio en el CIEMAD, IPN.

A mis profesores de maestría por los conocimientos que me transmitieron, pero particularmente a la Dra. Blanca Patricia Lazalde y a la Dra. Ismailia Leilani Escalante García por su amistad, guía académica y consejos.

A mis compañeros estudiantes, pero principalmente a mis amigos y compañeros Jesús Antonio Rosas Cancino y Brandon Alexis García Saucedo por el ambiente ameno que propiciaron durante mis estudios de maestría y que me permitió que mis estudios fueran más ágiles.

A mi esposa Elizabeth Martínez Medina por su amor, apoyo incondicional y afecto durante toda mi carrera profesional y posgrado para superarme día a día.

A mis padres por su amor, apoyo incondicional y consejos durante mis estudios de posgrado, que me han impulsado a superarme a pesar de las adversidades.

A mis hermanos Francisco Axel Ramírez Estrada y Yenny Alondra Ramírez Estrada, por su apoyo incondicional.

A mis abuelos Cristóbal y Juana, tíos y tías que me dieron sus consejos y apoyo incondicional.

Y por último, a mis amigos, José Alfredo Gómez Pantoja, Diego Gonzales Castillo, Adolfo Ángel Lozano Calderón, Erik Moreno Gómez que estuvieron presente durante mis estudios y me brindaron consejos para superarme como persona.

ÍNDICE

Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xi
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO 1.....	3
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO 2.....	8
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Tintas y fenol como contaminantes emergentes.....	8
2.2 Fotocatálisis heterogénea.....	10
2.2.1 Heterouniones.....	13
2.3 Equipo CREC-UAZ.....	15
2.4 Investigaciones realizadas por otros autores.....	17
2.4.1 Degradaciones de colorantes y heterouniones.....	17
2.4.2 Degradaciones con materiales que contienen puntos cuánticos.....	19
2.4.3 Degradaciones con nitruro de carbono grafitico.....	21
2.4.4 Degradación de fenol.....	25
2.5 Técnicas para la caracterización de catalizadores.....	26
2.5.1 Método de detección de huecos generados en el catalizador.....	26
2.5.2 Mediciones de la acidez y basicidad por la descomposición de isopropanol.....	26
2.5.3 Espectroscopia de ultravioleta-visible con reflectancia difusa.....	29
2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	30
CAPÍTULO 3.....	37
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	37
3.1 Hipótesis.....	37
3.2 Objetivo general.....	38
3.3 Objetivos específicos.....	38
CAPÍTULO 4.....	39
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
4.1 Métodos de síntesis de los diversos catalizadores.....	40
4.1.1 Síntesis de WO ₃	40
4.1.2 Síntesis de puntos cuánticos (QDs) por proceso hidrotérmico.....	41

4.1.3 Síntesis de WO ₃ QDs/TiO ₂ por método SOL-GEL asistido por ultrasonido	42
4.1.4 Síntesis de WO ₃ /TiO ₂ por impregnación húmeda	42
4.1.5 Síntesis de WO ₃ /TiO ₂ / g-C ₃ N ₄	43
4.1.6 Preparación de WO ₃ /TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ por molienda e impregnación húmeda	43
4.2 Ensamblado y operación del reactor de degradación de luz visible.	43
4.3 Análisis de muestras.....	44
4.3.1 Espectroscopia UV-Vis.	44
4.3.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).	45
4.3.3 Analizador de carbón orgánico (TOC).....	45
4.4 Caracterización de catalizadores.....	45
4.4.1 Prueba de detección de huecos	45
4.4.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible con Reflectancia difusa	46
4.4.3 Evaluación de la acidez o basicidad de los catalizadores en la descomposición de isopropanol.....	46
4.4.4 Análisis con espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	47
4.5 Modelos cinéticos.	48
CAPÍTULO 5.....	52
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	52
5.1 Caracterización de catalizadores.....	52
5.1.1 Análisis de Reflectancia difusa	52
5.2.3 Determinación de sitios ácidos y básicos del catalizador: reacción de descomposición de isopropanol.....	58
5.2.4 Energías de activación	60
5.2.5 Análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).	65
5.3 Detección de huecos	67
5.4 Degradación de compuestos	70
5.4.1 Degradaciones de naranja de metilo.....	70
5.5 Experimento blancos	86
5.6 Resultados de experimentos con catalizadores conteniendo puntos cuánticos	88
5.6.1 Resultados de concentración de naranja de metilo medidos con analizador de carbón orgánico (TOC).	90
5.7 Estabilidad del catalizador.	93
5.8 Isoterma de adsorción de naranja de metilo.....	95
5.9 Resultados de la degradación de fenol.....	102

CAPÍTULO 6.....	113
CONCLUSIONES	113
CAPÍTULO 7.....	115
REFERENCIAS.....	115
APÉNDICE A.....	126
APÉNDICE B.....	129

Lista de figuras

Figura 1. Irradiación de un semiconductor para generar el par de cargas electrón-hueco..	6
Figura 2. Molécula de naranja de metilo.....	9
Figura 3. Productos de degradación de naranja de metilo determinadas por espectroscopia de masas.(20).....	9
Figura 4. Proceso de fotocatalisis heterogénea.(23)	11
Figura 5. Diagrama esquemático de flujo de cargas foto inducido para heterounión tipo A.	13
Figura 6. Diagrama esquemático de flujo de cargas foto inducido para heterounión tipo B.	14
Figura 7. Diagrama esquemático de flujo de cargas foto inducido para heterounión tipo C.	15
Figura 8. Condensación postulada de melamina.....	22
Figura 9. Esquemas de reacción de la descomposición de 2-propanol. A) producción de acetona en sitios básicos, B) formación de propeno en sitios ácidos.(63)	28
Figura 10. Síntesis se WO_3 asistida por ultrasonido.....	40
Figura 11. Síntesis de puntos cuánticos por proceso hidrotérmico.....	41
Figura 12. Síntesis de WO_3/TiO_2 por método sol-gel asistido por ultrasonido.	42
Figura 13. Equipo de reacción de luz visible vista frontal y aérea.....	44
Figura 14. Espectrofotómetro UV-Vis 2401PC Shimadzu.....	46
Figura 15. Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer Frontier.....	48
Figura 16. Perfil de absorbancia del dióxido de titanio P25 con el equipo de Reflectancia difusa.....	52
Figura 17. Diagrama de la función de Kubelka Munk para el catalizador TiO_2 P25.	53
Figura 18. Comparación general de los diagramas de absorbancia de los catalizadores usados.....	54
Figura 19. Perfil de absorbancia por espectroscopia UV-vis de los diferentes catalizadores.	55
Figura 20. Gráfico de la función de Kubelka Munk de los catalizadores para determinar su energía de banda prohibida.	56
Figura 21. Grafica para obtener la energía de activación de la reacción con el catalizador.	64
Figura 22. Perfiles FTIR de los diversos catalizadores.	66
Figura 23. Perfil de absorbancia UV-Vis contra longitud de onda para el catalizador 10% WO_3/TiO_2 para detección del ion I_3^-	68
Figura 24. Perfil de absorbancia UV-Vis vs longitud de onda del catalizador 20% WO_3/TiO_2 para la detección del ion I_3^-	69
Figura 25. Espectros de UV-vis de las diferentes muestras durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor comercial.	70
Figura 26. Espectros de UV-vis de las diferentes muestras durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor de vaso doméstico.....	71
Figura 27. Espectros de UV-vis de las diferentes muestras durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor de vaso cubierto de película de policarbonato.	72

Figura 28. Perfiles de concentración adimensional contra tiempo para los diferentes reactores.....	73
Figura 29. Perfiles de absorbancia de UV-vis para diferentes tiempos durante la degradación de naranja de metilo con el catalizador WO_3QDs/TiO_2	74
Figura 30. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 10% WO_3/TiO_2 sintetizado por sol-gel a 800°C.....	75
Figura 31. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 20% WO_3/TiO_2 sintetizado por sol-gel a 800°.....	76
Figura 32. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 30% WO_3/TiO_2 sintetizado por sol-gel a 800°C.....	77
Figura 33. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 10% WO_3/TiO_2 sintetizado por IH a 100°C.....	78
Figura 34. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 10% WO_3/TiO_2 sintetizado por IH a 600°C.....	79
Figura 35. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 10% $WO_3/TiO_2/10\%$ g- C_3N_4 sintetizado por impregnación húmeda a 400°C.....	80
Figura 36. Perfiles de señal UV-Vis adimensional contra tiempo con catalizadores preparados por sol-gel.....	81
Figura 37. Perfil de señal adimensional UV-Vis contra tiempo con catalizadores preparados por impregnación húmeda.....	82
Figura 38. Perfil de señal adimensional UV-Vis del grupo fenilo a 274 nm contra tiempo con catalizadores preparados por sol-gel.....	83
Figura 39. Perfil de señal adimensional UV-Vis del grupo fenilo durante la degradación de naranja de metilo contra tiempo con catalizadores preparados por impregnación húmeda.....	84
Figura 40. Perfiles de absorbancia contra tiempo para diversos catalizadores.....	85
Figura 41. Perfiles de absorbancia con UV-Vis durante la fotólisis de la degradación de naranja de metilo 20 ppm.....	87
Figura 42. Perfiles de absorbancia UV-Vis para el experimento con catalizador y sin luz.....	88
Figura 43. Perfiles de concentración de naranja de metilo con diferentes catalizadores usando luz visible.....	89
Figura 44. Perfiles de carbón orgánico presentes durante la degradación de naranja de metilo.....	90
Figura 45. Perfil de UV-Vis para el catalizador 10% WO_3 /TiO_2	92
Figura 46. Perfil de UV-Vis para el catalizador 10% $WO_3/TiO_2/20\%$ g- C_3N_4	93
Figura 47. Perfiles de carbón orgánico para experimentos en serie usando el catalizador 10% WO_3/TiO_2	94
Figura 48. Isoterma de adsorción del naranja de metilo en el catalizador 10% WO_3/TiO_2 y predicción de la ecuación de Langmuir.....	95
Figura 49. Ajuste del modelo cinético de naranja de metilo.....	97
Figura 50. Validación del modelo cinético de naranja de metilo usando datos independientes de otro catalizador: 20% WO_3/TiO_2	98
Figura 51. Validación del modelo cinético con datos independientes del 5% WO_3QDs/TiO_2	99
Figura 52. Productos de la degradación de naranja de metilo. (20).....	100

Figura 53. Perfil de degradación de carbón orgánico durante la degradación de 15 ppm de fenol usando 10% WO ₃ QDs/TiO ₂	102
Figura 54. Perfiles de concentración de fenol, catecol e hidroquinona usando el catalizador 10% WO ₃ /TiO ₂ usando HPLC con el catalizador 10% WO ₃ QDs/TiO ₂	103
Figura 55. Esquema de reacciones serie paralelo para la degradación de fenol usando el catalizador WO ₃ /TiO ₂ . (35)	104
Figura 56. Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de degradación de 5 ppm de carbón en fenol.....	107
Figura 57. Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de degradación de 10 ppm de carbón en fenol.....	109
Figura 58. Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de degradación de 20 ppm de carbón en fenol.....	110

Lista de tablas

Tabla 1. Degradaciones de compuestos orgánicos obtenidas con diferentes catalizadores constituidos por heterouniones tipo B.	31
Tabla 2. Lista de catalizadores sintetizados.	39
Tabla 3. Energías de banda prohibida de los catalizadores sintetizados.	54
Tabla 4. Energías de banda prohibida y longitudes de onda de excitación de los catalizadores.	57
Tabla 5. Acidez y basicidad de los catalizadores.	59
Tabla 6. Conversión de isopropanol a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.	61
Tabla 7. Velocidad de reacción para la descomposición de isopropanol a diferentes temperaturas.	62
Tabla 8. Energías de activación de las reacciones donde participan los diferentes catalizadores.	65
Tabla 9. Concentraciones de fenol, catecol e hidroquinona, durante la degradación de 5ppm de carbono en fenol.	104
Tabla 10. Parámetros de las isotermas de adsorción con DP25. (35)	105
Tabla 11. Valores iniciales de los parámetros cinéticos a estimar para los datos experimentales de 5 ppm.	106
Tabla 12. Concentraciones de fenol, catecol e hidroquinona, durante la degradación de 10ppm de carbono en fenol.	107
Tabla 13. Valores iniciales de los parámetros cinéticos a estimar para los datos experimentales de 10 ppm.	108
Tabla 14. Concentraciones de fenol, catecol e hidroquinona, durante la degradación de 20 ppm de carbono en fenol.	109
Tabla 15. Valores iniciales de los parámetros cinéticos a estimar para los datos experimentales de 20 ppm.	110
Tabla 16. Valores iniciales y estimados de los parámetros, para las concentraciones iniciales 5, 10 y 20 ppm.	111

RESUMEN

Dado el incremento de contaminación en el agua, es necesario buscar nuevas técnicas o incrementar la eficiencia de las existentes para disminuir las concentraciones de compuestos contaminantes y eventualmente producir agua para consumo humano, o para producir agua con menores niveles de compuestos para otros usos. Se determinó el desempeño con luz visible de fotocatalizadores novedosos de junta heterogénea tipo B, con puntos cuánticos (QDs) de WO_3 con cargas (5, 10 y 20%) y g- C_3N_4 (10 y 20%) ambos como sensibilizadores, usando fotocatalisis heterogénea y como compuestos modelo naranja de metilo y fenol, en un reactor a escala de laboratorio, y basado en los resultados experimentales, se propuso un esquema de reacciones, un modelo cinético con la forma Langmuir Hinshelwood y se estimaron sus parámetros cinéticos. Se sintetizaron puntos cuánticos de óxido de tungsteno sobre TiO_2 con el método sol-gel y como compuestos modelo se usaron naranja de metilo y fenol. El catalizador que reporto mejores resultados de degradación de naranja de metilo fue el 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ debido a que: tiene la mayor acidez de Lewis, tiene la menor energía de banda prohibida 3.0 eV (413 nanómetros), lo que permite que la reacción química se realice utilizando luz visible, reporto estabilidad en la producción de huecos. Al activar la heterounión, el papel de los puntos cuánticos fue propiciar que los huecos generados se transfieran a la superficie del TiO_2 y de esta manera iniciar la reacción de degradación. Se considera que el WO_3 al estar en forma de puntos cuánticos (diámetro de partícula inferior a diez nanómetros) tiene una mejor distribución sobre la superficie del TiO_2 , con respecto a la heterounión con WO_3 comercial (tamaño micrométrico). Para la degradación de fenol, se propone un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood, basado en un esquema de reacciones en serie paralelo, debido a la degradación inmediata del carbono y a la aparición simultanea desde el inicio de hidroquinona y catecol y se estimaron los parámetros cinéticos de cada paso de reacción, obteniendo un modelo que consigue predecir de manera razonable a los perfiles de concentración de cada componente en el rango de concentraciones iniciales de fenol estudiado.

ABSTRACT

Due the high contamination in water, it is necessary to seek for new techniques and to upgrade the efficiency of the existing ones to decrease the levels of pollutant compounds and eventually produce drinking water for the humans or water with lower amounts of pollutants. In this work, we determine the photocatalytic performance of type B heterojunction catalyst, using tungsten oxide (WO_3) quantum dots with different loads (5, 10 and 10%) and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (10 y 20%) both as sensitizers, using heterogeneous photocatalyst, using a colored pollutant (methyl orange (MO) dye) and a colorless pollutant (phenol) under visible light irradiation, on a laboratory scale reactor and based on the experimental results, we determine both a Langmuir-Hinshelwood kinetic model and their kinetic parameters. Using sol-gel method, tungsten oxide quantum dots were synthesized over the titanium oxide surface. The superior photocatalytic activity of 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ heterojunction could be attributed to highest Lewis acidity, allowing methyl orange to absorb and to transfer its electrons to the surface, low 3.0 eV (413 nanometers) band gap allows an efficient charge carrier separation that leads suppressed recombination rate at visible light irradiation and hole stability production. By activating the heterojunction, quantum dots play an important role by transferring their produced holes to the titanium dioxide surface to start the degradation reaction. It is considered that WO_3 in the form of quantum dots (particle diameter lower than 10 nanometers) has better distribution over TiO_2 surface, compare to commercial WO_3 (micrometric size). For phenol degradation, a parallel series reaction network is proposed, based on the immediate degradation of carbon and the simultaneously appearance of hydroquinone and catechol, a Langmuir-Hinshelwood kinetic model form. The estimation of the kinetic parameters for each step of the reaction was performed, obtaining a model that is capable of predicting reasonably the concentration profiles of each component in the range of the initial concentrations of the studied phenol.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.

Dado el incremento de contaminación en el agua, es necesario buscar nuevas técnicas o incrementar la eficiencia de las existentes para disminuir las concentraciones de compuestos contaminantes y eventualmente producir agua para consumo humano, o para producir agua con menores niveles de compuestos para darle otros usos.

La situación actual del mundo del agua es crítica y amenaza con convertirse en una crisis mayor que la del abastecimiento de energía debido a que del total de agua disponible en el globo terráqueo, el 97.5% es agua salada de mar, el 1.5% es agua de los polos y agua dulce y menos del 1% disponible para uso humano.

La contaminación del agua proviene de diferentes fuentes tales como la industrial (residuos de teñido de la ropa, metales pesados, etc.), agrícola (residuos de pesticidas, herbicidas, residuos municipales), etc.(1)

Los contaminantes emergentes son compuestos cuyo vertido puede suponer un problema sanitario y ambiental, llegan al medio ambiente de diferentes fuentes: antropogénicas, crecimiento de la población y desarrollo económico, contribuyen día a día para el incremento de estos compuestos. Estos tipos de contaminantes son compuestos no regulados caracterizados por aparecer en bajas concentraciones (en el orden de $\mu\text{g}/\text{lt}$).

Los tintes del tipo azoicos son contaminantes ampliamente usados en industrias de papel, textiles, cerámicas, pieles, comida y otras. Las aguas de desecho de estas tintas son perjudiciales para el medio ambiente.(2)

Los residuos de los compuestos farmacéuticos forman parte de los contaminantes del medio ambiente, que incrementan la resistencia de las bacterias al mismo, las cuales posteriormente se transfieren a patógenos haciendo los tratamientos de enfermedades más complejos y plantea una gran amenaza para la salud pública.(3) Estos son desechados al medio ambiente del uso doméstico, desechos de

hospitales y descarga industrial para así ser ubicados en el suelo y agua subterránea, sedimentos de ríos y agua de desperdicio.(4)

Existen diversas técnicas para eliminar contaminantes del agua: los métodos primarios, secundarios y terciarios. Los métodos primarios consisten en eliminar del agua los desechos sólidos normalmente por sedimentación, eliminación de malos olores, etc. Los métodos secundarios o biológicos consisten en usar microorganismos que eliminan los compuestos orgánicos contenidos en el agua, uso de clorinación, lodos activados (uso de microorganismos para devolver el agua a su estado natural), etc. (5).

Diferentes métodos han sido desarrollados para la remoción de diferentes contaminantes volátiles y no volátiles del agua o desechos de agua. Los tratamientos biológicos más comunes son lentos o ineficaces, mientras que los tratamientos fisicoquímicos tradicionales como adsorción sobre carbón activado y nano filtración tienen limitaciones inherentes en aplicabilidad, efectividad y costo. Ellos también transfieren los contaminantes de una fase a otra, sin embargo, dejan un problema de su eliminación de los materiales receptores.

Los métodos terciarios que incluyen entre otros: tratamientos con ozono, con agua oxigenada, foto-fenton, foto-oxidación, foto-reducción, fotocatalisis heterogénea y combinaciones de estos.

Dentro de los métodos terciarios están los procesos avanzados de oxidación (AOP por sus siglas en inglés). Los procesos avanzados de oxidación representan métodos nuevos relativamente y su mecanismo está basado en la generación de radicales libres. La generación de estos radicales libres activos ocurre en la presencia de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación UV (fotólisis o fotocatalisis) y la exposición ultrasónica. Los métodos avanzados de oxidación permiten la degradación de contaminantes biodegradables resistentes y tóxicos mediante intermediarios (por ejemplo., alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos) hacia dióxido de carbono y agua. Su limitación es la generación incontrolada de subproductos de oxidación.(6)

Una característica general de estos métodos es que en su mayoría usan al radical OH^* que es fuertemente oxidante de los compuestos orgánicos presentes.

Las tecnologías de foto-fenton, foto-oxidación, foto-reducción y fotocatalíticas han sido usadas ampliamente para la remoción de diferentes contaminantes orgánicos del agua. Aunque los sistemas de Fenton homogéneos más comunes ofrecen una fuente de costo beneficio de radicales hidroxilo, tienen los siguientes problemas, que limitan su aplicación industrial: (i) rango de pH de trabajo muy angosto, (ii) es necesario recuperar el catalizador precipitado después del tratamiento, (iii) sobre desactivación por algún agente ion-acomplejante como aniones de fosfato. El lodo resultante puede contener sustancias orgánicas, así como metales pesados que deben ser tratados posteriormente lo que incrementa los costos globales.(7)

La fotocatalisis heterogénea es el proceso de irradiar con luz de suficiente energía a un material semiconductor para generar pares electrón-hueco, los cuales serán sitios de oxidación-reducción y será posible transformar compuestos orgánicos e inorgánicos, tiene un potencial muy grande debido a que se pretende usar como objetivo final a la irradiación solar y con esto podría ser usada en lugares donde no se dispone de energía eléctrica. Otra gran ventaja es que se va a destruir completamente al contaminante y no solo se le va a transferir a otra fase, por ejemplo, cuando se agregan esponjas al agua y el compuesto se adsorbe, o cuando se evapora el agua, pero el contaminante permanece intacto. Por lo anterior en esta tesis se propone usar la fotocatalisis para estudiar la degradación de diferentes compuestos.

La fotocatalisis heterogénea esta técnica está basada en las reacciones foto catalíticas que ocurren en la superficie del TiO_2 : I) absorción de reactivos (particularmente en el caso de contaminantes orgánicos) II) reacciones en la fase absorbida (este paso involucra la absorción de fotones, producción de pares electrón-hueco por la excitación de la brecha prohibida (band gap), separación espacio cargas por las trampas disponibles en la superficie del semiconductor y los procesos óxido reducción inducidos por la separación electrón hueco) III) desorción de los productos de la reacción.(8)

La figura 1 muestra el proceso de fotocatalisis.

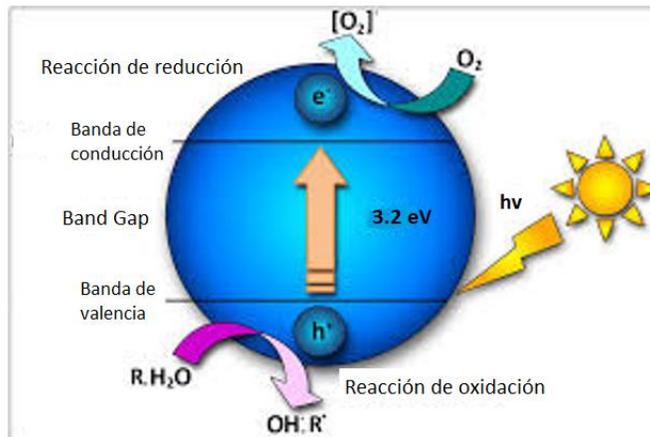


Figura 1. Irradiación de un semiconductor para generar el par de cargas electrón-hueco.

En el proceso de fotocatalisis, se irradia al semiconductor con energía suficiente y se transfiere un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y de esta forma se generan un sitio de oxidación y uno de reducción. Por lo mismo, se dispone de una oportunidad para efectuar reacciones de oxidación reducción. El electrón reduce alguna especie tal como el oxígeno o bien algún radical hidrógeno para formar una molécula de hidrógeno. Por otra parte, el hueco es un sitio donde se puede oxidar alguna especie tal como el ion OH^{\bullet} . A partir de estas reacciones es posible degradar compuestos orgánicos o bien compuestos metálicos.

El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido principalmente estudiado en virtud de su alta actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos como fenol, azul de metileno, etc. Sin embargo, tiene varias limitantes por necesitar una fuente de excitación ultravioleta la cual es solo una porción de espectro de luz solar (aproximadamente 5%), y la rápida recombinación entre las cargas generadas. El aprovechamiento efectivo de sus pares electrón-hueco es la clave para la degradación rápida de compuestos orgánicos.

Sin embargo, en la fotocatalisis todavía se presentan grandes retos tales como diseñar catalizadores que sean altamente eficientes y que se puedan activar con luz visible. También es necesario diseñar reactores fotocatalíticos donde se optimice el contacto entre luz, agua y catalizador.

La fotocatalisis heterogénea ha probado ser la más adecuada para las aplicaciones ambientales, debido a que el catalizador usado es químicamente inerte, tiene un poder fuertemente oxidante y estabilidad a largo plazo.

Para incrementar la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea es necesario diseñar y sintetizar nuevos catalizadores. Se ha reportado que los fotocatalizadores contruidos, con dos o más semiconductores formando heterouniones han resultado ser materiales muy eficientes donde se logra activar al catalizador con luz visible y se reduce la recombinación de cargas. Además, los puntos cuánticos son materiales fotocatalíticos muy eficientes debido a su pequeño tamaño. (9)

Recientemente, los puntos cuánticos han llamado mucho la atención en el campo de los sensores fotoelectroquímicos, celdas solares, fotocatalisis, etc. Los puntos cuánticos poseen propiedades únicas como altos rendimientos cuánticos, un espectro de absorción muy amplio y una excelente habilidad de transferencia de electrones, las cuales incrementan la eficiencia fotocatalítica.(10)

Para conseguir que el TiO_2 se active con luz visible y suprimir la recombinación de los pares electrón-hueco, muchos estudios se han emprendido para estudiar sus modificaciones tales como área superficial externa, dopado con iones de metales de transición y acoplamiento con otros semiconductores.(11) Diversos autores han demostrado que las heterouniones entre el WO_3/TiO_2 , ATO/TiO_2 , etc. tienen actividad fotocatalítica bajo irradiación con luz visible y degradan compuestos orgánicos recalcitrantes. (12–14)

En esta tesis, se sintetizaron catalizadores con puntos cuánticos de óxido de tungsteno $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ por el método sol-gel a diferentes cargas de sensibilizador, el óxido de tungsteno (sin puntos cuánticos) WO_3/TiO_2 será sintetizado por los métodos sol-gel e impregnación húmeda y por último los catalizadores con óxido de tungsteno y nitruro de carbono gráfico $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ por sol-gel y molienda. Todos estos catalizadores fueron caracterizados con diversos equipos y se evaluaron para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo y fenol en un sistema de reacción a escala de laboratorio y formaron una heterounión del tipo B.

CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación, se describen de manera general los tipos de compuestos orgánicos que serán estudiados en esta tesis.

2.1 Tintas y fenol como contaminantes emergentes

Las tintas comerciales más importantes del tipo azo constituyen más del 60% de las usadas en industrias textiles e industrias de pieles. Alrededor de 10-15% de estas tintas permanecen sin usar y terminan contaminando el medio ambiente. Estos compuestos orgánicos son solubles en agua y tienen un grupo cromóforo (-N=N-) que está enlazado comúnmente a un anillo aromático y es el responsable del color asociado.(15,16)

Su prevalencia en sistemas acuáticos compromete la calidad del agua. Estos compuestos reducen la intensidad de luz que llega a las plantas acuáticas, por lo tanto, afecta negativamente la concentración requerida de oxígeno disuelto para su respiración aeróbica. Algunas de las tintas más comunes son el rojo 18, azul de metileno, azul directo 1, naranja de dinitroanilina y pigmentos naranja.(17)

Estas tintas se usan 50% más en comparación a los otros por su versatilidad y estabilidad, no son biodegradables pero son carcinogénicas y disminuyen la transmisión de la luz a través del agua impidiendo la vida de organismos acuáticos y vegetales.(18)

El naranja de metilo pertenece a la familia de los compuestos azoicos, con cambio de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3.1 y 4.4, que junto con las antraquinonas y las ftalocianinas, son el grupo más numeroso (40 al 50%). La fórmula molecular de esta sal sódica es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su peso molecular es de 327,34 g/mol. Este colorante posee una estructura general R-N=N-R donde R es un grupo aromático, por lo que se ha convertido en un problema ambiental principalmente debido a que conserva su color y estructura en la exposición bajo luz solar, además de presentar una alta resistencia a la degradación microbiana(19). En la figura 2 se presenta la estructura molecular de naranja de metilo.

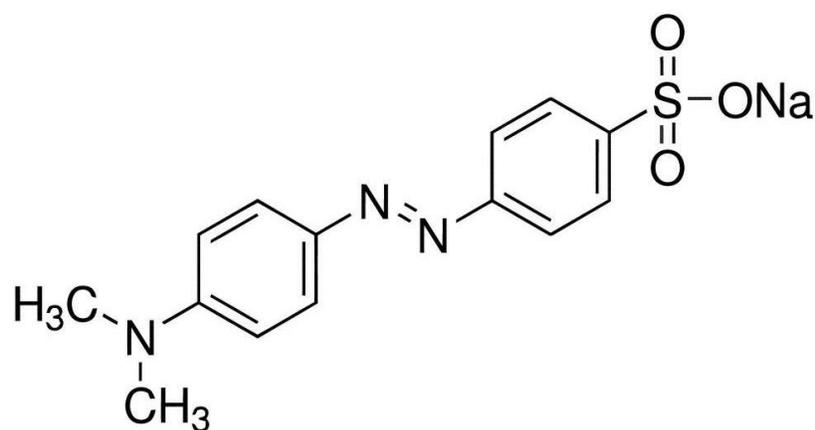


Figura 2. Molécula de naranja de metilo.

La degradación de este contaminante modelo se ilustra en la figura 3. (20)

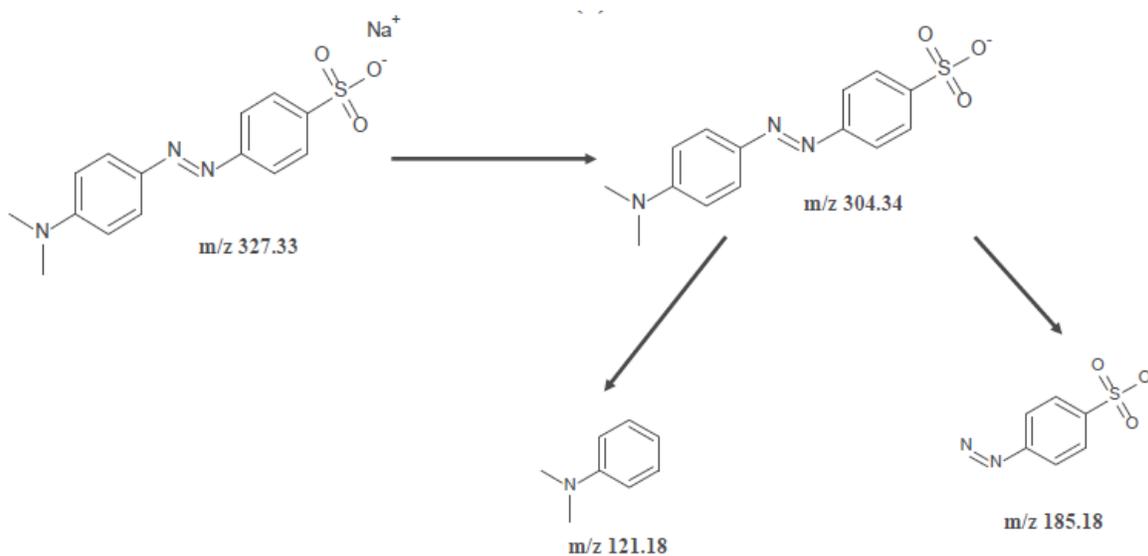


Figura 3. Productos de degradación de naranja de metilo determinadas por espectroscopia de masas.(20)

En la figura 3 se pueden observar los productos intermedios que se esperan de la degradación de naranja de metilo, siendo los productos de degradación anilina y $C_5H_6N_2SO_3$. (20)

El fenol desechado en el medio ambiente fue reconocido como un contaminante biológico tóxico y refractor (perjudica la incidencia de la luz hacia los organismos naturales presentes en agua). También fue clasificado como uno de los 129 contaminantes prioritarios por la agencia de protección ambiental (EPA) en 1976 y el tercer tipo de carcinógenos por la organización mundial de la salud (WHO). En la actualidad, diversos ecosistemas acuáticos alrededor del mundo han incrementado su contenido de sustancias fenólicas. Por lo tanto, la prevención de la contaminación que provocan se ha convertido en una necesidad de protección ambiental. (21)

2.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que es un semiconductor). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos, idealmente. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas (sensibilizador) en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Para los objetivos de este trabajo de tesis, solo se describirá el fundamento para el primer caso.

La Figura 4 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando es excitada con radiación de energía suficiente. En estas condiciones, se generan pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso, los electrones y huecos generados deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d).

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan, y la energía se pierde. Este proceso puede tener

lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).(22)

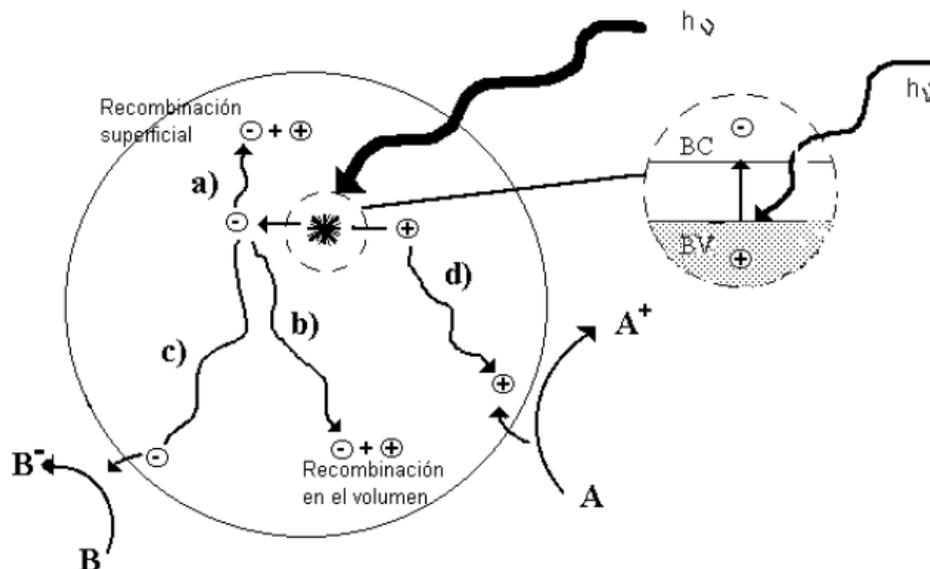


Figura 4. Proceso de fotocatalisis heterogénea.(23)

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los fotocatalizadores más prometedores que se ha estudiado extensamente por su alta estabilidad química, es amigable con el medio ambiente y sus propiedades ópticas adecuadas. Sin embargo, el TiO_2 puro tiene varias desventajas como la rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotoexcitados y por su excitación exclusiva por luz ultravioleta ($\lambda \leq 380$ nm) lo cual restringe su desarrollo para aplicaciones prácticas.(24)

Algunas de las estrategias para modificar estos defectos son: aumentar el área superficial externa, modificar la estructura, superficie y propiedades morfológicas, o generar defectos en la estructura, etc. Los intentos anteriores se han hecho para incrementar la actividad fotocatalítica, de los cuales el más eficiente es modificar la superficie del TiO_2 con metales, óxidos de metales, sensibilizadores de semiconductores con energía de banda prohibida angosta (WO_3 , CdS, CdSe, MoO_2 , PbS, CdTe) que se están implementando para superar las desventajas del TiO_2 los cuales puedes estar en forma de puntos cuánticos (QDs). El sensibilizador en forma

de puntos cuánticos para la fabricación de heterouniones, favorece la formación de enlaces químicos entre en TiO_2 y el WO_3 .

Para mejorar el transporte de carga y con esto la eficiencia del catalizador, recientemente se han realizado varios esfuerzos como el dopado o impregnado de metales nobles (Pt, Ag y Au),(25) puntos cuánticos(QDs) de semiconductores de banda prohibida agosta, los cuales son implementados para superar las desventajas del TiO_2 .

Se ha optado por escoger a los puntos cuánticos de CdS para mejorar la propiedad de baja selectividad del TiO_2 en las oxidaciones y reducciones parciales foto catalíticas, debido a la peculiaridad del efecto del tamaño cuántico, ($d_p \leq 15\text{nm}$) su coeficiente de absorción de luz y su dispersividad. Además, para incrementar el área superficial y la difusión del electrón, los puntos cuánticos pequeños de CdS son depositados al TiO_2 en forma de nanoalambres. Otra propiedad muy útil e interesante de los puntos cuánticos es la propiedad óptica dependiente del tamaño ($\leq 10\text{nm}$) con la gran sección transversal de absorción de luz. Estas características principales de los QDs son responsables de su mejor actividad en casi todos los campos. (26)

El óxido de tungsteno (WO_3) es reconocido como alguno de los pocos semiconductores de tipo n resistentes a la foto corrosión en soluciones acuosas y tiene eficiencia significativa en la conversión de fotón incidente a corriente (incident photon-to-current conversion efficiencies IPCEs) para la oxidación de agua. El WO_3 es un semiconductor de óxido de metal de transición con una banda prohibida modificable ($E_g = 2.4\text{-}2.8\text{ eV}$) a temperatura ambiente. Estas propiedades ayudan a absorber fuertemente el espectro solar y producir propiedades fisicoquímicas muy estables. Además, la no peligrosidad de WO_3 ayuda a ser usado en nano-bio-tecnología como bio-fotocatalizador.

Los puntos cuánticos de WO_3 exhiben más propiedades únicas comparados por WO_3 ordinario. Los QDs de WO_3 han sido aplicados para mejorar las propiedades fotocatalíticas de heterouniones de TiO_2 y óxido de grafeno/ TiO_2 .(27)

2.2.1 Heterouniones

Una estrategia prometedora para reducir el ancho de banda del TiO₂ es su acoplamiento con otro semiconductor con energía de banda prohibida más angosta, capaz de ser activados por fotones en la región visible. Conceptualmente, en base a la posición de las energías de bandas entre el sensibilizador (semiconductor de banda angosta) y el TiO₂, las estructuras de las heterouniones se pueden clasificar de la siguiente manera.

Tipo A, como se describe en la figura 5, la banda de conducción (CB) del sensibilizador tiene un valor más negativo que aquel del TiO₂ (descrito como heterounión tipo A); por ejemplo, algunos puntos cuánticos de metales calcógenos o tintes moleculares se cargan en la superficie del TiO₂ para formar una heterounión tipo A. Si el sistema es irradiado con luz visible, el sensibilizador será excitado y los electrones serán transportados a la banda de conducción del TiO₂. Estos electrones pueden inducir varias reacciones de reducción o participar en las reacciones de decoloración de tintes orgánicos. La siguiente figura ilustra la heterounión tipo A.

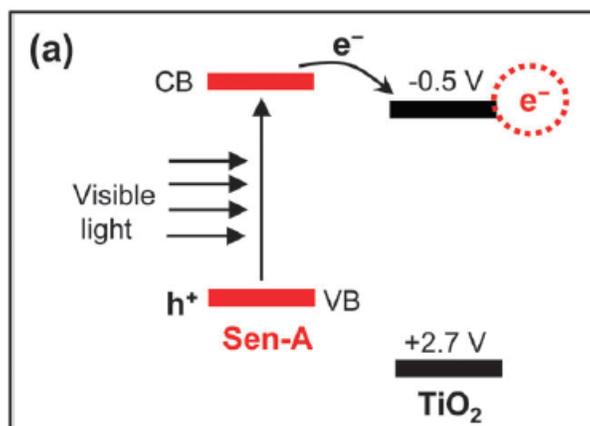
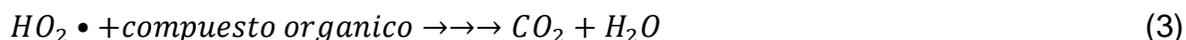


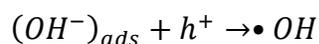
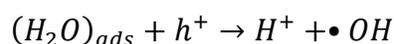
Figura 5. Diagrama esquemático de flujo de cargas foto inducido para heterounión tipo A.

Además, pueden realizar la oxidación completa de contaminantes orgánicos por la formación de los radicales $^{\circ}O_2$ y HO_2° como se muestra en las siguientes ecuaciones:





Tipo B, como se describe en la figura 6, la banda de valencia (VB) del sensibilizador tiene un valor más positivo que aquella del TiO₂ (heterounión tipo B). Con irradiación de luz visible a este sistema, los electrones en la banda de valencia del sensibilizador son excitados a la banda de conducción. De esta manera los huecos generados en la banda de valencia del sensibilizador se pueden transferir al TiO₂. Como resultado, los huecos transferidos a la banda de valencia del TiO₂ por el mecanismo de transferencia inter semiconductor permiten iniciar varias reacciones de oxidación generando el radical OH^\bullet en la superficie del TiO₂ como se describe a continuación:



Considerando la gran capacidad oxidativa de los huecos generados en la banda de valencia del TiO₂, se pueden llevar a cabo la descomposición completa de compuestos orgánicos.

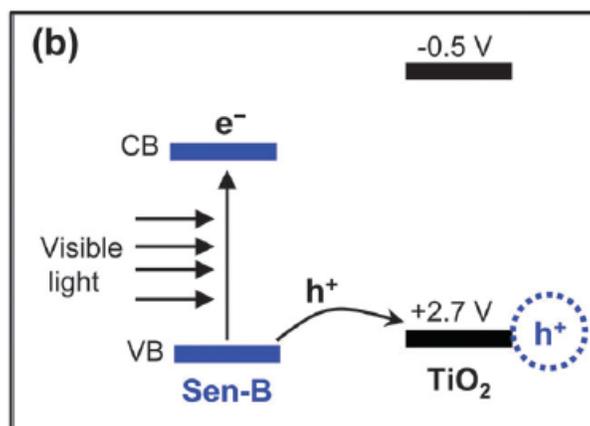


Figura 6. Diagrama esquemático de flujo de cargas foto inducido para heterounión tipo B.

Tipo C, como se describe en la figura 7, la banda de conducción y la banda de valencia del sensibilizador tienen valores semejantes respectivamente a aquellos del TiO₂ (heterounión tipo C). Bajo irradiación de luz visible los electrones de la banda de valencia del sensibilizador son excitados a la banda de conducción, pero

ninguno de estos puede ser transferido al TiO_2 , porque las bandas tienen potenciales similares. Por lo tanto, no se observa mejora de actividad fotocatalítica para esta heterounión. (28)

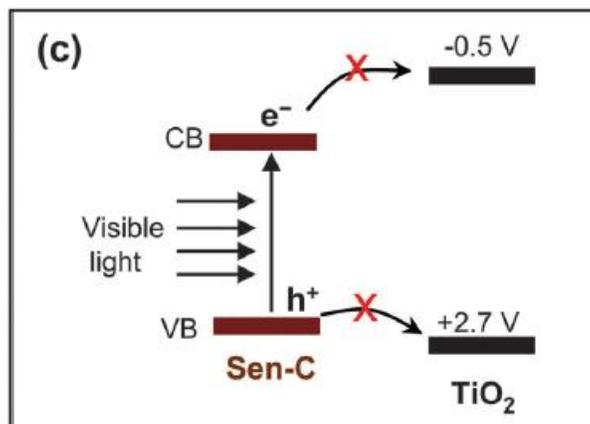


Figura 7. Diagrama esquemático de flujo de cargas foto inducido para heterounión tipo C.

Muchos investigadores han intentado preparar diferentes catalizadores a base de heterouniones semiconductor-semiconductor tales como $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, CdS/TiO_2 , WO_3/TiO_2 , por diferentes rutas de síntesis. (28)

En base a los anteriores, las heterouniones del tipo B son las más adecuadas para usarse en procesos fotocatalíticos para degradación de compuestos orgánicos ya que permiten la transferencia de huecos generados en el sensibilizador hacia el dióxido de titanio y de esta forma el material pueda ser activado con luz visible y remover contaminantes del agua.

2.3 Equipo CREC-UAZ

En esta sección se presenta el trabajo realizado por los equipos Chemical Reactor Engineering Center-Canada e Ingeniería de las Reacciones Químicas-UAZ, en los temas relacionados a este trabajo de tesis como antecedentes.

Degradación de colorantes comerciales

Serrano y de Lasa 1997, 1998 y 1999 estudiaron la degradación fotocatalítica de azul de metileno (MB) utilizando el reactor PHOTO CREC con lámparas de luz UV (365nm) utilizando dióxido de titanio como catalizador y una concentración de

33×10^{-6} mol L⁻¹ logrando un 80% de degradación de carbón orgánico a los 850 minutos. (29,30)

Pinedo et. al., 2020 estudiaron diversos tipos de heterouniones A y B, con diversos catalizadores como Bi₂Mo₂O₁₂ /TiO₂, ZnFe₂O₄/TiO₂, FeTiO₃/TiO₂, WO₃(US)/TiO₂ y WO₃/TiO₂ los cuales se evaluaron para la degradación de naranja de metilo con una concentración de 20 ppm. En sus estudios, estos autores encontraron que las heterouniones del tipo B funcionan mejor para la degradación de compuestos orgánicos debido a que esta heterounión promueve la transferencia de huecos generados en el sensibilizador al semiconductor base, de los diversos catalizadores usados el WO₃(US)/TiO₂ presentó la mayor degradación bajo irradiación de luz UV. (31)

Compuestos orgánicos: fenol

Serrano y de Lasa 1998 y 1999, Salaices et. al., 2001, 2002 y 2004 estudiaron la degradación de fenol y a sus intermediarios usando el reactor PHOTO CREC a concentraciones de 10-30 ppm de carbono presentes en solución con catalizadores Degussa P25 y Hombikat UV-100 en experimentos de 5 hasta 24 horas de reacción. (32) Estos autores además, estudiaron el campo de irradiación usando la ecuación general de radiación simplificándola usando conceptos de un balance general de radiación involucrando radiación adsorbida, dispersión de la radiación y dispersión en retroceso de radiación.

Ortiz-Gómez et. al., 2007 y 2008 estudiaron el pH necesario para mejorar la degradación de fenol en experimentos usando luz UV y además propusieron una serie de reacciones que describieran el camino de la degradación de los intermediarios asociados a la misma. La concentración usada en sus experimentos fue de 20 ppm de carbono presente en fenol para la solución de 6 litros. Se encontró que el pH óptimo para la degradación fue de 3.2 y además se propusieron dos modelos cinéticos que se ajustaron a las reacciones.(33)

Moreira et. al., 2011, 2012 y 2013 estudio la degradación de fenol usando varios catalizadores basados en dióxido de titanio, propuso un modelo unificado cinético para describir la degradación de fenol con todos estos catalizadores y estudio el

campo de irradiación del reactor PHOTO CREC usando el método de Monte Carlo para resolver la ecuación general de radiación. (34,35)

Valadez et. al., 2014 y 2015 se apoyó en los datos experimentales de la degradación de fenol y otros compuestos para mejorar la propuesta de Moreira et. al., 2013 acerca del uso del método de Monte Carlo. (36,37)

2.4 Investigaciones realizadas por otros autores.

2.4.1 Degradaciones de colorantes y heterouniones.

Se estudiaron los tres sistemas de heterouniones en la descomposición de 2-propanol(IP) en fase gaseosa bajo irradiación de luz visible ($\lambda \geq 422\text{nm}$). El sistema de heterouniones se evaluó midiendo la cantidad de CO_2 producido durante la descomposición 2-propanol (IP) (38). Para el sistema tipo A, se usaron los catalizadores CdS/TiO_2 y CdSe/TiO_2 , para el sistema tipo B, se usaron los catalizadores ATO/TiO_2 , $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ y $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ y para el sistema tipo C, se usaron los catalizadores $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$, and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Encontraron que el mejor sistema de heterouniones para degradación fue el tipo B.

Se deduce que la gran actividad fotocatalítica de los sistemas tipo B se origina del transporte de huecos entre semiconductores. Esto es, que los huecos generados en la banda de valencia del sensibilizador son transportados a la banda de valencia del TiO_2 , impulsando con esto la formación de radicales OH^\bullet . Por esta razón, en esta tesis se emplearon sistemas tipo B debido a que se realizó la descontaminación del agua, degradando los contaminantes presentes y se encontró que para esto necesario disponer de radicales libres OH^\bullet que se produzcan, usando catalizadores para incrementar los sitios de oxidación a través de los huecos foto generados en donde se efectúe la oxidación de ion OH^- para obtener el radical libre OH^\bullet que se encargara de oxidar a los compuestos orgánicos.

Otros autores han estudiado la actividad foto catalítica bajo irradiación de luz visible para degradación del azul de metileno (MB) con el catalizador WO_3/TiO_2 usando una lámpara de tungsteno 150 W ($\lambda \geq 400\text{nm}$). Se determinó la cinética aparente de

la degradación usando un espectrofotómetro UV-Vis. (8) En los resultados se observa como al transcurrir el tiempo de reacción el catalizador degrada el grupo cromóforo del MB hasta los 60 minutos, quedando clara su capacidad de degradar compuestos orgánicos.(8)

Arutanti et. al., 2014. Sintetizo el WO_3/TiO_2 por el método de pirolisis de rocío asistido por flama. Para investigar la actividad fotocatalítica degradaron 10 ppm de amaranto con 100 mg de partículas de catalizador en 100 ml de agua ultra pura durante una hora usando un iluminador solar (PEC-L11, Peccell Technologies, Inc., Japan; AM 1.5G (100 mW/cm²)) logrando obtener hasta 25% de degradación.(39) En sus resultados donde hay ausencia de catalizador no hay degradación de amaranto, mientras que la adición del catalizador causo un cambio en su concentración. Cuando el catalizador carece de metatungstato de amonio (AMT) su actividad fotocatalítica es muy poca pero al aumentar la carga de AMT la actividad mejora.(39)

Otros autores investigaron la actividad fotocatalítica del WO_3/TiO_2 sintetizado por un mecanismo de fijación orientada a través de la degradación fotocatalítica de rodamina (Rho-B) bajo irradiación con luz visible degradando 38% y con luz UV degradando el 100% (40). Por lo anterior, el uso de catalizadores capaces de activarse con luz visible es de suma importancia. Los experimentos se llevaron a cabo usando una lámpara UV-C (254nm) y otra de luz visible (440nm) en un fotoreactor termo controlado a 15°C. La oxidación fotocatalítica se monitoreó usando espectroscopia UV-Vis a diferentes intervalos de radiación.(40)

Los autores concluyeron que la actividad fotocatalítica de los semiconductores es un proceso en el cual las cargas foto generadas (e^- y h^+) se usan para oxidar moléculas que son absorbidas en la superficie del semiconductor. Esta oxidación ocurre por la acción del hueco mientras que el electrón es consumido por otra molécula. Debido a que la migración de cargas foto generadas es esperada en una heterounión, se propone que el mecanismo de fijación orientada actuara para formar las heterouniones, las diferencias en el proceso fotocatalítico deben ser observada en las muestras.(40)

En estos reportes, se añadieron diferentes porcentajes de TiO_2 al WO_3 para estudiar la actividad fotocatalítica en la remoción de óxido nítrico del aire bajo irradiación de luz UV y visible. Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema que consiste de un reactor de celda plana, fuente de luz UV y/o visible, un analizador de NO_x quimiluminiscente y fuente de gas NO .(41) En sus resultados se menciona que la carga óptima del WO_3 pertenece al rango de 10-30% en peso y además 100% de amarillo en la síntesis. Comparado el WO_3 solo, las muestras con TiO_2 mostraron mejor actividad fotocatalítica en la conversión de NO . La mejor actividad se reportó para una carga de 80% de TiO_2 y 20% de WO_3 con luz visible.(41) Lo anterior indica que existen condiciones especiales bajo las cuales la luz visible tiene mayor actividad, porcentajes de 70% o inferiores tienen menor conversión del NO .

Otros autores estudiaron el efecto del WO_3 para disminuir la energía de banda prohibida de otro semiconductor usando también las heterouniones, en este caso usaron la deposición hidrotérmica del WO_3 a nanocilindros (NRs) de ZnO el cual originalmente tiene una energía de banda prohibida de 3.3 eV, además estudiaron la actividad fotocatalítica para la degradación de ácido 2,4-diclofenoxiacético que es un herbicida común usando luz natural como fuente de irradiación.(42) Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de 150 ml con agitación magnética por tres horas. Los perfiles de cromatografía líquida de alta resolución muestran que el 2,4-D disminuye al pasar el tiempo de reacción lo que indica que el catalizador tiene actividad fotocatalítica en la región de irradiación de luz visible.

2.4.2 Degradaciones con materiales que contienen puntos cuánticos.

Una de las características importantes de un semiconductor es una energía de banda prohibida separando una banda de valencia ocupada completamente de la banda de conducción desocupada. El color de luz emitido por el material semiconductor y el comienzo espectral de la absorción óptica, están ambos directamente relacionados al ancho de esta separación. En semiconductores de tamaño macroscópico, por ejemplo, en semiconductores típicos el ancho de la separación es un parámetro fijo determinado por la composición y estructura del

material. Sin embargo, en cristales de semiconductores suficientemente pequeños cuyas dimensiones típicas son menores que 10-20 nanómetros, la separación de banda es dependiente de las dimensiones de la partícula, la cual es un resultado de una contribución adicional que surge del estrecho confinamiento espacial de las funciones de onda del electrón y del hueco. El régimen de tamaño en el cual este efecto llega a ser importante es llamado el régimen de confinamiento cuántico y los nanocristales que caen en este rango de tamaño son en frecuencia referidos como puntos cuánticos. (43)

Chen Wang, 2020, sintetizó películas de óxido de grafeno con puntos cuánticos de óxido de tungsteno en TiO_2 , las cuales mostraron un incremento de 2.6 veces mayor de la degradación de rodamina bajo irradiación de luz solar para lograr la remoción total hasta después de 5 horas, que cuando no se tenía puntos cuánticos. (10)

También se ha estudiado que el uso de puntos cuantos de MoS_2 y WO_3 para fabricar dispositivos electro-crómicos mejoraron su respuesta ante la exposición solar, lo que demuestra que el uso de puntos cuánticos, en diversos campos, es mejor que el material en forma natural o incluso en hojuelas. (44)

Se han sintetizado los puntos cuánticos de óxido tungsteno por el método laser para la degradación de 4-nitrofenol usando irradiación de luz visible durante 80 minutos, logrando la conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. (45)

Se ha reportado que las nano barras de ZnO decoradas con puntos cuánticos con heterouniones y su uso como fotocatalizadores para remediación ambiental, fueron diseñadas para ser activas tanto en región de luz visible y UV, usando azul de metileno como contaminante de color y carbendazima (CZ) como colorante sin color con irradiación solar. Comparado con el fotocatalizador puro ZnO y los puntos cuánticos de grafeno, las heterouniones con 2% de puntos cuánticos mostró la mejor actividad fotocatalítica degradando alrededor de 95% del contaminante en un intervalo de 70 minutos. Esta gran actividad fotocatalítica de estas heterouniones pudo ser atribuida a la separación eficiente de cargas que condujo a la velocidad de recombinación suprimida en las interfaces del fotocatalizador. Además, las grandes áreas superficiales de la heterounión ($353 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) también proporcionó una gran

capacidad de adsorción de contaminantes sobre la superficie catalítica resultado en una elevada fotoactividad. (46)

Chen y colaboradores lograron sintetizar puntos cuánticos de WO_3 para hacer micro esferas de óxido de grafeno con TiO_2 y puntos cuánticos de WO_3 sobre SiO_2 (GOTWS), la actividad fotocatalítica se evaluó degradando rodamina (RhB) usando luz UV y luz solar. En sus resultados se mostró que aquellos compuestos con puntos cuánticos tienen mejor actividad fotocatalítica que el dióxido de titanio comercial P25 degradando hasta 98% al RhB. (47) en otro estudio también se demostró la habilidad de los puntos cuánticos añadiéndolos a óxido de grafeno con dióxido de titanio WO_3 QDs (GOWT) degradando hasta 70% de RhB en 60 minutos. (9)

Se encontró que la heterounión entre los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio CdS y KPW ($\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) y las heterouniones tipo B formadas por la heterounión de esquema-Z entre los puntos cuánticos de CdS y el g- C_3N_4 pueden extender la respuesta óptica en la región de luz visible. Bajo radiación de luz visible la velocidad de producción fotocatalítica de hidrógeno y la remoción de Cr^{+6} sobre CdS/KPW/meso-g- C_3N_4 que aquella sobre la heterounión KPW y CdS/KPW. Este funcionamiento fotocatalítico notorio es debido a la separación eficiente de cargas y la transferencia a la estructura de la heterounión.(48)

Las pruebas fotocatalíticas de la muestra 1% AgInS_2 QDs/ ZnO reportaron la mayor foto actividad para la degradación de fenol en fase acuosa (92% después de una hora de irradiación, $\lambda > 350\text{nm}$) que fue 4 y 68 la reportada para ZnO y AgInS_2 QDs puros respectivamente. Entonces el sistema AgInS_2 QDs/ ZnO ha sido aplicado en el campo fotocatalítico por primera vez y el efecto sinérgico fue confirmado de acuerdo a la formación de la heterounión fuerte entre ambos semiconductores que permitió una separación de cargas mejorada, aumentando la actividad fotocatalítica.(49)

2.4.3 Degradaciones con nitruro de carbono gráfico.

El polímero llamado nitruro de carbono gráfico (g- C_3N_4), el cual es amigable con el medio ambiente y fácil de preparar, ha llamado mucho la atención para la producción de hidrógeno y oxígeno por disociación de agua, descomposición

fotocatalítica de contaminantes orgánicos y fotosíntesis bajo iluminación de luz visible. (50)

Se sabe que la energía de banda prohibida del g-C₃N₄ es 2.7 eV, el cual puede absorber luz hasta de 460 nm. Sin embargo, la eficiencia fotocatalítica de g-C₃N₄ está limitada por su alta probabilidad de recombinación de los pares electrón-hueco. Por esta razón se ha optado por usar otras estrategias como el dopado e impregnado del g-C₃N₄ con otros semiconductores. A diferencia de otros semiconductores orgánicos, el nitruro de carbono grafitico exhibe una estabilidad única, incluyendo las resistencias al calor y a la descomposición química. Estudios termogravimetricos (TG) indican que no es volátil hasta 600°C y se descompone hasta que la temperatura aumenta a 700°C. Un método de preparación es la condensación. Los precursores de este método adoptan especies ricas en nitrógeno como la melamina, diciandiamina y cianamida. La melamina que es de los mejores candidatos se somete a una autocondensación y remoción de amoniaco por medio de una reacción térmica. (51)

La figura 8 muestra la condensación postulada de melamina para obtención de nitruro de carbono grafitico.(51)

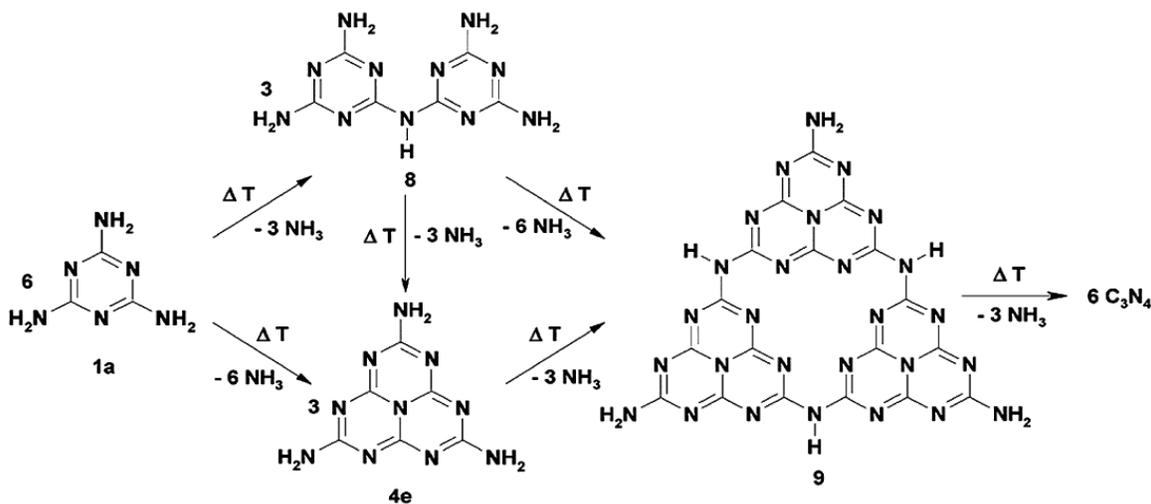


Figura 8. Condensación postulada de melamina.

Chen et. al., 2015 sintetizaron al g-C₃N₄ calcinando melamina a 500°C por dos horas a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, luego hicieron la

heterounión con WO_3 por molienda con bolas de circonia. La actividad fotocatalítica se evaluó usando iluminación de una lámpara de xenón de 500 W para degradar azul de metileno (MB) y fuscina (BF) con concentración de 0.9×10^{-5} mol/L y 1.0×10^{-5} mol/L respectivamente obteniendo eficiencia de degradación de 87.9% y 75.6%.(50)

Yuan et. al., 2015 estudiaron la síntesis y propiedades ópticas del g- C_3N_4 . La síntesis del nitruro de carbono se realizó usando 50 mg de polvo de melamina en una ampolleta de cuarzo calentando desde 450 hasta 650°C con una velocidad de 8°C/minuto y manteniéndola así por dos horas. En sus resultados observaron que 550°C es la mejor temperatura de síntesis. Además, probaron la actividad fotocatalítica usando azul de metileno 10 mgL^{-1} el cual se degradó casi completamente a los 110 minutos de reacción, los experimentos se llevaron a cabo usando un simulador de luz solar.(52)

Se ha estudiado el uso del nitruro de carbono grafitico con dióxido de titanio (CNTO) en membranas de ultra filtración, Chi et. al., 2019 los añadieron para evitar el ensuciamiento de membranas y mejorar la actividad fotocatalítica bajo luz visible, el CNTO se ancló sobre membranas de politetrafluoroetileno (PTFE UFM) usando ácido poliacrílico (PAA) con el método de injerto superficial mejorado con plasma. La actividad fotocatalítica se evaluó usando azul de metileno como compuesto modelo donde a los 60 minutos de reacción desapareció el color logrando 97% de eficiencia de degradación del grupo cromóforo. (53)

Xiao et. al., 2018 estudio la construcción in situ de esferas huecas de $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ para la degradación de antibióticos, usó tungstato de sodio como precursor de WO_3 y dicianidamida como precursor de g- C_3N_4 junto con un proceso de hidrolisis y polimerización y también un hidrotermal. Para evaluar la actividad fotocatalítica degradaron ceftiofur sódico (CFS) y clorhidrato de tetraciclina TC-HCL usando una lámpara de xenón de 300 W con un filtro de 420 nm. Sus resultados mostraron que el compuesto tiene mejor actividad fotocatalítica que el WO_3 y el g- C_3N_4 solos, degradando hasta 82% de TC-HCL y 70% para CFS en un periodo de dos horas. (54)

También Chai et. al., 2018 estudiaron el efecto de nanoplatos de WO_3 anclados en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ para mejorar la actividad fotocatalítica para la degradación de rodamina usando luz visible con una lámpara de xenón de 300 W con filtro de 420 nm, donde lograron una degradación de 90.4% para una carga de 18.6% de WO_3 para periodos de reacción de 180 min.(55) Se observó que en base a los valores de los potenciales, el óxido de tungsteno tiene un potencial más positivo que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ lo cual permite la transferencia de huecos del WO_3 al nitruro de carbono.

Otra forma que se ha utilizado el nitruro de carbono gráfico es como nanohojas con WO_3 para crear una estructura de núcleo en capa, variando las cantidades estequiométricas de WO_3 , la actividad de este compuesto se evaluó degradando rodamina con una fuente de luz visible y filtro de 400 nm, la mejor actividad fotocatalítica fue encontrada para una carga de 1% de nitruro de carbono para este tipo, degradando hasta 90% con una eficiencia 3.5 veces mayor que las nano hojas de nitruro de carbono y siete veces que WO_3 . (56)

Prashad et. al., 2018, estudiaron un nanocompuesto híbrido con heterounión de dióxido de estaño dopado con antimonio (ATO), $\text{ATO/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ bajo irradiación de luz visible en la degradación de MB en solución acuosa en un reactor de 100 mL usando una lámpara de xenón de 300 W con filtro UV(57). Sus resultados muestran que el mejor compuesto híbrido es 5% $\text{ATO/g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. Por otra parte, se obtienen resultados intermedios cuando se usa el nitruro de carbono o TiO_2 solo y el peor resultado donde no se observa prácticamente degradación cuando se usa únicamente al MB.(57)

En síntesis, el nitruro de carbono gráfico mejora la actividad fotocatalítica de TiO_2 y otros semiconductores al añadirse en bajos porcentajes logrando que este se active bajo irradiación de luz visible y por lo tanto es un material que promete ser un buen fotocatalizador.

2.4.4 Degradación de fenol.

Se ha estudiado la degradación fotocatalítica de fenol usando catalizadores de nano fibras de Ag/TiO₂ bajo irradiación con luz visible y realizaron un estudio estadístico de los resultados a través de método de superficie de respuesta. (58)

En este estudio, se examinó el efecto de parámetros de operación de los nanocompuestos de g-C₃N₄/TiO₂ tales como dosis de melamina, temperatura de formación de g-C₃N₄, sobre la degradación de fenol en luz visible. Las condiciones óptimas de síntesis fueron observadas cuando el nanocompuesto de g-C₃N₄/TiO₂ fue fabricado a una dosis de melamina de 2.08 gramos, temperatura de formación de 574.4°C y tiempo de formación de 2.93 horas. Esta muestra óptima mostró eficiencias de degradación de fenol 3.9 veces mayor que la de los nanotubos de TiO₂. De los resultados de reciclado, se observó que el g-C₃N₄/TiO₂ fue estable para muchos ciclos. (Ali, Kim, 2021, artículo en impresión).

Puntos cuánticos de AgInS₂ han sido preparados exitosamente y depositados sobre nanopirámides de ZnO (ZnO NPy). Se estudió sistemáticamente el efecto de la cantidad nominal de puntos cuánticos de AgInS₂ decorando ZnO NPy sobre la morfología, propiedades ópticas, estructura y química de superficie de los nano compósitos. Las pruebas fotocatalíticas de la muestra 1% AgInS₂ QDs/ZnO reportaron la mayor foto actividad para la degradación de fenol en fase acuosa (92% después de una hora de irradiación, $\lambda > 350\text{nm}$) que fue 4 y 68 la reportada para ZnO y AgInS₂ QDs puros respectivamente. (49)

De acuerdo a la literatura las heterouniones permiten mejor la actividad del TiO₂, activando bajo irradiación de luz visible, adicionalmente otra forma de hacer una heterounión que mejora la actividad es el uso de sensibilizadores en la forma de puntos cuánticos.

Se debe de resaltar que de acuerdo a lo estudiado las heterouniones y los puntos cuánticos son materiales que hay que seguir estudiando para superar lo que se ha obtenido con ellos.

2.5 Técnicas para la caracterización de catalizadores.

A continuación, se describen algunas técnicas para caracterizar los catalizadores: método de detección de huecos generados en el catalizador, mediciones de la acidez y basicidad por la descomposición de isopropanol, espectroscopia de ultravioleta-visible con reflectancia difusa, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Los resultados que se obtengan servirán para vincular las propiedades del catalizador con su actividad.

2.5.1 Método de detección de huecos generados en el catalizador.

Para confirmar la transferencia de huecos entre las bandas de valencia del sensibilizador y del TiO_2 en la heterounión tipo B, se realiza la reacción química del ion yoduro (I^-) con el catalizador ya que el ion (I_3^-) es conocido como un consumidor de huecos.

Generalmente, la pareja oxidación-reducción I^-/I_3^- ha sido utilizada como electrolito de cargas en las celdas solares de tinte-sensibilizador y la tarea de los iones I^- es aceptar los huecos del orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO por sus siglas en inglés) de la tinta.(59,60) Por lo tanto, se deduce que los iones I^- se pueden oxidar a tri yoduro (I_3^-) reaccionando con los huecos generados en el TiO_2 , como se muestra en la siguiente ecuación. El potencial redox de I^-/I_3^- es +0.536 V, el cual es mayor que el de la banda de valencia de TiO_2 (+2.7 V)(61)



Se usa el espectrofotómetro UV-Vis para identificar el ion I_3^- formado en la solución a través de los picos de absorción característicos a 286 nm y 345 nm generados en el espectro.(61)

2.5.2 Mediciones de la acidez y basicidad por la descomposición de isopropanol.

Es sumamente importante determinar la acidez o basicidad de un catalizador porque de esta manera se investiga la afinidad electrónica entre un reactivo y la superficie

del catalizador de tal manera que sea posible la adsorción del reactivo en la superficie y se pueda verificar la reacción química.

De esta manera podemos determinar si es un material tiene un carácter de ácido de Bronsted donde puede donar protones, o bien si es de Lewis puede recibir electrones y de esta manera se visualiza el tipo de reacciones químicas posibles que se pueden realizar en el catalizador. Concretamente para degradar al naranja de metilo se requiere una superficie acida de Lewis debido a que el naranja de metilo es una base.

La fuerza de la acidez de un catalizador puede ser medida usando diferentes reacciones. Sin embargo, los procedimientos para medir la fuerza acida de solidos catalíticos son pocos. La transformación de 2-propanol es una reacción ampliamente usada para caracterizar las propiedades acidas y básicas de solidos (62). Se ha reportado que la descomposición de 2-propanol ocurre por dos reacciones paralelas: la primera donde la deshidratación se lleva a cabo en los sitios ácidos, dando como resultados la olefina y éter, en particular propeno e isopropileter y la segunda que es la deshidrogenación hacia acetona, que ocurre en los sitios básicos. La figura 9 reporta los probables esquemas de reacción sobre los sitios ácidos o básicos del catalizador. (63)

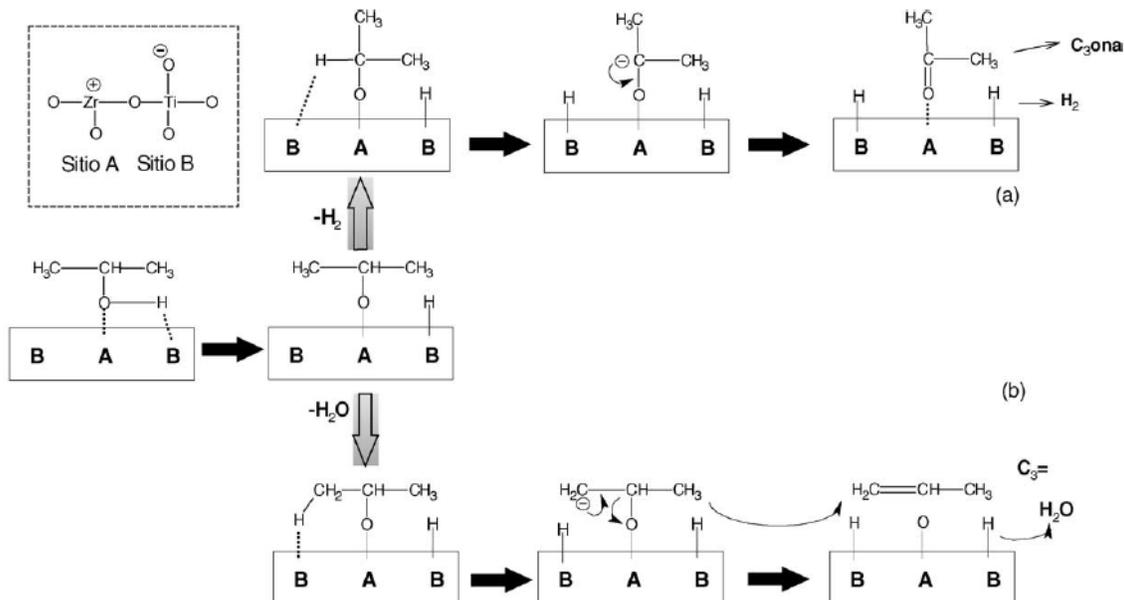


Figura 9. Esquemas de reacción de la descomposición de 2-propanol. A) producción de acetona en sitios básicos, B) formación de propeno en sitios ácidos.(63)

Se ilustra la descomposición de 2-propanol usando el catalizador que contiene zirconio (Zr) y titanio (Ti). El zirconio contiene una carga positiva que será denominado sitio A y el átomo de titanio se encuentra asociado con un oxígeno negativo que será denominado sitio B. El 2-propanol contiene un grupo OH donde el oxígeno por su carga negativa es atraído por el sitio A+ y el hidrogeno es atraído por el sitio B-, de esta forma el hidrógeno se enlaza con el sitio B y se pueden seguir dos caminos:

- A) Deshidrogenación. - el hidrógeno enlazado al carbono 2, es atraído por el sitio básico y se asocia con él, y queda el carbono cargado negativamente con un electrón, el cual tiende a deslocalizarse para formar un doble enlace con el oxígeno y producir la acetona y una molécula de hidrógeno, realizándose la deshidrogenación.
- B) Deshidratación. - el hidrogeno del metilo conteniendo el carbono 1, en forma de protón es atraído por la parte negativa (sitio B) del catalizador y se enlaza con él, pero el carbono se queda con un electrón cargado negativamente y se deslocaliza para asociarse con el carbono central y formar un doble enlace y el oxígeno asociado al segundo carbono cargado negativamente se enlaza

con el sitio A+ del catalizador y de esta forma se consigue al propeno mas una molécula de agua.

De esta forma al probar un catalizador, si los productos reportan principalmente propeno, entonces predominan los sitios ácidos en el catalizador. Por otra parte, si en los productos predomina la acetona entonces el catalizador contiene sitios ácidos.

2.5.3 Espectroscopia de ultravioleta-visible con reflectancia difusa.

Para evaluar la energía de banda prohibida (E_g) de cada catalizador sintetizado es necesario determinar el espectro de absorción de cada uno de los materiales. Se determina mediante la banda de absorción atribuida a la transición fundamental del semiconductor, la cual se manifiesta en el espectro por un rápido ascenso en la absorción a medida que aumenta la energía del fotón incidente sobre la muestra. Esta energía determinará la región del espectro electromagnético en el cual es catalizador es activado para llevar a cabo las reacciones óxido-reducción, así se conocerá la radiación necesaria para activar el catalizador ya sea ultravioleta o visible. (64)

El modelo de Kubelka-Munk es la base para las mediciones de la energía de banda prohibida (E_g). Dicho modelo, permite calcular la reflectancia de una muestra que al mismo tiempo dispersa y absorbe la luz. El modelo de Kubelka- Munk utiliza el coeficiente de absorción (α) y de dispersión (S) para describir las propiedades ópticas de los materiales de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$f(R) = \frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5)$$

El coeficiente de absorción (α) de un semiconductor cerca del umbral de absorción puede expresarse como: (65)

$$\alpha = \frac{\beta_i(E-E_g)^2}{E} \quad (6)$$

Sustituyendo la ecuación (6) en la (5) se obtiene la ecuación (7):

$$f(R) = \frac{\beta_i (E - E_g)^2}{S E} \quad (7)$$

La energía para un fotón se calcula con la ecuación de Plank:

$$E = h \left(\frac{c}{\lambda} \right) \quad (8)$$

Sustituyendo la ecuación (8) en la (7) y reordenando se llega a la ecuación (9):

$$\left[h \left(\frac{c}{\lambda} \right) f(R) \right]^{0.5} = \left(\frac{\beta_i}{S} \right)^{0.5} \left(h \frac{c}{\lambda} \right) - E_g \quad (9)$$

Donde $f(R)$ es la transformada de Kubelka-Munk, h es la constante de Plank (Js), c la velocidad de la luz (m/s), λ la longitud de onda (m), β_i la constante de absorción y E_g el ancho de banda prohibida del semiconductor (eV).

De esta manera construyendo un gráfico de $[h(c/\lambda)f(R)]^{0.5}$ contra $h(c/\lambda)$ se obtiene el valor de energía de banda prohibida mediante la extrapolación de la parte lineal de la gráfica hacia el eje de la abscisa y determinando el valor de la abscisa de intersección.

2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia FTIR es una de las herramientas para la determinación de grupos funcionales presentes en una muestra sólida. Los diversos compuestos químicos se pueden identificar por las posiciones de las bandas de absorción en el espectro. Generalmente, la espectroscopia de IR es usada para un amplio rango de materiales y condiciones. Básicamente el espectro IR se basa en la región infrarrojo media de longitud de onda 2.5-15 μ m y equivalente al rango de número de frecuencia 4000 a 666 cm^{-1} . Las energías de transición correspondientes a cambios en estados de energía vibracional para muchos grupos funcionales están localizados en la región IR mencionada y entonces la aparición de una banda de absorción en esta región puede ser usada para determinar si los grupos funcionales específicos existen dentro de la molécula. Los enlaces simples (O-H, C-H, N-N) es detectable en el rango de numero de onda grandes (2500-4000 cm^{-1}). (66)

Los enlaces triples y dobles son detectables en las regiones de números de onda 2000-2500 cm^{-1} y de 1500-2500 cm^{-1} respectivamente. Adicionalmente la vibración de la molécula completa da lugar a un espectro complejo de vibraciones en regiones de número de onda bajos de 650-1500 cm^{-1} que son característicos de la molécula completa y entonces pueden ser usados para su identificación.

A continuación, se presenta una tabla reportando los resultados obtenidos por diferentes autores, usando catalizadores constituidos por heterouniones y puntos cuánticos

Tabla 1. Degradaciones de compuestos orgánicos obtenidas con diferentes catalizadores constituidos por heterouniones tipo B.

Autores	Referencia	Tipo de reactor-catalizador	Compuesto usado	Degradación obtenida
Pinedo JA, Moctezuma E, Serrano B.	Gruyter DE. 2020;1–20	Reactor luz UV y visible	Naranja de metilo	30% con luz visible y 100% con luz UV.
Rawal SB, Bera S, Lee D, Jang DJ, Lee WI.	<i>Catal Sci Technol.</i> 2013 ;3(7):1822-1830.	Reactor de vacío por lotes para descomposición de muestras gaseosas. ATO/TiO ₂ y W ₁₈ O ₄₉ /TiO ₂	Isopropano	7-8.5 ppm CO ₂ .
Anandan S, Sivasankar T, Lana-Villarreal T.	<i>Ultrason Sonochem.</i> 2014 ;21(6):1964-1968.	Reactor de muestras acuosas. WO ₃ /TiO ₂	Azul de metileno	Demostró degradación con el tiempo.

Arutanti O, Nandiyanto ABD, Ogi T, Iskandar F, Kim TO, Okuyama .	<i>J Alloys Compd.</i> 2014 ;591:121-126.	Reactor para muestras acuosas. WO ₃ /TiO ₂ .	Amaranto	Degrado 25% a 60 minutos.
De Castro IA, Avansi W, Ribeiro C.	<i>CrystEngComm.</i> 2014 ;16(8):1514- 1524.	Reactor para muestras acuosas. WO ₃ /TiO ₂	Rodamina B.	Degrado 30% a los 250 minutos con luz visible.
Luévano- hipólito E, Martíne z-De La Cruz A, López- Cuellar E, Yu QL, Brouwer s HJH.	<i>Mater Chem Phys.</i> 2014 ;148(1-2):208- 213.	Reactor para muestras gaseosas. WO ₃ /TiO ₂	Óxido nítrico.	Usando 20:80% de WO ₃ /TiO ₂ degrado el 80% de NO con luz visible.
Lam SM, Sin JC, Abdulla h AZ, Moham ed.	<i>J Colloid Interface Sci.</i> 2015 ;450:34-44.	Reactor para muestras acuosas. WO ₃ /ZnO.	Ácido 2,4- diclorofeno xi acético.	Se observó degradación conforme se incrementa la carga de WO ₃ , luz del sol y temperatura

				de calcinación.
Park Y, Kim H, Pawar RC, Kang S, Lee CS.	<i>Mater Chem Phys.</i> 2018 ;203:118-124.	Reactor para muestras acuosas. WO ₃ /ZnO.	Azul de metileno.	Se observó degradación con el tiempo de reacción.
Wang C, Luo S, Liu C, Chen C.	<i>Inorg Chem Commun.</i> 2020 ;115(March):107-875	Películas de grafeno con WO ₃ QDs	Rodamina.	Incremento 2.6 veces mayor que sin QDs.
Rakibuddin M, Shinde MA, Kim H	<i>Electrochim Acta</i> . 2020 ;349:136403.	QDs de MoS y WO ₃	Dispositivos electrocrómicos.	
Mostafa AM, Yousef SA, Eisa WH, Ewaida MA, Al-Ashkar EA.	<i>J Mol Struct</i> . 2019 ;1185:351–6.	Reactor de luz visible con QDs de WO ₃ .	4-nitrofenol.	Conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.
Kumar S, Dhiman A, Sudhagar P, Krishnan V	<i>Appl Surf Sci.</i> 2018 ;447:802–15.		Azul de metileno y carbendazina	95% degradación.

Qiu Y, Xing Z, Guo M, Zhao T, Wang Y, Chen P.	J Colloid Interface Sci. 2021;582:752–63.	Sulfuro de cadmio (QDs)	Cr ⁺⁶	Producción de hidrogeno y remoción de Cr ⁺⁶
Nevárez Martínez MC, Bajorowicz B, Klimczuk T, Žak A, Łuczak J, Lisowski W.	J Hazard Mater. 2020 .	Reactor muestras acuosas. 1% AgInS ₂ QDs/ZnO.	Fenol	92% degradación.
Chen C, Liu X, Long H, Ding F, Liu Q.	2019 ;164(March):66– 71.	Reactor para muestras acuosas con micro esferas WO ₃ .	Rodamina.	98% de degradación.
Chen S, Hu Y, Jiang X, Meng S, Fu X.	Mater Chem Phys [Internet]. 2015 ;149:512–21.	Reactor por lotes. g- C ₃ N ₄ /WO ₃ .	Azul de metileno y fucsina.	87.9% para MB y 75.6% para BF de eficiencia de degradación.
Yuan Y, Zhang L, Xing J, Utama MIB, Lu	Nanoscale. 2015 ;7(29):12343– 50.	Reactor para g-C ₃ N ₄ .	Azul de metileno.	Incoloro a los 110 minutos de reacción.

X, Du K, et al.				
Chi L, Qian Y, Guo J, Wang X, Arandiy an H, Jiang Z.	Catal Today . 2019 ;335(February):5 27–37.	Membranas de ultra filtración con CNTO en medio acuoso.	Azul de metileno	Lograron una degradación de 97%
Xiao T, Tang Z, Yang Y, Tang L, Zhou Y, Zou Z	Appl Catal B Environ . 2018 ;220(August 2017):417–28.	Esferas huecas de WO ₃ /g-C ₃ N ₄ en medio acuoso.	Antibióticos TC-HCL y CFS .	Degradacion es de 82% de TC-HCL y 70% para CFS.
Chai B, Liu C, Yan J, Ren Z, Wang Z jun.	Appl Surf Sci . 2018 ;448:1–8.	Nanoplatos de WO ₃ anclados en g-C ₃ N ₄ en fase acuosa.	Rodamina.	Eficiencia de 90.4%
Wang P, Lu N, Su Y, Liu N, Yu H, Li J, et al.	Appl Surf Sci. 2017 ;423:197–204	Nano hojas con WO ₃ con estructura de núcleo y capa en medio acuoso.	Rodamina	Eficiencia 90.3%
Ojha DP, Karki HP, Kim.	<i>J Ind Eng Chem.</i> 2018 ;61:87-96.	Reactor por lotes. ATO/g- C ₃ N ₄ /TiO ₂ .	Azul de metileno.	Se observó una degradación casi completa

				para 5% de ATO.
Norouzi M, Fazeli A, Tavakoli O.	J Water Process Eng. 2020;37(March):1014 89.	Reactor luz visible. Nano fibras Ag/TiO ₂ .	fenol	Degradación moderada.

De acuerdo a la revisión bibliográfica, se observa que las heterouniones de tipo B constituidas por dióxido de titanio y óxido de tungsteno permiten obtener porcentajes de degradación hasta 50% de compuestos orgánicos. Por otra parte, las heterouniones formadas por el TiO₂ y el nitruro de carbono grafítico permiten obtener porcentajes de degradación también hasta 50 % y además si el sensibilizador se usa en forma de punto cuántico, se favorecen la generación y transferencia de huecos y se mejora el porcentaje de degradación hasta 80%, usando luz visible, todo esto es muy prometedor y da un área de oportunidad para proponer nuevos catalizadores.

Se propone como trabajo para esta tesis, la síntesis de catalizadores que se puedan activar con luz visible, formados con heterouniones tipo B que contengan TiO₂ como matriz usando un sensibilizador en forma de puntos cuánticos de óxido de tungsteno (WO₃) y otro catalizador que contenga a los anteriores y el nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄): WO₃QDs/TiO₂, WO₃/TiO₂ por método sol-gel e impregnación húmeda y WO₃/TiO₂/g-C₃N₄ por molienda e impregnación húmeda, los cuales han demostrado buena actividad fotocatalítica, usando como compuestos modelo naranja de metilo y fenol. Hasta donde se sabe estos materiales no han sido sintetizados y estos constituyen una de las aportaciones de esta tesis.

Se van a realizar experimentos en un sistema de reacción a escala de laboratorio, para probar la actividad catalítica y realizar estudios cinéticos.

CAPÍTULO 3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

3.1 Hipótesis

Los catalizadores de junta heterogénea tipo B constituidos por TiO_2 y el sensibilizador de WO_3 en forma de puntos cuánticos con cargas de 5,10 y 20% en peso y otros catalizadores compuestos por TiO_2 y los sensibilizadores g- C_3N_4 (10 y 20%) y puntos cuánticos de WO_3 (5, 10 y 20%), serán capaces de degradar naranja de metilo y fenol hasta 50% en seis horas usando luz visible , debido a que forman la heterounión, se activan con luz visible y comparten los huecos generados a la superficie del TiO_2 . De esta forma se promueve y acelera la reacción de degradación debido a la oxidación del ion OH^- , generándose el radical OH^\bullet .

3.2 Objetivo general.

Determinar el desempeño de los catalizadores de junta heterogénea tipo B, constituidos por TiO_2 y el sensibilizador de WO_3 en forma de puntos cuánticos con cargas de 5,10 y 20% en peso y otros catalizadores constituidos por TiO_2 y los sensibilizadores g- C_3N_4 (10 y 20%) y puntos cuánticos de WO_3 (5, 10 y 20%), irradiados con luz visible, usando fotocatalisis heterogénea y como compuestos modelo naranja de metilo y fenol, en un reactor a escala de laboratorio, y basado en los resultados experimentales, proponer un esquema de reacciones, un modelo cinético con la forma Langmuir Hinshelwood y estimar sus parámetros cinéticos.

3.3 Objetivos específicos.

1. Determinar las propiedades de los diversos catalizadores a través de caracterizarlos usando las técnicas: FTIR, reflectancia difusa UV-Vis y determinación de acidez por reacción de isopropanol.
2. Evaluar la actividad fotocatalítica de los diversos materiales de TiO_2 con los sensibilizadores WO_3 y g- C_3N_4 a diferentes cargas según corresponda, usando el reactor de luz visible y naranja de metilo como compuesto modelo.
3. Evaluar la reusabilidad de catalizador a través de realizar una serie de experimentos con el mismo catalizador sin regeneración entre experimentos.
4. Evaluar la actividad fotocatalítica del mejor material en la degradación de naranja de metilo para la degradación de fenol como compuesto, usando el reactor de luz visible.
5. Proponer un modelo cinético para la decoloración y degradación de naranja de metilo con la forma Langmuir Hinshelwood y estimar su constante cinética.
6. Proponer un esquema de reacciones para la degradación del fenol y un modelo cinético con la forma Langmuir Hinshelwood para estimar los parámetros cinéticos de reacción.

CAPÍTULO 4 METOLOGÍA EXPERIEMENTAL

En esta sección se presentan y describen las metodologías experimentales usadas para sintetizar los diversos catalizadores que incluyen puntos cuánticos y heterouniones cuya nomenclatura y detalles se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Lista de catalizadores sintetizados.

Catalizador	Símbolo	Método de preparación	% de QDs	% de g-C ₃ N ₄
TiO ₂	Ti	Sol-gel		
g-C ₃ N ₄	N	Polimerización comercial		
WO ₃	W	comercial		
10% WO ₃ QDs/TiO ₂	WQ10S	Sol-gel	10	0
WO ₃ /TiO ₂ -SG	WS	Sol-gel	0	0
WO ₃ /TiO ₂ -IH	WI	IH	0	0
WO ₃ /TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ -SG	W10N10S	Sol-gel y molienda	0	10
5%WO ₃ QDs/TiO ₂ -SG	W5QS	Sol-gel	5	
10%WO ₃ QDs/TiO ₂ -SG	W10QS	Sol-gel	10	
20%WO ₃ QDs/TiO ₂ -SG	W20QS	Sol-gel	20	
10% WO ₃ QDs/TiO ₂ /10% g-C ₃ N ₄ -SG	W10QN10SM	Sol-gel y molienda	10	10
10% WO ₃ QDs/TiO ₂ /20% g-C ₃ N ₄ -SG	W10QN20SM	Sol-gel y molienda	10	20

donde QDs son puntos cuánticos, SG es sol-gel, IH impregnación húmeda, Ti es dióxido de titanio, N es nitruro de carbono y W es oxido de tungsteno.

4.1 Métodos de síntesis de los diversos catalizadores

A continuación, se describen los procedimientos para sintetizar los catalizadores. Todos los reactivos que se usaron son grado analítico.

4.1.1 Síntesis de WO_3

El óxido de tungsteno (WO_3) se obtuvo de la siguiente manera: se disolvieron 1.7g de paratungstato de amonio tetrahidratado $((NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})4H_2O)$ en 90 ml de agua des ionizada a una temperatura de $80^\circ C$. Después se añadieron 10ml de HNO_3 grado analítico gota a gota por 30 minutos con agitación constante. La solución se transfirió a un baño ultrasónico donde la reacción se efectuó por 60 minutos y se formó un precipitado de color amarillo verdoso que se filtró y lavó con agua desionizada. El sólido obtenido se secó a una temperatura de $70^\circ C$ por 24 horas y finalmente se molió y calcino por cuatro horas a $500^\circ C$. (71) Véase figura 10.



Figura 10. Síntesis se WO_3 asistida por ultrasonido.

En las fotografías de la figura 10, se puede observar que el material obtenido oxido de tungsteno es un sólido de color amarillo suave.

4.1.2 Síntesis de puntos cuánticos (QDs) por proceso hidrotérmico

Para la preparación de puntos cuánticos se pesaron diferentes cantidades de nanopolvo WO_3 comercial $<100\text{nm}$ (0.093, 0.186, 0.372 gramos) para preparar catalizadores a diferentes cargas de sensibilizador. Luego a cualquiera de las muestras de WO_3 se le añadió 10 mL de ácido nítrico y 10 mL ácido sulfúrico y se puso en agitación 3 horas a 50°C . Después se hizo un lavado para separar el material del ácido con 500 mL de agua desionizada en agitación por 30 minutos, se filtró para obtener un polvo de color verde. El material obtenido se secó a 100°C por 20 minutos y luego el polvo obtenido se transfirió a un reactor autoclave con 25 mL de etanol por 12 horas a 180°C . De esta manera se obtuvo una suspensión de etanol con puntos cuánticos. Véase figura 11.



Figura 11. Síntesis de puntos cuánticos por proceso hidrotérmico.

Como una forma de evidenciar la presencia de los puntos cuánticos, la suspensión de etanol se irradió con luz de 395nm de energía, donde se observan una coloración azul, esto es porque los fotones producidos por el proceso de luminiscencia, tienen una energía que es equivalente a la diferencia de energía entre los estados del hueco y del electrón en el material emisor, que en este caso son el borde de la banda de valencia y el borde de la banda de conducción. (43)

4.1.3 Síntesis de $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ por método SOL-GEL asistido por ultrasonido

En un baño ultrasónico se colocó un vaso de precipitado de 100 mL conteniendo 25 mL de etanol con puntos cuánticos y se agregaron 5 mL de isopropóxido de titanio, 5 mL de ácido acético glacial y 5 mL de agua desionizada para completar la hidrólisis y formar el gel, el cual se puso a secar para eliminar la humedad por 12 horas a 100°C y se calcinó a 400°C por dos horas para eliminar impurezas presentes durante la síntesis y formar la fase anatasa deseada del TiO_2 . Por último, el material se trituró para poder ser utilizado. De igual manera se sintetizó el WO_3/TiO_2 sin puntos cuánticos.(8) Véase figura 12.



Figura 12. Síntesis de WO_3/TiO_2 por método sol-gel asistido por ultrasonido.

4.1.4 Síntesis de WO_3/TiO_2 por impregnación húmeda

Dos gramos de TiO_2 y 50 mL de etanol se depositan en un vaso de precipitado en un baño ultrasónico. Después se agregan las cantidades de WO_3 correspondientes a los porcentajes deseados. Finalmente se agitó durante 30 minutos, luego se encendió el calentador de la parrilla, el etanol es evaporado a 90°C y el polvo se recolecta del vaso para ser calcinado a 400°C .(72)

4.1.5 Síntesis de $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

Para la preparación de nitruro de carbono grafitico $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se calcinó 8 gramos de melamina en un crisol tapado a 550°C con una rampa de calentamiento de $2.3^\circ\text{C}/\text{minuto}$ durante dos horas para obtener el nitruro de carbono grafitico. El esquema de reacciones para obtener el nitruro de carbono grafitico se ilustra en la figura 8 presentada en la sección revisión bibliográfica.(52)

4.1.6 Preparación de $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ por molienda e impregnación húmeda

Se colocó dos gramos de dióxido de titanio comercial P25 y 0.2222 gramos de nitruro de carbono grafitico en un mortero y se molieron por 20 minutos, luego se vació el material obtenido en 50 ml de etanol con 0.2222 gramos de WO_3 en un baño ultrasónico por 30 minutos, se secó en la mufla a 100°C por 12 horas y finalmente se calcinó en la misma mufla a 400°C por dos horas con una rampa de calentamiento de 2.3°C por minuto y de esta forma se obtuvo 2.44 gramos de $10\%\text{WO}_3/\text{TiO}_2/10\%\text{g-C}_3\text{N}_4$ (50). Adicionalmente, al catalizador de TiO_2 con puntos cuánticos, se le agregó nitruro de carbono en diferentes porcentajes y se molió en un molino de bolas de circonia por 15 minutos.

4.2 Ensamblado y operación del reactor de degradación de luz visible.

El equipo de reacción de luz visible cuenta con una fuente de poder de 12 voltios y 10 amperes, la irradiación de luz visible se efectuó con dos lámparas de xenón de 35 watts OSRAM XENARC D2S, dentro de un recipiente de acero inoxidable pulido, un extractor de calor situado arriba del sistema de reacción y un sistema de agitación magnética. Cuenta además con el reactor del cual se propusieron varios prototipos como se indica a continuación, los cuales se colocaron dentro del sistema de reacción:

- Reactor cilíndrico 1 de vidrio usado en la industria de alimentos enlatados.
- Reactor cilíndrico 2 de vidrio usado para utensilios domésticos.
- Reactor cilíndrico 3 de vidrio cubierto con policarbonato.

La figura 13 presenta fotografías del equipo de reacción vista frontal y aérea.



Figura 13. Equipo de reacción de luz visible vista frontal y aérea.

Para realizar cada experimento primero se colocó dentro del reactor de vidrio una suspensión acuosa de 100 ml de naranja de metilo 20 ppm con 0.1 gramos de catalizador, luego se colocó el reactor en el interior del equipo de reacción, se tomó una muestra a tiempo cero, enseguida se tapó el reactor y se encendió la agitación magnética y se inició el periodo de luz apagada para conseguir el equilibrio de adsorción del compuesto modelo (naranja de metilo o fenol) sobre la superficie del catalizador. Después de 30 minutos se encendió la lámpara y se tomaron muestras cada hora hasta las 6 horas, las cuales fueron analizadas por espectrometría UV-vis y analizador de carbón orgánico total.

4.3 Análisis de muestras.

Las muestras tomadas durante el experimento con y sin luz se analizaron en los siguientes equipos:

4.3.1 Espectroscopia UV-Vis.

Se usó la espectroscopia UV-Vis para detectar a los compuestos presentes en una muestra que absorben radiación a la longitud de onda que reporta el máximo en el espectro de naranja de metilo (280 nm y 464 nm). Esta técnica no es selectiva y reporta la absorción de radiación por todos los compuestos modelo e intermediarios

que absorben radiación a 280 y 464 nm, pero en la muestra pueden estar presentes compuestos que no absorben a esta longitud de onda y no son detectados.

4.3.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

La cromatografía líquida de alta resolución se usó para detectar al compuesto modelo y a los intermediarios presentes en las muestras tomadas durante los experimentos en que se efectuó la reacción de degradación. Los análisis se realizaron en un HPLC WATERS 2487 con una columna symetry C18 5 μ m x 150mm, con fase móvil metanol agua 70/30 % v/v con una velocidad de flujo de 1 mL min⁻¹ a temperatura ambiente. La longitud de onda de los análisis para fenol, hidroquinona y catecol, se llevaron a cabo a 270 y 254 nm. Esta técnica si es específica para identificar a un compuesto en particular a diferencia de la técnica de UV-Vis.

4.3.3 Analizador de carbón orgánico (TOC).

Se utilizó el equipo Shimadzu TOC-V CSN, para detectar el carbono contenido en cada compuesto presente en la muestra. Estos resultados son sumamente valiosos debido a que complementan las detecciones realizadas por las otras técnicas y permiten detectar si se verifican oxidaciones totales o parciales.

4.4 Caracterización de catalizadores

A continuación, se describen las técnicas para caracterizar los catalizadores con el objetivo de conocer sus diferentes propiedades y relacionarlas con la actividad del catalizador.

4.4.1 Prueba de detección de huecos

Para confirmar la transferencia de huecos entre las bandas de valencia del sensibilizador y del TiO₂ en la heterounión tipo B, se realizó la reacción química del ion yoduro (I⁻) con el catalizador ya que el ion (I⁻) es conocido como un consumidor de huecos tal como se reporta en la sección dos de esta tesis.

Se utilizaron 100 ml de KI (0.01M) con 0.1 gramos de catalizador y se irradio esta suspensión con luz visible por dos horas ($\lambda \geq 422$ nm). Se usó el espectrofotómetro

UV-Vis para identificar el ion I_3^- formado en la solución a través de los picos de absorción característicos a 286 nm y 345 nm generados en el espectro.(61)

4.4.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible con Reflectancia difusa

Para determinar la energía de banda prohibida de los catalizadores, se realizaron mediciones en el espectrofotómetro UV-Vis 2401PC Shimadzu acoplado con praying mantis (accesorio porta muestras para medir solidos), utilizando los datos obtenidos y usando el método descrito en la sección de revisión bibliográfica. Estas mediciones se llevaron a cabo en la Universidad Autónoma Metropolitana. Véase figura 14.



Figura 14. Espectrofotómetro UV-Vis 2401PC Shimadzu.

4.4.3 Evaluación de la acidez o basicidad de los catalizadores en la descomposición de isopropanol.

Para evaluar las propiedades acido-base, los catalizadores fueron estudiados a través de la descomposición de alcohol isopropílico (IP). La deshidratación de IP se lleva a cabo en los sitios ácidos produciendo propeno, mientras que la deshidrogenación ocurre en los sitios básicos para formar acetona.

Como una medida de la acidez de Bronsted, se usará el rendimiento del producto, que en este caso es el propeno. Se define al rendimiento del propeno como el porcentaje del reactivo isopropanol que se convirtió en propeno.

$$\text{Rendimiento del propeno} = \frac{\text{moles de propeno}}{\text{moles iniciales de IP}} = \frac{\text{moles de propeno}}{\text{productos} + \text{IP no consumido}}$$

Análogamente, se determinará la acidez de Lewis como el rendimiento del di-isopropileter. Se define el rendimiento del di-isopropileter como la fracción del isopropanol que se convirtió en di-isopropileter

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento del propeno} &= \frac{\text{moles de di - isopropileter}}{\text{moles iniciales de IP}} \\ &= \frac{\text{moles de di - isopropileter}}{\text{productos} + \text{IP no consumido}} \end{aligned}$$

En un experimento típico, usando un reactor de flujo pistón, 0.1 gramos de catalizador son secados por una hora a 300°C con un flujo de nitrógeno de 50 ml/minuto y luego se realiza la descomposición de IP a 250, 275, y 300°C bajo presión atmosférica durante 4 horas. El nitrógeno es burbujeado a través de un saturador a 10°C que contiene IP para asegurar una baja fracción molar de alcohol. Los productos son analizados por un cromatógrafo de gases PERKIN ELMER CLARUS que está conectado al sistema de reacción. La línea de flujo (N₂ + IP) se ajustó a 50 ml/minuto.(73,74)

4.4.4 Análisis con espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los análisis de FTIR se realizaron en el equipo Perkin Elmer Frontier, la de Universidad Politecnica Nacional, campus CIEMAD, para identificar los picos relacionados a los enlaces presentes en la moléculas de TiO₂, WO₃ y g-C₃N₄. Se colocó la muestra en un porta muestras, el cual posteriormente se introduce en el espectrofotómetro y se procede con la medición para la determinación de los enlaces y grupos funcionales en la molécula. El equipo entrega el espectro de la molécula que consiste en un diagrama de transmitancia contra número de onda (4000-400 cm⁻¹). Véase figura 18.

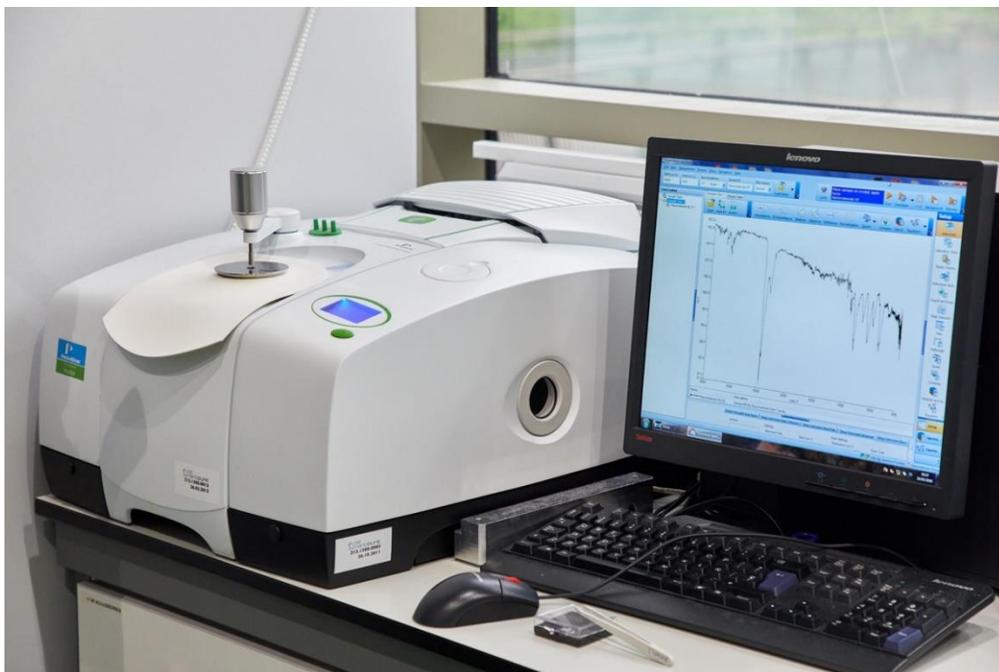


Figura 15. Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer Frontier.

Los resultados que se obtengan por los procedimientos y técnicas permitirán obtener información experimental y de caracterización con la cual se interpretarán adecuadamente los resultados.

4.5 Modelos cinéticos.

En esta sección se presentan los modelos cinéticos que representan la degradación de los diferentes compuestos durante el proceso fotocatalítico.

El modelo cinético se va representar por la ecuación de Langmuir Hinshelwood (L-H) el cual ciertamente es una fracción (35). Este modelo será incorporado en los balances de masa descritos por un sistema propuesta de ecuaciones diferenciales, las cuales indican la formación y desaparición del compuesto modelo y sus intermediarios, debido a la descomposición inmediata del compuesto modelo (naranja de metilo y fenol), en CO_2 y otros intermediarios, la influencia de estos compuestos tiene que ser considerada en las ecuaciones L-H, aun si su adsorción sobre la superficie del TiO_2 es débil. (67)

Por lo tanto, las siguientes suposiciones serán adoptadas para desarrollar el modelo cinético:

- a) El compuesto modelo y sus intermediarios adsorben sobre la superficie del catalizador y por lo tanto la reacción es heterogénea.
- b) El CO₂ no se adsorbe sobre el TiO₂.
- c) El sistema reaccionante está en equilibrio dinámico. (68)
- d) La fotólisis es despreciada.
- e) La adsorción es rápida y la reacción química es lenta.
- f) No hay adsorción sobre el catalizador de las especies intermediarias no identificables.
- g) Todos los pasos de adsorción son considerados a cuasi equilibrio con los pasos involucrando especies adsorbidas superficiales controlando la velocidad de reacción global.

Por lo anterior, la reacción química es el paso controlante. (29) si estas suposiciones son aplicables, los pasos de reacción únicamente involucran sitios superficiales de adsorción, moléculas orgánicas y sus intermediarios, pares electrón-hueco y las especies reactivas de oxígeno.

La velocidad de reacción a través del modelo Langmuir Hinshelwood es dada por la siguiente expresión:

$$r'_i = \frac{k'_i K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (7)$$

Donde los subíndices "i" denotan el tipo de componente, r'_i la velocidad de reacción ($\frac{mol}{g_{cat}min}$), k'_i es la constante cinética de reacción ($\frac{1}{min}$), K_i^A es la constante de adsorción ($\frac{1}{mol}$) y C_i ($\frac{mol}{lt}$).

Más aun, la velocidad de reacción en el sistema solido fluido del presente estudio con pequeño tiempo espacial de reactor puede ser representada por

$$r'_i = \frac{V}{W_I} \frac{dC_i}{dt} \quad (8)$$

donde W_i es la masa de catalizador en gramos iluminado y t es el tiempo en segundos.

Combinando ecuaciones, el cambio de concentración de las especies i en el solvente pueden ser expresadas como:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{k_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (10)$$

$$\text{Con } k_i = \frac{W_i k'_i K_i}{V} \quad (11)$$

Estas ecuaciones fueron usadas durante el desarrollo de esta tesis para efectuar el modelamiento del sistema reaccionante y eventualmente estimar los parámetros: constantes cinéticas de reacción y constantes de equilibrio de adsorción (17,33,69,70).

Se propone un esquema de reacciones y luego basado en él se propone un modelo cinético que consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales con la forma de Langmuir Hinshelwood, el cual se ajusta a los datos experimentales para estimar los parámetros de las constantes de adsorción y cinética, o si se calcula la constante de adsorción experimentalmente únicamente se estima la constante cinética (32)

Cuando una reacción química que se desarrolla y es heterogénea debido a que participan dos fases: la sólida y la líquida, es necesario determinar la adsorción de los compuestos en equilibrio con la concentración en solución, representándolos en una isoterma de adsorción. Es aceptado que en los procesos fotocatalíticos, las isotermas de adsorción tienen la forma de Langmuir.

La ecuación de la isoterma se ajusta a los datos experimentales de adsorción para determinar los parámetros de la constante de equilibrio de adsorción y de la concentración máxima de adsorción correspondiente a una mono capa. La ecuación de Langmuir es la siguiente.

$$q_e = \frac{q_{max} K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (12)$$

Donde:

q_e es la concentración del compuesto adsorbida sobre el sólido,

q_{max} es la concentración máxima adsorbida sobre el sólido, o bien es la concentración del compuesto adsorbido sobre el sólido formando una mono capa,

K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción,

C_{eq} es la concentración en el líquido cuando se alcanza el equilibrio de adsorción.

Siempre es recomendable estimar experimentalmente las constantes de adsorción para desacoplar los parámetros cinéticos y físicos en el modelo de la reacción química. Particularmente cuando el modelo es representado por una ecuación que contiene una fracción, los parámetros en el denominador generalmente incrementar la correlación entre los parámetros. Lo anterior se supera si se desacoplan los parámetros y se proporcionan al modelo como valores ya conocidos una vez que fueron determinados experimentalmente y únicamente resta estimar los parámetros en el numerador.

Se hará estimación de los parámetros q_{max} y K_{ads} .

Estos modelos fueron usados por (17,33,69,70) quienes obtuvieron ajustes muy adecuados de los datos experimentales en un rango amplio de concentraciones iniciales de reactivos (0-30 ppm de carbono) y para diversos tipos de catalizadores basados en dióxido de titánio.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se presenta y discuten los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los diferentes catalizadores y de la evaluación durante las degradaciones de naranja de metilo y fenol.

5.1 Caracterización de catalizadores

En esta sección se presentan y discuten los resultados de las caracterizaciones realizadas a los catalizadores sintetizados y descritos en la sección de metodología.

5.1.1 Análisis de Reflectancia difusa

Las siguientes figuras muestran los perfiles de absorbancia de los catalizadores TiO_2 P25 obtenido con el espectrofotómetro UV-Vis 2401PC Shimadzu (UASLP). Se ilustrará el procedimiento para obtener la energía de banda prohibida (E_g).

La figura 16 muestra los perfiles de absorbancia del dióxido de titanio comercial P25.

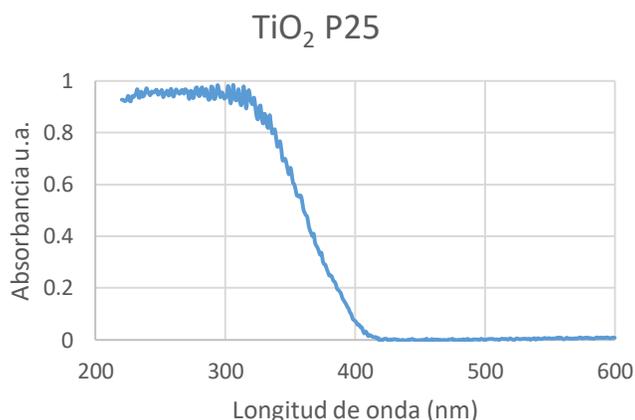


Figura 16. Perfil de absorbancia del dióxido de titanio P25 con el equipo de Reflectancia difusa.

Los datos entregados por el aparato (figura 16) se usan para construir el diagrama de la función de Kubelka Munk (figura 17) a través del método de Kubelka-Munk donde las abscisas son $E(\text{eV})=h(c/\lambda)$ y la ordenada es $(\text{eV} \cdot f(R))^{0.5} = [h(c/\lambda)f(R)]^{0.5}$. La función $f(R)$ es la transformada de Kubelka-Munk, h es la constante de Planck (Js),

c la velocidad de la luz (m/s), λ la longitud de onda (m), β la constante de absorción y E_g el ancho de banda prohibida del semiconductor (eV).

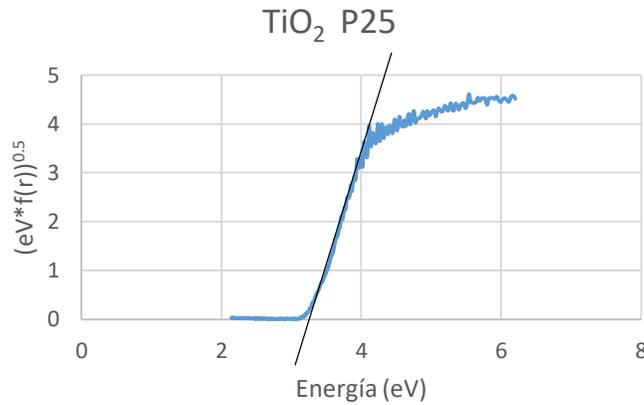


Figura 17. Diagrama de la función de Kubelka Munk para el catalizador TiO_2 P25.

De la figura 17 se observa que el catalizador absorbe desde 6 hasta 2.7 eV.

El valor de energía de banda prohibida se obtiene mediante la intersección con el eje de abscisas de la parte lineal de la gráfica, resultado 3.2 eV.

De manera similar se procedió con los otros catalizadores TiO_2 , WO_3 , WO_3 QDs/ TiO_2 , WO_3 / TiO_2 /g- C_3N_4 y los respectivos gráficos de función de Kubelka Munk se reportan en la figura 18.

Comparación de todos los catalizadores

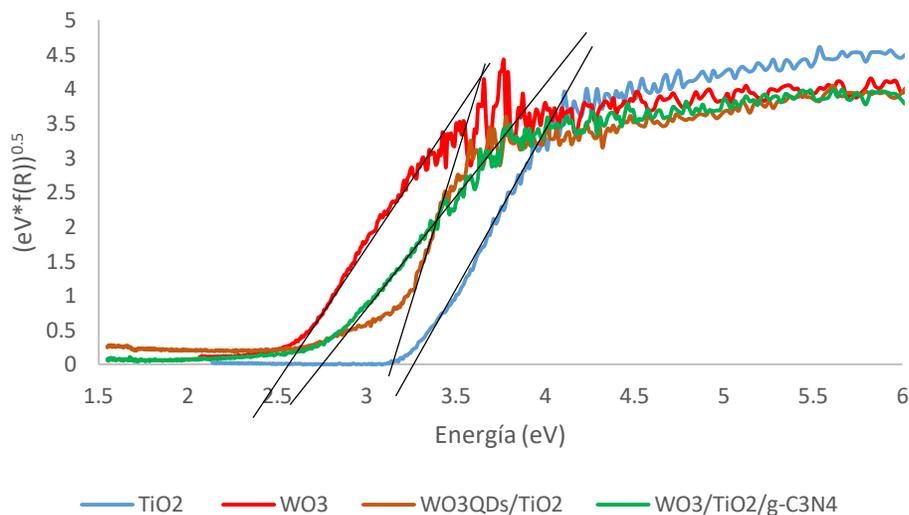


Figura 18. Comparación general de los diagramas de absorción de los catalizadores usados.

En la tabla 3 se presentan los valores de energía de banda prohibida de los catalizadores sintetizados.

Tabla 3. Energías de banda prohibida de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Energía de banda prohibida (eV)	Longitud de onda (nm)
TiO ₂ P25	3.2	387
WO ₃	2.5	496
WO ₃ QDs/TiO ₂	3.0	413
WO ₃ /TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	2.7	459

Se observa que todos los catalizadores con excepción del dióxido de titanio P25, se pueden activar con luz visible, ya que están asociados con longitudes de onda mayores de 400 nm. Esto es una gran promesa para usarlos con luz visible y de esta manera disponer de un sistema que degrade contaminantes orgánicos en el agua usando luz solar. De esta forma se resalta que se logró disminuir la energía de banda prohibida y producir catalizadores activables con luz visibles gracias al uso de puntos cuánticos de WO₃.

Es importante recordar que el óxido de tungsteno debido a su energía de banda prohibida de 2.5 eV menor a la del TiO_2 es activo bajo irradiación de luz visible y esto permite que al generar la heterounión con el TiO_2 , el material resultante se active bajo irradiación de luz visible. Los materiales $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ y $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ son catalizadores formados con estas heterouniones y de acuerdo a la tabla 3 son activados con luz visible y se seleccionan para determinarles su banda prohibida variando la carga de sensibilizador de 5, 10 y 20% de óxido de tungsteno y de 10 y 20% de nitruro de carbono. Estos análisis se realizaron en la estancia de investigación Universidad Metropolitana y CIEMAD-IPN ciudad de México.

La figura 19 presenta los perfiles de absorbanza por espectroscopia UV-Vis entregados por el equipo de los diferentes catalizadores variando cargas de puntos cuánticos y nitruro de carbono.

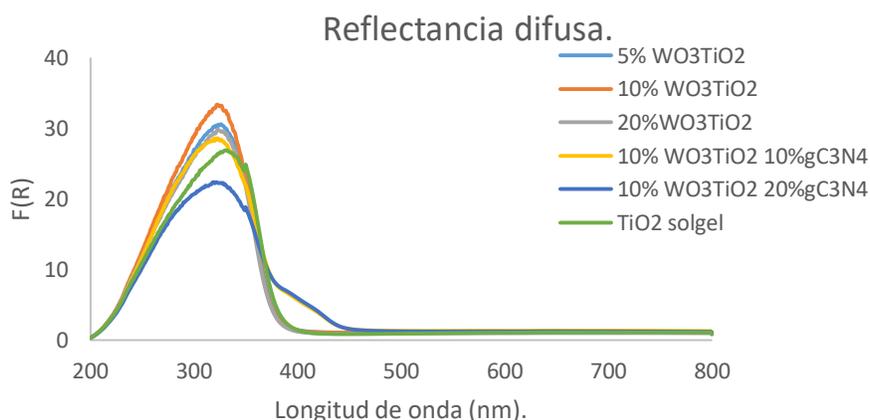


Figura 19. Perfil de absorbanza por espectroscopia UV-vis de los diferentes catalizadores.

Se observa que el material que reporta la mayor intensidad de reflectancia es el 10% WO_3/TiO_2 seguido de 5% WO_3/TiO_2 , 20% WO_3/TiO_2 . Al parecer existe un valor óptimo de carga de sensibilizador (puntos cuánticos de WO_3) alrededor 10% ya que al incrementar de 5 a 10% se incrementa la intensidad, pero un incremento posterior de 10 a 20% la disminuye. Esto se atribuye a que el sensibilizador WO_3 QDs tiene mejores propiedades ópticas que el TiO_2 y esto beneficia la absorbanza para que el catalizador funcione dentro de la región del

espectro visible. Al adicionar a estos materiales el nitruro de carbono, la reflectancia disminuye aún más conforme se incrementa la carga de nitruro. A continuación, se calcula la energía de banda prohibida.

Usando el método de Kubelka Munk descrito en la sección 2.5.3 (ecuación 9) se obtienen los perfiles de TAUC que permiten determinar la energía de banda prohibida de cada catalizador, tal como se ilustró en la sección anterior. La figura 20 presenta los perfiles de TUAC de los diferentes catalizadores.

Gráfico de la función Kubelka Munk de los diversos catalizadores.

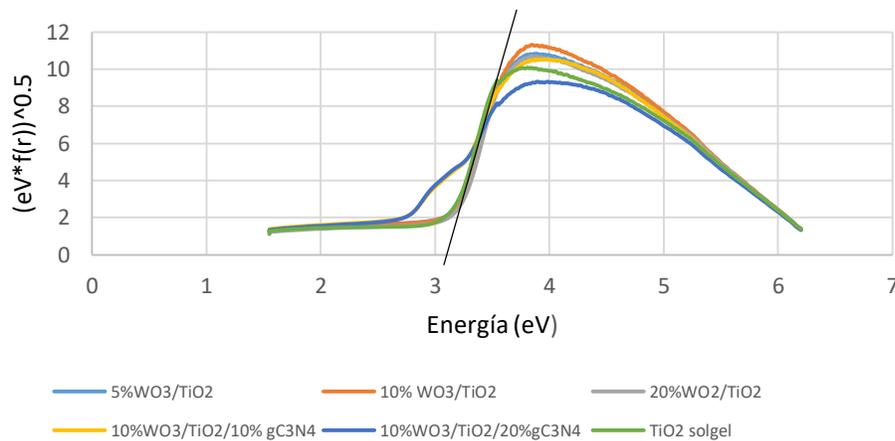


Figura 20. Gráfico de la función de Kubelka Munk de los catalizadores para determinar su energía de banda prohibida.

Extrapolando la parte lineal de la gráfica hacia el eje de la abscisa tal como se explicó la sección dos, la energía de banda prohibida se determina en el cruce de la recta con el eje de las abscisas. Una vez que se conocen las energías de banda prohibida, se pueden calcular las longitudes de onda a las que se activa cada catalizador usando la ecuación 5.

$$E = h \left(\frac{c}{\lambda} \right)$$

Se ilustra un ejemplo de cálculo con el TiO_2 $\lambda = h \left(\frac{c}{E} \right)$

$h=6.626 \times 10^{-34}$ Joule-segundo.

$c=3 \times 10^8$ metros/segundo.

sustituyendo en la ecuación se obtiene la longitud de onda

$$\lambda = h \left(\frac{c}{3.2 \text{ eV}} \right) = 387 \text{ nm}$$

De una forma semejante se obtienen las longitudes de onda para los otros materiales y los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Energías de banda prohibida y longitudes de onda de excitación de los catalizadores.

Catalizador	Energía de banda prohibida (eV)	Longitud de onda (nm)
5%WO ₃ TiO ₂	3.11	398
10 % WO ₃ /TiO ₂	3.0	413
20%WO ₃ /TiO ₂	3.11	398
TiO ₂	3.2	387
TiO ₂ P25	3.2	387
10% WO ₃ /TiO ₂ 10 % gC ₃ N ₄	2.54	488
10% WO ₃ /TiO ₂ /20 % gC ₃ N ₄	2.47	502

Se observa que el catalizador que contiene 10% de QDs tiene una energía de banda prohibida de 3.0 eV y puede activarse usando una irradiación con longitud de onda de 413 nm, la cual se encuentra en el rango de la luz visible ($\lambda < 400 \text{ nm}$) y esto representa una gran promesa ya que se pretende que la fotocatalisis trabaje con la luz solar, cuyo espectro contiene 42% de luz visible. En la siguiente sección se reportará que este catalizador también permitió obtener el mayor porcentaje de degradación de naranja de metilo. Los otros catalizadores que contienen QDs también mejoraron el funcionamiento con respecto al TiO₂ P25 en la medida que están en la frontera entre la radiación visible y la ultravioleta lo cual es algo importante ya que permite aprovechar mejor la luz visible. Lo anterior es un avance en nuestro grupo de investigación ya que en una publicación anterior (31) se trabajó

con un material similar, pero sin puntos cuánticos y se reportó degradación únicamente con luz ultravioleta. Ciertamente el DP25 forma una heterounión natural entre la anatasa y el rutilo y se activa mayoritariamente con luz ultravioleta por contener 80% de anatasa y también con luz visible por contener 20% de rutilo, pero esta heterounión logra un mayor porcentaje de degradación con luz visible (hasta el 84% de degradación de carbono en 360 minutos).

5.2.3 Determinación de sitios ácidos y básicos del catalizador: reacción de descomposición de isopropanol.

Tal como se mencionó en la revisión bibliográfica es muy importante determinar la acidez o basicidad ya que esto permitirá entender la afinidad de adsorción de la molécula con la superficie del soporte y la transferencia de electrones que se efectúa para la degradación de la molécula.

Para la evaluación de la acidez y basicidad se eligieron los catalizadores 10%WO₃/TiO₂ (más eficiente), 10%WO₃/TiO₂/20% g-C₃N₄ (menos eficiente) y TiO₂ (blanco). Se realizaron los experimentos de acuerdo a como se describió en la sección experimental, se hicieron los cálculos usando las definiciones de rendimiento reportadas en la sección metodología y se presentan los resultados en la tabla 5. A continuación se ilustra los cálculos con la información del catalizador 10% WO₃/TiO₂ tomada del apéndice B que reporta las áreas bajo la curva del cromatograma que son proporcionales a la cantidad de moles presentes en la reacción.

$$\text{Rendimiento del propeno} = \frac{\text{moles de propeno}}{\text{moles iniciales de IP}} = \frac{\text{moles de propeno}}{\text{productos} + \text{IP no consumido}}$$

Los moles iniciales de IP calculan a través de las áreas de todos los compuestos detectados

$$\text{Rendimiento del propeno} = \frac{(235869.24)}{(918167.89)} \times 100 = 25.68\% \text{ propeno}$$

El rendimiento de propeno es un indicativo de la acidez de Bronsted. De manera similar se hicieron los cálculos para los demás catalizadores que se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Acidez y basicidad de los catalizadores.

Catalizador	Basicidad	Acidez Bronsted	Acidez Lewis	Total de acidez
10% WO₃/TiO₂ (mejor)	0.07	25.68	4.2	29.88
10% WO₃/TiO₂ /20% gC₃N₄ (peor)	0	97.3	0.82	98.12
TiO₂ sol-gel (Blanco)	0.03	1.9	0.02	1.91

Se observa que el catalizador 10% WO₃/TiO₂/20% g-C₃N₄ reporta la mayor acidez de acuerdo al criterio de Bronsted, debido a que permitió que el 97.3% del isopropanol se convirtiera en propeno. Mientras que el TiO₂ contiene la menor acidez. Por otra parte, ningún catalizador presenta sitios básicos de manera apreciable.

Tal como se demostrará más tarde, el catalizador que obtuvo el mayor desempeño fue el 10% WO₃/TiO₂ el cual tuvo una acidez total de 29.88 lo que indica que la acidez del catalizador es un factor importante para realizar la degradación de naranja de metilo. Por lo anterior, la eficiencia de un catalizador se ve favorecida por la acidez de Lewis principalmente ya que este catalizador tiene capacidad para recibir electrones de otra especie, en este caso el naranja de metilo que es una molécula que tiene una constante de disociación ácida de pK_a=3.47 (75) en el agua lo que permite la disociación de la molécula en el ion Na⁺ y en el anión de NM y este último se adsorbe sobre la superficie del catalizador, para ceder sus electrones e iniciar la reacción química.

En este sentido, no se lleva a cabo la transferencia de protones de la superficie al naranja de metilo y esto se demostrará más adelante, ya que el catalizador donde predominan los sitios ácidos de Bronsted 10% WO₃/TiO₂ /20% gC₃N₄ no realizó degradación significativa.

Es evidente que la presencia del nitruro de carbono inhibe la actividad del catalizador a pesar de que impulsa la acidez de Bronsted la cual no favorece la reacción química.

5.2.4 Energías de activación

La energía de activación de una reacción es la barrera que deber vencer los reactivos para convertirse en productos. En este caso la reacción que se estudia para determinar la acidez de un catalizador es la descomposición de isopropanol. En este sentido es muy importante encontrar la energía de activación de esta reacción pues si es muy pequeña, la reacción se efectúa de manera rápida y eso da razón de que el catalizador acelera la reacción de manera selectiva por dos vías: si produce propano predominantemente entonces esto indica que el catalizador tiene sitios ácidos y si produce acetona principalmente, esto indica que el catalizador contiene sitios básicos.

A continuación, se ilustra el cálculo de la energía de activación para 10% WO₃/TiO₂ a partir de la información de la reacción de isopropanol. Primero se calculó la conversión de los reactivos a productos:

$$\begin{aligned} \text{conversion} &= \frac{\text{reactivo inicial} - \text{reactivo a la salida}}{\text{reactivo inicial}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{productos}}{\text{reactivo inicial}} \times 100\% \end{aligned}$$

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{\text{flujo molar} \times \text{conversión}}{\text{masa catalizador}} [=]$$

$$\frac{\left(\frac{\text{moles de reactivo}}{\text{segundo}}\right) \left(\frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de reactivo}}\right)}{\text{gramos catalizador}}$$

$$[=] \frac{\text{moles de producto}}{(\text{gramos de catalizador})(\text{segundo})}$$

Se ilustra el cálculo de la conversión con la temperatura de 300°C a 60 minutos de reacción. Los valores numéricos son las áreas de los picos que se reportan en el apéndice B.

$$conversion = \frac{933115.6 - 646974.6}{933,115.6} \times 100\% = \frac{286,141}{933,115.6} \times 100 = 30.68\%$$

De forma semejante se calcularon las conversiones para los demás tiempos, temperaturas y catalizadores. La tabla 6 reporta las conversiones para el catalizador WO₃QDs/TiO₂.

Tabla 6. Conversión de isopropanol a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Tiempo (min)	Conversión 250 °C (%)	Conversión 275 °C (%)	Conversión 300 °C (%)
5	1.86	6.81	31.62
10	1.92	6.89	33.26
15	1.85	6.59	38.51
20	1.69	7.22	29.98
25	1.73	7.27	29.88
30	1.65	7.23	32.12
35	1.64	7.83	30.03
40	1.73	8.29	27.48
45	1.86	8.37	24.98
50	1.91	8.20	25.81
55	1.79	7.93	28.37
60	1.83	7.92	30.68
65	1.96	8.71	29.74
70	1.99	8.80	29.00
75	1.89	8.58	28.93
80	14.95	8.19	32.30
85	1.88	8.05	31.01
90	2.00	8.86	30.56
95	1.94	8.81	29.24
100	1.85	8.81	28.69

De acuerdo a los experimentos realizados a cada temperatura, se puede considerar que la conversión es constante. Por ejemplo, a 250°C se tomaron muestras a diferentes tiempos y se les detectaron los productos y se determinó la conversión y el promedio de conversiones resulto ser 1.8%. Procediendo de manera semejante con las otras temperaturas se obtuvieron conversiones de 8.03% a 275°C y de 29.85% a 300°C y entonces se puede concluir que a cada temperatura la conversión es prácticamente constante.

A continuación, se ilustra el cálculo de la velocidad de reacción, usando las conversiones de la tabla 6, temperatura 300°C, flujo molar de 5.13×10^{-8} y 0.1 gramos de catalizador:

$$velocidad\ de\ reacción = \frac{5.13 \times 10^{-8} \times 30.68}{(0.1)} [=] 1.52 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\left(\frac{moles\ de\ reactivo}{segundo}\right) \left(\frac{moles\ de\ producto}{moles\ de\ reactivo}\right)}{gramos\ catalizador}$$

$$[=] \frac{moles\ de\ producto}{(gramos\ de\ catalizador)(segundo)}$$

de manera semejante se calcularon las velocidades de reacción para las otras temperaturas y se reportan en la tabla 7.

Tabla 7. Velocidad de reacción para la descomposición de isopropanol a diferentes temperaturas.

Tiempo(min)	Velocidad de reacción		
	$\left(\frac{mol_{prod}}{(gramos_{cat})(seg)}\right)$		
	250°C	275°C	300°C
5	1.58×10^{-5}	3.45×10^{-6}	
10	1.04×10^{-5}	3.53×10^{-6}	5.00×10^{-5}
15	9.51×10^{-7}	3.38×10^{-6}	1.97×10^{-5}
20	8.69×10^{-7}	3.70×10^{-6}	1.53×10^{-5}
25	8.89×10^{-7}	3.73×10^{-6}	1.53×10^{-5}
30	8.51×10^{-7}	3.71×10^{-6}	1.64×10^{-5}

35	8.45×10^{-7}	4.02×10^{-6}	1.54×10^{-5}
40	8.88×10^{-7}	4.25×10^{-6}	1.41×10^{-5}
45	9.56×10^{-7}	4.29×10^{-6}	1.28×10^{-5}
50	9.80×10^{-7}	4.20×10^{-6}	1.32×10^{-5}
55	9.23×10^{-7}	4.06×10^{-6}	1.45×10^{-5}
60	9.42×10^{-7}	4.06×10^{-6}	1.57×10^{-5}
65	1.00×10^{-7}	4.47×10^{-6}	1.52×10^{-5}
70	1.02×10^{-7}	4.51×10^{-6}	1.48×10^{-5}
75	9.72×10^{-7}	4.40×10^{-6}	1.48×10^{-5}
80	7.66×10^{-6}	4.20×10^{-6}	1.65×10^{-5}
85	9.68×10^{-7}	4.13×10^{-6}	1.59×10^{-5}
90	1.02×10^{-6}	4.54×10^{-6}	1.56×10^{-5}
95	9.97×10^{-7}	4.52×10^{-6}	1.50×10^{-5}
100	9.50×10^{-7}	4.52×10^{-6}	1.47×10^{-5}

Debido al diámetro de la partícula de catalizador es menor que 30 nanómetros y que el diámetro del conglomerado es menor que una micra(76) se desprecia la difusión externa porque la capa limite que ofrece resistencia al transporte de masa es muy pequeña y se puede calcular una energía de activación intrínseca usando la ecuación de Arrhenius.

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

La ecuación de velocidad de reacción por masa unitario de catalizador es:

$$r_p = kf(C_1, C_2 \dots)$$

Para una composición de lecho fijo, todas las concentraciones son una función de únicamente la conversión X del reactivo isopropanol, entonces

$$r_p = kf(x) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(x)$$

Ya que los datos están especificados a conversión constante la ecuación anterior se puede expresar en forma logarítmica y adicionalmente tal como se encontró

experimentalmente, las conversiones son prácticamente constantes para cada temperatura conforme transcurre el tiempo. Expresando en forma logarítmica.

$$\ln(r_p) = \ln\left(Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(x)\right) = \ln(A * f(x)) + \ln\left(e^{-\frac{E}{RT}}\right) = cte - \frac{E}{RT}$$

Para encontrar la energía de activación se grafica el $\ln(r_p)$ contra la variable independiente $1/T$ y la energía de activación se calcula a través de la pendiente de la línea recta que resulta.(77)

$$pendiente = \frac{Ea}{R}$$

Donde $R = 0.00831 \frac{KJ}{molgr^{\circ}K}$ y las unidades de la energía de activación son $Ea = \frac{KJ}{molgr}$

Para el catalizador 10% WO_3/TiO_2 los resultados obtenidos se muestran en la figura 21.

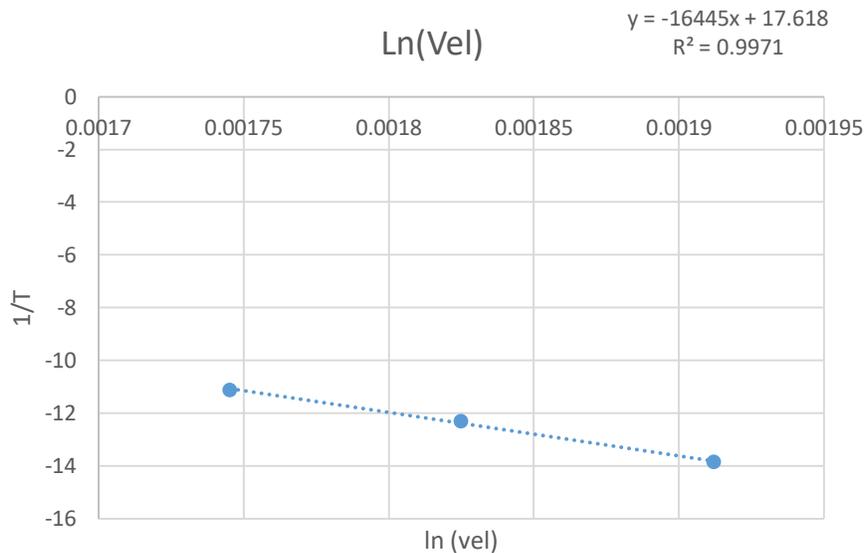


Figura 21. Gráfica para obtener la energía de activación de la reacción con el catalizador.

Obteniendo la pendiente de la recta -16445 se obtiene la energía de activación

$$pendiente = \frac{Ea}{R}, 16445 = \frac{Ea}{0.00831}, Ea=136.66 \frac{KJ}{molgr}$$

de manera semejante se procede con los otros catalizadores para conocer las energías de activación de las reacciones donde participan. Véase tabla 8.

Tabla 8. Energías de activación de las reacciones donde participan los diferentes catalizadores.

Catalizador	Ea (KJ/mol)
10% WO ₃ /TiO ₂	136.66
10% WO ₃ /TiO ₂ /20% gC ₃ N ₄	1.76
TiO ₂ sol-gel	124.6

De la tabla se observa que la energía de activación de la reacción de descomposición de isopropanol donde se usa el catalizador 10% WO₃/TiO₂/20% g-C₃N₄ tiene el menor valor de activación, su acidez de Bronsted es la mayor y por lo tanto la producción de propeno se efectúa fácilmente. Los otros catalizadores reportan valores más grandes de la energía de activación lo que indica mayor resistencia para que se efectuó la reacción y esto se manifiesta en los resultados de los productos donde la producción de propeno es menor.

A pesar de esto el mejor catalizador para la degradación de naranja de metilo es el 10% WO₃QDs/TiO₂. Cabe hacer notar que la reacción de naranja de metilo es diferente a la descomposición de isopropanol, la cual se usa para determinar el carácter ácido o básico del catalizador.

5.2.5 Análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

A continuación, se presentan los resultados del análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier para identificar los enlaces del compuesto presente en la muestra y de este modo verificar que los catalizadores tienen los compuestos agregados.

La siguiente figura presenta los espectros de transmitancia de los catalizadores analizados. Véase figura 22.

Perfiles de FTIR de los diversos catalizadores.

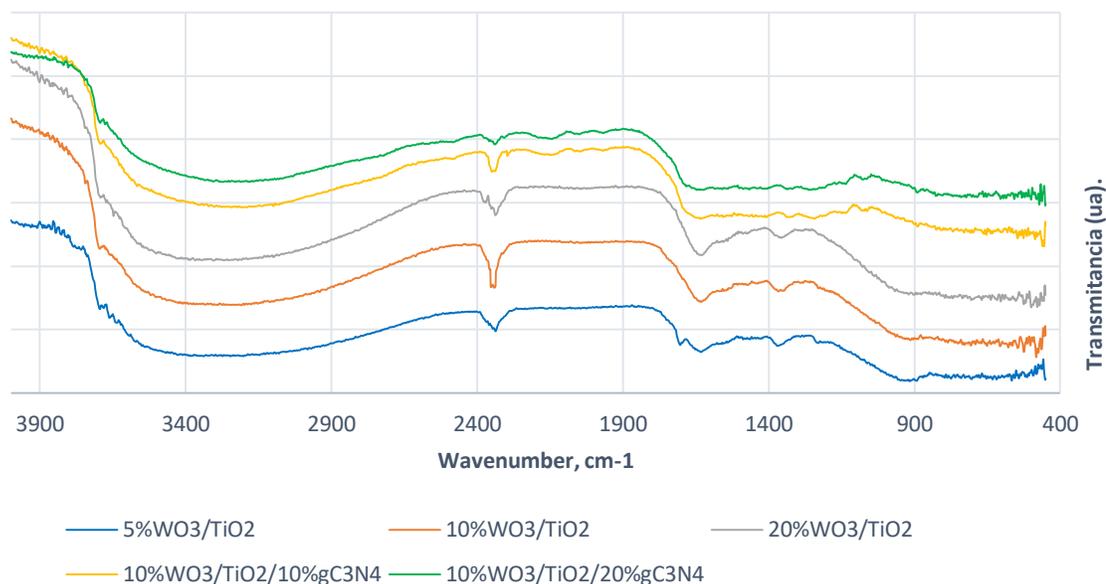


Figura 22. Perfiles FTIR de los diversos catalizadores.

La banda amplia de absorción localizada en el rango de número de onda de 3400 cm^{-1} es atribuida al agua superficial presente como humedad o grupos hidroxilo y el pico en 1640 cm^{-1} corresponde al carboxilato de titanio.(78) Los grupos hidroxilo juegan un papel importante para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 atrapando los huecos foto generados para suprimir la recombinación de cargas. Más aun la afinidad de las partículas TiO_2 por las moléculas de agua, también ha sido atestiguada por la presencia de moléculas de agua. El pico de absorción alrededor de 2350 cm^{-1} podría corresponder al precursor que no reaccionó e impurezas. Los pequeños picos presentes entre 900-400 cm^{-1} representan al enlace Ti-O de TiO_2 . Los picos de absorción correspondientes al WO_3 deberían apreciarse en el rango de 900-400 cm^{-1} pero no son significativos por la baja concentración. Sin embargo, los picos de absorción asociados al agua superficial (3400 cm^{-1}) y grupos hidroxilo, comparados con los catalizadores que contienen nitruro de carbono, son más

fuertes en las partículas de la heterounión WO_3/TiO_2 , lo cual indica que tiene una actividad catalítica mejor y afinidad por el agua. (79–81)

Para los catalizadores que contiene nitruro de carbono grafítico, una serie de picos observados en el rango de $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ indican el restiramiento típico del heterociclo C-N. (82) Adicionalmente en la región de 1350 cm^{-1} se observó que desapareció un pico, que pudiera estar opacado por la señal del heterociclo ya mencionado, característico de los catalizadores con g- C_3N_4 . Los picos restantes se le atribuyen al TiO_2 que está en mayor concentración.

De esta manera, al usar la técnica de FTIR, en todos los catalizadores se han identificado el agua superficial, grupos hidroxilo, enlaces Ti-O, WO_3 , g- C_3N_4 y precursores que no reaccionaron, lo que indica que el método de síntesis fue adecuado.

5.3 Detección de huecos

Un material es un fotocatalizador en la medida que es irradiado y genera el par de cargas electrón-hueco conforme es irradiado con luz de suficiente energía. Por lo anterior es sumamente importante verificar la capacidad de generación de huecos usando una técnica indirecta que consiste en la detección del ion yoduro I_3^- que es conocido como consumidor de huecos y de esta forma se consigue una referencia acerca de la actividad del catalizador.

La figura 23 reporta los perfiles de absorbancia del ion I_3^- para identificar los huecos generados en el catalizador.

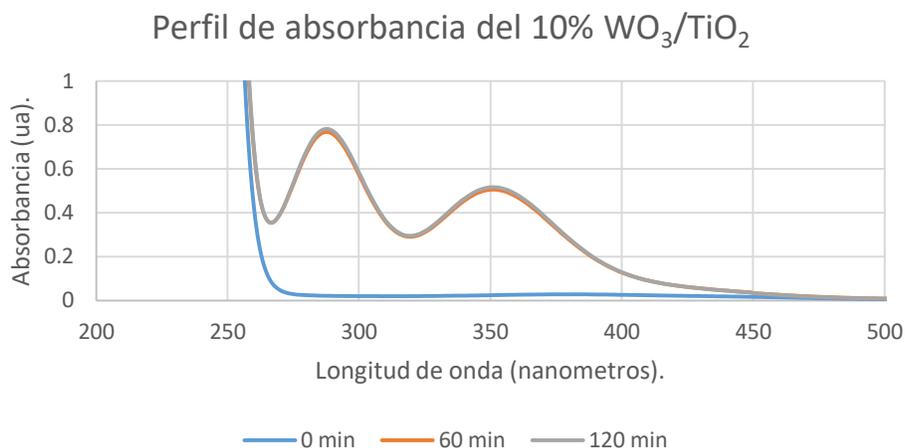
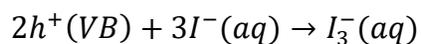


Figura 23. Perfil de absorbancia UV-Vis contra longitud de onda para el catalizador 10% WO₃/TiO₂ para detección del ion I₃⁻.

Se observa que a tiempo cero únicamente se identifica al KI que es el compuesto original antes de la generación de huecos, a través de su pico característico con máximo alrededor de 235 nm. Conforme transcurre el tiempo se efectúa la reacción



Y se produce el ion yoduro I₃⁻ que es conocido como un consumidor de huecos.

Los perfiles a los 60 y 120 minutos son idénticos y contienen los dos picos característicos del ion yoduro I₃⁻ a 286 nm y 345 nm, indicando que hubo generación de huecos en el catalizador y que se mantuvo constante entre los 60 y 120 minutos.

La figura 24 presenta el perfil de absorbancia del ion I₃⁻ para identificar los huecos generados en otro catalizador, el 20%WO₃/TiO₂.

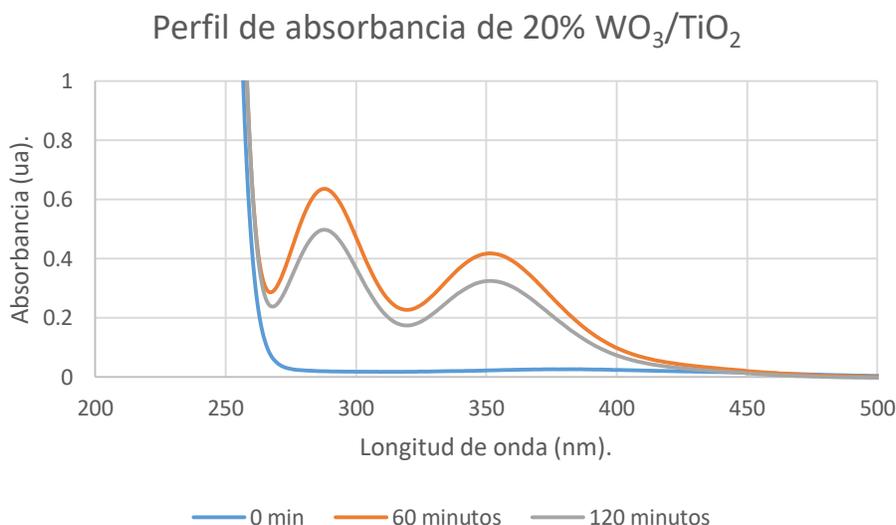


Figura 24. Perfil de absorbancia UV-Vis vs longitud de onda del catalizador 20% WO₃/TiO₂ para la detección del ion I₃⁻.

De nuevo se observa que a tiempo cero, únicamente se identifica al KI a través de su pico característico alrededor de 235 nm. El perfil a 60 contiene los dos picos característicos del ion I₃⁻ a 286 nm y 345 nm, indicando que hubo generación de huecos en el catalizador. Sin embargo, a los 120 minutos el perfil reporta los mismos picos, pero con menor intensidad indicando que la generación de huecos comienza a decaer, lo que indica que hay recombinación de cargas eléctricas generadas y se provee que este catalizador tendrá menor actividad que el 10%WO₃/TiO₂, el cual si presento dos picos idénticos a 60 y 120 minutos.

Para los catalizadores restantes los perfiles se reportan en el apéndice A, con título “perfiles de absorbancia para detectar el ion I₃⁻ “ donde se observan comportamientos análogos al del catalizador 10%WO₃/TiO₂/10% g-C₃N₄ en el sentido que en los primeros 60 minutos se forma la máxima cantidad del ion yoduro pero luego decrece y esta es la razón por la cual en el último periodo de la reacción disminuye la degradación del carbón orgánico del grupo cromóforo del naranja de metilo tal como se discutirá en las siguientes secciones.

De esta forma se han realizado las caracterizaciones de los diversos catalizadores, cuyos resultados permitirán explicar la actividad catalítica de los mismos.

5.4 Degradación de compuestos

En esta sección se presentan y discuten los resultados de las degradaciones obtenidas con el naranja de metilo y fenol.

5.4.1 Degradaciones de naranja de metilo.

Se presentan los resultados durante la degradación del naranja de metilo usando los equipos espectrofotómetro de UV-Vis, carbón orgánico (TOC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Para iniciar la etapa experimental de la degradación de naranja de metilo, hubo necesidad de probar varios prototipos de reactores de material de vidrio con la finalidad de seleccionar aquel donde hubiera mayor degradación. Se usaron tres reactores con TiO_2 P25 en la suspensión: VASO comercial, doméstico y cubierto con película de policarbonato.

La figura 25 presenta los espectros de UV-vis de las muestras tomadas a diferentes tiempos durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor de vaso comercial.

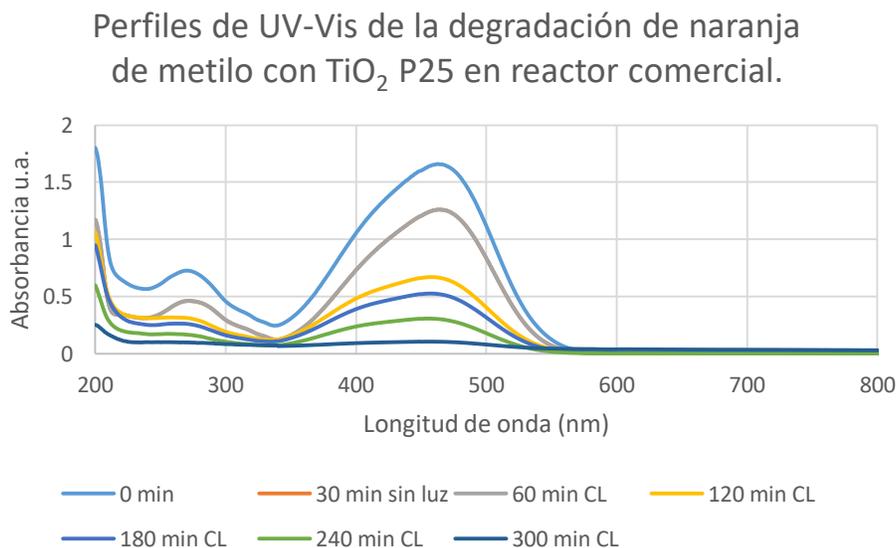


Figura 25. Espectros de UV-vis de las diferentes muestras durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor comercial.

Estos perfiles reportan la presencia de dos picos: uno localizado a 280 nm correspondiente a la señal del grupo fenilo y el segundo localizado a 464 nm asociado al grupo cromóforo. Se observa que ambos picos decrecen conforme transcurre el tiempo y fue notorio durante los experimentos que el grupo cromóforo va desapareciendo en medida que el color de la suspensión va perdiendo intensidad. Además, el pico del grupo fenilo con este o con otro catalizador también pierde intensidad lo cual es una evidencia de la ruptura de los anillos aromáticos como se mostrará en las secciones siguientes. A los 300 minutos casi desaparecen ambas señales.

La figura 26 presenta los espectros de UV-vis de las diferentes muestras durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor de vaso doméstico.

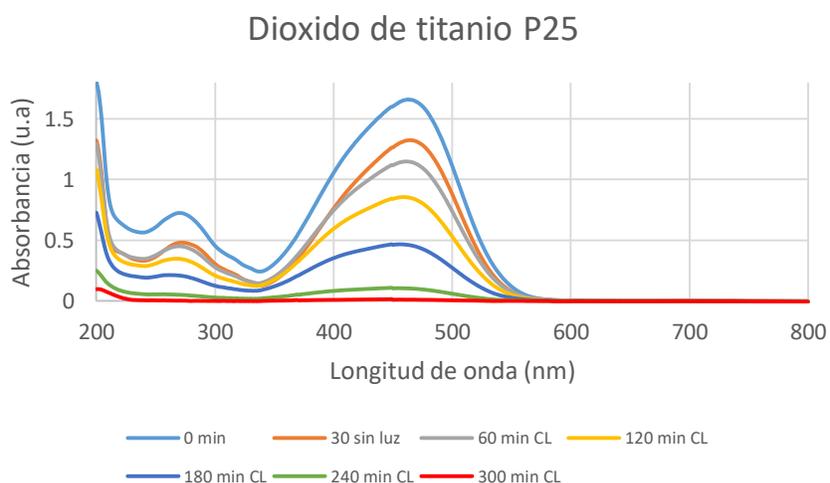


Figura 26. Espectros de UV-vis de las diferentes muestras durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor de vaso doméstico.

Comparando estos perfiles con los de la figura anterior, se observa una mejora en la degradación conforme transcurre el tiempo usando el vaso de material doméstico

La figura 27 presenta los espectros de UV-vis de las diferentes muestras durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor de vaso cubierto de película de policarbonato.

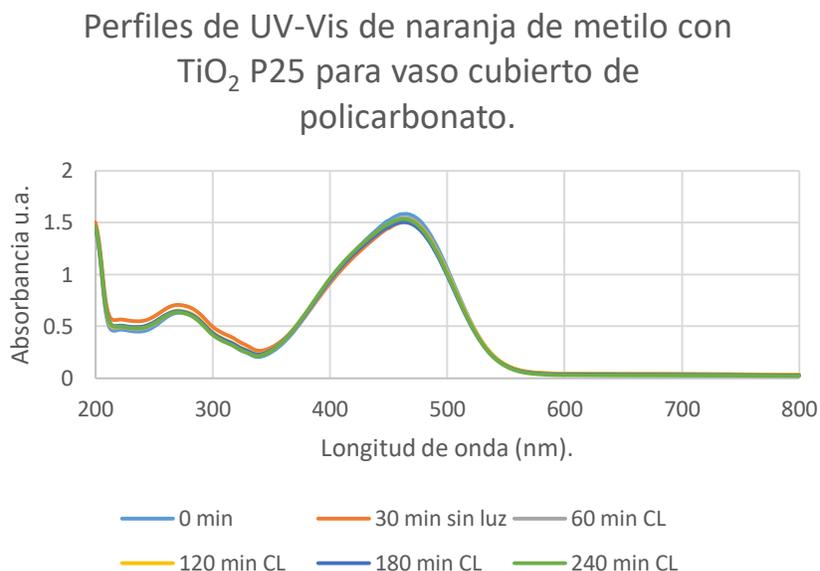


Figura 27. Espectros de UV-vis de las diferentes muestras durante la degradación de naranja de metilo usando TiO_2 P25 en reactor de vaso cubierto de película de policarbonato.

Se observa que usando el vaso cubierto con la película de policarbonato no se reporta degradación alguna.

La figura 28 muestra una comparación de los perfiles de absorbancia del grupo cromóforo contra tiempo para los tres reactores, correspondientes a la longitud de onda 464 nm que proporciona los valores máximos de absorbancia.

Perfiles de concentración adimensional del grupo cromóforo de los diversos reactores.

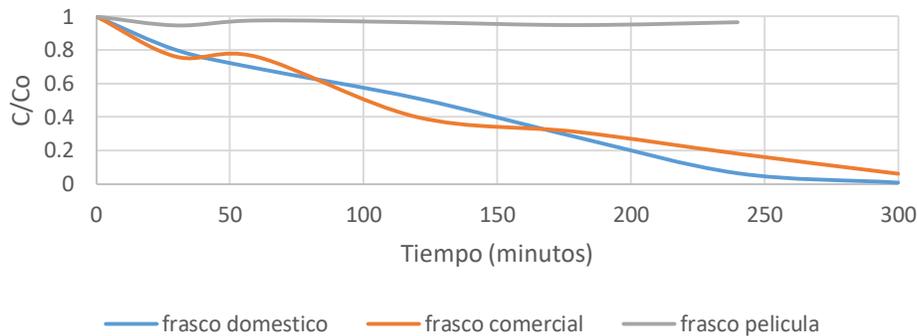


Figura 28. Perfiles de concentración adimensional contra tiempo para los diferentes reactores.

Basados en la información anterior se selecciona al vaso de vidrio domestico debido a que, en su operación, éste permite mejor agitación y por lo tanto mejor homogenización de la solución y el proceso de degradación de naranja de metilo fue mejor que el reportado con el vaso comercial. Otros factores adicionales que afectan a la irradiación que llega al reactivo son la geometría de la pared y la transmisión de luz.

A continuación, se presentan y discuten resultados durante la degradación en el reactor de vidrio doméstico usando los catalizadores TiO_2 P25, $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$, WO_3/TiO_2 por SOLGEL a diferentes cargas de sensibilizador y temperaturas, WO_3/TiO_2 por impregnación húmeda a diferentes temperaturas, $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Cabe resaltar que los catalizadores $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ y $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ son una de las contribuciones de esta tesis pues otros autores han trabajado estos materiales, pero no lo han hecho con puntos cuánticos ni compuestos ternarios como el que se utilizó con nitruro de carbono grafítico.

Los resultados se presentan a través de los espectros de espectrofotómetro de UV-vis para las muestras tomadas a diferentes tiempos y también se presentarán los correspondientes de concentración contra tiempo.

Degradación de naranja de metilo en el reactor de vaso domestico con los diferentes catalizadores

La figura 29 reporta los perfiles de UV-vis obtenidos a diferentes tiempos durante la degradación fotocatalítica de naranja de metilo con dióxido de titanio impregnado con puntos cuánticos de óxido de tungsteno ($\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$).

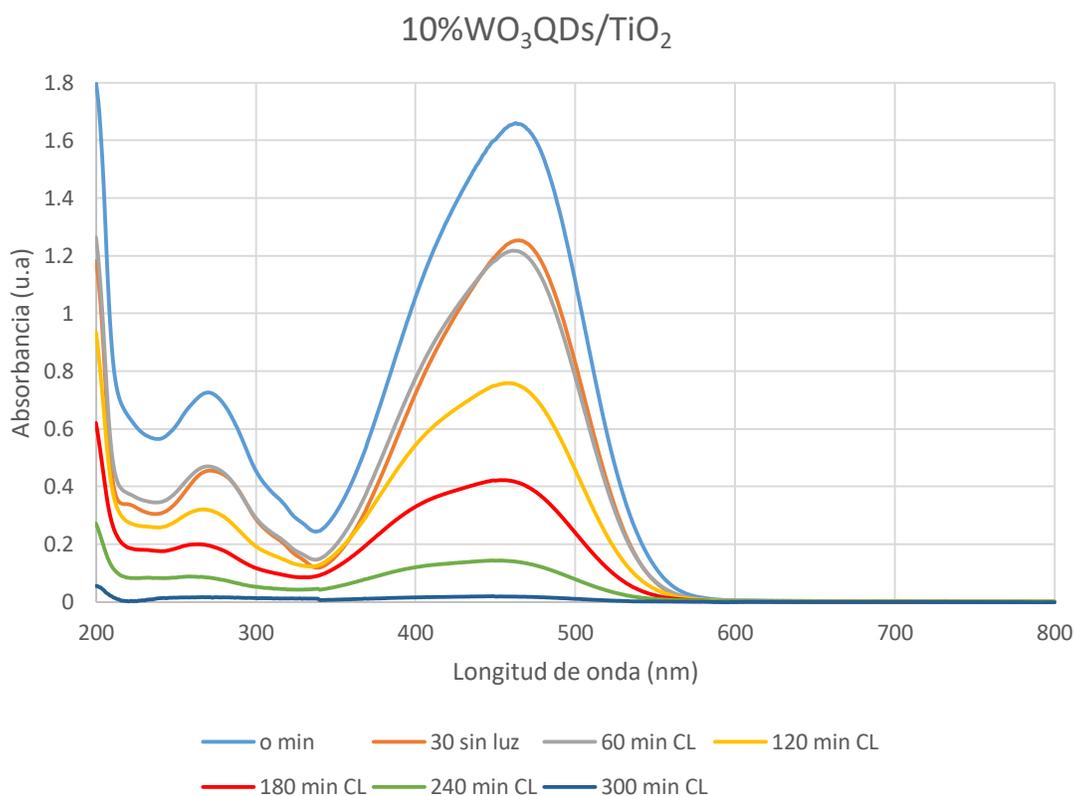


Figura 29. Perfiles de absorción de UV-vis para diferentes tiempos durante la degradación de naranja de metilo con el catalizador $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$.

La junta heterogénea $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ logro el 100% de degradación del naranja de metilo a los 300 minutos de reacción. La figura 34 muestra los perfiles de absorción donde las señales ubicadas en 200 y 280 nm corresponden al grupo fenilo (anillos aromáticos) que forman la estructura del naranja de metilo y en el rango 464 nm corresponden al grupo cromóforo $\text{N}=\text{N}$ el cual le da el color anaranjado a este compuesto, disminuyendo su intensidad al transcurrir el tiempo

de reacción. Estos resultados indican que hubo formación de radicales hidroxilo en la superficie del catalizador los cuales permitieron la degradación del naranja de metilo. Además, existe evidencia de que hubo descoloración y mineralización completa debido a la desaparición con el tiempo de las bandas del grupo fenilo y el grupo cromóforo, que se escapa como gas N_2 .(83,84)

La figura 30 presenta los perfiles de degradación fotocatalítica de naranja de metilo usando el catalizador 10% WO_3/TiO_2 sintetizado por sol-gel a $800^\circ C$.

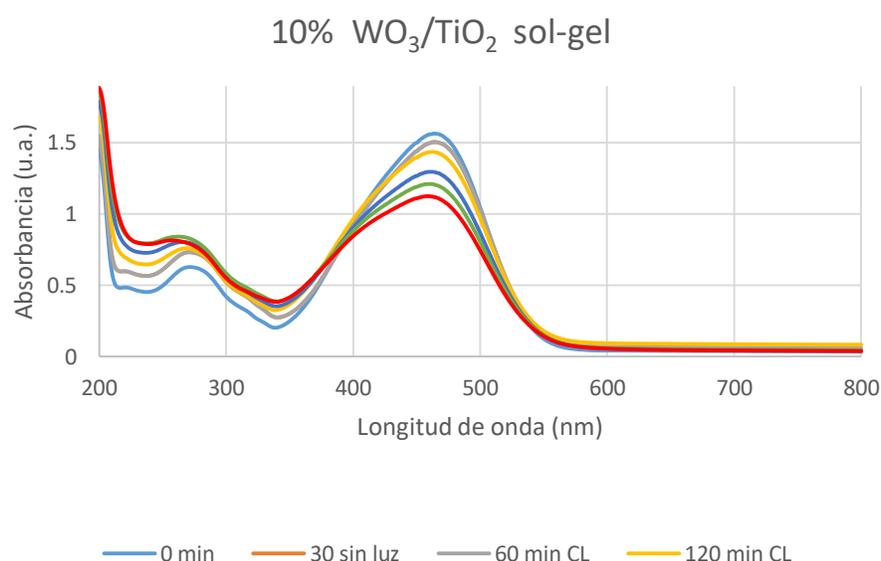


Figura 30. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 10% WO_3/TiO_2 sintetizado por sol-gel a $800^\circ C$.

Se observa que no ocurre la degradación completa del naranja de metilo conforme el tiempo transcurre a diferencia del catalizador con puntos cuánticos donde sí registró degradación completa. En este caso no hubo ni degradación del grupo fenilo ni desaparición del grupo cromóforo. Se debe advertir que cuando no se usan puntos cuánticos y se usa únicamente WO_3 nanométrico se reduce drásticamente la actividad fotocatalítica, manifestando la influencia de los puntos cuánticos.

La figura 31 muestra los perfiles del catalizador 20% WO_3/TiO_2 sol-gel en la degradación de naranja de metilo.

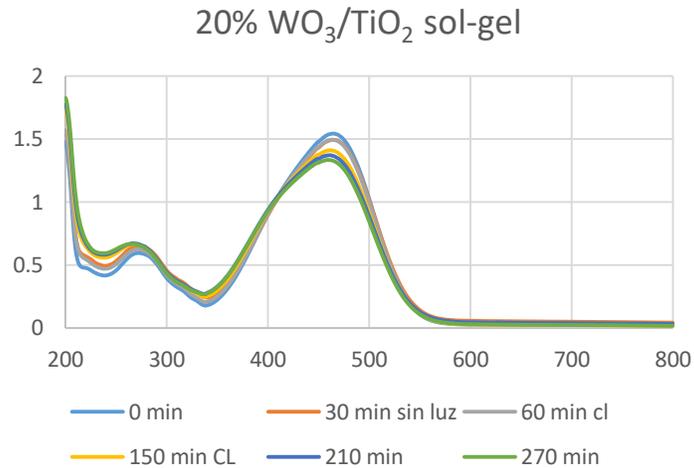


Figura 31. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 20% WO₃/TiO₂ sintetizado por sol-gel a 800°

Con este catalizador se obtuvo menor degradación que con 10% de carga de WO₃ sintetizado por sol-gel ya que el perfil para 300 minutos es muy semejante al de tiempo cero de reacción. Al incrementar la carga del WO₃ la actividad fotocatalítica disminuye. En este caso no se usaron puntos cuánticos de WO₃.

La figura 32 pertenece a la degradación de naranja de metilo usando el catalizador de 30% WO₃/TiO₂ sol-gel.

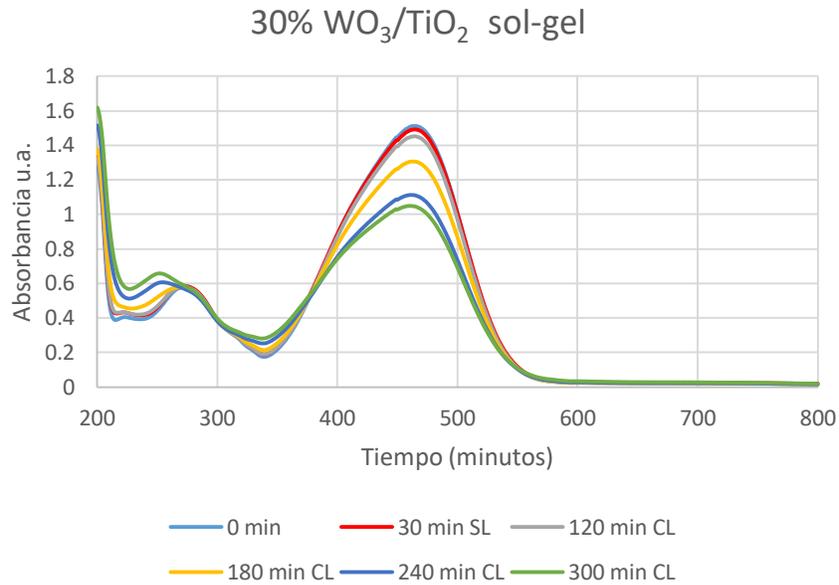


Figura 32. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 30% WO₃/TiO₂ sintetizado por sol-gel a 800°C

A comparación del catalizador con 20% carga de WO₃ este catalizador obtuvo mejor degradación al transcurso de 300 minutos de reacción mas no la degradación total.

Enseguida se muestran los perfiles con los catalizadores sintetizados con el método de impregnación húmeda.

La figura 33 presenta la degradación de naranja de metilo con el catalizador sintetizado por impregnación húmeda 10%WO₃/TiO₂ A 100°C.

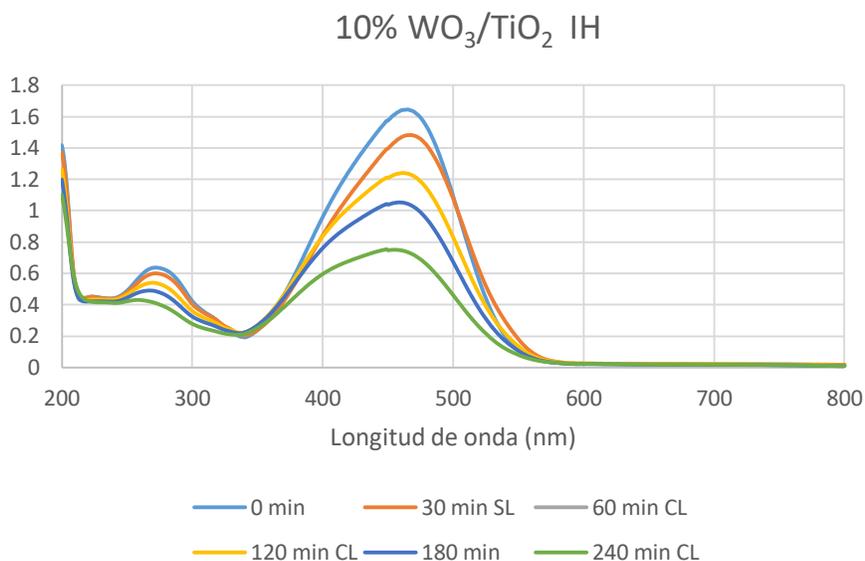


Figura 33. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 10% WO₃/TiO₂ sintetizado por IH a 100°C.

Basado en la figura 33 observamos que los materiales sintetizados por impregnación húmeda tienen mejor eficiencia que aquellos catalizadores sintetizados por sol-gel, sin embargo el catalizador con puntos cuánticos sigue teniendo mejor degradación.

La figura 34 muestra los perfiles de degradación de naranja de metilo para el catalizador 10%WO₃/TiO₂ A 600°C.

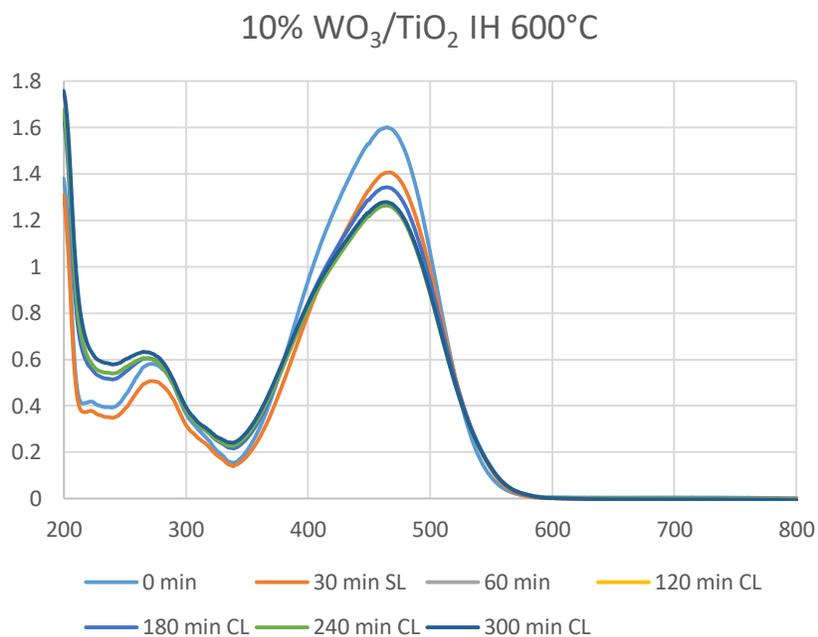


Figura 34. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 10% WO₃/TiO₂ sintetizado por IH a 600°C.

Este material reporto menor degradación con respecto al otro catalizador 10%WO₃/TiO₂ a 100°C sintetizado por impregnación húmeda.

La figura 35 presenta los perfiles de UV-Vis de muestras a diferentes tiempos de la degradación de naranja de metilo del compuesto ternario 10%WO₃/TiO₂/10%g-C₃N₄

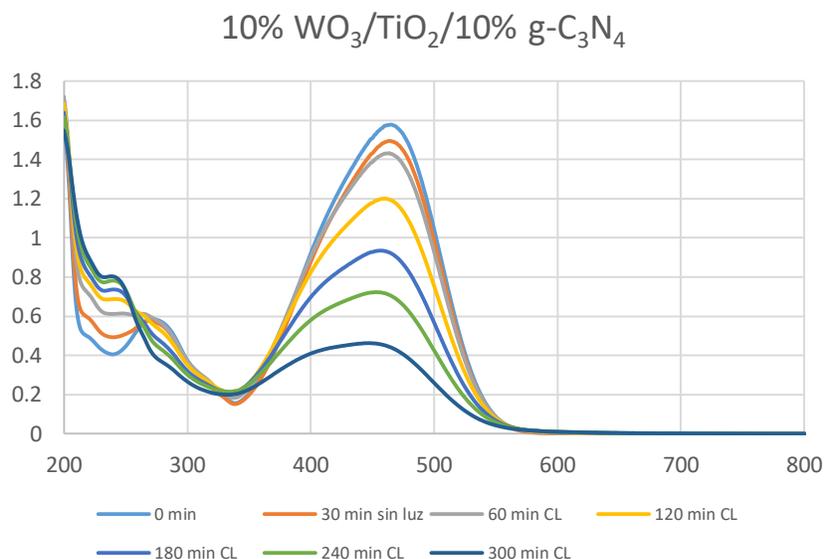


Figura 35. Degradación fotocatalítica de naranja de metilo con 10% WO₃/TiO₂/10% g-C₃N₄ sintetizado por impregnación húmeda a 400°C.

De los materiales que no tienen puntos cuánticos, este catalizador reportó el mejor desempeño debido a que contiene nitruro de carbono el cual es activable con luz visible. Sin embargo, todavía a los 300 minutos la señal del grupo cromóforo prevalece, así como la del grupo fenilo, lo que indica que no se ha roto el anillo aromático ni ha desaparecido el color del compuesto.

Los resultados anteriores se resumen en la figura 36, mostrando la variación de la señal adimensional del naranja de metilo del grupo cromóforo a los 464 nanómetros contra tiempo para los distintos catalizadores.

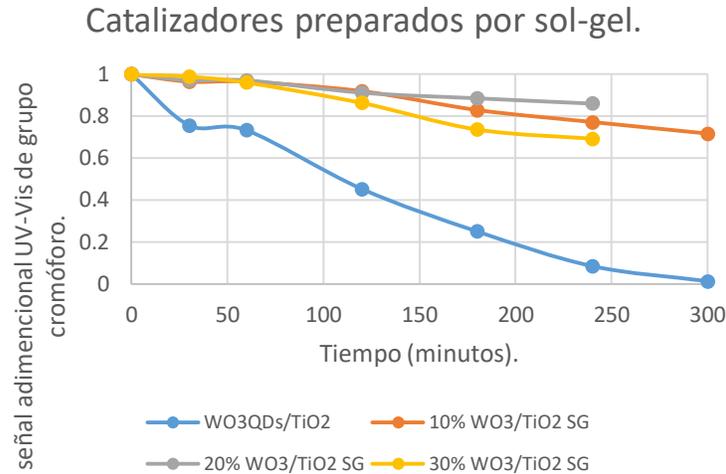


Figura 36. Perfiles de señal UV-Vis adimensional contra tiempo con catalizadores preparados por sol-gel.

Se observa que la mayor velocidad de decoloración corresponde al catalizador con puntos cuánticos WO₃QDs/TiO₂ seguidos por los materiales que no tienen puntos cuánticos y solamente tienen WO₃ normal con diferentes porcentajes y preparados por sol-gel. Con el material de puntos cuánticos durante 300 minutos se obtiene la total decoloración, mientras que con los materiales con cargas de 30%, 10%, y 20% se obtiene 31%, 23% y 15% de decoloración respectivamente a los 240 minutos de reacción. Lo anterior indica la actividad catalítica superior reportada por los materiales con puntos cuánticos.

La figura 37 muestra la comparación general de la señal adimensional de los catalizadores sintetizados por impregnación húmeda.

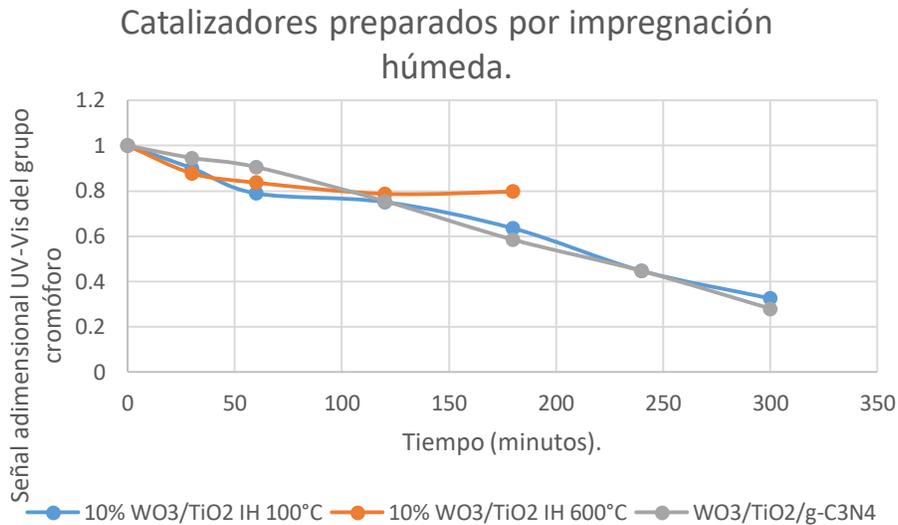


Figura 37. Perfil de señal adimensional UV-Vis contra tiempo con catalizadores preparados por impregnación húmeda.

Para el caso de los catalizadores preparados por impregnación húmeda, la señal del grupo cromóforo a los 464 nm es prácticamente idéntica para los materiales de 10% de WO₃ carga sintetizado a 100°C y el que contiene nitruro de carbono grafítico (aproximadamente 68 y 72% de decoloración respectivamente a los 300 minutos), mientras que aquella señal del catalizador sintetizado a 600°C presenta un comportamiento distinto donde se reporta únicamente el 20% de decoloración a los 180 minutos. De nuevo se resalta que el material con puntos cuánticos tiene la mayor actividad catalítica ya que se efectúa la decoloración total y degradación del grupo fenilo, detectado y reportado(85) a los 271 nm.

La figura 38 presenta los perfiles de señal adimensional de UV-Vis para los catalizadores sintetizados por sol-gel.

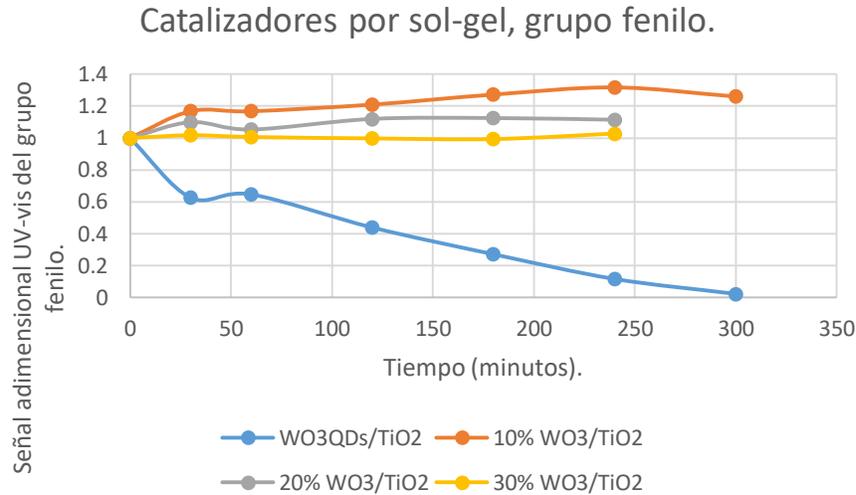


Figura 38. Perfil de señal adimensional UV-Vis del grupo fenilo a 274 nm contra tiempo con catalizadores preparados por sol-gel.

Se observa que el material con puntos cuánticos reporta la desaparición y completa mineralización del grupo fenilo a los 300 minutos. Sin embargo, los otros materiales no consiguen la ruptura del anillo bencénico y la señal se mantiene constante para el 30% de carga e incluso se intensifica aún más con los materiales de 10% y 20% de carga de WO_3 indicando con esto que el anillo bencénico no se ha roto durante los 240 o 300 minutos de reacción, incluso la señal UV-Vis aumenta debido a que se suman las absorciones de los compuestos intermedios que son sensibles a la longitud de onda de 271 nm.

La figura 39 presenta los perfiles de señal UV-Vis adimensional del grupo fenilo durante la degradación de naranja de metilo para los catalizadores sintetizados por impregnación húmeda.

Degradación de grupo fenilo de lo catalizadores sintetizados por impregnación húmeda.

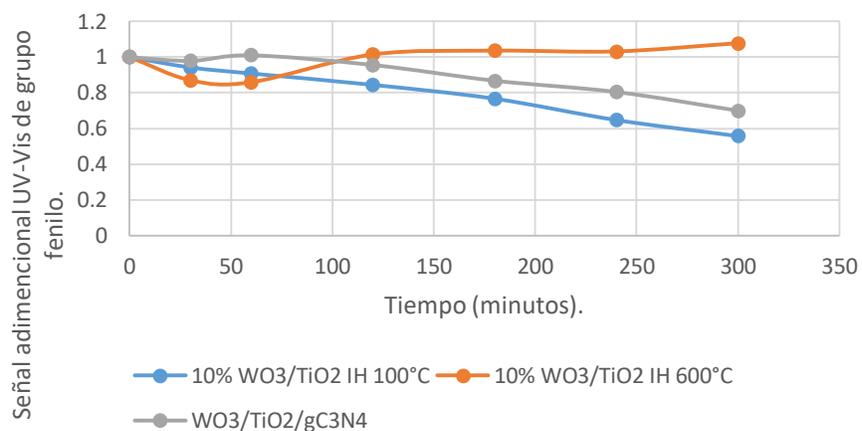


Figura 39. Perfil de señal adimensional UV-Vis del grupo fenilo durante la degradación de naranja de metilo contra tiempo con catalizadores preparados por impregnación húmeda.

Se observa que la temperatura de síntesis afecto la degradación del grupo fenilo ya que el catalizador a 100°C reporta una disminución en la señal mientras que aquella del catalizador a 600°C se mantuvo prácticamente constante. Por otra parte, la presencia del nitruro de carbono grafítico afecto un poco menos que el catalizador a 100°C.

En la figura 40 se reportan todos los perfiles de cada catalizador sintetizado para comparar sus comportamientos.

Perfiles de absorbancia contra tiempo para los diversos catalizadores

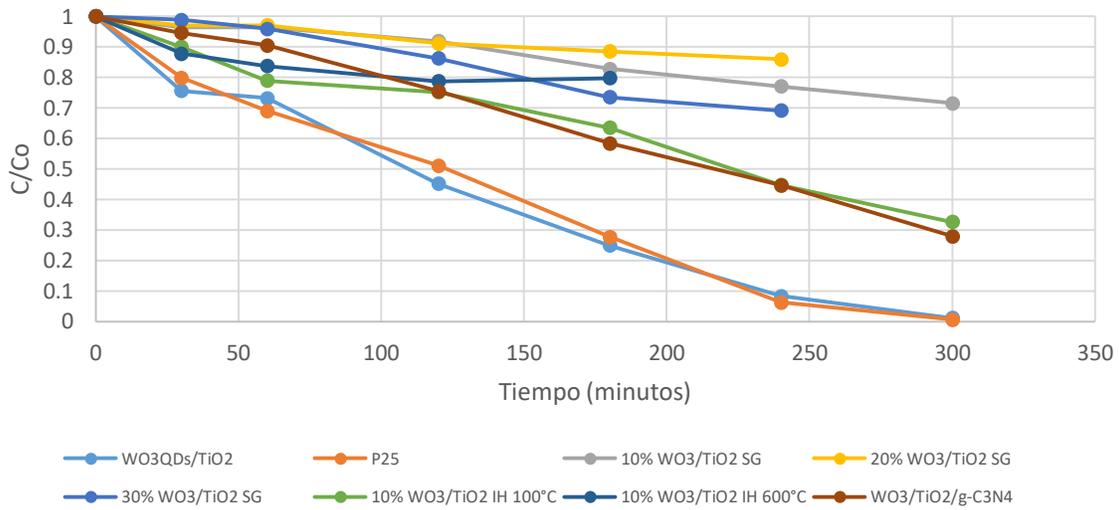


Figura 40. Perfiles de absorbancia contra tiempo para diversos catalizadores.

Se observa que el catalizador que reporto mayor desempeño fue el $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ debido a que su perfil de absorbancia contra el tiempo tuvo la mayor pendiente y por lo tanto reporto la mayor velocidad de degradación, comportamiento muy semejante al P25, seguido de 10% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/10\%$ g- C_3N_4 , 10% WO_3/TiO_2 por IH a 100°C , 30% WO_3/TiO_2 sintetizado por sol-gel, 10% WO_3/TiO_2 sintetizado por IH a 600°C , 10% WO_3/TiO_2 sintetizado por sol-gel y 20% WO_3/TiO_2 por sol-gel.

En este caso el tipo de método de síntesis afecta a la degradación del grupo fenilo ya que no se rompe el anillo bencénico con el paso del tiempo y la señal ligeramente rebaso a la unidad a diferencia del método sol-gel donde sí se detectaron señales más intensas con respecto a la unidad.

De lo anterior se observa que el mejor catalizador fue el sintetizado por sol-gel y con puntos cuánticos de acuerdo a las figuras 39 y 40 hubo decoloración del grupo cromóforo y degradación y mineralización total del grupo fenilo.

Ciertamente se observa que el método de síntesis del catalizador afecta ya que aquellos preparados por impregnación húmeda no efectuaron degradación ni del

grupo cromóforo y fenilo. Adicionalmente, también afectó la carga de sensibilizador, la temperatura de síntesis en el método de impregnación húmeda.

Basados en la figura 6 y haciendo analogía con nuestro sistema catalítico, se considera que el catalizador WO_3 QDs/ TiO_2 permitió obtener la degradación más rápidamente debido a que contiene puntos cuánticos de WO_3 que son partículas con diámetros equivalentes inferiores a 10 nanómetros, además el WO_3 al tener una banda de valencia con un valor más positivo que el TiO_2 permite la compartición de huecos de la banda de valencia del QD hacia el TiO_2 al ser irradiado con luz visible lo cual conduce a una mayor producción de radicales OH^\bullet , quienes oxidan a los compuestos orgánicos iniciando la reacción fotocatalítica hasta conseguir la oxidación total.

5.5 Experimento blancos

Una vez seleccionado el mejor catalizador se va trabajar con él en los siguientes experimentos. Primero se realizará un experimento con luz y sin catalizador (fotólisis) y luego otro con catalizador y sin luz. De esta forma se investigarán los papeles que juegan la luz y el catalizador durante la reacción.

La figura 41 presenta el perfil de UV-Vis del experimento de fotólisis con luz visible y sin catalizador.

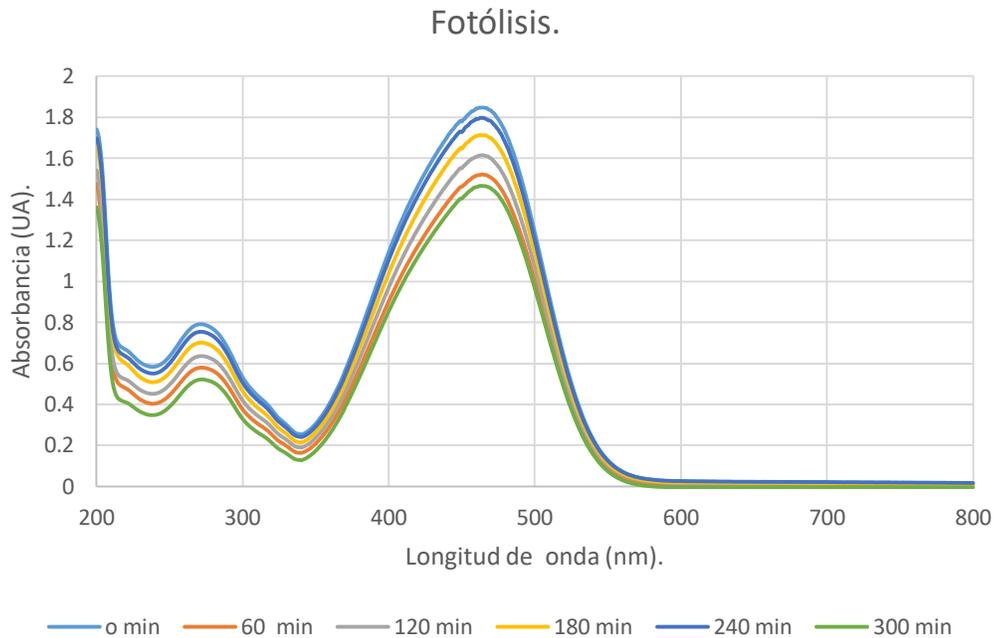


Figura 41. Perfiles de absorbancia con UV-Vis durante la fotólisis de la degradación de naranja de metilo 20 ppm.

Los perfiles para cada muestra indican poca degradación conforme pasa el tiempo y esto manifiesta la necesidad de usar un catalizador. Lo único que se observa es una oscilación de los perfiles conforme transcurre el tiempo.

La figura 42 presenta los perfiles UV-Vis para las muestras de un experimento con catalizador y sin luz.



Figura 42. Perfiles de absorción UV-Vis para el experimento con catalizador y sin luz.

Los perfiles para cada muestra indican que conforme transcurre el tiempo, de nuevo se observa alguna oscilación de los perfiles conforme transcurre el tiempo, de manera semejante a los que ocurrió durante los experimentos de fotólisis. Sin embargo, no se verifica degradación del naranja de metilo y esto manifiesta la necesidad de activar el catalizador con luz. De acuerdo a las figuras 41 y 42 es evidente que para realizar la reacción fotocatalítica son necesarias la luz y el catalizador.

5.6 Resultados de experimentos con catalizadores conteniendo puntos cuánticos

A continuación, se presentan los resultados de los catalizadores conteniendo diferentes cargas de puntos cuánticos (5,10 y 20%) y además con nitruro de carbono grafítico.

La figura 43 presenta los perfiles de UV-Vis de concentración de naranja de metilo durante la degradación fotocatalítica con diferentes catalizadores.

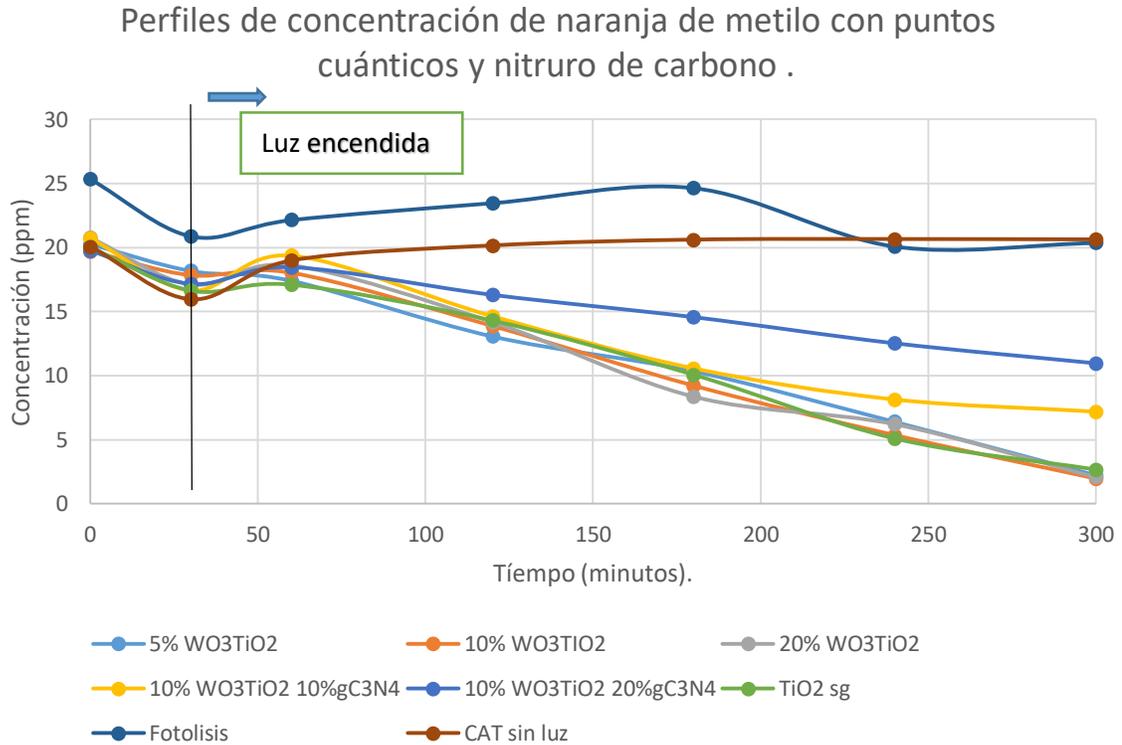


Figura 43. Perfiles de concentración de naranja de metilo con diferentes catalizadores usando luz visible.

Se observa que el experimento con luz visible y sin catalizador (fotolisis) en promedio no presenta degradación del contaminante, ni el experimento sin luz y con catalizador. Los experimentos donde se usaron catalizadores y luz simultáneamente sí reportan porcentajes de degradación apreciables, lo que indica que son necesarios la luz y el catalizador para efectuar la reacción de degradación. Es evidente que el compuesto modelo primero se adsorbe sobre el catalizador y luego se efectúa la reacción química de manera lenta de tal forma que esta última es el paso controlante, como se demostrara más adelante.

El catalizador que tuvo más capacidad de degradación del grupo cromóforo fue el 10% WO₃QDs/TiO₂ seguido del 20% WO₃QDs/TiO₂, 5% WO₃QDs/TiO₂, TiO₂ sol-gel. Tal como se mencionó arriba, al parecer existe un rango de valores de carga de sensibilizador (puntos cuánticos de WO₃) alrededor del 10%, conteniendo un valor óptimo. A pesar de que los catalizadores con nitruro de carbono tuvieron una energía de banda prohibida menor que aquellos que no lo contienen, de tal manera que pueden ser excitados con longitudes de onda visibles, no fueron capaces de

degradar al grupo cromóforo debido a que la señal no disminuyó y tal como se discutirá más adelante, los catalizadores con nitruro de carbono no producen mayor cantidad de hoyos que aquellos sin nitruro de carbono y únicamente puntos cuánticos.

5.6.1 Resultados de concentración de naranja de metilo medidos con analizador de carbón orgánico (TOC).

La figura 44, presenta los perfiles de carbón orgánico de naranja de metilo durante el periodo de reacción usando los catalizadores con puntos cuánticos y nitruro de carbono.

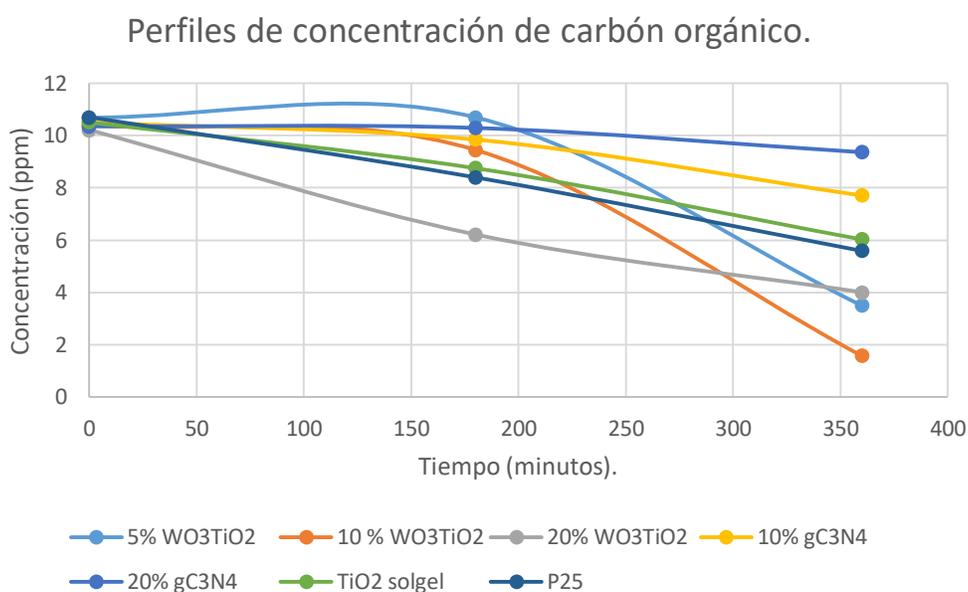


Figura 44. Perfiles de carbón orgánico presentes durante la degradación de naranja de metilo.

Se observa que, a los 180 minutos, los catalizadores 5% WO₃/TiO₂, 10% WO₃/TiO₂/20% g-C₃N₄, 10% WO₃/TiO₂/10% g-C₃N₄, 10% WO₃/TiO₂ prácticamente no se reporta degradación de carbono orgánico, lo que indica que no se ha realizado la ruptura de ningún anillo bencénico ni de la producción de CO₂. En otras palabras, todavía no se ha efectuado la oxidación total.

Sin embargo, para los catalizadores TiO_2 sol-gel, p25 y el 20% WO_3/TiO_2 a los 180 minutos ya se registra una disminución del carbón lo que indica que ya hubo rupturas del grupo fenilo y producción de CO_2 y por lo tanto oxidación total.

Conforme transcurre el tiempo el catalizador con una carga de 20% de nitruro de carbono, su perfil de carbón asociado se mantuvo casi constante, hasta 360 minutos, y en todo ese tiempo no hubo degradación del carbono. A los 360 minutos todos los catalizadores reportaron lo que sigue: el de 10% de nitruro de carbono reporto una degradación de 21%, TiO_2 sol-gel con una degradación de 40%, p25 una degradación de 44%, 20% WO_3/TiO_2 una degradación de 60%, 5% WO_3/TiO_2 con 65% y finalmente el 10% WO_3/TiO_2 con una degradación de 84%.

En resumen, el catalizador que logró la mayor degradación del carbón orgánico total fue el 10% WO_3/TiO_2 , seguido del 5% WO_3/TiO_2 , 20% WO_3/TiO_2 , P25, TiO_2 sol-gel, 10% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/10 \text{ g-C}_3\text{N}_4$ y por último el 20% $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/20\% \text{ g-C}_3\text{N}_4$.

Lo anterior es respaldado por los resultados obtenidos con el perfil de UV-Vis del mejor catalizador 10% WO_3/TiO_2 donde se aprecia que la señal del grupo fenilo a los 270 nm decrece conforme el tiempo transcurre indicando la producción de compuestos intermediarios, tal como se indica en la figura 5 ubicada en la sección bibliográfica. Véase figura 45.

Perfiles de UV-Vis a diferentes tiempos para el catalizador 10%WO₃/TiO₂.

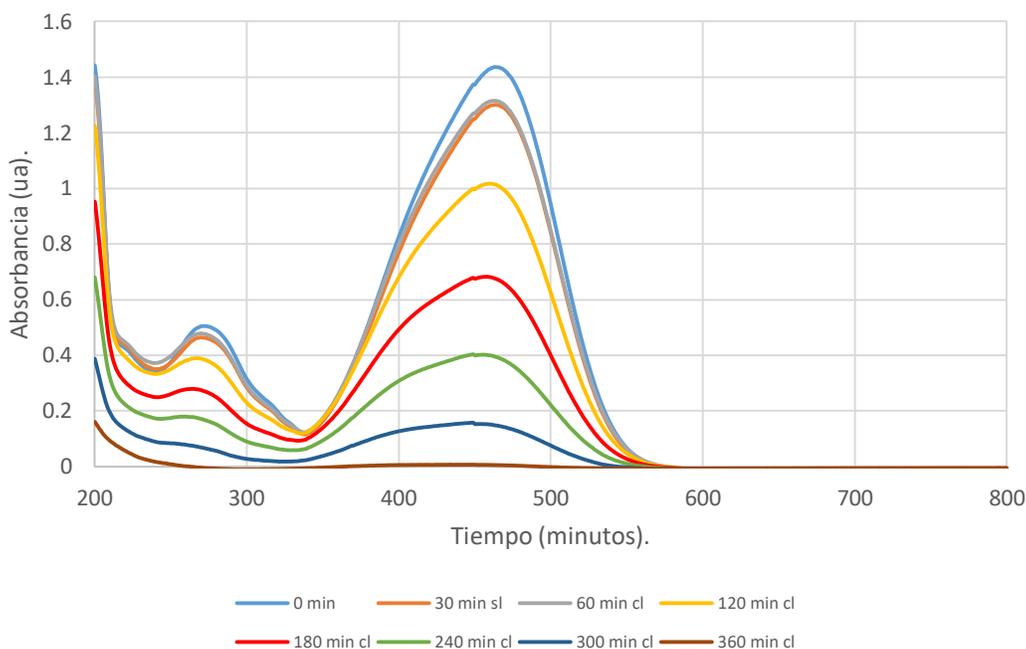


Figura 45. Perfil de UV-Vis para el catalizador 10% WO₃/TiO₂.

Tal como se presenta en los perfiles de carbón orgánico, el mejor catalizador 10%WO₃QDs/TiO₂ reporta el descenso del carbono a partir de los 180 minutos, indicando que la ruptura del anillo bencénico y la producción de CO₂ comienza a partir de ese momento. Por otra parte, en los perfiles de UV-Vis asociados con este catalizador, la señal del grupo fenilo a 274 nm en los perfiles para diferentes tiempos comienza a descender desde cero, 30, 60, 120, 180 pero en ese trayecto todavía no se efectúa la ruptura del anillo y esos descensos están asociados con la desaparición del naranja de metilo y la aparición de otros compuestos intermediarios aun conteniendo al anillo bencénico. Ver figura 2.

Primero se rompe el grupo AZO o cromóforo, pero no se alteran los anillos bencénicos y se generan dos compuestos cada uno con un grupo bencénico. La ruptura de estos ultimo comienza a partir de los 180 minutos, según los resultados del perfil de carbón orgánico.

Por otra parte, en la figura 46 se presentan los correspondientes perfiles de UV-Vis para el catalizador $10\%WO_3/TiO_2/20\% g-C_3N_4$ que reporto la menor degradación de carbón orgánico. Véase figura 51.

Perfiles de UV-Vis a diferentes tiempos para el catalizador $10\%WO_3/TiO_2/20\% g-C_3N_4$.

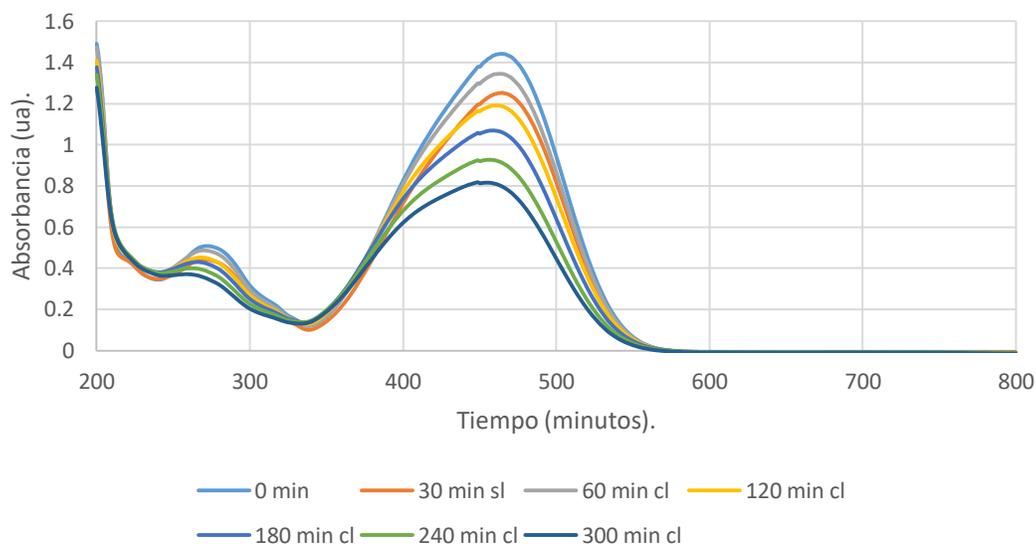


Figura 46. Perfil de UV-Vis para el catalizador $10\%WO_3/TiO_2/20\% g-C_3N_4$.

Para este catalizador se observa que el grupo fenilo prácticamente no se degrada tal como lo reporta su perfil de carbón orgánico donde se aprecia un perfil constante. Adicionalmente el grupo cromóforo tampoco se degrada apreciablemente.

5.7 Estabilidad del catalizador.

Se optó por analizar la estabilidad y reusabilidad del catalizador $10\%WO_3QDs/TiO_2$, debido a que éste consiguió más degradación. Se realizaron cuatro experimentos en serie, se tomaron muestras de 4 ml del volumen total de 100 ml y se analizaron en el aparato TOC para medir el carbono presente. La solución acuosa de decanto para recuperar el catalizador, el cual se secó a temperatura ambiente y luego se añadió la nueva solución acuosa de naranja de metilo. En la figura 47 se puede observar el comportamiento de los perfiles de carbón orgánico correspondientes a cada experimento de la serie.

Reusabilidad del catalizador.

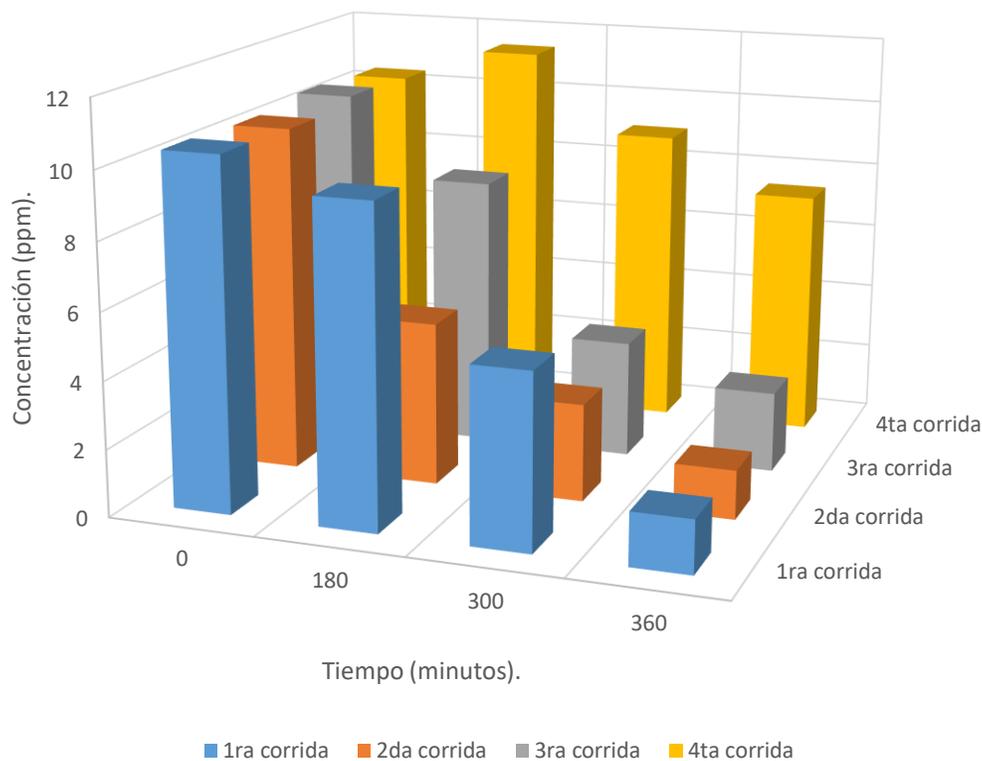


Figura 47. Perfiles de carbón orgánico para experimentos en serie usando el catalizador $10\%WO_3/TiO_2$.

Se observa una tendencia a la estabilidad en los tres primeros experimentos, sin embargo, el cuarto experimento tuvo una menor degradación debido a que se perdió catalizador debido a las muestras tomadas y la cantidad de catalizador para iniciar el cuarto experimento era inferior a la correspondiente al primer experimento. Por lo anterior para realizar este tipo de estudios se necesita una mayor cantidad de solución.

La razón principal por la que no se pudo hacer el estudio de estabilidad es que en cada muestra que se tomaba en cada experimento se retiraba catalizador y por lo mismo la cantidad de catalizador total disminuyó de un experimento a otro.

5.8 Isoterma de adsorción de naranja de metilo

Este sistema de reacción es heterogéneo debido a que se requieren dos fases: la líquida y la sólida y es necesario que el reactivo se adsorba sobre la superficie del catalizador sólido. Una suposición es que la reacción química superficial es la etapa controlante, la más lenta mientras que el transporte de masa del fluido a la superficie se considera rápido y en equilibrio. Es sumamente importante estudiar el proceso de adsorción del naranja de metilo a través de la construcción de una isoterma de adsorción.

La figura 48 presenta el ajuste del modelo del Langmuir a los datos experimentales y la predicción de la ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir.

$$q_{ads} = \frac{q_{max}K_{ads}C_{eq}}{1+K_{ads}C_{eq}}$$

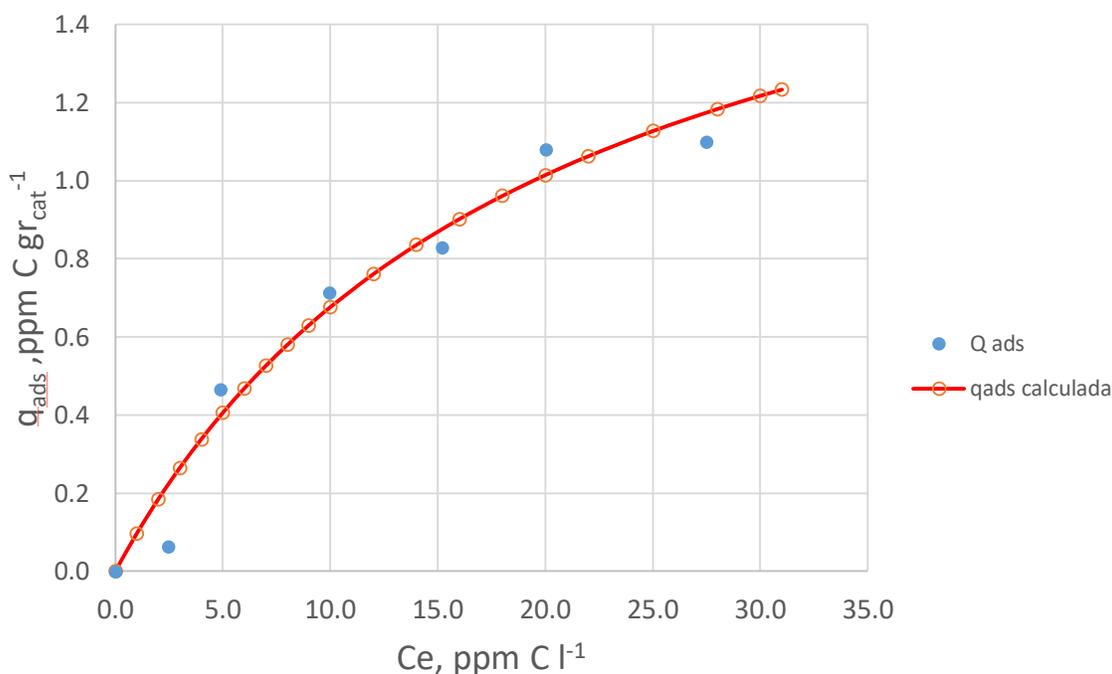


Figura 48. Isoterma de adsorción del naranja de metilo en el catalizador 10%WO₃/TiO₂ y predicción de la ecuación de Langmuir.

Se observa que la ecuación de Langmuir predice adecuadamente los datos experimentales y como resultado del ajuste del modelo a los datos, se estimaron los parámetros de la adsorción máxima (q_{max}) ósea la concentración para formar una

monocapa sobre la superficie del catalizador y de la constante de equilibrio de adsorción (K_{ads}), usando regresión no lineal.

$$q_{max}=2.03$$

$$K_{ads}=0.05$$

Sustituyendo en la ecuación de Langmuir resulta

$$q_{ads} = \frac{(2.03)(0.05) C_{eq}}{1 + 0.05C_{eq}} = \frac{(0.1015)C_{eq}}{1 + 0.05C_{eq}}$$

La ecuación anterior es la isoterma de Langmuir que permite predecir la adsorción del naranja metilo sobre la superficie del catalizador y los valores de los parámetros serán usados para predecir el comportamiento de la reacción y estimar la constante cinética de reacción k , involucrada en el modelo cinético de la reacción. En este caso se considera únicamente el cambio de la concentración del naranja de metilo con el tiempo.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{kC}{(1 + KC)}$$

Sustituyendo la constante de equilibrio de reacción.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{(k * C)}{(1 + 0.05 * C)}$$

Ajustando este modelo cinético a los datos experimentales el resultado se presenta en la figura 49

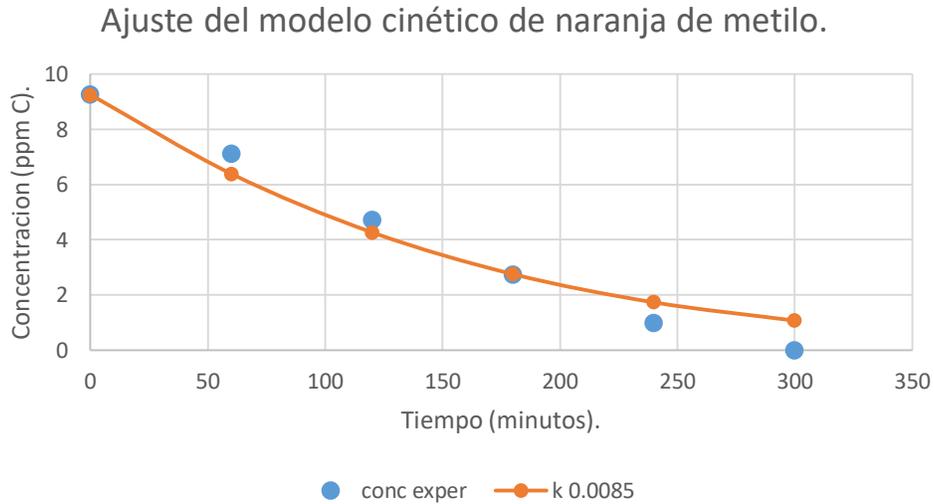


Figura 49. Ajuste del modelo cinético de naranja de metilo.

Para realizar el ajuste del modelo se usó Polymath y se inició proponiendo un valor inicial de la constante cinética y se resolvió la ecuación diferencial, se hizo la comparación entre los resultados teóricos y los experimentales y se propuso un nuevo valor de la constante y así se procedió hasta obtener el mejor valor de la constante que es $k=0.0085 \text{ min}^{-1}$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{(0.0085 * C)}{(1 + 0.05 * C)}$$

Este modelo se validó con un conjunto de datos independientes obtenidos con otro catalizador, el 20% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ y el resultado se presenta en la figura 50.

Validación del modelo cinético con datos independientes del 20%WO₃QDs/TiO₂.

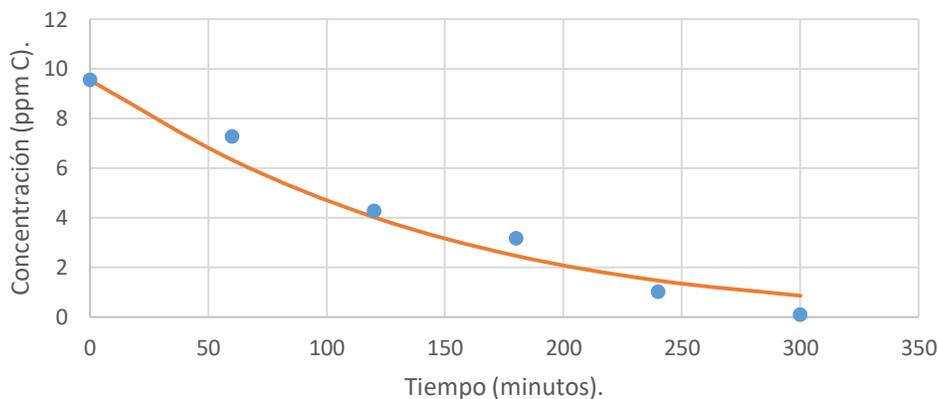


Figura 50. Validación del modelo cinético de naranja de metilo usando datos independientes de otro catalizador: 20% WO₃/TiO₂.

El modelo obtenido con datos del catalizador 10%WO₃QDs/TiO₂ describe adecuadamente los datos de otro catalizador 20% WO₃QDs/TiO₂ lo que indica que este modelo, y con una constante específica de velocidad de reacción de $k=0.0085 \text{ min}^{-1}$, para los compuestos que absorben luz a 464 nm trabaja adecuadamente para un rango de cargas de sensibilizador de puntos cuánticos en los catalizadores de 5 a 20%.

La figura 51 muestra la validación del modelo con datos independientes obtenidos con el catalizador 5% WO₃QDs/TiO₂.

Validación del modelo cinético con datos independientes del 5% WO₃QDs/TiO₂.

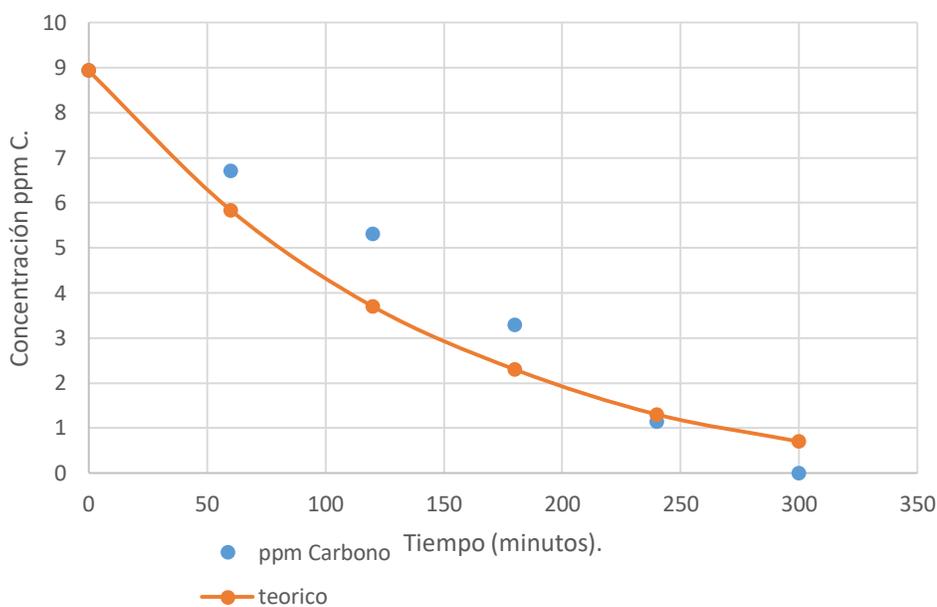


Figura 51. Validación del modelo cinético con datos independientes del 5% WO₃QDs/TiO₂.

El modelo obtenido con datos del catalizador 10%WO₃QDs/TiO₂ describe adecuadamente los datos de otros catalizadores 5% WO₃QDs/TiO₂ y 10% WO₃QDs/TiO₂ lo que indica que este modelo, y con una constante específica de velocidad de reacción de $k=0.0085 \text{ min}^{-1}$, para los compuestos que absorben luz a 464 nm trabaja adecuadamente para un rango de cargas de sensibilizador de puntos cuánticos en los catalizadores de 5 a 20%. Posiblemente sea necesario considerar un rango estrecho de valores de la k alrededor del valor de 0.0085 min^{-1} , en caso de ampliar la variedad de resultados de otros catalizadores.

El catalizador que reportó mejores resultados de degradación de naranja de metilo fue el 10% WO₃QDs/TiO₂ debido a:

1. Tiene la mayor acidez de Lewis de 4.2, esto es, que tiene capacidad para aceptar electrones de otro átomo o molécula y por lo mismo es posible que la molécula de naranja de metilo, una vez que se disocia en solución acuosa en el ion Na⁺ y en el anión del naranja de metilo, detectado por espectroscopia de masas(20). El mecanismo de disociación es:

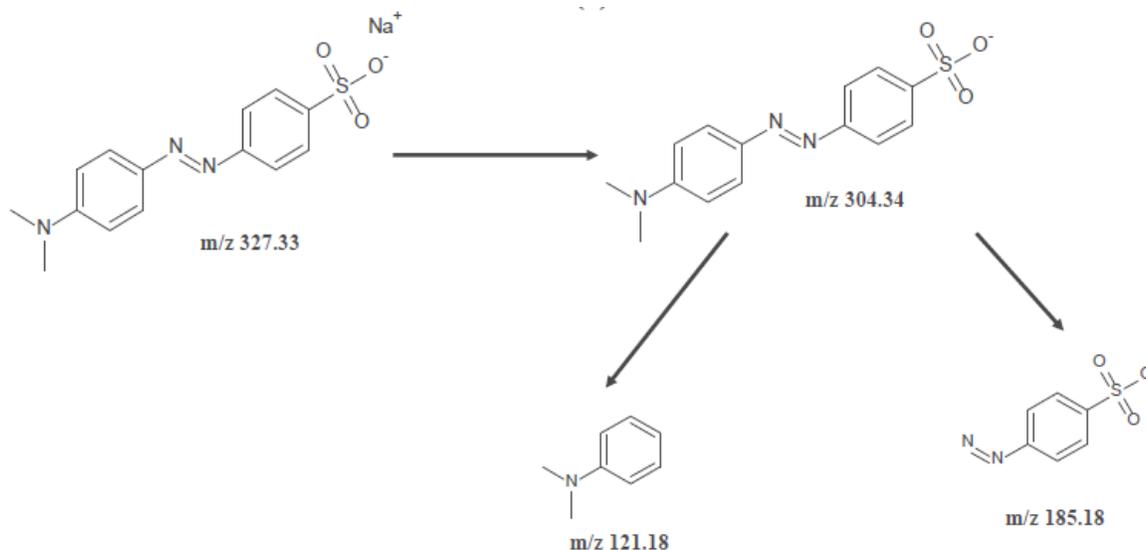


Figura 52. Productos de la degradación de naranja de metilo. (20)

Entonces la molécula de NM se disocia en el ion sodio y en el anión de naranja de metilo el cual se va a adsorber preferentemente en una superficie acida y se inicia la reacción química. El naranja de metilo tiene una constante acida de disociación de $pK_a=3.47$ en agua a 25°C y por eso es posible su disociación. De esta manera se demuestra que el catalizador que tiene mayor acides fue capaz de degradar más fácilmente al NM.

2. El catalizador 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ tiene la menor energía de banda prohibida de 3.0 eV y es activable a longitud de onda de 413 nanómetros, lo que permite que la reacción química se realice utilizando luz visible.
3. El catalizador 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ reportó estabilidad en la producción de huecos debido a que los perfiles UV-Vis que detectan al ion yoduro que es conocido como consumidor de huecos, correspondientes a una hora y dos horas fueron iguales. Lo anterior indica que este catalizador tiene capacidad para realizar de manera sostenida a la reacción química.
4. El catalizador 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ contiene grupos hidroxilo necesarios para efectuar la reacción química y estos fueron detectados con el aparato de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reportados en los respectivos perfiles de señales.
5. El catalizador 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ reportó una elevada energía de activación para la reacción de descomposición de isopropanol, y la mayor cantidad de

sitios ácidos de Lewis. Sin embargo, para la reacción de naranja de metilo reportó la mayor velocidad de degradación lo que indica que la energía de activación para naranja de metilo tiene un valor menor.

6. Al activar la heterounión, el papel de los puntos cuánticos fue propiciar que los huecos generados se transfirieran a la superficie del TiO_2 y de esta manera iniciar la reacción de degradación.
7. Se considera que el WO_3 al estar en forma de puntos cuánticos (diámetro de partícula inferior a diez nanómetros) tiene una mejor distribución sobre la superficie del TiO_2 , con respecto a la heterounión con WO_3 comercial (tamaño micrométrico). De esta manera se propicia una mayor superficie de absorción de la luz.

5.9 Resultados de la degradación de fenol

Se realizaron experimentos con fenol usando el catalizador 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ (0.1 gramos/100ml). La figura 53 presenta el perfil de carbono orgánico durante la degradación de 15 ppm de fenol.

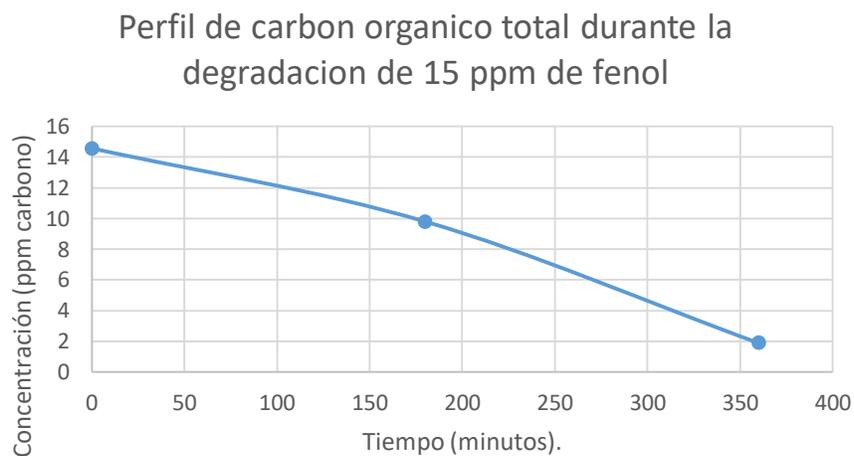


Figura 53. Perfil de degradación de carbón orgánico durante la degradación de 15 ppm de fenol usando 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$.

Se observa que el carbón orgánico se degrada inmediatamente al iniciar la reacción, lo que indica que la oxidación total inicia de inmediato, se rompe el anillo bencénico y se genera CO_2 .

La siguiente figura muestra la degradación fotocatalítica de 5 ppm de fenol y la formación de intermediarios durante 6 horas de reacción usando el catalizador 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$. Véase figura 54.

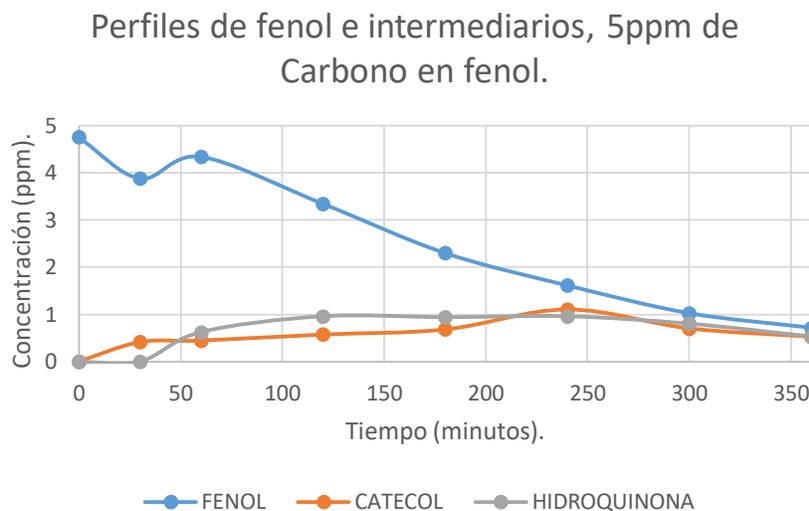


Figura 54. Perfiles de concentración de fenol, catecol e hidroquinona usando el catalizador 10% WO_3/TiO_2 usando HPLC con el catalizador 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$.

Se observa el perfil de degradación del fenol y aquellos de catecol e hidroquinona, lo que podría sugerir un esquema de reacciones en paralelo, donde los intermediarios aparecen y desaparecen. Sin embargo, los resultados del carbón orgánico indican la ruptura inmediata del anillo bencénico a través de diversos pasos en serie se produce CO_2 y en síntesis se propone que el esquema global de reacciones es en serie-paralelo, tal como se indica en la siguiente figura 55.

Probablemente la razón por la cual la degradación de fenol se efectúa a través de un mecanismo sería paralelo donde se efectúan simultáneamente oxidaciones totales y parciales se debe a que, en el catalizador se encuentran sitios activos que permiten las oxidaciones totales y otros sitios activos permiten las oxidaciones parciales. Los sitios que permiten las oxidaciones totales dan más acceso a los radicales OH que los sitios que únicamente permiten oxidación parcial.

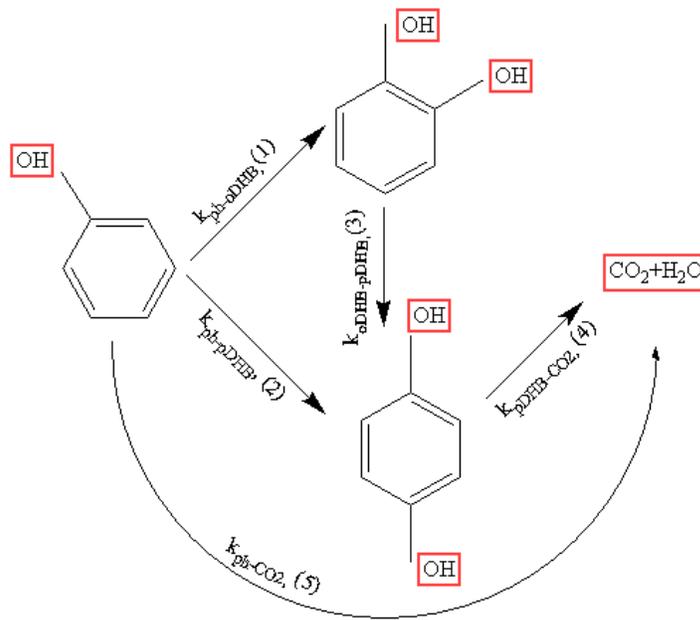


Figura 55. Esquema de reacciones serie paralelo para la degradación de fenol usando el catalizador WO_3/TiO_2 . (35)

Basados en el esquema anterior de reacciones se deduce un modelo cinético para describir la variación de las concentraciones de cada compuesto durante el tiempo de reacción. Debido a que este sistema es heterogéneo se usa la expresión de Langmuir para describir las velocidades de reacción de cada compuesto, tal como se hizo con el naranja de metilo.

La tabla 9 muestra las concentraciones de fenol, catecol e hidroquinona, durante la degradación de 5ppm de carbono en fenol.

Tabla 9. Concentraciones de fenol, catecol e hidroquinona, durante la degradación de 5ppm de carbono en fenol.

TIEMPO (minutos)	FENOL (ppm)	CATECOL (ppm)	HIDROQUINONA (ppm)
0	4.74	0	0
30	3.87	0.41	0
60	4.33	0.44	0.62
120	3.34	0.57	0.95
180	1.9	0.68	0.94
240	1.61	1.10	0.95

300	1.02	0.70	0.80
360	0.71	0.52	0.53

A continuación, se presenta el modelo cinético que describe la degradación fotocatalítica de fenol usando el catalizador de TiO₂ con puntos cuánticos de WO₃. Moreira et al. 2012 trabajaron con un sistema muy semejante y se empleará en esta tesis sus resultados de las constantes de adsorción, usando los valores de las constantes de equilibrio de adsorción correspondientes a las isotermas de la tabla 10. (35)

Tabla 10. Parámetros de las isotermas de adsorción con DP25. (35)

Compuesto	Q_m	K_{eq} de adsorción
Fenol	1.991	0.107
Hidroquinona	1.697	0.095
Catecol	1.132	0.139

Para fenol

$$\frac{dC_{Ph}}{dt} = \frac{-(k_{ph \rightarrow oDHB} + k_{ph \rightarrow pDHB} + k_{ph \rightarrow CO_2})C_{ph}}{(1 + 0.107C_{ph} + 0.095C_{oDHB} + 0.139C_{pDHB})}$$

Para catecol

$$\frac{dC_{oDBH}}{dt} = \frac{k_{ph \rightarrow oDHB}C_{ph} - k_{oDHB \rightarrow pDHB}C_{oDHB}}{(1 + 0.107C_{ph} + 0.095C_{oDHB} + 0.139C_{pDHB})}$$

Para hidroquinona

$$\frac{dC_{pDBH}}{dt} = \frac{k_{ph \rightarrow pDHB}C_{ph} + k_{oDHB \rightarrow pDHB}C_{oDHB} - (k_{pDHB \rightarrow CO_2})C_{pDHB}}{(1 + 0.107C_{ph} + 0.095C_{oDHB} + 0.139C_{pDHB})}$$

De esta forma se dispone de un conjunto de ecuaciones diferenciales que constituyen un modelo cinético que permite predecir la variación con el tiempo de las concentraciones de los diferentes compuestos. Este modelo se ajusta a los datos experimentales para estimar los parámetros cinéticos y de esta forma realizar

predicciones que estén sujetas a la restricción del rango de concentraciones iniciales de cero hasta 20 ppm de carbono en fenol. De esta forma, se evitará realizar experimentos para predecir los perfiles de concentración a diversas concentraciones iniciales dentro del rango indicado.

Se procederá a estimar los parámetros cinéticos cuyos valores iniciales se reportan en la tabla 11 realizando el ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de concentración de los compuestos reportados en la tabla 9.

Tabla 11. Valores iniciales de los parámetros cinéticos a estimar para los datos experimentales de 5 ppm.

Constante	Valor inicial
k ph-oDHB	1.45×10^{-3}
k ph-pDHB	3.47×10^{-3}
k ph-CO ₂	4.80×10^{-3}
k oDHB-pDHB	1.70×10^{-2}
k pDHB-CO ₂	3.47×10^{-3}

Efectuando la estimación utilizando el software Matlab con las subrutinas ODE45 para resolver las ecuaciones diferenciales y para hacer el ajuste a los datos experimentales es la subrutina lsqcurvefit. Se obtienen los resultados que se reportan en la figura 56.

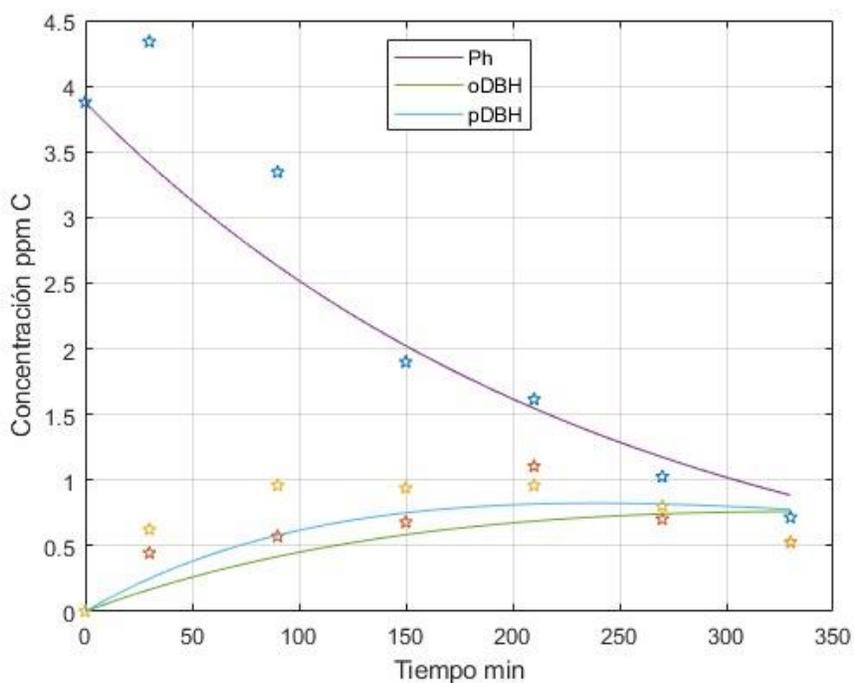


Figura 56. Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de degradación de 5 ppm de carbón en fenol.

Se observa un ajuste regular dado lo disperso de los datos experimentales. La tabla 12 presenta los datos experimentales de concentración de fenol, catecol e hidroquinona para la degradación de 10 ppm de carbono en fenol.

Tabla 12. Concentraciones de fenol, catecol e hidroquinona, durante la degradación de 10ppm de carbono en fenol.

TIEMPO (minutos)	FENOL (ppm)	CATECOL (ppm)	HIDROQUINONA (ppm)
0	8.28	0	0
30	8.38	1.57	0.31
90	7.80	1.48	0.55
150	7.04	1.48	0.76
210	6.05	3.62	0.91
270	4.87	2.23	0.70
330	3.78	1.06	0.68

De nuevo el modelo cinético presentado arriba será ajustado a los datos cinéticos de la tabla anterior y se usaran las constantes de adsorción reportadas por Moreira et al.2012 (35)

Se procederá a estimar los parámetros cinéticos cuyos valores iniciales se reportan en la tabla 13 realizando el ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de concentración de los compuestos reportados en la tabla 12.

Tabla 13. Valores iniciales de los parámetros cinéticos a estimar para los datos experimentales de 10 ppm.

Constante	Valor inicial
k ph-oDHB	2.22×10^{-3}
k ph-pDHB	3.47×10^{-3}
k ph-CO ₂	4.00×10^{-4}
k oDHB-pDHB	2.49×10^{-3}
k pDHB-CO ₂	7.88×10^{-3}

Efectuando la estimación utilizando el software Matlab con las subrutinas ODE45 para resolver las ecuaciones diferenciales y para hacer el ajuste a los datos experimentales es la subrutina lsqcurvefit. Se obtienen los resultados que se reportan en la figura 57.

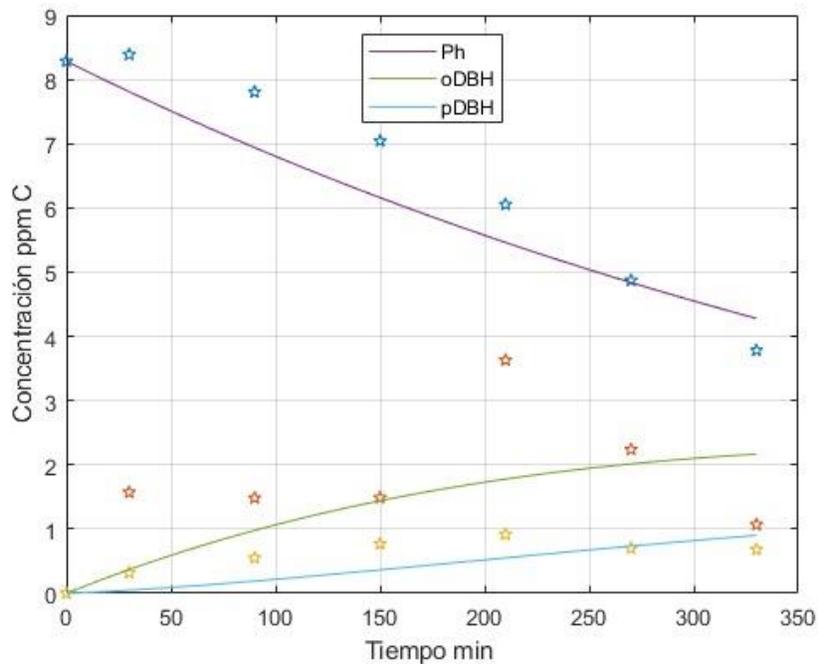


Figura 57. Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de degradación de 10 ppm de carbón en fenol.

Se observa un ajuste regular dado lo disperso de los datos experimentales. La tabla 14 presenta los datos experimentales de concentración de fenol, catecol e hidroquinona para la degradación de 20 ppm de carbono en fenol.

Tabla 14. Concentraciones de fenol, catecol e hidroquinona, durante la degradación de 20 ppm de carbono en fenol.

TIEMPO (minutos)	FENOL (ppm)	CATECOL (ppm)	HIDROQUINONA (ppm)
0	18.46	0	0
30	19.06	1.35	0.69
90	16.80	1.36	0.96
150	15.50	2.07	1.42
210	13.99	2.22	1.86
270	12.02	3.85	2.05
330	10.60	3.33	2.04

De nuevo el modelo cinético presentado arriba será ajustado a los datos cinéticos de la tabla anterior y se usaran las constantes de adsorción reportadas por Moreira et al.2012 (35)

Se procederá a estimar los parámetros cinéticos cuyos valores iniciales se reportan en la tabla 15 realizando el ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de concentración de los compuestos reportados en la tabla 14.

Tabla 15. Valores iniciales de los parámetros cinéticos a estimar para los datos experimentales de 20 ppm.

Constante	Valor inicial
k ph-oDHB	1.18×10^{-3}
k ph-pDHB	2.81×10^{-3}
k ph-CO ₂	3.89×10^{-3}
k oDHB-pDHB	1.38×10^{-2}
k pDHB-CO ₂	2.81×10^{-3}

Efectuando la estimación utilizando el software Matlab con las subrutinas ODE45 para resolver las ecuaciones diferenciales y para hacer el ajuste a los datos experimentales es la subrutina lsqcurvefit. Se obtienen los resultados que se reportan en la figura 58.

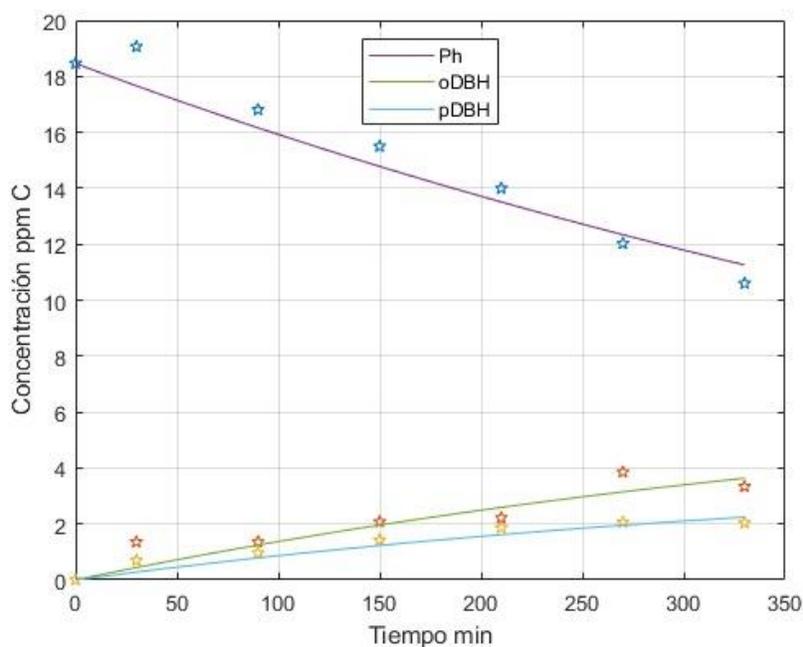


Figura 58. Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales de degradación de 20 ppm de carbón en fenol.

Se observa un ajuste aceptable y en este caso los datos no están muy dispersos.

La tabla 16 reporta los valores iniciales y estimados de los diferentes parámetros para las 3 concentraciones iniciales estudiadas. Las unidades para las constantes cinéticas son min^{-1} . Donde V.I. es el valor inicial y V.M. es el valor de Matlab.

Tabla 16. Valores iniciales y estimados de los parámetros, para las concentraciones iniciales 5, 10 y 20 ppm.

Constante	5 ppm		10 ppm		20 ppm		promedios
	V.I.	V.M.	V.I.	V.M.	V.I.	V.M.	
$k_{\text{ph-oDBH}}$	1.45×10^{-3}	2.22×10^{-3}	1.31×10^{-3}	2.98×10^{-3}	1.18×10^{-3}	2.44×10^{-3}	2.54×10^{-3}
$k_{\text{ph-pDBH}}$	3.47×10^{-3}	3.47×10^{-3}	3.13×10^{-3}	3.0×10^{-4}	2.81×10^{-3}	1.55×10^{-3}	1.77×10^{-3}
$k_{\text{ph-CO}_2}$	4.8×10^{-3}	4.0×10^{-3}	4.32×10^{-3}	4.0×10^{-4}	3.89×10^{-3}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}
$k_{\text{oDBH-pDBH}}$	1.70×10^{-2}	2.49×10^{-3}	1.53×10^{-2}	4.29×10^{-3}	1.38×10^{-2}	1.60×10^{-3}	2.79×10^{-3}
$k_{\text{pDBH-CO}_2}$	3.47×10^{-3}	7.88×10^{-3}	3.12×10^{-3}	6.50×10^{-3}	2.81×10^{-3}	4.67×10^{-3}	6.34×10^{-3}

Para los parámetros obtenidos con datos experimentales, para el intervalo de confianza de 95%, los valores para 5 ppm pertenecieron al rango desde 1.6×10^{-4} hasta 3.1×10^{-3} . Para 10 ppm, de 7.5×10^{-5} hasta 1.6×10^{-3} y en este caso se nota una mayor dispersión. Finalmente, para 20 ppm de 1.4×10^{-4} hasta 1.4×10^{-3} .

Por regla general la velocidad de reacción de cada paso disminuye al incrementar la concentración inicial de reactivo. Es razonable considerar un valor promedio de estos parámetros en el rango reducido de 0 a 20 ppm de carbono en fenol, de tal manera que sea posible predecir el comportamiento de este sistema reaccionante para el rango de concentraciones indicado. La última columna de la tabla 16 reporta los valores promedio de los parámetros. De esta forma el modelo cinético será:

$$\frac{dC_{\text{ph}}}{dt} = \frac{-(2.53 \times 10^{-3} + 1.77 \times 10^{-3} + 4.0 \times 10^{-3})C_{\text{ph}}}{(1 + 0.107C_{\text{ph}} + 0.095C_{\text{oDHB}} + 0.139C_{\text{pDHB}})}$$

Para catecol

$$\frac{dC_{\text{oDHB}}}{dt} = \frac{2.53 \times 10^{-3}C_{\text{ph}} - 2.79 \times 10^{-3}C_{\text{oDHB}}}{(1 + 0.107C_{\text{ph}} + 0.095C_{\text{oDHB}} + 0.139C_{\text{pDHB}})}$$

Para hidroquinona

$$\frac{dC_{pDHB}}{dt} = \frac{1.77 \times 10^{-3} C_{ph} + 2.79 \times 10^{-3} C_{oDHB} - 6.34 \times 10^{-3} C_{pDHB}}{(1 + 0.107 C_{ph} + 0.095 C_{oDHB} + 0.139 C_{pDHB})}$$

Este modelo cinético se usará para predecir los perfiles de concentración del fenol, hidroquinona y catecol en el rango de concentraciones de 0 a 20 ppm de carbono en fenol.

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

1. El catalizador que reportó mejores resultados de degradación de naranja de metilo fue el 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$ debido a que:
 - a) Tiene la mayor acidez de Lewis y por lo mismo el anión de naranja de metilo cede sus electrones y se adsorbe. Queda evidente que los puntos cuánticos WO_3 incrementaron la acidez del material con respecto al TiO_2 .
 - b) Tiene la menor energía de banda prohibida 3.0 eV (413 nanómetros), lo que permite que la reacción química se realice utilizando luz visible y esto representa una gran promesa ya que se pretende que la fotocatalisis trabaje con la luz solar y los puntos cuánticos ocasionan una mejora en estos catalizadores.
 - c) Reportó estabilidad en la producción de huecos, debido a que los perfiles correspondientes a una hora y dos horas fueron iguales. Lo anterior indica que este catalizador tiene capacidad para realizar de manera sostenida a la reacción química.
 - d) Contiene grupos hidroxilo necesarios para realizar la reacción química detectados con FTIR.
 - e) Para la reacción de naranja de metilo, reportó la mayor velocidad de degradación lo que indica que la energía de activación para naranja de metilo tiene un valor pequeño comparado con la energía de activación de isopropanol.
 - f) Al activar la heterounión, el papel de los puntos cuánticos fue propiciar que los huecos generados se transfieran a la superficie del TiO_2 y de esta manera iniciar la reacción de degradación.
 - g) Cabe resaltar que los materiales que fueron construidos con puntos cuánticos fueron los únicos capaces de degradar al naranja de metilo completamente y además lograron activar al TiO_2 bajo irradiación de luz visible.
2. Es evidente a través de la isoterma de adsorción que el naranja de metilo primero se adsorbe rápidamente sobre el catalizador y luego se efectúa

la reacción química de manera lenta, de tal forma que esta última es el paso controlante.

3. El catalizador que tuvo más capacidad de degradación de los grupos cromóforo y fenilo fue el 10% $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$, logrando una degradación del 100% del grupo cromóforo y de 84% del carbón orgánico a través de la ruptura del grupo fenilo.
4. Se considera que el WO_3 al estar en forma de puntos cuánticos (diámetro de partícula inferior a diez nanómetros) tiene una mejor distribución sobre la superficie del TiO_2 , con respecto a la heterounión con WO_3 comercial (tamaño micrométrico). De esta manera se propicia una mayor superficie de absorción de la luz y se confirma la formación de la heterounión tipo B por la transferencia de huecos generados sobre el punto cuántico hacia el TiO_2 .
5. Para la degradación de fenol, basados en los resultados experimentales obtenidos con el cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) y el aparato de carbón orgánico, se propone un esquema de reacciones en serie paralelo, debido a la degradación inmediata del carbono y a la aparición simultánea desde el inicio de hidroquinona y catecol.
6. Para predecir el sistema reaccionante de la degradación de fenol, se propone un modelo cinético constituido por ecuaciones diferenciales tipo Langmuir y se estiman los parámetros cinéticos de cada paso de reacción, obteniendo un modelo que consigue predecir de manera razonable a los perfiles de concentración de cada componente en el rango de concentraciones iniciales de fenol estudiado.
7. La hipótesis propuesta se acepta porque se degradó más del 50% de naranja de metilo y fenol, debido a que se logró formar la heterounión tipo B y se comparten los huecos formados en el sensibilizador durante el tiempo de reacción (seis horas).

CAPÍTULO 7 REFERENCIAS

1. Alonso JJS, El Kori N, Melián-Martel N, Del Río-Gamero B. Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis. *J Environ Manage.* 2018;217:337–45.
2. Zheng X, Zhang D, Gao Y, Wu Y, Liu Q, Zhu X. Synthesis and characterization of cubic Ag/TiO₂ nanocomposites for the photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous solutions. *Inorg Chem Commun [Internet].* 2019;110(October):107589. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107589>
3. Yi K, Wang D, QiYang, Li X, Chen H, Sun J, et al. Effect of ciprofloxacin on biological nitrogen and phosphorus removal from wastewater. *Sci Total Environ [Internet].* 2017;605–606:368–75. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.215>
4. Karuppaiah S, Annamalai R, Muthuraj A, Kesavan S, Palani R, Ponnusamy S, et al. Efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin and bisphenol A under visible light using Gd₂WO₆ loaded ZnO/bentonite nanocomposite. *Appl Surf Sci [Internet].* 2019;481(February):1109–19. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.178>
5. Xing S, Li T, Gao Y, Liu J. Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with CeO₂. *Optik (Stuttg).* 2019;183(February):266–72.
6. Kwarciak-Kozłowska A. Removal of pharmaceuticals and personal care products by ozonation, advance oxidation processes, and membrane separation [Internet]. *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants.* Elsevier Inc.; 2019. 151–171 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00007-X>

7. Mohammadyari P, Nezamzadeh-Ejhieh A. Supporting of mixed ZnS-NiS semiconductors onto clinoptilolite nano-particles to improve its activity in photodegradation of 2-nitrotoluene. RSC Adv [Internet]. 2015;5(92):75300–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA12608H>
8. Anandan S, Sivasankar T, Lana-Villarreal T. Synthesis of TiO₂/WO₃ nanoparticles via sonochemical approach for the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light illumination. Ultrason Sonochem [Internet]. 2014;21(6):1964–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.015>
9. Liu X, Chen C, Qian G, Wang J, Wang C, Cao Z, et al. WO₃ QDs enhanced photocatalytic and electrochemical performance of GO / TiO₂ composite. Catal Today [Internet]. 2018;315(December 2017):155–61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.037>
10. Wang C, Luo S, Liu C, Chen C. WO₃ quantum dots enhanced the photocatalytic performances of graphene oxide/TiO₂ films under flowing dye solution. Inorg Chem Commun [Internet]. 2020;115(March):107875. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107875>
11. Bai S, Liu H, Sun J, Tian Y, Chen S, Song J, et al. Improvement of TiO₂ photocatalytic properties under visible light by WO₃ /TiO₂ and MoO₃ /TiO₂ composites. Appl Surf Sci. 2015;338:61–8.
12. Alves De Castro I, Ariane De Oliveira J, Cristina Paris E, Regina Giraldo T, Ribeiro C. Production of heterostructured TiO₂/WO₃ Nanoparticulated photocatalysts through a simple one pot method. Ceram Int [Internet]. 2015;41(3):3502–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.001>
13. Dozzi MV, Marzorati S, Longhi M, Coduri M, Artiglia L, Selli E. Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ mixed oxides in relation to electron transfer efficiency. Appl Catal B Environ [Internet]. 2016;186:157–65. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.004>

14. Park Y, Kim H, Pawar RC, Kang S, Lee CS. Photocatalytic evaluation of ATO/TiO₂ heterojunction films fabricated by a nanoparticle deposition system. *Mater Chem Phys*. 2018;203:118–24.
15. Nkabinde SS, Mathebula X, Tetana Z, Moloto N. The role of zinc metal salts on size, morphology and photocatalytic activity of ZnO. *MRS Adv*. 2018;3(42–43):2653–65.
16. Nakata K, Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev*. 2012;13(3):169–89.
17. Montoya JF, Velásquez JA, Salvador P. The direct-indirect kinetic model in photocatalysis: A reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersions. *Appl Catal B Environ*. 2009;88(1–2):50–8.
18. Kumar KY, Saini H, Pandiarajan D, Prashanth MK, Parashuram L, Raghu MS. Controllable synthesis of TiO₂ chemically bonded graphene for photocatalytic hydrogen evolution and dye degradation. *Catal Today* [Internet]. 2018;340(August 2018):170–7. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.042>
19. Al A, Del P. Universidad autónoma de san luis potosí facultad de ciencias químicas posgrado en ciencias en ingeniería química. 2017;
20. Sithole RK, Machogo LFE, Moloto MJ, Gqoba SS, Mubiayi KP, Van Wyk J, et al. One-step synthesis of Cu₃N, Cu₂S and Cu₉S₅ and photocatalytic degradation of methyl orange and methylene blue. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. 2020;397(April):112577. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112577>
21. Huang T, Zhu J, Ge S, Guo T, Jiang C, Xie L. Synthesis of novel CdSe QDs/BiFeO₃ composite catalysts and its application for the photo-Fenton catalytic degradation of phenol. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2020;8(5):104384. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104384>

22. Domènech X, Jardim WF. Contaminantes. Procesos Av oxidación para la Elimin Contam. 2001;7–34.
23. Guayaquil-Sosa JF, Serrano-Rosales B, Valadés-Pelayo PJ, de Lasa H. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt. Appl Catal B Environ [Internet]. 2017;211:337–48. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.029>
24. Zeng Y, Chen D, Chen T, Cai M, Zhang Q, Xie Z, et al. Study on heterogeneous photocatalytic ozonation degradation of ciprofloxacin by TiO₂/carbon dots: Kinetic, mechanism and pathway investigation. Chemosphere [Internet]. 2019;227:198–206. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.039>
25. Liu Q, Zhang J, Xing F, Cheng C, Wu Y, Huang C. Applied Surface Science Plasmon-enhanced and controllable synthesis of azobenzene and hydrazobenzene using Au / TiO₂ composite. Appl Surf Sci [Internet]. 2020;500(September 2019):144214. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144214>
26. Kandi D, Behera A, Martha S, Naik B, Parida KM. Quantum confinement chemistry of CdS QDs plus hot electron of Au over TiO₂ nanowire protruding to be encouraging photocatalyst towards nitrophenol conversion and ciprofloxacin degradation. J Environ Chem Eng [Internet]. 2019;7(1):102821. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102821>
27. Pan L, Zhang J, Jia X, Ma YH, Zhang X, Wang L, et al. Highly efficient Z-scheme WO₃-x quantum dots/TiO₂ for photocatalytic hydrogen generation. Cuihua Xuebao/Chinese J Catal. 2017;38(2):253–9.
28. Rawal SB, Bera S, Lee D, Jang DJ, Lee WI. Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: Effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency. Catal Sci Technol. 2013;3(7):1822–30.
29. Serrano B, Lasa H De. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants

- . Kinetic. 1997;4705–11.
30. Serrano B, Lasa H De. Photocatalytic degradation of water organic pollutants : pollutant reactivity and kinetic modeling. 1999;54.
 31. Gruyter DE. Heterojunctions for Photocatalytic Wastewater Treatment: Positive Holes , Hydroxyl Radicals and Activation Mechanism under UV and Visible Abstract : 2020;1–20.
 32. Salaces M, Serrano B, de Lasa HI. Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors. Chem Eng Sci. 2004;59(1):3–15.
 33. Ortiz-gomez A, Serrano-rosales B, Salaces M, Lasa H De, Ortiz-gomez A, Serrano-rosales B, et al. Photocatalytic Oxidation of Phenol: Reaction Network , Kinetic Modeling , and Parameter Estimation Photocatalytic Oxidation of Phenol: Reaction Network , Kinetic Modeling , and Parameter Estimation. 2007;
 34. Moreira J, Serrano B, Ortiz A, Lasa H De, Carlo M. TiO₂ absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit. Chem Eng Sci [Internet]. 2011;66(23):5813–21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2011.07.040>
 35. Moreira J, Serrano B, Ortiz A, Lasa H De. A unified kinetic model for phenol photocatalytic degradation over TiO₂ photocatalysts. Chem Eng Sci [Internet]. 2012;78:186–203. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.04.033>
 36. Valadés-pelayo PJ, Moreira J, Solano-flores P, Serrano B, Lasa H De. Establishing photon absorption fields in a Photo-CREC Water II Reactor using a CREC-spectroradiometric probe. Chem Eng Sci [Internet]. 2014;116:406–17. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.04.041>
 37. Valadés-pelayo PJ, Sosa FG, Serrano B, Lasa H De. Photocatalytic reactor under different external irradiance conditions : Validation of a fully predictive radiation absorption model. Chem Eng Sci [Internet]. 2015;126:42–54. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.12.003>

38. Tae Kwon Y, Yong Song K, In Lee W, Jin Choi G, Rag Do Y. Photocatalytic Behavior of WO₃-Loaded TiO₂ in an Oxidation Reaction. *J Catal* [Internet]. 2000;191(1):192–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951799927768>
39. Arutanti O, Nandiyanto ABD, Ogi T, Iskandar F, Kim TO, Okuyama K. Synthesis of composite WO₃/TiO₂ nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis and their photocatalytic activity. *J Alloys Compd* [Internet]. 2014;591:121–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.218>
40. De Castro IA, Avansi W, Ribeiro C. WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: Insights from their photocatalytic properties. *CrystEngComm*. 2014;16(8):1514–24.
41. Luévano-Hipólito E, Martínez-De La Cruz A, López-Cuellar E, Yu QL, Brouwers HJH. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ for NO removal under UV and visible light irradiation. *Mater Chem Phys*. 2014;148(1–2):208–13.
42. Lam SM, Sin JC, Abdullah AZ, Mohamed AR. Sunlight responsive WO₃/ZnO nanorods for photocatalytic degradation and mineralization of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in water. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2015;450:34–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.075>
43. Pietryga JM, Park YS, Lim J, Fidler AF, Bae WK, Brovelli S, et al. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots. *Chem Rev*. 2016;116(18):10513–622.
44. Rakibuddin M, Shinde MA, Kim H. Facile sol–gel fabrication of MoS₂ bulk, flake and quantum dot for electrochromic device and their enhanced performance with WO₃. *Electrochim Acta* [Internet]. 2020;349:136403. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136403>
45. Mostafa AM, Yousef SA, Eisa WH, Ewaida MA, Al-Ashkar EA. WO₃ quantum dot: Synthesis, characterization and catalytic activity. *J Mol Struct* [Internet].

2019;1185:351–6. Available from:
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.03.007>

46. Kumar S, Dhiman A, Sudhagar P, Krishnan V. ZnO-graphene quantum dots heterojunctions for natural sunlight-driven photocatalytic environmental remediation. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2018;447:802–15. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.045>
47. Chen C, Liu X, Long H, Ding F, Liu Q. Preparation and photocatalytic performance of graphene Oxide / WO₃ quantum Dots / TiO₂ @ SiO₂ microspheres. 2019;164(March):66–71.
48. Qiu Y, Xing Z, Guo M, Zhao T, Wang Y, Chen P, et al. Cadmium sulfide quantum dots/dodecahedral polyoxometalates/oxygen-doped mesoporous graphite carbon nitride with Z-scheme and Type-II as tandem heterojunctions for boosting visible-light-driven photocatalytic performance. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2021;582:752–63. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.079>
49. Nevárez Martínez MC, Bajorowicz B, Klimczuk T, Żak A, Łuczak J, Lisowski W, et al. Synergy between AgInS₂ quantum dots and ZnO nanopyramids for photocatalytic hydrogen evolution and phenol degradation. *J Hazard Mater*. 2020;398(June).
50. Chen S, Hu Y, Jiang X, Meng S, Fu X. Fabrication and characterization of novel Z-scheme photocatalyst WO₃/g-C₃N₄ with high efficient visible light photocatalytic activity. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2015;149:512–21. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.001>
51. Dong G, Zhang Y, Pan Q, Qiu J. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* [Internet]. 2014;20(1):33–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>
52. Yuan Y, Zhang L, Xing J, Utama MIB, Lu X, Du K, et al. High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄. *Nanoscale*.

2015;7(29):12343–50.

53. Chi L, Qian Y, Guo J, Wang X, Arandiyani H, Jiang Z. Novel g-C₃N₄/TiO₂/PAA/PTFE ultrafiltration membrane enabling enhanced antifouling and exceptional visible-light photocatalytic self-cleaning. *Catal Today* [Internet]. 2019;335(February):527–37. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.027>
54. Xiao T, Tang Z, Yang Y, Tang L, Zhou Y, Zou Z. In situ construction of hierarchical WO₃/g-C₃N₄ composite hollow microspheres as a Z-scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2018;220(August 2017):417–28. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.070>
55. Chai B, Liu C, Yan J, Ren Z, Wang Z jun. In-situ synthesis of WO₃ nanoplates anchored on g-C₃N₄ Z-scheme photocatalysts for significantly enhanced photocatalytic activity. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2018;448:1–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.116>
56. Wang P, Lu N, Su Y, Liu N, Yu H, Li J, et al. Fabrication of WO₃@g-C₃N₄ with core@shell nanostructure for enhanced photocatalytic degradation activity under visible light. *Appl Surf Sci*. 2017;423:197–204.
57. Ojha DP, Karki HP, Kim HJ. Design of ternary hybrid ATO/g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite for visible-light-driven photocatalysis. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2018;61:87–96. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.004>
58. Norouzi M, Fazeli A, Tavakoli O. Phenol contaminated water treatment by photocatalytic degradation on electrospun Ag/TiO₂ nanofibers: Optimization by the response surface method. *J Water Process Eng* [Internet]. 2020;37(March):101489. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101489>
59. Eisenberg M, Silverman HP. Photo-Electrochemical Cells *. 1961;414(October 1960).

60. Wang M, Chamberland N, Breau L, Moser JE, Humphry-Baker R, Marsan B, et al. An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells. *Nat Chem*. 2010;2(5):385–9.
61. Serpone N, Maruthamuthu P, Pichat P, Pelizzetti E, Hidaka H. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *J Photochem Photobiol A Chem*. 1995;85(3):247–55.
62. Manríquez ME, López T, Gómez R, Navarrete J. Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties. *J Mol Catal A Chem*. 2004;220(2):229–37.
63. Ortiz-Islas E, López T, Navarrete J, Bokhimi X, Gómez R. High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition. *J Mol Catal A Chem*. 2005;228(1-2 SPEC. ISS.):345–50.
64. Zarazúa-Morín ME, Torres-Martínez LM, Moctezuma E, Juárez-Ramírez I, Zermeño BB. Synthesis, characterization, and catalytic activity of FeTiO₃/TiO₂ for photodegradation of organic pollutants with visible light. *Res Chem Intermed*. 2016;42(2):1029–43.
65. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem Rev*. 1995;95(3):735–58.
66. Mohamed MA, Jaafar J, Ismail AF, Othman MHD, Rahman MA. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy [Internet]. *Membrane Characterization*. Elsevier B.V.; 2017. 3–29 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
67. Xu Y, Langford CH. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2000;133(1–2):67–71.
68. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic

water treatment technology: A review. *Water Res* [Internet]. 2010;44(10):2997–3027. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

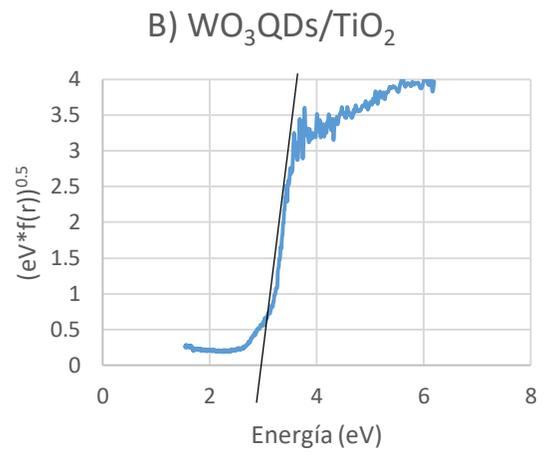
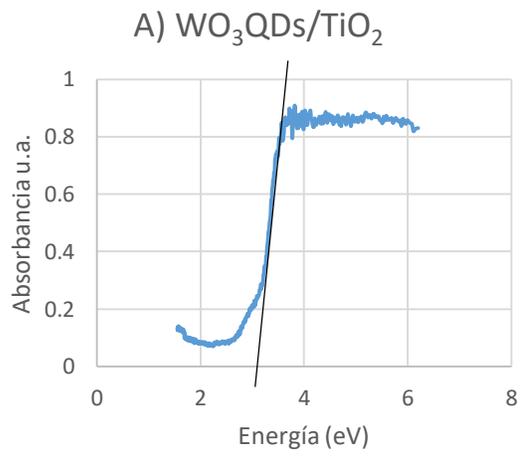
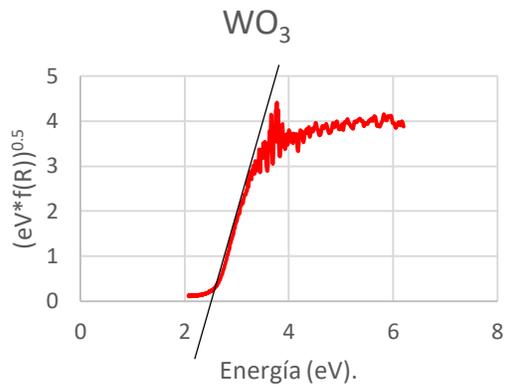
69. Mehrvar M, Anderson WA, Moo-Young M, Reilly PM. Non-linear parameter estimation for a dynamic model in photocatalytic reaction engineering. *Chem Eng Sci*. 2000;55(21):4885–91.
70. Petrou AL, Economou-Eliopoulos M. The activation energy values estimated by the Arrhenius equation as a controlling factor of platinum-group mineral formation. *Geochim Cosmochim Acta* [Internet]. 2009;73(6):1625–36. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.12.009>
71. Sánchez-Martínez D, Gómez-Solís C, Torres-Martínez LM. CTAB-assisted ultrasonic synthesis, characterization and photocatalytic properties of WO₃. *Mater Res Bull* [Internet]. 2015;61:165–72. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.034>
72. Flores AMH, Hernández JMM, Torres LM, Edgar M, Martínez DS, Zarazúa ME, et al. Extended visible light harvesting and boosted charge carrier dynamics in heterostructured zirconate – FeS₂ photocatalysts for efficient solar water splitting. *J Mater Sci Mater Electron* [Internet]. 2018;0(0):0. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-0019-8>
73. Trejo F, Rana MS, Ancheyta J, Rueda A. Hydrotreating catalysts on different supports and its acid-base properties. *Fuel* [Internet]. 2012;100:163–72. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.026>
74. Aramendía MA, Borau V, Jiménez C, Marinas JM, Porras A, Urbano FJ. Magnesium oxides as basic catalysts for organic processes: Study of the dehydrogenation-dehydration of 2-propanol. *J Catal*. 1996;161(2):829–38.
75. Sandberg RG, Henderson GH, White RD, Eyring EM. Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange. *J Phys Chem*. 1972;76(26):4023–5.

76. Salaices M, Serrano B, De Lasa HI. Experimental evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Chem Eng J.* 2002;90(3):219–29.
77. Joe Mauk Smith-Chemical Engineering Kinetics (Mcgraw-Hill Chemical Engineering Series) (1981).pdf.
78. Ba-abbad MM, Kadhum AAH, Mohamad AB, Takriff MS. 7064871.Pdf. *Int J Electrochem Sci.* 2012;7:4871–88.
79. Hu D, Li R, Li M, Pei J, Guo F, Zhang S. Photocatalytic efficiencies of WO₃/TiO₂ nanoparticles for exhaust decomposition under UV and visible light irradiation. *Mater Res Express.* 2018;5(9).
80. Al-Amin M, Chandra Dey S, Rashid TU, Ashaduzzaman M, Shamsuddin SM. Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide. *Int J Latest Res Eng Technol (IJLRET [Internet].* 2016;2(March):14–21. Available from: www.ijlret.comwww.ijlret.com
81. Pang HF, Xiang X, Li ZJ, Fu YQ, Zu XT. Hydrothermal synthesis and optical properties of hexagonal tungsten oxide nanocrystals assisted by ammonium tartrate. *Phys Status Solidi Appl Mater Sci.* 2012;209(3):537–44.
82. Zhu B, Xia P, Li Y, Ho W, Yu J. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-C₃N₄/Ag₂WO₄ photocatalyst. *Appl Surf Sci [Internet].* 2017;391(August 2018):175–83. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.104>
83. Attia AJ, Kadhim SH, Hussein FH. Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater using titanium dioxide and zinc oxide. *E-Journal Chem.* 2008;5(2):219–23.
84. Dai K, Chen H, Peng T, Ke D, Yi H. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles. *Chemosphere.* 2007;69(9):1361–7.
85. Zyoud A, Zu'bi A, Helal MHS, Park DH, Campet G, Hilal HS. Optimizing photo-

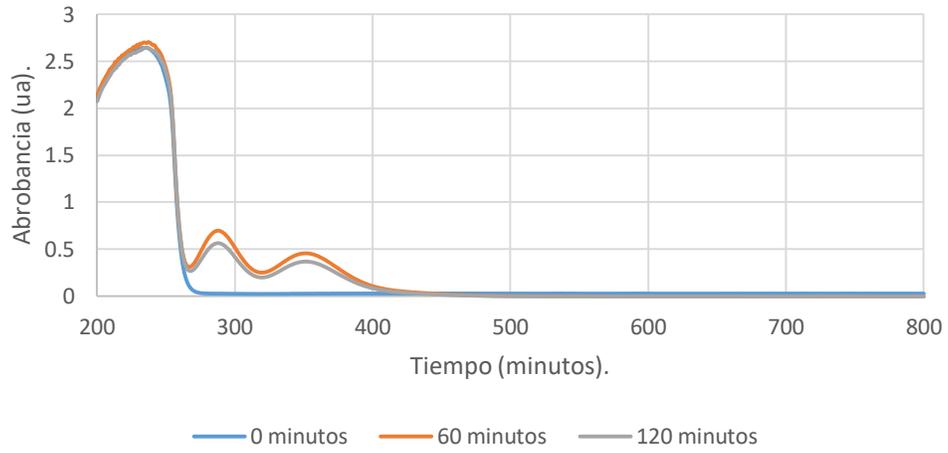
mineralization of aqueous methyl orange by nano-ZnO catalyst under simulated natural conditions. J Environ Heal Sci Eng [Internet]. 2015;13(1).

APÉNDICE A

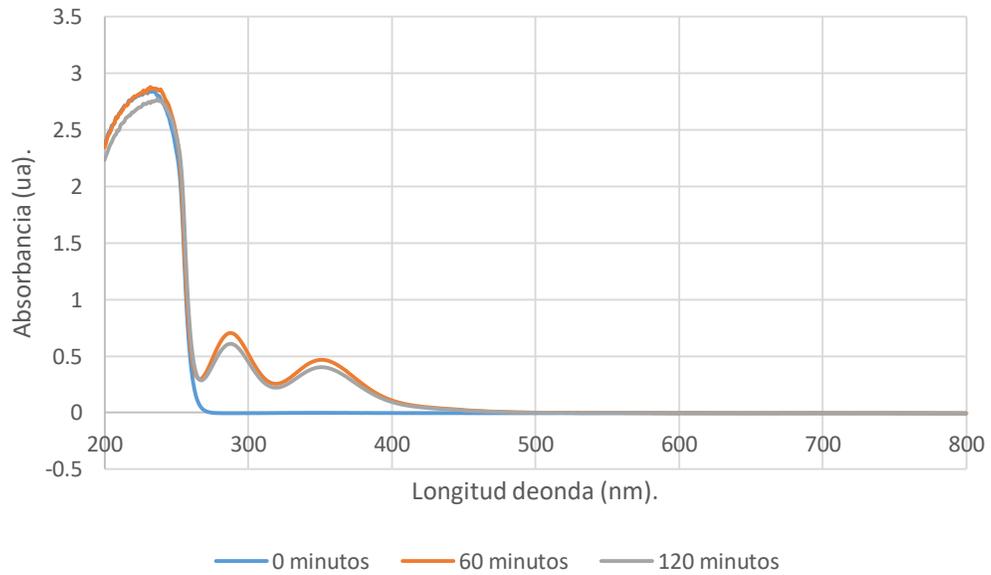
Diagramas de análisis de UV-Vis de los catalizadores sintetizados WO_3 , $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2$, $\text{WO}_3\text{QDs}/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$



Perfil de absorbanza de 10% WO₃/TiO₂/10% g-C₃N₄ en la formación del ion I₃⁻



Perfil de absorbanza de 10% WO₃/TiO₂/20% g-C₃N₄ en la formación del ion I₃⁻.



APÉNDICE B

Tablas de áreas de acetona, 1 propanol, propeno, isopropanol y diisopropileter durante la descomposición de isopropanol a 300°C.

Acetona	1-Propanol	Propeno	Isopropanol	Diisopropileter	Tiempo(min)
0	0	0	0	0	5
0	248.4	135900.6	3485.38	0	10
0	3746.6	133588.02	232360.6	8207.62	15
238.01	4545.25	123164.16	354366.24	23782.23	20
299.12	5903.11	130979.07	404601.81	35271.24	25
318.75	11481.25	145829.08	407503.31	35229.99	30
3378.48	14320.34	161132.79	484514.19	29183.04	35
401.73	14015.31	182192.48	577827.96	22452.95	40
564.95	13013.19	196353.49	696661.1	22141.73	45
634.87	16357.53	220754.87	756243.03	25347.74	50
572.44	16508.54	209875.57	648804.92	30088.82	55
569.61	17241.58	236760.81	646974.66	31853.48	60
578.26	17098.99	223310.17	646871.6	32894.86	65
638.54	17540.06	234404.56	698183.81	32696.77	70
680.21	18664.88	241697.7	724855.79	34056.18	75
617.52	21473.52	235869.24	621591.95	38615.66	80
635.27	19805.66	233196.99	643641.28	35684.47	85
645.24	19692.9	232552.74	654616.42	35272.5	90
689.04	19549.3	234064.66	699350.5	34768.85	95
709.12	19852.29	237979.38	729463.37	35010.7	100