



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**POSGRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
MATERIALES**



CYTEMA
POSGRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DE MATERIALES

**“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDOS
DE HIERRO Y TITANIO”**

TESIS

Por:

Q. ROSALINA LARA RICO

Presentada como Requisito Parcial para Obtener el Grado de

MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

Saltillo, Coahuila

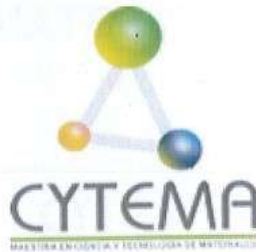
Enero 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE COAHUILA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**POSGRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
MATERIALES**



**“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDOS
DE HIERRO Y TITANIO”**

TESIS

Por:

Q. ROSALINA LARA RICO

Ha sido aceptada como Requisito Parcial para Obtener el Grado de

MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

Dirigida por:


Dra. Elia Martha Múzquiz Ramos
Directora


Dra. Brenda Rogelina Cruz Ortiz
Co-directora

Saltillo, Coahuila

Enero 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
COAHUILA



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
MATERIALES



“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDOS
DE HIERRO Y TITANIO”

TESIS


Por:


Q. ROSALINA LARA RICO


Ha sido aceptada por el jurado examinador como requisito
parcial para obtener el Grado de

MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

En virtud de haber cumplido con el reglamento de tesis vigente


Dra. Aidé Saenz Galindo
Presidente


Dra. Claudia Magdalena López Badillo
Secretario


Dra. Lilia Eugenia Serrato Villegas
Vocal

Saltillo, Coahuila

Enero 2019

Declaración

Declaró que la información contenida en la Parte Experimental, así como en Resultados del presente trabajo de investigación, forma parte de las actividades de investigación desarrolladas por una servidora durante el periodo que realicé mis estudios de maestría en el Posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila.



Q. Rosalina Lara Rico

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca #446683 para realizar mis estudios de maestría.

A la universidad Autónoma de Coahuila (UAdeC) por brindarme la posibilidad de realizar mis estudios de posgrado.

Al Dr. Ulises Matías García Pérez de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las facilidades otorgadas para el desarrollo de mi tesis de maestría.

A la Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales y al Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por todo su apoyo durante una estancia de investigación, así como las facilidades otorgadas para la realización de microscopias electrónicas de barrido.

A la Dra. Claudia Magdalena López Badillo de la Facultad de Ciencias Químicas de la UAdeC por su apoyo brindado durante todo este proyecto, por sus palabras y consejos, pero sobre todo por su amistad.

A la Dra. Aidé Sáenz Galindo por las facilidades otorgadas en la realización de este proyecto.

A mi directora de tesis la Dra. Elia Martha Muzquiz Ramos y a mi asesora la Dra. Brenda Rogelina Cruz Ortiz por todo su apoyo para la realización de mi tesis de maestría, por darme la oportunidad de trabajar en el departamento de cerámicos y por siempre ayudarme en cualquier situación.

DEDICATORIA

A Dios:

Por guiar mi camino y cuidarme siempre.

A mi madre Maricela Rico Contreras

Que con esfuerzo, paciencia y amor me ayudo a continuar con mis estudios, por alentarme a realizar cosas nuevas, sé que estaría orgullosa de lo que eh logrado, Gracias mama.

A mi hijo Diego

Por haber llegado a mi vida y llenarla de amor. Eres mi más grande motivación y daré todo lo mejor de mí para ser un buen ejemplo y un modelo a seguir.

A mi Pareja

Por estar siempre a mi lado a pesar de las adversidades y por tu paciencia, sé que sin ti no hubiera logrado terminar este proyecto.

A mis suegros Rosa Irene Torres Castillo y José Antonio Quiroz Cardona

Por haberme permitido ser parte de su familia, por su apoyo incondicional en cada momento, Gracias.

A mi directora de tesis Dra. Elia Martha Muzquiz Ramos y a mi asesora la Dra. Brenda Cruz Ortiz

Por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, y de quienes eh recibida amistad, confianza, conocimientos y todo su ayuda en la realización de este proyecto.

A mis amigos

Con todos los que compartí buenos y malos momentos dentro y fuera de la escuela, gracias por todo su apoyo.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	i
LISTA DE ABREVIATURAS.....	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	4
ANTECEDENTES	4
2.1. Procesos de oxidación avanzada.....	5
2.2. Fotocatálisis heterogénea	7
2.2.1. Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico	10
2.2.2.1. TiO ₂ como fotocatalizador	11
2.2.2.2. Fotocatalizadores alternativos al TiO ₂	13
2.2.2.3. Fotocatalizadores de óxidos de hierro.....	14
2.2.2.4. Fotocatalizadores de materiales compuestos a base de TiO ₂ /óxidos de hierro.....	17
2.3. Generación de especies reactivas de oxígeno.....	19
2.3.1. Especies reactivas de oxígeno (ROS) y su determinación.....	20
2.4. Problemática medioambiental de aguas contaminadas	21
2.4.1. Principales contaminantes	23
CAPÍTULO III	28
JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	28
3.1. Justificación.....	29
3.2. Hipótesis	30
3.3. Objetivo General	30
3.4. Objetivos Específicos.....	30
CAPÍTULO IV	32
PARTE EXPERIMENTAL	32

4.1. Etapa I.....	33
4.1.1. Síntesis de los óxidos de hierro	33
4.1.1.1. Síntesis de α -FeOOH.....	33
4.1.1.2. Síntesis de Fe_2O_3	34
4.2. Etapa II.....	35
4.2.1. Síntesis de los compósitos α -FeOOH-TiO ₂ y Fe_2O_3 -TiO ₂	35
4.2.1.1. Síntesis de los compósitos α -FeOOH-TiO ₂ y Fe_2O_3 -TiO ₂ mediante reacción <i>in situ</i>	36
4.3. Caracterización	39
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	39
4.3.2. Espectroscopia de reflectancia difusa	39
4.3.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	39
4.3.4. Análisis termogravimétrico (ATG)	40
4.4. Etapa III.....	40
4.4.1 Evaluación de la actividad antibacterial de los compósitos α -FeOOH-TiO ₂ y Fe_2O_3 -TiO ₂	40
4.4.1.1. Condiciones de cultivo	40
4.4.1.2. Pruebas de desinfección fotocatalítica.....	40
4.5. Etapa IV	42
4.5.1. Detección de especies reactivas de oxígeno (ROS)	42
4.5.1.1. Detección del radical hidroxilo (OH [•])	43
4.5.1.2. Detección de oxígeno singlete (¹ O ₂)	43
4.5.1.3. Detección del radical superóxido (O ₂ ^{•-})	44
4.5.1.4. Detección del peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).....	44
CAPÍTULO V	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
5.1. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	46
5.1.1. α -FeOOH	46
5.1.2. Fe_2O_3	47
5.1.3. Compósitos α -FeOOH-TiO ₂ y Fe_2O_3 -TiO ₂	48

5.2. Caracterización mediante espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa UV-vis	50
5.2.1. α -FeOOH	51
5.2.2. Fe_2O_3	52
5.2.3. Compósitos α -FeOOH- TiO_2 y Fe_2O_3 - TiO_2	53
5.3. Caracterización morfológica mediante microscopia electrónica de barrido de alta resolución	55
5.3.1. α -FeOOH	55
5.3.2. Compósitos α -FeOOH- TiO_2 y Fe_2O_3 - TiO_2	56
5.4. Análisis termogravimétrico	58
5.4.1. α -FeOOH	58
5.5. Desinfección fotocatalítica bajo luz UV	59
5.5.1- TiO_2	59
5.5.2. α -FeOOH y compósitos α -FeOOH- TiO_2	60
5.5.3. Fe_2O_3 y compósitos Fe_2O_3 - TiO_2	63
5.6. Detección de ROS generadas bajo luz UV-vis.....	67
5.6.1. Detección del radical hidroxilo.....	67
5.6.2. Detección de oxígeno singlete	68
5.6.3. Detección del radical superóxido	69
CAPÍTULO VI	72
CONCLUSIONES	72
CAPÍTULO VII	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación del proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de fotocatalizador de TiO ₂ (Idrissa, 2012).....	9
Figura 2. Estructuras cristalinas del TiO ₂ (Austin, 2008 & Woodley, 2009). ...	12
Figura 3. Representación esquemática de la generación de especies reactivas de oxígeno (García J, 2018).....	20
Figura 4. Reacción de oxidación de un electrón del grupo nitroso en p-nitrosodimetilanilina (RNO) por el radical hidroxilo.....	21
Figura 5. Esquema del proceso fotocatalítico en una bacteria Gram-negativa (Sunada y col., 2003).....	26
Figura 6. Diagrama de flujo de la síntesis de α-FeOOH.....	34
Figura 7. Diagrama de flujo de la síntesis de Fe ₂ O ₃	35
Figura 8. Reactor utilizado en la degradación de <i>E. coli</i> bajo irradiación UV (derecha) y LED (izquierda).	41
Figura 9. Espectro de DRX del TiO ₂ (P25 Aeroxide®).	46
Figura 10. Espectro de DRX para la obtención de la fase α-FeOOH mediante coprecipitación.	47
Figura 11. Espectro de DRX para la obtención de la fase Fe ₂ O ₃ mediante coprecipitación.	48
Figura 12. Espectros de DRX de los compósitos obtenidos mediante reacción <i>in situ</i> y activación mecánica para la relación estequiométrica 1:1, 1:3 y 3:1 correspondiente a α-FeOOH-TiO ₂	49
Figura 13. Espectros de DRX de los compósitos obtenidos mediante reacción <i>in situ</i> y activación mecánica para la relación estequiométrica 1:1, 1:3 y 3:1 correspondiente a Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	50
Figura 14. Espectro de absorción por reflectancia difusa UV-vis del TiO ₂ (P25 Aeroxide®).	51
Figura 15. Espectro de absorción por reflectancia difusa UV-vis de α-FeOOH.. ..	52
Figura 16. Espectro de absorción por reflectancia difusa UV-vis de Fe ₂ O ₃	53

Figura 17. Espectros de absorción por reflectancia difusa UV-vis de los compósitos de α -FeOOH-TiO ₂ mediante reacción <i>in situ</i> y activación mecánica.	54
Figura 18. Espectros de absorción por reflectancia difusa UV-vis de los compósitos de Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ mediante reacción <i>in situ</i> y activación mecánica....	54
Figura 19. Imágenes de MEB de α -FeOOH sintetizado mediante coprecipitación.....	56
Figura 20. Imágenes de MEB del compósito α -FeOOH-TiO ₂ sintetizado mediante reacción <i>in situ</i>	57
Figura 21. Imágenes de MEB del compósito Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ sintetizado mediante reacción <i>in situ</i>	58
Figura 22. Curva de ATG de α -FeOOH en atmósfera de aire.....	59
Figura 23. Gráfico de desinfección de <i>E. coli</i> a diferentes concentraciones de TiO ₂ bajo luz UV-vis: (■) oscuridad, (●) UV fotólisis, (▲) 72 mg/L, (▼) 150 mg/L, (◆) 300 mg/L, (◄) 500 mg/L, LD (límite de detección) = 2 UFC/mL.	60
Figura 24. Gráfico de desinfección de <i>E. coli</i> bajo luz UV: (■) TiO ₂ (P25), (●) TiO ₂ (P25) con activación mecánica, (▲) α -FeOOH, compósitos α -FeOOH-TiO ₂ mediante reacción <i>in situ</i> con diferentes relaciones estequiométricas (▼) 1:3 <i>in situ</i> , (◆) 1:1 <i>in situ</i> , (◄) 3:1 <i>in situ</i> , LD (límite de detección) = 2 UFC/mL.....	61
Figura 25. Gráfico de desinfección de <i>E. coli</i> bajo luz UV: (■) TiO ₂ (P25), (●) TiO ₂ (P25) con activación mecánica, (▲) α -FeOOH, compósitos α -FeOOH-TiO ₂ mediante activación mecánica con diferentes relaciones estequiométricas (▼) 1:3 molienda, (◆) 1:1 molienda, (◄) 3:1 molienda, LD (límite de detección) = 2 UFC/mL.....	63
Figura 26. Gráfico de desinfección de <i>E. coli</i> bajo luz UV: (■) Fe ₂ O ₃ , compósitos Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ mediante reacción <i>in situ</i> con diferentes relaciones estequiométricas (●) 1:1 <i>in situ</i> , (▲) 1:3 <i>in situ</i> , (▼) 3:1 <i>in situ</i> , (◆) TiO ₂ (P25), (◄) TiO ₂ (P25) con activación mecánica, LD (límite de detección) = 2 UFC/mL.....	64
Figura 27. Gráfico de desinfección de <i>E. coli</i> bajo luz UV: (●) Fe ₂ O ₃ , compósitos Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ mediante activación mecánica con diferentes relaciones estequiométricas (▲) 1:1 molienda, (▼) 1:3 molienda, (◆) 3:1 molienda, (◄) TiO ₂	

(P25); (▶) TiO ₂ (P25) con activación mecánica, LD (límite de detección) = 2 UFC/mL.....	65
Figura 28. Gráfico de desinfección de <i>E. coli</i> bajo luz visible: (■) TiO ₂ (P25), (●) TiO ₂ (P25) con activación mecánica, compósitos mediante activación mecánica: (▲) TiO ₂ -α-FeOOH 1:3 Molienda, (▼) TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 1:3 molienda, (◆) luz LED...	66
Figura 29. Gráfico de la producción del radical hidroxilo bajo irradiación UV con (●) TiO ₂ con activación mecánica, (▼) TiO ₂ , compósitos α-FeOOH-TiO ₂ con relación estequiométrica 1:3 (▲) mediante activación mecánica, (◆) mediante reacción <i>in situ</i> , (◀) α-FeOOH, (■) control sin catalizador.....	68
Figura 30. Gráfico de la producción de oxígeno singlete bajo irradiación UV con (▲) TiO ₂ con activación mecánica, (◆) TiO ₂ , compósitos α-FeOOH-TiO ₂ con relación estequiométrica 1:3 (●) mediante activación mecánica, (▼) mediante reacción <i>in situ</i> , (◀) α-FeOOH, (■) control sin catalizador.....	69
Figura 31. Gráfico de la producción de radical superóxido bajo irradiación UV con (●) TiO ₂ con activación mecánica, (▼) TiO ₂ , compósitos α-FeOOH-TiO ₂ con relación estequiométrica 1:3 (▲) mediante activación mecánica, (◆) mediante reacción <i>in situ</i> , (◀) α-FeOOH, (■) control sin catalizador.....	70
Figura 32. Proceso fotocatalítico para el compuesto α-FeOOH-TiO ₂	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Algunos procesos de oxidación avanzada.	6
Tabla 2. Características comparativas de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas (Nakano y col., 2013).....	27
Tabla 3. Relaciones estequiométricas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	36
Tabla 4. Relaciones estequiométricas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$	37
Tabla 5. Relaciones estequiométricas de $\text{FeOOH}-\text{TiO}_2$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$	38
Tabla 6. Concentraciones de TiO_2 (P25 Aeroxide ®) evaluadas para determinar la cantidad optima de material.	42

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD: Análisis térmico diferencial

ATG: Análisis térmico gravimétrico

DRX: Difracción de rayos X

MEB: Microscopia electrónica de barrido

nm: Nanómetro

$^1\text{O}_2$: Oxígeno singlete

OH^\cdot : Radical hidroxilo

$\text{O}_2^{\cdot-}$: Radical superóxido

POA: Procesos de oxidación avanzada

ROS: Especies reactivas de oxígeno

Rpm: revoluciones por minuto

UFC/mL: Unidades formadoras de colonias por mililitro

BV: Banda de valencia

BC: Banda de conducción

λ : Longitud de onda

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se ha centrado en la preparación, caracterización y evaluación de los óxidos de hierro tipo goetita (α -FeOOH) y hematita (Fe_2O_3), así como de los compósitos a base de α -FeOOH- TiO_2 y Fe_2O_3 - TiO_2 para su aplicación como materiales fotocatalíticos en procesos de desinfección contra ciertos microorganismos como la *Escherichia coli*, *streptococcus faecalis*, *shigella dysenteriae*, *salmonella*, entre otras.

La síntesis de los óxidos de hierro se realizó por medio del método de coprecipitación, seguido de un tratamiento térmico de 450 °C para el caso de hematita únicamente. La preparación de los compósitos se llevó a cabo mediante reacción *in situ* durante la síntesis de los óxidos de hierro o por activación mecánica en un molino planetario de alta energía, esto con el fin de comparar los efectos del tipo de síntesis sobre las propiedades finales de los compósitos. Se prepararon compósitos de α -FeOOH- TiO_2 y Fe_2O_3 - TiO_2 donde se varió la relación estequiométrica de material; las relaciones estequiométricas para los compósitos fueron: (α -FeOOH/ Fe_2O_3)/ TiO_2 1:1, 1:3 y 3:1, respectivamente. Posteriormente se realizó la caracterización estructural de los materiales mediante difracción de rayos X; espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa y microscopia electrónica de barrido. Así mismo, se evaluó la actividad fotocatalítica de los compósitos mediante la desinfección de *E. coli* bajo irradiación UV o visible encontrando que el compósito α -FeOOH- TiO_2 presenta mejor eficiencia de desinfección que el compósito Fe_2O_3 - TiO_2 . Por último, se realizó la detección de las especies reactivas de oxígeno involucradas en el proceso fotocatalítico utilizando el compósito α -FeOOH- TiO_2 . Bajo irradiación UV se detectó el radical hidroxilo, superóxido y oxígeno singlete.

ABSTRACT

The present research work has focused on the preparation, characterization and evaluation of iron oxides type goetite (α -FeOOH) and hematite (Fe_2O_3) as photocatalytic materials in disinfection processes against certain microorganisms such as *Escherichia coli*, *Streptococcus faecalis*, *Shigella dysenteries*, *Salmonella*, among others. The synthesis of the iron oxides was carried out by means of the coprecipitation method, followed by a thermal treatment of 450 °C for the case of hematite only. The preparation of the composites was carried out by *in situ* reaction during the synthesis of the iron oxides or by mechanical activation in a high energy planetary mill, this in order to compare the effects of the type of synthesis on the final properties of the composites. Compositions of α -FeOOH-TiO₂ and Fe₂O₃-TiO₂ were prepared where the stoichiometric ratio of material was varied; the stoichiometric ratios for the composites were: (α -FeOOH / Fe₂O₃) / TiO₂ 1:1, 1:3 and 3:1, respectively. Subsequently, the structural characterization of the materials was carried out by means of X-ray diffraction; UV-visible spectroscopy by diffuse reflectance and scanning electron microscopy. Likewise, the photocatalytic activity of the composites was evaluated by disinfecting *E. coli* under UV or visible irradiation, finding that the α -FeOOH-TiO₂ composite presents better disinfection efficiency than the Fe₂O₃-TiO₂ composite. Finally, the detection of the reactive oxygen species involved in the photocatalytic process was carried out using the α -FeOOH-TiO₂ composite. The hydroxyl radical, superoxide and singlet oxygen were detected under UV irradiation.