



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y
TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**“Estudio en el efecto de la funcionalización de nanopartículas de TiO_2
dopadas con Ag en el desempeño de las membranas fotocatalíticas”**

Presenta:

Nayeli Camarillo Piñas

Para obtener el título de:

Maestra en Ciencias Ambientales

Co-director de Tesis:

Dr. César Nieto Delgado

Co-director de Tesis:

Dra. Gladis Judith Labrada Delgado

San Luis Potosí, S.L.P., noviembre 2021



CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE TESIS

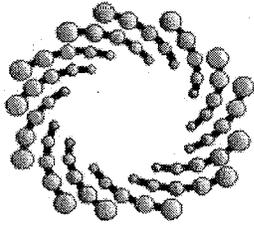


CRÉDITOS INSTITUCIONALES

Esta Tesis fue elaborada en el Laboratorio de Biotecnología II de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., bajo la dirección y asesoría del Dr. César Nieto Delgado, Dra. Gladis J. Labrada Delgado y Dra. Fátima Rodríguez Pérez.

Durante la realización de este trabajo, el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT 1008558). La presente investigación fue financiada con recursos provenientes del fondo FOSEC SEP-INVESTIGACIÓN BÁSICA solicitud CB-2017-2018-A1-S-42518 de la convocatoria FSSEP02-C-2018-2.

El posgrado en Ciencias Aplicadas con opción en Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., se encuentra inscrito dentro del Programa Nacional de Posgrados del CONACYT.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 095 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 18 días del mes de noviembre del año 2021, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dra. Gladis Judith Labrada Delgado	Presidenta	IPICYT
Dr. César Nieto Delgado	Secretario	IPICYT
Dra. Fátima Pérez Rodríguez	Sinodal externo	NANOQEM
Dr. Rodolfo Ramos González	Sinodal externo	UAdeC

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Nayeli Camarillo Piñas

sobre la Tesis intitulada:

Estudio del efecto de la funcionalización de nanopartículas de TiO_2 dopadas con Ag en el desempeño de membranas fotocatalíticas

que se desarrolló bajo la dirección de

Dra. Gladis Judith Labrada Delgado

Dr. César Nieto Delgado

El Jurado, después de deliberar, determinó

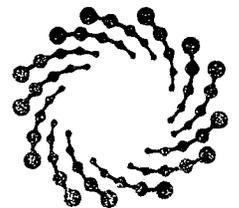
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 18 días del mes de noviembre de 2021.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

DEDICATORIAS

A mis papás, Susana y Javier por apoyarme siempre, por estar conmigo en todas las etapas de mi vida, en cada aventura nueva, por festejar conmigo mis pequeños y grandes logros, por su resiliente tolerancia en mis momentos de estrés y sobretodo por que, con sus llamadas nocturnas, la distancia nunca se sintió. Gracias infinitas por todas las cosas que hacen y siguen haciendo por mí. Gracias papá, por que desde que te dije que quería entrar al posgrado, siempre me apoyaste y de inmediato y sin pensarlo dos veces, me acompañaste a León y a Guanajuato a terminar de reunir los requisitos que necesitaba para postularme. Gracias mamá, por que siempre que me ahogaba en un vaso de agua estabas ahí con tus consejos siempre acertados y por hacerme ver que no todo en la vida es trabajo o escuela y que hay cosas no tangibles que son más importantes. Y por tus mensajes y stickers diarios de buenos días que al leerlos siempre me sacaron una sonrisa.

Los amo y admiro infinitamente y espero algún día poder llegar a ser como ustedes.

A Nacho, mi hermano por aligerarme mis momentos de estrés con los últimos memes y videos de internet y por enseñarme a que la vida, a veces, no hay que tomársela tan enserio.

A mí tía Eva, a mí tía Mela y a mí mamaíta que cada que regresaba a casa me recibían con la mayor alegría y cariño del mundo y cada que me iba me preguntaban “¿y ahora...cuándo regresas?”. A ustedes, gracias por acompañarme siempre y por su resiliente tolerancia.

Las quiero infinitamente.

A Jair, porque desde el día cero en que comenzó esta aventura del posgrado ha estado conmigo apoyándome, compartiendo la alegría que sentí cuando me aceptaron, la emoción de cuando me salía un experimento, pero también compartiendo mis momentos de frustración y enojo. Gracias por aguantar mis momentos de estrés y de frustración y por recordarme que incluso de las malas experiencias, se aprenden cosas buenas.

Gracias por saber estar.

La culminación de esta etapa de mi vida, no hubiera sido posible sin su infinito apoyo y amor. ¡A todos ustedes, con cariño!

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Fátima Rodríguez Pérez, por la oportunidad de trabajar bajo su asesoría en un tema de mi interés y por el apoyo brindado a lo largo de este proyecto.

A la Dra. Gladis J. Labrada Delgado, por ayudarme a procesar mis miles de muestras, por enseñarme a montar muestras en SEM, por las palabras de aliento, por el seguimiento y asesoría que siempre me brindó a lo largo del desarrollo de este proyecto.

Al Dr. César Nieto Delgado, por todo su apoyo en el desarrollo de este proyecto, por su disponibilidad cada que tenía dudas y por sus recomendaciones que permitieron la culminación de este proyecto.

Al Dr. Rodolfo Ramos González y Dra. María Concepción García Castañeda y por el tiempo dedicado en tutorales, así como sugerencias y comentarios.

A Dulce, ¡la mejor hermana académica que pude tener! Por toda tu paciencia, por que siempre que tenía dudas, me ayudabas a despejarlas, por ayudarme con mis experimentos, por las pláticas y discusiones que teníamos acerca de nuestros resultados y nuestra típica pregunta “¿te suena lógico lo que digo?”. Por ser la mejor compañía en el laboratorio a las 7 am y por los cafés y pláticas que aligeraban lo pesado que puede llegar a ser el trabajo experimental. ¡Mil gracias futura Dra. Dulce! sin tu ayuda jamás hubiera podido concluir este proyecto, este pequeño logro, sin duda, también es tuyo.

A Lilia por las pláticas en el laboratorio, los viernes de pan y las comidas compartidas, en donde las pláticas aligeraban lo pesado del día.

A los técnicos de laboratorio de la División de Ciencias Ambientales a la Dra. Elizabeth D. Isaacs Paez y M. en C. Guillermo Vidriales por su apoyo en los laboratorios.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) por facilitar el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto y a la L.Q María Guadalupe Ortega Salazar por su apoyo para procesar mis muestras.

Al Laboratorio de Nuevos Materiales y Catálisis Heterogénea Ambiental-LANOCAT, de la División de Materiales Avanzados del IPICYT por facilitar el uso de sus instalaciones y al Dr. Pavel Hernández del Castillo por su apoyo para procesar mis muestras.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	15
2. ANTECEDENTES	17
2.1 MEMBRANAS.....	17
2.1.1 Clasificación de membranas.....	17
2.1.2 Materiales de síntesis de membranas	20
2.1.2.1 Polimetilmetacrilato (PMMA).....	21
2.1.3 Procesos de síntesis de membranas.....	21
2.1.3.1 Inversión de fases.....	24
2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)	25
2.2.1 Fotocatálisis Heterogénea.....	26
2.2.2 Mecanismos de formación de radicales en fotocatalisis heterogénea.....	27
2.3 DOPAJE DE SEMICONDUCTORES.....	30
2.4 NANOTECNOLOGÍA	31
2.4.1 Síntesis de nanopartículas (NPs).....	33
2.4.2 Nanopartículas de TiO ₂ y Ag.....	34
2.4.3 Incorporación de NPs a membranas poliméricas	36
2.4.4 Funcionalización de las NPs.....	38
2.4.4.1 Agentes funcionalizantes.....	39
2.5 MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS.....	40
2.5.1 Membranas en el tratamiento de aguas residuales.....	41
3. JUSTIFICACIÓN	44
4. HIPÓTESIS.....	45
5. OBJETIVOS.....	45
5.1 OBJETIVO GENERAL	45
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
6. METODOLOGÍA.....	46
6.1 MATERIALES.....	46
6.2 DOPAJE DE TiO ₂ CON AG	46
6.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NPs DE TiO ₂	47
6.4 SÍNTESIS DE LAS MEMBRANAS POR MÉTODO DE INVERSIÓN DE FASES.....	48
6.5 CARACTERIZACIÓN DE NPs DE TiO ₂ /AG	49
6.5.1 Identificación de NPs de Ag sobre NPs de TiO ₂ mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49
6.5.2 Cuantificación del dopaje de NPs de TiO ₂ con NPs de Ag mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	49
6.5.3 Prueba cualitativa de hidrofobicidad para las NPs de TiO ₂ funcionalizadas	50
6.5.4 Identificación de grupos funcionales en la funcionalización de NPs de TiO ₂ mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	50
6.5.5 Determinación del grado de funcionalización de NPs de TiO ₂ mediante análisis termogravimétrico (TGA)	50
6.5.6 UV-Vis y estimación del Band Gap para las NPs de TiO ₂ /Ag.....	51
6.6 CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS	52
6.6.1 Cuantificación de la liberación de NPs en la membrana mediante ICP-OES.....	52
6.6.2 Evaluación de la dispersión de NPs en la membrana mediante el análisis Termogravimétrico (TGA)	53
6.6.3 Porosidad, tamaño de poro y flujo.....	53

6.7 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS	54
6.9 RECUPERACIÓN DEL FLUJO DE LAS MEMBRANAS EN LA FOTOCATÁLISIS BAJO LUZ VISIBLE	57
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	57
7.1 DOPAJE DE NPs DE TiO ₂ CON NPs DE AG.....	57
7.1.1 <i>Identificación de NPs de Ag sobre NPs de TiO₂ mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	58
7.1.2 <i>Cuantificación del dopaje de NPs de TiO₂ con NPs de Ag mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)</i>	60
7.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS NPs DE TiO ₂ FUNCIONALIZADAS	61
7.2.1 <i>Prueba cualitativa de hidrofobicidad para las NPs de TiO₂ funcionalizadas</i>	61
7.2.2 <i>Identificación de grupos funcionales en la funcionalización de NPs de TiO₂ mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)</i>	63
7.2.3 <i>Determinación del grado de funcionalización de NPs de TiO₂ mediante análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	64
7.3 ESTIMACIÓN DE BAND GAP DE LAS NPs DE TiO ₂ /AG FUNCIONALIZADAS Y SIN FUNCIONALIZAR.....	67
7.4 SÍNTESIS DE LAS MEMBRANAS POR MÉTODO DE INVERSIÓN DE FASES.....	69
7.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	70
7.5.1 <i>Pruebas de liberación de NPs en la membrana y cuantificación por ICP-OES</i>	70
7.5.2 <i>Evaluación de la dispersión de NPs en la membrana mediante análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	71
7.5.3 <i>Porosidad, tamaño de poro y flujo</i>	72
7.6 PROPIEDADES MECÁNICAS Y FOTOCATALÍTICAS.....	74
7.6.1 <i>Evaluación mecánica de las membranas</i>	74
7.6.2 <i>Actividad fotocatalítica de las NPs</i>	77
7.6.3 <i>Actividad fotocatalítica de la membrana bajo luz UV y Visible</i>	79
7.7 RECUPERACIÓN DEL FLUJO DE MEMBRANAS EN LA FOTOCATÁLISIS BAJO LUZ VISIBLE.....	83
8. CONCLUSIONES	85
9. PERSPECTIVAS	86
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de las membranas (Crittenden, 2012).	19
Tabla 2. Potencial de oxidación de los principales radicales (Crittenden, 2012).	25
Tabla 3. POA fotoquímicos y no fotoquímicos (Augusto et al., 2006)	26
Tabla 4. Ecuaciones principales en el proceso fotocatalítico (Al-Mamun et al., 2019).	29
Tabla 5. Composición y nomenclatura de la NPs.	47
Tabla 6. Nomenclatura y composición de las membranas.	49
Tabla 7. Porcentaje de dopado de NPs de Ag sobre el TiO ₂ .	60
Tabla 8. Grado de funcionalización real estimado por TGA de las NPs funcionalizadas.	67
Tabla 9. Estimación del Band Gap por el método gráfico de Tauc para las NPs de TiO ₂ funcionalizadas y sin funcionalizar, dopadas con Ag.	69
Tabla 10. Cuantificación de NPs liberadas al medio acuoso después de las pruebas de liberación (mg de NPs/g de membrana).	70
Tabla 11. Resultados de dispersión de NPs en membranas por TGA (wt%).	71
Tabla 12. Porosidad, tamaño de poro y flujo de las membranas con NPs sin funcionalizar y funcionalizadas.	72
Tabla 13. Espesor de las membranas.	74
Tabla 14. Propiedades mecánicas de las membranas.	76
Tabla 15. Porcentaje de recuperación de las membranas después de ser irradiadas por luz visible.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de una membrana (“Membr. Desalin. Technol.,” 2011).	17
Figura 2. Configuración de una membrana (“Membr. Desalin. Technol.,” 2011).	18
Figura 3. Clasificación de las membranas de acuerdo su tamaño de poro (Crittenden, 2012).	19
Figura 4. Estructura química del PMMA.	21
Figura 5. Técnicas utilizadas para la síntesis de membranas poliméricas (Nasir et al., 2019).	23
Figura 6. Proceso de síntesis de membrana por el método de inversión de fases.	24
Figura 7. Reperesentación de un proceso de separación y transporte de carga de un material semicondutor por foto-excitación.	28
Figura 8. Mecanismo de degradación de los compuestos orgánicos en el proceso de UV-TiO ₂ (Al-Mamun et al., 2019).	29
Figura 9. Fenómeno de depósito de metales sobre la superficie de los catalizadores de TiO ₂ para la creación de estados intermedios de energía y reducción del band gap total (Tae Park et al., 2017).	31
Figura 10. Tamaño de los nanomateriales (Cigales Canga, 2016).	32
Figura 11. Relación volumen-superficie de los materiales (Olvera et al., 2017).	32
Figura 12. Resonancia de plasmón superficial de NPs metálicas (Tae Park et al., 2017).	35
Figura 13. Estructura típica de las membranas poliméricas (Yin & Deng, 2015).	37
Figura 14. Métodos de funcionalización de NPs.	39
Figura 15. Estructura convencional de un ácido graso.	40
Figura 16. Tren típico de tratamiento de agua residual (Crittenden, 2012).	42
Figura 17. Tren de tratamiento de agua residual con membranas (Crittenden, 2012).	43
Figura 18. Reacción de esterificación.	47
Figura 19. (a) se muestra el sistema usado para los lavados de las NPs, (b) se muestran las NPs recuperadas en el papel filtro después de haber estado en la estufa para eliminar residuos del solvente.	48
Figura 20. Probeta utilizada para la evaluación.	55
Figura 21. Sistema fotocatalítico.	56
Figura 22. NPs de TiO ₂ dopadas con NPs de Ag.	58
Figura 23. Micrografías SEM de NPs (a) PT, (b) P1, (c) P2 y (d) P3.	59
Figura 24. EDS de NPs P3.	60
Figura 25. Prueba cualitativa de hidrofobicidad de las NPs. (a) NPs sin funcionalizar, (b) NPs funcionalizadas.	61
Figura 26. Reacción de esterificación del ácido láurico con el TiO ₂ .	62
Figura 27. Hidroxilación de la superficie del TiO ₂ debido a la adsorción química del agua en el TiO ₂ (Salazar et al., 2020).	62
Figura 28. Espectros FTIR (a) Aceite de coco, (b) NPs de TiO ₂ /Ag sin funcionalizar, (c) NPs de TiO ₂ /Ag funcionalizadas.	63
Figura 29. Termograma del aceite de coco.	65
Figura 30. Termogramas de las NPs sin funcionalizar (a) y NPs funcionalizadas (a) PTF, (b) P1F, (c) P2F, (d) P3F.	66
Figura 31. a) Espectro UV-Vis de las NPs de TiO ₂ sin funcionalizar dopadas con Ag, (a ¹) Gráfico de Tauc.	68
Figura 32. (b) Espectro UV-Vis de las NPs de TiO ₂ funcionalizadas con Ag, (b ¹) Gráfico de Tauc.	68
Figura 33. Proceso de síntesis de membranas por inversión de fases.	70
Figura 34. Elección de cuadrantes para toma de muestra de membrana para evaluar dispersión de NPs por TGA.	71
Figura 35. Porosidad, tamaño de poro y flujo de las membranas.	73
Figura 36. Micrografías SEM de membranas a) PMMA, b) MPT, c) MP1, d) MP2, e) MP3, f) MPTF, g) MP1F, h) MP2F e i) MP3F.	75
Figura 37. Evaluación de la actividad fotocatalítica de las NPs bajo luz UV.	77
Figura 38. Mecanismo de sepración de carga bajo irradiación de luz UV (Friehs et al., 2016).	78
Figura 39. Eficiencia de degradación de las membranas bajo luz UV.	79

<i>Figura 40. a) Mecanismo de separación de carga, b) Mecanismo de transferencia de carga (Friehs et al., 2016)</i>	<u>80</u>
<i>Figura 41. Eficiencia de degradación de las membranas bajo luz visible.</i>	<u>81</u>
<i>Figura 42. Recuperación de flujo de las membranas.</i>	<u>83</u>

ABREVIATURAS

AC: Aceite de coco

Ag: Plata

AM: Azul de metileno

BC: Banda de conducción

BV: Banda de valencia

Bg: Banda prohibida “band gap”

FTIR: Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

ICP-OES: Espectrometría de emisión atómica acoplada a plasma

MPa: Mega Pascales

N: Newton

NPs: Nanopartículas

O⁻²: Radical súper óxido

OH: Radical hidroxilo

PMMA: Polimetilmetacrilato

POA: Procesos de oxidación avanzada

PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales

r_m: tamaño de poro

RPS: Resonancia de plasmón superficial

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TGA: Análisis termogravimétrico

TiO₂: Dióxido de titanio

UF: Ultrafiltración

UV: Ultravioleta

RESUMEN

Las membranas fotocatalíticas son materiales que están compuestos por una membrana polimérica y un fotocatalizador. Estos sistemas permiten integrar procesos de filtración por membrana y al mismo tiempo la degradación del contaminante retenido mediante procesos de oxidación avanzada (POA). El dióxido de titanio (TiO_2) es el fotocatalizador más utilizado debido a su baja energía de bandgap ($B_g=3.2$ eV). Si bien, la eficiencia de las membranas fotocatalíticas ha sido probada satisfactoriamente, se siguen buscando alternativas para mejorar el desempeño de estos sistemas. Por lo anterior se planteó dopar las NPs de TiO_2 con plata (Ag) con el fin activar al fotocatalizador en luz visible ($\lambda>400\text{nm}$), además de funcionalizar a las NPs de TiO_2 con aceite de coco (AC) para así mejorar el anclaje y favorecer su dispersión en la matriz polimérica. La matriz polimérica se sintetizó mediante la técnica de inversión de fases, ya que es uno de los métodos más rentables para la fabricación de membranas, flexibles a nivel laboratorio y fácilmente escalables para fines comerciales. Mediante el dopaje de Ag a las NPs de TiO_2 se logró disminuir el B_g del nanocomposito TiO_2/Ag a $B_g=2.07$ eV, pudiéndose llevar a cabo la actividad fotocatalítica bajo luz visible, además de que la incorporación de estas NPs al TiO_2 modificaron las propiedades mecánicas de las membranas. Por otra parte, se realizaron pruebas de recuperación de flujo, mediante las cuales se pudo evaluar la actividad fotocatalítica de los nanocompositos de TiO_2 funcionalizados y sin funcionalizar dopados con Ag y el mayor porcentaje de recuperación (7.64%) fue obtenido por las NPs con TiO_2 funcionalizadas dopadas con Ag, lo cual indica que el dopaje con NPs de Ag a las NPs de TiO_2 permitió la actividad fotocatalítica bajo luz visible, limpiando así la membrana con incrustaciones de azul de metileno (AM) e incrementando el flujo, además se puede inferir que la funcionalización de las NPs de TiO_2 promueven su dispersión a través de la membrana mejorando así su actividad fotocatalítica.

Abstract

Photocatalytic membranes are materials that are composed by a polymeric membrane combined with a photocatalytic process. These systems allow the integration of membrane filtration and at the same time the degradation of the retained contaminants through advanced oxidation processes (AOP). Titanium dioxide (TiO_2) is the most widely used photocatalyst due to its low bandgap energy ($B_g=3.2$ eV). Even though, the efficiency of photocatalytic membranes has been successfully tested, alternatives to improve the performance of these systems are still being sought. Therefore, it was proposed to dope TiO_2 nanoparticles (NPs) with silver (Ag) NPs, in order to activate the photocatalyst in visible light ($\lambda>400\text{nm}$), in addition to functionalizing the TiO_2 NPs with coconut oil in order to reduce the NPs liberation from the membrane to the water environment and improve its dispersion through the polymeric membrane. The polymeric membrane was synthesized using the phase inversion technique, since it is one of the most cost-effective methods for manufacturing membranes, flexible at the laboratory level and easily scalable for commercial purposes. Through the doping of Ag to the TiO_2 NPs, it was possible to reduce the B_g of the TiO_2/Ag nanocomposite to XX eV, thus photocatalytic activity under visible light can be performed. Besides, the NPs addition on membranes modified their mechanical properties. In other matters, flow recovery tests were carried out, in order to evaluate the photocatalytic activity of the functionalized and non-functionalized TiO_2 NPs doped with Ag, and it was found that the highest recovery percentage (7.64%) was obtained by membranes with TiO_2 functionalized doped with Ag NPs, which indicates that that doping with Ag NPs allows activity under visible light, thus cleaning the membrane with methylene blue incrustations and increasing the flux, it can also be inferred that functionalization of TiO_2 NPs promote their dispersion through the membrane, improving their photocatalytic activity.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, con el crecimiento continuo de las industrias, la contaminación del agua se ha convertido en un grave problema ambiental, ya que los efluentes descargados provenientes de las industrias contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos que terminan en los cuerpos de agua. La eliminación de estos contaminantes representa un desafío para asegurar el suministro de agua limpia a todas las especies vivas. Por lo anterior, es necesario desarrollar métodos y tecnologías de tratamiento de agua residual que sean rentables y altamente eficientes.

Buscando métodos que permitan asegurar la eficiencia en el tratamiento de aguas residuales, se ha recurrido a la intensificación de procesos, cuyo principio es modificar un proceso optimizando su rendimiento, mejorando así el desempeño y calidad del proceso inicial. Derivado de lo anterior, se pueden establecer sinergias entre procesos, cuya combinación permite mejorar significativamente la eficiencia de estos procesos. Bajo el concepto anterior, se puede establecer una sinergia entre los procesos de filtración por membranas y los procesos de oxidación avanzada (POA), teniendo como resultado las membranas fotocatalíticas (Argurio et al., 2018).

Las membranas fotocatalíticas ofrecen varias ventajas en comparación a las membranas tradicionales, ya que además de integrar procesos de filtración por membrana al mismo tiempo se lleva a cabo la degradación de los contaminantes retenidos en la membrana mediante los POA, aumentando la eficiencia del proceso de tratamiento de agua. Así mismo, las membranas fotocatalíticas superan a las membranas convencionales en términos de reducción del ensuciamiento de membrana y mejorar la calidad del permeado. En las membranas convencionales es común que los contaminantes obstruyan los poros disminuyendo así el flujo, además de que esta membrana difícilmente puede degradar contaminantes intermedios, necesitando tratamientos posteriores. Por el contrario, las membranas fotocatalíticas son capaces de degradar todos los contaminantes orgánicos, al generar radicales reactivos al oxígeno bajo irradiación de luz UV, evitando así la formación de una capa de ensuciamiento, facilitando el buen permeado (Leong et al., 2014).

Trabajos recientes de (Saleh et al., 2019) y (Tae Park et al., 2017) han desarrollado membranas fotocatalíticas utilizando nanopartículas (NPs) de dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador. En las últimas cuatro décadas, estas NPs han atraído la atención de investigadores para ser utilizadas como fotocatalizadores, ya que este material, en comparación de otros, es fácilmente asequible y cuenta con un "Band Gap" (Bg) relativamente pequeño (3.2 eV) en comparación a otros semiconductores, además de que

se ha comprobado que muestran una buena capacidad para la purificación de aire y agua (MiarAlipour et al., 2018), ya que debido a su naturaleza fotocatalítica estas NPs son capaces de llevar a cabo la degradación de la materia orgánica natural y otros contaminantes orgánicos (Saleh et al., 2019).

Si bien, ya se ha comprobado un buen desempeño fotocatalítico del TiO_2 , en la actualidad diversas investigaciones se han centrado en mejorar la actividad fotocatalítica de este semiconductor, con el fin de incrementar la eficiencia de las membranas fotocatalíticas. Una opción, a lo anteriormente escrito, ha sido la de formar nanocompuestos con metales nobles (metales que tienden a mantenerse estables, sin reaccionar con otros elementos especialmente el oxígeno, por lo que no se oxidan y son resistentes a la corrosión), ya que este acoplamiento permite el reducir la recombinación de los pares hueco-electrón generados, además de extender la fotorrespuesta del catalizador a la región de luz visible debido a la resonancia de plasmón superficial (RPS), característica que solo poseen los metales nobles (Al-Mamun et al., 2019). Estudios realizados por (Tae Park et al., 2017) y (Lin et al., 2015) han reportado que las NPs de plata (Ag) es la opción más viable, dentro de los metales nobles, para dopar a las NPs de TiO_2 , debido a que son las menos costosas y han presentado buena estabilidad química.

Por otra parte, un aspecto importante a considerar en las membranas fotocatalíticas es la incorporación de las NPs en la matriz polimérica de la membranas, ya que trae consigo diversos retos entre ellos el conseguir una adecuada dispersión de estas NPs en la matriz polimérica además de evitar la formación de aglomerados, ya que estos aglomerados afectan la estructura de la membrana y el rendimiento de separación, y por último asegurar el buen anclaje de las NPs a las membranas, ya que de lo contrario, estos materiales podrían liberarse al medio acuoso pudiendo considerarse contaminantes emergentes. La dispersión de las NPs inorgánicas, la afinidad entre el polímero y las NPs, lo que promueve un mejor anclaje pueden mejorarse mediante la modificación superficial de las NPs por diferentes materiales. Esta funcionalización conduce a una menor aglomeración y a una alta dispersión de NPs en la superficie de la membrana, mejorando así las propiedades de la membrana y la eficiencia de la misma (Parvizian et al., 2020).

Bajo el contexto de lo anteriormente descrito, en el presente proyecto se sintetizaron membranas fotocatalíticas con NPs de TiO_2/Ag como fotocatalizadores, de los cuales las NPs de TiO_2 fueron funcionalizadas con el fin de mejorar su anclaje y dispersión en la membrana. Se evaluó el desempeño fotocatalítico de la membrana bajo luz UV y Visible, en función de las NPs funcionalizadas en comparación con las que no fueron funcionalizadas, además de

evaluar el anclaje de las NPs en la membrana. Asimismo, se evaluó la resistencia a la tracción de las membranas fotocatalíticas en función de la funcionalización de las NPs.

2. ANTECEDENTES

2.1 Membranas

Una membrana, dentro del contexto de la tecnología de membranas, se define como una barrera que separa dos fases y restringe el paso de numerosas especies químicas de manera selectiva (“Membr. Desalin. Technol.,” 2011). En los tratamientos en los cuales se utilizan las membranas, el proceso por lo general es el siguiente: se bombea agua contra la superficie de la membrana, lo que resulta en el influente que es la corriente de alimentación, este flujo pasa a través de la membrana sintética, la cual es semipermeable, lo que significa que es altamente permeable a algunos componentes de la corriente de alimentación y menos permeable (o impermeable) a otros. Durante su funcionamiento, los componentes permeables pasan a través de la membrana y los componentes impermeables se retienen en el lado de alimentación. Como resultado, la corriente del producto está relativamente libre de constituyentes impermeables y la corriente residual se concentra en constituyentes impermeables (Crittenden, 2012). En la Figura 1 se muestra el esquema general de una membrana.

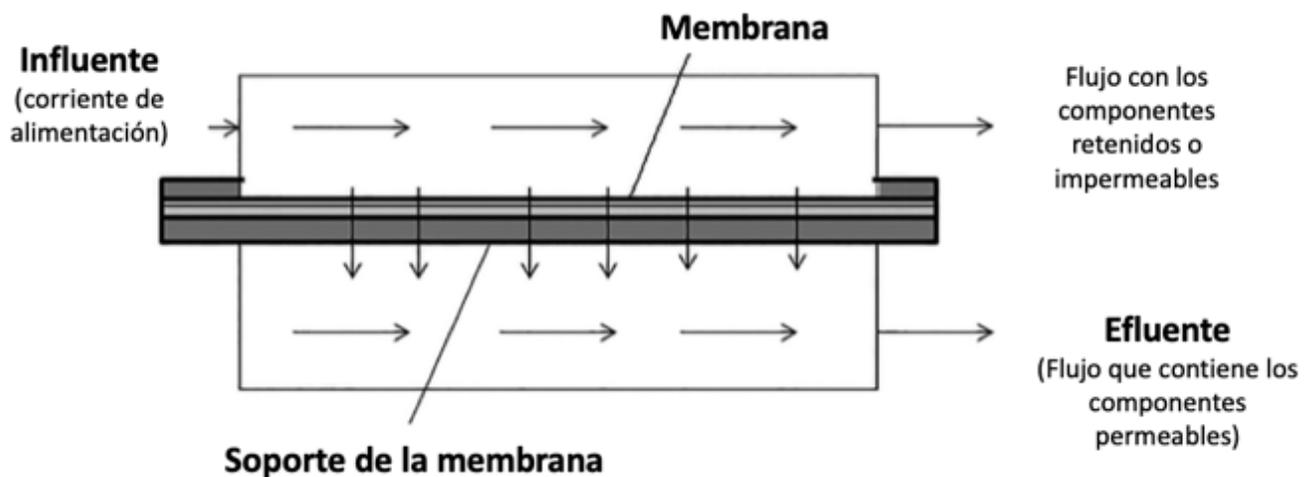


Figura 1. Esquema general de una membrana (“Membr. Desalin. Technol.,” 2011).

2.1.1 Clasificación de membranas

Aunque existen diversas formas de clasificar las membranas sintéticas, de manera general se pueden agrupar de la siguiente manera:

- Según la naturaleza del material de la membrana: materiales orgánicos o inorgánicos
- Morfología: membranas planas, tubulares, huecas, etc.
- Métodos de síntesis: inversión de fases, electrospinning, polimerización interfacial, etc.

Además de que estas membranas pueden estar cargadas eléctricamente o de naturaleza neutra, simétricas (estructura regular en relación forma y tamaño de poros), asimétricas (estructura irregular), homogéneas (que es en la que toda la membrana participa en el proceso de permeado de la sustancia), heterogéneas (el componente activo que propicia el proceso está anclado a la membrana) (“Membr. Desalin. Technol.,” 2011). En la Figura 2 se muestra las diferentes configuraciones que puede tener una membrana.

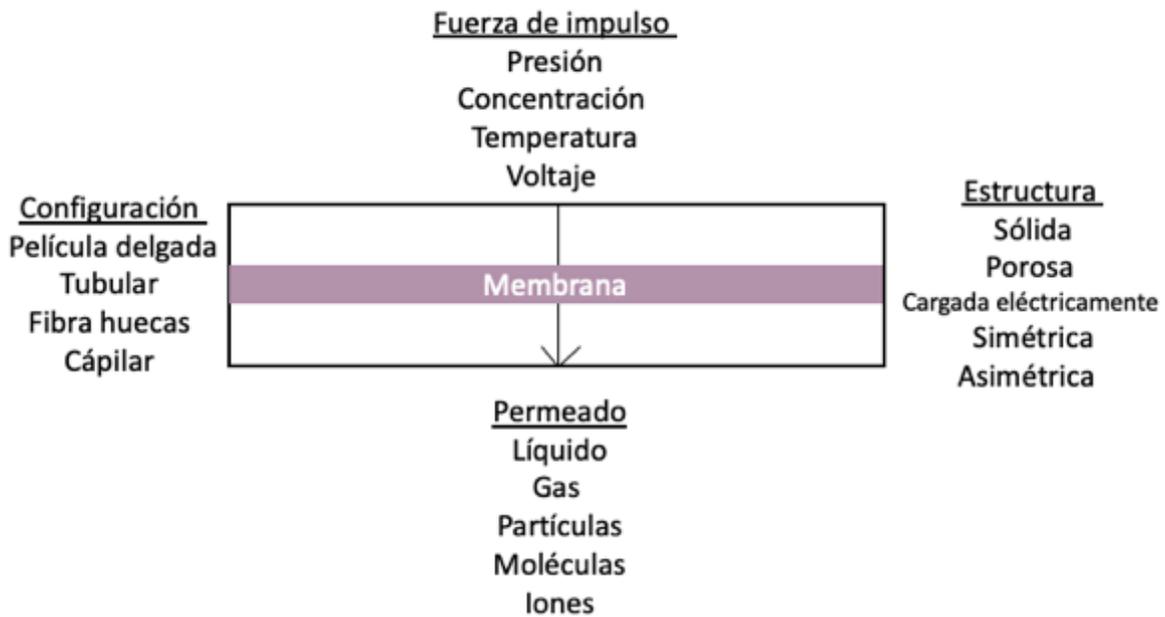


Figura 2. Configuración de una membrana (“Membr. Desalin. Technol.,” 2011).

Otro tipo de clasificación de gran relevancia y el más utilizado tanto en la investigación como de manera comercial es según el tipo de separación, en base al tamaño de poro, dando lugar a cuatro tipo de membranas: membranas de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO), cuyas características se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de las membranas (Crittenden, 2012).

Proceso	Fuerza Impulsora	Permeabilidad	Impermeabilidad	Aplicaciones
Microfiltración (MF)	Gradiente de presión	Sustancias solubles	Sólidos, bacterias	Industria alimenticia, procesos de clarificación
Ultrafiltración (UF)	Gradiente de presión	Sales, moléculas pequeñas	Macromoléculas y coloides	Remoción de aceites de emulsiones
Nanofiltración (NF)	Gradiente de presión	Especies monovalentes	Materia orgánica disuelta, iones divalentes	Eliminación de pesticidas en aguas subterráneas, metales pesados
Ósmosis Inversa (RO)	Gradiente de presión	Agua	Sólidos suspendidos y especies disueltas	Purificación de agua

En la Figura 3 se muestra la relación que existe entre el tamaño de poro y el mecanismo de separación de cada membrana.

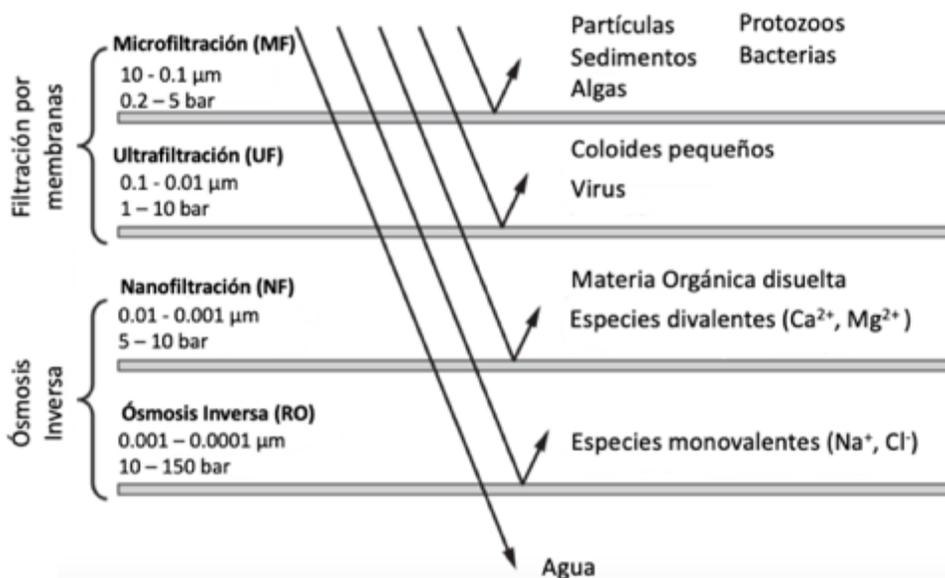


Figura 3. Clasificación de las membranas de acuerdo su tamaño de poro (Crittenden, 2012).

Actualmente, la tecnología de membrana contribuye con hasta el 53% del total de los procesos mundiales para la producción de agua limpia y es un enfoque eficaz para el tratamiento del agua debido a su simplicidad en la operación, sin adición de aditivos químicos (o menor cantidad), rentable, sin cambio de fase, alta productividad, fácil ampliación y alta capacidad de eliminación (Zahid et al., 2018).

2.1.2 Materiales de síntesis de membranas

Las membranas muestran diferentes propiedades y características según el material con el que se fabriquen. En general, los materiales de membrana se pueden clasificar en tres clases diferentes (Mansoori et al., 2020) que incluyen:

- Materiales orgánicos (polímeros)
- Materiales inorgánicos (cerámicos)
- Materiales biológicos

Las membranas poliméricas se consideran las más favorables para aplicaciones de purificación de agua debido a su alta resistencia mecánica, térmica y química.

Los polímeros pueden clasificarse según su fuente de origen:

- Polímeros naturales que se producen en la naturaleza y se obtienen de fuentes como plantas y animales.
- Polímeros sintéticos derivados del petróleo, que los humanos pueden sintetizar artificialmente en un laboratorio.

Dentro de los polímeros, los sintéticos son los más utilizados en diversas aplicaciones. Su uso es extendido debido al bajo coste de producción, además de que poseen propiedades y estructuras químicas idóneas debido a que han sido creados con el fin de cumplir con una función específica.

En el contexto de síntesis de membranas, los polímeros sintéticos son ampliamente utilizados por su costo de producción relativamente bajo, peso ligero y facilidad de procesamiento, además de que ciertas propiedades intrínsecas de los polímeros (elastómeros, termoestables o termoplásticos), benefician la formación de las membranas según el método de síntesis. Las matrices de polímeros más utilizadas incluyen termoplásticos amorfos, por ejemplo, polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS)) y termoestables (por ejemplo, epoxi, silicona). Actualmente se incorporan

diferentes tipos de rellenos inorgánicos en esas matrices con el fin de adicionar diversas propiedades a la matriz polimérica (Loste et al., 2019).

2.1.2.1 Polimetilmetacrilato (PMMA)

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un termoplástico ópticamente transparente y se usa ampliamente como un sustituto del vidrio inorgánico, ya que muestra una alta resistencia al impacto, es ligero, resistente a la rotura, entre otras características. La presencia del grupo metilo adyacente (CH₃) en la estructura del polímero evita que se empaque de manera cristalina y que gire libremente alrededor de los enlaces C-C. Esta es la razón por la cual se descubrió que el PMMA es un termoplástico amorfo. En la Figura 4 se muestra la estructura molecular del monómero del PMMA.

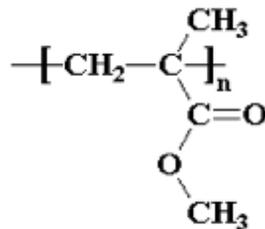


Figura 4. Estructura química del PMMA.

El PMMA se encuentra entre los polímeros que tienen alta resistencia a la exposición a la luz solar, además de que posee muy buena estabilidad térmica. En el campo de la resistencia mecánica, el PMMA no se fractura hasta la ruptura y resulta ser uno de los termoplásticos más duros con alta resistencia al rayado. Este polímero tiene una resistencia razonable a los productos químicos, no se ve afectado por soluciones acuosas de la mayoría de los productos químicos de laboratorio (U. Ali et al., 2015). Debido a su compatibilidad y fácil procesamiento, el PMMA ha sido utilizado ampliamente como matriz polimérica para el procesamiento de membranas (Yin & Deng, 2015).

2.1.3 Procesos de síntesis de membranas

Dos parámetros importantes tales como la naturaleza del polímero y la estructura final requerida de la membrana determinan el tipo de método utilizado para la preparación de la membrana. En general, los métodos para la preparación de membranas se clasifican en:

- **Inversión de fase:** Es un proceso mediante el cual una solución en fase líquida que contiene un polímero y un solvente se transforma de manera controlada a una fase sólida. Controlando la etapa inicial de la inversión de fase, se puede controlar la morfología de la membrana. El concepto de inversión de fases cubre una gama de técnicas diferentes, como la evaporación del solvente, la precipitación térmica, la precipitación por evaporación controlada, precipitación de la fase de vapor y la precipitación por inmersión. En este proceso, se vierte una solución del polímero sobre un soporte y luego se sumerge en un baño de coagulación que contiene un no solvente, donde tiene lugar un intercambio de solvente y no solvente, formándose así la membrana.
- **Polimerización Interfacial:** En esta técnica, se disuelven dos tipos diferentes de monómeros en sus respectivos disolventes inmiscibles y se genera una capa continua de polímero tras su reacción. Las entidades a nanoescala se incorporan antes del proceso de polimerización. La polimerización tiene lugar en la interfaz entre las dos fases. La selección de los monómeros para la polimerización puede producir capas de polímero selectivas, buena estabilidad térmica, resistencia a productos químicos y mejor durabilidad.
- **Mezcla:** Se basa en la mezcla directa de polímeros y entidades a nanoescala, por ejemplo, NPs metálicas. Tal mezcla se puede realizar de dos maneras: *Mezcla de solución:* Los nanomateriales y el polímero se diseminan en un solvente, el cual favorece la intercalación de los nanomateriales en la matriz polimérica. Los nanomateriales se dispersan mediante ondas ultrasónicas en el solvente y después se mezclan con el polímero. La membrana se forma mediante la evaporación del solvente. Esta técnica es más útil para los polímeros que son solubles en agua. *Mezcla de fusión:* los nanomateriales y el polímero se inyectan en la extrusora y se funden a alta temperatura durante una mezcla intensiva. Las membranas se forman a partir del polímero fundido.
- **Electrospinning:** Las membranas preparadas por electro hilado tienen una distribución relativamente homogénea de poros y una excelente interconectividad entre ellas, además de ser un método con buen control sobre la estructura de la membrana. En este método, se usa una fuente de voltaje para producir un campo eléctrico a través del colector y la gota de solución del polímero, que contiene los nanomateriales. El mecanismo involucrado en la formación de las membranas se basa en fuerzas electrostáticas. El electro hilado de la solución del polímero se basa

en evaporación del solvente para que el polímero se solidifique y forma una fibra del polímero (Nasir et al., 2019).

En la Figura 5 se muestra la descripción esquemática de las técnicas descritas anteriormente para la fabricación de membranas.

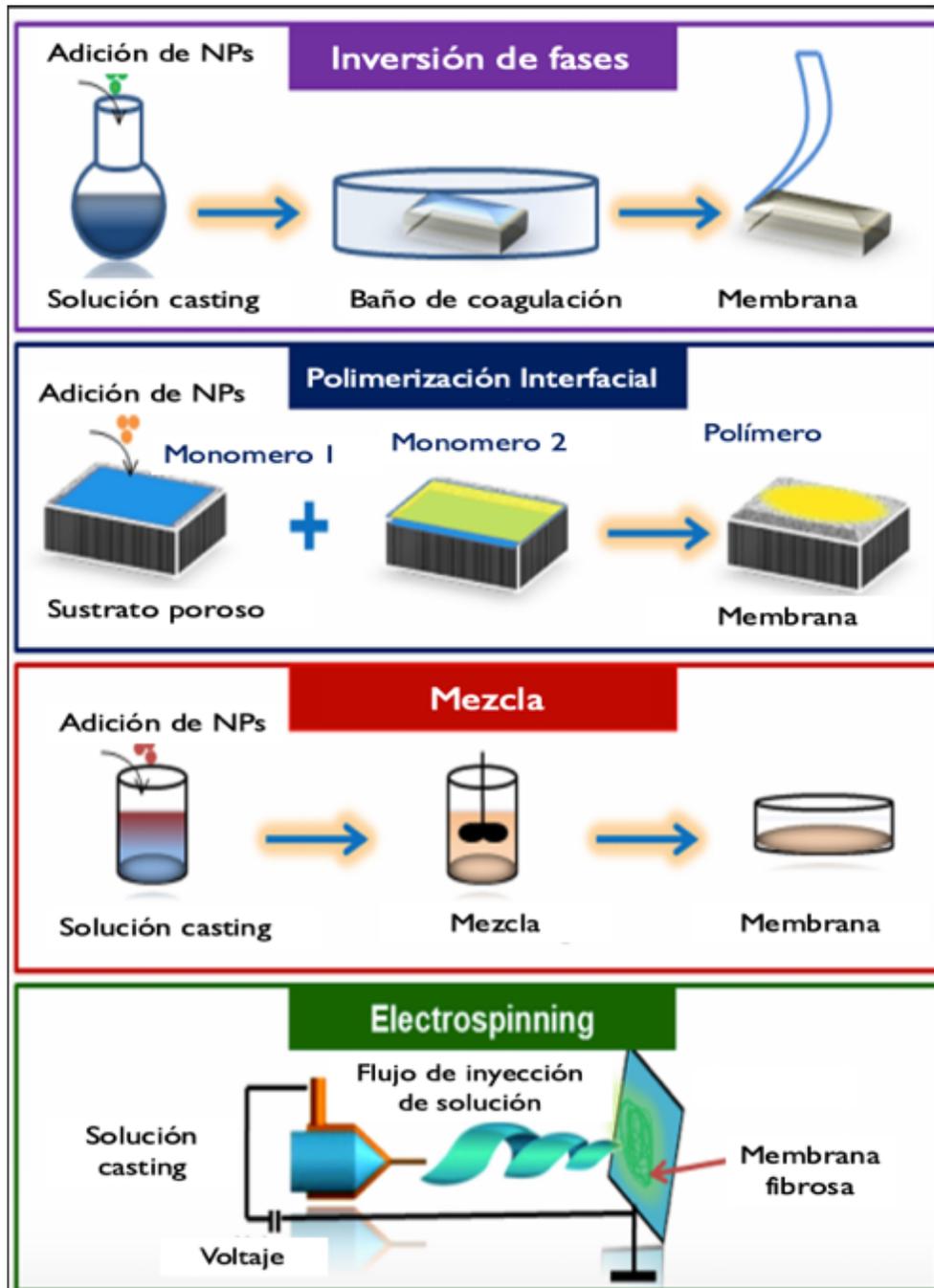


Figura 5. Técnicas utilizadas para la síntesis de membranas poliméricas (Nasir et al., 2019).

2.1.3.1 Inversión de fases

El método de inversión de fases se ha reportado como uno de los métodos más rentables para la fabricación de membranas a nivel laboratorio además de que son fácilmente escalables para fines comerciales (Nasir et al., 2019).

La inversión de fase es un proceso mediante el cual un polímero se transforma de manera controlada de una fase líquida a una fase sólida. Este método se basa en la variación en la estabilidad de la solución casting (polímero + solvente + nanomateriales), causada por el desequilibrio en la temperatura, el intercambio de masa entre el baño coagulante / no solvente y la evaporación del solvente. Como resultado, disminuye la energía libre de la solución que causa la separación de fases. El proceso de solidificación se inicia en la transición de una fase líquida a dos fases líquidas (desmezcla líquido-líquido). En una etapa determinada de esta desmezcla, una de las fases líquidas (la fase de alta concentración, el polímero) se solidificará de modo que se forme una matriz sólida. Controlando la etapa inicial de inversión de fase, se puede controlar la morfología de la membrana, es decir, se pueden fabricar membranas porosas o sin poros. La conversión de fase líquida a sólida se puede obtener de varias maneras: precipitación por inmersión, separación de fase inducida térmicamente, separación de fase inducida por evaporación y separación de fase inducida por vapor. La mayoría de las membranas que se sintetizan mediante esta técnica de inversión de fase, se preparan mediante precipitación por inmersión. En este proceso, se vierte la solución casting sobre un soporte adecuado y luego se sumerge en un baño de coagulación con un no solvente (generalmente agua), donde se lleva a cabo un intercambio de solvente y no solvente, formándose la membrana (Heckman et al., 1967), (Bussi et al., 2018).

En la Figura 6 se muestra el proceso de fabricación de membranas poliméricas por inversión de fases, mediante precipitación por inmersión.



Figura 6. Proceso de síntesis de membrana por el método de inversión de fases.

Este tipo de membranas se pueden sintetizar a partir de cualquier polímero que sea soluble en un solvente apropiado y que pueda precipitar en un no solvente. La concentración de polímero, el solvente elegido, el medio de coagulación, la temperatura, son solo algunos factores que serán determinantes para la formación del tamaño de poros y porosidad de la membrana características que a su vez tienen influencia en las propiedades químicas, térmicas y mecánicas de las membranas (Heckman et al., 1967). Según el estudio realizado por (Cervantes, 2016) ha reportado que estas membranas elaboradas por inversión de fases por precipitación por inmersión suelen tener un espesor típico entre 0.1 y 1 nm, además de que se reporta que la formación de poros son de diámetros de entre 2 a 50 nm.

2.2 Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

En el tratamiento del agua, los procesos de oxidación y reducción química se utilizan para el tratamiento de especies inorgánicas y orgánicas específicas que se encuentran en el agua. Para los compuestos orgánicos, el propósito es convertir los compuestos en formas inofensivas o más simples. Por ejemplo, es deseable oxidar compuestos orgánicos tóxicos hasta dióxido de carbono y fracciones orgánicas inertes. Por otra parte, las especies de metales inorgánicos se oxidan a formas insolubles y se eliminan del agua mediante precipitación.

El tratamiento de agua mediante oxidación avanzada (POA) involucra la generación de especies reactivas como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), el cual posee una gran capacidad para oxidar materia orgánica. Los radicales hidroxilos son efectivos en la destrucción de compuestos químicos orgánicos porque son electrófilos reactivos (que prefieren los electrones) que reaccionan de forma rápida y no selectiva con casi todos los compuestos orgánicos ricos en electrones (Crittenden, 2012). El potencial de oxidación del radical hidroxilo es de 2.80 V, el cual se reporta posee el segundo mejor potencial después del flúor, además de que, este radical tiene una gran diferencia con respecto a la velocidad de reacción con distintos compuestos, comprendiendo valores de 10^6 a 10^{11} ($\text{k}, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Augusto et al., 2006). En la Tabla 2 se muestra el potencial de oxidación de los principales radicales.

Tabla 2. Potencial de oxidación de los principales radicales (Crittenden, 2012).

Especie	Potencial de oxidación E° (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07

Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato de potasio	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Los radicales hidroxilo pueden ser generados mediante distintos procesos que pueden involucrar luz solar o artificial (proceso fotoquímico) o no. En la Tabla 3 se enlistan los POA fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 3. POA fotoquímicos y no fotoquímicos (Augusto et al., 2006)

POA fotoquímicos	POA no fotoquímicos
Oxidación en agua sub/súper crítica	Ozonización
Fotólisis ultravioleta de vacío (UVV)	Ozono/peróxido de hidrógeno
Ultravioleta/peróxido de hidrógeno	Procesos fenton
Ultravioleta/Ozono	Oxidación electroquímica
Fotólisis fenton	Plasma no térmico
Fotocatálisis Heterogénea	Ultrasonido

Los POA disponibles en el mercado que pueden considerarse para el tratamiento de agua a gran escala, son (1) ozono /peróxido de hidrógeno, (2) luz UV / ozono, (3) luz UV / peróxido de hidrógeno, (4) luz UV / TiO_2 , y (5) combinaciones de las tecnologías antes mencionadas (Crittenden, 2012).

2.2.1 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea para el tratamiento del agua se ha desarrollado continuamente desde 1973. Para las tecnologías avanzadas utilizadas para purificar el agua, la fotocatalisis heterogénea proporciona un alto rendimiento bajo procesos fisicoquímicos modificados (Wetchakun et al., 2019). El principio de la fotocatalisis heterogénea se basa en la utilización de catalizadores semiconductores, que generalmente son materiales sólidos.

Este proceso consiste en incorporar un semiconductor, el cual tiene la capacidad de absorber energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, para que posteriormente dicha energía sea utilizada para la generación de especies radicales en solución.

Los semiconductores, se caracterizan por poseer dos bandas de energía, la banda de valencia (BV) de menor nivel de energía y la banda de conducción (BC) mayor nivel de energía, separadas por una barrera de energía conocida como banda prohibida o band gap (Bg). Cuando un semiconductor es aislante, la BV que tiene el menor nivel de energía, se encuentra completamente ocupada y la BC con el mayor nivel de energía se encuentra vacía. Para que el material sea conductor se necesita generar una transferencia de carga con energía igual o mayor a la distancia que hay entre las dos bandas, para que así se lleve a cabo la absorción de fotones y se generen reacciones que conllevan a la formación de los radicales OH. Para generar esta transferencia de carga es necesario la foto-excitación del material semiconductor, el cual sucede de dos maneras; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a gastar en el proceso; y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor (Huerta et al., 2015).

Para que un semiconductor sea un fotocatalizador efectivo, se busca que posea una alta área superficial, una distribución uniforme de tamaño de partícula y de forma esférica. Actualmente, existe una gran variedad de semiconductores; sin embargo, para la formación de radicales OH, se busca que su BV se encuentre por debajo del potencial de reducción del agua (1.25 eV); asimismo, la BC debe de tener una energía superior a la del potencial de oxidación de la molécula de H₂O (0.0 eV, tomando como referencia un electrodo estándar de hidrógeno). Si bien, existen varios semiconductores que cumplen con este criterio, algunos como el sulfuro de cadmio (CdS) pueden ser tóxicos o económicamente inviables como el carburo de silicio (SiC). Dentro de los semiconductores, el TiO₂ se ha reportado tiene las mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido a la mayor capacidad de foto adsorción de oxígeno molecular y sus formas ionizadas (Huerta et al., 2015).

El mecanismo de formación de radicales utilizando el TiO₂ como semiconductor se discute a detalle en la siguiente sección.

2.2.2 Mecanismos de formación de radicales en fotocálisis heterogénea

Como se mencionó en la sección anterior, las bandas con las que cuentan los semiconductores están separadas por una brecha de energía (Bg). Para que este material se vuelva conductor se necesita generar una transferencia de carga, lo cual sucede de diferentes maneras, entre ellas la foto excitación. Así, cuando la superficie de un semiconductor es irradiada por luz $h\nu$ (donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de radiación) que tenga una mayor energía que el “band gap”, un electrón llega a pasar de la BV a la BC y se genera un par electrón/hueco (e⁻/h⁺). En los huecos generados, se llevan a

cabo las reacciones de oxidación y por medio de los electrones liberados se producen las reacciones de reducción. Cuando se generan los huecos, estos oxidan a moléculas de agua o iones OH^- que se encuentran en la superficie del semiconductor con lo que se forman radicales ($\text{HO} \bullet$) o de igual manera pueden oxidar directamente a moléculas orgánicas (Gautam et al., 2020). En la Figura 7 se muestra el mecanismo de foto excitación de un material semiconductor.

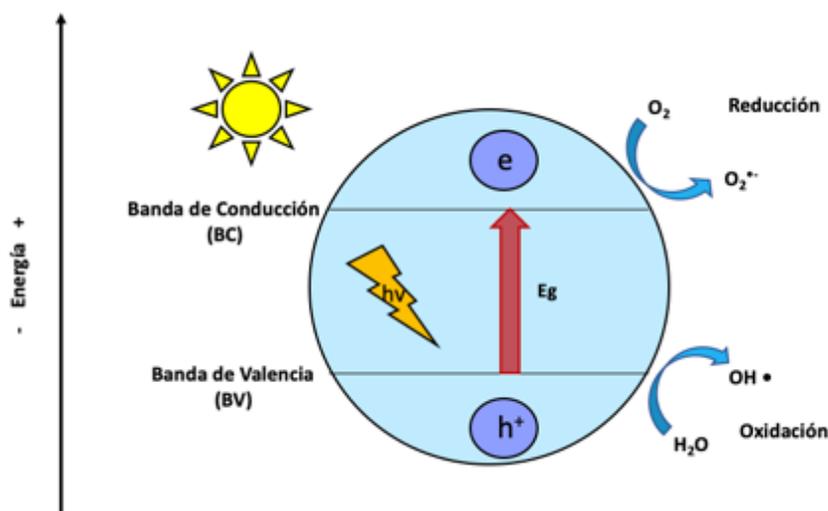


Figura 7. Representación de un proceso de separación y transporte de carga de un material semiconductor por foto-excitación.

Entre los semiconductores reportados en la literatura, el TiO_2 ha demostrado ser el más adecuado para la mayoría de aplicaciones ambientales. Lo anterior debido a que es fácilmente asequible, posee alta absorción ultravioleta que permite la degradación fotocatalítica de sustancias químicas en agua y aire, además de que se puede trabajar en condiciones de presión y temperatura ambiente sin la necesidad de agregar especies químicas (Al-Mamun et al., 2019).

El mecanismo de fotocatalisis del TiO_2 consiste en los siguientes pasos: cuando se irradian las NPs de TiO_2 con luz UV/visible, se producen agujeros fotogenerados (Ec. 1). Como resultado, los huecos fotogenerados experimentan una reacción de oxidación con OH^- o H_2O y por lo tanto se generan radicales $\text{OH} \bullet$ (Ec. 2 y 3). Este radical $\text{OH} \bullet$ es el principal responsable de la degradación de compuestos orgánicos. Como se muestra en la Ec. 4, se utiliza oxígeno (O_2) atrapado en los electrones, que evita la recombinación de huecos y electrones generados. Las Ec. 5 - 8 representan otras reacciones de la luz UV con el TiO_2 . Si el oxígeno es limitado, la rápida recombinación de electrones foto producidos y huecos en el TiO_2 ,

reducen la eficiencia de las reacciones (Al-Mamun et al., 2019). Las ecuaciones principales del proceso fotocatalítico se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4. Ecuaciones principales en el proceso fotocatalítico (Al-Mamun et al., 2019).

Reacción	
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e_{\text{BC}}^- + h_{\text{BV}}^+)$	Ec. 1
$\text{TiO}_2 (h_{\text{BV}}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{OH}\cdot$	Ec. 2
$\text{TiO}_2 (h_{\text{BV}}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}\cdot$	Ec. 3
$\text{TiO}_2 (e_{\text{BC}}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}$	Ec. 4
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	Ec. 5
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	Ec. 6
$\text{TiO}_2 (e_{\text{BC}}^-) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	Ec. 7
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{OH}^- + \text{O}_2$	Ec. 8
Compuesto orgánico + $\text{HO}\cdot \rightarrow$ Productos degradación	Ec. 9
Compuesto orgánico + $\text{TiO}_2 (h_{\text{BV}}^+) \rightarrow$ Productos de oxidación	Ec. 10
Compuesto orgánico + $\text{TiO}_2 (e_{\text{BC}}^-) \rightarrow$ Productos de reducción	Ec. 11

La NP de TiO_2 al ser irradiada con luz UV, los electrones en la banda de valencia de TiO_2 migran a la banda de conducción y generan agujeros positivos en la banda de valencia. Estos agujeros reaccionan con H_2O o iones hidroxilo (OH^-) para formar radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) mientras que los electrones salidos en la banda de conducción reaccionan con las moléculas de oxígeno para formar radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Los radicales participan posteriormente en reacciones de oxidación-reducción con moléculas contaminantes y pueden lograr una mineralización completa de sus componentes, para transformar a un compuesto orgánico en CO_2 y H_2O (MiarAlipour et al., 2018). El mecanismo de la degradación de los compuestos orgánicos en el proceso UV- TiO_2 se ilustra en la Figura 8 (Al-Mamun et al., 2019).

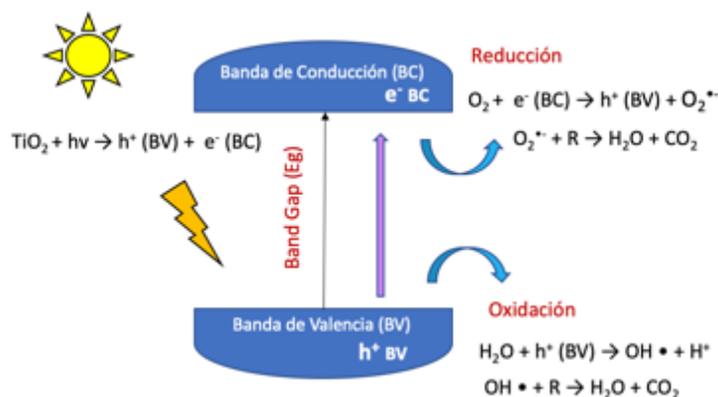


Figura 8. Mecanismo de degradación de los compuestos orgánicos en el proceso de UV- TiO_2 (Al-Mamun et al., 2019).

2.3 Dopaje de semiconductores

En el tema de semiconductores, se le denomina dopaje al proceso de incorporar impurezas en un semiconductor con el fin de modificar sus propiedades. Bajo el contexto del uso de NPs de TiO_2 en los POA para tratamiento de aguas residuales, es necesario la eficiencia del proceso fotocatalítico, por lo anterior, el dopaje de la NP de TiO_2 con otros materiales con el fin de maximizar su eficiencia fotocatalítica ha sido un campo de interés.

Como ya se mencionó en apartados anteriores, la eficiencia de un proceso fotocatalítico depende en gran medida de la formación de las especies radicales y su interacción con el compuesto a degradar. Durante las reacciones de interacción entre la luz y el semiconductor, los portadores de carga del par hueco-electrón pueden experimentar una recombinación lo cual disminuye el rendimiento general del proceso fotocatalítico (T. Ali et al., 2018) (reacción 1 de Tabla 4). Existen reportes en la literatura en los que se busca evitar el proceso de recombinación. Estudios recientes han encontrado que, al dopar el TiO_2 con metales nobles, éste puede cambiar la respuesta fotocatalítica del catalizador, puede reducir la recombinación de los pares de electrones foto inducidos, además de que se amplía el rango de luz UV a visible (Tae Park et al., 2017), (Guevara-Correa et al., 2018), (T. Ali et al., 2018).

Los metales nobles muestran una actividad fotocatalítica y antibacteriana mejorada, ya que pueden absorber la luz visible debido a su resonancia de plasmón superficial (RPS) y también pueden actuar como trampas de electrones para activar los sitios de reacción. Por lo tanto, para formar un fotocatalizador eficiente impulsado por luz visible, el TiO_2 se dopa con metales nobles, como Ag o Au. El ion de plata atrae considerable atención debido a su sorprendente actividad fotocatalítica y antibacteriana. Se ha informado que el dopaje con Ag puede mejorar la actividad fotocatalítica y antibacteriana del TiO_2 bajo iluminación de luz visible al promover la separación por hueco-electrón. Esto se debe al hecho de que Ag puede atrapar los electrones excitados y, por lo tanto, reducir la tasa de recombinación de los pares de electrones foto inducidos (T. Ali et al., 2018). Los estados de energía redox de los iones de metales de transición (por ejemplo, la Ag) se encuentran principalmente dentro de los estados de la Bg del TiO_2 . Esto introduce un estado intrabanda cerca del borde CB o VB, que induce la absorción de luz visible en energías de intervalo de sub banda. Además, los iones metálicos afectan la concentración de equilibrio del portador de carga actuando como trampas de agujeros de electrones y aumentando la tasa de degradación (Khaki et al., 2017). Lo anteriormente descrito, se ilustra en la Figura 9.

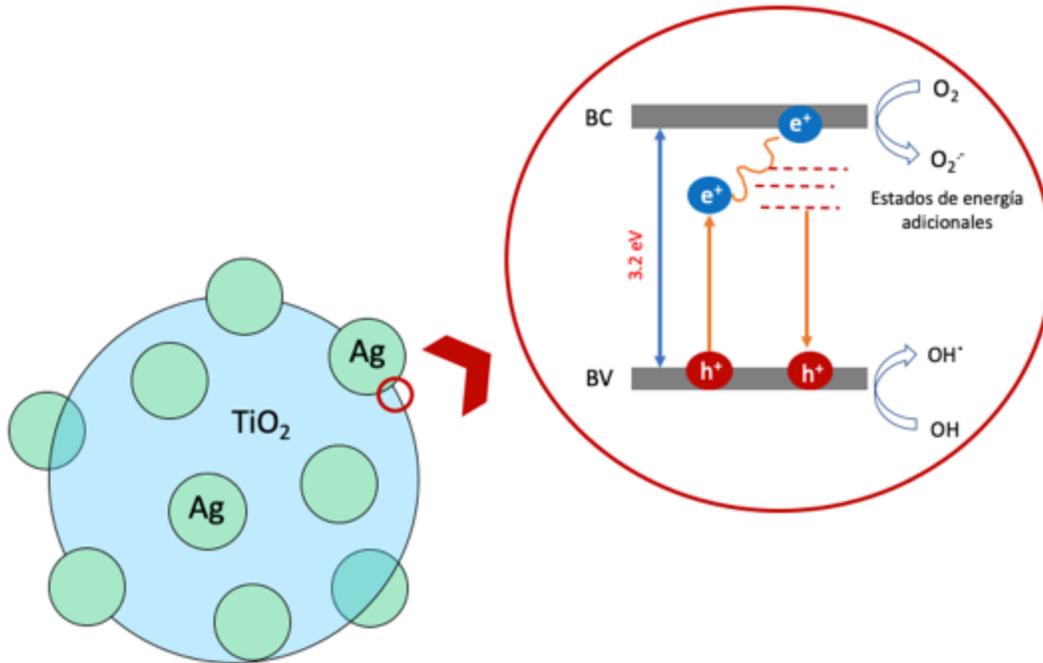


Figura 9. Fenómeno de depósito de metales sobre la superficie de los catalizadores de TiO_2 para la creación de estados intermedios de energía y reducción del band gap total (Tae Park et al., 2017).

2.4 Nanotecnología

Los inicios de la nanotecnología como ciencia se remontan a mediados del siglo pasado, cuando el físico Richard Feynman ganador del premio Nobel de Física en 1969 hizo referencia a ideas y conceptos relacionados con la nanoescala a través del discurso titulado “There’s Plenty Room at the Bottom” (“Abajo hay espacio de sobra”), que ofreció en el Instituto de Tecnología de California (CalTech).

La nanotecnología se refiere en general a la manipulación de la materia a escala atómica o molecular y al uso de materiales y estructuras con una dimensión nanométrica, que generalmente, varía de 1 a 100 nm. En la Figura 10, se muestra la escala de tamaños de algunos nanomateriales.

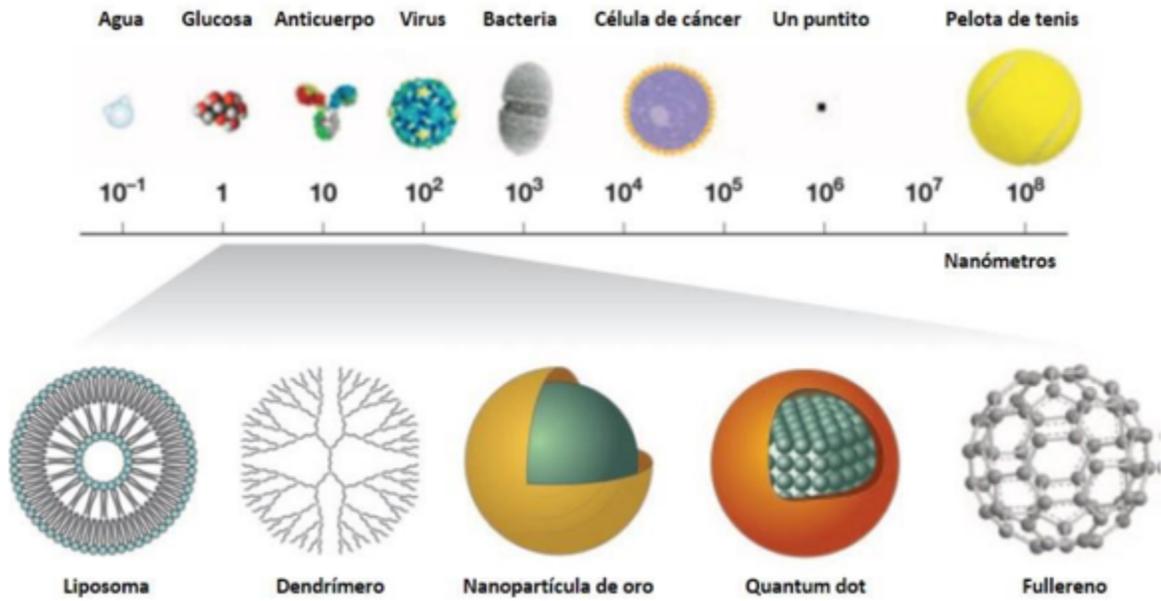


Figura 10. Tamaño de los nanomateriales (Cigales Canga, 2016).

Los materiales en tamaño nanométrico son una nueva clase de materiales, estos representan la transición entre moléculas y átomos. Su escala de tamaño está limitada, por un lado, por los átomos y moléculas y por otro lado por los materiales de sólidos volumétricos (conocidos como bulk); la diferencia de tamaño entre estos materiales y los materiales de tamaño común provoca que los comportamientos entre ambos no sean del todo iguales, pese a tener la misma composición química. La Figura 11 muestra la relación de superficie-volumen de los materiales. Se observan dos efectos cuando se reduce a escala molecular el tamaño de una partícula:

- 1) Un incremento importante de su área superficial relativa.
- 2) Un incremento importante en el número de átomos en su superficie.

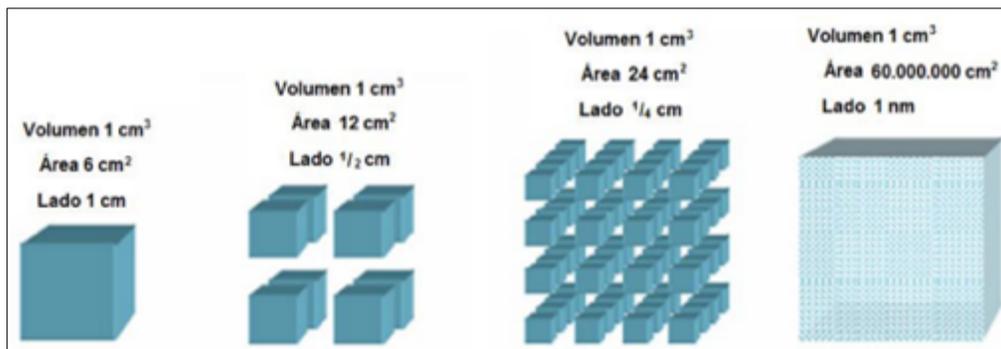


Figura 11. Relación volumen-superficie de los materiales (Olvera et al., 2017).

Según estudios previos basados en la investigación bibliográfica, que contemplan patentes, empresas, recursos humanos e infraestructura, México ocupa el segundo lugar en América Latina, después de Brasil, en el desarrollo de nanotecnologías (Olvera et al., 2017).

2.4.1 Síntesis de nanopartículas (NPs)

Las NPs son materiales que se encuentran en escala nanométrica, a dimensiones menores a 100 nanómetros (millonésima parte de un metro). A dimensiones nanométricas, las propiedades del material pueden cambiar significativamente para diferir completamente de sus contrapartes a granel. A medida que disminuye el tamaño del material, aumenta la proporción de átomos de superficie, lo que aumenta la reactividad y los convierte en catalizadores altamente reactivos con los átomos de superficie como centros activos para procesos catalíticos elementales. Por lo tanto, las NPs poseen propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y mecánicas que surgen explícitamente debido a su tamaño a escala nanométrica. Debido a estas propiedades únicas, se pueden emplear NPs en diversos campos, tales como suministro de medicamentos, recubrimiento de pinturas y tratamiento de aguas residuales (Kango et al., 2013). En teoría, las NPs pueden ser producidas a partir de casi cualquier producto químico, sin embargo, la mayoría de las NPs que están actualmente en uso hoy en día, han sido fabricadas a partir de metales de transición, silicio, carbono y óxidos de metal.

La fabricación y síntesis de las NPs por medios físicos, químicos o biológicos, pueden ser realizada por dos procedimientos:

- Por conminución en fase sólida (arriba-abajo, top-down)
- De abajo-arriba (bottom-up)

A su vez estos procedimientos tienen diferentes variantes con diversos grados de eficiencia.

En el método de arriba-abajo se parte de una micro partícula que es sometida a un proceso de molienda con un grado de intensidad variable, según sea el grado de conminución deseado. Con este método se producen NPs de un mayor tamaño, con un menor control del tamaño, con mayor cantidad de impurezas en comparación al método de abajo-arriba.

El método de abajo-arriba (bottom-up) sintetiza las NPs, ensamblando átomos y moléculas utilizando, generalmente, procedimientos químicos, hasta conseguir un conglomerado de moléculas de tamaño nanométrico. Las fuerzas electromagnéticas de los átomos y de las moléculas originan su auto ensamblado; para evitar su aglutinamiento espontáneo, es

necesario controlar el proceso de síntesis. El método abajo-arriba puede controlar mejor el tamaño de las NPs, su uniformidad y su forma, reduciendo la cantidad de impurezas (Cornejo, 2015).

2.4.2 Nanopartículas de TiO₂ y Ag

Las NPs de TiO₂ se encuentran entre los nanomateriales más utilizados que se producen e incorporan en numerosos productos industriales y de consumo. Se ha estimado que la cantidad de producción de NPs de TiO₂ en el mundo es de aproximadamente 3000 toneladas/año (Xu, 2018).

Muchas aplicaciones de las NPs de TiO₂ dependen del tamaño de la partícula, la forma y las propiedades dependientes de la estructura, tales como: superficie específica, forma cristalina pura, estabilidad, anti corrosividad y actividad fotocatalítica. El TiO₂ existe en tres estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. El rutilo es la fase más estable para partículas de más de 35 nm de tamaño, la anatasa es la fase más estable para NPs por debajo de 11 nm y se ha encontrado que la brookita es más estable para NPs en el rango de 11–35 nm (Fujishima et al., 2008).

El TiO₂, como ya se mencionó anteriormente, es un material de gran importancia tecnológica por sus propiedades físico-químicas, es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV; además de ser un óxido anfótero muy estable químicamente. Entre todos los materiales semiconductores reportados, el TiO₂ se considera como un fotocatalizador de referencia, así como un agente antibacteriano debido a su gran área superficial, alta estabilidad química, alta actividad catalítica y bajo costo (T. Ali et al., 2018).

Por otra parte, de los aproximadamente 2000 materiales nanométricos que se reportan son producidos actualmente, un quinto de ellos (450 aprox.) son materiales basados en plata (Ag), con una producción anual total de 320-420 toneladas (Tortella et al., 2020). Sin embargo, la demanda de NPs de Ag no solo se limita a productos comerciales; estas NPs han demostrado un uso potencial en aplicaciones ambientales como en procesos de biorremediación y tratamiento de aguas residuales.

Las NPs de plata, muestran interesantes propiedades biológicas, ópticas, magnéticas, mecánicas, electrónicas y catalíticas (Tae Park et al., 2017). Las NPs de Ag han destacado dentro de la familia de las NPs metálicas debido a su fuerte actividad microbiana, esta característica permite que estas NPs puedan ser incorporadas a diversos materiales con el

fin de fungir como agente bactericida contra bacterias y hongos. Por otra parte, se ha reportado que metales nobles, como las NPs de Ag, pueden interactuar fuertemente con la luz visible debido a sus características localizadas de resonancia de plasmón superficial (RPS). La presencia de electrones libres en la BC de la superficie de las NPs metálicas que reciben un haz de luz incidente, induce una excitación colectiva de estos electrones libres, como consecuencia de la fuerte interacción con la luz incidente; se produce una oscilación deslocalizada de los electrones confinados en la superficie de las NPs metálicas, en la interfaz metal-semiconductor; la excitación electromagnética se llama polaritón del plasmón de superficie; el polaritón es una partícula híbrida resultante del fuerte acoplamiento entre la luz y los electrones libres en la superficie de la NP. A determinadas frecuencias de energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del polaritón, a este fenómeno se le llama resonancia de plasmón superficial y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color. En las NPs de metales como el oro y la plata, la resonancia es máxima y su frecuencia se produce en el campo visible del espectro electromagnético. Esta resonancia se origina cuando el tamaño de las NPs es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente. La frecuencia de resonancia y la anchura de la banda de absorción del plasmón, depende del tamaño de la forma de las NPs (Cornejo, 2015). Esta característica propia de los metales nobles ha generado interés para desarrollar estrategias para que estos materiales se puedan depositar sobre semiconductores con el fin de ser utilizados en el tratamiento de aguas residuales aumentando la eficiencia de fotocatalisis en los POA (Tae Park et al., 2017).

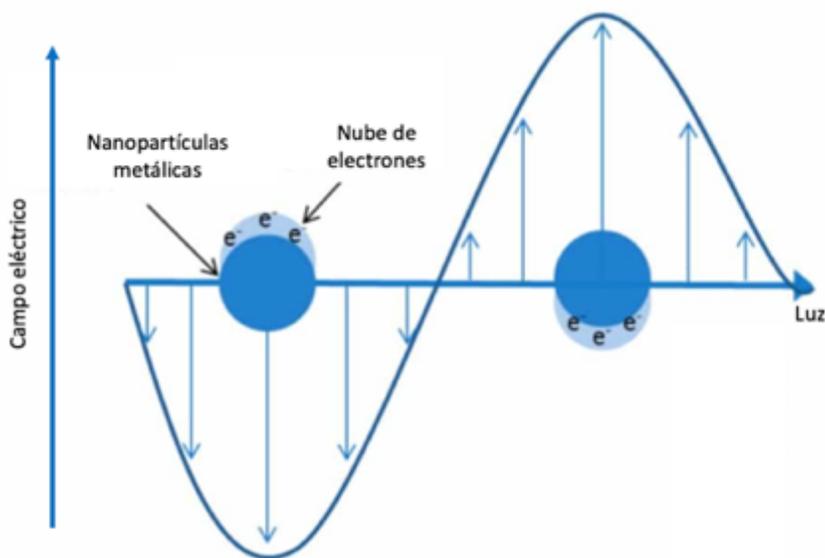


Figura 12. Resonancia de plasmón superficial de NPs metálicas (Tae Park et al., 2017).

Las NPs de TiO_2 y Ag, además de su tamaño a nanoescala y de que muestran propiedades físicas y químicas únicas, tales como mayor área superficial o alta reactividad interfacial, son adecuadas para varias aplicaciones que involucran agua, incluyendo desalinización, purificación y remediación. Los materiales nanométricos podrían proporcionar soluciones para la adsorción, catálisis, desinfección y limpieza del agua (Zhao et al., 2011).

2.4.3 Incorporación de NPs a membranas poliméricas

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de membrana es una técnica de alta eficiencia y bajo costo en áreas como el tratamiento de agua potable, la desalinización de agua salobre y el tratamiento y reutilización de aguas residuales, en donde los materiales de la membrana juegan un papel muy importante (Lin et al., 2015).

Las membranas poliméricas son actualmente el tipo de membranas más utilizadas para el tratamiento del agua debido a su mecanismo directo de formación de poros, mayor flexibilidad, menor área superficial requerida para la instalación y costos relativamente bajos. Sin embargo, todavía está restringido por varios desafíos, como la relación de compensación entre. El desarrollo de membranas con alta permeabilidad y rechazo, y una buena propiedad anti incrustante es necesario para la purificación del agua en el contexto de la eficiencia energética y la rentabilidad.

Las membranas poliméricas nanocompuestas son membranas avanzadas a las que se les han incorporado nanomateriales en su matriz polimérica. Su incorporación tiene la finalidad de mejorar características de la membrana como la permeabilidad, la selectividad, resistencia al ensuciamiento y mejorar sus propiedades mecánicas.

Según la estructura de la membrana y la ubicación de los nanomateriales, las membranas nanocompuestas se pueden clasificar en cuatro categorías: (1) nanocompuestos convencionales, (2) nanocompuesto de película delgada, (3) compuesto de película delgada con sustrato nanocompuesto, y (4) nanocompuesto ubicado en la superficie (Yin & Deng, 2015). Las estructuras típicas de estas membranas se muestran en la Figura 13.

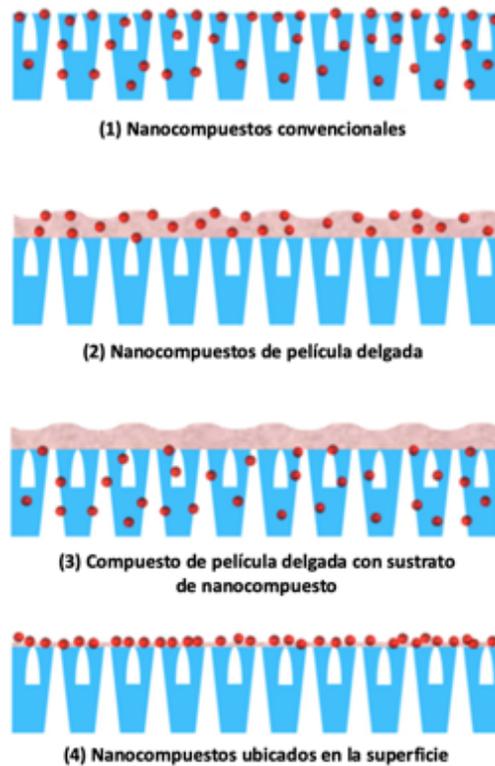


Figura 13. Estructura típica de las membranas poliméricas (Yin & Deng, 2015).

En las membranas de nanocompuestos convencionales, los nanorellenos es decir, el material de tamaño nanométrico que se incorporará a la membrana se dividen en las siguientes cuatro categorías: 1) material inorgánico; 2) material orgánico; 3) biomaterial, y 4) material híbrido con dos o más tipos de material (Yin & Deng, 2015).

Diversos estudios han demostrado que la incorporación de nanocompuestos en matrices poliméricas no solo pueden mejorar las propiedades fisicoquímicas de las membranas (hidrofilia, porosidad, densidad de carga, estabilidad química, térmica y mecánica), sino que también introducen funcionalidades únicas como características antibacterianas y fotocatalíticas en las membranas, tal es el caso de la incorporación de nanocompuestos de TiO_2/Ag en las matrices poliméricas (Ng et al., 2013), (Bet-Moushoul et al., 2016), (Zahid et al., 2018), (Esfahani et al., 2019).

Se han publicado varios trabajos sobre la incorporación de NPs de metales nobles (Ag, Au y Pt) para mejorar las actividades fotocatalíticas y foto electroquímicas en NPs óxido metálicas como el TiO_2 (García-Serrano et al., 2009). La incorporación de estas NPs de Ag a las NPs de TiO_2 aumenta significativamente su actividad fotocatalítica en el rango de luz visible (Tae Park et al., 2017). Además de que la incorporación de NPs de Ag a las de TiO_2 puede

eficientemente mejorar las propiedades mecánicas de resistencia de las membranas con TiO_2 debido a la ductilidad de las NPs de Ag (Lin et al., 2015).

Uno de los principales retos para generar una membrana polimérica nanocompuesta con desempeño adecuado, es mantener las NPs firmemente ancladas y con una dispersión homogénea en la matriz polimérica. El anclaje de las partículas a la matriz polimérica es fundamental para evitar su liberación al medio y provocar una contaminación secundaria. Las NPs tienden a aglomerarse, formando aglomerados del tamaño de algunas micras, perdiendo sus características de nanopartículas. Además, las NPs con un mayor carácter hidrofílico (grupos hidroxilo de alta superficie), se vuelven incompatibles con los polímeros; por lo que se produce su migración a la superficie, perdiendo la actividad fotocatalítica (Jahell et al., 2016). La dispersión de las NPs y su afinidad con el polímero de la membrana pueden mejorarse mediante la modificación superficial (funcionalización) de las NPs con diferentes materiales (agentes funcionalizantes); esta funcionalización conduce a una menor aglomeración y a una alta dispersión de NPs en la membrana (Parvizian et al., 2020).

2.4.4 Funcionalización de las NPs

A pesar de los múltiples beneficios que debido a su tamaño ofrecen las NPs, también este tamaño presenta una desventaja; ya que existe la posibilidad de que estas NPs puedan liberarse al medio ambiente y ser consideradas contaminantes secundarios. Por otra parte, debido a la alta actividad de su superficie, estas NPs, tienden a agregarse (Rippner et al., 2020). Una alternativa a estos aspectos de las NPs ha sido el desarrollo de métodos que permitan la inmovilización de las NPs a la superficie a la cual se desea anclar.

La funcionalización de NPs es la modificación de las propiedades mecánicas, físicas, químicas y estructurales de la superficie de las NPs mediante métodos químicos o físicos, con el fin de mejorar o cambiar la dispersión de las NPs y hacerlas compatibles con los medios orgánicos (Soleimani & Taheri, 2017).

Los métodos existentes para la funcionalización de las NPs son los siguientes: (1) funcionalización por injertos de grupos funcionales en la superficie, (2) funcionalización al incorporar NPs mediante una capa superficial (*core-shell*) y (3) funcionalización por dopaje de NPs (Jolivet et al., 2010). En la Figura 14 se ilustran los métodos de funcionalización.

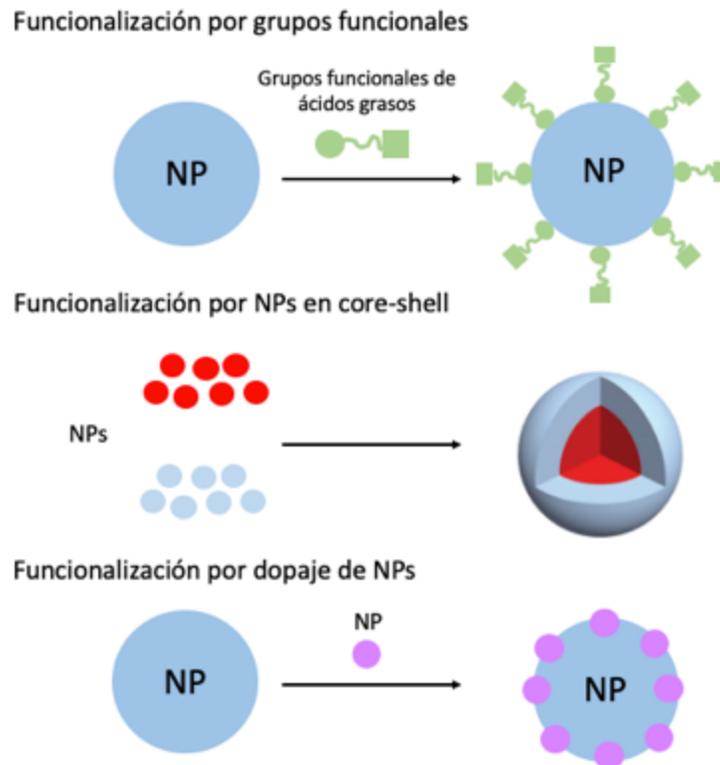


Figura 14. Métodos de funcionalización de NPs.

2.4.4.1 Agentes funcionalizantes

Para mejorar la eficiencia de las NPs en medios acuosos y orgánicos, se han utilizado diversos agentes funcionalizantes, siendo los más utilizados los ácidos grasos, ácido flufenámico, glucosa, polímeros, compuestos que contienen tiol, aminoácidos, compuestos de isocianato, etc. Entre los ácidos grasos, el ácido esteárico y oleico han sido los más estudiados (Soleimani & Taheri, 2017), (Liu et al., 2018).

Los ácidos grasos, son cadenas de átomos de carbono enlazados por enlaces sencillos o dobles y con un cierto número de átomos de hidrógeno. Las grasas saturadas no contienen dobles enlaces (insaturaciones), por lo que su geometría les permite reunirse de forma compacta y constituir así un estado sólido. Ahora bien, los ácidos grasos pueden tener diferente longitud de la cadena alifática. La mayoría de los aceites están constituidos por triglicéridos de cadena larga los cuales presentan más de 12 carbonos, pero también se han caracterizado triglicéridos de cadena media (MCT) de 6-12 carbonos, tales como los que se pueden encontrar en el aceite de coco.

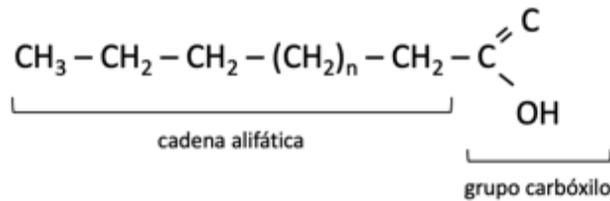


Figura 15. Estructura convencional de un ácido graso.

El aceite de coco está formado el 99 % de ácidos grasos saturados ligados a triglicéridos. En el grupo de ácidos grasos saturados se incluyen, entre otros, el ácido palmítico, ácido caprílico, ácido láurico o el ácido mirístico. El ácido oleico es un ácido graso mono insaturado y también se encuentra en el aceite de coco como componente de los triglicéridos. Los ácidos láuricos, caprícos, cápricos y caprílicos son ácidos grasos saturados de cadena media, conforman una gran parte del aceite de coco (Mumme & Stonehouse, 2015).

2.5 Membranas fotocatalíticas

La intensificación de procesos comprende el diseño de un material innovador y métodos de desarrollo que permiten mejorar el funcionamiento de dicho material. Derivado de lo anterior, se pueden establecer sinergias entre procesos, esta combinación sinérgica, permite mejorar significativamente estos procesos.

Bajo este contexto, se puede establecer una sinergia entre los procesos de filtración por membranas y los procesos de oxidación avanzada, teniendo como resultado las membranas fotocatalíticas. Estas membranas fotocatalíticas presentan varias ventajas en comparación a las membranas tradicionales, ya que además de integrar procesos de filtración por membrana al mismo tiempo se lleva a cabo la degradación de los contaminantes retenidos en la membrana mediante los procesos de oxidación avanzada. En una membrana convencional, los intermedios de degradación permanecen en el efluente tratado, lo que a menudo da como resultado un proceso no tan eficiente ya que estos intermedios suelen ser más peligrosos que los contaminantes originales, sin embargo; al incluir los POAs estos intermediarios son eliminados, aumentando la eficiencia de las membranas.

Las membranas fotocatalíticas pueden diseñarse bajo dos condiciones principales: (i) de fotocatalizador suspendido; (ii) de fotocatalizador inmovilizado en la membrana. Ambas configuraciones presentan ventajas y limitaciones según su aplicación. En el fotocatalizador inmovilizado, el fotocatalizador se encuentra adherido a la membrana, dando lugar a la membrana fotocatalítica. En este sistema la membrana actúa como barrera selectiva para los contaminantes a degradar, así como soporte para el fotocatalizador, permitiendo que los

procesos de separación y fotocatalíticos se lleven a cabo en la misma unidad (Argurio et al., 2018).

Uno de los retos principales de estas membranas fotocatalíticas es asegurar el anclaje y dispersión de los fotocatalizadores en la membrana, para así asegurar su eficiencia y evitar la posible liberación de estos materiales al medio acuoso, los cuales podrían ser considerados contaminantes emergentes.

2.5.1 Membranas en el tratamiento de aguas residuales

Por aguas residuales, la Ley de Aguas Nacionales las define en su reglamento publicado en el Diario Oficial de la Federación el 1º de diciembre de 1992, como: *“Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos público urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier uso, así como la mezcla de ellas”*.

El tratamiento de aguas residuales consiste en llevar a cabo procesos físicos, químicos y biológicos para eliminar o reducir el nivel de contaminación de las aguas residuales de manera que no superen los límites establecidos legalmente, y que una vez tratadas puedan ser asimilados de manera natural en las aguas receptoras en las que serán vertidas. Son diversos los sistemas de tratamiento de agua residual que existen, sin embargo, la configuración de los procesos en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) es parecido para aquellas aguas que poseen características físico-químicas similares (Tchobanoglous, 2003).

Los métodos de tratamiento en los que predominan la aplicación de fuerzas físicas se le conoce como operaciones unitarias. A los métodos en los cuales la eliminación de contaminantes se da mediante reacciones químicas o biológicas se le conoce como procesos unitarios. El conjunto de operaciones y procesos unitarios proporcionan varios niveles de tratamiento. En el tratamiento convencional de las aguas residuales se llevan a cabo los siguientes procesos:

- Pretratamiento: consiste en la eliminación de objetos gruesos, arenas y grasa y se lleva a cabo mediante procedimientos físicos. El pretratamiento es fundamental ya que si objetos como los mencionados no son retirados podrían causar averías en los equipos. La eliminación se lleva a cabo a través de operaciones como el desbaste, tamizado y desarenado.

- Tratamiento primario: se trata de procesos físico-químicos (coagulación-floculación). Se lleva a cabo una decantación física para la eliminación de sólidos en suspensión y una flotación natural de partículas menos densas que no hayan podido eliminarse en el pretratamiento. Este proceso es conocido como decantación primaria. Los sólidos se depositan en el fondo mientras que las partículas en la superficie son retiradas. El agua decantada es conducida hacia el tratamiento biológico.
- Tratamiento secundario: se le denomina también tratamiento biológico ya que su finalidad es reducir la fracción orgánica en las aguas residuales empleando para ello microorganismos ya que para ellos la fracción orgánica son nutrientes. Una vez que el agua pasa por el tratamiento primario, es conducida hacia unos tanques los cuales están en continuo aireamiento y que contienen microorganismos aerobios. Posteriormente se lleva a cabo una decantación secundaria, en la cual se separa el agua tratada del lodo biológico derivado del tratamiento biológico. Los lodos se depositan en el fondo y el agua depurada se conduce a un tratamiento terciario.
- Tratamiento terciario: también conocido como desinfección, son tratamientos físico-químicos cuyo fin es mejorar algunas características del efluente. Existen diversos tratamientos según el objetivo tales como cloración, rayos UV, etc. (Tchobanoglous, 2003). En la Figura 16 se muestra el esquema típico del tratamiento de aguas.

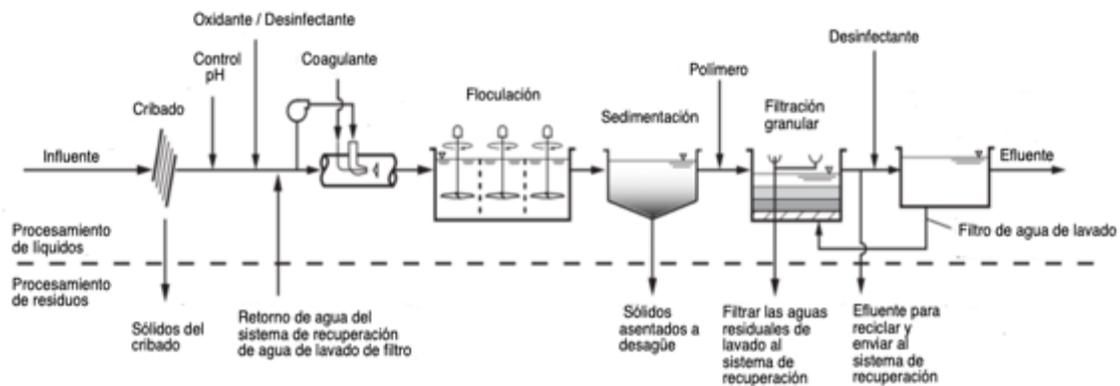


Figura 16. Tren típico de tratamiento de agua residual (Crittenden, 2012).

A causa de las diversas ventajas potenciales de las membranas (síntesis relativamente rápida, sencilla y viable económicamente, flexibilidad de materiales de síntesis, diversidad de configuraciones de diseño, flexibilidad de combinarse con otros procesos, etc.) comparadas con el tratamiento convencional del agua, esta tecnología ha sido el foco de numerosos estudios a nivel laboratorio y aplicaciones a escalas mayores. En la Fig. 17 se muestra el tren

de tratamiento de aguas residuales en el que se incluye el tratamiento por membranas, pudiendo reemplazar ciertos procesos unitarios como coagulación, floculación, medios filtrantes y sedimentación (Jacangelo et al., 1996).

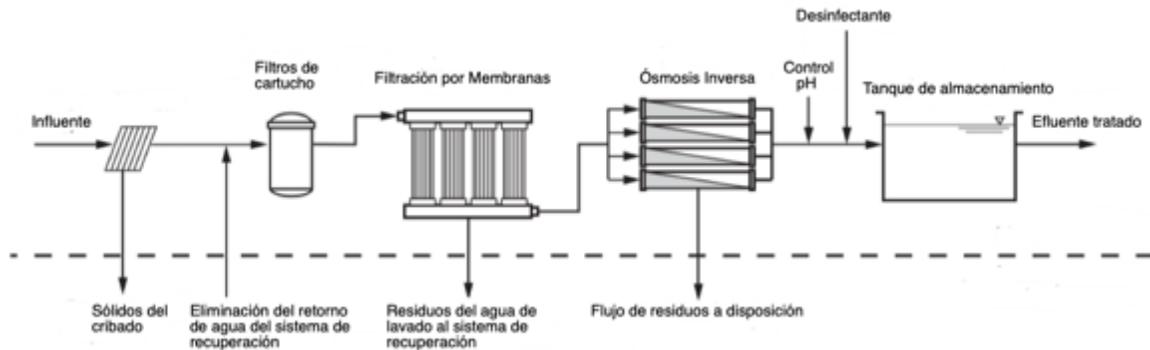


Figura 17. Tren de tratamiento de agua residual con membranas (Crittenden, 2012).

3. JUSTIFICACIÓN

Los problemas relacionados con el agua son un problema mundial persistente. Varios factores, como el crecimiento de la población, la urbanización y la industrialización (asociados con un aumento en la producción y el consumo), han estresado continuamente los recursos hidrológicos. De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), 7 de las 13 regiones hidrológico-administrativas en el que se divide el territorio nacional sufren un alto grado de estrés hídrico. A mediano y largo plazo, el costo de proporcionar agua potable a los ciudadanos, la industria y el campo aumentarán significativamente (Olvera et al., 2017), aunado a que el crecimiento poblacional, urbano e industrial ha provocado la generación de efluentes de aguas residuales contaminadas, compuestas por un sinnúmero de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Si bien, tratamientos convencionales como coagulación, floculación, sedimentación y filtración han sido utilizados, su eficiencia de eliminación aún es limitada, lo que conduce a una búsqueda de nuevas soluciones.

Por lo anterior, se busca establecer sinergias entre procesos las cuales permitan llevar a cabo tratamientos simultáneos en un mismo material. Una sinergia que ha sido de gran interés es el acoplamiento de POA en las membranas de filtración, dando origen a las membranas fotocatalíticas (Argurio et al., 2018), ya que además de llevarse a cabo los típicos procesos de filtración de la membrana, a través del los POA se degradan los contaminantes intermedios.

Estudios e investigaciones de membranas fotocatalíticas con NPs de TiO_2 como fotocatalizadores se comenzaron hace 30 años (Argurio et al., 2018), y son varios los autores (Zhang et al. 2006), (Razmjou et al., 2012) que han estudiado las membranas fotocatalíticas con NPs de TiO_2 acopladas con otros tipos de NPs para aumentar su eficiencia y mejorar otras de sus propiedades. Sin embargo, aunque su eficiencia ha sido probada satisfactoriamente, se siguen haciendo investigaciones para mejorar el desempeño de estos sistemas.

Una propuesta a lo anterior, ha sido el dopaje de NPs semiconductoras con NPs de metales nobles, lo cual permite que la actividad fotocatalítica de la membrana se extienda a luz visible, y no solo a luz UV, aumentando significativamente la actividad fotocatalítica de las membranas. Sin embargo, para que lo anteriormente descrito se pueda llevar a cabo de manera satisfactoria, es necesario que las NPs se encuentren firmemente ancladas en la membrana polimérica, además de asegurar su dispersión a lo largo de la membrana; de esta manera se mitiga la liberación de estas NPs en el medio, ya que si se liberan, podrían ser considerados contaminantes emergentes (Yin & Deng, 2015).

Por lo anterior, es necesario el desarrollar técnicas que permitan asegurar el anclaje de las NPs en las membranas fotocatalíticas, para así en consecuencia, aumentar la eficiencia de la membrana fotocatalítica. En el presente proyecto se plantea la síntesis de membranas fotocatalíticas mediante la técnica de inversión de fases, adicionando como fotocatalizadores NPs de TiO_2 funcionalizadas con aceite de coco para así asegurar su anclaje y dispersión en la membrana además de mejorar sus propiedades mecánicas y dopándolas con NPs de Ag con el fin de ampliar el espectro a luz visible.

4. HIPÓTESIS

- La funcionalización de las NPs de TiO_2 con aceite de coco y dopadas con NPs de Ag mejora el desempeño de las membranas fotocatalíticas ya que promueven la interacción con el polímero, favoreciendo su dispersión y anclaje, además de hacerlas activas bajo luz visible.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el efecto de la funcionalización de las NPs de TiO_2 dopadas con NPs de Ag y su funcionalización en las propiedades físicas de las membranas poliméricas y su desempeño para la degradación de un contaminante modelo en agua.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar de NPs de Ag a partir del nitrato de plata.
- Funcionalizar las NPs de TiO_2 con aceite de coco.
- Dopar las NPs de TiO_2 con NPs de Ag.
- Elaborar membranas poliméricas fotocatalíticas mediante el proceso de inversión de fases, incorporando las NPs de TiO_2/Ag funcionalizadas y sin funcionalizar.
- Evaluar las propiedades mecánicas de las membranas fotocatalíticas y su desempeño en la degradación de un colorante modelo presente en agua

6. METODOLOGÍA

6.1 Materiales

Se trabajó con NPs de TiO_2 , P25 Degussa (80% anatasa, 20% rutilo). Para la síntesis de NPs de Ag se utilizó nitrato de plata (AgNO_3 , Sigma-Aldrich) como precursor, ácido gálico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$) como reductor y estabilizante, además de hidróxido de amonio (NH_4OH , Sigma-Aldrich) para ajustar el pH. La funcionalización se llevó a cabo con aceite de coco vegetal crudo. Los lavados de NPs para retirar el exceso de aceite de coco, se realizó con ciclohexano (Jalmek, 99.8%). El polímero utilizado para la membrana polimérica fue polimetilmetacrilato (PMMA, Sigma-Aldrich) el cual es disuelto en cloroformo (Jalmek, 99.8%). El colorante a degradar fue el azul de metileno (AM) (BAKER ANALYZED® Reagent).

6.2 Dopaje de TiO_2 con Ag

Para el dopaje de las NPs de TiO_2 con NPs de Ag, se siguió la metodología descrita por (Martínez-Castañón et al., 2008) en donde mediante reducción química se sintetizaron las NPs de Ag, preparando una solución acuosa de 0.0169g de AgNO_3 en 100 mL de agua, llamada solución I y se preparó otra solución a partir de 0.01g de $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ a una concentración en 10 mL de agua, llamada solución II. Para realizar la síntesis se colocó la solución II en la solución I, una vez mezcladas las soluciones se agregó gota a gota 2 mL de NH_4OH (7.7 M), al incorporar el hidróxido de amonio es notable la aparición de color café y en un lapso de 10 min la solución III cambió a un color verde oscuro. En este medio de reacción en la síntesis de Ag, se dispersaron 3 concentraciones diferentes de NPs de TiO_2 . Posteriormente, se utilizó una centrifuga de la marca Termo IEC modelo centra CL2, se centrifugó la solución III a 3900 rpm durante 10 minutos, para separar la solución del precipitado con la finalidad de eliminar los subproductos de reacción y recuperar el precipitado. Por último, el precipitado se dejó secar en la estufa, para así recuperar las NPs. En la metodología utilizada, las NPs recuperadas no fueron lavadas, para evitar la remoción de los agentes estabilizantes, como el ácido gálico que estabiliza a las NPs de Ag de acuerdo a la metodología de (Martínez-Castañón et al., 2008). Las condiciones de la síntesis se realizaron a una temperatura ambiente (25°C, aprox.), con agitación moderada.

La composición de las NPs sintetizadas, así como su nomenclatura, se muestran en la Tabla 5, mientras que para la muestra de TiO_2 prístino sin el dopaje de Ag, la nomenclatura de aquí en adelante será PT.

Tabla 5. Composición y nomenclatura de la NPs.

Muestra	TiO ₂ (P25)	Ag
P1	0.5 g	
P2	1.5 g	0.0169 g
P3	3 g	

Como se muestra en la tabla anterior, se varió la concentración de NPs de TiO₂ mientras que la concentración de Ag se mantuvo constante, esperando que a menor concentración de NPs de TiO₂ sea mayor la cantidad de NPs de Ag que se depositen sobre la superficie del TiO₂. Esto se comprueba mediante el análisis elemental de las partículas impregnadas.

6.3 Funcionalización de las NPs de TiO₂

La funcionalización se llevó a cabo mediante una reacción de esterificación, utilizando aceite de coco (AC) como agente funcionalizante y los grupos OH presentes en la superficie de las NPs de TiO₂. El aceite de coco esta compuesto por varios ácidos grasos de cadenas medias, el ácido láurico es el que se encuentra en mayor proporción (45-52%), seguido del ácido mirístico y ácido caprílico con 18 y 8%, respectivamente, además de otros ácidos en menor concentración (Mumme & Stonehouse, 2015). En la Figura 18 se ejemplifica el principio de reacción de esterificación, la cual consiste en la conversión de un ácido carboxílico a un éster.



Figura 18. Reacción de esterificación.

El procedimiento general de funcionalización se basa en una reacción de esterificación al 10%(p/p) y se siguieron los siguientes pasos: se mezclaron 1.65 g de aceite de coco y 10 mL de cloroformo. La mezcla se agitó con ayuda de agitador magnético hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, se agregaron las NPs de TiO₂ en las tres concentraciones (0.5, 1.5 y 3 g). Finalmente, la mezcla se filtró utilizando papel filtro Whatman 2.5µm y se dejó en campana de extracción hasta que el disolvente se eliminó por evaporación (Figura 19 a). El papel filtro con las NPs se colocó en la estufa a 125°C por 16 horas para llevarse a cabo la reacción de esterificación. Por último, se realizaron 3 lavados de 10 mL cada uno con ciclohexano con ayuda de papel filtro, a continuación, se llevaron a

la estufa por 2 horas a 60 °C para eliminar residuos del solvente y recuperar las NPs (Figura 19 b)(Jahell et al., 2018b), (López-Vega, 2018).

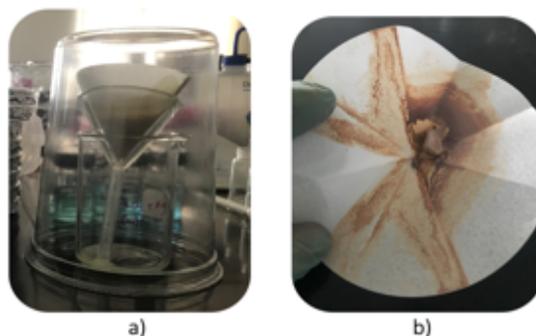


Figura 19. (a) se muestra el sistema usado para los lavados de las NPs, (b) se muestran las NPs recuperadas en el papel filtro después de haber estado en la estufa para eliminar residuos del solvente.

Una vez que las NPs de TiO₂ funcionalizadas se recuperaron, fueron dopadas con las NPs de Ag siguiendo el mismo procedimiento y concentraciones descrito en la sección anterior (6.2), para así tener las muestras de NPs funcionalizadas.

La nomenclatura de las NPs funcionalizadas será la misma que en la descrita en la Tabla 5 a excepción que se le agregará una F haciendo a referencia a la funcionalización.

6.4 Síntesis de las membranas por método de Inversión de Fases

En la actualidad algunas membranas comerciales se obtienen por el método de inversión de fase. Esta técnica consiste en transformar una disolución polimérica líquida en un polímero sólido de manera controlada. El procedimiento de síntesis de la membrana se realizó en base a las metodologías propuestas por (Cheng et al., 1996),(Y. J. Fu et al., 2007), (Y. Yang et al., 2007) y (Li et al., 2009). La solución casting se preparó disolviendo PMMA en cloroformo a una concentración de 18% (p/p) de PMMA. La solución casting se mezcló por 3 hrs a 150 rpm a temperatura ambiente (25°C aprox.) hasta que se consiguió una solución homogénea. Posteriormente, a la solución casting homogenizada se agregaron 0.036 gr de NPs de TiO₂/Ag para generar una suspensión con una concentración de 2% en peso respecto al polímero. Para promover la dispersión de las NPs en la solución casting, la suspensión se agitó de manera moderada por 30 min y después se pasó al sonicador por 30 min. Al finalizar el sonicado, la solución se vertió sobre una placa de vidrio y con una varilla se extendió la solución para formar una película del polímero. Posteriormente, la placa de vidrio con la película del polímero se sumergió en un baño de agua dejando reposar por 10 min para intercambiar completamente el solvente. La configuración y nomenclatura de las membranas, se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 6. Nomenclatura y composición de las membranas.

Nombre de muestra	Nanopartícula utilizada	Funcionalización con aceite de coco
PMMA	Ninguna	No
MPT	PT	No
MP1	TiO ₂ -Ag (P1)	No
MP2	TiO ₂ -Ag (P2)	No
MP3	TiO ₂ -Ag (P3)	No
MPTF	PTF	Si
MP1F	TiO ₂ -Ag (P1)	Si
MP2F	TiO ₂ -Ag (P2)	Si
MP3F	TiO ₂ -Ag (P3)	Si

6.5 Caracterización de NPs de TiO₂/Ag

6.5.1 Identificación de NPs de Ag sobre NPs de TiO₂ mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica permitió visualizar la presencia de NPs de Ag depositadas sobre el TiO₂. Esta caracterización se llevó a cabo mediante el equipo FEI Quanta 250 por electrones retro dispersados (BSD, por sus siglas en inglés) con las condiciones a bajo vacío 120 Pa, 10.0 Kv y recubiertas con Au. Un detector de BSD, detecta electrones dispersos elásticamente. Estos electrones tienen mayor energía que los átomos debajo de la superficie de la muestra. El uso de BSD permite niveles de vacío más bajos, lo que minimiza el daño del haz. Los electrones retro dispersados varían en cantidad y dirección debido a la composición y topografía de la muestra. El contraste de la imagen de electrones retro dispersados depende de múltiples factores, incluyendo el número atómico (Z) del material de muestra, el voltaje de aceleración del haz primario y el ángulo de muestra (inclinación). Cuanto mayor sea el Z de la muestra, más brillante aparece el material en la imagen (nanoscience.com).

6.5.2 Cuantificación del dopaje de NPs de TiO₂ con NPs de Ag mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Esta técnica permite cuantificar el contenido de elementos químicos, conociendo así el contenido de Ag presente en las NPs de TiO₂, por lo que mediante esta técnica se puede confirmar, de manera indirecta, el buen anclaje de las NPs de Ag en las de TiO₂. Para determinar el grado de dopaje de Ag en las partículas de TiO₂, es necesario realizar una digestión ácida asistida con microondas, ya que para la determinación de análisis trazas de metales, las muestras deben de ser líquidas y mediante la digestión ácida se asegura que los

oligoelementos metálicos se disuelven completamente. Posteriormente, se introducen las muestras en el equipo de ICP-OES, donde el ICP es una fuente de ionización donde junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituyen el equipo. En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados y ionizados generándose los espectros de Emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático. Para esta técnica se utilizó el equipo ICP-OES Varian 720-ES.

6.5.3 Prueba cualitativa de hidrofobicidad para las NPs de TiO₂ funcionalizadas

Con la finalidad de evaluar el cambio en la química superficial de las NPs después de ser funcionalizadas con AC, se llevó a cabo una prueba cualitativa de hidrofobicidad mediante la dispersión de las partículas en agua. La prueba consistió en colocar 100 mg de NPs funcionalizadas y sin funcionalizar en 10 mL de agua. La mezcla se agitó a 250 rpm durante 3 min. La hidrofobicidad se identificó de manera cualitativa al observar el grado de dispersión que tienen las partículas en agua (López-Vega, 2018).

6.5.4 Identificación de grupos funcionales en la funcionalización de NPs de TiO₂ mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Permite conocer los grupos funcionales, composición orgánica e inorgánica de las NPs funcionalizadas. La caracterización se lleva a cabo utilizando el equipo ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared) Thermo-Nicolet, Nexus 470 FT-IR E.S.P. utilizándose la modalidad de reflexión total atenuada (ATR) en un rango de 4000 a 600 cm⁻¹ con 64 escaneos de una resolución de 4 cm⁻¹.

6.5.5 Determinación del grado de funcionalización de NPs de TiO₂ mediante análisis termogravimétrico (TGA)

Para conocer el grado de funcionalización de las NPs funcionalizadas con aceite de coco, se llevó a cabo un análisis de TGA, el cual permite conocer la pérdida de peso en función de la temperatura, siguiendo la metodología de (López-Vega, 2018). Las pruebas se realizan en un rango de temperatura ambiente a 600°C con un flujo de calor de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno, utilizando el equipo TGA Thermo Cahn-Versa Therm High Sensivity. El grado

de funcionalización se calcula a través de la diferencia en pesos inicial y final de las NPs funcionalizadas antes y después de la pérdida del agente funcionalizante por TGA .

6.5.6 UV-Vis y estimación del Band Gap para las NPs de TiO₂/Ag

Las NPs de TiO₂/Ag fueron evaluadas por espectrometría UV-Vis de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro UV-Vis NIR Cary 5000, en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. Aunque la posición de la banda en absorción para semiconductores nanoestructurados puede estar bien definida, la determinación del valor del band gap puede ser un poco confusa. Por lo anterior, una manera práctica de obtener el valor del band gap es determinar experimentalmente el coeficiente de absorción a través del método gráfico propuesto en 1968 por Tauc (Triana et al., 2015), mostrado en la Ec. 12.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = C(h\nu - Bg)$$

Ec. 12

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón incidente, Bg la banda de energía prohibida y C una constante de proporcionalidad que es determinada por el índice de refracción y la masa efectiva de los pares electrón-hueco; esta constante típicamente se utiliza con valor de 1 para la mayoría de los materiales amorfos. El factor γ depende de la naturaleza de transición de los electrones del material, siendo 2 para las bandas de transición indirecta para la anatasa del TiO₂ (Zhang et al., 2014). Sin embargo, en el estudio realizado por (Makula et al., 2018) se sugiere estimar el Band Gap introduciendo una modificación a la ecuación de Tauc, a partir de los espectros de reflectancia difusa, para así obtener valores más precisos. Según la teoría de Kubelka-Munk los espectros de reflectancia se pueden transformar a los correspondientes espectros de absorción a través de la ecuación propuesta por Kubelka-Munk (López & Gómez, 2012), (Makula et al., 2018) la cual se presenta a continuación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Ec. 13

Donde $F(R_{\infty})$ es la reflectancia de la muestra, mientras K y S se refieren a los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Dado que al momento de la experimentación, los resultados obtenidos por el UV-Vis de las muestras fueron para la absorbancia, se utilizó como base la Ley de Beer-Lambert a través de la Ec. 14, para así obtener un cálculo aproximado para el valor de la reflectancia.

$$R = 10^{(-Absorbancia)}$$

Ec. 14

De esta manera, sustituyendo $F(R_{\infty})$ de la Ec. 13 en α de la Ec. 12, se obtiene la siguiente ecuación modificada de Tauc, que será utilizada para el cálculo del Band Gap.

$$(F(R_{\infty})hv)^{\frac{1}{2}} = C(hv - Bg)$$

Ec. 15

Una vez aplicada la Ec. 15 se obtiene el gráfico, en donde el eje horizontal muestra la energía (hv) y sobre el eje vertical se muestra $(F(R_{\infty})hv)^{\frac{1}{2}}$. (Makuła et al., 2018) reporta que cuando el material cuenta con una pequeña cantidad de otro material dopante, estados de electrones adicionales aparecen dentro de la banda del semiconductor. Como resultado aparece la amplia banda de absorción en el espectro de los materiales. Los resultados presentados por diversos autores (López & Gómez, 2012), (Morales, 2018) y (Sharma et al., 2019) han demostrado que para considerar las interacciones con estos dopantes, es conveniente utilizar la corrección al método gráfico de Tauc introduciendo la función de Kubelka-Munk, para después aplicar el ajuste lineal a la gráfica y buscar su intersección con el eje de las abscisas, obteniendo así, un valor para el band gap de forma más precisa.

6.6 Caracterización de membranas

6.6.1 Cuantificación de la liberación de NPs en la membrana mediante ICP-OES

Se utilizó el equipo ICP-OES Varian 720-ES para conocer la cantidad de NPs de TiO₂/Ag depositadas sobre la membrana polimérica. Además de conocer la cantidad de NPs que quedaron en las membranas después de la prueba de liberación.

La evaluación de liberación de NPs de la membrana se llevó a cabo siguiendo la metodología establecida por (Bi et al., 2018). Las membranas se colocaron en incubación en 50 mL de agua desionizada a una temperatura de 60°C y con agitación 100 rpm. El periodo de incubación fue de 7 días, posteriormente el agua se analizó por ICP-OES con el objetivo de determinar las NPs que se liberaron al medio acuoso.

6.6.2 Evaluación de la dispersión de NPs en la membrana mediante el análisis Termogravimétrico (TGA)

Para evaluar la dispersión de las NPs en la membrana, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico con el equipo TGA Thermo Cahn-Versa Therm High Sensivity a una velocidad de calentamiento de 10°C/min de temperatura ambiente a 450°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Se siguió la metodología descrita por (Razmjou et al., 2012), en donde se cortaron de manera aleatoria de cada membrana cuatro muestras de 2 x 2 cm, las muestras fueron sometidas al TGA y posteriormente se cuantificó el remanente de NPs al finalizar el tratamiento. Si la dispersión de la NPs a lo largo de la membrana, es homogénea el peso de cada muestra de sus componentes inorgánicos al finalizar el tratamiento tendrá valores similares.

6.6.3 Porosidad, tamaño de poro y flujo

La porosidad de las membranas se midió mediante una técnica gravimétrica seguida por (Koe et al., 2020). Las membranas se dejaron secar a 60°C por 3 horas, se pesaron y después se sumergieron en agua por 3 horas para ser nuevamente pesadas. Aplicando la Ec. 16 y mediante la diferencia de pesos húmedos y secos se determinó el porcentaje de porosidad de las membranas.

$$porosidad (\varepsilon) = \frac{\frac{m_w - m_d}{\rho_w}}{\left[\frac{m_w - m_d}{\rho_w} + \frac{m_d}{\rho_m} \right]}$$

Ec. 16

Donde:

md= Masa seca de la membrana

mw= Masa húmeda de la membrana

ρ_w = Densidad del agua (1.0 g/cm³)

ρ_m = Densidad del polímero en solución (1.17 g/cm³)

El tamaño de poro de la membrana se calculó mediante la ecuación de Guerout-Elford-Ferry.

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times (8nIQ)}{\varepsilon \times A \times \Delta P}}$$

Ec. 17

Donde:

ε = porosidad
 n = viscosidad del agua (8.9×10^{-4} Pa s)
 l = espesor de la membrana (m)
 Q = volumen de permeado (m^3/s)
 A = área efectiva de la membrana (m^2)
 ΔP = Presión cargada (Pa)

El flujo de agua de la membrana se midió utilizando una celda de filtración (Amicon® Stirred Cell), presurizada a 20 psi. Para evitar las condiciones de no-equilibrio, la recolección del permeado se realizó después de dejar la membrana sumergida en agua por 1 hr (Bussi et al., 2018). Los valores de flujo de las membranas se calcularon mediante la Ec. 18.

$$J = \frac{V}{At}$$

Ec. 18

Donde:

J = flujo de agua (L/m^2h)
 V = volumen de permeado (L)
 A = área efectiva de la membrana (m^2)
 t = tiempo de permeado (hr)

6.7 Evaluación de propiedades mecánicas

La evaluación mecánica de las membranas nos brinda información de ciertas propiedades como la resistencia a la tracción, la cual se define como la resistencia máxima de un material que está sujeto a una carga de tracción. Por otra parte, el porcentaje de elongación a la ruptura, nos indica el aumento de longitud que experimenta un material cuando se somete a un esfuerzo de tracción antes de producirse su rotura. El equipo utilizado para conocer estas propiedades fue la máquina universal Mark-10 ESM 1500. Se utilizó una velocidad de cruceta de 5 mm/min a temperatura ambiente, con una carga de 0.1 N (Li et al., 2009). El experimento se llevó a cabo por quintuplicado (Razmjou et al., 2012).

En la Figura 20 se muestra la probeta utilizada en la evaluación:

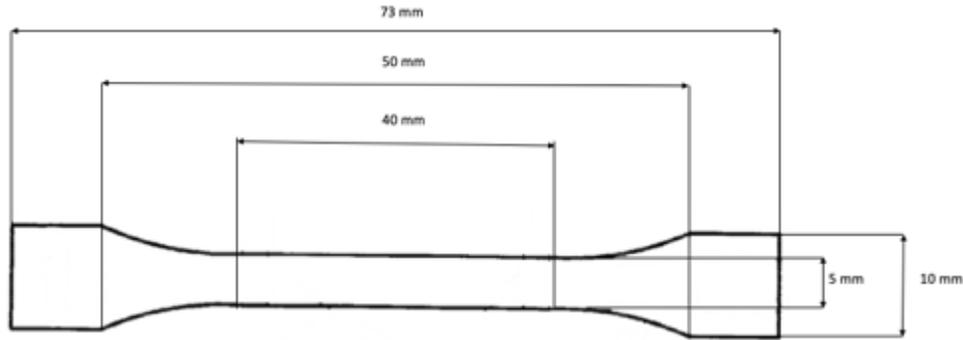


Figura 20. Probeta utilizada para la evaluación.

Para el cálculo de la resistencia a la tracción es necesario conocer el espesor de la membrana, el cual se determinó mediante imágenes SEM las cuales se muestran en el apartado de resultados, además de la Ec. 19:

$$\text{Resistencia a la tracción: } \frac{\text{Carga máxima}}{\text{Área}}$$

Ec. 19

Donde la carga máxima se encuentra en Newtons (N) y el área de la probeta en mm^2 .

Para calcular el porcentaje de elongación a la ruptura de la membrana, se utilizó la Ec. 20.

$$\% \text{ elongación a la ruptura} = \frac{L_f - L_o}{L_o}$$

Ec. 20

Donde:

L_f : Longitud de la probeta en un momento determinado.

L_o : Longitud inicial de la probeta.

6.8 Evaluación de la actividad fotocatalítica de NPs y membranas en lote

Como prueba estándar para evaluar la actividad fotocatalítica de las NPs, se realizaron pruebas de degradación de un colorante. Las pruebas se realizaron a las NPs de TiO_2 con Ag funcionalizadas y sin funcionalizar, además de los blancos. El procedimiento general consistió en los siguientes pasos: se colocaron 25 mL de la solución de colorante azul de metileno (AM) 5ppm y 0.05 g de NPs en un vaso de precipitados de 50 mL. La mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 1 hr en oscuridad para el proceso de adsorción-desorción (T. Ali et al., 2018). Posteriormente se colocaron bajo luz UV en agitación constante y se tomó una muestra a los 40 min. La muestra se centrifugó a 14,000 rpm para separar las NPs de la

solución y evitar interferencias en las mediciones. El sistema fotocatalítico utilizado se observa en la figura siguiente.

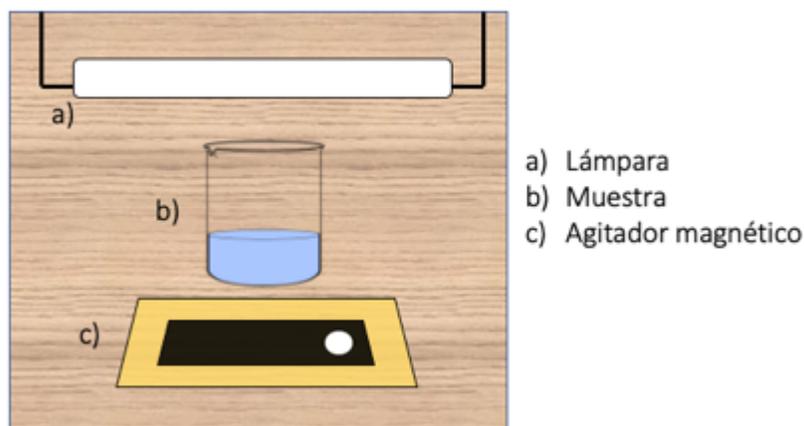


Figura 21. Sistema fotocatalítico.

Por otra parte, para la evaluación de la actividad fotocatalítica de las membranas con NPs en lote, se realizó de la siguiente manera: las pruebas se realizaron a las membranas con NPs de TiO_2/Ag funcionalizadas y sin funcionalizar. Las pruebas se llevaron a cabo en vasos de precipitado, en los cuales se colocaron 25 ml de la solución de AM y cuadritos de membrana de 2 x 2 cm (Koe et al., 2020), las soluciones se mantuvieron en agitación constante durante 1 hr en oscuridad para el proceso de adsorción-desorción (T. Ali et al., 2018), posteriormente se colocaron bajo luz UV (lámpara germicida GT5T8 TenoLite) y bajo luz visible (lámpara 15W T8 FL15D LumiAction) durante 10 min y se tomó una muestra.

Se utilizó espectroscopia de absorción UV-visible (6715 UV-Vis. Spectrophotometer JENWAY) para cuantificar la disminución en la concentración del colorante con el tiempo de exposición a una longitud de onda de 665 nm, ya que la banda de absorción UV-visible del azul de metileno en agua aparece normalmente a esta longitud de onda, correspondiente a la transición $n-\pi^*$ (Ahmad et al., 2020). La eficiencia de fotodegradación de cada muestra se midió utilizando la ecuación (generada a partir de la curva de calibración del AM):

$$[AM] = \frac{Abs + 0.0228}{0.1093}$$

Ec. 21

La eficiencia de fotodegradación de cada muestra se calculó con la ecuación siguiente:

$$\text{Eficiencia degradación} = \left[1 - \frac{C_t}{C_o}\right] \times 100\%$$

Ec. 22

Donde C_o es la concentración inicial de AM y C_t es la concentración obtenida después de los 10 min de irradiación con luz UV/Visible (T. Ali et al., 2018).

6.9 Recuperación del flujo de las membranas en la fotocatalisis bajo luz visible

En esta evaluación, la membrana prístina (PMMA) junto con las modificadas y sus funcionalizadas se colocaron en la celda de filtración (Amicon® Stirred Cell) presurizada a 20 psi, y se siguió la metodología descrita por (Chen et al., 2017). Este experimento se llevó a cabo en cuatro tratamientos distintos, en el primero se colocaron 50 mL de agua desionizada y se registró el flujo cada 5 min. En el segundo tratamiento el agua se reemplazo por AM y se registró nuevamente el flujo cada 5 min. Para el tercer tratamiento la membrana se limpió sumergiéndola en agua desionizada por 30 min, bajo agitación magnética suave (50 rpm) y se volvió a registrar el flujo. Posteriormente, para el cuarto y último tratamiento y con el fin de probar la actividad fotocatalítica de la membrana, se dejó bajo la irradiación de lámpara de luz visible por un periodo de 8hr, al concluir este periodo se midió nuevamente el flujo de recuperación, completándose así el último tratamiento. El registro del flujo se realizó seis veces para todos los ciclos.

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1 Dopaje de NPs de TiO₂ con NPs de Ag

El dopaje de NPs de TiO₂ con NPs de Ag se llevó a cabo mediante la reducción química del nitrato de plata en la superficie del TiO₂. El reductor utilizado fue el ácido gálico. La reacción de oxidación de los grupos fenol en el ácido gálico es la responsable de la reducción de los iones plata. La reacción fue llevada a un pH entre 9 y 10. Se ha reportado que a estos valores de pH la reacción es muy rápida y permite obtener partículas de forma esférica (Martínez-Castañón et al., 2008). En la Figura 22 se muestran las NPs de TiO₂ dopadas con Ag que se obtuvieron.

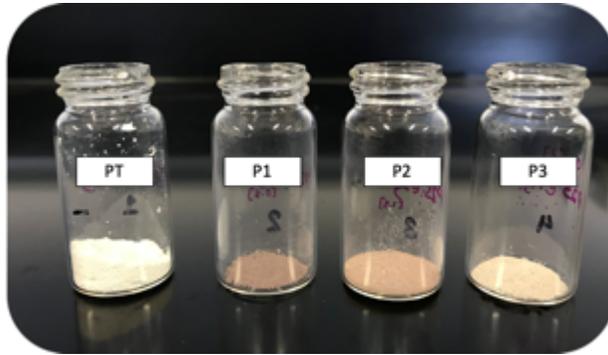
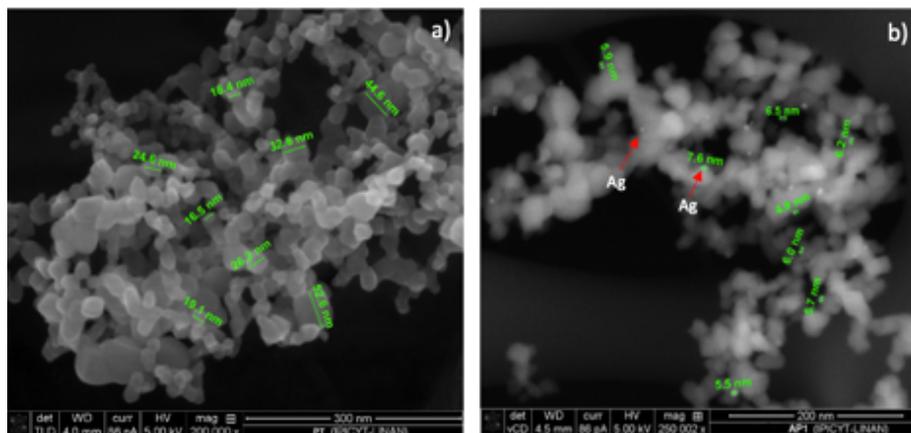


Figura 22. NPs de TiO₂ dopadas con NPs de Ag.

De forma cualitativa se puede observar en la figura anterior que hay presencia de Ag en las NPs de TiO₂, ya que se ha reportado que la coloración café en las NPs demuestra la reducción del nitrato de plata (Ag⁺) a plata metálica (Ag⁰) derivando así en la formación de las NPs de Ag (Ahmad et al., 2020). Los iones Ag⁺ se depositan sobre la superficie del TiO₂ mediante adsorción catiónica (G. Fu et al., 2005), formándose así el nanocompuesto en donde la matriz es el dióxido de titanio y la carga es la plata. Lo anterior, se puede verificar a través de la técnica de SEM, la cual se presenta en la sección siguiente.

7.1.1 Identificación de NPs de Ag sobre NPs de TiO₂ mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Las imágenes de las NPs obtenidas por SEM, permiten verificar sí el dopaje de las NPs de TiO₂ con Ag se realizó de manera exitosa. Las micrografías obtenidas para PT, P1, P2 y P3 se muestran a continuación:



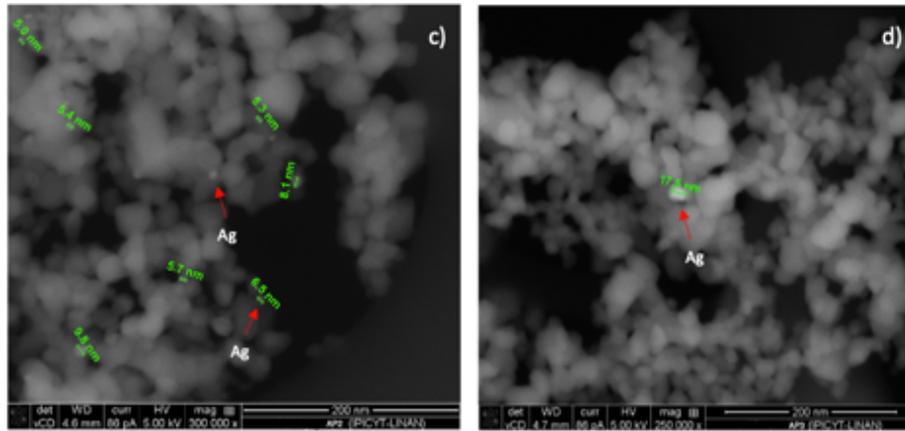


Figura 23. Micrografías SEM de NPs (a) PT, (b) P1, (c) P2 y (d) P3.

En la Figura 23 (a) se observa la micrografía correspondiente a la muestra PT, la cual corresponde al TiO_2 prístino, se puede observar el tamaño y la morfología de las NPs las cuales son partículas semi esféricas y de varilla correspondientes a la fase anatasa y rutilo, respectivamente (fases por las que típicamente esta compuesto el P25) (Natarajan et al., 2015). Para las muestras de P1, P2 y P3 se realizaron micrografías de electrones retro dispersados (BSD), la cual genera imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial, los elementos con mayor peso atómico tendrán mayor brillo en comparación con los de menor peso atómico. La Figura 23 (b, c y d) muestran las micrografías de P1, P2 y P3, en donde se observan pequeñas partículas blancas “brillantes” dispersos, los cuales indican la presencia de las NPs de Ag (Ibrahim, 2015). Lo anterior debido a que la Ag tiene un peso atómico mayor en comparación del titanio (47 contra 22 UMA, respectivamente).

En la imagen b), correspondiente a la muestra P1, se observa la mayor cantidad de partículas brillantes, indicando mayor presencia de Ag, los cuales van disminuyendo en las imágenes c) y d) correspondientes a las muestras P2 y P3, indicando menor presencia de Ag. Lo anterior, se corrobora con los resultados de ICP mostrados en la sección siguiente (4.1.1), en donde se determinó que la muestra P1 tiene la mayor concentración de Ag seguido de P2 y P3.

Derivado de los resultados anteriores y considerando que la cantidad de Ag en la muestra P3 es muy pequeña (4.5×10^{-8} mg), se realizó una prueba de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para confirmar la presencia de Ag, la cual se muestra a continuación:

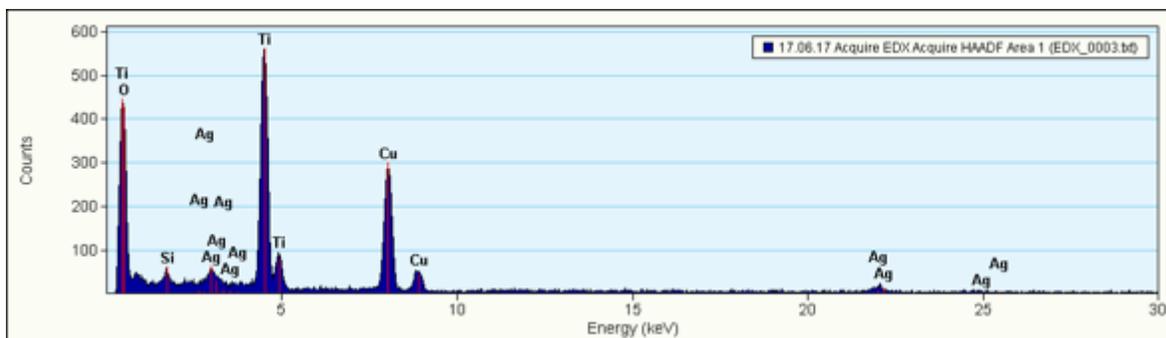


Figura 24.EDS de NPs P3.

EDS es una técnica en donde se analiza los rayos X característicos generados a partir de la interacción del haz de electrones y las muestras para proporcionar la composición elemental de la muestra en forma de espectros (histogramas) en los que se pueden identificar elementos individuales. Los picos en los espectros EDX corresponden a líneas de rayos X característicos de un elemento en específico. En la Figura 24 se muestran los resultados de EDX correspondientes a la muestra P3 y se pueden observar los espectros EDX típicos del TiO_2 dopado con Ag. El análisis químico llevado a cabo por EDX muestra la presencia de Ag en la muestra dopada junto con el constituyente principal Ti y O. La aparición de una señal de estos elementos sugiere que el ion Ag se ha incorporado con éxito a la estructura del huésped TiO_2 (T. Ali et al., 2018).

Como se confirmó la presencia de Ag en la muestra con menor cantidad de Ag, no se consideró necesario realizar EDX a las muestras con un mayor contenido de Ag.

7.1.2 Cuantificación del dopaje de NPs de TiO_2 con NPs de Ag mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Las NPs sintetizadas de TiO_2/Ag se evaluaron mediante ICP-OES con el fin de conocer la cantidad de Ag adherida en la superficie del TiO_2 . Es importante conocer la cantidad de metal adherido al semiconductor, ya que de esto dependerá la actividad fotocatalítica del nanocompuesto bajo luz visible, además del desempeño mecánico de las membranas que contengan estas NPs. A continuación, se muestra en la Tabla 7 los resultados del análisis elemental en donde se reporta el porcentaje teórico vs real de NPs de Ag en la NPs de TiO_2 .

Tabla 7. Porcentaje de dopado de NPs de Ag sobre el TiO_2 .

Muestra	% Ag Teórico	% Ag en muestra (por ICP)
P1	2.09	2.08

P2	0.70	0.005
P3	0.30	0.001

*La concentración de TiO₂ en la muestra de P1 fue de 0.5 g, para P2 de 1.5 g y P3 de 3 g.

Como se puede observar, mientras menor sea la concentración de NPs de TiO₂ mayor es la concentración de NPs de Ag adheridas, siendo la muestra P1 la que presentar mayor contenido de NPs de Ag, seguido de P2 y P3. En el estudio realizado por (Suttiponparnit et al., 2011) se reportó que a mayor concentración de TiO₂ se aumenta la frecuencia de colisiones entre partículas formándose aglomerados lo que inhibe la adición de NPs de Ag sobre su superficie.

7.2 Caracterización de las NPs de TiO₂ funcionalizadas

7.2.1 Prueba cualitativa de hidrofobicidad para las NPs de TiO₂ funcionalizadas

La funcionalización se realiza con el fin de disminuir la aglomeración que debido a fuerzas electrostáticas presentan entre sí las NPs de TiO₂. Al llevarse a cabo la reacción de esterificación con el aceite de coco, se produce un efecto llamado repulsión estérica, el cual equilibra las fuerzas de atracción y de Van Der Waals que actúan sobre las NPs, inhibiendo su aglomeración (Trujillo, 2013). Por otra parte, la funcionalización de las NPs también se realiza con el propósito de hacerlo afín al polímero de la membrana. La prueba de hidrofobicidad es de utilidad para demostrar de manera general que la funcionalización de las NPs se realizó con éxito. En la Figura 25 se observan que en los viales con 0% de funcionalización las NPs se encuentran dispersas en el medio acuoso, por otra parte, en los viales con 10% de funcionalización las NPs se encuentran solo en la superficie del medio acuoso.

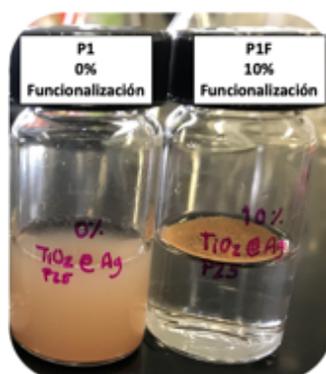


Figura 25. Prueba cualitativa de hidrofobicidad de las NPs. (a) NPs sin funcionalizar, (b) NPs funcionalizadas.

La nula dispersión que presentan las NPs funcionalizadas parcialmente (Figura 25b), se debe a la reacción de esterificación resultante de la unión entre los -OH del TiO₂ y los -COOH- de los ácidos grasos presentes en el aceite de coco, mediante un enlace covalente. Los ésteres no pueden formar enlaces de hidrógeno, por lo que presentan un comportamiento hidrofóbico (Parvizian et al., 2020), (Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades, 2015).

En la Figura 26 se ejemplifica la reacción de esterificación que se lleva a cabo entre el TiO₂ y el ácido láurico, que como se mencionó anteriormente, es el ácido que se encuentra en mayor proporción (45-52%) en el aceite de coco.

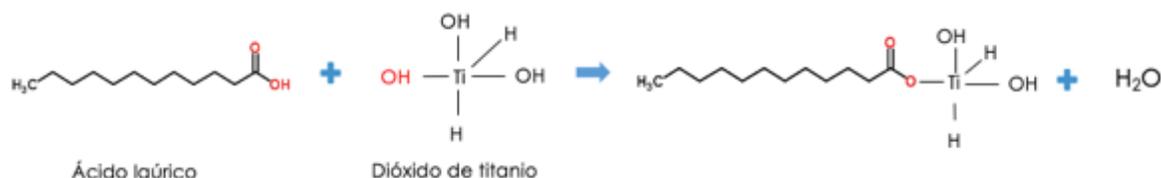


Figura 26. Reacción de esterificación del ácido láurico con el TiO₂.

La esterificación es la conversión de un ácido carboxílico a un éster. El efecto neto de la esterificación es la sustitución de un grupo -OH por un grupo -OR'. Los ácidos carboxílicos reaccionan con los OH en la superficie del TiO₂ resultado de la hidroxilación de esta NP al estar en contacto con el agua (Figura 27), favoreciendo la formación del éster. El enlace C-OH del ácido láurico es el que se rompe en la reacción para dar lugar a la formación del C-OR'.

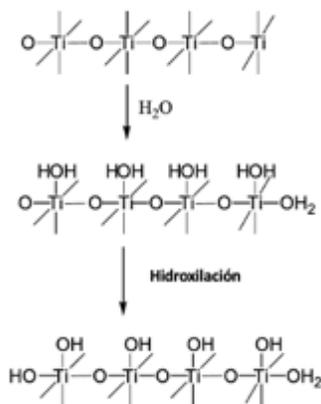


Figura 27. Hidroxilación de la superficie del TiO₂ debido a la adsorción química del agua en el TiO₂ (Salazar et al., 2020).

7.2.2 Identificación de grupos funcionales en la funcionalización de NPs de TiO₂ mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR, es una técnica basada en la medición de la absorción de radiación electromagnética con longitudes de onda dentro de la región del infrarrojo medio (4000-400 cm⁻¹), permite la identificación de los compuestos orgánicos e inorgánicos a partir de la vibración de las moléculas al ser irradiadas por un haz de luz (Mourdikoudis et al., 2018). En la Figura 28 se muestran los espectros del AC, NPs sin funcionalizar y funcionalizadas.

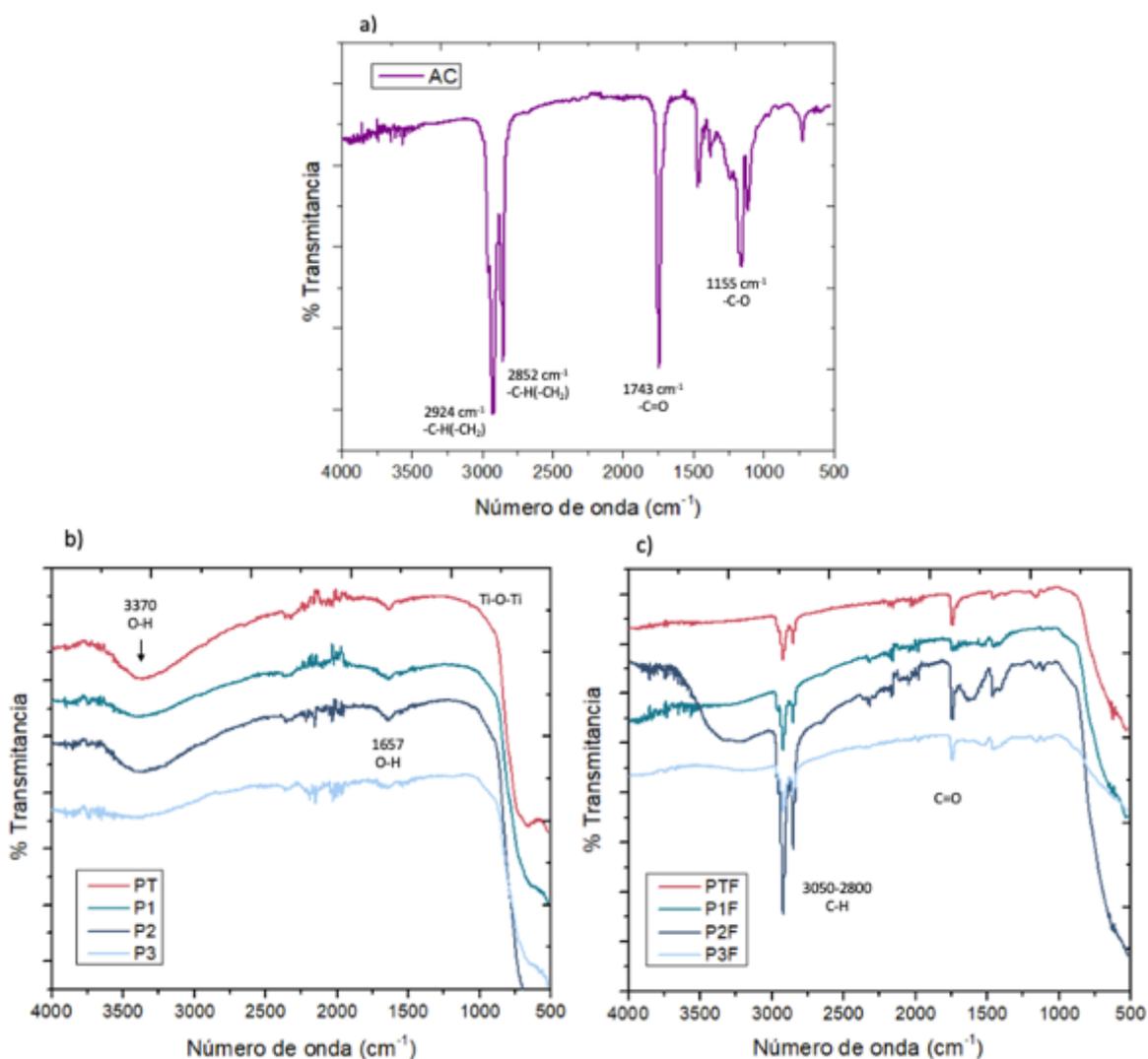


Figura 28. Espectros FTIR (a) Aceite de coco, (b) NPs de TiO₂/Ag sin funcionalizar, (c) NPs de TiO₂/Ag funcionalizadas.

En el espectro del AC (a) se pueden observar los picos característicos presentes en el AC, en 1155 cm^{-1} se observa el pico correspondiente al estiramiento del enlace -C-O, seguido del pico a 1743 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del C=O y los picos en 2852 y 2924 cm^{-1} que corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente del -C-H(-CH₂) (metileno). Por otra parte, en la bandas del TiO₂ prístino (PT) y dopados tanto para b) como para c) se muestran tres picos característicos a 3370 , 1657 y $850\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ atribuidos a la vibración de estiramiento O-H, a la vibración de flexión O-H que se produce debido a las moléculas de agua adsorbidas químicamente (esto nos indica la presencia del grupo hidroxilo, el cual juega un papel clave en la mejora de la actividad fotocatalítica, ya que los grupos OH actúan como captadores de los electrones generados que conducen a la formación del radical •OH, (necesario para la degradación del AM) y al estiramiento del Ti-O-Ti que confirma la presencia del enlace oxígeno-metálico, respectivamente (T. Ali et al., 2018). Por otro lado, para las NPs funcionalizadas (c) con aceite de coco, se muestran picos significativos en el espectro de $3050\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ los cuales corresponden a los estiramientos de los enlaces alquil C-H (estiramientos asimétricos de CH₃ y CH₂ y simétricos del CH₂), también se observan picos en valores de $1550\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ y $1670\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$, los cuales podrían ser atribuidos al éster (carboxilato) y a grupos carbonilos, respectivamente (Rohman et al., 2010). Lo anterior podría confirmar la funcionalización de las NPs, sin embargo, es recomendable realizar estudios complementarios para confirmarlo.

7.2.3 Determinación del grado de funcionalización de NPs de TiO₂ mediante análisis Termogravimétrico (TGA)

Por otra parte, con el fin de conocer el grado de funcionalización de las NPs se llevo a cabo un análisis termogravimétrico (TGA). El TGA es una de las técnicas que se emplea para conocer las propiedades térmicas de los materiales ya que mide la cantidad y rapidez del cambio en el peso de una muestra en función de la temperatura o del tiempo en una atmósfera controlada, por lo tanto, esta técnica puede caracterizar materiales que presenten pérdida o ganancia de peso ocasionada por la oxidación, deshidratación o descomposición. Con base en lo anterior, se analizaron las NPs sin funcionalizar y funcionalizadas por TGA para a través de la pérdida de peso del AC en la NP conocer el grado de funcionalización real de las NPs.

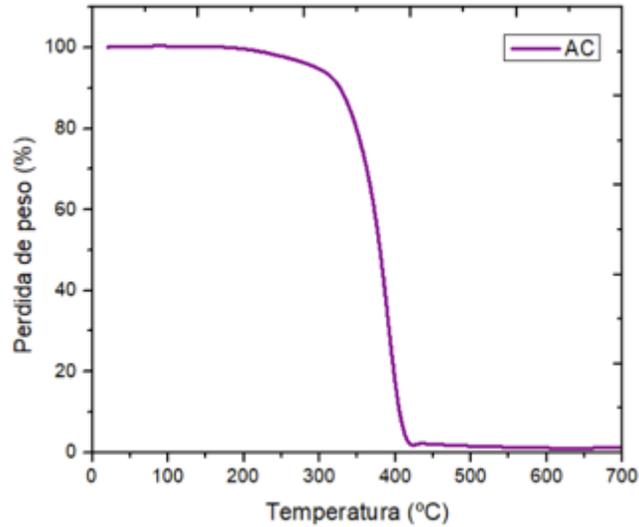
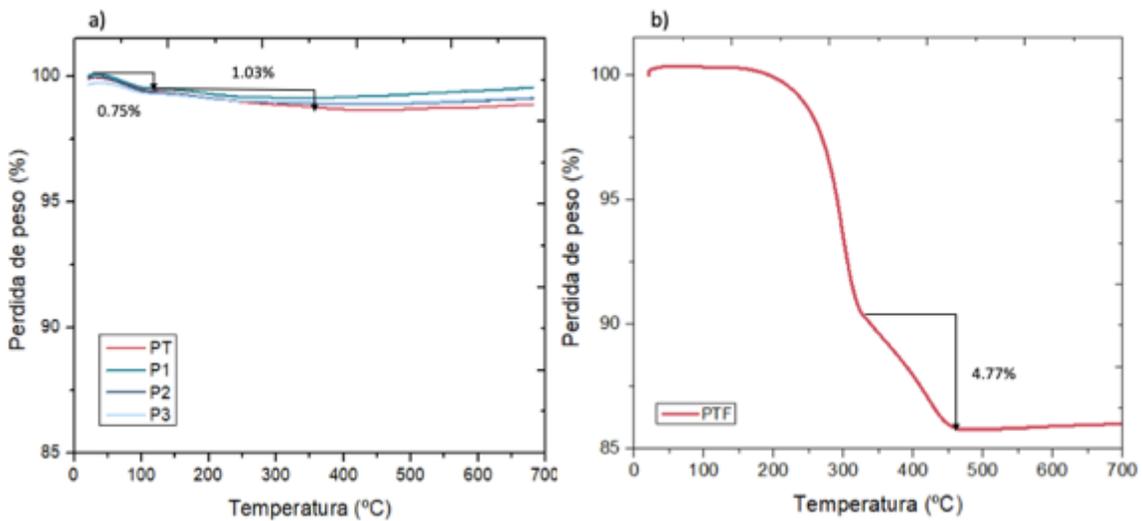


Figura 29. Termográmico del aceite de coco.

En la Figura 29 se presenta el termográmico del AC y se puede observar que la degradación oxidativa comienza después de 300°C. El AC es estable durante un largo periodo de tiempo, que puede alcanzar un máximo de 120°C. La degradación completa del aceite de coco tiene lugar a los 339°C (Saraç et al., 2019). Por otra parte, en la Figura 30 se muestran los termogramas para las NPs sin funcionalizar y funcionalizadas con el AC.



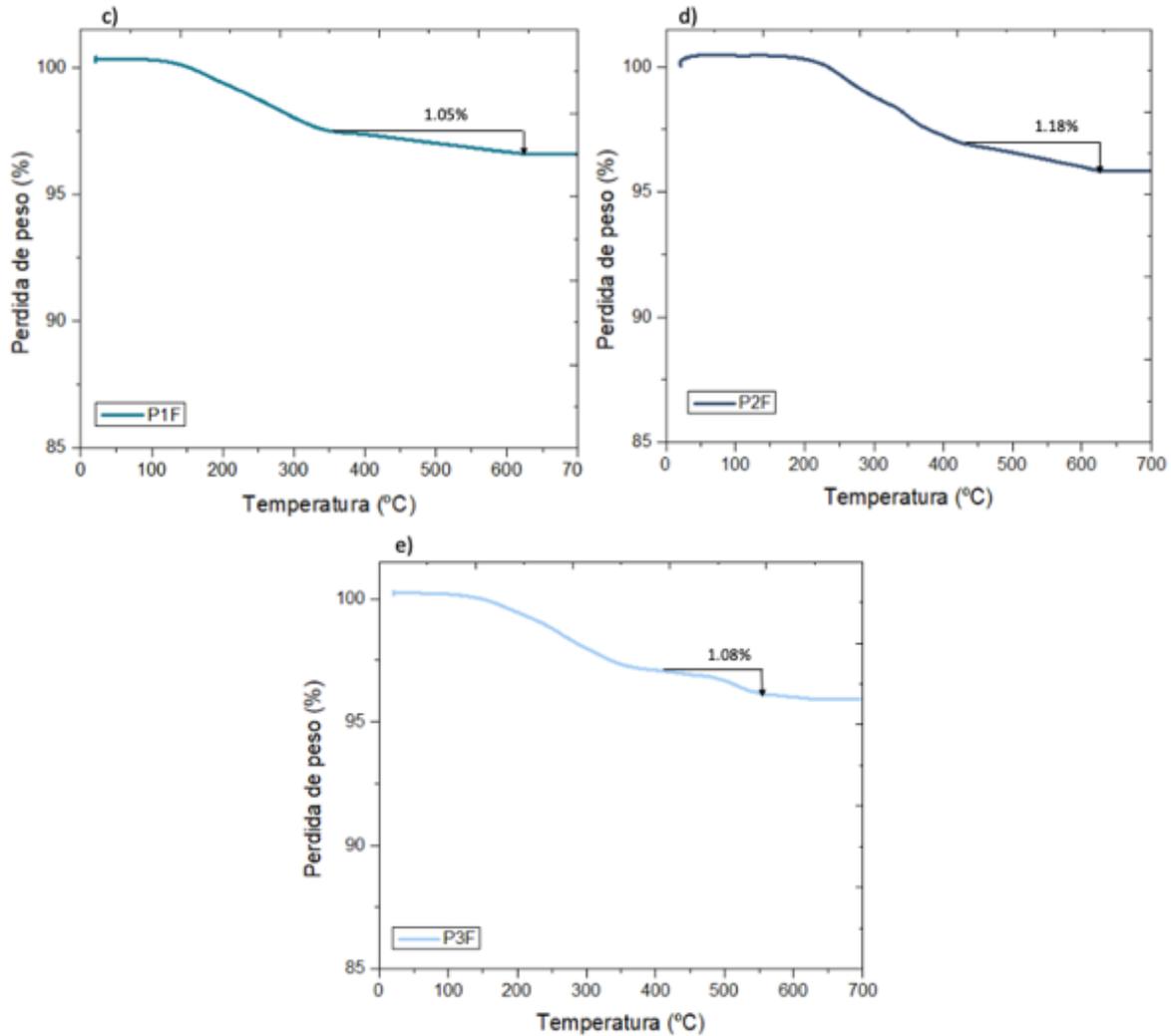


Figura 30. Termogramas de las NPs sin funcionalizar (a) y NPs funcionalizadas (a) PTF, (b) P1F, (c) P2F, (d) P3F.

En la Figura 30 a), se puede observar que para las NPs sin funcionalizar todas las muestras se presentan dos caídas, la primera de 0.75% a 110°C que corresponde a agua de adsorción del medio ambiente y la segunda de 1.03% relacionada con el agua cristalina en la superficie del TiO_2 (Zapata-Tello, 2018). Para la muestra prístina de TiO_2 en la Figura 30 b) se puede observar que después de 300°C hay una pérdida de peso del 4.77% para la muestra funcionalizada, la cual esta atribuida a la descomposición del AC. Asimismo, para las muestras dopadas con Ag y funcionalizadas con AC (c, d y e), se puede observar que también, después de los 300°C tienen una pérdida del 1.05, 1.18 y 1.08 % respectivamente, atribuida a la descomposición del AC. Los porcentajes anteriormente reportados, se plasman en la Tabla 8, y se indica el grado de funcionalización real respecto al 10% esperado.

Tabla 8. Grado de funcionalización real estimado por TGA de las NPs funcionalizadas.

Muestra	Grado de funcionalización estimado por TGA (%)
PTF	4.77
P1F	1.05
P2F	1.18
P3F	1.08

Diversos autores (Jahell et al., 2018a), (Parvizian et al., 2020) han reportado que la razón por la cual la funcionalización de las muestras no se realizara en su totalidad (en este caso 10%, según lo descrito en la metodología), es debido a que la reacción de esterificación no se llevó a cabo en su totalidad. La razón de lo anterior, se debe a que la reacción se llevó a cabo sin la presencia de un catalizador, incrementando el tiempo de reacción, lo que ocasiona que se llegue a un estado en el que aparentemente se llegó al equilibrio, limitando la formación del éster. Lo anterior, ocasiona que la reacción de esterificación no se completa en su totalidad. Por otra parte, se puede observar que para la muestra PTF el grado de funcionalización es mayor en comparación a las muestras dopadas con Ag, una explicación a esto puede deberse al hecho que al dopar a la NP de TiO₂ con Ag se reducen el número de sitios activos en las superficie de la NP de TiO₂ por lo que hay menor cantidad de sitios de reacción para la esterificación, contrario a lo que sucede para el TiO₂ sin dopar.

7.3 Estimación de Band Gap de las NPs de TiO₂/Ag funcionalizadas y sin funcionalizar

Para investigar las propiedades ópticas de las nanopartículas de TiO₂ dopadas con Ag, se midieron los espectros de absorción UV-visible de todas las muestras y se presentan los resultados a continuación:

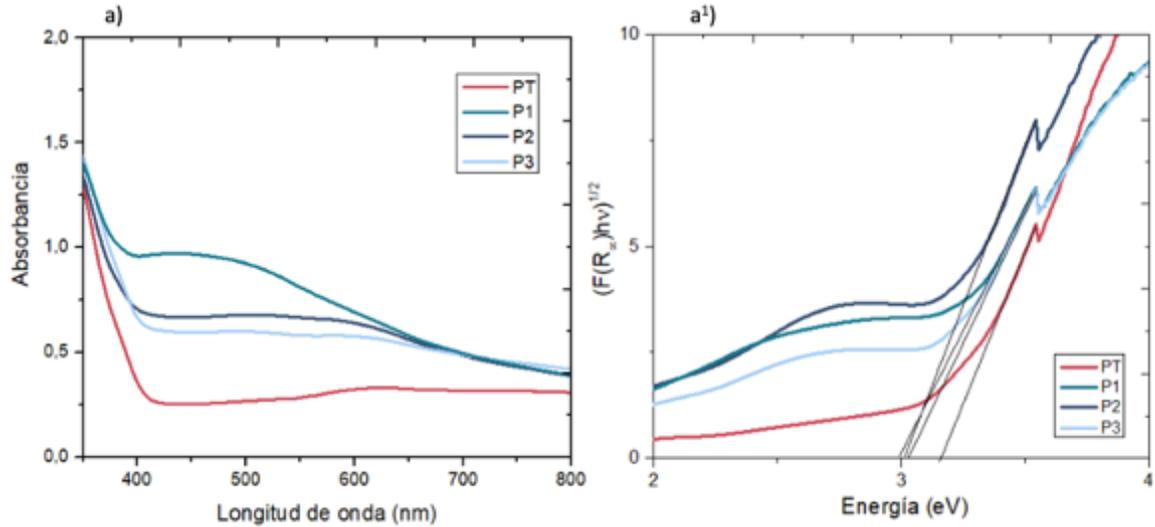


Figura 31.a) Espectro UV-Vis de las NPs de TiO₂ sin funcionalizar dopadas con Ag, (a¹) Gráfico de Tauc.

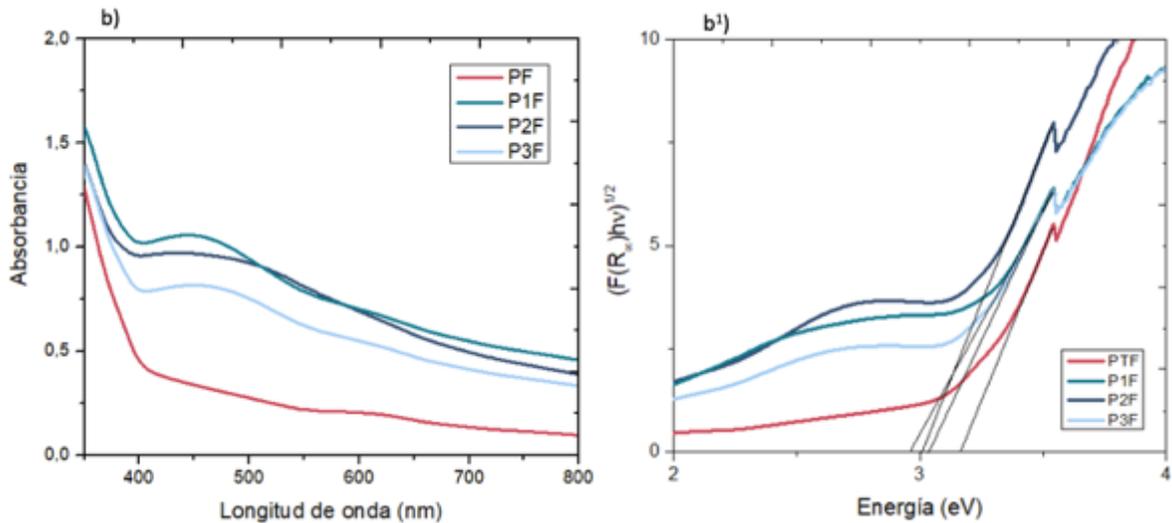


Figura 32. (b) Espectro UV-Vis de las NPs de TiO₂ funcionalizadas con Ag, (b¹) Gráfico de Tauc.

En la Figura 31 (a) se muestra los espectros UV-Vis de muestras de TiO₂ puro (PT) y TiO₂/Ag (P1, P2 y P3) y en la Figura 32 (b) se muestran sus funcionalizados y se observa que, tanto para las muestras no funcionalizadas como funcionalizadas, el borde de adsorción de las muestras dopadas con Ag se desplaza hacia longitudes de onda más largas en comparación con las muestras de TiO₂ sin dopar (Harikishore et al., 2014). También se puede observar que el espectro de absorción de las NPs de Ag se ubica entre 420-450 nm, el cual se hace más intenso conforme se aumente la concentración de Ag en la muestra (Ahmad et al., 2020), de

tal manera que, la absorbancia más pronunciada la tiene la muestra P1 con mayor contenido de Ag, seguido de P2 y P3, lo cual coincide con los resultados de contenido de Ag en ICP. Por otra parte, a través del método gráfico de Tauc y su modificación con la ecuación de Kubelka-Munk descrita en la sección 6.5.6 se calculó el Bg de las NPs dopadas con Ag sin funcionalizar y funcionalizadas, los gráficos se pueden observar en la Figura 31a¹ y 32b¹, respectivamente. Con base en lo descrito en la mencionada sección, en la tabla siguiente se muestran los valores obtenidos de Bg para las NPs sin funcionalizar y funcionalizadas:

Tabla 9. Estimación del Band Gap por el método gráfico de Tauc para las NPs de TiO₂ funcionalizadas y sin funcionalizar, dopadas con Ag.

Muestra	Bg (eV)	↓Bg (%)	Muestras	Bg (eV)	↓Bg (%)
PT	3.21	0	PTF	3.20	0
P1	2.98	7.16	P1F	2.97	7.18
P2	3.00	6.54	P2F	3.00	6.25
P3	3.02	5.91	P3F	3.03	5.31

Como se muestra en la Tabla 9 el Bg del PT y PTF comenzó en 3.21 eV y 3.20 eV, respectivamente. Con el dopaje con Ag el BG disminuyó, sin embargo; se puede observar que el mayor % de reducción del Bg es para las muestras P1 y P1F (7.16 y 7.18%), con valores de Bg de 2.98 y 2.97 eV. Lo anterior, puede atribuirse a la cantidad de Ag presente en las NPs. La incorporación de iones Ag en la red de TiO₂ da como resultado una reducción de la energía de la banda prohibida. A medida que aumenta la concentración de dopaje de iones Ag, se absorberá más cantidad de fotones en el rango de longitud de onda superior. Como consecuencia, el rango de utilidad de la luz caerá en el rango visible, lo que da como resultado una mejora considerable en la actividad fotocatalítica del TiO₂ dopado con Ag (T. Ali et al., 2018). Por último, se puede observar que la funcionalización de las NPs con AC no afecta la reducción del Bg.

7.4 Síntesis de las membranas por método de Inversión de Fases

Después de elaborar la solución casting (PMMA + cloroformo) y extenderla sobre la placa de vidrio, se sumerge en un baño de coagulación con un no solvente, la película precipita por separación de fases líquido/líquido a sólido para producir una membrana asimétrica de soporte poroso, y una superficie de alta selectividad (precipitación por inmersión). Durante la formación de la capa activa, el disolvente tiende a ser difundido hacia la parte externa de la membrana, mientras que el no-solvente lo hace hacia dentro de la solución polimérica, dando lugar a la segunda fase de formación de poros relativamente pequeños que forman el

soporte poroso de la membrana (Cervantes, 2016). En la Figura 33 se muestra el proceso y la membrana obtenida.

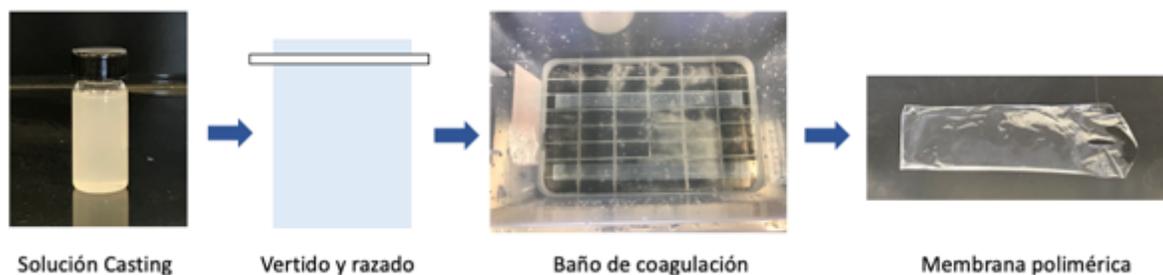


Figura 33. Proceso de síntesis de membranas por inversión de fases.

7.5 Caracterización de las membranas

7.5.1 Pruebas de liberación de NPs en la membrana y cuantificación por ICP-OES

La evaluación de liberación de NPs se realizó a partir de la técnica de ICP-OES, debido a que esta técnica se ha utilizado para la detección de elementos a concentraciones muy bajas. La concentración inicial de NPs a la membrana fue del 2% en peso. Los resultados en mg de NPs/g de membrana de las pruebas de liberación a la cual se sometieron las membranas se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 10. Cuantificación de NPs liberadas al medio acuoso después de las pruebas de liberación (mg de NPs/g de membrana).

Analito	MTP	MPTF	MP1	MP1F	MP2	MP2F	MP3	MP3F
Ag	ND	ND	1.87×10^{-4}	ND	1.87×10^{-4}	ND	1.87×10^{-4}	ND
TiO ₂	7.5×10^{-4}	ND	7.5×10^{-4}	ND	1.2×10^{-3}	7.5×10^{-4}	ND	ND

Se puede observar que la concentración de NPs liberadas al medio acuoso es pequeña para las membranas sin funcionalizar (MPT, MP1, MP2 y MP3) en rangos de 7.5×10^{-4} y menores de 1.2×10^{-3} mg de NPs/g de membrana mientras que para las membranas funcionalizadas las NPs liberadas no fueron detectadas, pudiendo inferir que la funcionalización con AC mejoró el anclaje de las NPs a la membrana. Al funcionalizar las NPs con AC, éstas se vuelven hidrófobas haciéndolas afín con el PMMA que también es de carácter hidrófobo; este carácter hidrófobo de las NPs recordemos se debe a la reacción de esterificación resultante de la unión entre los -OH del TiO₂ y los -COOH- de los ácidos grasos presentes en el aceite de coco, mediante un enlace covalente. Los ésteres no pueden formar enlaces de hidrógeno, por lo que presentan un comportamiento hidrofóbico (Parvizian et al., 2020), (Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades, 2015). Por otra parte, al momento de realizar

la prueba de liberación y mantener las membranas en agitación a 60°C se provocó una “relajación” en las cadenas del polímero que aunado a los movimientos de la agitación impulsaron a las NPs a unirse con el polímero, favoreciendo el anclaje de estas NPs a la matriz polimérica y disminuyendo su liberación al medio acuoso (Parvizian et al., 2020). Por lo anterior, se puede concluir que la funcionalización resulta favorecedora para promover el anclaje de las NPs en la matriz polimérica, en comparación a las NPs sin funcionalizar.

7.5.2 Evaluación de la dispersión de NPs en la membrana mediante análisis Termogravimétrico (TGA)

Con el fin de evaluar la dispersión de NPs en la membrana, se tomaron cuatro puntos diferentes de las membranas MP1, MP3 y sus funcionalizados para ser evaluados por TGA y poder cuantificar y comparar el peso remanente de las NPs en las membranas. Para la elección de los puntos, se dividió la membrana en cuadrantes y se tomó una muestra de cada uno de los cuadrantes, tal como se ilustra en la siguiente figura:

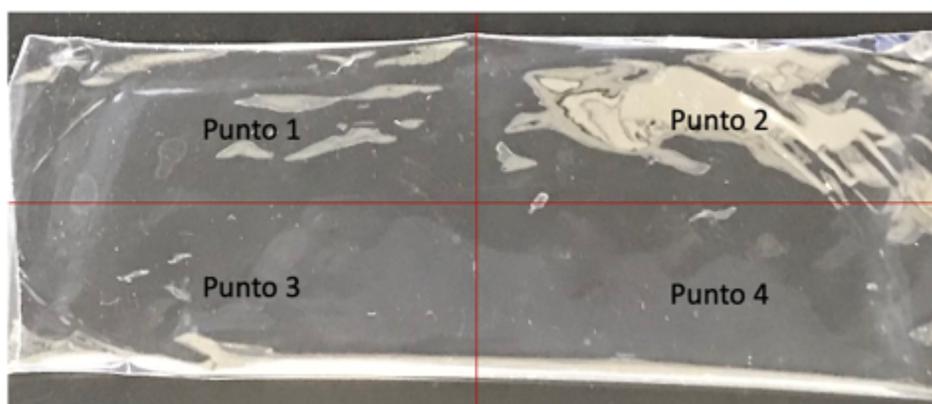


Figura 34. Elección de cuadrantes para toma de muestra de membrana para evaluar dispersión de NPs por TGA.

Tabla 11. Resultados de dispersión de NPs en membranas por TGA (wt%).

Muestra	MP1	MP1F	MP3	MP3F
Punto 1	0.007	0.029	0.019	0.048
Punto 2	0.007	0.027	0.041	0.037
Punto 3	0.036	0.071	0.033	0.048
Punto 4	0.072	0.058	0.035	0.013
Desviación estándar	0.030	0.021	0.009	0.016

Se observa en la tabla 11, que el %wt de NPs remanente en las membranas fue diferente para todas las muestras, sin embargo, se puede observar que para las membranas con NPs funcionalizadas (MP1F y MP3F) el %wt contenido de NPs es mayor en comparación con las membranas con NPs sin funcionalizar. Lo anterior puede explicarse debido a que las NPs de TiO₂/Ag sin funcionalizar son hidrófilas, mientras que el polímero tiene carácter hidrófobo por lo que el anclaje de estas NPs resulta débil, por el contrario, al funcionalizar a las NPs con AC, éste les da carácter hidrófobo, haciéndolas afines con el polímero y mejorando así el anclaje (Parvizian et al., 2020). Por otra parte, se puede observar que el %wt para los cuatro puntos son diferentes entre sí para todas las muestras, por lo que se puede inferir que la dispersión de las NPs a lo largo de la membrana no es del todo homogénea (Razmjou et al., 2012).

7.5.3 Porosidad, tamaño de poro y flujo

Se define porosidad como la fracción del volumen total de la membrana que está ocupada por los poros o huecos presentes. Porosidad, tamaño de poro y flujo, son parámetros que están relacionados entre sí. En la Tabla 12 se muestran los resultados de estos parámetros:

Tabla 12. Porosidad, tamaño de poro y flujo de las membranas con NPs sin funcionalizar y funcionalizadas.

Muestra	% Porosidad	r_m poro (nm)	Flujo (L/m²h)
PMMA	20.63 ± 0.02	16.23 ± 0.21	328.54 ± 0.19
MPT	28.89 ± 0.13	19.50 ± 0.10	455.61 ± 0.14
MP1	26.35 ± 0.27	17.56 ± 0.05	418.13 ± 0.77
MP2	25.03 ± 0.10	18.01 ± 0.15	399.55 ± 0.18
MP3	24.41 ± 0.15	20.75 ± 0.23	382.27 ± 0.24
MPTF	25.12 ± 0.08	17.49 ± 0.09	399.50 ± 0.12
MP1F	24.17 ± 0.17	27.65 ± 0.08	382.43 ± 0.64
MP2F	24.52 ± 0.21	24.41 ± 0.17	385.74 ± 0.15
MP3F	23.73 ± 0.07	23.21 ± 0.10	376.32 ± 0.69

PMMA: membrana polimérica prístina, MPT: membrana con NPs de TiO₂ sin funcionalizar, MP1, MP2 y MP3: membranas con NPs de TiO₂ sin funcionalizar, dopadas con Ag.

MPTF: membrana con NPs de TiO₂ funcionalizada, MP1F, MP2F y MP3F: membranas con NPs de TiO₂ funcionalizadas dopadas con Ag.

En la Figura 35 se muestra la relación de los tres parámetros en las membranas:

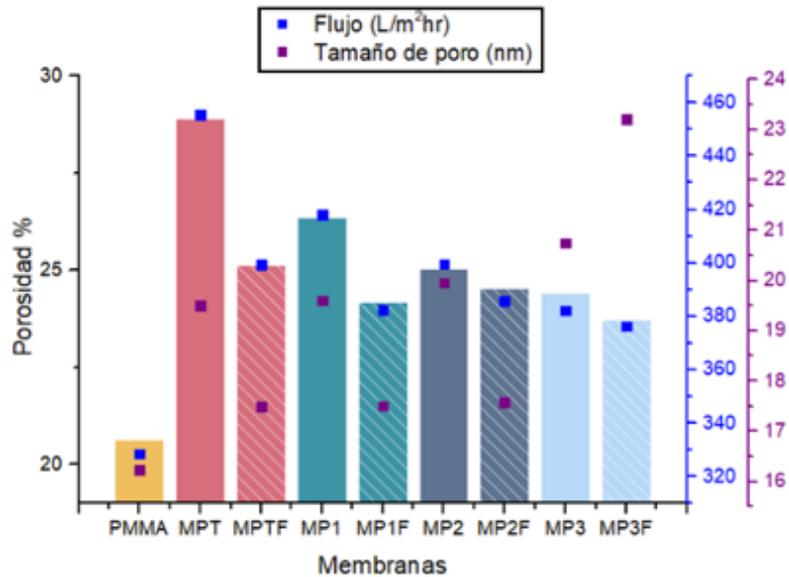


Figura 35. Porosidad, tamaño de poro y flujo de las membranas.

Para la prueba de porosidad, se obtuvieron valores en el rango de 20.63 a 28.89 % en las membranas, mientras que para el tamaño medio de poro se obtuvieron valores en el rango de 16.23 a 27.21 nm. Son diversos los factores que influyen en la porosidad, tamaño medio de poro y por consiguiente en el flujo de las membranas, siendo los más importantes, la técnica de síntesis de la membrana, el solvente utilizado y las NPs. Recordemos que en la técnica de inversión de fases, el solvente tiende a ser difundido hacia la parte externa de la membrana, mientras que el no-solvente (agua) lo hace hacia dentro de la solución polimérica, dando lugar a la formación de poros (Cervantes, 2016). Diversos autores (Cheng et al., 1996), (Bussi et al., 2018) han reportado que el tipo de solvente utilizado influye en la formación de poros, ya que la velocidad de evaporación del solvente determina la porosidad de la membrana. Entre más volatilidad tenga el solvente menor será la porosidad de la membrana, debido a que la rápida pérdida del solvente no da oportunidad a la acumulación del mismo solvente en el seno de la matriz polimérica, además de que la burbuja creada es menor. Lo anterior puede explicar los bajos porcentajes de porosidad, debido al cloroformo que fue el solvente utilizado, los resultados al utilizar cloroformo son similares a los reportados por (Maldonado Lopez, 2017). En cuanto al tamaño de poro medio, (Cervantes, 2016) reporta que mediante la técnica de inversión de fase se espera se obtengan tamaños de poro de 2 a 50 nm y los tamaños de poro obtenidos fueron de 16.23 a 27.21 nm, por lo que concuerdan con lo reportado. Por otra parte, se ha reportado el efecto que tiene la adición de NPs inorgánicas (tales como las NPs de TiO_2/Ag) en la porosidad, tamaño de poro y flujo de las membranas. (Li et al., 2009), (Haghighat et al., 2020), entre otros, han reportado que mediante la adición de estas NPs se pueden incrementar los parámetros mencionados, lo cual podemos comprobar en los resultados obtenidos. Porosidad, tamaño de poro y flujo

de las membranas con NPs aumentan en comparación a la membrana de PMMA prístina. Lo anterior debido a que se ha reportado que la incrustación del TiO_2/Ag hidrófilo en las membranas aumenta la tasa de intercambio del solvente con el agua favoreciendo la formación de poros. Para el flujo, se obtuvieron valores en el rango de 328.54 a 455.61 $\text{L/m}^2\text{hr}$, de igual manera diversos autores (Li et al., 2009), (Haghighat et al., 2020) han reportado que la adición de NPs TiO_2/Ag producen más espacios entre los grupos hidrófilos de las NPs y las cadenas hidrófobas de la membrana aumentando el flujo, además es bien sabido que el TiO_2 es altamente hidrófilo por lo que aumenta la tasa de intercambio del solvente con el agua aumentando la porosidad y por ende el flujo, tal y como se muestra en la membrana prístina con TiO_2 (MPT).

Por otra parte, se puede observar que para las membranas funcionalizadas, la porosidad y flujo es menor en comparación a sus muestras sin funcionalizar, una explicación a esto podría ser que la funcionalización con aceite coco disminuye los sitios activos de la superficie del TiO_2 , disminuyendo su carácter hidrófilo y por lo tanto no se favorece el intercambio entre solvente y agua, limitando así la formación de poros (Parvizian et al., 2020).

7.6 Propiedades mecánicas y fotocatalíticas

El desempeño fotocatalítico y mecánico de las membranas con NPs, como ya se ha mencionado antes, depende de diversos factores, entre algunos de ellos la cantidad de NPs de Ag sobre el TiO_2 para su desempeño bajo luz visible y la dispersión de NPs en la membrana. A continuación, se presentan los resultados relevantes a estas características.

7.6.1 Evaluación mecánica de las membranas

La evaluación mecánica de las membranas nos brinda información útil para estimar la potencial aplicación de las membranas, entre las cuales se evaluó: la resistencia a la tracción, la cual se define como la resistencia máxima de un material que está sujeto a una carga de tracción; y el porcentaje de elongación que nos indica el aumento de longitud que experimenta un material cuando se somete a un esfuerzo de tracción antes de producirse su rotura. Para conocer la resistencia a la tracción de las membranas, es necesario conocer su espesor. El espesor de las membranas se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13. Espesor de las membranas.

Muestra	Espesor (mm)
PMMA	0.0115 ± 0.217
MPT	0.0168 ± 0.143
MP1	0.0135 ± 0.159

MP2	0.0143 ± 0.296
MP3	0.0191 ± 0.469
MPTF	0.0133 ± 0.195
MP1F	0.033 ± 1.916
MP2F	0.0264 ± 0.656
MP3F	0.0236 ± 0.740

El espesor de las membranas se determinó mediante micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido, las micrografías se muestran en la Figura 36.

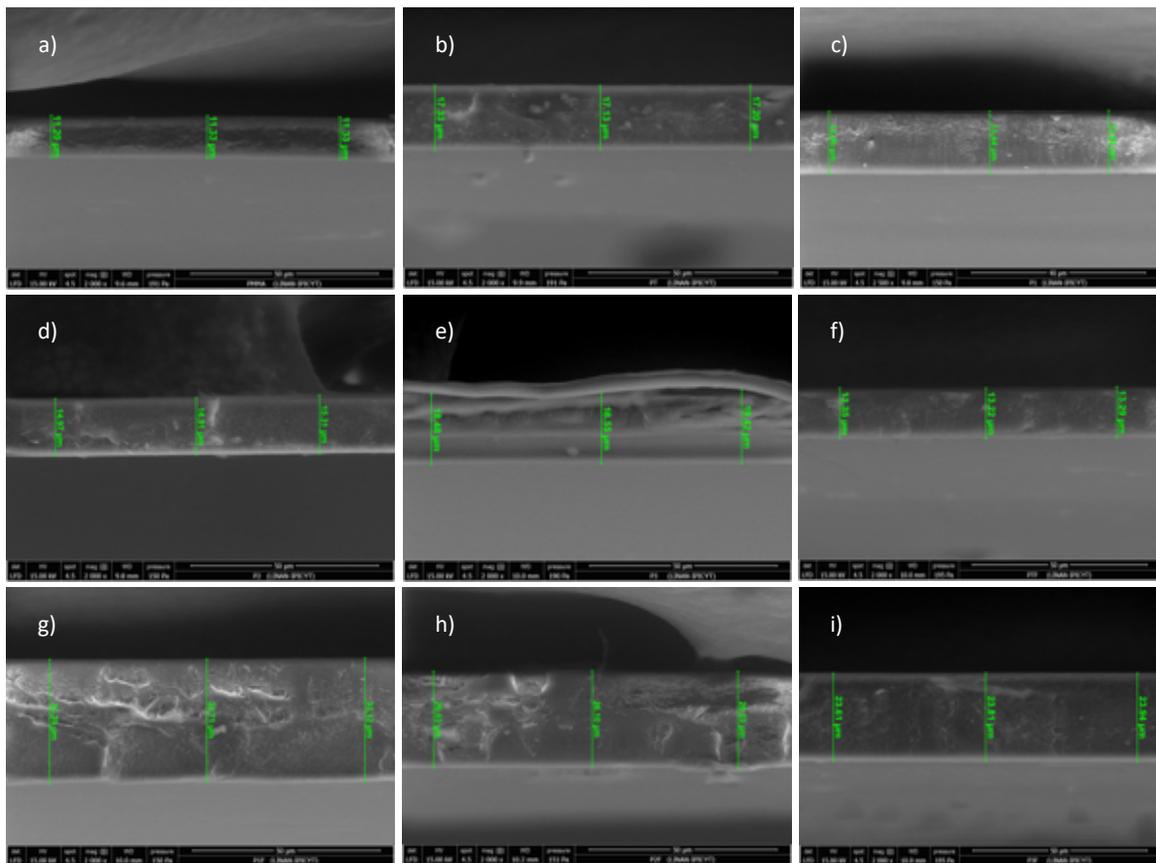


Figura 36. Micrografías SEM de membranas a) PMMA, b) MPT, c) MP1, d) MP2, e) MP3, f) MPTF, g) MP1F, h) MP2F e i) MP3F.

En la Tabla 14 se muestra la resistencia a la tracción de las membranas funcionalizadas y sin funcionalizar:

Tabla 14. Propiedades mecánicas de las membranas.

Muestra	Resistencia a la tracción (MPa)	% de elongación
PMMA	0.032 ± 0.012	3.083 ± 0.144
MPT	0.201 ± 0.062	2.833 ± 0.144
MP1	0.244 ± 0.066	2.202 ± 0.233
MP2	0.286 ± 0.071	2.665 ± 0.008
MP3	0.420 ± 0.108	2.566 ± 0.028
MPTF	0.208 ± 0.029	2.633 ± 0.014
MP1F	0.795 ± 0.116	1.963 ± 0.010
MP2F	0.990 ± 0.071	2.016 ± 0.028
MP3F	1.084 ± 0.147	2.341 ± 0.038

De los resultados de pruebas de resistencia a la tracción ilustrados en la Tabla 14 se puede observar que la carga máxima soportada para la membrana prístina de PMMA es de 0.032 MPa, siendo menor en comparación con las membranas con NPs de TiO₂/Ag, debido a que se ha reportado que la adición de NPs inorgánicas pueden actuar como un punto de reticulación en la membrana para unir las cadenas del polímero y aumentar la rigidez de la cadena polimérica, por lo tanto se necesita más fuerza para dividir la unión entre polímero y las NPs (Li et al., 2009). Lo anterior, puede explicarse debido a la interacción que tiene el TiO₂ con el PMMA, el TiO₂ puede reaccionar con el grupo -COOR del PMMA, en dos posibles formas: 1) en forma de enlace H- entre el grupo carbonilo e hidroxilo de la superficie del TiO₂ y 2) otra forma podría estar unido a dos átomos de oxígeno de -COOR por una orientación coordinada del catión Ti⁴⁺, como resultado cuando el TiO₂ sale a la superficie del polímero podría formar la estructura de reticulación y enlace al TiO₂ (Z. Yang et al., 2010).

Asimismo, también se puede observar que las membranas que contienen las NPs funcionalizadas presentan mayor resistencia a la tracción en comparación a las membranas que contienen las NPs sin funcionalizar, lo cual podría ser un indicador de que las NPs funcionalizadas presentan una mejor dispersión en la membrana, disminuyendo los puntos de concentración de esfuerzo (Razmjou et al., 2012). También se observa que la resistencia a la tracción para las membranas con NPs de TiO₂/Ag es mayor en comparación a las de NPs con TiO₂ (MPT y MPTF) si bien, es sabido que los polímeros se pueden reforzar con diversos rellenos (tales como NPs inorgánicas) se ha reportado que el refuerzo con rellenos metálicos mejoran significativamente las propiedades mecánicas (Rosales-Velázquez, 2008), (Behboudi et al., 2018b). Sin embargo, algo a remarcar es que las membranas con mayor cantidad de NPs de Ag (MP1 y MP1F) tienen menor capacidad de resistencia a la tracción en comparación a las membranas con menor cantidad de NPs de Ag (MP3 y MP3F), esto puede explicarse al

hecho de que se ha reportado que conforme se incrementa la concentración de Ag estas NPs tienden a aglomerarse (las NPs de Ag no están funcionalizadas), formando agregados debido a la alta energía superficial de estas NPs, lo cual ocasiona que se formen concentraciones de esfuerzos los cuales debilitan la membrana (Rosales-Velázquez, 2008), (Behboudi et al., 2018a). Por otra parte, para el porcentaje de elongación se observa que para la membrana prístina tiene un valor del 3.083% y a medida que se agregan las NPs de TiO_2/Ag este porcentaje disminuye, cabe mencionar que la mayor reducción del porcentaje de elongación se obtuvo para las membranas que tienen las NPs funcionalizadas, lo cual podría ser un indicador de mejor dispersión de estas NPs a lo largo de la membrana.

7.6.2 Actividad fotocatalítica de las NPs

Con el fin de evaluar el desempeño fotocatalítico de las NPs sin funcionalizar y funcionalizadas, se realizaron pruebas fotocatalíticas en donde se evaluó la degradación del colorante azul de metileno (AM) como contaminante modelo bajo luz ultra violeta. Los resultados se muestran en la Figura 37.

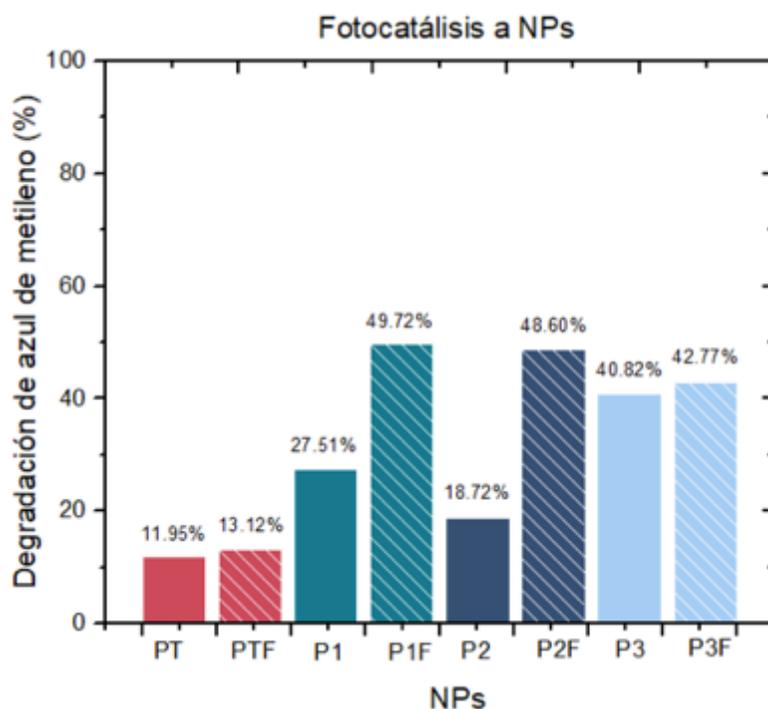


Figura 37. Evaluación de la actividad fotocatalítica de las NPs bajo luz UV.

Las barras sólidas representan las NPs sin funcionalizar, mientras que las barras con líneas diagonales a NPs funcionalizadas.

Se puede observar que, el % de degradación del AM utilizando las NPs funcionalizadas (PTF, P1F, P2F, y P3F) es mayor respecto a las NPs sin funcionalizar (PT, P1, P2 y P3). Lo anterior puede atribuirse al efecto que la funcionalización con aceite de coco tiene en la dispersión de las partículas, disminuyendo la interacción partícula-partícula del TiO_2 y reducir su aglomeración. En este sentido, las partículas con mayor dispersión tienen una mayor cantidad de sitios activos expuestos para así poder formar mayor cantidad de radicales y por consecuencia una mayor degradación (Parvizian et al., 2020).

Se puede observar que para PT y PTF que es la NP prístina de TiO_2 sin dopar se presenta una degradación del 11.95 y 13.12%, respectivamente, debido al carácter fotocatalítico del TiO_2 . El mecanismo de degradación del AM bajo luz UV puede explicarse sobre la base de la generación de pares hueco/electrón y radicales $\text{OH}\cdot$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$. Bajo la irradiación de luz UV, los electrones de la banda de valencia (BV) del TiO_2 se excitan y pasan a la banda de conducción (BC) que genera los huecos positivos y los electrones negativos en la superficie del TiO_2 generando los radicales anteriormente mencionados, sin embargo, los pares de h^+/e^- pueden recombinarse perdiendo energía y limitando la formación de radicales (Kumar et al., 2015). Por otro lado, se puede observar que las NPs dopadas con Ag presentan mayor porcentaje de degradación en comparación con las muestras PT y PTF (ver Figura 37) debido a que el acoplamiento de metales nobles como la plata (Ag) a semiconductores como lo es el TiO_2 mejora la actividad fotocatalítica del nanocompuesto formado. Las NPs de Ag actúan como “trampa de electrones” debido a sus altas barreras de Schottky, la cual se define como una barrera de energía potencial para los electrones formados en la unión metal-semiconductor, lo cual hace que pueda fungir como diodo, lo que conduce a una recombinación de carga reducida y facilita el transporte de electrones fotogenerados a las moléculas receptoras (Friehs et al., 2016). El mecanismo mencionado se muestra en la Fig. 38.

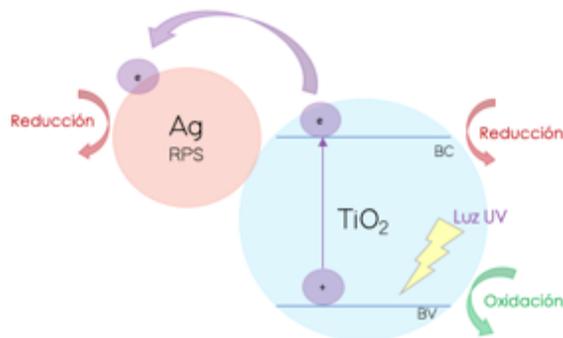


Figura 38. Mecanismo de separación de carga bajo irradiación de luz UV (Friehs et al., 2016).

Con base en lo anterior, se puede inferir que la funcionalización beneficia la actividad fotocatalítica de las NPs ya que al disminuir su aglomeración mayor cantidad de sitios activos

quedan expuestos, además de que el dopaje con Ag mitiga la recombinación de los pares de h^+/e^- actuando como una “trampa de electrones” mejorando la actividad fotocatalítica de las NPs.

7.6.3 Actividad fotocatalítica de la membrana bajo luz UV y Visible

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las membranas con NPs de TiO_2/Ag funcionalizadas y sin funcionalizar, se llevaron a cabo pruebas fotocatalíticas utilizando AM como colorante a degradar y se calculó el porcentaje de degradación del AM. Las evaluaciones se llevaron a cabo bajo luz UV y bajo luz visible para probar la efectividad del dopaje con Ag.

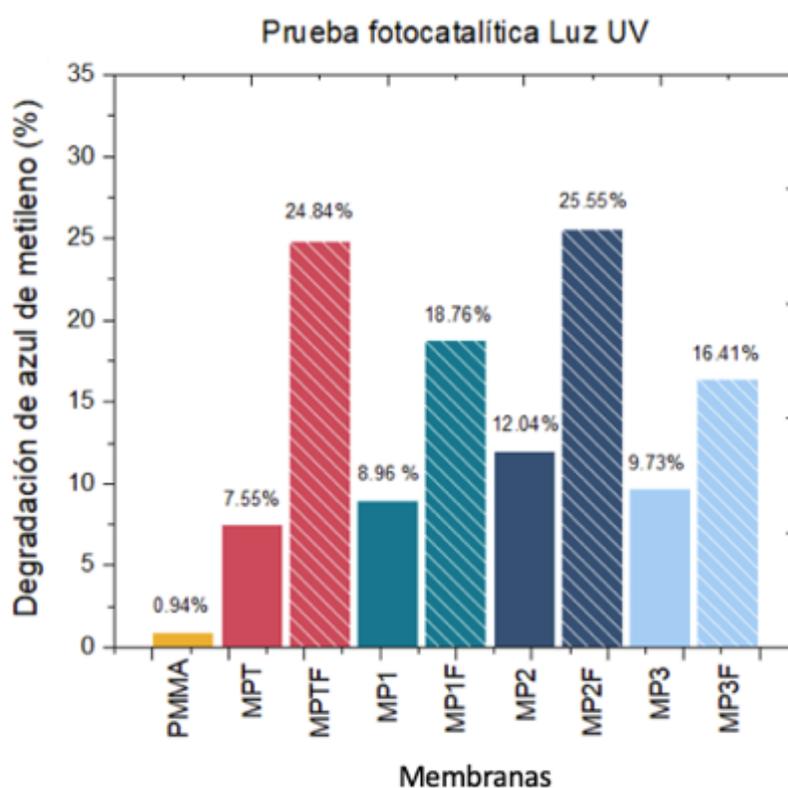


Figura 39. Eficiencia de degradación de las membranas bajo luz UV.

Barras sólidas representa las membranas con NPs sin funcionalizar, mientras que las barras con líneas diagonales a las membranas con NPs funcionalizadas. PMMA es la membrana prístina sin NPs, MPT a las membranas con NPs de TiO_2 sin funcionalizar, MP1, MP2 y MP3 a las membranas con NPs de TiO_2 sin funcionalizar dopadas con Ag y finalmente las que cuentan con la letra F hace referencia a las membranas con NPs de TiO_2 funcionalizadas. Para mayor detalle de las muestras ver Tabla 6, en sección 6.4

En la Figura 39 se muestra la actividad fotocatalítica de las membranas bajo luz UV y se puede observar que el porcentaje de degradación es mayor en las membranas con NPs en comparación a la membrana de PMMA. Lo anterior debido a que la incorporación de NPs

semiconductoras como el TiO_2 permiten que al ser irradiadas con luz UV se generen pares de (h^+/e^-) que llevan a cabo reacciones de óxido-reducción las cuáles forman los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y súper óxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) los cuales son las especies responsables de la degradación del colorante (Kumar et al., 2015). La pérdida de la coloración del AM durante su degradación fotocatalítica se ha reportado que sucede mediante la N-desmetilación de la molécula, lo cual produce un desplazamiento hipsocrómico para así tener especies más simples como H_2O , CO_2 y otras moléculas inorgánicas (Dariani et al., 2016). Por otra parte, se puede observar que las membranas MP1, MP2 y MP3, las cuales contienen NPs dopadas con Ag muestran un porcentaje de degradación mayor en comparación con la MPT, las cuales tiene NPs de TiO_2 sin Ag; (Friehs et al., 2016) han reportado que el acoplamiento de metales nobles, como la Ag, a semiconductores disminuyen la recombinación de los pares de (h^+/e^-) , disminuyendo las pérdidas de energía en el sistema y aumentando la eficiencia del mismo. Lo anterior se le define como mecanismo de separación de carga en luz UV, las NPs de Ag actúan como “trampas de electrones” debido a sus altas barreras de Schottky, que conduce a una recombinación de carga reducida y facilita el transporte de electrones foto generados a las moléculas receptoras, lo cual se ilustra en la Figura 40.

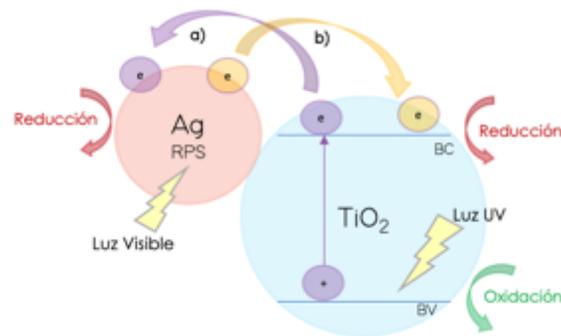


Figura 40. a) Mecanismo de separación de carga, b) Mecanismo de transferencia de carga (Friehs et al., 2016) .

En la Figura 41 se muestran los resultados de las pruebas fotocatalíticas para las membranas con NPs funcionalizadas y sin funcionalizar bajo luz visible:

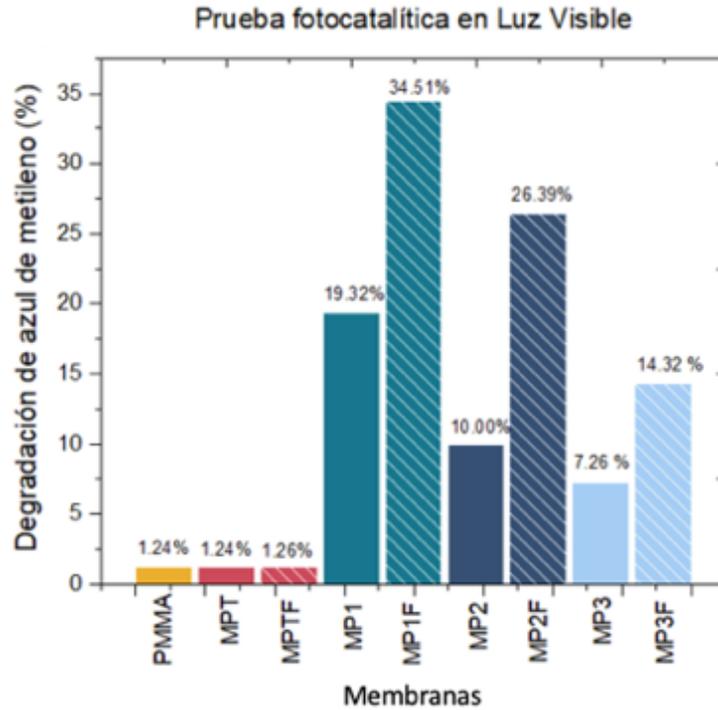
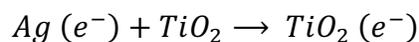
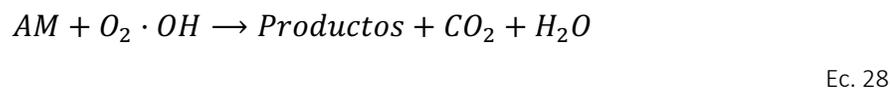


Figura 41. Eficiencia de degradación de las membranas bajo luz visible.

Se puede observar que el porcentaje de degradación bajo luz visible para las membranas con NPs de TiO_2/Ag es mayor en comparación a las membranas PMMA, MPT y MPTF que solo contienen NPs de TiO_2 . El acoplamiento de Ag en las NPs de TiO_2 permite que lleve a cabo la actividad fotocatalítica en luz visible, lo anterior debido a que las NPs de Ag presentan resonancia de plasmón superficial (RPS). La RPS es una característica que presentan las NPs metálicas y se manifiesta por la oscilación colectiva de los electrones de la BC cuando interactúan con un campo magnético (Ahmad et al., 2020). La membrana MP1 fue la que alcanzó el mayor porcentaje de degradación (19.32%) en comparación a MP2 (10.00 %) y MP3 (7.28%), esto puede atribuirse a la cantidad de Ag depositada sobre las NPs de TiO_2 , ya que de acuerdo a los análisis de ICP-OES de las NPs, podría inferirse que la muestra MP1 contiene la mayor concentración de NPs de Ag seguido de MP2 y MP3.

La actividad fotocatalítica del nanocompósito TiO_2/Ag bajo luz visible puede observarse en la Fig. 40b, en donde los electrones excitados de la Ag se transfieren a la BC de la NP de TiO_2 debido a la RPS, lo que lleva a mejorar la absorción de luz visible del fotocatalizador compuesto, este mecanismo se le conoce como proceso de transferencia de carga (Friehts et al., 2016). Las ecuaciones de reacción que se llevan a cabo, son las siguientes:





Las NPs de Ag pueden absorber la luz visible debido a las características de RPS y luego inyectar los electrones excitados en la banda de conducción (BC) de TiO₂ bajo irradiación de luz visible. Posteriormente, los electrones (e⁻) se pueden transferir al oxígeno molecular presente para formar ($\cdot O_2^-$), luego en la protonación, se obtienen radicales $\cdot HO_2$. El HO_2 y los electrones atrapados se combinan para producir H₂O₂, formando finalmente (OH \cdot), que es responsable de la degradación del AM. Por lo tanto, en el nanocompuesto de TiO₂/Ag, mayor cantidad de portadores de carga foto inducidos pueden separarse de manera efectiva para participar en el proceso fotocatalítico, lo que lleva a una actividad fotocatalítica mejorada en comparación con el TiO₂ prístino (Tae Park et al., 2017).

Por otra parte, para ambas evaluaciones (luz UV y visible) se observa que el porcentaje de degradación es mayor para las membranas con NPs funcionalizadas. Las NPs tienden a aglomerarse debido a las fuerzas electrostáticas, lo que provoca que estas NPs no se encuentren bien dispersas en la membrana pudiendo interferir en su desempeño fotocatalítico. (Parvizian et al., 2020) ha reportado que mediante la funcionalización de las NPs con ácidos grasos se disminuye la interacción partícula-partícula, promoviendo la dispersión de las NPs en la membrana, mejorando así su actividad fotocatalítica. Lo anterior, puede ser comprobado con los resultados obtenidos, ya que como se observan en las Figuras 39 y 41 los porcentajes de degradación obtenidos para membranas con partículas funcionalizadas es significativamente mayor en comparación con las membranas con NPs sin funcionalizar.

7.7 Recuperación del flujo de membranas en la fotocatalisis bajo luz visible

Para evaluar la capacidad de eliminar las incrustaciones en la membrana bajo la actividad fotocatalítica por irradiación de la lámpara de luz visible, las pruebas de filtración cíclica se llevaron a cabo en la membrana de PMMA y en las membranas con NPs sin funcionalizar y funcionalizadas, utilizando el AM como contaminante a degradar. El resultado se muestra en la Figura 42.

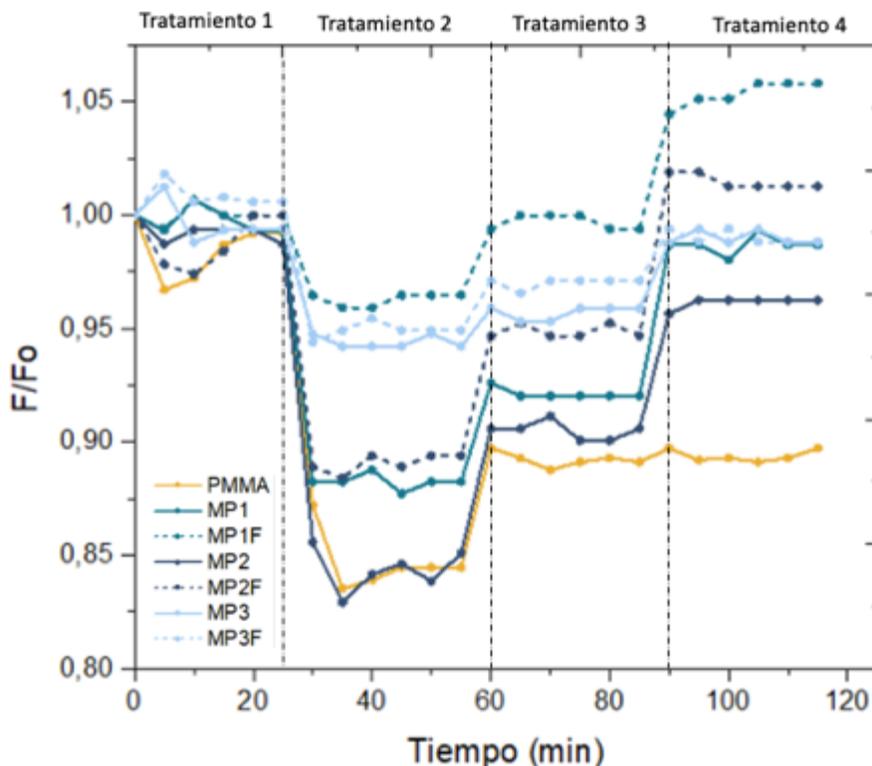


Figura 42. Recuperación de flujo de las membranas.

Tratamiento 1: flujo medido con agua desionizada

Tratamiento 2: flujo medido con AM

Tratamiento 3: flujo medido con AM después de lavar la membrana sumergiéndola en agua desionizada

Tratamiento 4: flujo medido con AM después de haber dejado las membranas bajo irradiación de luz visible por 8 hr

Como se puede observar, en el primer ciclo donde se midió el flujo con agua desionizada, para todas las membranas el flujo llegó a un estado estacionario alrededor de los 25 min, posteriormente en el segundo ciclo al evaluar el flujo con AM se puede observar que el flujo disminuye, lo que se puede atribuir a que en la superficie de la membrana se van formando capas de AM que obstruyen o dificultan el paso del flujo. Posteriormente, para el tercer ciclo, previo a medir el flujo con AM, las membranas se limpiaron con agua desionizada y se observa que el flujo aumenta y se mantiene constante. Finalmente, para el cuarto ciclo,

previo a la medición de flujo, las membranas se dejaron por 8 hrs bajo irradiación de luz visible, al finalizar este tiempo se evaluó el flujo de las membranas con AM. Como se puede observar en todas las membranas, a excepción de la membrana prístina de PMMA, existió una recuperación del flujo y esta recuperación fue mayor para las membranas con NPs funcionalizadas. En la Tabla 15 se muestra el flujo inicial de cada membrana y el porcentaje de recuperación del flujo después de que la membrana se irradió con luz visible.

Tabla 15. Porcentaje de recuperación de las membranas después de ser irradiadas por luz visible.

Membrana	Flujo inicial (L/m ² hr)	% pérdida de flujo al filtrar AM	% recuperación de flujo después de irradiación luz visible
PMMA	334.49	15.00	0.19
MP1	418.11	11.56	5.59
MP2	407.25	14.04	5.09
MP3	384.77	5.30	2.36
MP1F	382.42	9.98	7.64
MP2F	391.98	9.54	7.23
MP3F	373.32	5.77	3.03

Considerando lo anterior, se observa que la recuperación del flujo en las membranas con NPs funcionalizadas se encuentra en un rango del 3.03 al 7.64%, siendo el mayor porcentaje de recuperación para la membrana MP1F y el menor para MP3F. Lo anterior, demuestra que la incorporación de NPs de TiO₂/Ag resulta beneficiosa para mitigar o reducir el ensuciamiento de la membrana y beneficiar la recuperación del flujo, debido a que la Ag es activa bajo luz visible. El fenómeno anterior puede explicarse mediante la Fig. 40b (acoplamiento con Ag mecanismo de transferencia de carga).

8. CONCLUSIONES

- La cantidad de NPs de Ag dopadas al TiO₂ depende de la concentración inicial de TiO₂, ya que se obtuvo que a mayor concentración de NPs de TiO₂ menor cantidad de NPs de Ag se dopan a la NPs de TiO₂.
- La funcionalización de las NPs de TiO₂ con el aceite de coco disminuyó su dispersión en el medio acuoso, debido a que se volvieron de carácter hidrófobo, alcanzando valores de grado de funcionalización de 4.77% para el TiO₂ prístino y valores de 1.05-1.18% para el TiO₂ dopado con Ag, permitiendo disminuir la interacción partícula-partícula y mejorando propiedades fotocatalíticas y mecánicas.
- La síntesis de membranas mediante la técnica de inversión de fases, utilizando clorofolormo como disolvente, permitió generar membranas con porosidades de 20.63-28.81%, tamaño de poro del 16.23-28.89 nm y flujos en un rango de 328.54-455.61 L/m²hr.
- El dopaje con NPs de Ag mejoró la actividad fotocatalítica de la membrana bajo luz UV, alcanzando valores de degradación del 25.55% para la membrana MP1F, ya que las NPs de Ag actúan como trampa de electrones, aumentando la eficiencia fotocatalítica.
- La funcionalización de las NPs de TiO₂, mejoró el desempeño fotocatalítico de las membranas, ya que el porcentaje de degradación alcanzado para las membranas que contenían NPs funcionalizadas fue mayor en comparación a las que contenían NPs no funcionalizadas.
- En el desempeño de las membranas fotocatalíticas y recuperación de flujo bajo luz visible, aquellas que cuentan con NPs de TiO₂ funcionalizadas dopadas con Ag, son las que tuvieron mejor desempeño fotocatalítico, en comparación a las que contenían NPs no funcionalizadas. Alcanzando un flujo de recuperación del 7.64% para la membrana con mayor contenido de NPs de Ag.
- La incorporación de NPs de TiO₂/Ag aumentó la resistencia a la tracción de las membranas debido a que sirven como puntos de reticulación en la membrana para unir las cadenas del polímero y aumentar la rigidez de la cadena polimérica, necesitando mayor fuerza para romperse.
- Con base en la caracterización de las membranas, estas se podrían clasificar como membranas de ultrafiltración (UF), ya que el tamaño de poro así como la presión (16-27 nm y 1.3 bar) se encuentran dentro de los rangos de operación para membranas de UF (10-100 nm y 1-10 bar).

9. PERSPECTIVAS

Para trabajos futuros, se sugieren los siguientes puntos:

- Para incrementar el grado de funcionalización de las NPs, se sugiere se lleve a cabo la reacción de esterificación de Fischer; es decir incluir algún ácido fuerte como catalizador en la reacción.
- Para incrementar la porosidad y flujo en las membranas, se sugiere durante sus síntesis, emplear solventes menos volátiles, lo cual reduce la velocidad de intercambio de solvente y agua, dando mayor tiempo para la formación de poros.
- Para evitar la aglomeración de NPs de Ag, lo cual influye en las propiedades mecánicas, se sugiere también funcionalizar estas NPs metálicas.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, T., Veenu, Nazim, A., Farooq, U., Khan, H., Jain, S. K., Ubaidullah, M., & Ahmed, J. (2020). Biosynthesis, characterization and photo-catalytic degradation of methylene blue using silver nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 29(xxxx), 1039–1043. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.707>
- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., & Khan, M. Z. H. (2019). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Ali, T., Ahmed, A., Alam, U., Uddin, I., Tripathi, P., & Muneer, M. (2018). Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO₂ nanoparticles under visible light. *Materials Chemistry and Physics*, 212, 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.052>
- Ali, U., Karim, K. J. B. A., & Buang, N. A. (2015). A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678–705. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>
- Ambiental-agua, I., Alberto, C., Aguilar, H., Principal, T., & Fisica, I. D. E. (2015). *Universidad nacional autónoma de méxico*.
- Argurio, P., Fontananova, E., Molinari, R., & Drioli, E. (2018). Photocatalytic membranes in photocatalytic membrane reactors. *Processes*, 6(9). <https://doi.org/10.3390/pr6090162>
- Augusto, C., Páez, J., & Ocampo, G. T. (2006). *LA FOTOCATÁLISIS : ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES QUÍMICA SOLAR Desde los años setenta se ha presentado un gran aumento en el precio de los combustibles fósiles , razón por la cual se han presentado diferentes alternativas. 71–88.*
- Behboudi, A., Jafarzadeh, Y., & Yegani, R. (2018a). Enhancement of antifouling and antibacterial properties of PVC hollow fiber ultrafiltration membranes using pristine and modified silver nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1764–1773. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.031>
- Behboudi, A., Jafarzadeh, Y., & Yegani, R. (2018b). Incorporation of silica grafted silver nanoparticles into polyvinyl chloride/polycarbonate hollow fiber membranes for pharmaceutical wastewater treatment. *Chemical Engineering Research and Design*, 135, 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.03.019>
- Bet-Moushoul, E., Mansourpanah, Y., Farhadi, K., & Tabatabaei, M. (2016). TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement

- for various applications in chemical engineering processes. *Chemical Engineering Journal*, 283, 29–46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.124>
- Bi, Y., Han, B., Zimmerman, S., Perreault, F., Sinha, S., & Westerhoff, P. (2018). Four release tests exhibit variable silver stability from nanoparticle-modified reverse osmosis membranes. *Water Research*, 143, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.036>
- Bussi, Y., Golan, S., Dosoretz, C. G., & Eisen, M. S. (2018). Synthesis, characterization and performance of polystyrene/PMMA blend membranes for potential water treatment. *Desalination*, 431(December 2017), 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.024>
- Chen, Q., Yu, Z., Pan, Y., Zeng, G., Shi, H., Yang, X., Li, F., Yang, S., & He, Y. (2017). Enhancing the photocatalytic and antibacterial property of polyvinylidene fluoride membrane by blending Ag–TiO₂ nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(4), 3865–3874. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5999-7>
- Cheng, J. M., Wang, D. M., Lin, F. C., & Lai, J. Y. (1996). Formation and gas flux of asymmetric PMMA membranes. *Journal of Membrane Science*, 109(1), 93–107. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00187-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00187-5)
- CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA de membranas reactivas para eliminar el biofouling en un. (2018).
- Dariani, R. S., Esmaeili, A., Mortezaali, A., & Dehghanpour, S. (2016). Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *Optik*, 127(18), 7143–7154. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.026>
- Escuela Nacional Colegio de Ciencias y Humanidades. (2015). *Grupos Funcionales (Alcoholes, Éteres, Estères, Aldehídos, Cetonas, Ácidos Carboxílicos, Aminas, Amidas)*. http://portalacademico.cch.unam.mx/materiales/prof/matdidac/sitpro/exp/quim/quim2/quimical/L_GruposF.pdf
- Esfahani, M. R., Aktij, S. A., Dabaghian, Z., Firouzjaei, M. D., Rahimpour, A., Eke, J., Escobar, I. C., Abolhassani, M., Greenlee, L. F., Esfahani, A. R., Sadmani, A., & Koutahzadeh, N. (2019). Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. *Separation and Purification Technology*, 213(December 2018), 465–499. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.050>
- Friehs, E., AlSalka, Y., Jonczyk, R., Lavrentieva, A., Jochums, A., Walter, J. G., Stahl, F., Scheper, T., & Bahnemann, D. (2016). Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 29, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2016.09.001>

- Fu, G., Vary, P. S., & Lin, C. T. (2005). Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings. *Journal of Physical Chemistry B*, *109*(18), 8889–8898. <https://doi.org/10.1021/jp0502196>
- Fu, Y. J., Hu, C. C., Lee, K. R., Tsai, H. A., Ruaan, R. C., & Lai, J. Y. (2007). The correlation between free volume and gas separation properties in high molecular weight poly(methyl methacrylate) membranes. *European Polymer Journal*, *43*(3), 959–967. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.12.024>
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, *63*(12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- García-Serrano, J., Gómez-Hernández, E., Ocampo-Fernández, M., & Pal, U. (2009). Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of TiO₂ nanoparticles. *Current Applied Physics*, *9*(5), 1097–1105. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.12.008>
- Gautam, S., Agrawal, H., Thakur, M., Akbari, A., Sharda, H., Kaur, R., & Amini, M. (2020). Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *8*(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103726>
- Haghighat, N., Vatanpour, V., Sheydaei, M., & Nikjavan, Z. (2020). Preparation of a novel polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane modified with Ag/TiO₂ nanoparticle with enhanced hydrophilicity and antibacterial activities. *Separation and Purification Technology*, *237*(November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116374>
- Harikishore, M., Sandhyarani, M., Venkateswarlu, K., Nellaippan, T. A., & Rameshbabu, N. (2014). Effect of Ag Doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂. *Procedia Materials Science*, *6*(Icmipc), 557–566. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.071>
- Heckman, J. J., Pinto, R., & Savelyev, P. A. (1967). 濟無 No Title No Title No Title. In *Angewandte Chemie International Edition*, *6*(11), 951–952.
- Ibrahim, H. M. M. (2015). Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of pathogenic bacteria using silver nanoparticles modified titanium dioxide thin films. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, *31*(7), 1049–1060. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1855-9>
- Jacangelo, J. G., Watson, M., & Buckley, C. A. (1996). Tratamiento de agua por procesos de membrana. Microfiltración. *Water Treatment Membrane Processes*.
- Jahell, A., Guillermo, A., & Fatima, P. (2018a). Data on the effect of the dispersion of functionalized nanoparticles TiO₂ with photocatalytic activity in LDPE. *Data in Brief*, *16*, 1038–1043. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.12.032>

- Jahell, A., Guillermo, A., & Fatima, P. (2018b). Data on the effect of the dispersion of functionalized nanoparticles TiO₂ with photocatalytic activity in LDPE. *Data in Brief*, *16*, 1038–1043. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.12.032>
- Jolivet, J. P., Cassaignon, S., Chanéac, C., Chiche, D., Durupthy, O., & Portehault, D. (2010). Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. *Comptes Rendus Chimie*, *13*(1–2), 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.09.012>
- Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., & Kumar, R. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. *Progress in Polymer Science*, *38*(8), 1232–1261. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *Journal of Environmental Management*, *198*, 78–94. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>
- Koe, W. S., Chong, W. C., Pang, Y. L., Koo, C. H., Ebrahim, M., & Mohammad, A. W. (2020). Novel nitrogen and sulphur co-doped carbon quantum dots/titanium oxide photocatalytic membrane for in-situ degradation and removal of pharmaceutical compound. *Journal of Water Process Engineering*, *33*(July 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101068>
- Kumar, R., Rashid, J., & Barakat, M. A. (2015). Zero valent Ag deposited TiO₂ for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation. *Colloids and Interface Science Communications*, *5*, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2015.05.001>
- Leong, S., Razmjou, A., Wang, K., Hapgood, K., Zhang, X., & Wang, H. (2014). TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, *472*, 167–184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.016>
- Li, J. F., Xu, Z. L., Yang, H., Yu, L. Y., & Liu, M. (2009). Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. *Applied Surface Science*, *255*(9), 4725–4732. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.139>
- Lin, Y., Cai, Y., Drioli, E., & Fan, Y. (2015). Enhancing mechanical and photocatalytic performances on TiO₂/Ti composite ultrafiltration membranes via Ag doping method. *Separation and Purification Technology*, *145*, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.024>
- Liu, Z., Yao, L., Pan, X., Liu, Q., & Huang, H. (2018). A green and facile approach to the efficient surface modification of alumina nanoparticles with fatty acids. *Applied Surface Science*, *447*, 664–672. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.035>

- Lizeth, I. Q. D., & Tello, Z. (2018). *Universidad autónoma de san luis potosí*.
- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *61*(1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- Loste, J., Lopez-Cuesta, J. M., Billon, L., Garay, H., & Save, M. (2019). Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Progress in Polymer Science*, *89*, 133–158. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.10.003>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *9*(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>
- Maldonado Lopez, L. E. (2017). *Obtención y caracterización de membranas de agua* . 1–38.
- Mansoori, S., Davarnejad, R., Matsuura, T., & Ismail, A. F. (2020). Membranes based on non-synthetic (natural) polymers for wastewater treatment. *Polymer Testing*, *84*(January). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106381>
- Martínez-Castañón, G. A., Niño-Martínez, N., Martínez-Gutierrez, F., Martínez-Mendoza, J. R., & Ruiz, F. (2008). Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *Journal of Nanoparticle Research*, *10*(8), 1343–1348. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9428-6>
- Membrane and Desalination Technologies. (2011). In *Membrane and Desalination Technologies*. <https://doi.org/10.1007/978-1-59745-278-6>
- MiarAlipour, S., Friedmann, D., Scott, J., & Amal, R. (2018). TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials*, *341*, 404–423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.070>
- Morales, A. E. (2018). *UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA TESIS PROFESIONAL Licenciatura en Ingeniería en Materiales*.
- Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., & Thanh, N. T. K. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, *10*(27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/c8nr02278j>
- Mumme, K., & Stonehouse, W. (2015). *Meta-Analysis of Randomized Controlled Trials*.
- Nasir, A., Masood, F., Yasin, T., & Hameed, A. (2019). Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *79*, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.052>

- Natarajan, V., Wilson, C. L., Hayward, S. L., & Kidambi, S. (2015). Titanium dioxide nanoparticles trigger loss of function and perturbation of mitochondrial dynamics in primary hepatocytes. *PLoS ONE*, *10*(8), 1–19. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0134541>
- Ng, L. Y., Mohammad, A. W., Leo, C. P., & Hilal, N. (2013). Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination*, *308*, 15–33. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.033>
- Olvera, R. C., Silva, S. L., Robles-Belmont, E., & Lau, E. Z. (2017). Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico. *Resource-Efficient Technologies*, *3*(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.01.008>
- Parvizian, F., Ansari, F., & Bandehali, S. (2020). *Chemical Engineering Research and Design Oleic acid-functionalized TiO₂ nanoparticles for fabrication of PES-based nanofiltration membranes*. *6*, 433–441.
- Razmjou, A., Resosudarmo, A., Holmes, R. L., Li, H., Mansouri, J., & Chen, V. (2012). The effect of modified TiO₂ nanoparticles on the polyethersulfone ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination*, *287*, 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.025>
- Rippner, D. A., Lien, J., Balla, H., Guo, T., Green, P. G., Young, T. M., & Parikh, S. J. (2020). Surface modification induced cuprous oxide nanoparticle toxicity to duckweed at sub-toxic metal concentrations. *Science of the Total Environment*, *722*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137607>
- Rohman, A., Che Man, Y. B., Ismail, A., & Hashim, P. (2010). Application of FTIR spectroscopy for the determination of virgin coconut oil in binary mixtures with olive oil and palm oil. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, *87*(6), 601–606. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1536-7>
- Salazar, H., Martins, P. M., Santos, B., Fernandes, M. M., Reizabal, A., Sebastián, V., Botelho, G., Tavares, C. J., Vilas-Vilela, J. L., & Lanceros-Mendez, S. (2020). Photocatalytic and antimicrobial multifunctional nanocomposite membranes for emerging pollutants water treatment applications. *Chemosphere*, *250*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126299>
- Saleh, T. A., Parthasarathy, P., & Irfan, M. (2019). Advanced functional polymer nanocomposites and their use in water ultra-purification. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, *24*. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00067>
- Saraç, E. G., Öner, E., & Kahraman, M. V. (2019). Microencapsulated organic coconut oil as a natural phase change material for thermo-regulating cellulosic fabrics. *Cellulose*, *26*(16), 8939–8950. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02701-9>

- Sharma, P. K., Cortes, M. A. L. R. M., Hamilton, J. W. J., Han, Y., Byrne, J. A., & Nolan, M. (2019). Surface modification of TiO₂ with copper clusters for band gap narrowing. *Catalysis Today*, 321–322, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.12.002>
- Soleimani, E., & Taheri, R. (2017). Synthesis and surface modification of CuO nanoparticles: Evaluation of dispersion and lipophilic properties. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 10, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.05.002>
- Suárez-Escobar, Andrés F. Guevara-Correa, D., Méndez-Quintero, M. C., Mendoza-Abella, J. F., & Álvarez-Cabrera, J. A. (2018). Resumen Resumo Química Aplicada y Analítica Evaluación de un reactor para la degradación fotocatalítica de glifosato empleando un Evaluation of a reactor for the of glyphosate with a catalyst Avaliação de reator para a degradação fotocatalítica do glifosa. *Revista Colombiana de Química*, 48(3), 19–25.
- Suttiponparnit, K., Jiang, J., Sahu, M., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T., & Biswas, P. (2011). Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9772-1>
- Tae Park, J., Soo Lee, C., Hun Park, C., & Hak Kim, J. (2017). Preparation of TiO₂/Ag binary nanocomposite as high-activity visible-light-driven photocatalyst via graft polymerization. *Chemical Physics Letters*, 685, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.07.054>
- Tesis que presenta M. en C. MARCIAL ALFREDO YAM CERVANTES.* (2016).
- Tortella, G. R., Rubilar, O., Durán, N., Diez, M. C., Martínez, M., Parada, J., & Seabra, A. B. (2020). Silver nanoparticles: Toxicity in model organisms as an overview of its hazard for human health and the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 390(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121974>
- Triana, M. A., López, A. F., & Camargo, R. J. (2015). Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de puntos cuánticos de cdse cubiertos con 2 tipos de tioles. *Informacion Tecnológica*, 26(5), 121–134. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642015000500016>
- Trujillo, H. W. V. (2013). Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental. *Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Lima, Perú*, 162.
- Wetchakun, K., Wetchakun, N., & Sakulsermsuk, S. (2019). An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71, 19–49. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>
- Xu, F. (2018). Review of analytical studies on TiO₂ nanoparticles and particle aggregation,

- coagulation, flocculation, sedimentation, stabilization. *Chemosphere*, 212, 662–677. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.108>
- Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., & Li, J. (2007). The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science*, 288(1–2), 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019>
- Yang, Z., Peng, H., Wang, W., & Liu, T. (2010). Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>
- Yin, J., & Deng, B. (2015). Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 479, 256–275. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019>
- Zahid, M., Rashid, A., Akram, S., Rehan, Z. A., & Razzaq, W. (2018). A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment. *Journal of Membrane Science & Technology*, 08(01), 1–20. <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000179>
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., & Yu, J. (2014). New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38), 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>
- Zhao, X., Lv, L., Pan, B., Zhang, W., Zhang, S., & Zhang, Q. (2011). Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170(2–3), 381–394. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.071>