



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS NANOCOMPUESTAS”

Tesis

Para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Ana Camila Hernández Hernández

Asesor interno:

Dra. Valeria Jordana González Coronel

Asesor externo:

Dra. Fátima Pérez Rodríguez

Puebla, Pue. julio 2023

Agradecimientos

A la Dra. Valeria Jordana Gonzales Coronel, asesora interna por haberme apoyado en realización de este proyecto y darme la oportunidad de realizar este proyecto, de igual manera a la Dra. Fátima Pérez Rodríguez (IPICyT), asesora externa por el apoyo de la realización de éste trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que se otorgó para realizar este proyecto de investigación, así como al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología A.C. (IPICyT) por permitir el uso de sus instalaciones.

A mis sinodales, Dra. María Dolores Guevara Espinosa y Dr. Guillermo Soriano Moro, por su apoyo y revisión de este trabajo.

A la Dra. Dulce Valeria López Vega por el apoyo que mostró para la elaboración de este trabajo, así como el asesoramiento que brindo.

Al fondo FOSEC SEP-INVESTIGACIÓN BÁSICA solicitud CB-2017-2018-A1-S-42518 de la convocatoria FSSEP02-C-2018-2.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) sobre todo al técnico M. en C Ana Iris Peña por facilitar el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto.

Dedicatoria

Mi vida universitaria fue un gran esfuerzo por mi parte y de las personas que me rodearon y quisiera agradecerles por estar presentes:

A mis padres Miguel y Cecilia por todo su apoyo en mi formación educativa, por sus consejos, enseñanzas y demás, por darme más apoyo del que ellos tuvieron en su momento para mi formación profesional y, por motivarme a seguir superándome, formarme como persona, por todo el amor y cariño que me han dado y apoyarme en cada etapa de mi vida. Gracias.

A mis hermanas Mónica N. y Concepción C. por apoyarme a estudiar, aunque no tuvieran idea de lo que les hablaba, espero ser un ejemplo para ustedes y así como ustedes me ayudaron yo también las voy a apoyar en lo que ustedes decidan ser profesionalmente y personalmente.

A mis abuelas y abuelos que a su manera demuestran lo orgullosos que están de mí y lo mucho que me quieren, al igual que mis padrinos y familia.

A Basilio por apoyarme y motivarme a seguir adelante, a seguir superándome como persona y profesionalmente, su paciencia y apoyo incondicional que me ha mostrado, por todo el cariño y amor que me tiene.

De igual manera a mis amigos que hice durante la universidad por el apoyo mutuo que tuvimos durante nuestra estancia en ella, en especial a Melissa, que fue un gran apoyo en mi vida universitaria, gracias por adoptar a esta introvertida.

A Teresa que aun que nuestras vidas tomaron diferentes caminos, me apoyaste en mis decisiones y el camino de las dos no ha sido fácil, pero nos hemos apoyado, gracias por esta amistad y apoyo incondicional.

A Jessica⁺ que su recuerdo me motiva a seguir mi camino.

Contenido

Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas	vii
Introducción.....	viii
Resumen	ix
Planteamiento del problema	x
Justificación.....	xi
Objetivo General.....	xii
Objetivos Particulares	xii
Hipótesis	xii
Capítulo I Antecedentes	1
1.1 Procesos de oxidación avanzada.....	2
1.2 Radical $\cdot\text{OH}$	3
1.3 Fotocatálisis.....	4
1.3.1 Fotocatálisis heterogénea	6
1.3.2 Nanomateriales	7
1.3.3 Dióxido de titanio	8
1.3.4 Azul de metileno	9
1.4 Membranas.....	10
1.4.1.1 Membranas Isotrópicas	11
1.4.1.2 Membranas anisotrópicas	12
1.4.2 Membranas poliméricas.....	12
1.4.2.1 Métodos de síntesis de membranas poliméricas	13
1.4.2.2 Poli (metacrilato de metilo) PMMA.....	14
1.4.2.3 Polidopamina PDA	15
1.4.3. Fotocatálisis de Membranas Nanocompuestas Híbridas	16
Capítulo II Metodología	17
2.1 Elaboración de membranas.....	17
2.2 Síntesis de la Polidopamina	18
2.3 Membranas con PDA y NPs.....	19
2.4 Evaluación fotocatalítica	20
2.5 Caracterización de los materiales preparados.....	21

2.5.2 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier	21
2.5.3 Análisis Termogravimétrico	21
2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido.....	21
2.5.1 Espectrometría ultravioleta–visible.....	21
Capítulo III Resultados y discusión.....	22
3.1 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier	22
3.2 Análisis Termogravimétrico	28
3.3 Microscopía Electrónica de Barrido.....	32
3.4 Evaluación fotocatalítica	35
Conclusiones.....	40
Bibliografía	41

Índice de Figuras

Figura 1. Generación de radical hidroxilo por diferentes POAs	4
Figura 2. Diagrama de bandas de diferentes materiales: conductor, semiconductor y aislante	5
Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico para el TiO ₂ fase anatasa.....	7
Figura 4. Estructura química del azul de metileno, obtenido de (Muñoz, 2017).....	10
Figura 5. Membranas Isotrópicas	11
Figura 6. Membranas Anisotrópicas.....	12
Figura 7. Métodos de preparación de membranas poliméricas	13
Figura 8. Monómero MMA y polímero PMMA	15
Figura 9. Estructura de la dopamina	16
Figura 10. Formación de burbujas	17
Figura 11. Sistema cerrado con cajas Petri y la solución de membranas.....	18
Figura 12. Membrana terminada de PMMA	18
Figura 13. Solución Buffer en baño de hielo con burbujeo	19
Figura 14. a) Inicio b) Después de 24 horas se tornaron de color negro	20
Figura 15. Viales antes de la evaluación fotocatalítica	20
Figura 16. Muestras antes (a, b, c, d) y después (a', b', c', d') de la fotocatálisis a) PDA-T2 b) PDA-T1 c) PDA d) Blanco	20
Figura 17. Espectro FT-IR de Blanco, MB y Blanco-MB.....	24
Figura 18. Espectro FT-IR de Blanco y PDA.....	25
Figura 19. Espectro FT-IR de PDA-MB y BLANCO-MB	26
Figura 20. Espectro del FT-IR del PDA-T1, PDA-T1-MB, PDA-T2 y PDA-T2-MB .	27
Figura 21. Ampliación de los espectros FT-IR de la figura 20, a) rango de 2000 cm ⁻¹ a 1000 cm ⁻¹ b) rango de 1000 cm ⁻¹ a 500 cm ⁻¹	28
Figura 22. TGA del Blanco, PDA, PDA-T1 Y PDA-T2.	29
Figura 23. dTG del Blanco, PDA, PDA.T1 Y PDA-T2.....	29
Figura 24. a) y b) Micrografías de la membrana de PMMA (Blanco)	32
Figura 25. a) y b) Micrografías de la membrana de PMMA con PDA	33
Figura 26. a), b), c) Micrografías muestra PDA-T1 d) EDS de la micrografía c	34

Figura 27. a) b) c) Micrografías muestra PDA-T2 d) EDS de la micrografía c.....	35
Figura 28. a) Espectro de absorción del Blanco b) Espectro de absorción de la membrana con PDA.....	36
Figura 29. a) Espectro de absorción PDA-T1 b) Espectro de absorción PDA-T2 a diferentes tiempos.....	37
Figura 30. Absorbancia máxima contra tiempo	38
Figura 31. Fotodegradación del MB en las diferentes muestras.....	39

Índice de Tablas

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los POAs.....	2
Tabla 2. POAs más usados	3
Tabla 3. Potencial de oxidación de diferentes oxidantes	3
Tabla 4. Membranas preparadas	19
Tabla 5. Bandas características del MB en el espectro FT-IR.....	22
Tabla 6. Degradación térmica de las membranas, Blanco, PDA, PDA-T1 y PDA-T2.	30
Tabla 7. Pérdida porcentual de masa en las membranas. M_i masa inicial (mg), M_f masa final (mg)	31
Tabla 8. Resultados de absorción.....	37
Tabla 9. Velocidad de reacción de las muestras	39

Introducción

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son procesos de tratamientos de agua, realizados a temperatura ambiente y presión normal que involucran la generación de radicales altamente oxidantes, en cantidad suficiente para que se dé la descontaminación y desinfección del agua, entre estos procesos se encuentra la fotocatálisis heterogénea, que es la excitación de un material catalizador semiconductor que actúa como fotocatalizador al aplicarse luz UV o visible, el dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más usado para este proceso por su bajo costo, su producción a gran escala y no ser toxico, teniendo como inconveniente que su reactividad se limita a la aplicación de la luz visible, debido a su banda prohibida, además de que es difícil la recuperación completa del TiO_2 ; ante esta desventaja se propone la incorporación de membranas orgánicas (poliméricas) al proceso.

El TiO_2 es un nanomaterial ocupado para la fotocatálisis ya que este posee amplias características, además de contar con tres polimorfos de los cuales la anatasa es la ocupada en este trabajo, actualmente se busca extender la absorción de este semiconductor hacia longitudes más grandes mediante dopajes (Mendoza et.al, 2020); se buscó anclarse con un Polidopamina (PDA) ya que este polímero tiene capacidad adhesiva además de que puede formar películas hidrófilas sobre materiales hidrófobos como son los semiconductores, polímero y Au, esto es aún más importante porque la membrana base es de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) un polímero hidrófobo.

Con este trabajo se busca demostrar si efectivamente la PDA cumple con la función de ser adhesivo para el TiO_2 en la superficie del PMMA y llevar a cabo la fotocatálisis heterogénea, para la eliminación de los contaminantes.

Resumen

El proceso de fotocátalisis heterogénea tiene como principal ventaja la mineralización completa de contaminantes recalcitrantes, teniendo como desventaja su recuperación y este volviendo a contaminar el agua tratada, por lo que se han desarrollado películas delgadas de catalizadores. Por lo que, en este trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica de membranas de polimetacrilato de metilo (PMMA) con modificación superficial de Polidopamina (PDA) en presencia de dióxido de titanio (TiO_2) empleando azul de metileno como contaminante modelo, ya que este posee una molécula compleja; evidenciando las caracterizaciones aplicadas a las membranas modificadas. Para esto se prepararon cuatro membranas, mediante inversión de fases, para la incorporación del TiO_2 se utilizó una solución de buffer de fosfatos. Para identificar los grupos funcionales y enlaces se usó FT-IR, SEM para observar la morfología y el anclaje de del TiO_2 y TGA para evaluar su comportamiento térmico.

Finalmente, siguiendo el proceso para la elaboración se consiguió anclar el TiO_2 a la superficie de la membrana de PMMA con ayuda del PDA, con las técnicas de caracterización se identificó la presencia del fotocatalizador y como beneficiaba a la membrana.

Planteamiento del problema

México es el segundo país que más usa agua residual cruda para el riego, a pesar de contener patógenos no controlados, metales pesados, residuos de producto de aseo personal y doméstico, derivados de combustibles, disolventes industriales y plaguicidas (DGCS de la UNAM, 2018)

Solo el 57% de las aguas residuales municipales colectadas en México son tratadas, 54% de las plantas menores a cien litros por segundo funcionan y 25% lo hacen de manera adecuada. Teniendo como consecuencia que el 50% de plantas de tratamiento municipales presenten una clasificación global de pésimo funcionamiento, en ninguna de ellas aplican medidas para la remoción de contaminantes emergentes y la cloración no asegura la eliminación completa de microorganismos resistentes (DGCS de la UNAM, 2018).

El mal manejo de las aguas residuales por parte del sector industrial es un factor que ha impulsado a la sociedad a buscar diferentes soluciones para este problema, lo que dio origen a los tratamientos de aguas residuales que de forma general están divididos en primarios, secundarios y terciarios; el primario es empleado para la eliminación de sólidos gruesos, el proceso secundario se implementa cuando se descargan residuos en el medio ambiente, los tratamientos terciarios para limpiar las aguas de contaminantes concretos como fosforo, nitrógeno, minerales pesados, virus, por medio de procesos químicos y físicos, además de mejorar los efluentes de tratamiento secundario. En los tratamientos terciarios encontramos: filtros de arena, filtros de carbón activado, desinfección, sistemas de membranas (SPENA GROUP).

La implementación de membranas en el tratamiento de aguas residuales inicio desde los años 60, con el desarrollo de las membranas Loeb-sourirajan, anisotrópicas, libres de defectos y con capacidad de manejar altos valores de flujo (Baker, 2004). El surgimiento de estas membranas sintéticas fue con la intención de imitar las membranas naturales, siendo necesario observar y comprender el

fenómeno de permeación, además de desarrollar técnicas de síntesis para las mismas.

La mayor parte de las membranas orgánicas que se han desarrollado son poliméricas, las cuales ofrecen una gran variedad de estructura y propiedades. De los polímeros utilizados en los inicios de las membranas son el acetato de celulosa, nitratos de celulosa, polipropileno (PP), poliacrilonitrilo (PAN) entre otras. De estos materiales, ninguno ofrece propiedades como estabilidad química/térmica, resistencia a la oxidación y resistencia mecánica, una limitación que se ha buscado mejorar, como también el flujo de permeación, resistencia a la contaminación, estabilidad de la presión de operación, así como su vida útil (Lee et. al, 2016).

Una solución que se ha descubierto para estas limitaciones es una modificación superficial incorporando otro material que puede ser inorgánico y así mejorar sus propiedades; las nanopartículas son las más incorporadas en las membranas.

Combinando las membranas poliméricas con alguna nanopartícula por medio de un proceso fotocatalítico se busca obtener un mejor resultado en cuanto a la mineralización de compuestos orgánicos, para comprobar esto se propone utilizar un compuesto estándar para evaluar el grado de mineralización que se llega a obtener.

Justificación

Se prevé que para 2030 la demanda mundial de agua será superior al 40% a las provisiones naturales (AFP, 2017). La situación actual de niveles de contaminación y escasez que presenta el agua requiere un tratamiento más efectivo que mejore o sustituya a los tratamientos convencionales. De manera particular el uso de membranas híbridas nanocompuestas abre una ventana de nuevas propiedades que pueden ser aprovechadas para el tratamiento o eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes. Este trabajo permitirá establecer nuevas metodologías de incorporación de materiales fotocatalíticos que permitan la degradación de

contaminantes orgánicos que en combinación con las propiedades intrínsecas de la membrana permitirá la retención y la degradación en forma simultánea.

Objetivo General

Preparar y caracterizar membranas de polimetacrilato de metilo (PMMA) con modificación superficial de polidopamina (PDA) en presencia de dióxido de titanio (TiO_2) para su posterior evaluación fotocatalítica empleando azul de metileno como contaminante modelo.

Objetivos Particulares

- Preparar las membranas base de polimetacrilato de metilo con la técnica Evaporación - Condensación.
- Integrar el dióxido de titanio en la membrana de polimetacrilato de metilo mediante la síntesis del material de anclaje que es la polidopamina.
- Realizar caracterizaciones para determinar estructura, morfología y comportamiento térmico (FT-IR, SEM, TGA).
- Evaluar propiedades fotocatalíticas de las membranas preparadas.

Hipótesis

La Polidopamina se empleará para anclar las partículas de dióxido de titanio, para degradar el azul de metileno por medio de un proceso fotocatalítico bajo luz ultravioleta.

Capítulo I Antecedentes

El desarrollo industrial que se ha tenido al paso de los años, también ha traído consecuencias al medio ambiente por la producción de residuos y desechos, que la mayoría de las veces terminan en cuerpos de agua; la contaminación del agua se define como “la presencia de organismos o sustancias extrañas en los cuerpos de agua, que impiden su uso para determinadas aplicaciones” (Armijos, 2016).

El objetivo de los tratamientos de agua es la eliminación de residuos, reducir riesgos a la salud y mejorar la calidad en cuanto a olor, color y sabor, se ha mostrado mayor interés en los últimos años debido a que las fuentes de agua están siendo sobre pasadas, en cuanto a las técnicas de tratamiento de agua se pueden clasificar en químicas, físicas y biológicas. (Armijos, 2016).

- Tratamiento químico: tienen como resultado nuevas sustancias.
- Tratamiento físico: no generan sustancias nuevas, si no, que concentran el contaminante al evaporar agua o filtrar.
- Tratamiento biológico: utilizan organismos vivos para provocar cambios químicos.

Los tratamientos para aguas residuales o contaminadas se dividen en primarios, secundarios y terciarios, los primarios se ocupan para la eliminación de sólidos gruesos, el tratamiento secundario se emplea cuando se descargan residuos al medio ambiente, en estos suelen sobrevivir los contaminantes emergentes, colorantes, productos farmacéuticos, pesticidas, surfactantes y productos de cuidado personal, para eliminar éstos entran los tratamientos terciarios para remover contaminantes en específico como fósforo, nitrógeno, minerales pesados, virus (SPENA GROUP).

1.1 Procesos de oxidación avanzada

La principal aplicación de los procesos de oxidación avanzada (POAs) se ve en los tratamientos terciarios, desarrollados para aguas con contaminantes recalcitrantes, es decir, son aquellos que, por tener una estructura muy estable químicamente, se resisten al ataque de los microorganismos o de cualquier mecanismo de degradación, sea biológico o químico (Instituto de Tecnología del Agua, 2012).

En 1987 fueron introducidos los POAs por Glaze y colaboradores, siendo un tratamiento de agua que se realiza a temperatura ambiente y presión normal, involucran la generación de agentes altamente oxidantes, como radicales hidroxilo ($\cdot OH$) en suficiente cantidad para promover la descontaminación y desinfección del agua, su eficiencia también depende del método que se seleccione, las características del contaminante físicas como químicas y las condiciones de operación (Rodríguez y Barrera, 2020). En la siguiente tabla se muestran las ventajas y desventajas de los POAs:

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los POAs

Ventajas		Desventajas	
Mineralización completa de los contaminantes		No todos los procesos pueden ser escalados a nivel industrial	
Pueden utilizarse para degradar compuestos recalcitrantes		Se requiere mayor capital y costos de operación en comparación de métodos convencionales	
No se crean lodos		Se requiere corrección de pH o control de la concentración de oxidantes	
Mecanismo no selectivo, permite el tratamiento de diferentes compuestos orgánicos al mismo tiempo			

(Rodríguez y Barrera, 2020)

Los POAs tienen diferentes clasificaciones, principalmente se dividen en homogéneos y heterogéneos, una sub clasificación es en fotoquímicos y químicos o no fotoquímicos, su principal diferencia es la fuente de luz utilizada ya sea natural o artificial. En la tabla 2 se muestran los POAs más usados (Bes et. al, 2018).

Tabla 2. POAs más usados

PROCESOS NO FOTOQUIMICOS	PROCESOS FOTOQUIMICOS
Ozonización con O_3/H_2O_2	UV/ H_2O_2
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	UV/ O_3/H_2O_2
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	Fotocatálisis solar Homogénea: Foto-Fenton y relacionadas Heterogénea: Fotocatálisis con TiO_2

(Bes et.al,2018)

1.2 Radical $\cdot OH$

Un radical o radical libre es una molécula con un electrón desapareado como mínimo, esto hace que sea altamente reactivo.

Algunos POAs requieren de un reductor químico como un ion metálico o un halogenuro, para permitir la transformación de contaminantes tóxicos a la oxidación. En la tabla 3 se muestran los potenciales de oxidación de las principales especies oxidantes, donde se observa que el flúor tiene mayor potencial que el ion hidroxilo. Se escoge al radical hidroxilo ($\cdot OH$), ya que, el flúor puede producir una contaminación mayor en el agua y el ($\cdot OH$) no es selectivo (no se limita con el contaminante), es más utilizable, reacciona con la primera molécula que encuentra, solo aplica luz ultravioleta, sin descomposición a una reacción; posibilidad de una mineralización, el ion hace que sea versátil generar CO_2 y H_2O o producir otros compuestos cloruros.

Tabla 3. Potencial de oxidación de diferentes oxidantes

Nombre del oxidante	Potencial de oxidación (eV)
Flúor (F_2)	3.0
Radical hidroxilo ($\cdot OH$)	2.8
Oxígeno atómico (O_2)	2.42
Ozono (O_3)	2.07
Peróxido de hidrogeno (H_2O_2)	1.78
Radical perhidroxilo (HO_2)	1.70
Permanganato (MnO_4^-)	1.68

(Rodríguez y Barrera, 2020)

El radical ($\cdot OH$) fue descubierto en 1934 por Haber y Wess, está compuesto de un átomo de hidrogeno unido a un átomo de oxígeno, por lo que es altamente reactivo, lo que permite que se roben fácilmente un átomo de hidrogeno para formar la molécula del agua. Para formar este radical existen diferentes métodos, los principales se mencionan en la figura 1. (Rodríguez y Barrera, 2020).

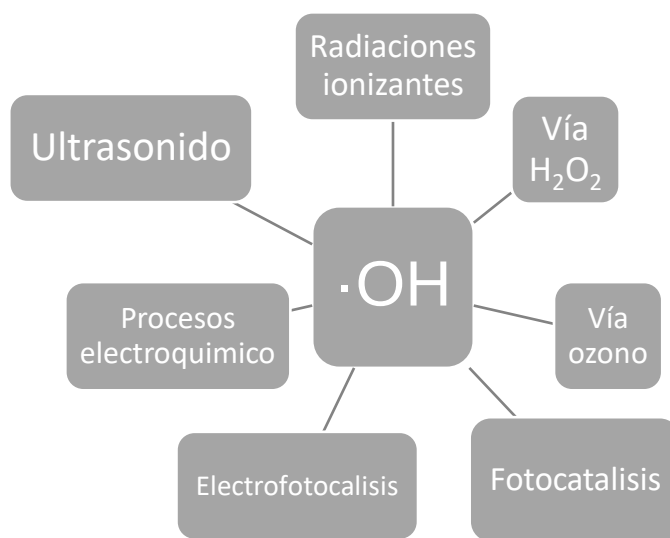


Figura 1. Generación de radical hidroxilo por diferentes POAs

1.3 Fotocatálisis

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta o se disminuye la velocidad de una reacción química, esto se debe a la participación de una sustancia que recibe el nombre de catalizador. La fotocatálisis es definida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en ingles IUPAC, como una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato.

La fotocatálisis es un proceso basado en la absorción directa o indirecta de luz ultravioleta por un sólido semiconductor de banda ancha, es decir, con una energía de activación mayor en relación con otros materiales (Centeno et. al, 2020). Cabe destacar el hecho de que el O_2 tiene que estar presente en la reacción, ya que sin él se suspende la actividad fotocatalítica.

Durante el proceso de fotocátalisis hay varios pasos de los cuales cinco se llegan a distinguir, son los siguientes: (Rueda et. al, 2020).

- Transferencia de contaminantes a la superficie del fotocatalizador
- Adsorción de contaminantes en la superficie
- Activación fotónica y descomposición de moléculas adsorbidas
- Desorción del producto de reacción y
- Eliminación de los productos de reacción de la superficie del fotocatalizador.

En este proceso se hace uso de un semiconductor como catalizador (un óxido metálico o metales) y oxígeno como agente oxidante. Los óxidos metálicos más usados para este proceso son dióxido de manganeso (MnO_2), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), oxihidróxido de hierro ($\text{FeO}(\text{OH})$) y dióxido de cerio (CeO_2), metales como cobre, rutenio, platino y cobalto (Cu , Ru , Pt y Co) (Xiao et. al, 2015).

Los materiales se dividen en tres de acuerdo a sus propiedades eléctricas: conductores, semiconductores y aislantes. Los conductores como su nombre lo menciona son muy buenos conduciendo electricidad, es muy fácil que los electrones circulen, los aislantes al contrario son muy malos conduciendo electricidad, es muy difícil que el paso de electrones a través de ellos y los semiconductores son materiales que conducen electricidad de manera intermedia entre un conductor y un aislante, lo que hace que se permita el paso de los electrones, aunque de una manera menos eficiente que un metal.

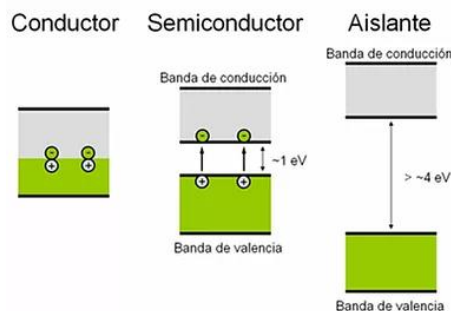


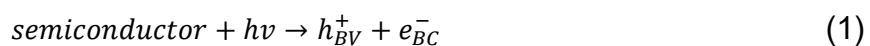
Figura 2. Diagrama de bandas de diferentes materiales: conductor, semiconductor y aislante

La figura 2 es una representación de estructura de las bandas para cada material (Solís et. al, 2020), donde se observa el diagrama de bandas, la banda inferior es la banda de valencia (BV) que se encuentra llena de electrones mientras que la banda superior es la banda de conducción (BC) que se encuentra vacía, el espacio que hay entre las dos bandas es una zona conocida como la banda prohibida o band gap (E_g). El band gap es la barrera energética que tienen que vencer los semiconductores para que exista la transferencia de electrones entre las bandas.

1.3.1 Fotocatálisis heterogénea

Es la excitación de un material catalizador semiconductor sólido que actúa como fotocatalizador al aplicarse luz (UV o visible) ($\lambda < 380 \text{ nm}$) sobre la superficie de él en presencia de oxígeno, lo que va a generar pares electrón (e^-)-hueco (h^+). Los huecos (h^+) se unen con el agua presente en el medio de reacción para dar lugar a los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) necesarios para el proceso de degradación, de forma paralela los electrones (e^-) que llegan a la superficie del semiconductor por la reacción de reducción del oxígeno, se obtendrán radicales superóxido (O_2^-), que después de unas reacciones químicas también se formaran radicales hidroxilo ($\cdot OH$), que atacaran a los compuestos orgánicos para destruirlos y transformarlos en CO_2 , H_2O y ácidos inorgánicos diluidos. (Solís et. al, 2020; Pelayo, 2018).

El efecto que tiene un fotón ya sea de energía natural o artificial, produce la excitación de uno de los electrones que se encuentren en la BV , provocando que éste salte al band gap, llegando a la BC , produciendo (h^+) y (e^-), especies necesarias para la reacción. La ecuación 1 es una representación de la reacción entre el semiconductor y el fotón de energía ($h\nu$) (Calle y Arias, 2012).



Las especies generadas van a moverse a la superficie del semiconductor, donde van a ser atraídas por los donadores y receptores de electrones, pueden ser agua, oxígeno molecular (O_2) y otras especies que se encuentren disueltas; los huecos que son generados en la BV , reaccionan con especies dadoras de electrones

generando radicales hidroxilo ($\cdot OH$), al mismo tiempo los electrones en la BC , van a reaccionar con especies aceptadoras de electrones como el O_2 , produciendo radicales superóxido O_2^- , (Izquierdo, 2016), como se muestra en las ecuaciones 2, 3 y 4:



En la figura 3 se observa el esquema del proceso de fotocatalisis de un semiconductor, donde se observa que los huecos dan lugar a la foto-oxidación y los electrones a la foto-reducción (Bes et. al, 2018).

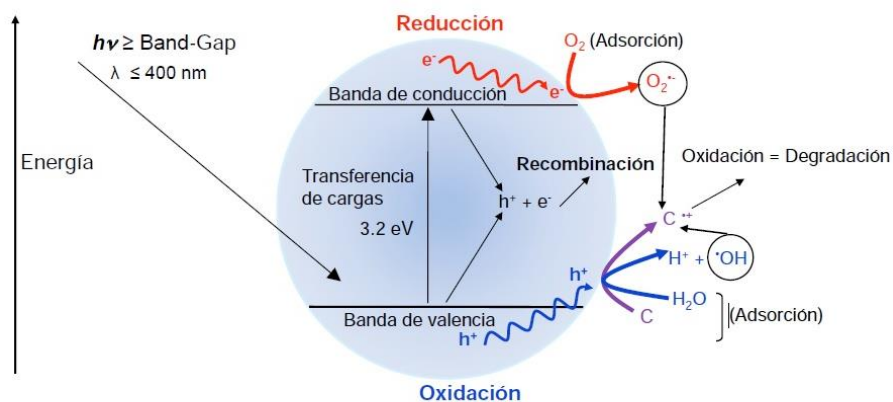


Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico para el TiO_2 fase anatasa.

1.3.2 Nanomateriales

Un nanomaterial consiste en un material que tiene una estructura cristalina o amorfa en escala nanométrica, estos materiales incluyen nanopartículas, nanocables, nanomembranas y nanobloques, todo depende de la clasificación que estos tengan para las propiedades especiales que puedan tener (Zhang, 2020).

Los nanomateriales tienen cuatro clasificaciones que son las siguientes: en el primer grupo están los nanomateriales relacionados con el carbono producidos por la

evaporación del grafito, como los nanotubos de carbono; en el segundo están los nanomateriales de valencia cero y óxidos metálicos, como el dióxido de titanio; en el tercero están los nanocristales de semiconductores; por último, están los nanomateriales a base de polímeros.

Una área de los nanomateriales que ha tenido un mayor desarrollo se encuentra en las nanopartículas (Nps), de las cuales se espera que tengan características y propiedades específicas, para ser usadas en diversos campos como la electrónica, la medicina, la catálisis (nanocatálisis, fotocatalisis), cosméticos, alimentos, control de contaminantes, entre otros, con aplicaciones de antimicrobianos, biosensores, nanomedicina, tecnología nanoelectrónica, tratamiento de aguas, entre otras (Borja y Oviedo, 2020).

1.3.3 Dióxido de titanio

El TiO_2 es un semiconductor, de bajo costo que se produce a gran escala, tiene una resistencia elevada a la corrosión química y fotoquímica, puede ser usado en suspensión o soportado, no es tóxico; tiene tres polimorfos que son: anatasa, rutilo y brookita. La forma menos abundante es la brookita, por lo que es muy difícil de obtener en estado puro, mientras que la anatasa y el rutilo son las formas más estables con tamaños de partículas menores a 11 nm y 35 nm (Prato et. al, 2020).

Desde los años 70 y hasta el día de hoy es el material más usado como fotocatalizador, siempre teniendo el inconveniente de su reactividad se limita a la aplicación de luz visible debido a la energía de su banda prohibida, esto hizo que las investigaciones sobre este fotocatalizador siguieran haciéndose; en los años 80 se empezó con el uso de partículas nanométricas del TiO_2 en la fotocatalisis heterogénea, más tarde en la década de los 90 se logró sensibilizarlo lo que hizo que tuviera un mayor rendimiento fotocatalítico. En la última década se ha buscado extender el borde de absorción del TiO_2 hacia longitudes más grandes mediante el dopaje de TiO_2 con aniones o cationes (Mendoza et. al, 2020).

Para la fase anatasa tiene una energía de banda prohibida de 3.2 eV, para que se pueda formar un par de $(e^-) - (h^+)$ se debe de irradiar con luz de una longitud de onda menor a 387 nm, que corresponde a la región de luz ultravioleta del espectro electromagnético y solo los fotones con una longitud de onda menor a 400 nm pueden inducir el proceso de la fotocátalisis, por lo tanto, solo se aprovecharía entre el 2.5 %-3.5% de los fotones que estén presentes en la radiación solar natural, existen otras sustancias que tiene mayor eficiencia de fotones, pero no cumplen la propiedad para ser usados para el tratamiento y la potabilización del agua como lo hace el TiO_2 . (Prato et al, 2020; Solís et. al, 2020).

En las ecuaciones 5 y 6 se muestra como el TiO_2 reaccionaria con las especies absorbidas (Pelayo, 2018):



1.3.4 Azul de metileno

El azul de metileno (AM) o cloruro de tetrametilitionina, su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ (cloruro de 3, 7-bis[dimetilamina]-fanazationio), clasificación de acuerdo al Color Index es CI 52030. Es un colorante catiónico debido a las cargas positivas del nitrógeno, tiene alta solubilidad, brillo, es conocido por su alta adsorción en alimentos sólidos, además de ser usado para tinción de algodón, seda y madera, no se considera toxico por periodos cortos, cuando su presencia se prolonga puede causar efectos nocivos al ser humano y algunos animales causa quemaduras y/o enfermedades en los ojos, si se inhala provoca dificultades para respirar y por ingestión provoca sensación de quemadura, náuseas, vomito, sudoración excesiva, síntomas de gastritis y confusión mental, necrosis tisular. (Cocas, 2016; Mitrogiannisa et. al, 2015).

El azul de metileno es un compuesto estándar en las pruebas de fotodegradación, porque es representativa de los diversos contaminantes que podría tener el agua.

Si funciona en esta molécula compleja se esperaría que funcionara en compuestos más sencillos o igual de complejos, en la figura 4 se observa la estructura del AM.

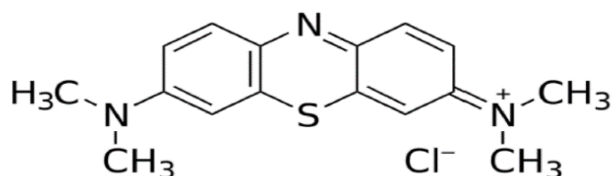
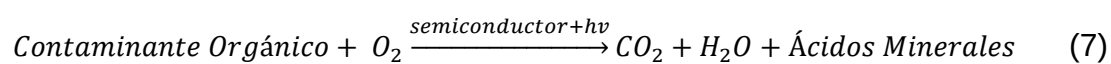
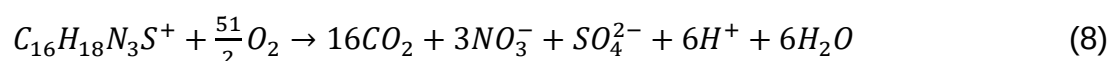


Figura 4. Estructura química del azul de metileno, obtenido de (Muñoz, 2017)

La reacción global de la fotocatalisis heterogénea es la siguiente:



En la siguiente reacción de degradación se muestra como el AM pasa a ser un compuesto totalmente inofensivo, ya que se logra la mineralización conveniente para la vida acuática (Díaz y Perdomo, 2018):



1.4 Membranas

Una membrana se puede definir como “Una región de material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella” (Rehim y Alhamidi, 2018), esta definición solo se ocupa para tener una idea clara de con que se está trabajando ya que existe una variedad en la morfología, estructura y la composición de cada una de ellas.

Los procesos de separación que ofrecen las membranas tienen ventajas (ahorro energético, selectividad y simplicidad de operación) como desventajas (elevados costos, tasas de flujo pequeñas y tiempo de vida útil limitado), estas últimas buscan reducirse con nuevos métodos de síntesis o materiales.

La clasificación de las membranas se da por el tamaño de poro que tienen (Lee et. al, 2016).

- Osmosis inversa ($0.0001\text{-}0.001\mu\text{m}$), es usada para la desalinización de agua, producción de agua potable.
- Nanofiltración ($0.001\text{-}0.01\mu\text{m}$) se ocupa para ablandar agua dura
- Ultrafiltración ($0.01\text{-}0.1\mu\text{m}$) es utilizada en el tratamiento de aguas residuales, remediación de aguas, procesamiento de alimentos.
- Microfiltración ($0.1\text{-}5\mu\text{m}$ aproximadamente) es empleado para remover material particulado y coloides de agua bruta

Tomando en cuenta la clasificación anterior, también se pueden separar de la siguiente manera las membranas: isotrópicas y anisotrópicas.

1.4.1.1 Membranas Isotrópicas

Las membranas isotrópicas (Figura 5) son químicamente homogéneas como son las membranas microporosas, películas densas no porosas y membranas cargadas eléctricamente.

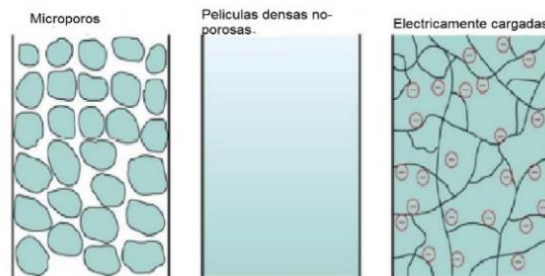


Figura 5. Membranas Isotrópicas

Las membranas microporosas son usadas como un filtro convencional, pero con un rango $0.1\text{-}5\mu\text{m}$ de diámetro de poro, usualmente este tipo de membranas usan una base polimérica no porosa que es irradiada con iones pesados para formar el camino esperado a través de la película, la inversión de fases es la transformación controlada de una solución polimérica homogénea a un estado sólido inducido por la precipitación de inmersión o películas de polímero estirado (Lee et. al, 2016).

En las películas densas no porosas, los permeantes se transportan debido a la difusión impulsada por una fuerza aplicada como presión o concentración.

Las membranas cargadas eléctricamente pueden ser: microporosas o películas densas no porosas, que tienen iones cargados positivamente o negativamente en las paredes de las membranas (membranas de intercambio aniónico o intercambio catódico), la separación se hace mediante la concentración de analito y la exclusión de carga.

1.4.1.2 Membranas anisotrópicas

Las membranas anisotrópicas (Figura 6) son heterogéneas tanto en estructura como en composición como las membranas de separación de fases y las membranas compuestas.

Las membranas de separación de fases (membranas de Loeb-sourirajan) tienen una composición química parecida a las membranas isotrópicas microporosas, pero varían en el tamaño de poro y porosidad de acuerdo al largo y espesor de la membrana (Lee et. al, 2016).

Las membranas compuestas son películas delgadas, o revestidas y estructuras auto-ensambladas.

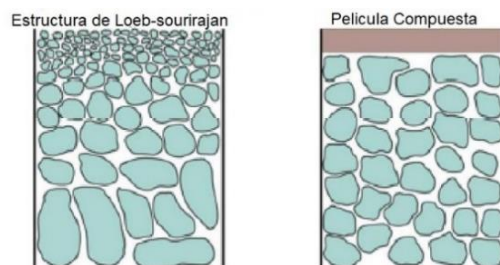


Figura 6. Membranas Anisotrópicas

1.4.2 Membranas poliméricas

Las membranas se pueden sintetizar de diversos materiales, entre ellos están los polímeros que son las que han tenido un mayor desarrollo, ya que son más versátiles, sus aportaciones básicas son las siguientes (Rehim y Alhamidi, 2018):

- En las configuraciones moleculares de los polímeros se puede ejercer cierto control, algo que incide en la selectividad y permeabilidad de la membrana.
- Pueden adoptar varias formas físicas con facilidad lo cual es una gran ventaja.

- La gran variedad de polímeros que existen facilita elegir el adecuado para membranas con características específicas.

1.4.2.1 Métodos de síntesis de membranas poliméricas

Existen una gran variedad de polímeros y también una gran variedad de métodos para sintetizarlos, como de preparación de las membranas poliméricas ya que se pueden diseñar con características diferentes, se escoge el método de acuerdo con la estructura que se desee y el tipo de material que se utilice. En la figura 7 siguiente se muestra un esquema de los métodos usados (Hernandez, 1990).

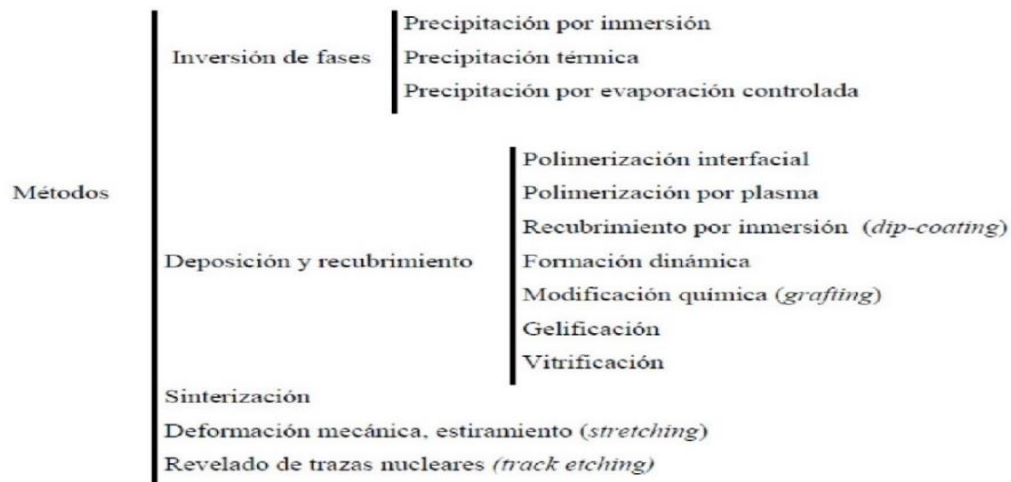


Figura 7. Métodos de preparación de membranas poliméricas

De estos métodos se explicará del método de inversión de fases que es el que se utilizará para las síntesis de las membranas poliméricas que se ocuparán.

- **La inversión de fases** es un proceso controlado donde el polímero pasa de una fase líquida a un estado sólido. Existen diversos motivos por los cuales una disolución de polímero puede precipitar: presencia de un no-solvente, evaporación del disolvente o cambios de temperatura (congelación). Controlando la precipitación, la morfología de la membrana puede ser controlada también (Hernandez, 1990).
- **La precipitación por evaporación** de disolvente es una de las técnicas más sencilla que tiene este método y consiste en que, el polímero se disuelve en

un disolvente apropiado y la solución que se obtiene se distribuye en un soporte. Cuando está depositada la solución de polímero se deja evaporar el disolvente en una atmosfera inerte. Se puede modificar esta técnica usando una temperatura mayor a la temperatura ambiente para acelerar la evaporación en el caso de disolventes poco volátiles o usando una mezcla de líquidos en donde uno de ellos pueda disolver el polímero y el otro no, se tiene que tomar en cuenta una porción adecuada en la que el polímero sea soluble y la evaporación progresiva del disolvente provocara su precipitación (Hernandez, 1990).

- **La precipitación por inmersión** es el proceso más habitual, consiste en cambiar el entorno del polímero desde una disolución a una mezcla de dos disolventes miscibles uno de los cuales hace precipitar el polímero ya que no puede disolverlo. La solución al ser distribuida uniformemente sobre un soporte de baño de coagulación se forma la membrana.

1.4.2.2 Poli (metacrilato de metilo) PMMA

El poli(metacrilato de metilo) (PMMA) es un termoplástico con una estructura amorfa, es hidrófobo, de bajo costo y fácil de conseguir, entre sus propiedades encontramos que tiene baja densidad, es transparente, liviano, tiene alta durabilidad, es un termoplástico duro por lo que tiene resistencia al impacto y a ser rayado, puede ser procesado de manera propicia, puede estar en la intemperie, por lo que es usado como sustituto de vidrio inorgánico y entre sus principales aplicaciones se encuentran fibras ópticas, LEDs, protecciones balísticas, en biomedicina y fotocátalisis tiene una buena resistencia química a soluciones acuosas, pero tiene baja resistencia a los hidrocarburos clorados y aromáticos, esteroides o cetonas (Gomes de Castro et. al, 2019; Ounas et. al, 2020; Ali et. al, 2015).

El PMMA se forma a partir de la polimerización del monómero metacrilato de metilo (MMA), esta se puede dar de diferentes formas; usando métodos de radicales e iniciaciones aniónicas mediante técnicas de masa, solución, suspensión y emulsión, y también se ha reportado su síntesis por polimerización por radicales de

transferencia atómica (ATRP), en la figura 8 se observa la estructura del MMA y el PMMA (Ali et. al, 2015).

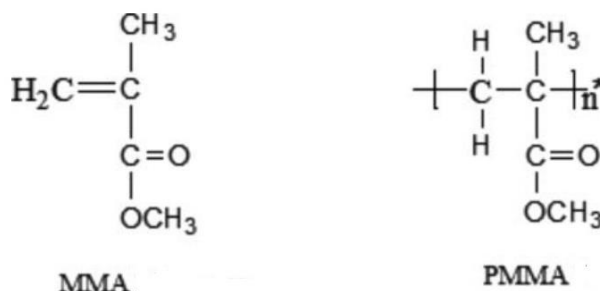


Figura 8. Monómero MMA y polímero PMMA

De acuerdo a lo reportado en la literatura el PMMA tiene buenas propiedades ópticas y mecánicas, lo que lo hace uno de los mejores candidatos para inmovilizar nanopartículas inorgánicas como el TiO_2 para aplicaciones fotocatalíticas, a esta conclusión se llegó después de que un grupo de polímeros fue recubierto con TiO_2 y expuestos a radiación solar con y sin el respectivo recubrimiento es un buen absorbente de luz UV, en específico para longitudes de onda corta (fotones), (Ounas et.al, 2020; Hamdy et. al, 2016).

1.4.2.3 Polidopamina PDA

La dopamina (DA) tiende a una auto-polimerización convirtiéndose en polidopamina (PDA) en un ambiente básico o alcalino débil, es decir, en un pH mayor a 7 donde no se requieren reductores ni modificadores de superficie, además de que puede formar películas hidrófilas sobre materiales hidrófobos como son semiconductores, polímeros y Au (oro). Se ha demostrado que el PDA puede usarse como sensibilizador fotónico para mejorar la fotocátalisis de semiconductores como es el TiO_2 en el rango de luz visibles; el PDA tiene una gran afinidad por los sitios sin coordinar, lo que lo permite coordinar con el Ti y así poder transferir cargas después de su polimerización (Meng et. al, 2017; Hou et. al, 2019; Zhang et. al, 2021).

Entre otras características tiene una gran capacidad adhesiva, lo que permite que sus propiedades químicas puedan adherirse a diferentes materiales orgánicos, inorgánicos o incluso biológicos (Chen et. al, 2021).

En la figura 9 se muestra la estructura de la dopamina (Julian, 2019), con la finalidad de conocer sus grupos funcionales y para posteriormente analizarlos en el FT-IR.

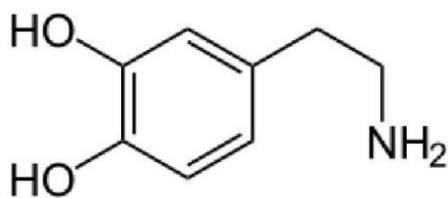


Figura 9. Estructura de la dopamina

1.4.3. Fotocatálisis de Membranas Nanocompuestas Híbridas

En los últimos años se han llevado a cabo amplios estudios sobre la fotocatálisis heterogénea por su principal ventaja de que si puede llegar a la mineralización completa de los contaminantes. Se presenta el inconveniente de que el fotocatalizador suele ser usado en estado sólido (polvo) lo que provoca que sea un difícil su recuperación una vez terminada la reacción, se puede llegar a perder catalizador y esto contaminaría el agua recién tratada. (Solís et. al, 2020) Se ha trabajado en catalizadores en forma de películas delgadas, para facilitar la recuperación de este, además de que se ocupa menos catalizador por el espesor de la película.

Entre las principales modificaciones que se han hecho son implantación de iones metálicos, síntesis de fotocatalizador reducido TiO_x , dopaje con no metales, formación de compuestos de TiO_2 con semiconductores de banda prohibida menos energética o con metales nobles (Nevárez et. al, 2017).

Se hace la incorporación de nanopartículas, ya que, en los materiales convencionales tienen el problema su baja adsorción debido a que se encuentran limitados por el tamaño y el área de superficie específica, y este problema se encuentra eliminado en los nanomateriales, ya que cuentan con una superficie más grande, además tener una gran capacidad de adsorción y eficiencia (Zhang, 2020).

Capítulo II Metodología

Se elaboró una membrana de base de polimetacrilato de metilo (PMMA), modificada superficialmente con polidopamina (PDA) para anclar las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2).

2.1 Elaboración de membranas

Se pesó una concentración de 5 % p/v de PMMA (Sigma-Aldrich, $M_w \sim 350,000$), y se agregó en cloroformo (Jalmek 99.8%) y se agitó hasta disolver el PMMA, una vez disuelto se agregaron 0.5 g de Tween 20 (Sigma-Aldrich).

Se agregó 0.1g de agua desionizada, gota a gota con una jeringa de insulina, cada que se agregó el agua se formaban pequeñas burbujas como se observa en la figura 10, por lo que había que agitar hasta que se eliminaron y después se continuó agregando agua.



Figura 10. Formación de burbujas

Se preparó un sistema cerrado colocando un humidificador dentro de una caja (véase “1.4.2.1 Métodos de síntesis de membranas poliméricas”). Se vertieron 1.5 mL de solución en cajas Petri previamente cubiertas con papel aluminio, se colocaron dentro del sistema, figura 11.



Figura 11. Sistema cerrado con cajas Petri y la solución de membranas

Las membranas se dejaron en humedad (50-62%) durante 3 horas, después se sacaron del sistema cerrado y se dejaron en la campana durante 24 horas. Para asegurar la completa eliminación de residuos del disolvente se secaron a 60° C por una hora en una estufa. En la figura 12 se observa la membrana terminada, las cuales se cortaron en piezas de 1 cm² para la evaluación y las caracterizaciones.



Figura 12. Membrana terminada de PMMA

2.2 Síntesis de la Polidopamina

Como se mencionó anteriormente la polidopamina se auto-polimeriza por lo que se adecuaron las condiciones para que esto ocurra, como se describe en el siguiente párrafo.

Se preparó un litro de solución de buffer de fosfatos, para el cual se pesaron 700 mg de cloruro de potasio (KCl, Fermont) y se disolvieron en agua desionizada, se agregaron 674 µL de ácido ortofosfórico (H₃PO₄, Fermont), y se ajustó a un pH de 8.5 con una solución hidróxido de sodio (NaOH) 1 M, una vez ajustado el pH, se

coloca el buffer en un baño con hielo y se burbujea por 20 min, como se observa en la figura 13 (López et. al, 2018).

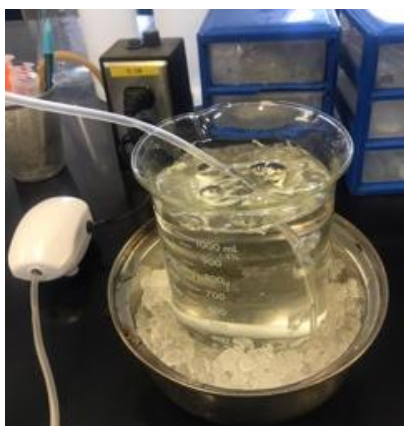


Figura 13. Solución Buffer en baño de hielo con burbujeo

2.3 Membranas con PDA y NPs

El anclaje de las nanopartículas en las membranas se hizo como se describe a continuación, se utilizaron nanopartículas (NPs) comerciales de TiO_2 (Tiona Active G5, 100% anatasa, área específica $370 \text{ m}^2/\text{g}$).

Se prepararon cuatro muestras de membranas, como se describe en la tabla 4. La preparación se hizo colocando 10 mL la de solución de buffer de fosfatos, 100 mg de dopamina (Clorhidrato de dopamina, Sigma), las NPs de TiO_2 , la muestra de membrana previamente cortada, todo dentro de un vial, se dejaron en agitación constante durante 24 horas (como se observa en la figura 14).

Tabla 4. Membranas preparadas

Membrana	Nombre de Identificación	Polidopamina	NPs de TiO_2 (g)
1	Blanco	NO	NO
2	PDA	SI	NO
3	PDA-T1	SI	0.013
4	PDA-T2	SI	0.051

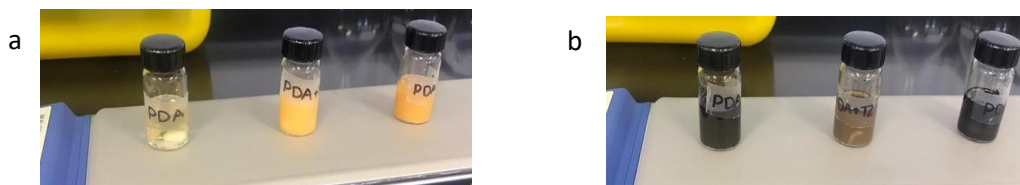


Figura 14. a) Inicio b) Después de 24 horas se tornaron de color negro

2.4 Evaluación fotocatalítica

Se preparó el contaminante modelo que es el azul de metileno (J.T. Baker) a una concentración de 5 ppm; en cuatro viales se colocó una pieza de la membrana con 10 mL del contaminante modelo, como se observa en la figura 15.



Figura 15. Viales antes de la evaluación fotocatalítica

Se mantuvieron en la oscuridad durante 60 minutos, después se procedió a irradiar luz UV (lámpara de luz UV), se tomaron muestras cada 20 minutos las primeras 3 horas, posteriormente se tomaron muestras pasando 4 y 5 horas, todas las mediciones se hicieron por duplicado, en la figura 16 se observan las muestras antes y después de la evaluación fotocatalítica.



Figura 16. Muestras antes (a, b, c, d) y después (a', b', c', d') de la fotocatalisis a) PDA-T2 b) PDA-T1 c) PDA d) Blanco

2.5 Caracterización de los materiales preparados

2.5.2 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier

Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), se utilizó para observar los grupos funcionales y enlaces químicos en cada una de las membranas que se preparó. Los espectros se obtuvieron utilizándose la modalidad de reflexión total atenuada (ATR) en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} con 64 escaneos de una resolución de 4 cm^{-1} con el equipo ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared) Thermo-Nicolet, Nexus 470 FT-IR E.S.P.

2.5.3 Análisis Termogravimétrico

El Análisis Termogravimétrico (TGA) se utilizó para determinar el comportamiento térmico de las membranas. Este análisis se realizó en un rango de 25°C a 600°C con flujo de calor de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno, utilizando el equipo TGA Thermo Cahn-Versa Therm High Sensivity.

2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías electrónicas de barrido (SEM) se adquirieron en el equipo FEI Quanta 250, con las condiciones de medición 120 Pa, 10.0 Kv a bajo vacío y recubiertas con Au.

2.5.1 Espectrometría ultravioleta–visible

La espectroscopia UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. Se utilizó el siguiente equipo 6715 UV-Vis. Spectrophotometer JENWAY a una longitud de onda de 664 nm.

Capítulo III Resultados y discusión

3.1 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier

Se analizaron las muestras antes y después de estar en contacto con el MB, mediante la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), se observó que el MB provocó que algunas bandas se desplacen un poco.

Las bandas características y sus posibles grupos modos que se encontraron del MB se muestran en la siguiente tabla, que corresponden con lo reportado (Mohanraj et. al; Yu et. al, 2018), posteriormente en la figura 17 se podrán observar las bandas identificadas.

Tabla 5. Bandas características del MB en el espectro FT-IR

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupos y modos posibles
3345	-OH absorción de agua
2814	Vibración de estiramiento –CH anillo aromático
2703	Estiramiento -CH ₃
1598	C=C(C=N) en el heterociclo del MB
1491	Deformación de CH ₂ en el anillo de benceno
1390	Vibración de deformación CH ₃
1335	Vibración de estiramiento C-H conectada con benceno
1251	Vibración de deformación Ar-N
1170	Vibración de estiramiento C=S
1140	Vibración de estiramiento C-S
879	Vibración arriba y abajo de C-H en el anillo aromático del MB

(Mohanraj et. al; Yu et. al, 2018)

Una vez identificas las bandas del MB, se procedió a hacer la comparación entre las bandas de las muestras sin MB y con él, así como la respectiva identificación de los grupos en cada muestra.

En la figura 17 observamos el espectro del blanco con MB y sin MB, así como también el espectro del MB, como referencia. Las bandas del Blanco se observan en 2920 y 2865 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de C-H, en 1726 cm^{-1} modo de estiramiento asimétrico CH_3 , en 1450 cm^{-1} modo de flexión asimétrico de O- CH_3 , en 1350 cm^{-1} modo de torsión CH_2 , en 1093 cm^{-1} se observa O- CH_3 en modo de estiramiento, en 947 cm^{-1} se observa C-O en modo vibración de C-OC al igual que en 840 cm^{-1} corresponde al estiramiento del C-C, en 750 cm^{-1} corresponde al $-\text{CH}_2$ y dos bandas de absorción débiles que se observan son las de 3480 y 1641 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento de $-\text{OH}$ y vibraciones de reflexión, correspondientes a lo reportado en la literatura (Gomes de Castro et. al, 2019; Soni et.al, 2018).

El blanco al estar en contacto con el MB sus bandas características sufren desplazamientos en su longitud de onda, como lo son las bandas que corresponden al estiramiento del $-\text{OH}$ en 3400 y 1656 cm^{-1} , las bandas del estiramiento de C-H en 2990 y 2950 cm^{-1} , la banda del modo estiramiento asimétrico de CH_3 ubicada en 1720 cm^{-1} , la banda ubicada en 1082 cm^{-1} corresponde al O- CH_3 en modo de estiramiento, la banda en 1450 cm^{-1} que es un modo de flexión asimétrico de O- CH_3 no sufre ningún desplazamiento, así como también la banda en 750 cm^{-1} que corresponde al $-\text{CH}_2$ no sufre desplazamientos, en cambio las bandas correspondientes a un modo de vibración del C-OC si se desplazan hacia 900 y 840 cm^{-1} que son C-O y C-C respectivamente, todas estas correspondientes al blanco.

Al analizar el espectro blanco-MB, se percata que aparecen las bandas correspondientes al MB también sufren desplazamientos en su longitud de onda, en 1189 cm^{-1} siendo una vibración de estiramiento C=S y 1145 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento C-S, otras bandas del MB son la de deformación del Ar-N apareciendo en 1241 cm^{-1} y por último la banda en 1388 cm^{-1} perteneciente a la vibración de deformación CH_3 .

Aunque las bandas sufren un desplazamiento, no desaparecieron las bandas características del blanco y se incorporan bandas del MB lo que nos indica que si

se absorbió en las membranas, ya que si se observan bandas de este en el espectro.

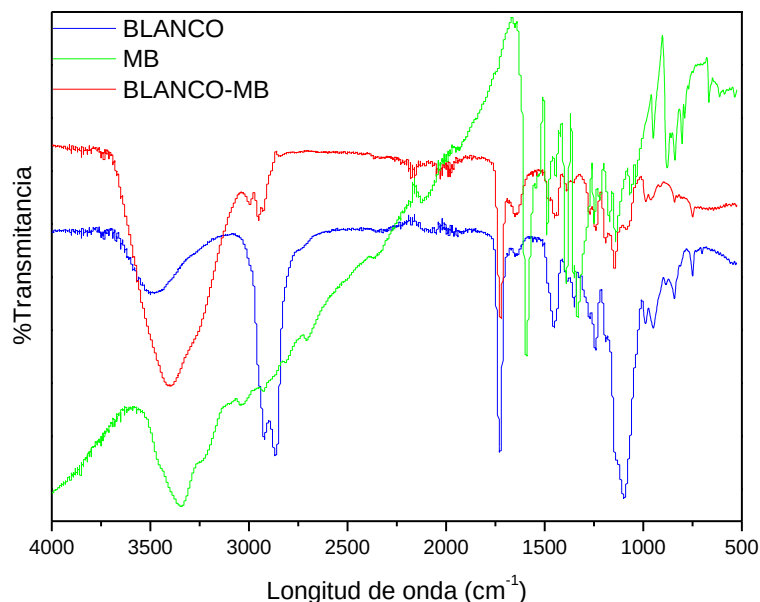


Figura 17. Espectro FT-IR de Blanco, MB y Blanco-MB

Las siguientes membranas analizadas corresponden a la de blanco, blanco con PDA y posteriormente cada una con MB, se analizan de esta manera para poder hacer un análisis comparativo más preciso, sobre si el PDA se incorporó a la membrana y cómo reacciona al estar en contacto con el contaminante modelo.

Se observan los espectros correspondientes del blanco y PDA en la figura 18, anteriormente ya se analizaron las bandas características del blanco, así que para poder identificar las bandas características del PDA se buscó en la literatura, ya que no se tiene el PDA puro.

En la literatura encontramos que en 3412 cm^{-1} se observa una vibración de estiramiento fenólica de -OH y N-H , 1630 cm^{-1} una vibración de estiramiento del anillo aromático y la vibración de flexión de N-H , en 1610 cm^{-1} se asocia con C=C en la vibración del esqueleto de benceno del hidrocarburo aromático, en 1506 cm^{-1} una vibración de deformación atribuida al N-H del grupo amida, en 1120 cm^{-1} una

vibración de C-O, en 1284 cm^{-1} es asignada una vibración de $-\text{CH}_2$ y el grupo hidroxilo fenólico, en 1395 y 1291 cm^{-1} es asignado a la vibración de flexión fenólica C-OH y la vibración de estiramiento, (Jianwei et. al, 2015; Xuebin et. al, 2019)

Con estos datos como referencia se analizó el espectro del PDA obtenido, donde también se encontraron señales correspondientes al PMMA, observe figura 18, la vibración de estiramiento fenólica $-\text{OH}$ y N-H la encontramos en 3411 cm^{-1} , en 2996 y 2951 cm^{-1} se tiene un estiramiento de C-H, en 1724 cm^{-1} se tiene un modo estiramiento asimétrico de CH_3 , estas últimas tres bandas se le atribuyen al blanco, también se observa una vibración de estiramiento del anillo aromático y vibración de flexión del N-H en 1651 cm^{-1} , una vibración de deformación atribuida al N-H del grupo amida con una vibración de C-O en 1491 y 1148 cm^{-1} , respectivamente; otro modo de flexión asimétrico de O- CH_3 del blanco lo encontramos en 1450 cm^{-1} , en 1390 y 1270 cm^{-1} la vibración de flexión fenólica y la vibración de estiramiento del C-OH; por último se tiene, en 962 y 840 cm^{-1} son C-O y C-C respectivamente, en 748 cm^{-1} tenemos a $-\text{CH}_2$, estas correspondientes al blanco.

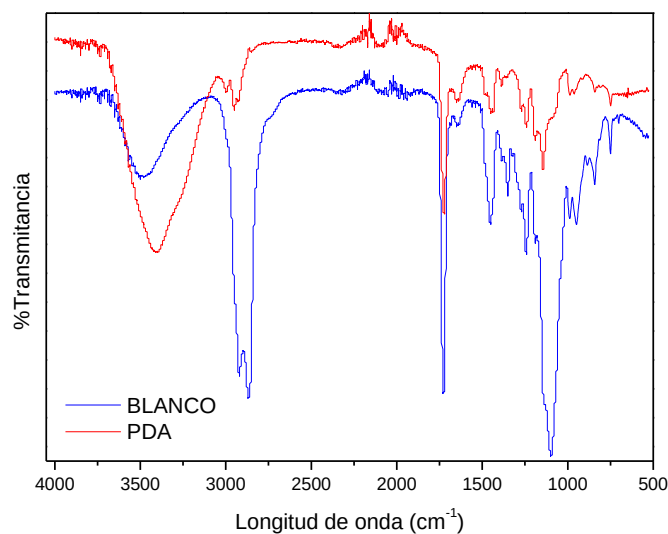


Figura 18. Espectro FT-IR de Blanco y PDA

En la figura 19, se tienen los espectros del blanco con MB y del PDA con MB, donde se observa que disminuyeron las longitudes de onda de las bandas, la banda en

3405 cm^{-1} indica que el grupo O-H fenólico tiene un papel importante en el proceso de absorción, la banda que se asignó a anillos aromáticos no sufre ningún desplazamiento; las bandas del MB hacen unas leves apariciones en 1147 cm^{-1} que es una vibración de estiramiento de C-S, así como en 1193 cm^{-1} se observa la vibración de estiramiento de C=S.

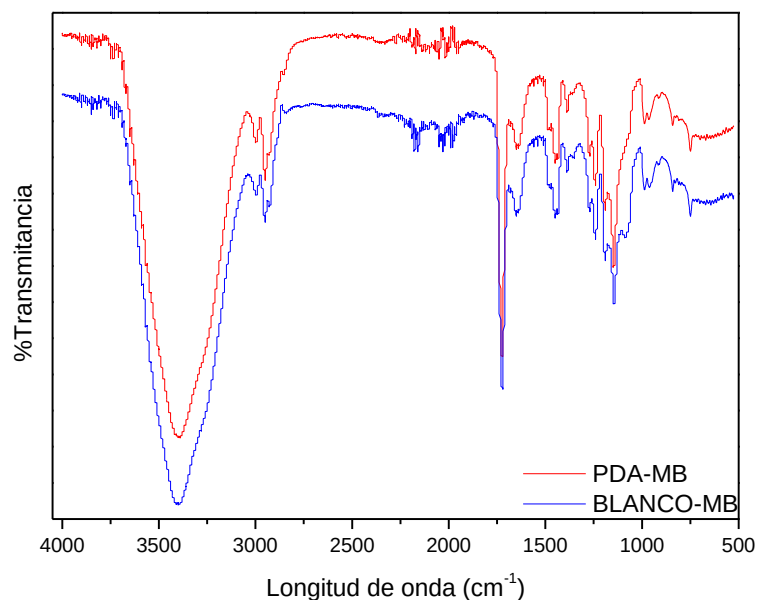


Figura 19. Espectro FT-IR de PDA-MB y BLANCO-MB

Posteriormente se analizaron los espectros con la incorporación del TiO_2 , se observó el efecto de la incorporación del MB en el desplazamiento de la longitud de onda.

En la literatura encontramos que las bandas características de TiO_2 , se encuentran situadas entre 1000 y 400 cm^{-1} , en 900 y 770 cm^{-1} corresponden a modos de vibración del Ti-O, otras bandas pueden aparecer debido a incorporación en la superficie de la membrana polimérica que se tiene o no verse, porque se superponen con las bandas de los polímeros (Ounas et. al, 2020).

En la figura 20 se observa el espectro de FT-IR del PDA-T1y PDA-T1-MB como el PDA-T2 y PDA-T2-MB, donde se observa la vibración correspondiente al estiramiento hidrogeno todas en aproximadamente en 3414 cm^{-1} de las tres primeras

muestras algunas con un ligero desplazamiento pero el PDA-T2-MB este estiramiento no aparece; así como en la primera banda se observa que para los cuatro espectros las bandas se ubican 1383 cm^{-1} donde se observa -O- que corresponden al estiramiento y vibración de TiO_2 , en 1726 cm^{-1} hay una vibración de estiramiento correspondiente C=O del TiO_2 -PMMA, las bandas de vibración fenólica de flexión y estiramiento del C-O-H en 1390 y 1270 cm^{-1} respectivamente del PDA no se desplazaron.

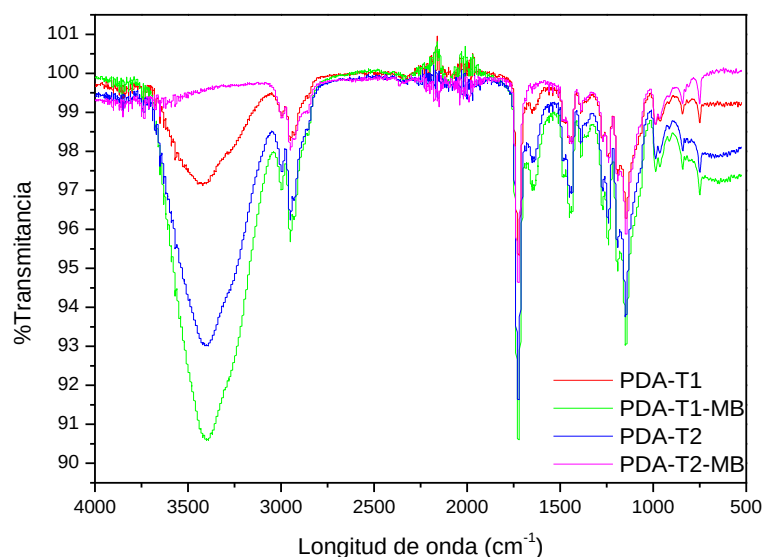


Figura 20. Espectro del FT-IR del PDA-T1, PDA-T1-MB, PDA-T2 y PDA-T2-MB

Para tener una mejor apreciación de las bandas que se pueden superponer, se hizo una ampliación del espectro de 2000 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , que se puede observar en la figura 21 a), y una última ampliación de 1000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} para poder analizar si el Ti aparece figura 21 b).

En todos los espectros las bandas de absorción del TiO_2 no se llegan apreciar por lo que deben de estar supuestas las bandas, o el TiO_2 solo está en la superficie del polímero no en su interior, es decir, no modificó la estructura química del polímero; sin embargo afecta el libre movimiento de las moléculas, lo que explicaría que en la muestra de PDA-T2-MB desapareciera la banda correspondiente al estiramiento del

hidrógeno, en las figuras 21 a) y 21 b) se observa una ampliación del rango de 600-1500 cm^{-1} , para tener una mejor visualización de las bandas (Realpe et. al, 2015).

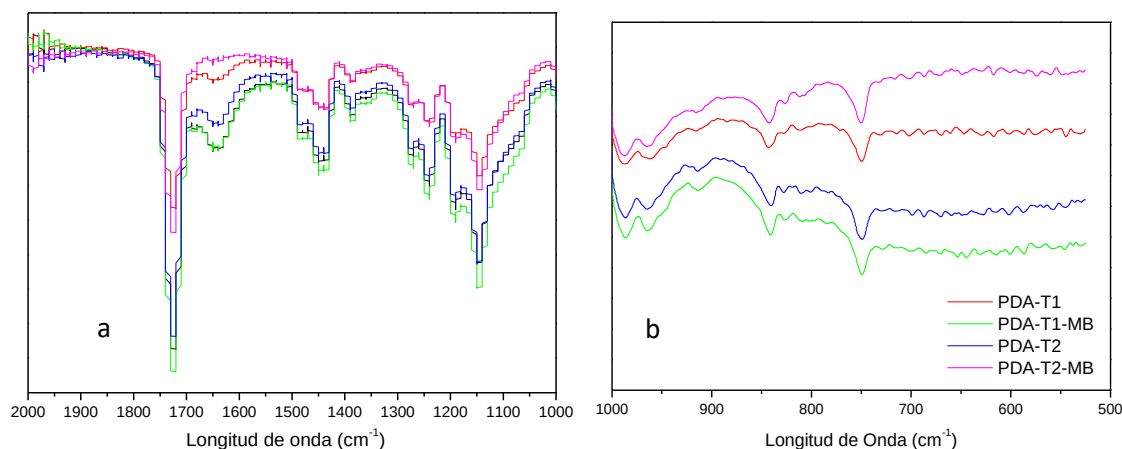


Figura 21. Ampliación de los espectros FT-IR de la figura 20, a) rango de 2000 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} b) rango de 1000 cm^{-1} a 500 cm^{-1}

3.2 Análisis Termogravimétrico

Para poder saber a qué temperatura se descompondrían las membranas se hace un análisis termogravimétrico, así como para saber qué efecto tiene el TiO_2 durante su proceso de modificación superficial de la membrana y su degradación.

En la figura 22, se muestran los termogramas de cada una de las membranas que se prepararon, en las curvas se observa que pasaron por un proceso simple de degradación y forma reacciones de productos volátiles; al inicio de las curvas se observa otro comportamiento que es debe a la ganancia de masa como resultado haber reaccionado a la atmosfera que rodea la muestra (Granados, 2017); además muestra las temperaturas iniciales y finales, y la temperatura a la cual se tuvo la primera degradación de las membranas; en esta figura podemos observar que el PDA-T1 aumento hasta un 12% de masa que es humedad, mientras que las otras membranas tienen aproximadamente un aumento del 5% y después comienzan a degradarse; un dato más que nos proporciona es la temperatura de vida media (T.05), la cual es la temperatura en la que solo se tiene el 50% del producto a cierta

temperatura, en la tabla 6 se observa un mayor análisis de la transiciones térmicas que se obtuvieron.

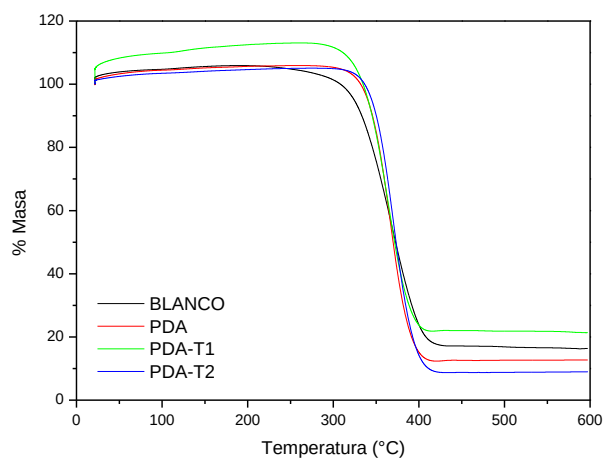


Figura 22. TGA del Blanco, PDA, PDA-T1 Y PDA-T2.

En la figura 23 se observa la derivada de los termogramas (dTG) la cual representa la tasa de pérdida de masa y nos permite identificar la temperatura a la cual ocurre la descomposición máxima (T_d), además que debajo del pico es proporcional al cambio de masa total; se observa una reducción de los picos, así como un ligero desplazamiento, que se debe a que el tiempo de reacción se redujo, es decir, el tiempo final de la degradación se redujo; incluso el proceso de degradación se efectuó en una sola etapa, ya que, solo se observa un solo pico (Zhou et. al, 2016).

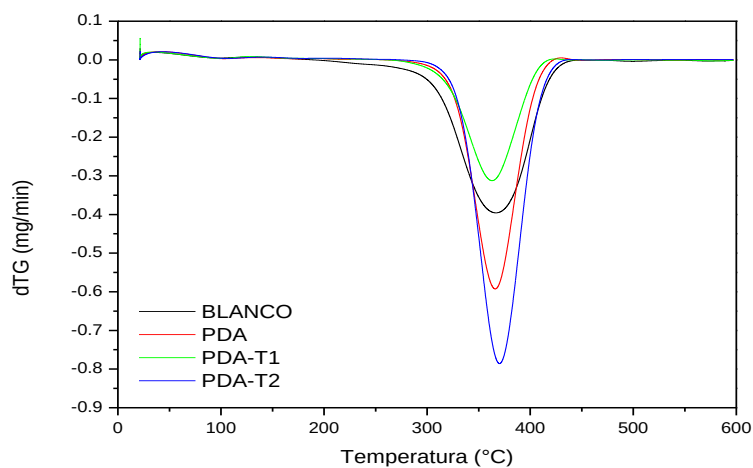


Figura 23. dTG del Blanco, PDA, PDA.T1 Y PDA-T2

Los datos obtenidos en cuanto a las transiciones térmicas que se observan en la tabla 6, la primera columna representa la temperatura a la cual se tuvo la primera degradación (T_1) de cada membrana, se puede observar que la PDA-T1 fue la primera y la PDA-T2 la última; la segunda columna representa la temperatura de vida media (50%), ($T_{0.5}$) donde casi todas las muestras se degradan a la misma temperatura; la tercera columna es la temperatura máxima de degradación (T_d) que se obtuvo con la dTG, donde la PDA-T1 tiene una temperatura menor que la PDA-T2; la columna final nos muestra la temperatura a la cual tuvieron su última degradación (T_f) donde entre las muestras con TiO_2 , la muestra PDA-T2 fue la que tuvo una mayor temperatura.

Tabla 6. Degradación térmica de las membranas, Blanco, PDA, PDA-T1 y PDA-T2.

Membrana	T_1 (°C)	$T_{0.5}$ (°C)	T_d (°C)	T_f (°C)
Blanco	305	372	367	419
PDA	311	369	366	415
PDA-T1	300	372	362	412
PDA-T2	318	372	370	423

El blanco (PMMA) presenta una mejor estabilidad térmica con la incorporación de un fotocatalizador, además de que el TiO_2 suele retardar la degradación, como se menciona en la literatura (Vild et. al, 2016), para saber esto se hacen los siguientes cálculos.

Para calcular la pérdida porcentual de masa se utilizó la siguiente ecuación

$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (9)$$

Donde

Δm = cambio porcentual de masa %

m_i = masa inicial de la muestra, mg

m_f = masa final de la muestra o residuo, mg

Se aplico la ecuación 10 para poder saber qué cambio porcentual de masa se tuvo, los datos obtenidos están en la tabla 7, donde se aprecia que el PDA-T1 fue el que tuvo menor % pérdida de masa con 78%, en cambio el PDA-T2 tuvo una mayor pérdida de masa con un 91%. Al igual que se observa que en la primera temperatura de degradación se obtiene un mayor porcentaje de masa que con la que iniciaron las membranas, esto es un comportamiento inusual pero no imposible de que ocurra, la literatura nos dice que es por los siguientes motivos:

- Reacciones químicas (reacción con componentes gaseosos del gas de purga, como O₂, CO₂ con transformación de compuestos no volátiles o poco volátiles)
- Transformaciones físicas (adsorción de productos gaseosos en las muestras como carbón activo).

Este proceso es inusual, y se debe al proceso de adsorción; consistente en que los átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidos en la superficie de un material, en este proceso el adsorbato es eliminado por el adsorbente (Granados, 2017).

Al inicio se tuvo una ganancia de masa por reacción que hubo en la atmosfera o en la superficie de la membrana los solventes no se habían eliminado adecuadamente, después ya se percibió una descomposición de las membranas lo que nos da los límites de estabilidad de la membrana, la membrana PDA-T2 fue la que más rápido se estabilizo, pero tuvo mayor pérdida de masa en poco tiempo de reacción, contrario a lo que se esperaría por el anclaje del TiO₂ y la cantidad de este.

Tabla 7. Perdida porcentual de masa en las membranas. M_i masa inicial (mg), M_f masa final (mg)

Membrana	M _i	M _f	ΔM	M _{T1}	ΔM _{T1}	M _{T0.5}	M _{Td}
Blanco	3.42	0.60	82.22	3.45	100.87	1.73	1.92
PDA	3.11	0.39	87.50	3.26	104.82	1.58	1.76
PDA-T1	1.9	0.41	78.09	2.12	111.57	0.94	1.25
PDA-T2	4	0.35	91.15	4.15	103.75	2.09	2.25

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías que se obtuvieron de cada muestra, Blanco (PMMA), PDA, PDA-T1 y PDA-T2, se utilizaron para localizar las nanopartículas del TiO_2 , y como se distribuyeron en la superficie de la membrana, si el PDA las anclo a la superficie; para identificar el tamaño de las nanopartículas y el espesor de la membrana se utilizó el software IMAGE J.

En la figura 24 a) y b) se presenta la micrografía correspondiente al blanco, donde se aprecia una superficie lisa, que de acuerdo a la literatura corresponde a la superficie de las membranas del PMMA, (Soni et. al, 2018), en 24 b) se observa un defecto, que se atribuye al manejo que se tuvo de la membrana, además de que se llega a observar unas rugosidades en la superficie; el espesor de la membrana de PMMA es aproximadamente 5.3 micrómetros.

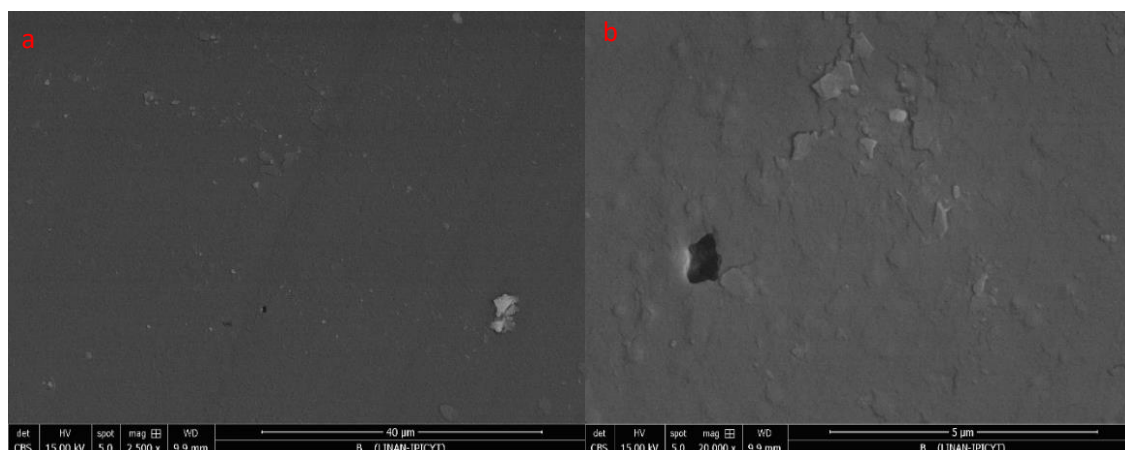


Figura 24. a) y b) Micrografías de la membrana de PMMA (Blanco)

De acuerdo a la literatura el PDA tiene forma de esfera (Fu et. al, 2015; Chen et.al, 2021), sabiendo esto se observa la figura 25 a) y b) que corresponden a las micrografías del anclaje del PDA en las membranas de PMMA, donde se puede observar en 25 a) que se mantiene la superficie lisa y las esferas del PDA en la superficie de la membrana y distribuidas de manera uniforme, no se observan aglomerados, en 25 b) se observa la superficie fracturada con las esferas y estas teniendo un diámetro promedio aproximado de 250 nm.

El TiO_2 tiene también una forma esférica considerando lo que la literatura reporta (Vild et. al, 2016), además de todas las características que previamente ya se mencionaron en el apartado correspondiente al TiO_2 .



Figura 25. a) y b) Micrografías de la membrana de PMMA con PDA

En las figuras 26 a), b) y c) se puede observar las micrografías correspondientes a la muestra PDA-T1 donde se pueden observar aglomerados, que se atribuyen al TiO_2 , ya que previamente observamos que el PDA no formó aglomerados, en 26 a) se percibe que la superficie sigue siendo lisa, con unas fracturas posiblemente provocadas por el PDA por que el TiO_2 no se ancló a la superficie, si no se incrustó en las fracturas, provocando una mayor ruptura de ésta como se ve en 26 b), en 26 c) se observan los aglomerados del PDA con el TiO_2 ; las nanopartículas tienen un tamaño de aproximadamente 80 nm, en la figura 26 d) se muestra el análisis EDS, los datos que se obtuvieron fueron que el Ti se tiene en 13.22%, confirmando la presencia de Ti en la superficie de la membrana, mientras que el C y el O se tuvieron en 47.71% y 39.07%, respectivamente, la base de las membranas tienen como elementos principales esos elementos.

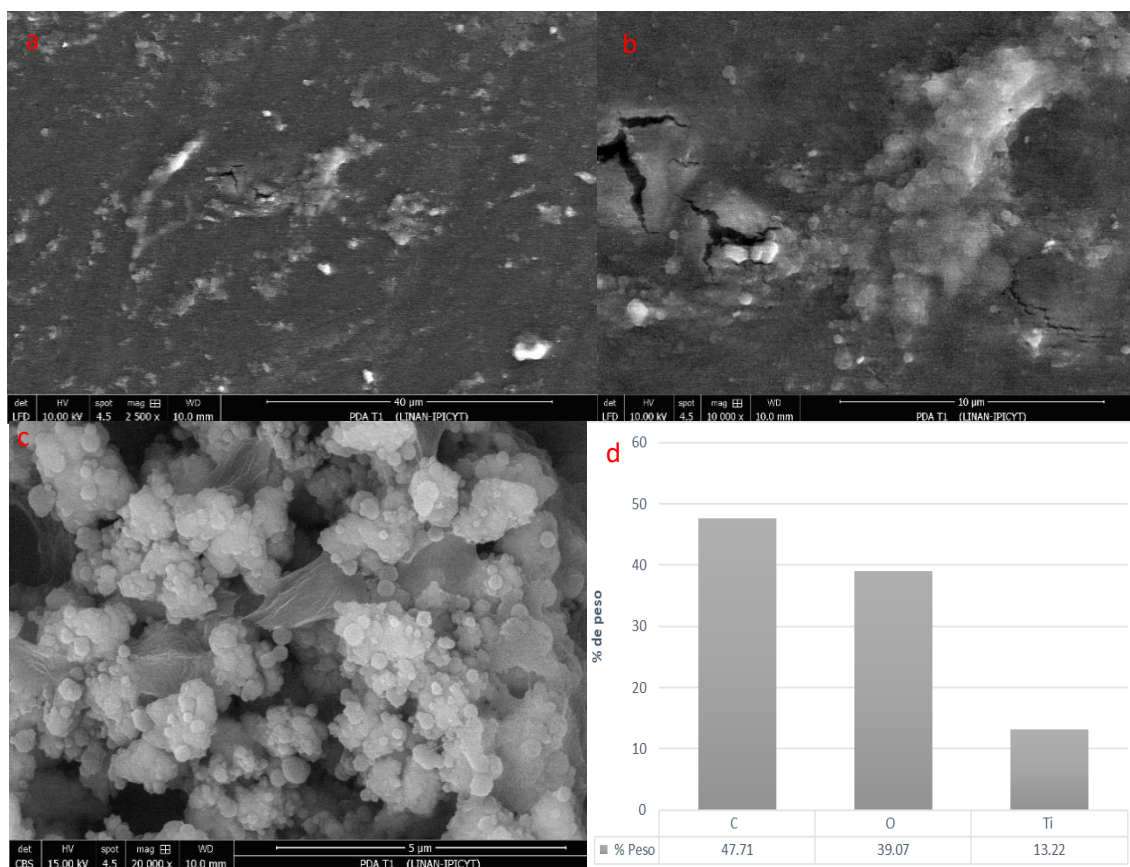


Figura 26. a), b), c) Micrografías muestra PDA-T1 d) EDS de la micrografía c

Para el caso de PDA-T2 las micrografías se observan en las figuras 27 a), b) y c); en 27 a) se percibe una superficie lisa con una distribución del PDA y el TiO_2 , se ve una mayor distribución en la superficie, al igual que si se observa como una hojuela posiblemente de un aglomerado, en 27 b) se ve una distribución de las NPs y el PDA; las nanopartículas tiene un diámetro aproximado de 60 nm, en 27 c) no se aprecia una superficie lisa, en su lugar se nota una superficie fracturada y con grumos, el EDS (fig. 27 d) muestra que si se tiene TiO_2 y se encuentra en la superficie de la membrana, con 8.27%, en una concentración menor a lo que se debería de tener, ya que era la membrana con mayor concentración de TiO_2 , también tenemos C y O con 57.12 % y 34.61%, que corresponden a los elementos que conforman la membrana.

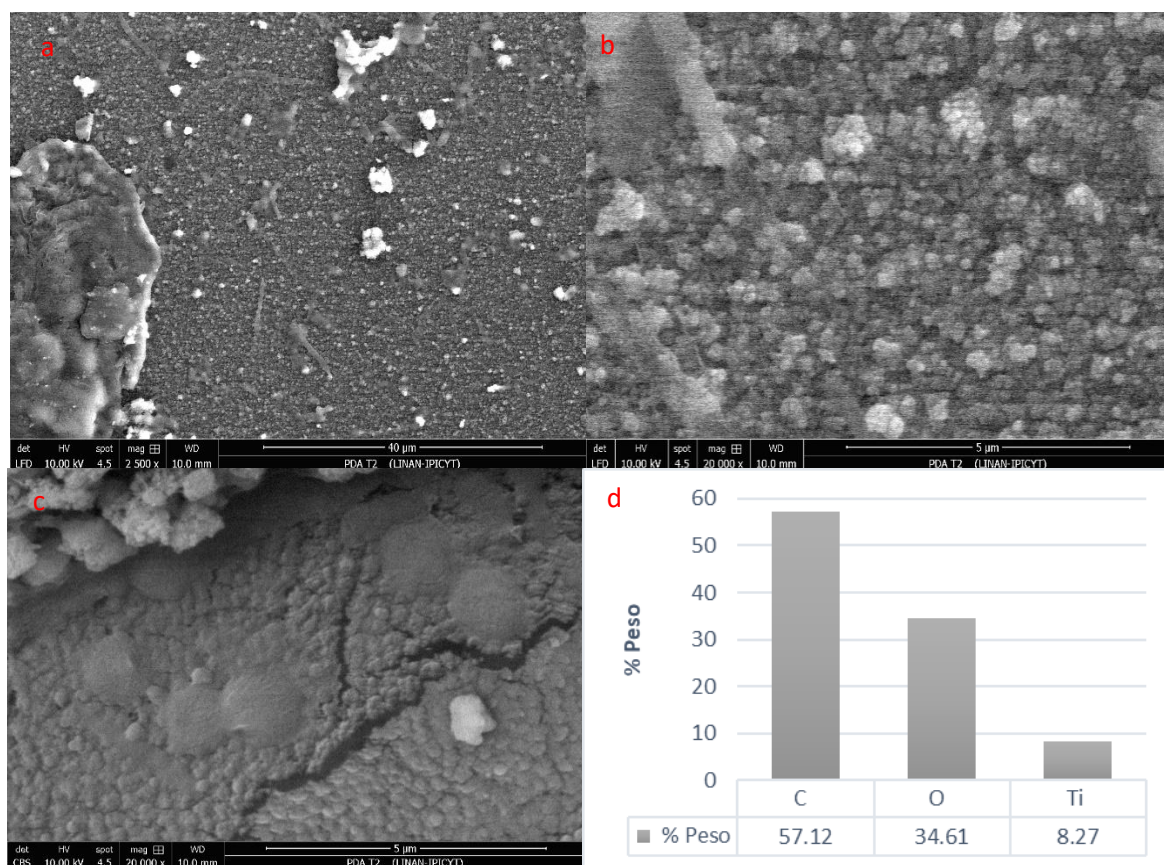


Figura 27. a) b) c) Micrografías muestra PDA-T2 d) EDS de la micrografía c

3.4 Evaluación fotocatalítica

El MB presenta dos bandas características de absorción, ubicadas en $\lambda \sim 290$ y 665 nm (Vild et. al, 2016). De estas bandas solo se podrá observar la última por el rango en el que se obtuvo el espectro; el PMMA tienen dos bandas de absorción características que se visualizan en la parte del espectro ultravioleta, estas bandas se ubican en $\lambda \sim 295$ y 340 nm, (Hamdy et. al, 2016), los espectros de absorción que se obtuvieron están centrados en la parte del espectro visible por lo que no es posible observar las bandas del PMMA; mientras que el PDA absorbe toda la luz desde $\lambda \sim 200$ a 700 nm, de acuerdo a lo reportado se debe a su estructura química (Xuebin et.al, 2019).

En la figura 28 a) se observa el espectrograma del Blanco (PMMA) al tiempo 0 muestra una absorbancia de 0.52, entre los 20 a 140 minutos se mantiene estable en 0.49 el MB hasta las 24 horas bajo a 0.4, en todo el tiempo mantuvo su pico en una longitud de onda en 662 nm, tiene este patrón ya que no se llegó a degradar el MB, esto se debe a que el PMMA es un polímero hidrófobo y no hubo adsorción del MB.

En la figura 28 b) se observa el espectrograma de la membrana base con PDA con una mayor degradación de lo que se tenía en el espectro del blanco. Desde el tiempo 0 hasta los 20 minutos se mantuvo con una absorbancia de 0.45, a los 140 min 0.40, a las 24 horas se llegó a 0.27, manteniendo su pico en 661 nm.

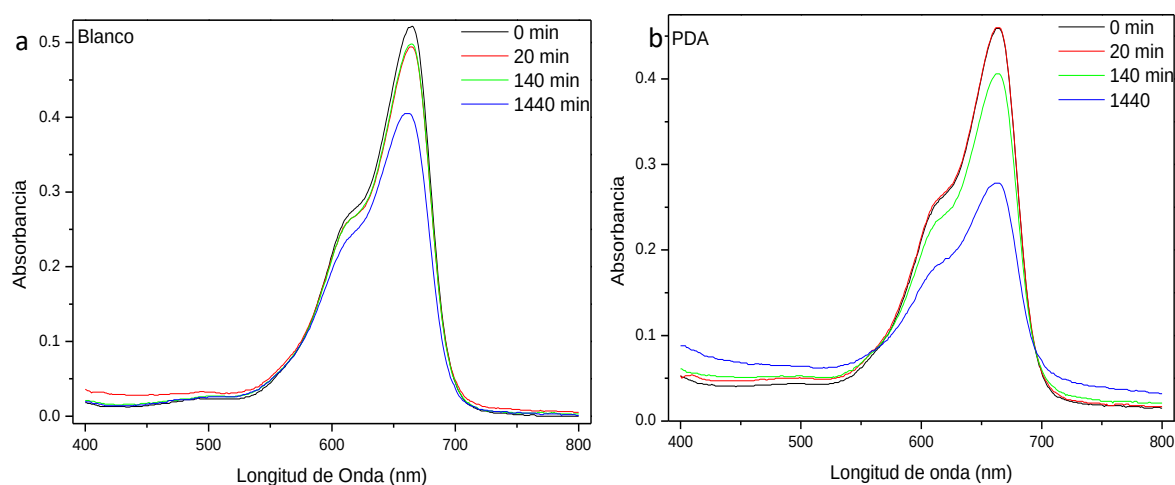


Figura 28. a) Espectro de absorción del Blanco b) Espectro de absorción de la membrana con PDA

En las figuras 29 a) y b) se observa la incorporación del TiO_2 en sus dos diferentes concentraciones. En la figura 29 a) en el tiempo 0 mostro una absorbancia de 0.53, entre los 20 y 140 minutos mantuvo la misma absorbancia entre .50 y .48, a las 24 horas 0.37, con su pico en 664 nm; en 29 b) se observa que el PDA-T2 al tiempo 0 marca una absorbancia de 0.48 a los 20 minutos 0.50, a los 140 min. 0.45, con un pico ubicado en 664 nm y a las 24 horas 0.24 con un pico en 659 nm.

El tiempo cero se toma desde que las membranas se dejaron reposar 60 minutos, desde ahí se tuvo un cambio en la concentración, como se puede ver en la tabla 8, de acuerdo a literatura se debe a que el PDA pudo proporcionar sitios de absorción

para el MB (Xuebin et. al, 2019), al igual que se puede observar la absorción final que tuvieron las muestras, donde el PDA-T1 tiene una mejor absorción que el PDA-T2.

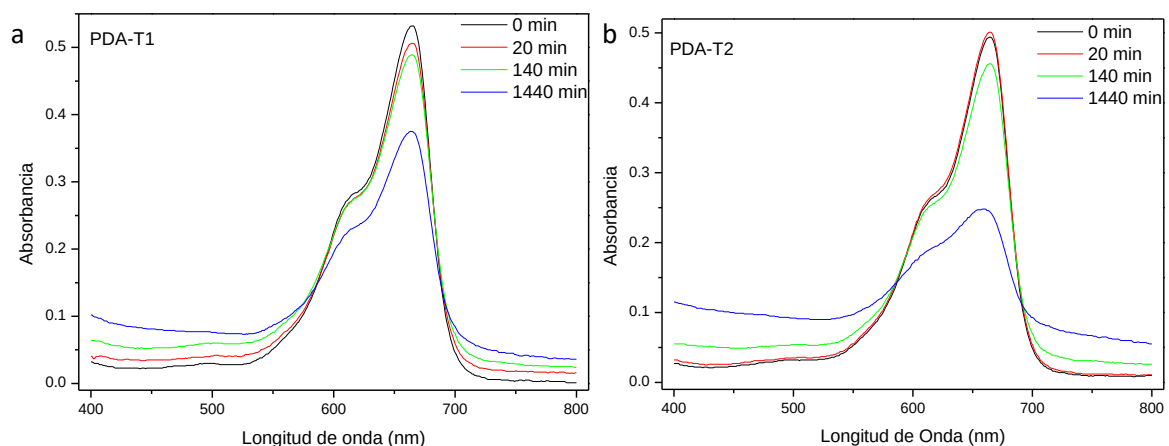


Figura 29. a) Espectro de absorción PDA-T1 b) Espectro de absorción PDA-T2 a diferentes tiempos

Para calcular el porcentaje de degradación o absorción de cada una de las muestras se ocupa la siguiente formula, y los resultados se observan en la tabla 8.

$$\% \text{ de degradación } y/o \text{ absorción} = 100 - \frac{A_f \cdot 100}{A_i} \quad (10)$$

donde

A_f = Absorbancia final

A_i = Absorbancia inicial

Tabla 8. Resultados de absorción.

Muestra	Concentración inicial MB (ppm)	Concentración tiempo cero (ppm)	Concentración final MB (ppm)	% de degradación y/o absorción
Blanco	4.58	4.01	0.33	92.83
PDA	4.58	4.01	0.67	85.25
PDA-T1	4.58	3.52	0.34	92.53
PDA-T2	4.58	3.64	0.50	89.04

La concentración de MB disminuyo más en la muestra PDA-T1, esto se debe al TiO₂, ya que este es el que degrada al MB bajo luz Ultravioleta; además que su alta

absorción también se debe a la preparación de la membrana, es decir, a superficie específica del fotocatalizador nanoestructurado, pero en una concentración mayor como en el caso del PDA-T2 este tiende a disminuir su capacidad de adsorción, el blanco tiene un comportamiento parecido al PDA-T1; ya que, la membrana base es de PMMA esto ocurre debido al proceso de desorción-absorción en la superficie del este, de acuerdo a la literatura (Ounas et. al, 2020), en la figura 30 se puede apreciar que el Blanco como el PDA-T1 llegan a tener un comportamiento similar, mientras que el PDA-T2 tiene una mayor absorbancia, el PDA tiende a absorber por su naturaleza hidrofílica.

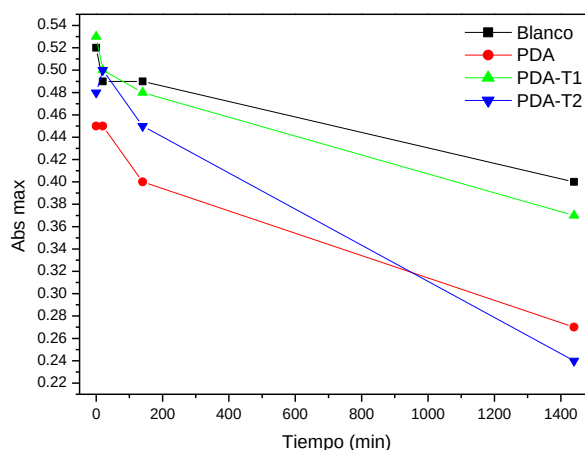


Figura 30. Absorbancia máxima contra tiempo

En la figura 31 vemos la degradación del MB en las muestras que se prepararon, de este gráfico se obtuvieron los datos para calcular cinética de reacción, para eso se utilizó el modelo de cinética de pseudo primer orden de Langmuir-Hinshelwood:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt \quad (11)$$

Donde:

$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$ representa la concentración del MB en el tiempo cero

t tiempo

k es la constante de velocidad aparente

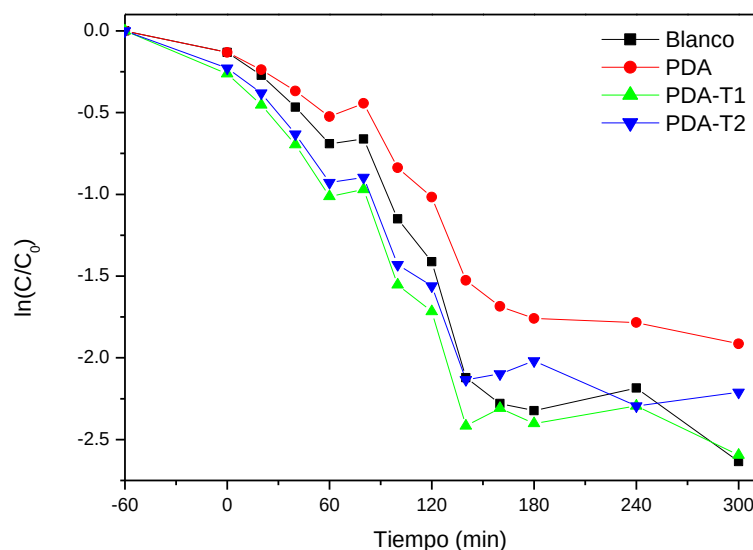


Figura 31. Fotodegradación del MB en las diferentes muestras

De lo cual se obtuvieron los valores que se muestran en la tabla 9, de estos se percata que la velocidad de reacción del Blanco y el PDA-T2 es más alto el valor por la misma naturaleza hidrófoba de la matriz principal que no absorbió el MB de manera adecuada, mientras que el PDA tiene la menor velocidad por ser hidrofílico y el PDA-T2 es el único que tiene un equilibrio entre las anteriores velocidades de reacción, por lo que fue el único se puede inferir que fue el único que degradó de manera adecuada al MB.

Tabla 9. Velocidad de reacción de las muestras

Muestra	Concentración C_0	Velocidad de reacción
	ppm	k (1/min)
Blanco	4.01	0.0094
PDA	4.01	0.0071
PDA-T1	3.52	0.0086
PDA-T2	3.64	0.0077

Conclusiones

Se prepararon cuatro muestras con las membranas base de polimetacrilato de metilo previamente sintetizadas con la técnica Evaporación- Condensación, se utilizó la polidopamina para anclar el dióxido de titanio a la membrana.

En cuanto a las características de las membranas se destaca lo siguiente; las bandas características al TiO_2 no se llegan a observar mediante el FT-IR, lo que indica que no modificó químicamente la estructura de la membrana, solo permaneció en la superficie, el TGA nos mostró que la muestra PDA-T2 tuvo una mayor temperatura, ya que el TiO_2 si cumplió con la función de retardar la degradación y la membrana base tiene mejor estabilidad con la incorporación del fotocatalizador, mientras que en las micrografías de SEM se observa que en la superficie de la membrana hay aglomerados del PDA como del TiO_2 , además de que se aprecia que se incrustan en la membrana base sin modificarla químicamente, adicional el análisis de EDS nos confirma la presencia de TiO_2 .

Respecto a las propiedades fotocatalíticas de las membranas con TiO_2 , se observó que la PDA-T2 tiende a disminuir su capacidad de adsorción, además que su velocidad de reacción tiene un mejor equilibrio que las otras muestras.

La Polidopamina anclo las partículas de dióxido de titanio de manera adecuada en la superficie de la membrana, así como en las posibles fisuras que esta llega a tener, después mediante un proceso fotocatalítico se degrada contaminante el azul de metileno; en la muestra PDA-T1 se obtuvo una degradación del 92%, mientras que la muestra PDA-T2 del 89%; de acuerdo a los resultados de cinética de reacción, fueron más favorables para el PDA-T2, ya que, nos infiere que fue el que mejor degrada al MB, los resultados del Blanco, no se tomaron en cuenta ya que es de naturaleza hidrófoba, es decir, no absorbió nada del contaminante.

Bibliografía

AFP. (7 de marzo de 2017). El mundo solo trata 20% de sus aguas residuales, alerta la ONU. Obras por expansión.

Ali, U., Karim, K. J., & Buang, N. A. (2015). A Review of the Properties and applications of poly (methyl methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 678-705. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>

Armijos Alcocer, K. G. (2016). Estudio de la degradación electroquímica del nonifenol etoxilato proveniente de la industria farmacéutica utilizando una celda diacell® con electrodos de diamante dopados con boro (BDD). Bachelor's thesis, Quito: 2016.

Baker, R. (2004). *Membrane Technology and Applications* (2da ed.). England: John Wiley & Sons, Ltd.

Bes Monge, S., Silva, A., & Bengoa, C. (2018). Manual Técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales. España: CYTED.

Borja Borja, J. M., & Oviedo Rojas, B. S. (2020). Nanomateriales: métodos de síntesis. *Polo del Conocimiento: Revista científico-profesional*, 426-445.

Calle Perez, D. B., & Arias Yepes, L. M. (2012). Evaluación del TiO₂ soportado en vidrio Pyrex para degradación fotocatalítica. *Universidad Tecnológica de Pereira*.

Centeno Bordones, G., Jiménez, Y., & García, J. V. (2020). Caracterización fisicoquímica de los lodos rojos neutralizados y calcinados con posible actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada. *TEKHNE*, 1(23), 47-64.

Chen, G., Chen, S., Zhang, X., Yang, F., & Fu, J. (2021). Twofold bioinspiration of TiO₂-PDA hybrid fabrics with desirable robustness and remarkable polar/nonpolar liquid separation performance. *Frontiers of Materials Science*, 124-137.

Cocas Rives, Y. (2016). Remoción de azul de metileno en medio acuoso utilizando residuos agrícolas de sorgo (RAS). (Doctoral dissertation, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Facultad de Química Farmacia. Departamento de Ingeniería Química).

Custodio-Sánchez, J., García - Raurich, J., & Mtz- Vimbert, R., (2020). Revisión y criterios de seguridad en los procesos de oxidación avanzada en vegetales, mediados por radical hidroxilo.

DGCS de la UNAM. (20 de Julio de 2018). México, segundo país en utilizar agua residual cruda para el riego. Fundación UNAM. Obtenido de <https://www.fundacionunam.org.mx/unam-al-dia/mexico-segundo-pais-en-utilizar-agua-residual-cruda-para-el-riego/>

Díaz Mielles, D. A., & Perdomo Rojas, K. D. (2018). Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO₂ soportado en carbón activado para la degradación de azul de metileno. Bogotá: Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América.

Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Xu, Q. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. Chemical Engineering Journal, 53-61.

Gomes de Castro Monsorens, K., Oliveira da Silva, A., de San't Ana Oliveira, S., Passos Rodrigues, J., & Pondé Weber, R. (2019). Influence of ultraviolet radiation on polymethylmethacrylate (PMMA). Journal of Materials Research and Technology, 3713-3718.

Granados Cristancho, Y. A. (2017). Importancia de los Ensayos TGA y DSC en el Estudio de las Propiedades Térmicas de Mezclas Asfálticas. Universidad Distrital Francisco José De Caldas.

Hamdy, M., AlFaify, S., Al-Hajry, A., & Yahia, I. (2016). Disposable, visual and cost-effective PMMA sensor for UVC radiation. Sensors and Actuators B: Chemical, 229, 272-275. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.132>

Hernández, A. (1990). Métodos generales de obtención de membranas. En A. Hernández, Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa (Vol. 4, págs. 28-31). Editum. Obtenido de <https://books.google.com.pe/books?id=jZ0Z9-G8YdoC&printsec=copyright#v=onepage&q&f=false>

Hou, X., Cai, Y., Song, X., Wu, Y., Zhang, J., & Wei, Q. (2019). Electrospun TiO₂ nanofibers coated with polydopamine for enhanced sunlight driven photocatalytic degradation of cationic dyes. *Surface and Interface Analysis*, 51(2), 169-176.

Instituto de Tecnología del Agua. (05 de DICIEMBRE de 2012). GOBIERNO DE MEXICO. Obtenido de <https://www.gob.mx/imta/articulos/filtracion-de-aguas-residuales-con-contaminantes-recalcitrantes-para-remocion-de-macronutrientes>

Izquierdo, M. (2016). Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía. *Boletín del Grupo Español del Carbón* (41), 9-11.

Jianwei, F., Zhonghui, C., Minghuan, W., Shujun, L., Jinghui, Z., Jianan, Z., Qun, X. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 53-61. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.101>

Julian Niño, E. (2019). Preparación de nanoesferas de dopamina monodispersas para diversas aplicaciones.

Lee, A., Elam, J., & Darling, S. (2016). Membrane Materials for Water Purification: Design, Development, and Application. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2(1), 17-42.

Lofrano, G., Libralato, G., Casaburi, A., Siciliano, A., Iannece, P., Guida, M., Carotenuto, M. (2018). Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis. *Science of the Total Environment*, 624, 461-469.

López Cázares, M., Pérez Rodríguez, F., Rangel Méndez, J., Centeno Sánchez, M., & Cházaro Ruiza, L. (2018). Improved conductivity and anti (bio) fouling of cation exchange membranes by AgNPs-GO nanocomposites. *Journal of Membrane Science* (565), 463-479.

Mendoza Zepeda, A., Hurtado Alva, L., & Natividad Rangel, R. (2020). FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA UV. En M. Rodríguez Peña, & C. E. Barrera Díaz, *Procesos de Oxidación Avanzada en el tratamiento de agua* (págs. 97-116). Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.

Meng, R., Chen, Y., Zhang, X., Dong, X., Ma, H., & Wang, G. (2017). Synthesis of a hydrophilic α -sulfur/PDA composite as a metal-free photocatalyst with enhanced

photocatalytic performance under visible light. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 5(54), 334-338. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/10601325.2017.1294461>

Mitrogiannisa, D., Markoua, G., Çeleklic, A., & Bozkurtd, H. (2015). Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical*, 3(2), 670-680. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.008>

Mohanraj, J., Durgalakshmi, D., Balakumar, S., Aruna, P., Ganesan, S., Rajendran, S., & Naushad, M. (s.f.). Low cost and quick time absorption of organic dye pollutants under ambient condition using partially exfoliated graphite. *Journal of Water Process Engineering*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101078>

Muñoz, A. P. (2017). Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes. *Revista colombiana de química*, 46(1), 33-41.

Nevárez-Martínez, M., Espinoza-Montero, P., Quiroz-Chávez, F., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en la química*, 45-59.

Ounas, O., El Foulani, A., Lekhlif, B., & Jamal-Eddine, J. (2020). Immobilization of TiO₂ into a poly methyl methacrylate (PMMA) as hybrid film for photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Today: Proceedings*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.068>

Pelayo Torices, D. (2018). Procesos de oxidación avanzada: avances recientes y tendencias futuras. Universidad de Cantabria.

Prato García, D., Vásquez Medrano, R., & Vedrenne, M. (2020). TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS EN FASE HETEROGÉNEA: ASPECTOS TÉCNICOS, ECONÓMICOS Y AMBIENTALES. En M. Rodríguez Peña, & C. E. Barrera Díaz, *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua* (págs. 77-96). Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.

Realpe, Á., Méndez, N., Toscano, E., & Acevedo, M. (2015). Síntesis y Caracterización Fisicoquímica de una Membrana Cargada con TiO₂. *Information Tecnológica*, 97-104.

Rehim, M., & Alhamidi, J. (2018). Tio2/Polymer Nanocomposites for Antibacterial Packaging Applications. *Journal of Advancements in Food Technology Abstract*, 1(101).

Rodríguez Peña, M., & Barrera Díaz, C. E. (2020). CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS RADICALES HIDROXILO. En M. Rodríguez Peña, & C. E. Barrera Díaz, *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua* (págs. 15-28). Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.

Rueda Marquez, J. J., Levchuk, I., Fernández Ibañez, P., & Sillanpää, M. (2020). A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 258(120694).

Solís Casados, D. A., Escobar Alarcón, L., & González Zavala, F. (2020). FOTOCATALISIS UV. En M. Rodríguez Peña, & C. E. Barrera Díaz, *Procesos de Oxidación Avanzada en el tratamiento de agua* (págs. 117-132). Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.

Soni, G., Srivastava, S., Soni, P., Kalotra, P., & Vijay, Y. (2018). Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO₂ nanocomposite thin films. *Materials Research Express*.

SPENA GROUP. Tipos de tratamientos de aguas residuales. (S. H. GROUP, Productor) Obtenido de *Sistemas y Soluciones para cada Tipo de Tratamiento de Aguas Residuales*: <https://spenagroup.com/tipos-tratamiento-agua-aguas-residuales/#1561761739607-ed514a1c-58ba>

Vild, A., Teixeira, S., Kühn, K., Cuniberti, G., & Sencadas, V. (2016). Orthogonal experimental design of titanium dioxide-Poly (methyl methacrylate) electrospun nanocomposite membranes for photocatalytic applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.029>

Xiao, J., Xie, Y., & Cao, H. (2015). Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous. *Chemosphere*, 121- 1-17.

Xuebin, H., Yibing, C., Xiaofei, S., Yue, W., Junhao, Z., & Qufu, W. (2019). Electrospun TiO₂ nanofibers coated with polydopamine for enhanced sunlight-driven photocatalytic degradation of cationic dyes. *Surface and Interface Analysis*. doi:10.1002/sia.6554

Yu, D., Wang, L., & Wu, M. (2018). Simultaneous removal of dye and heavy metal by banana peels derived hierarchically porous carbons. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.038>

Zaruma Arias, P. E., Proal Nájera, J. B., Chaires Hernández, I., & Salas Ayala, H. I. (2018). Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas* (19), 38-47.

Zhang, L. (2020). Applications, Challenges and Development of Nanomaterials and Nanotechnology. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 658-666.

Zhang, Z., Wang, Y., Li, T., Ma, P., Zhang, X., Xia, B., . . . Dong, W. (2021). High-Performance Polylactic Acid Materials Enabled by TiO₂-Polydopamine Hybrid Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(10), 33999-4008.

Zhou, X., Jin, B., Luo, J., Xu, X., Zhang, L., Li, J., & Guan, H. (2016). Dramatic visible light photocatalytic degradation due to the synergetic effects of TiO₂ and PDA nanospheres. *RSC Advances*, 64446–64449.