



Universidad
Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

TRABAJO FIN DE GRADO

Desarrollo de materiales híbridos para
su uso en fotocatalisis

Development of hybrid materials for
their use as photocatalyst

Autor: Albert Muñoz Artal

Directoras: María Pilar Lobera & María Barnechea

Lugar de realización: INMA (Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón)

Departamento: IQTMA (Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente)

Grado en Química
Curso 2023/2024



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



Este Trabajo de Fin de Grado se enmarca en la línea de investigación centrada en la síntesis de nanopartículas basadas en óxidos mixtos de Fe y W para su uso en remediación medioambiental. Esta línea de investigación se está desarrollando en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) de la Universidad de Zaragoza, por el Grupo NFP liderado por el Prof. Jesús Santamaría del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente de la Universidad de Zaragoza. El trabajo experimental ha sido realizado bajo la codirección de la Dra. María Bernechea y la Dra. M. Pilar Lobera en las instalaciones que el grupo NFP dispone en el INMA-Campus río Ebro.

INDICE

Resumen	
1. Introducción	1
2. Objetivos y planteamiento del trabajo	6
3. Parte experimental	7
3.1 Materiales	7
3.2 Síntesis de g-C ₃ N ₄	7
3.3 Síntesis de FeWO _x	7
3.4 Síntesis de híbridos de FeWO _x /g-C ₃ N ₄	8
3.5 Caracterización fisicoquímica	9
3.6 Ensayo de eliminación de contaminante	10
4. Resultados y discusión	12
5. Conclusiones	21
6. Bibliografía	22
Anexos	A1

Resumen

La necesidad creciente de detoxificar sistemas acuosos contaminados en un mundo globalizado empuja a los países a desarrollar Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), tecnologías más complejas de eliminación de contaminantes que implican principalmente la formación de especies reactivas de oxígeno (*ROS*) que producen la mineralización completa de dichas sustancias contaminantes. Entre estas técnicas se encuentran los procesos fotocatalíticos, donde un material semiconductor es capaz de producir estas especies mediante la absorción de luz.

Este trabajo se centra en el desarrollo de nitruro de carbono grafitico que actúa como fotocatalizador heterogéneo y su posterior hibridación con nanocristales de óxido mixto de hierro y wolframio para optimizar la función del semiconductor. Se trata tanto la síntesis y caracterización de los fotocatalizadores, como la evaluación de su capacidad depuradora usando rifampicina como contaminante modelo.

Abstract

The growing need to detoxify contaminated aqueous systems in a globalized world pushes the most advanced countries to develop Advanced Oxidation Processes (AOPs). These are more complex technologies that involve the formation of reactive oxygen species (*ROS*) that produce the complete mineralization of pollutants. These techniques include photocatalytic processes, where a semiconductor material can produce these radicals by absorbing light.

This work will focus on the development of graphitic carbon nitride that acts as a heterogeneous photocatalyst and its subsequent hybridization with mixed iron and tungsten oxide nanocrystals to optimize the function of the semiconductor. The synthesis and characterization of all photocatalysts will be discussed, as well as their pollutant removal capacity using rifampicin as a model pollutant.

1. Introducción

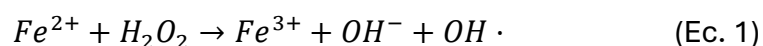
En noviembre del año 2022 se alcanzó la cifra de 8 000 millones de habitantes en el mundo. Esta sobrepoblación tiene como consecuencia, entre otras, el escalado de la producción de fármacos para las numerosas enfermedades que existen. Ese mismo año la Organización Mundial de la Salud cifró en 10,6 millones las personas afectadas por tuberculosis,¹ la segunda enfermedad contagiosa más mortífera, una enfermedad bacteriana que tiene como remedio el uso de antibióticos como la estreptomicina, el etambutol o la rifampicina, moléculas orgánicas complejas y persistentes que son eliminadas por el organismo vía urinaria y una vez secretadas, estas sustancias van a parar a medios hídricos como ríos, lagos y océanos afectando a la fauna y a los procesos metabólicos de estos sistemas. Podemos destacar el caso más grave de Pakistán donde se han conseguido obtener datos de concentración de fármacos de 71 µg/L.²

Es por ello por lo que los antibióticos han pasado a considerarse contaminantes emergentes y su difícil eliminación invita a reflexionar sobre este problema transfronterizo.

Algunos países con mayor capital están apostando por la investigación de estas tecnologías avanzadas de oxidación, las cuales pueden ser tanto fotoquímicas como no y se fundamentan en la generación de radicales hidroxilo (OH·). Esta especie química contiene un átomo de oxígeno con un electrón desapareado, por lo que su reactividad se ve incrementada por este exceso de densidad electrónica. Esta característica lo convierte en un potente oxidante con un potencial de reducción ($E_{OH\cdot/H_2} = 2,8\text{ V}$) bastante superior a los oxidantes convencionales como pueden ser el cloro ($E_{Cl_2/Cl^-} = 1,36\text{ V}$) o el ozono ($E_{O_3/O_2} = 2,07\text{ V}$) capaces de abstraer los hidrógenos de moléculas orgánicas o adicionarse a los dobles enlaces por adición electrófila.^{3,4}

Como procesos no fotoquímicos podemos encontrar la ozonización en medio alcalino, la oxidación electroquímica o la radiólisis con haces de electrones. La ventaja o inconveniente de estas técnicas es que la energía necesaria para producirse no proviene del sol, es decir, no proviene de una fuente renovable y omnipresente como es nuestra estrella más próxima. Como procesos fotoquímicos podemos encontrar la propia fotólisis de los contaminantes, las reacciones tipo foto-Fenton o la eliminación del contaminante acelerada por fotocatalizadores empleando distintas fuentes de luz. Estos dos últimos tratamientos son de gran interés.

La reacción Fenton, descubierta en 1894 por H. J. H. Fenton utiliza a modo de reactivo peróxido de hidrógeno y sales ferrosas de la siguiente manera:



Donde el hierro (II) es oxidado en beneficio del peróxido de hidrógeno para formar los tan interesantes radicales hidroxilo.⁵ Esta reacción se ve complementada por la siguiente (Ecuación 2) cuando se ilumina, aumentando su eficiencia:



Produciéndose la reacción inversa y fotólisis de hidroxocomplejos de hierro (III) generando radicales y regenerando el hierro (II) catalítico.

La generación de radicales hidroxilo por medio de fotocatalizadores es diferente. En este proceso se utiliza un material semiconductor que, al recibir fotones con una energía igual o superior a la de su *band gap* (diferencia energética entre el orbital molecular ocupado más energético y el orbital libre menos energético), va a ser capaz de promocionar electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). De tal manera se generan pares electrón-hueco que son capaces de producir reacciones redox y la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) entre ellas, los radicales hidroxilo (Figura 1).

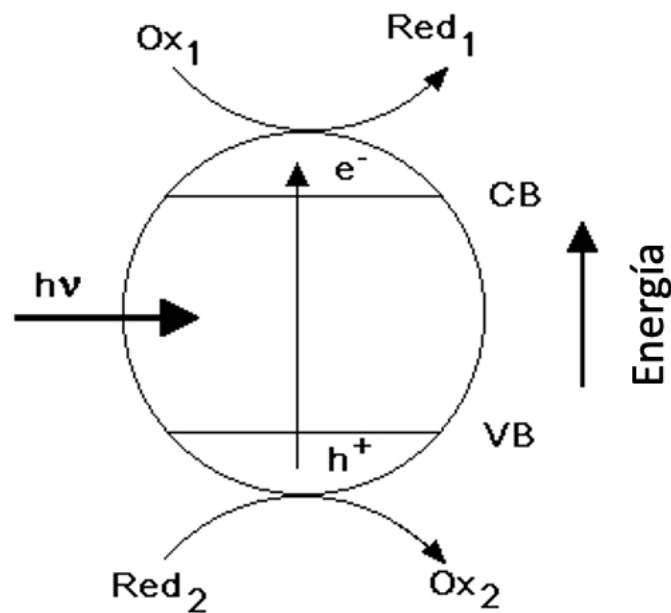
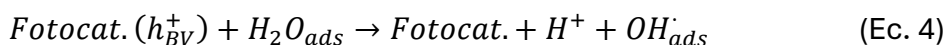
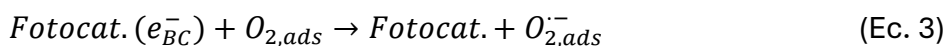


Figura 1: Esquema de funcionamiento de sólido semiconductor (Adaptación).⁶

Se pueden producir las siguientes reacciones:



Los radicales superóxido ($O_{2,ads}^-$) generados en la Ecuación 3 por los electrones que han sido promocionados a la banda de conducción también tienen poder oxidativo al igual que los análogos hidroxilo, aunque en menor medida ($E_{O_2^-/H_2O_2} = 1,51$ eV).

Cómo hemos comentado anteriormente, estas reacciones pueden sustentarse por la energía solar recibida y en ocasiones este factor puede llegar a ser un inconveniente ya que el espectro de emisión solar que llega a la superficie terrestre es limitado porque se ve mermado por la absorción de los distintos gases de la atmósfera (Figura 2).⁶

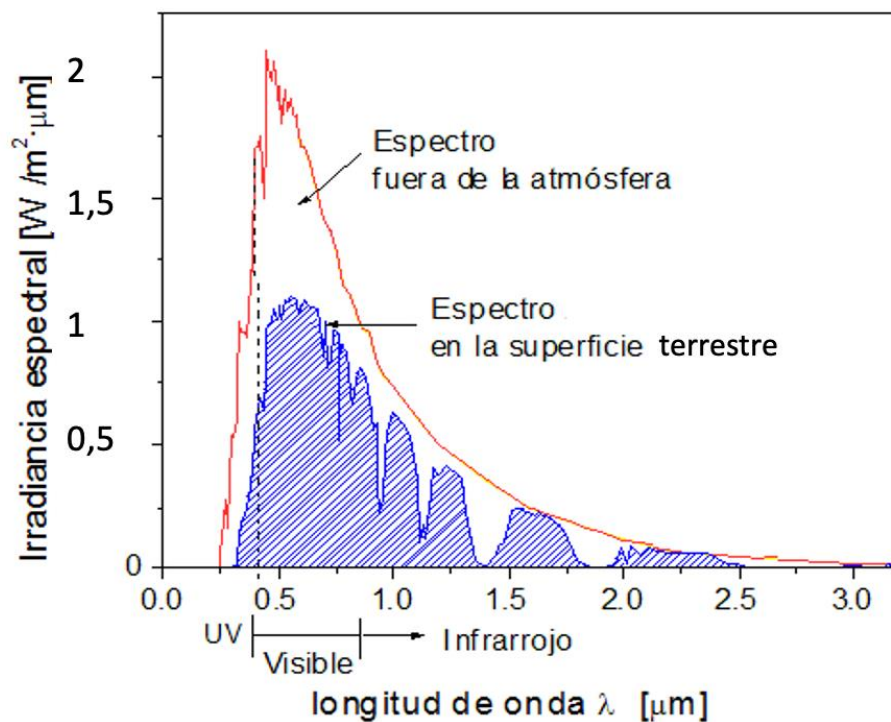


Figura 2: Flujo solar emitido por el Sol y efectivo en la superficie terrestre.⁷

Como se puede observar en la Figura 2, gran parte de la radiación electromagnética que alcanza la superficie es poco energética. Mediante la siguiente ecuación se puede relacionar la energía de la radiación, E , con sus parámetros de onda: siendo h la constante de Planck (6,626 J·s), c la velocidad de la luz en el vacío ($2,99 \cdot 10^8$ m/s) y λ la longitud de onda de la radiación en metros:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Ec. 5})$$

Con lo cual, del ya de por sí limitado espectro que alcanza la superficie, los fotocatalizadores semiconductores con un *band gap* elevado sólo pueden aprovechar

una pequeña parte de aproximadamente el 10% correspondiente a las emisiones más energéticas.

Una solución que se ha encontrado para aumentar el rango de absorción del fotocatalizador optimizando su eficiencia es la hibridación de éste con nanocristales semiconductores cuyo *band gap* sea menor y así conseguir que el material tenga un mayor rango de trabajo.⁸ El objetivo es producir la heterounión entre el semiconductor y los nanocristales, reduciendo la barrera energética que tienen que salvar los electrones fotoactivados. Esta nueva distribución modifica el movimiento de los portadores de carga. Los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados por fotones menos energéticos que los del *band gap* original y pueden pasar a los niveles energéticos de los nanocristales (Flecha verde, Figura 3) y saltar una barrera energética menor.⁹

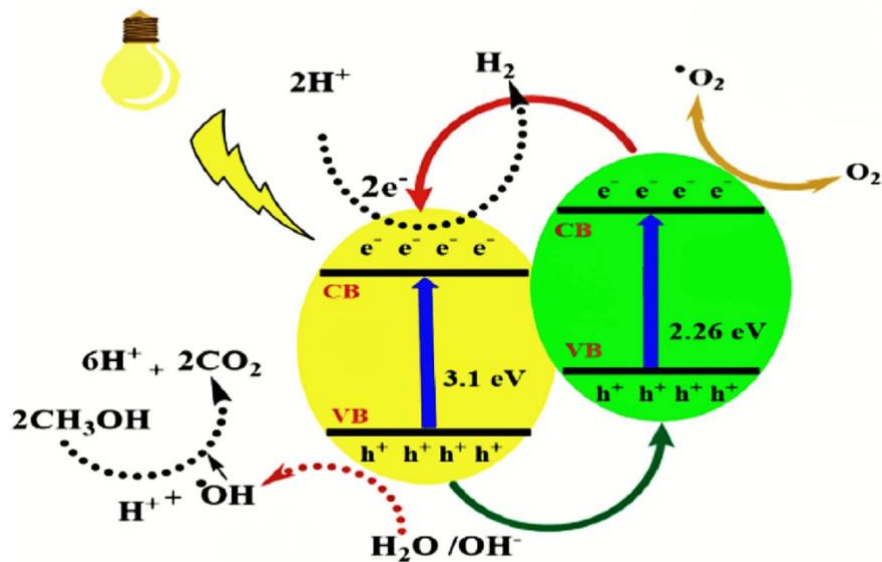


Figura 3: Esquema de fotocatalizador híbrido (Adaptación).⁸

Esta interesante vía permite aumentar la absorción del material y evitar la recombinación de los portadores de carga. Sin embargo, un abuso de esta técnica puede producir efectos contraproducentes como la obturación de sitios activos del fotocatalizador evitando el rendimiento fotocatalítico, por ello es importante determinar la cantidad óptima de nanocristales a introducir en el semiconductor.⁹

El nitruro de carbono gráfico (*g-C₃N₄*) ha ganado popularidad en el campo de la fotocatalisis debido a su *band gap* (2,7 eV) y la capacidad que éste le confiere de absorber energía en el visible, el bajo coste de su producción y la alta estabilidad fisicoquímica y mecánica que le confieren los anillos aromáticos condensados. Sin embargo, es un claro ejemplo de material que sufre alta recombinación de pares electrón-hueco

fotogenerados, mermando de tal manera la eficiencia en la degradación de contaminantes de este semiconductor polimérico.¹⁰

El FeWO_x es un semiconductor de tipo p con un *band gap* de 2,0 eV. Esto lo hace idóneo para formar materiales híbridos con el nitruro de carbono y sobreponerse a las limitaciones de este último fotocatalizador. El FeWO_x es un óxido mixto de W y Fe en estado de oxidación (II) y (III) y por lo general, presenta estructura de *nanorods*.¹¹ Esta morfología de *nanorods* se caracteriza por una relación de aspecto de valores entre 3 y 5. Esto se consigue mediante ligandos actuando como agentes de control de forma en la síntesis, de manera que la nanopartícula crece a diferentes velocidades confiriéndole el aspecto de objeto alargado.¹²

2. Objetivos y planteamiento del trabajo

El presente Trabajo Fin de Grado tiene como fin ***la síntesis y estudio de g-C₃N₄ como fotocatalizador en reacciones foto-Fenton para la degradación de rifampicina y su posterior hibridación y optimización con nanocristales de un óxido mixto de hierro y wolframio (FeWO_x).***

Para abordar esta meta se han fijado dos tipologías de objetivos distintas: los específicos de un proyecto de investigación y unos objetivos académicos. Sin embargo, ambas están relacionadas, por lo que el logro de unos objetivos está estrechamente vinculado al cumplimiento de los otros.

-Objetivos científicos:

- Síntesis y caracterización de g-C₃N₄.
- Síntesis y caracterización de nanocristales de FeWO_x.
- Síntesis, caracterización y optimización de híbridos entre g-C₃N₄ y FeWO_x.
- Evaluación de los diferentes materiales como fotocatalizadores en la eliminación del contaminante modelo.

-Objetivos académicos:

- Realizar un estudio bibliográfico sobre el tema de trabajo.
- Adquirir destreza y autonomía en el laboratorio.
- Conocer el método científico para el diseño de experimentos y ponerlo en práctica.
- Emplear y aprender sobre técnicas de caracterización no estudiadas.
- Interpretar y discutir resultados experimentales, y obtener conclusiones a partir de ellos.
- Adquirir competencias en representación y comunicación de resultados.
- Redactar una memoria sobre el trabajo de investigación y defenderla.

3. Parte experimental

3.1 Materiales

En la realización del este TFG se utilizó: melamina (90%; Sigma Aldrich); ácido benzoico ($\geq 97,5\%$; Sigma Aldrich); 1,2-dodecanodiol (90%; Sigma Aldrich); hexacarbonilo de wolframio (97%; Thermoscientific); ácido oleico (90%, Fisher); oleilamina (80-90%; Thermoscientific); acetoacetato de hierro (97%; Sigma Aldrich); ácido clorhídrico (37%; PanReac); peróxido de hidrógeno (30% w/w; Sigma Aldrich). Como disolventes se usaron: éter bencílico ($\geq 98\%$; Thermoscientific); ciclohexano ($\geq 99\%$; PanReac); etanol absoluto y agua destilada. Como modelo de contaminante se usó rifampicina ($\geq 97\%$; Sigma Aldrich).

3.2 Síntesis de g-C₃N₄

La obtención de g-C₃N₄ se produce tras la pirolisis de melamina y la condensación de los heterociclos de triazina siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.¹³ Esta reacción se realizó en una mufla mediante una rampa de temperatura de 15°C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 550°C donde se mantuvo 4 horas. Seguidamente, se dejó enfriar progresivamente hasta temperatura ambiente. A continuación, se realizó una segunda rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 520°C a 10°C/min, estabilización a esa temperatura durante 2 horas y posterior enfriamiento a temperatura ambiente.

Por último, el material se sometió a un tercer tratamiento. Se prepararon 100 mL de HCl 6M diluyendo HCl comercial con agua destilada en proporción 50/50 v/v. En esta disolución se introdujo 600 mg de g-C₃N₄ con agitación vigorosa durante 15 minutos. El g-C₃N₄ tratado con ácido se aisló mediante centrifugación a 13 000 rpm durante 10 minutos. El sólido resultante se limpió con agua desionizada y se volvió a centrifugar en las mismas condiciones, y finalmente, se dejó secar 5 días en una estufa a 80°C.

3.3 Síntesis de nanocristales de FeWO_x

Los nanocristales de FeWO_x se obtuvieron siguiendo el método descrito en la bibliografía con algunas modificaciones.¹⁴ Esta síntesis del óxido mixto de Fe y W se realizó empleando reflujo en una atmósfera inerte de nitrógeno y el control de la temperatura de reacción se realizó mediante un termopar unido a la placa calefactora.

Inicialmente se adicionaron a 20 mL de éter bencílico, 18 mmol de ácido benzoico, 8 mmol de 1,2-dodecanodiol, 1 mmol de hexacarbonilo de wolframio, 1 mL de ácido

oleico y 1 mL de oleilamina en un matraz de fondo redondo de tres bocas a temperatura ambiente, con agitación de 600 rpm y flujo de nitrógeno. Una vez la mezcla alcanzó los 170°C se adicionaron 1,5 mmol de acetoacetato de hierro (III). A continuación, se elevó la temperatura a 260°C y se mantuvo durante 10 minutos.



Figura 4: Montaje experimental empleado en la síntesis de nanocristales de $FeWO_x$.

Una vez finalizada la reacción se enfrió hasta temperatura ambiente en baño de hielo y se adicionaron 60 mL de etanol absoluto para producir la precipitación del material sintetizado. Éste se separó mediante centrifugación a 13 000 rpm durante 10 minutos. El lavado del sólido se realizó mediante ciclos consecutivos de re-dispersión en ciclohexano, precipitado en etanol absoluto y eliminación del sobrenadante mediante centrifugación a 7 500 rpm durante 5 minutos. Una vez purificado, el material se dispersó en ciclohexano, se etiquetó y se guardó para su posterior utilización.

3.4 Síntesis de híbridos de $FeWO_x/g-C_3N_4$.

Para la preparación de 150 mg de material híbrido se dispersaron, en 15 mL de ciclohexano, la fracción equivalente en masa de nitruro de carbono, es decir, de los 150 mg finales de material, la parte correspondiente de $g-C_3N_4$. Para facilitar la dispersión, se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 1 hora. Pasado este tiempo se añadió a temperatura ambiente una alícuota de la disolución de $FeWO_x$ en ciclohexano con la cantidad equivalente al porcentaje en masa que se desea cargar. Esta mezcla se agitó vigorosamente para provocar que el contacto entre el $g-C_3N_4$ y los nanocristales de $FeWO_x$ fuese lo más homogéneo posible. Se mantuvieron estas condiciones durante 10 minutos y después se dejó reposar, de manera que el híbrido formado precipitase en el

fondo del vaso. El sobrenadante coloreado por los nanocristales no incorporados fue retirado con precaución mediante una pipeta.

Para limpiar el material se realizó una primera centrifugación a 13 000 rpm durante 10 min., se lavó con ciclohexano y seguidamente se centrifugó a 4 300 rpm 5 minutos, repitiéndose esta operación hasta que el sobrenadante fue incoloro. El pellet finalmente se secó en una estufa a 37°C durante 24 horas.

3.5 Caracterización fisicoquímica

Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados con el fin de determinar con precisión sus propiedades y poder, posteriormente, explicar su comportamiento.

Para analizar la estructura cristalina de los nanocristales se realizaron medidas de **difracción de rayos X (XRD)** en un difractor *Empyrean PANalytical* usándose como fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ cuya longitud de onda es de 0,15418 nm. Para analizar los datos se hizo uso del software *Highscore Plus*.

Para conseguir una imagen de los nanocristales y poder determinar las dimensiones se realizó una **microscopía electrónica de transmisión (TEM)** con un microscopio *FEI TECNAI F30* trabajando a 300 kV.

Se realizó una **espectrometría de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES)** para cuantificar la cantidad de Fe y W en los nanocristales y determinar la ratio de dichos metales. Se utilizó un espectrómetro *Agilent Technologies 4100* midiendo la emisión del hierro a 371 nm, 373 nm y 385 nm y del wolframio a 430 nm y 400 nm. Para ello, primero se digirió una muestra de 5 mg en 20 mL de agua regia en un microondas *Milestone EthosPlus* mediante 4 ciclos de 45 minutos que consistían en un incremento de la temperatura desde ambiente hasta 200°C, 15 minutos a temperatura constante y posterior enfriamiento progresivo hasta finalizar el tiempo. Simultáneamente se preparó una recta de calibrado con patrones de Fe y W. (Figuras A1 y A2, Anexo I)

Con el objetivo de determinar la cantidad de materia orgánica en los materiales y el porcentaje de nanocristales incorporados en los híbridos, se realizaron **análisis termogravimétricos (TGA)** en una *TGA/SDTA851 Mettler Toledo*. Estas pruebas se realizaban con un flujo de 60 mL/s de aire sintético y una rampa de 5°C/min desde 35°C a 800°C.

Para calcular el *band gap* de los materiales se trabajó con un espectrofotómetro *Shimadzu UV-2600* dotado de esfera integradora para medir sólidos. Con este instrumentó se midió la **reflectancia total** de los materiales y a partir de los datos obtenidos se puede obtener la representación de Kubelka-Munk mediante la siguiente ecuación:¹⁵

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Ec. 6})$$

Mediante la función resultante de la Ecuación 6 y la longitud de onda en electronvoltios (Ecuación 5) elevando todo al cuadrado se puede representar el *Tauc Plot* del material y determinar de esta manera gráficamente el *band gap* directo.¹⁶

Como los materiales híbridos preparados funcionan como catalizadores heterogéneos es interesante conocer la **superficie específica** de cada uno. Para ello se realizaron medidas de adsorción de nitrógeno en un sistema Tristar3000. Las isothermas se analizaron según la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar la superficie específica de los materiales (Figuras A3-A7, Anexo II).

Los experimentos de degradación se realizaron a pH 4, por lo que se midió el **potencial ZETA** de los fotocatalizadores para determinar su carga superficial en estas condiciones en un analizador de tamaño de partícula *90plus Brookhaven* y la ayuda del software *BIC Pals ZetaPotential Analyzer*. Estas se realizaron dispersando el material en una disolución 1mM de KCl tamponada a pH 4 con la ayuda del baño de ultrasonidos.

3.6 Ensayo de eliminación de contaminante

El contaminante elegido para realizar las pruebas de fotodegradación es la rifampicina ya que, aparte del interés como contaminante emergente mencionado anteriormente, es fácil de cuantificar y controlar su concentración ya que su compleja estructura presenta 2 intensos picos a 335 nm y 490 nm siendo el primero el que utilizaremos para controlar el avance de la reacción (Figura A8, Anexo III). Para la cuantificación se realizó una recta de calibrado con patrones de rifampicina, empleando un espectrofotómetro *Jasco V-670* y cubetas de cuarzo de volumen reducido con un paso óptico de 10 mm (Figura A9, Anexo IV).

Los experimentos se realizaron a pH 4 por dos motivos, por una parte, se promueve la reacción Fenton descrita en la Ecuación 1 y, por otra parte, la rifampicina cuyo pK_a es de 7,94 se encuentra protonada a este pH y cargada positivamente, lo cual tiene un efecto directo en la adsorción del contaminante en el fotocatalizador. La temperatura se mantuvo controlada de 25°C, para ello se usó un baño de agua de refrigeración que se recirculaba con una bomba peristáltica. Se empleó un reactor discontinuo de mezcla perfecta de vidrio. Se utilizó un simulador solar *10500 de ABET Technologies* colocando el reactor a una altura adecuada para que la intensidad que llegue al reactor sea la equivalente a un Sol, 1042 W/m². Durante la reacción, se pusieron en contacto 25 mL de una disolución de 10 ppm de rifampicina junto a 10 mg del material a ensayar, manteniendo la suspensión con agitación magnética constante. Inicialmente el sistema se mantiene en oscuridad durante 60 minutos, durante los cuales se permite que se establezca el equilibrio de adsorción/desorción entre el contaminante y la

superficie del fotocatalizador. Durante esta fase en oscuridad se toman alícuotas del medio de reacción cada 30 minutos. Una vez transcurrido este periodo, se enciende la lámpara del simulador solar y se añaden 0,4 mmol de H₂O₂. Durante los siguientes 120 minutos se toman muestras del medio de reacción cada 20 minutos con el fin de seguir la reacción, poder estudiar su comportamiento cinético y comparar estos valores con el proceso de fotólisis que sufre el contaminante en un medio acuoso en ausencia de fotocatalizador.

El mecanismo de estas reacciones suele constar de 5 pasos: primero difunde el contaminante de la disolución a la interfase en contacto con el fotocatalizador, dónde se genera un gradiente de concentración; posteriormente la adsorción de las moléculas orgánicas en la superficie del fotocatalizador; es entonces cuando se produce la oxidación y degradación de las especies; a continuación, se produce la desorción de los productos y finalmente estas nuevas especies difunden a la disolución.¹⁷

Se sabe que, al permitir el equilibrio de adsorción y desorción en oscuridad entre el contaminante y la superficie del fotocatalizador, estas primeras etapas de la reacción que implican la cinética de adsorción y desorción se pueden obviar, simplificando de tal manera el mecanismo que presenta una cinética de pseudo-primer orden en los instantes iniciales de la reacción.^{18,19}

Considerando un reactor discontinuo de mezcla perfecta, si la velocidad de desaparición del reactivo A sigue una cinética de primer orden se puede expresar como:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k c \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de reactivo que desaparece (c), en este caso, rifampicina. Esta constante de proporcionalidad es la constante cinética de la reacción. Si integramos la segunda igualdad de la Ecuación 7 entre un tiempo $t = 0$ donde tengamos una concentración inicial de A, c_0 y un tiempo t donde la concentración de A sea c , obtenemos las siguientes expresiones:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (\text{Ec. 8})$$

$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt \quad (\text{Ec. 9})$$

De forma que, si disponemos de un conjunto de datos experimentales de concentración de A (c) para distintos tiempos de reacción (t), si la reacción que tiene lugar es de orden 1, dichos datos deben cumplir la Ecuación 9. Es decir, representando el logaritmo en negativo de la concentración de A relativa a la concentración inicial del reactivo A frente al tiempo, t, se debería obtener una línea recta de cuya pendiente se podría determinar la constante cinética.

4. Resultados y discusión

El semiconductor elegido en este trabajo es el nitruro de carbono gráfico ($g-C_3N_4$). Adquiere esta denominación porque, al igual que el grafito, presenta una estructura en láminas. Como material de partida para la síntesis se ha empleado melamina, que al aumentar la temperatura sigue una serie de reacciones de condensación tal y como se muestra en la Figura 5:

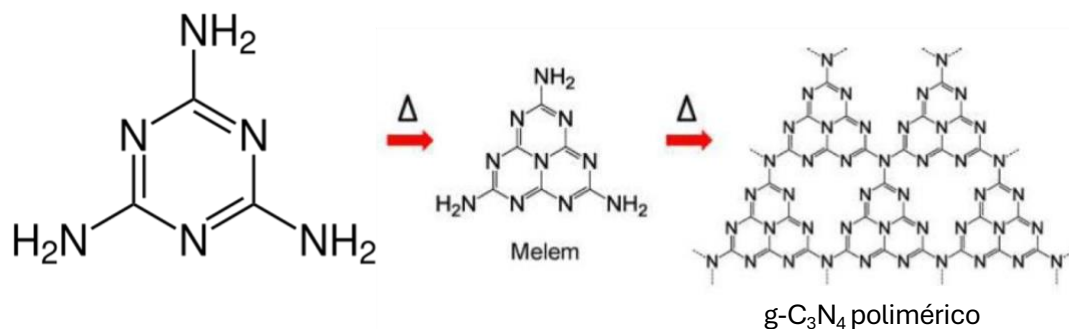


Figura 5: Reacción de síntesis del $g-C_3N_4$ a partir de melamina.

Con el fin de aumentar la porosidad y la superficie activa se realiza un tratamiento de exfoliación mediante un calentamiento en el cual se busca la rotura paralela de los planos cristalográficos del nitruro de carbono polimérico.²⁰ Esta reacción tuvo un rendimiento del 93%. Posteriormente, el material se somete a un tratamiento ácido cuyo objetivo es modificar la morfología del $g-C_3N_4$, introduciendo defectos y diferentes grupos funcionales en los vértices de los anillos de triazina. Se ha constatado que estas variaciones estructurales aumentan tanto el área específica como la reactividad del fotocatalizador.²¹ Este tratamiento también tuvo un alto rendimiento, del 98,5%.

El patrón de difracción de rayos X (Figura 6) que presenta el material final es muy parecido al del grafito, que, entre los picos existentes, destaca un intenso pico situado en torno a 25.²² El patrón obtenido se ha comparado con la referencia (00-066-0813) que permite conocer parámetros como el sistema cristalino que presenta, en este caso ortorrómbico.

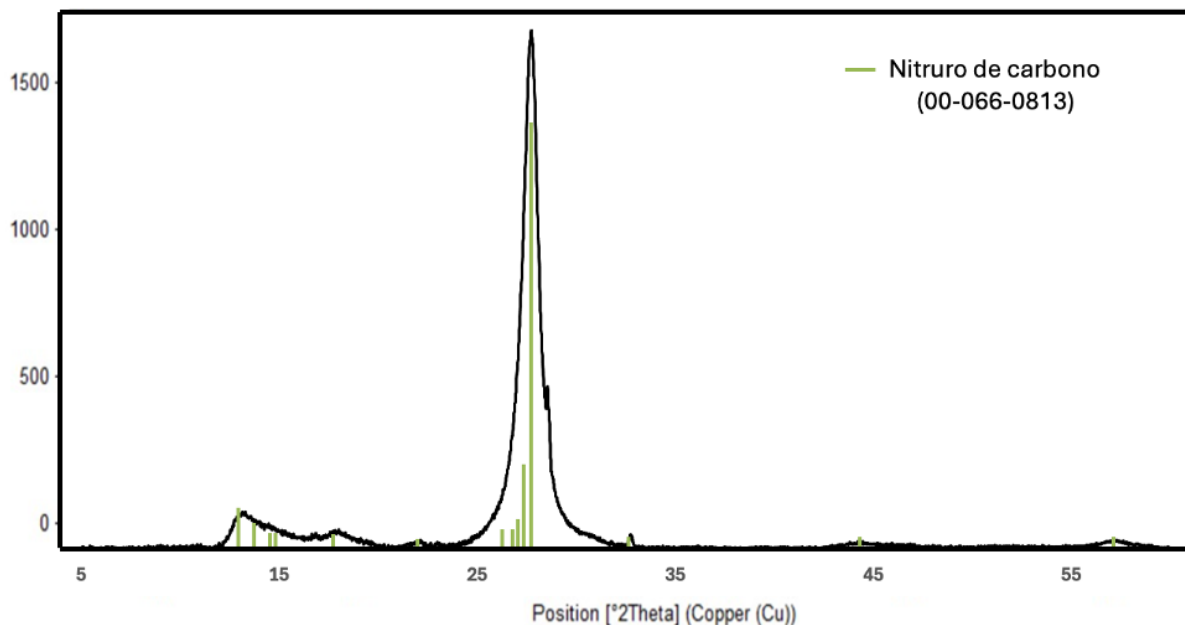


Figura 6: Patrón de difracción del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (negro) y referencia del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (verde).

Las medidas de adsorción de nitrógeno (BET) del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ obtenido (Figura A3, Anexo II) muestran una isoterma de tipo II, que se caracteriza por formar inicialmente una monocapa de adsorbente y seguidamente multicapas. Este material presenta una superficie activa de $18 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,081 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ producido presenta un potencial ZETA de $27,6 \pm 1,4 \text{ mV}$ a pH 4.

Los nanocristales de FeWO_x , se obtuvieron mediante una síntesis de descomposición térmica en un disolvente orgánico. En el medio de reacción se introducen moléculas orgánicas, como la oleilamina y ácido oleico, con el fin de acoplar dichas moléculas como ligandos en la superficie de los nanocristales para estabilizarlos, facilitar su dispersión en medios orgánicos y evitar su aglomeración.²³ Esta síntesis tuvo un rendimiento de 19,54%.

Los nanocristales de FeWO_x presentan una isoterma de adsorción de nitrógeno (BET) de tipo IV un poco distorsionada (Figura A4, Anexo II). Donde se forma inicialmente una monocapa y a continuación se generan multicapas, pero hasta alcanzar un espesor de multicapa de saturación, en este caso al 80% de presión relativa, dónde se aprecia el punto de inflexión. Este material, por el contrario, presenta una superficie activa mucho mayor, de $61,3 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,069 \text{ cm}^3/\text{g}$. Los nanocristales presentan un valor de potencial ZETA de $-9,08 \pm 0,10 \text{ mV}$ a pH 4.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 7) muestran que las partículas presentan una forma ovoide y en algunos casos se puede apreciar los planos cristalográficos.

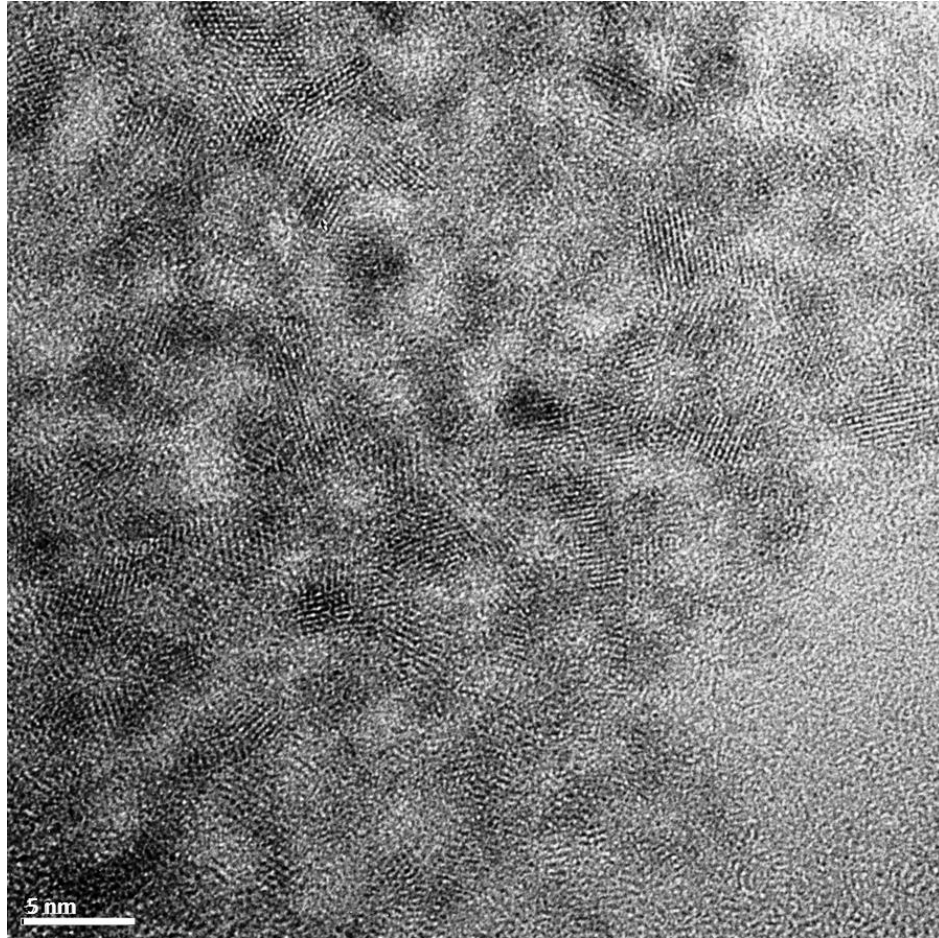


Figura 7: Imagen TEM de los nanocristales de FeWO_x .

A partir de las imágenes de TEM se pudo realizar una distribución de los tamaños de las partículas (Figura 8). El tamaño de partícula es de $3,2 \pm 0,7$ nm de largo por $1,9 \pm 0,3$ nm de ancho.

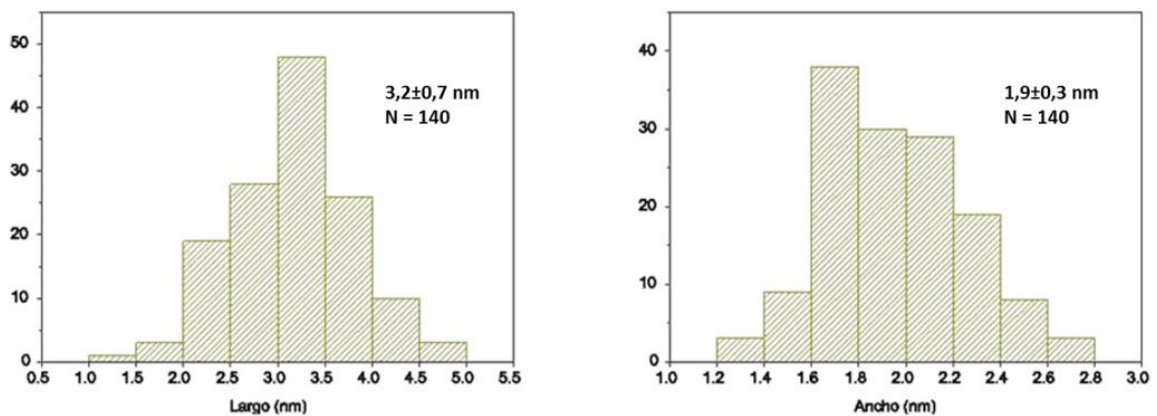


Figura 8: Distribución de tamaños de los nanocristales de FeWO_x .

Simultáneamente, el patrón de difracción de rayos X (XRD) (Figura 9) se pudo comparar mediante el software *HighScore Plus* con posibles estructuras de óxidos mixtos de W y Fe. La especie que se ajustaba en mayor medida fue el patrón de FeWO_4 (Ferberita) con lo que podemos conocer la estructura cristalina de los nanocristales. En este caso corresponde a un sistema monoclinico donde Fe y W ocupan los huecos octaédricos.

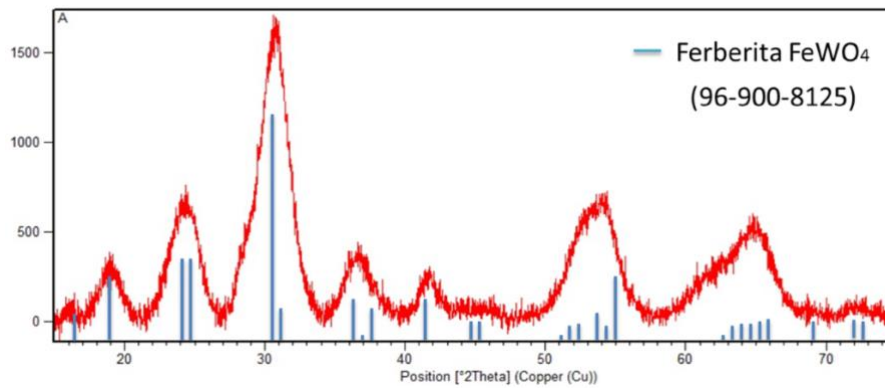


Figura 9: Patrón de difracción de los nanocristales de FeWO_x (rojo) y patrón de referencia de FeWO_4 (azul).

Mediante la espectroscopía de emisión atómica de plasma microondas (MP-AES) se pudo cuantificar la cantidad de metales presente en los nanocristales. En la muestra sintetizada se encontró una concentración de 0,533 mM en Fe y 0,320 mM en W, lo que representa una ratio molar de Fe/W de 1,66; la cual es muy próxima al valor deseado de 1,5.

En la Figura 10 se representa el análisis termogravimétrico de los nanocristales de FeWO_x donde se puede observar que la materia orgánica presente, es decir los ligandos incorporados en las nanopartículas, representan aproximadamente el 20% en masa.

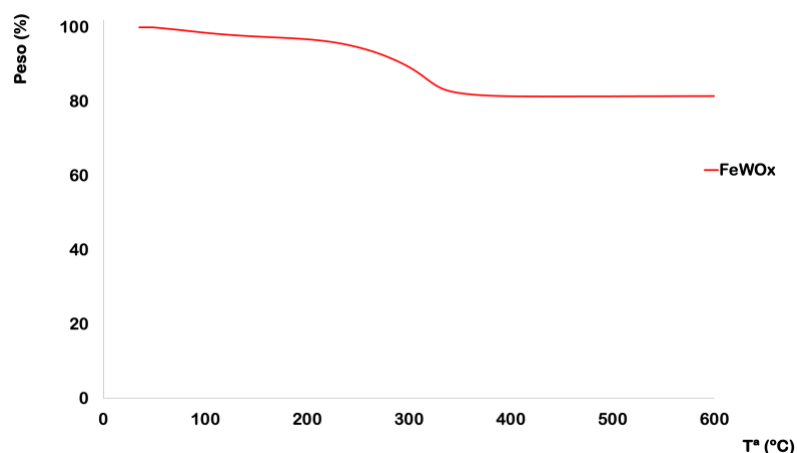


Figura 10: TGA de los nanocristales de FeWO_x .

Los híbridos $\text{FeWO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ se han preparado mezclando el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con una disolución de nanocristales de FeWO_x en ciclohexano en proporciones adecuadas para obtener materiales con una proporción $\text{FeWO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ de 1%; 2,5% y 5% en masa. En adelante se referirá a ellos como $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-X\%FeWO}_x$ siendo X su porcentaje de carga.

El análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 11) permite calcular la masa de nanocristales incorporada en cada uno de los híbridos.

El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ presentó un residuo de 2,6% por lo que a los siguientes valores obtenidos les restamos este residuo extrínseco para estimar la cantidad en peso de nanocristales de FeWO_x incorporados en los híbridos. El $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-1\%FeWO}_x$ mostró una incorporación de 0,61%; el híbrido de 2,5% de 2,6% y por último el material cargado al 5% de 4,47%. Se puede apreciar que los valores reales de carga son ligeramente diferentes a los teóricos. Esto puede deberse a la pérdida de nanocristales a la hora de retirar el sobrenadante, ya que éste siempre aparecía ligeramente coloreado. En estas variaciones de masa están implícitas la pérdida de ligandos orgánicos del FeWO_x , la variabilidad del instrumento y el error de las micropipetas.

También se puede ver que, conforme aumenta el porcentaje en masa de nanocristales, la calcinación del material se produce a temperaturas más bajas: en el $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-5\%FeWO}_x$ se aprecia la pérdida brusca en materia a los 400°C , mientras que en el material cargado únicamente con un 1% en nanocristales, esta pérdida se produce en torno a los 500°C . Esto puede deberse a que los nanocristales tengan un efecto catalizador en esta reacción y es otro indicador cualitativo de que la carga de nanocristales es mayor en un material que en otro.

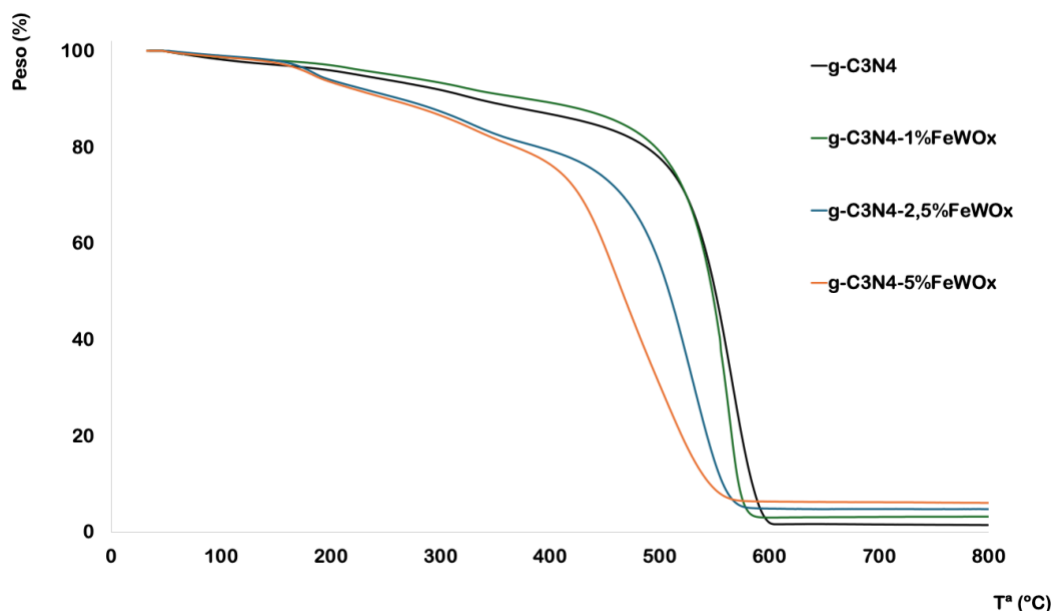


Figura 11: TGA de los materiales híbridos sintetizados junto con el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ usado en su fabricación.

Para comparar la capacidad de absorción de luz cada material se midió el porcentaje de reflectancia en un espectrofotómetro dotado de esfera integradora con un barrido desde 1300 nm hasta 200 nm y se representó el correspondiente porcentaje de absorción (Figura 12).

Se puede apreciar también el efecto del incremento de carga en nanocristales en los distintos híbridos a la hora de absorber radiación electromagnética de mayor longitud de onda. Si se compara el espectro de los nanocristales (rojo) con el del g-C₃N₄ (negro) se observa que los nanocristales tienen gran absorción en la zona del visible a diferencia de la caída brusca que sufre el g-C₃N₄ a partir de los 400 nm. Este aumento de absorción en la zona del visible también lo vemos reflejado en los materiales híbridos preparados.

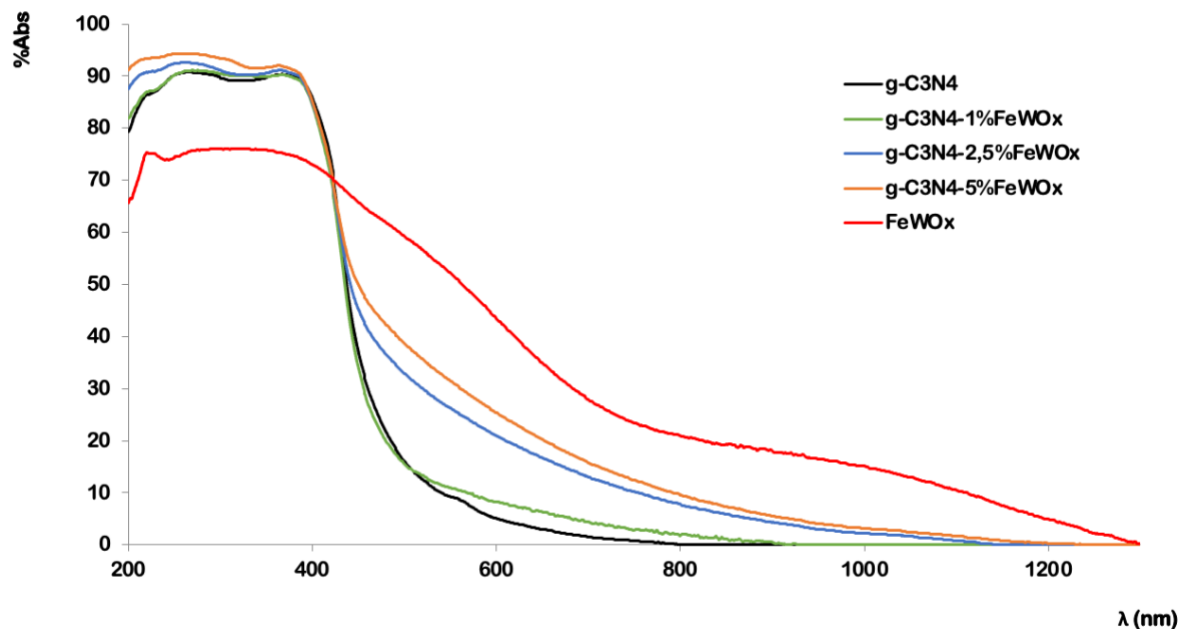


Figura 12: Absorción lumínica en función de la longitud de onda de los materiales de los materiales híbridos sintetizados, así como del g-C₃N₄ y los nanocristales de FeWO_x empleados en su fabricación.

Mediante las Ecuaciones 5 y 6 y los valores de la Figura 12 se puede realizar una representación del *Tauc Plot* de materiales (Figura 13) y determinar el *band gap* calculando la derivada e igualándola a 0. Gráficamente se puede determinar trazando la tangente (líneas punteadas, Figura 13) y viendo el valor correspondiente a la intersección entre la tangente y el eje de abscisas, obteniéndose los siguientes valores para el *band gap* (E_g): g-C₃N₄ (2,74 eV); g-C₃N₄-1%FeWO_x (2,72 eV); g-C₃N₄-2,5%FeWO_x (2,70 eV); g-C₃N₄-5%FeWO_x (2,68 eV) y FeWO_x (2,20 eV). Este valor obtenido para el g-C₃N₄ y los nanocristales de FeWO_x son similares a los reportados en artículos de la materia.^{19,23} Se

observa un desplazamiento del *band gap* hacia el rojo, según aumenta la cantidad de nanocristales en los híbridos.

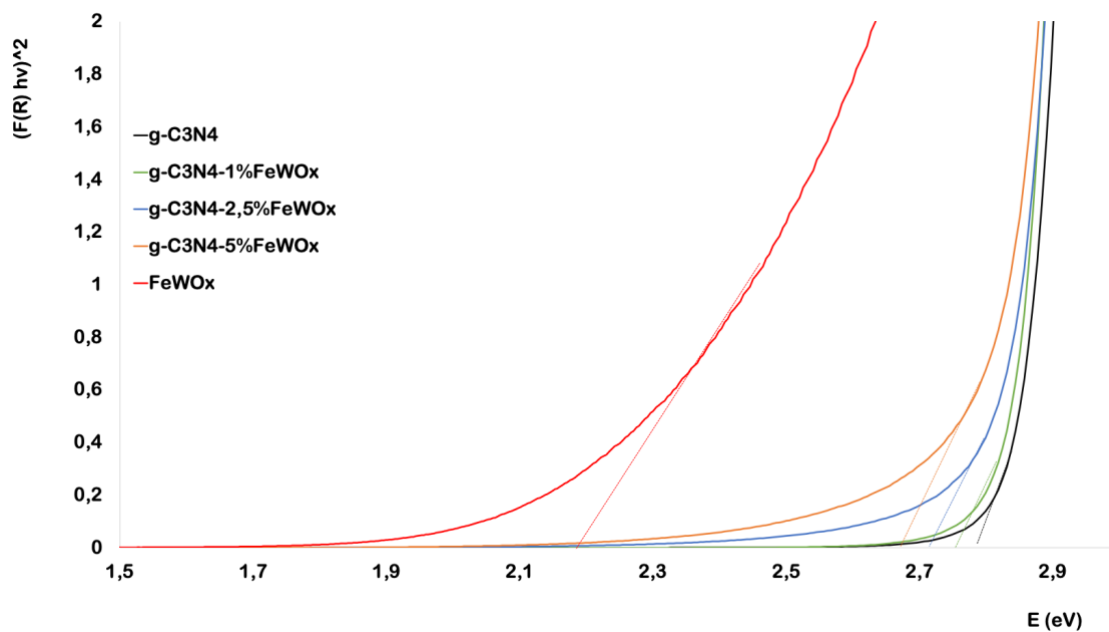


Figura 13: Tauc Plot de los materiales híbridos sintetizados, así como del g-C₃N₄ y los nanocristales de FeWO_x empleados en su fabricación.

En la Tabla 1 se representan los resultados obtenidos de las isothermas de adsorción de N₂ y la carga superficial de los materiales híbridos sintetizados. Se aprecia que todos los materiales tienen carga superficial positiva a pH 4.

Tabla 1: Caracterización BET y potencial ZETA de los híbridos FeWO_x/g-C₃N₄.

	g-C ₃ N ₄ -1%FeWO _x	g-C ₃ N ₄ -2,5%FeWO _x	g-C ₃ N ₄ -5%FeWO _x
Superficie específica (m²/g)	19,00	19,47	20,67
V de poro (cm³/g)	0,0802	0,0974	0,0994
Pot ZETA (mV)	11.82 ± 0.67	14.19 ± 0.60	12.62 ± 0.73

Los nanocristales de FeWO_x presentaban una carga negativa de -9 mV, mientras que el g-C₃N₄ presentaba una carga positiva de 28. Se observa que los híbridos FeWO_x/g-C₃N₄ presentan valores intermedios entre los dos materiales de partida.

En cuanto a las superficie activa, a medida que aumenta el porcentaje de carga de nanocristales de FeWO_x ($61\text{ m}^2/\text{g}$) se aprecia un incremento de la superficie activa.

Los experimentos de fotodegradación de rifampicina sirvieron para evaluar el comportamiento como fotocatalizadores de los materiales híbridos sintetizados. En la Figura 14 se muestran los resultados obtenidos de estos experimentos como cociente de la concentración de rifampicina medida a un tiempo t respecto a la concentración inicial $C_0 = 10\text{ ppm}$. En la fase en oscuridad se observa que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (negro, Figura 14), que es el material que presentaba menor superficie activa ($18\text{ m}^2/\text{g}$), es el que menos contaminante adsorbe (apenas un 17%). Por el contrario, los híbridos $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-}2,5\%\text{FeWO}_x$ (azul) y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-}5\%\text{FeWO}_x$ (naranja) que presentaban menor superficie activa ($19,5\%$ y 21% respectivamente) que el FeWO_x (rojo) con un valor de $61\text{ m}^2/\text{g}$, adsorben mayor proporción de contaminante en esta fase; la tendencia se ha invertido.

En el cómputo global, el material que más contaminante elimina es el fotocatalizador cargado con un porcentaje de 2,5 (eliminación del 96%), seguido de los otros dos materiales híbridos con valores similares. Pero, si se observa únicamente la fase de iluminación, el material más activo es el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ degradando un 69%, seguido del $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-}5\%\text{FeWO}_x$ (verde) con un 58%; curiosamente los materiales con menor actividad en oscuridad.

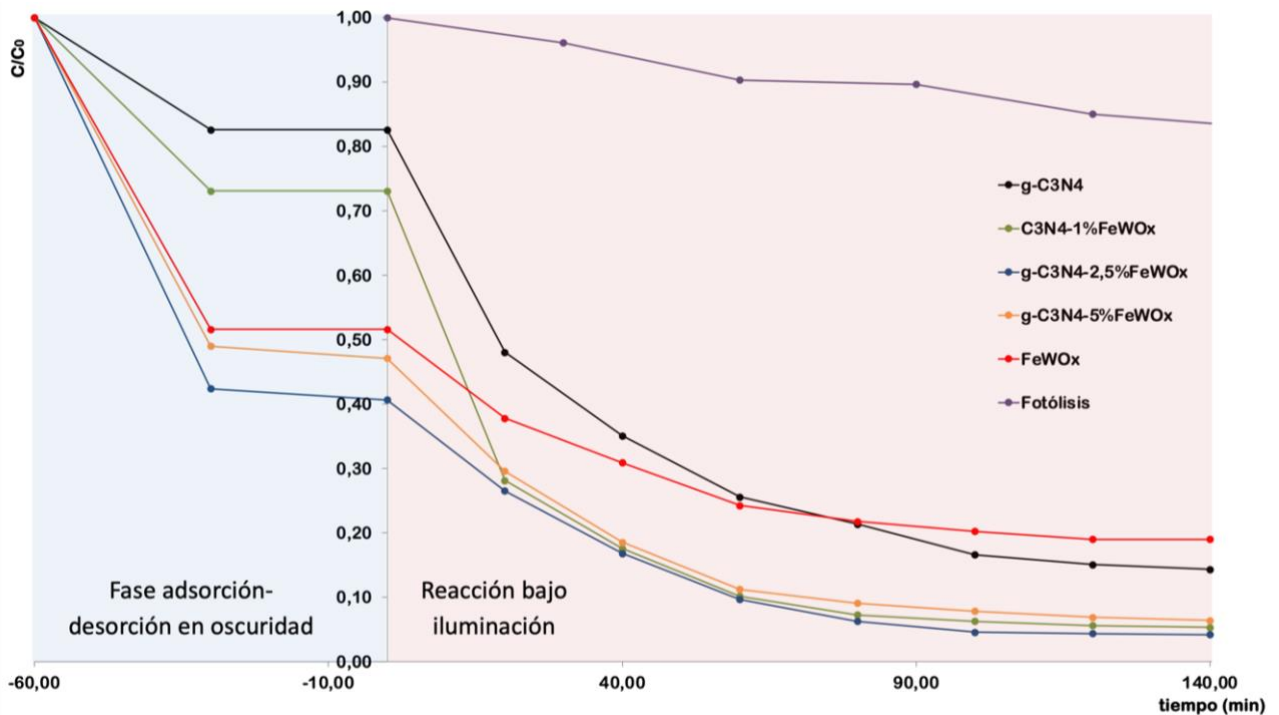


Figura 14: Gráficas de degradación de contaminante usando los materiales sintetizados. Las líneas que unen los puntos han sido añadidas como mera ayuda visual.

Se ha calculado la constante cinética asumiendo un comportamiento cinético de pseudo-primer orden durante los primeros 60 minutos de la fase de iluminación (Figura A11, Anexo V). Para ello, teniendo en cuenta la Ecuación 9, se ha representado el $-\ln(C/C_0)$ frente al tiempo, t . De esta forma se obtiene un ajuste lineal de los datos, y de la pendiente de la recta se obtiene la constante cinética (Tabla 2):²³

Tabla 2: Valores de la constante cinética y R^2 de las representaciones de la Figura A11.

	k (min⁻¹)	R²
g-C₃N₄	0,0196	0,994
g-C₃N₄-1%FeWO_x	0,0227	0,999
g-C₃N₄-2,5%FeWO_x	0,0232	0,998
g-C₃N₄-5%FeWO_x	0,0226	0,999
FeWO_x	0,0129	0,996
Fotólisis	0,0016	0,992

Las cinéticas realizadas muestran que, a pesar de la baja constante cinética de los nanocristales de FeWO_x (0,0129 min⁻¹) con relación al g-C₃N₄ (0,0196 min⁻¹), se crea un efecto sinérgico entre el FeWO_x y el g-C₃N₄ que mejora la hetero-unión formada entre estos materiales, llegándose a alcanzar un máximo en el híbrido de 2,5% en masa de nanocristales con una constante de 0,0232 min⁻¹. Al parecer, el híbrido de 1% no incluye los suficientes nanocristales como para que se produzca dicho efecto, cuya constante es de 0,0227 min⁻¹. Análogamente, el material cargado con un 5% de nanocristales se ve sobrecargado y por ello presenta una constante cinética menor, 0,0226 min⁻¹. Estos valores contrastan con la fotólisis del contaminante, cuya constante cinética es 0,0016 min⁻¹.

Este comportamiento con forma de “campana” en el cual encontramos el material óptimo entre dos materiales es característico de dos efectos que se contrarrestan y forman una parábola en cuyo máximo, estos efectos se optimizan.

5. Conclusiones

Los objetivos propuestos al inicio de este trabajo han sido satisfechos tanto los académicos como los científicos.

Por una parte, se sintetizó y caracterizó con éxito el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y unos novedosos nanocristales de óxido mixto de hierro y wolframio (FeWO_x) los cuales han permitido tanto ampliar las propiedades del nitruro de carbono, como sintetizar unos fotocatalizadores mixtos en diferentes proporciones $\text{FeWO}_x/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Por otra parte, se consiguió determinar la proporción óptima para su uso como fotocatalizador en reacciones foto-Fenton en la degradación de rifampicina en disoluciones acuosas. Este comportamiento óptimo corresponde al $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}2,5\%\text{FeWO}_x$ que degradó la mayor cantidad de contaminante (96%) y presentó la mejor constante cinética.

Resulta interesante al igual que prometedor el efecto sinérgico existente entre FeWO_x y $g\text{-C}_3\text{N}_4$, por lo que sería relevante en trabajos futuros estudiar los posibles inhibidores de estos materiales y si el H_2O_2 que se añade a la reacción puede ser generado *in situ*.

Bibliografía

1. Tuberculosis. World Health Organization (WHO), s. f.
<https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/tuberculosis>.
2. *Los ríos más contaminados por fármacos del mundo. Fundación Aquae, s. f.*
<https://www.fundacionaquae.org/rios-contaminacion-farmacos/>.
3. McNaught, A. D.; Wilkinson, A. (2014). *Radical. IUPAC. Compendio de Terminología Química, 2ª ed. (el "Libro de Oro")* (Blackwell Scientific Publications, Oxford).
4. Masson, M. Standard potentials in aqueous solution: A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan (eds.), Dekker, New York, 1985. Pages XII+ 834. *Talanta*1986, 33(3), III. DOI: 10.1016/0039-9140(86)80071-6.
5. Koppenol, W.H. (de diciembre de 1993). «The centennial of the Fenton reaction». *Free Radical Biology and Medicine* **15** (6): 645-651. DOI:10.1016/0891-5849(93)90168-T
6. Figueruelo Alejano, J. E.; Marino Davila, M. *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*; Reverté: Barcelona, 2004.
7. Arizaga Silva, Juan Antonio & Pacheco, Jesús. *Caracterización de temperatura y mecanismos de transferencia de calor de un sistema óptico para el aprovechamiento foto térmico de la radiación solar, para optimizar eficiencia de una estufa solar*. ISBN: 978-607-95255-2-1
8. Fang, W.; Shangguan, W. A review on bismuth-based composite oxides for photocatalytic hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy*2019, 44(2), 895–912. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.063
9. Yang, H.; Yang, B.; Chen, W.; Yang, J. Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts. *Catalysts*2022, 12(10), 1263. DOI: 10.3390/catal12101263.
10. Palanisamy, G., Bhuvaneshwari, K., Srinivasan, M., Vignesh, S., Elavarasan, N., Venkatesh, G., Pazhanivel, T., & Ramasamy, P. (2021). Two-dimensional g-C₃N₄ nanosheets supporting Co₃O₄-V₂O₅ nanocomposite for remarkable photodegradation of mixed organic dyes based on a dual Z-scheme photocatalytic system. *Diamond and Related Materials*, 118, 108540. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108540>

11. Gao, Q., & Liu, Z. (2017). FeWO₄ nanorods with excellent UV–Visible light photocatalysis. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(5), 556–560. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.08.016>
12. Gyu-Chul Yi, Chunrui Wang; Won Il Park (2005). «ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications». *Semiconductor Science and Technology* 20 (4): S22-S34.
13. Jimenez-Salcedo, M.; Monge, M.; Tena, The photocatalytic degradation of sodium diclofenac in different water matrices using g-C3N4 nanosheets: A study of intermediate by-products and mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021 9 (5)
14. Gong, F.; Chen, M.; Yang, N.; Dong, Z.; Cheng, L. Bimetallic Oxide FeWO_x nanosheets as multifunctional cascade bioreactors for tumor microenvironment modulation and enhanced multimodal cancer therapy. *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30 (49), 2002753. DOI: 10.1002
15. Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
16. Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi (b)*, 15(2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
17. Muhmood, T., Ahmad, I., Haider, Z., Haider, S. K., Shahzadi, N., Aftab, A., Ahmed, S., & Ahmad, F. (2023). Graphene-like graphitic carbon nitride (g-C3N4) as a semiconductor photocatalyst: Properties, classification, and defects engineering approaches. *Materials Today Sustainability*, 100633.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100633>
18. Chidambaram, S., Ramachandran, K., Gaidi, M., Daoudi, K., & Natarajamoorthy, M. (2021). Solution combustion synthesis of iron tungstate nanoparticles for photoelectrochemical water splitting towards oxygen evolution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(12), 9134–9143.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-07146-0>
19. Dadigala, R., Bandi, R., Gangapuram, B. R., & Guttena, V. (2019). Construction of in situ self-assembled FeWO₄/g-C3N₄ nanosheet heterostructured Z-scheme photocatalysts for enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B and tetracycline. *Nanoscale Advances*, 1(1), 322–333.

20. Gallego Romero, S. *Métodos de exfoliación del nitruro de carbono grafítico para optimizar la eficiencia de la radiación solar en la descontaminación del agua*. Trabajo fin de Grado, Universidad de Jaén, Jaén, 2023.
21. Aguirre Romeo, M. *Morphology and Defects Regulation of Carbon Nitride by Hydrochloric Acid to Boost Visible Light Absorption and Photocatalytic Activity*. TFM Universidad de Zaragoza 2021.
22. TODICA, M., STEFAN, T., SIMON, S., BALASZ, I., & DARABAN, L. (2014). UV-Vis and XRD investigation of graphite-doped poly(acrylic) acid membranes. *TURKISH JOURNAL OF PHYSICS*, 38, 261–267. <https://doi.org/10.3906/fiz-1305-16>
23. Boix Pérez, R. *Nuevos fotocatalizadores activos bajo luz solar para degradación de contaminantes orgánicos persistentes en aguas residuales*. TFG Universidad de Zaragoza 2019.
24. Kong, X., Liu, X., Zheng, Y., Chu, P. K., Zhang, Y., & Wu, S. (2021). Graphitic carbon nitride-based materials for photocatalytic antibacterial application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 145, 100610.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100610>

Anexos

Anexo I: Recta de calibrado en MP-AES

Recta de calibrado de Fe: $I = 3,20 \cdot 10^3 \cdot C - 1,33 \cdot 10^2$ $R=0,99994$

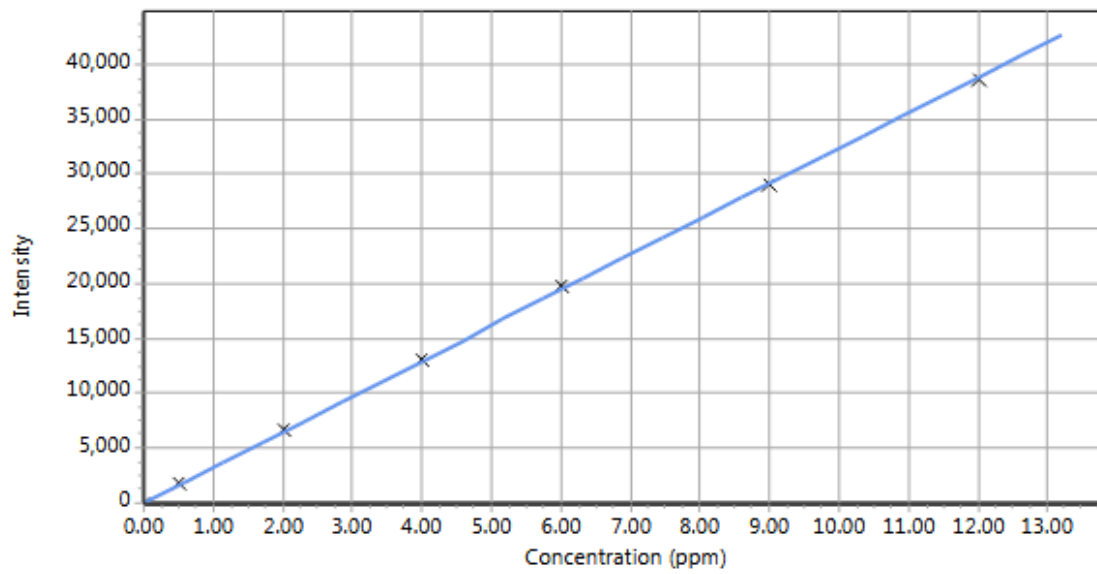


Figura A1: Recta de calibrado de Fe para MP-AES.

C (ppm)	0 (blanco)	0,5	2	4	6	9	12
Intensidad	-0,1	$1,91 \cdot 10^3$	$6,73 \cdot 10^3$	$1,31 \cdot 10^4$	$1,97 \cdot 10^4$	$2,90 \cdot 10^4$	$3,86 \cdot 10^4$

Recta de calibrado de W: $I = 1,52 \cdot 10^3 \cdot C - 1,31 \cdot 10^{-2}$ $R=0,99993$

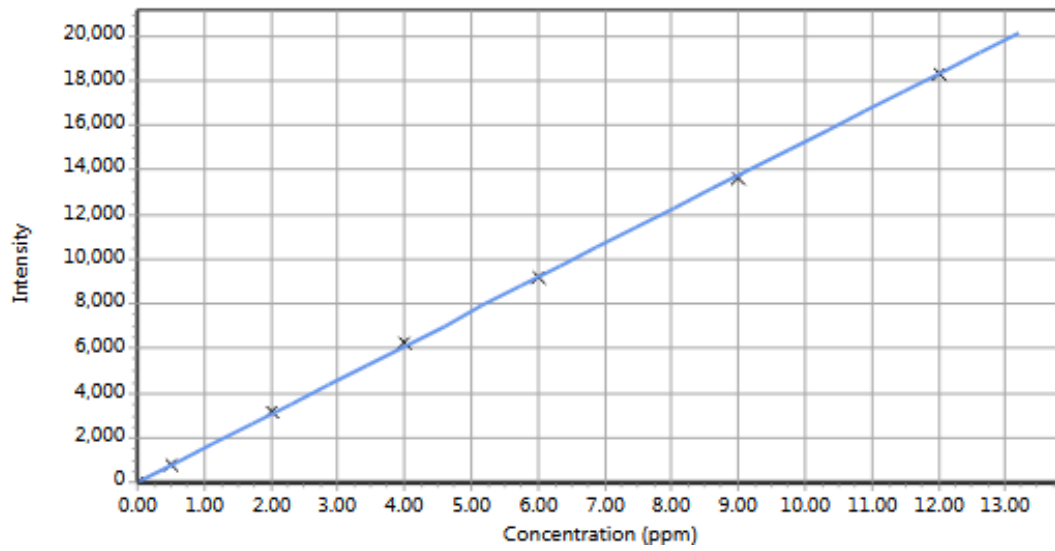


Figura A2: Recta de calibrado de W para MP-AES.

C (ppm)	0 (blanco)	0,5	2	4	6	9	12
Intensidad	-0,1	$7,54 \cdot 10^2$	$3,18 \cdot 10^3$	$6,25 \cdot 10^3$	$9,17 \cdot 10^3$	$1,36 \cdot 10^4$	$1,83 \cdot 10^4$

Anexo II: Isotermas de adsorción de gas.

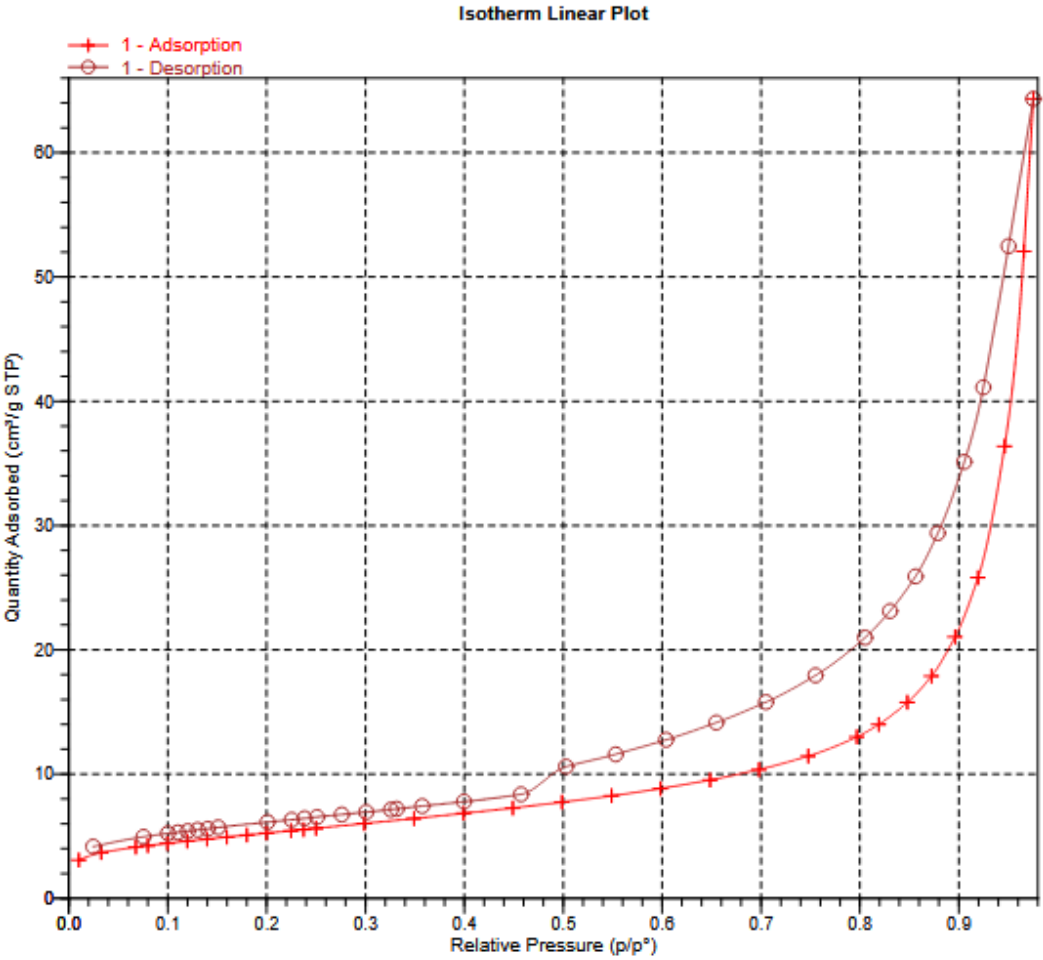


Figura A3: Isotherma de adsorción de N₂ del g-C₃N₄.

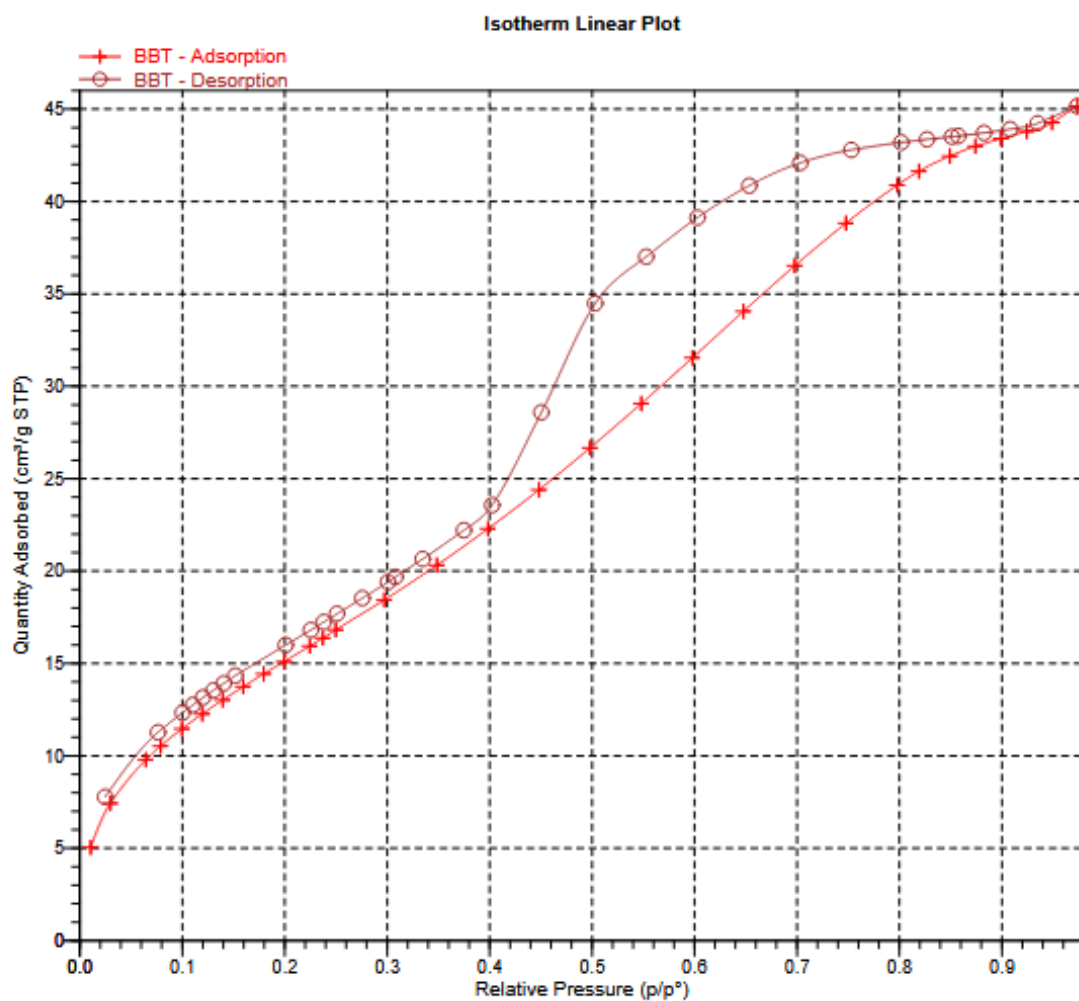


Figura A4: Isotherma de adsorción de N_2 de los cristales de $FeWO_x$.

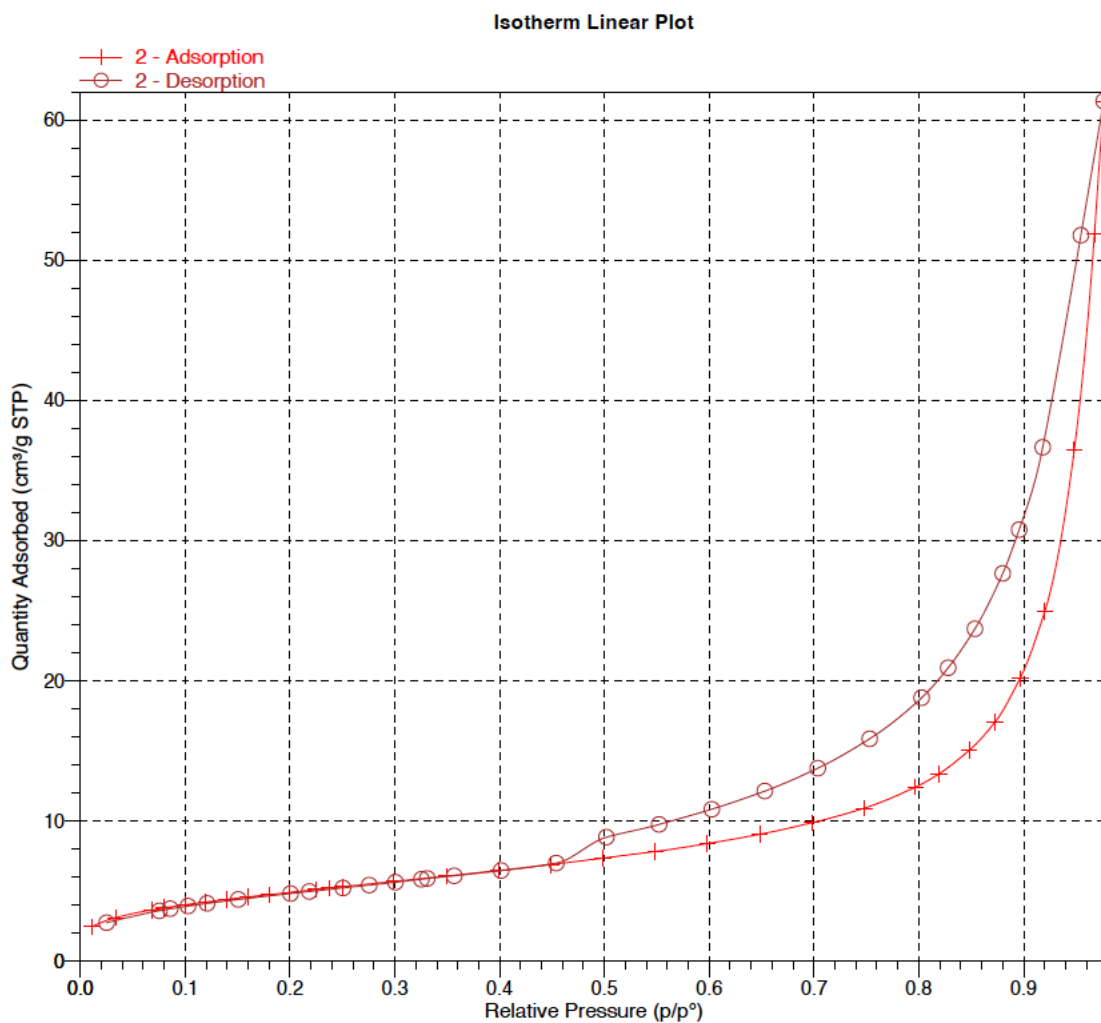


Figura A5: Isotherma de adsorción de N_2 del $g-C_3N_4-1\%FeWO_x$.

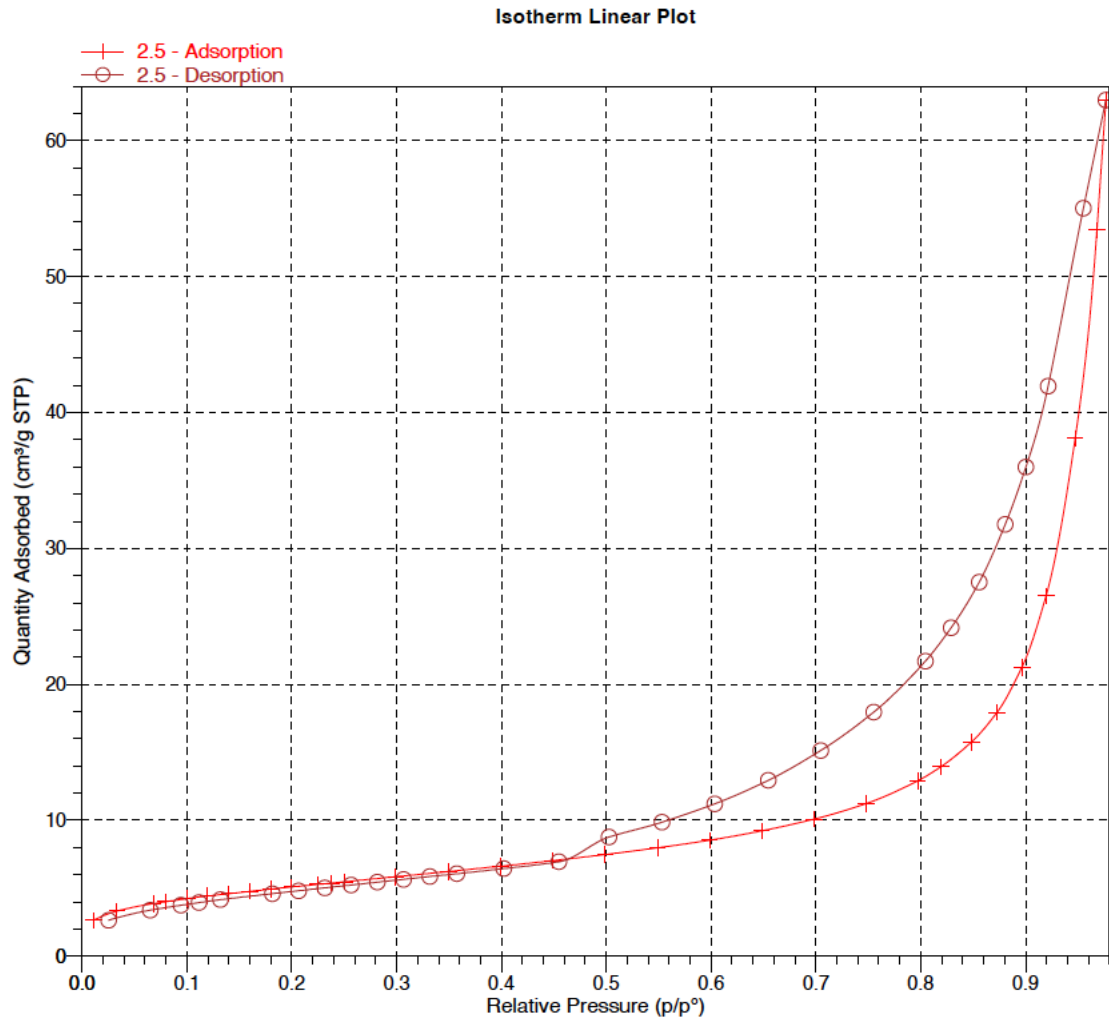


Figura A6: Isotherma de adsorción de N₂ del g-C₃N₄-2,5%FeWO_x.

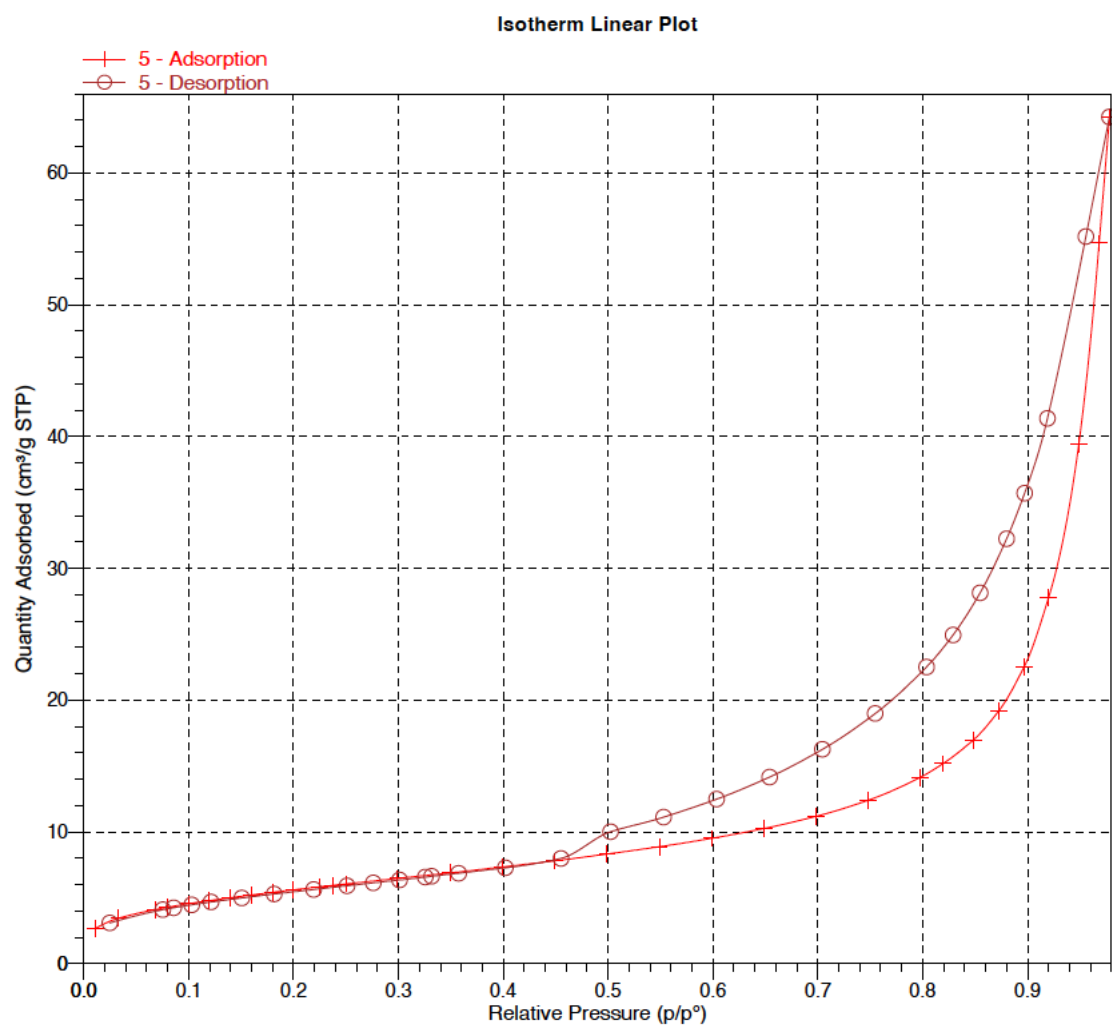


Figura A7: Isotherma de adsorción de N_2 del $g-C_3N_4-5\%FeWO_x$.

Anexo III: Seguimiento de la reacción mediante UV-vis.

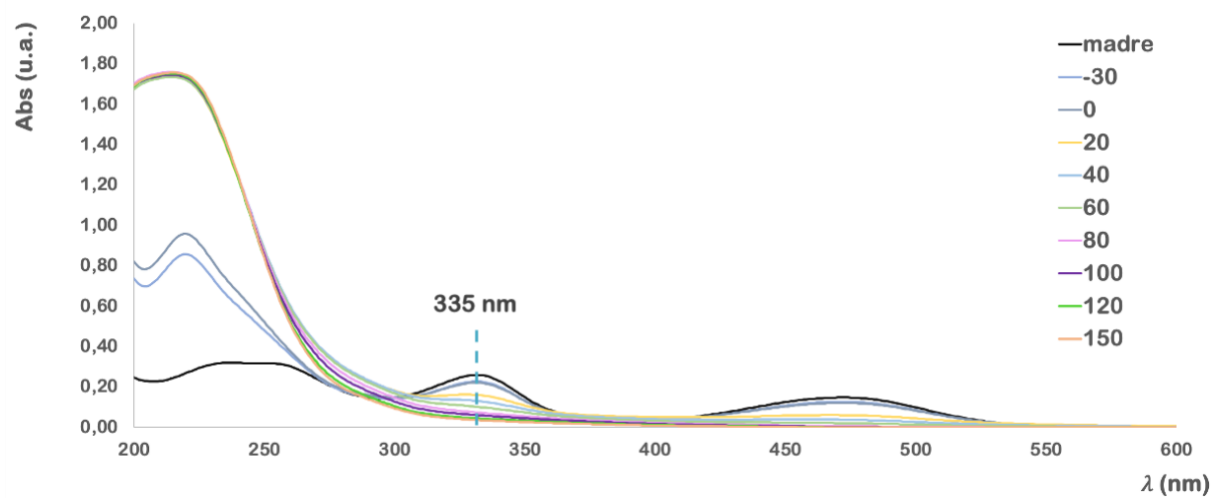


Figura A8: Espectro de absorción de las alícuotas de 600 nm a 200 nm en función del tiempo.

Anexo IV: Recta de calibrado de rifampicina.

Abs = $2,84 \cdot 10^3 \cdot C^{\circ} + 7 \cdot 10^{-4}$ $R^2=0,9999$

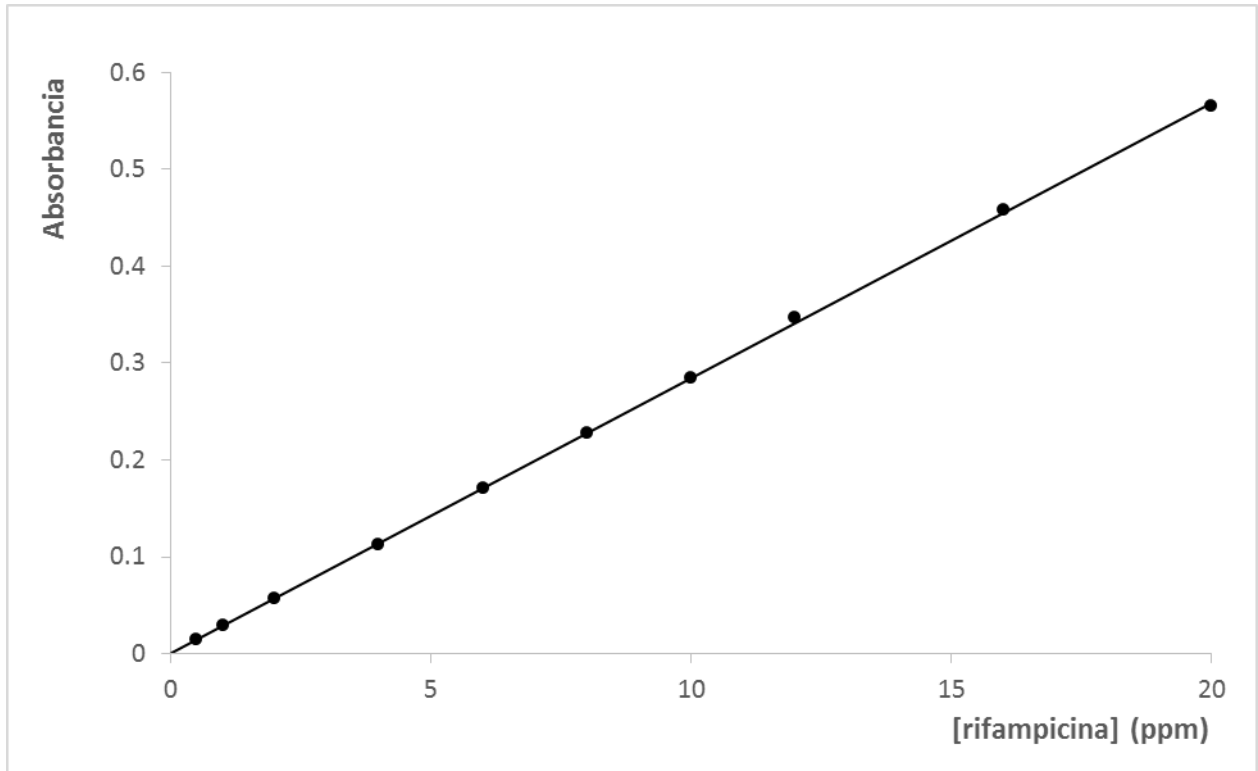


Figura A9: Recta de calibrado de rifampicina.

[Rifampicina] (ppm)	0	0.5	1	2	4	6
Absorbancia	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$	$5,70 \cdot 10^{-2}$	0,113	0,171

[Rifampicina] (ppm)	8	10	12	16	20
Absorbancia	0,227	0,284	0,346	0,457	0,565

Límite de detección: LD= 0,028 ppm

Límite de cuantificación: LQ= 0,095 ppm

Estos límites se calculan como:

$$LD = \frac{3 S_0}{\alpha} \quad LQ = \frac{10 S_0}{\alpha}$$

Siendo S_0 la incertidumbre del blanco, en este caso la muestra de 0 ppm y α la pendiente de la recta de calibrado.

Anexo V: Representación de los valores de degradación.

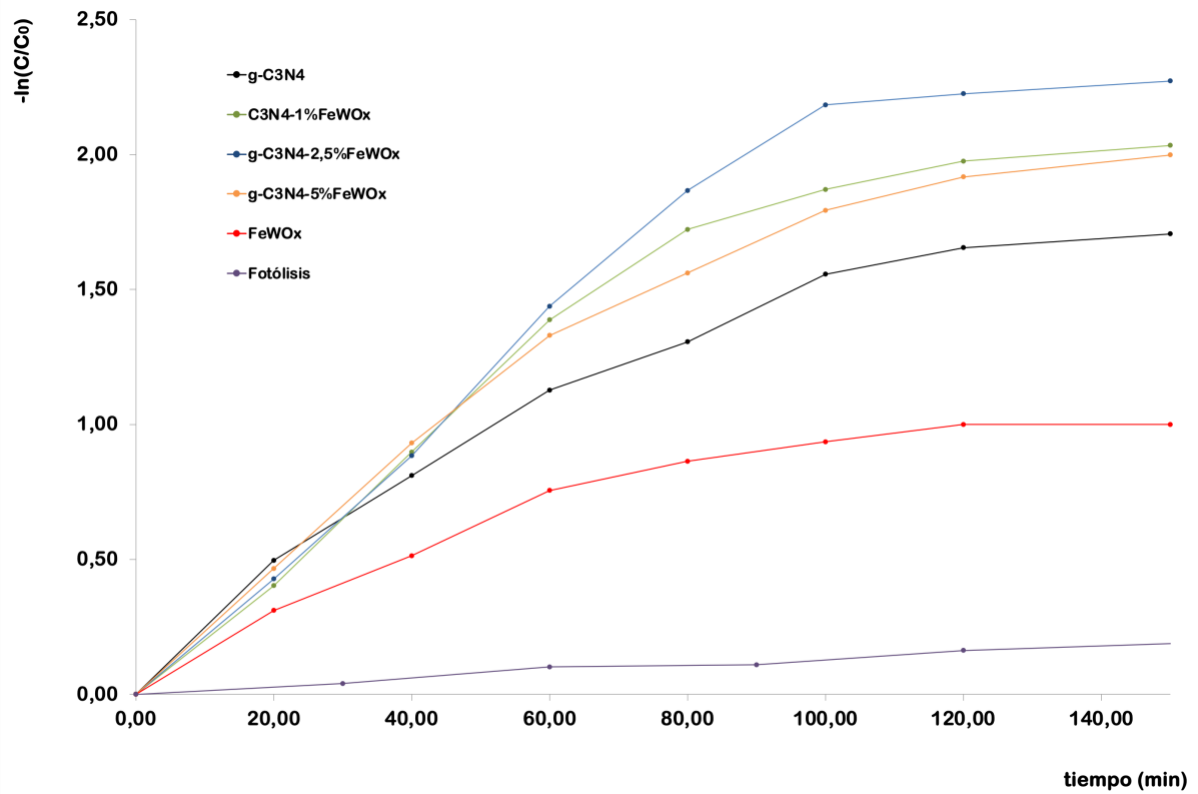


Figura A10: Representación de $-\ln(C/C_0)$ frente al tiempo con todos los puntos.

Se observa un cambio de pendiente y por lo tanto probablemente un cambio de mecanismo pasado los 60 minutos. Por lo que el trabajo refiere únicamente al rango que mantiene la linealidad de 0-60 minutos.

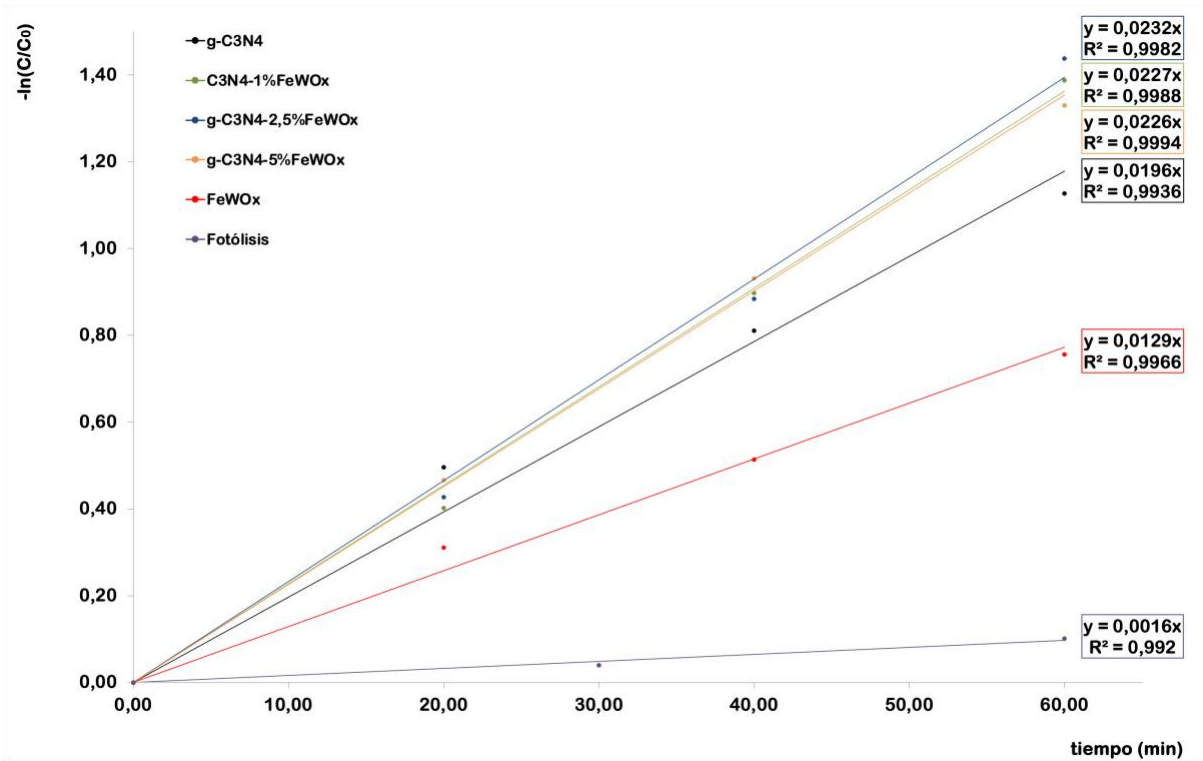


Figura A11: Representación de $-\ln(C/C_0)$ frente al tiempo para la determinación de constantes cinéticas.