



INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CD. MADERO



**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**



Titulo de la tesis:

**“DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO EN
PRESENCIA DE TiO_2 SINTETIZADO POR TRATAMIENTO
HIDROTÉRMICO”**

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA.

Presenta

ING. HERIBERTO ESTEBAN BENITO.

Asesores

Dr. Ricardo García Alamilla.

Dr. Francisco Paraguay Delgado.

ÍNDICE

	Página
Resumen	i
Abstract	ii
 CAPÍTULO I: Antecedentes	
1.1 Introducción.	1
1.2 Fotocatálisis heterogénea.	3
1.3 Dióxido de titanio.	7
1.4 Preparación de TiO ₂ Degussa P25.	8
1.5 Variables que afectan el proceso fotocatalítico.	9
1.5.1 Efectos del pH.	9
1.5.2 Efecto de la temperatura.	9
1.5.3 Intensidad de la radiación.	10
1.5.4 Adsorción.	11
1.5.5 Características del catalizador.	11
1.5.6 Foto-reactor.	11
1.5.7 Cinética de la reacción.	12
1.5.7.1 Masa del catalizador.	13
1.5.7.2 Longitud de onda.	14
1.6 Colorantes.	14
1.7 Mecanismos de oxidación fotocatalítica de colorantes.	16
1.8 Antecedentes.	17
Bibliografía.	24
 CAPÍTULO II: Parte experimental	
2.1 Preparación de TiO ₂ puro.	28
2.2 Preparación del TiO ₂ modificado con ión sulfato.	28
2.3 Técnicas de caracterización para catalizadores.	31
2.3.1 Análisis térmico (TGA).	31
2.3.2 Difracción de rayos X (DRX).	32
2.3.3 Fisisorción de nitrógeno (BET).	33

2.3.4 Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa.	35
2.3.5 Espectroscopia FT-IR.	35
2.3.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	37
2.3.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	39
2.4 Determinación de acidez superficial.	41
2.5 Actividad catalítica.	41
Bibliografía.	44

CAPÍTULO III: Resultados y discusión

3.1 Análisis termogravimétrico.	45
3.2 Difracción de rayos X.	47
3.3 Espectroscopia de IR.	50
3.4 Fisisorción de nitrógeno.	53
3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa.	55
3.6 Titulación potenciométrica con n-Butilamina.	58
3.7 Análisis elemental por dispersión de energía (EDS).	59
3.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM).	64
3.8.1 SEM de TiO ₂ Degussa P25.	64
3.8.2 SEM de TiO ₂ -Hi(350) y TiO ₂ -Hi(400).	64
3.8.3 SEM de TiO ₂ /SO ₄ ⁻²	66
3.8.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) con alta resolución.	68
3.9 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	70
3.10 Distribución electrónica del TiO ₂ Degussa P25 y TiO ₂ -Hi(400).	73
3.11 Actividad fotocatalítica.	74
▪ Fotolisis.	74
▪ Efecto del sistema de agitación.	75
▪ Efecto del pH de la solución.	76
▪ Efecto de agentes oxidantes sobre la degradación del NM.	77
▪ Efecto del sistema de reacción.	78
▪ Efecto de la temperatura de de calcinación en la síntesis del catalizador.	79
▪ Efecto de la masa de catalizador.	80
▪ Determinación del carbón orgánico total (COT).	81

▪ Efecto de la longitud de onda de la luz sobre la degradación del NM.	83
▪ Catalizadores sulfatados.	86
Conclusiones.	92
Bibliografía.	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1.1	Tecnología avanzada de oxidación.	3
2.1	Nomenclatura utilizada para identificar los catalizadores.	31
2.2	Subdivisiones habituales de la región infrarroja.	36
3.1	Tamaño de cristal y fracción de fase del TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$	50
3.2	Área superficial de los materiales.	55
3.3	Longitud de onda y energía de banda prohibida de los catalizadores.	58
3.4	Composición elemental de los catalizadores en porciento.	63
3.5	Porcentaje de COT obtenido con cada catalizador.	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Páginas
1.1	Procesos que ocurren en la interfaz del semiconductor-electrolito bajo iluminación.	5
1.2	Estructura cristalina de la anatasa y rutilo.	8
1.3	Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.	10
1.4	Concentración inicial C del reactivo.	13
1.5	Dependencia de la masa del catalizador.	14
1.6	Longitud de onda.	14
1.7	Estructura química del naranja de metilo.	22
1.8	Mecanismo de degradación del naranja de metilo.	22

1.9	Probable mecanismo de degradación del naranja de metilo.	23
2.1	Esquema para la preparación del TiO ₂ por tratamiento hidrotérmico.	29
2.2	Esquema para la preparación de TiO ₂ -7Hi y TiO ₂ -3Hi.	30
2.3	Representa un equipo TGA con diseño de dos brazos.	32
2.4	Difractómetro de rayos X.	33
2.5	Equipo Autosorb-1.	34
2.6	Espectrómetro de infrarrojos.	37
2.7	Microscopia electrónica de barrido (SEM).	38
2.8	JEOL JSM-5800 LV Scanning Microscope.	39
2.9	Sistema de reacción semi-continuo empleado para degradar el NM.	42
2.10	Espectrofotómetro UV-vis marca Milton Roy.	43
3.1	Análisis térmico Ti(OH) ₄	45
3.2	Análisis térmico TiO ₂ -7Hi.	46
3.3	Análisis térmico TiO ₂ -3Hi.	46
3.4	DRX del TiO ₂ -Hi calcinado a diferentes temperaturas.	48
3.5	DRX del TiO ₂ -7Hi y TiO ₂ -3Hi.	49
3.6	Espectroscopia FT-IR del TiO ₂ -Hi calcinado a 350, 400, 450°C.	51
3.7	Espectroscopia FT-IR del TiO ₂ -7Hi y TiO ₂ -3Hi.	52
3.8	Espectroscopia FT-IR del TiO ₂ -Hi(400) después de reacción.	53
3.9	Isotermas de adsorción-desorción del TiO ₂ -Hi y TiO ₂ /SO ₄ ⁻²	54
3.10	Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa del TiO ₂ -Hi.	56
3.11	Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa del TiO ₂ -7Hi y TiO ₂ -3Hi.	57
3.12	Perfil de neutralización de sitios ácidos del TiO ₂ -Hi(400).	58
3.13	Perfil de neutralización de sitios ácidos del TiO ₂ -7Hi.	59
3.14	Perfil de neutralización de sitios ácidos del TiO ₂ -3Hi.	59
3.15	Espectro EDS de la muestra de TiO ₂ Degussa P25.	60
3.16	Espectro EDS de la muestra TiO ₂ -Hi(350).	60
3.17	Espectro EDS de la muestra de TiO ₂ -Hi(400).	61
3.18	Espectro EDS de la muestra de TiO ₂ -7Hi.	62
3.19	Espectro EDS de la muestra de TiO ₂ -3Hi.	63
3.20	Micrografía SEM del TiO ₂ Degussa P25.	64
3.21	Micrografía SEM del TiO ₂ -Hi(350).	65

3.22	Micrografía SEM del TiO ₂ -Hi(400).	65
3.23	Micrografía SEM del TiO ₂ -7Hi.	66
3.24	Micrografía SEM del TiO ₂ -3Hi.	66
3.25	Mapeo general del TiO ₂ -7Hi y TiO ₂ -3Hi.	67
3.26	Micrografía SEM con alta resolución del TiO ₂ -Hi(400).	68
3.27	Micrografía SEM con alta resolución del TiO ₂ -7Hi.	69
3.28	Espectro EDS con alta resolución del TiO ₂ -7Hi.	69
2.29	Mapeo general con alta resolución del TiO ₂ -7Hi.	70
3.30	Micrografía TEM del TiO ₂ Degussa P25.	71
3.31	Micrografía TEM del TiO ₂ Degussa P25 tomado en campo obscuro.	71
3.32	Micrografía TEM del TiO ₂ -Hi(400).	72
3.33	Micrografía TEM del TiO ₂ -Hi(400) tomado en campo obscuro.	72
3.34	Distribución electrónica del TiO ₂ -Hi(400) y TiO ₂ Degussa P25.	73
3.35	Variables del proceso de degradación fotocatalítica.	75
3.36	Efectos del sistema de agitación sobre la degradación del NM.	76
3.37	Efecto del pH de la solución sobre la degradación del NM.	77
3.38	Efecto de agentes oxidantes.	77
3.39	Efecto del sistema de reacción.	78
3.40	Efecto de la temperatura de calcinación.	79
3.41	Efecto de la masa de catalizador del TiO ₂ -Hi(400).	80
3.42	Espectro UV-vis del NM a pH=7 en presencia de TiO ₂ -Hi(400).	81
3.43	Sistema de reacción catalítica sistema sin recirculación.	82
3.44	Resultados de COT, obtenido al utilizar el catalizador TiO ₂ -Hi(400).	82
3.45	Efecto de irradiación sobre la degradación del NM.	83
3.46	Perfil de degradación del NM a pH=3	84
3.47	Espectro UV-vis del NM a pH=3 en presencia de TiO ₂ -Hi(400).	85
3.48	Resultados de COT, obtenido al utilizar el TiO ₂ -Hi(400), NM a pH=3	85
3.49	Actividad catalítica del TiO ₂ -7Hi y TiO ₂ -3Hi.	86
3.50	Espectroscopia UV-vis del NM a pH=7 en presencia del TiO ₂ -7Hi.	87
3.51	Resultados COT, obtenido al utilizar el catalizador TiO ₂ -7Hi.	88
3.52	Espectroscopia UV-vis del NM a pH=7 en presencia del TiO ₂ -3Hi.	88
3.53	Resultados COT, obtenido al utilizar el catalizador TiO ₂ -3Hi.	89

RESUMEN

La contaminación del agua es uno de los principales problemas que enfrenta la población actual. Diversas industrias contribuyen con la generación de aguas residuales, pero principalmente es la industria textil que consume elevados volúmenes de agua en los diferentes procesos de teñido, acabado, blanqueado, provocando que las aguas de desecho tengan elevadas cargas de materia orgánica, cuando estos efluentes llegan a los ríos, lagunas, mares con alta coloración pueden modificar el ecosistema, reduciendo la transparencia del agua e impidiendo la penetración de la luz solar, afectando el ciclo natural de autodepuración que tiene el medio acuático. Además estos efluentes son difíciles de tratar por tecnologías convencionales.

De ahí la necesidad de implementar un método eficaz para la remoción de estos contaminantes en las aguas residuales antes de que sean vertidos a los mantos freáticos. En años recientes la atención está en la fotocatalisis heterogénea, utilizando dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador e irradiado con luz solar o fuente artificial, se ha probado que es un proceso eficiente para la remoción de colorantes, a demás puede llevarse a cabo en condiciones ambientales hasta llegar a la mineralización total.

En el presente trabajo se reporta la preparación de nanomateriales de TiO_2 por el método hidrotérmico usando TiCl_4 3 M como precursor, mezclado con 2-propanol y agua, parte del sólido obtenido se modificó con H_2SO_4 con una concentración a 1 M para obtener $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ a 3.0 y 7.0 % peso de ión sulfato. Todos los materiales fueron probados catalíticamente en la degradación de 20 ppm de naranja de metilo en presencia de luz UV, el naranja de metilo fue elegida como molécula modelo por su elevada solubilidad en el agua y por estar considerada como carcinogénica. Todos los catalizadores preparados fueron activos catalíticamente, obteniendo un porcentaje de mineralización del colorante que osciló en 27 y 50%. Sin embargo el catalizador óptimo para degradar el naranja de metilo es el TiO_2 sulfatado a 7%, a pesar de que degradación completa del colorante fue lenta se obtuvo mayor mineralización comparado con el resto de los materiales.

Abstract

The water pollution is one of the main problems facing the population today. Several industries contributed to the generation of wastewater, but mainly the textile industry consumes high volumes of water in the different processes of dyeing, finishing, bleaching, causing wastewater containing high organic loads matter, when the wastewater coming rivers, lakes, seas high color can alter the ecosystem, reducing water clarity and reducing the penetration of sunlight, affecting the natural cycle of purification that has the aquatic environment. Furthermore, these effluents are difficult to treat by conventional technologies.

Hence the need to implement an effective method for removal of these pollutants in wastewater before to be discharged into rivers. In recent years the focus is on heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide (TiO_2) as catalyst and irradiated with sunlight or artificial source, it has proved to be an efficient process for the removal of dyes, too can carry out in environmental conditions up to the total mineralization.

In the present work reports the preparation of TiO_2 nano-materials by hydrothermal method using TiCl_4 3 M as precursor, mixed with 2-propanol and water, part of the solid obtained was modified with H_2SO_4 at a concentration of 1 M for to obtain $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ to 3.0 and 7.0 wt% sulfate. All materials were tested in catalytic degradation of 20 ppm methyl orange in presence of UV light, methyl orange was chosen as model molecule for its high solubility in water and being considered as carcinogenic. All prepared catalysts were catalytically active, obtaining a percentage of dye mineralization in the range from 27 to 50%. However, the optimal material for degrading methyl orange is the sulfated TiO_2 to 7 wt%, although complete degradation of the dye was slowly the mineralization was high compared with other materials.

CAPÍTULO I

1.1 Introducción.

La contaminación del agua es uno de los grandes problemas que se padece hoy en día y está relacionado con el modo en que se usan los recursos de la tierra. Los primeros indicios del deterioro de la calidad del agua y su contaminación se origino debido a los asentamientos humanos en las cercanías de ríos, lagos o zonas costeras. La mala planeación en el uso del agua en épocas pasadas y en la actualidad están ocasionando muchos problemas de contaminación, su impacto se ve reflejado en el deterioro de la calidad de vida de la población y en enfermedades que en muchos casos se convierten en epidemias virulentas por el consumo o contacto con aguas de mala calidad. Los problemas han sido ocasionados por diversos factores y en formas muy diversas, pero principalmente por la intervención del hombre al alterar las condiciones naturales que tiene los ríos, lagunas y mares de autodepuración. A medida que la industria se fue desarrollando con el fin de abastecer las necesidades de consumo de la población se alteraron los ciclos naturales generando desequilibrios ecológicos con consecuencias devastadoras; como el calentamiento global, la perdida de especies biológicas, la disminución de las fuentes de energías renovables, los elevados niveles de contaminación del aire y agua, etc. Estos son algunos de los factores que están contribuyendo a la destrucción del medio ambiente.

El hombre, en su afán de desarrollar nuevas tecnologías que le proporcionen beneficios no previó los problemas asociados a la evacuación y/o remoción de los residuos generados por la industria, los cuales en gran parte son desechados de manera negligente a los mantos acuíferos contaminándolos y destruyéndolos.

Por definición, un contaminante es una sustancia que es capaz de modificar las propiedades físicas y químicas del agua cuando éste se adiciona en cantidad suficiente para que cause efecto dañino a la flora y fauna (incluyendo al hombre), es producida por diferentes factores, entre los cuales se puede mencionar ocho razones significativas. [1.1]

1. Microorganismos patógenos.
2. Desechos orgánicos.
3. Sustancias químicas inorgánicas.
4. Nutrientes vegetales inorgánicos.
5. Compuestos orgánicos.
6. Sedimentos y materiales suspendidos.
7. Sustancias radioactivas.
8. Contaminación térmica.

Actualmente, la contaminación por sustancias químicas inorgánicas y la contaminación por compuestos orgánicos desechados por la Industria Química, son la principal preocupación de la comunidad científica, que se ha enfocado a buscar y emplear métodos capaces de minimizar el grado de contaminación de los efluentes industriales antes de que lleguen a su destino final. Con este fin se emplean diversos procesos de purificación como son los tratamientos biológicos, físicos, adsorción por carbón activado, osmosis inversa, etc., [1.2] sin embargo estas tecnologías convencionales no son las más adecuadas cuando los efluentes a tratar contienen moléculas de alto peso molecular y estructura muy compleja, esto ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. Los países industrializados están recurriendo cada vez más al uso de los llamados Procesos o Tecnología Avanzadas de Oxidación (PAO's, TAO's) [1.3], muy poco aplicados en los países emergentes como América Latina.

Estos procesos pueden usarse solos o combinados entre ellos, o con métodos convencionales, y son aplicables a contaminantes de aire y suelo [1.4], estos métodos hacen uso de diferentes sistemas de reacción, como la catálisis y la fotoquímica; que se basan en el diseño y construcción de sistema para el aprovechamiento de luz, de reactores fotoquímicos y métodos de preparación de nuevos fotocatalizadores, operando usualmente a presión atmosférica y temperatura ambiente [1.3].

Los procesos de oxidación avanzada se basa en la generación y uso de especies transitorias muy oxidantes, como los radicales hidroxilos (OH^*), anión superóxido (O_2^-), que poseen alta efectividad para la degradación de la materia orgánica transformándola en

sustancias inocuas [1.5]. El radical OH* puede ser generado por medios fotoquímicos o no fotoquímicos. En la Tabla 1.1 se enlistan los procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Tabla 1.1 Tecnología Avanzada de Oxidación.

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
▪ Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	▪ Oxidación en agua sub/ y supercrítica
▪ Ozonización con peróxido de hidrogeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	▪ Procesos fotoquímicos
▪ Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	▪ Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
▪ Oxidación electroquímica	▪ UV/peróxido de hidrógeno
▪ Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	▪ UV/O ₃
▪ Plasma no térmico	▪ Foto- Fenton
▪ Descarga electrohidráulica -Ultrasonido	▪ Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es el proceso foto-químico de mayor interés sobre el cual se enfoca el presente trabajo, a continuación se describe el proceso a detalle.

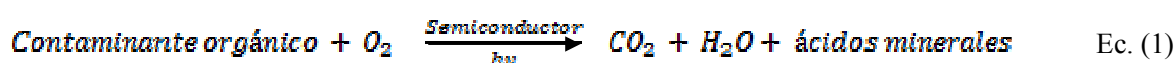
1.2 Fotocatálisis heterogénea.

El termino *fotocatálisis* se introdujo en el glosario de la química a principios de 1930, pero se comenzó a estudiar a más detalle desde 1976, sin embargo a mediados de 1980 se planteó la posibilidad de aplicar este tipo de procesos al tratamiento de aguas contaminadas [1.6].

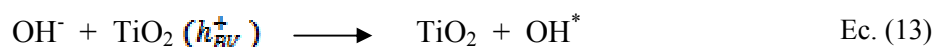
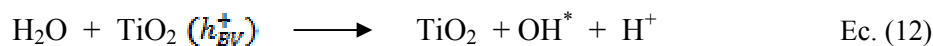
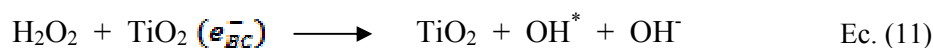
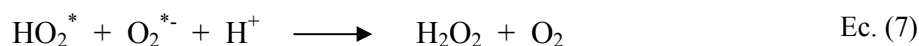
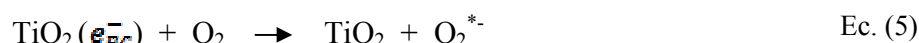
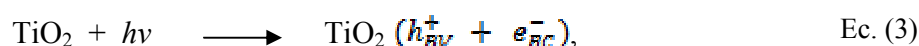
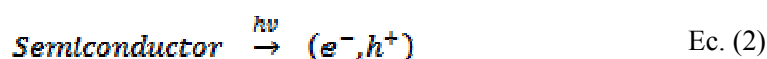
La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las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

1. Excitación directa del semiconductor, de manera que éste sea el que absorbe los fotones usados en el proceso.
2. Excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador (fotosensibilizadores), las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Con éste proceso se puede llevar a cabo la degradación, e incluso la mineralización de una gran gama de compuestos orgánicos según la ecuación global.



La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares de electrón- hueco en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía de salto de banda del semiconductor, E_g , se promueve un electrón, e^- de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) (Ec. 2-3), generándose un hueco, h^+ . [1.6, 1.7].



Los electrones excitados de la banda de conducción y los hoyos de la banda de valencia pueden recombinarse y disipar la energía como calor (Ec. 3), atrapado o bien reaccionar con un aceptor de electrones (Ec. 5, 9, 11) o un dador de electrones (Ec. 12, 13) adsorbidos en la superficie del semiconductor. Los $h\nu_{EV}^+$ son oxidantes fuertes que puede oxidar un compuesto directamente ó reaccionar con un dador de electrón como agua o el ión hidroxilo para formar radicales hidroxilo (Ec. 12, 13) y posteriormente degradar al compuesto orgánico. Un electrón aceptor eficiente es el oxígeno molecular (O_2), que forma un superóxido anión radical ($O_2^{\cdot-}$) después de la captación de electrones (Ec. 5), además, el proceso de fotodegradación puede ser acelerado por el peróxido de hidrogeno (H_2O_2). Durante la reacción, H_2O_2 puede producir radicales hidroxilo por reacción del $O_2^{\cdot-}$ (Ec. 10).

Esquemáticamente, el procesos químicos que ocurren en una partícula del semiconductor, ocurre cuando éste es excitado con luz suficientemente energética (Figura 1.1) En estas condiciones, se crean pares de electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares de electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b) [1.8].

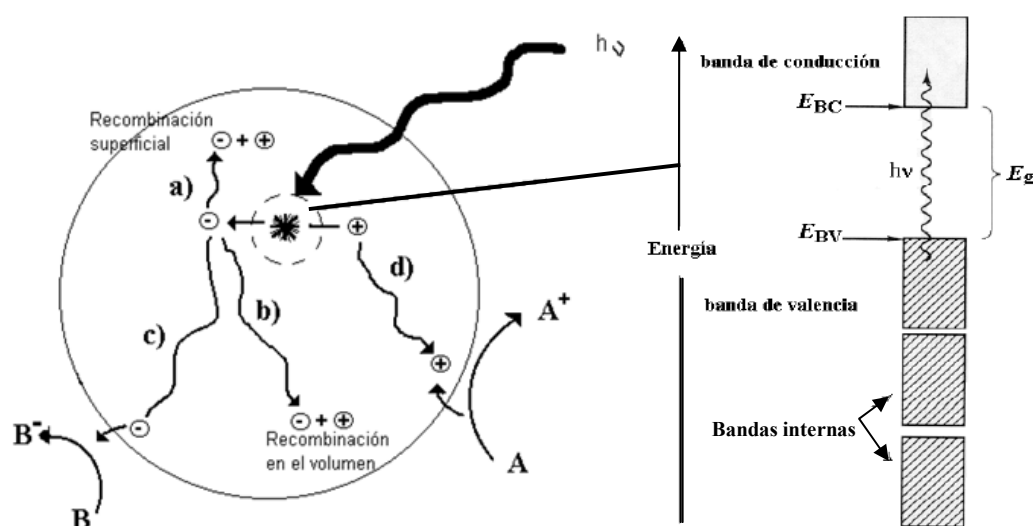
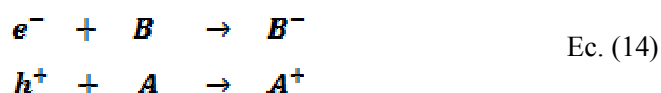


Figura 1.1 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación. (Mills, A. and Le Hunte, S., 1997)

Los electrones reducen a un aceptor de electrones, **B**, adsorbido en la superficie del semiconductor (normalmente oxígeno en una solución aireada) tal como lo muestra el camino **c**. Al mismo tiempo, los huecos pueden aceptar un hueco de la especie **A**, dadora de electrones, de manera que esta especie se oxida (camino **d**).



La ecuación 14 muestra que cuando un electrón es capturado por la especie **B** genera un anión radical **B⁻**, mientras que la captura de un hueco por parte de una especie **A** genera un catión radical **A⁺**, ambos radicales generados son altamente reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros adsorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en una reacción química en el seno de la fase acuosa [1.9].

Los estudios en el campo de la catálisis heterogénea están centrando su interés en los semiconductores por sus propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas; los semiconductores más empleados para este fin son: TiO₂, ZnO, CdS, Al₂O₃, Fe₂O₃, WO₃, etc., e incluso algunos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza [1.9]. Estos materiales pueden excitarse con luz de baja energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm).

La energía necesaria para promover la creación de pares de electrón-hueco depende de la naturaleza del semiconductor y en particular de la diferencia de energía entre sus respectivas bandas de conducción y bandas de valencia. A esta diferencia de energía, se expresa comúnmente en eV, y se denomina banda de energía prohibida o *gap* de energía (E_g). Para un semiconductor con $E_g > 3.0$ eV, su activación será a través de luz ultravioleta; mientras que materiales con $E_g < 3.0$ eV serán activados con luz visible [1.9]. El material por excelencia utilizado como semiconductor es el TiO₂ por sus propiedades estructurales y texturales que hacen a este material sumamente interesante en su forma tipo anatasa por ser la fase que

presenta mayor actividad fotocatalítica; el TiO_2 es un material no tóxico, es estable en solución acuosa y económico; no obstante, presenta el inconveniente de tener un E_g de 3.2 eV, situación que limita su aplicación al no ser activado por medio del espectro solar visible. Diversos esfuerzos han sido realizados para la activación de TiO_2 por acción de la luz visible, entre los estudiados están el dopaje y la sensibilización por colorantes orgánicos, tratamiento térmico, etc. [1.10]

Con el mismo propósito han sido desarrollados diversos métodos de síntesis para la obtención de la TiO_2 pura, destacándose entre ellos el método sol gel, método hidrotérmico, métodos sol-hidrotermal y métodos microemulsión [1.11]. Estos procedimientos permiten obtener nanopartículas de titanio que presentan excelentes propiedades ópticas, alto índice de refracción y buena estabilidad química [1.12].

1.3 Dióxido de titanio (TiO_2).

La titania es un óxido del metal de transición Ti^{4+} , tiene propiedades químicas superficiales excepcionales que se basan en la alta resistencia al ataque de óxidos de azufre y su reducibilidad, por lo cual tiene la facilidad de intercambiar electrones (semiconductor tipo n). Se presenta en tres fases cristalinas, anatasa (tetragonal), broquita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal). Por tratamiento térmico del hidróxido de titanio, la anatasa se cristaliza a temperaturas de 500°C , la cual se transforma a rutilo entre $600\text{-}900^\circ\text{C}$ [1.13]. El rutilo y la anatasa están constituidos por celdas unitarias tetragonales y ambas estructuras contienen un octaedro de TiO_2 ligeramente distorsionado. La estructura cristalográfica de ambas fases se observan en la figura 1.2

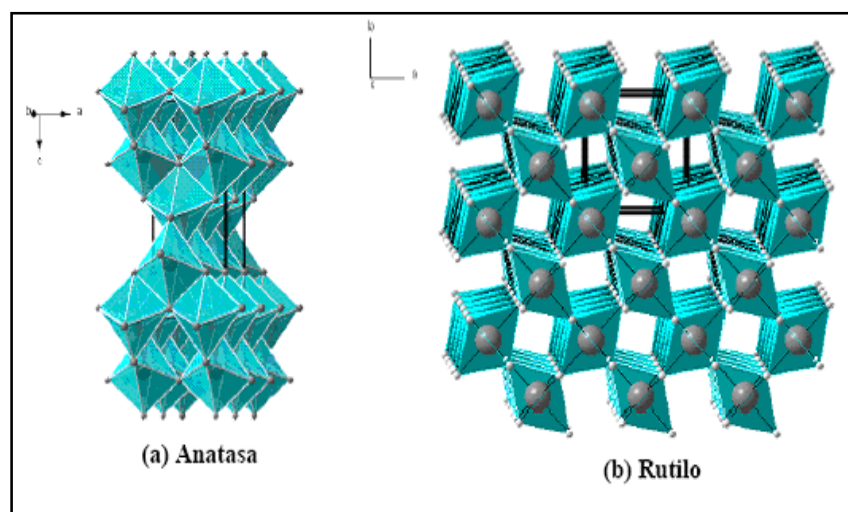


Figura 1.2 Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b) [1.6]

El principal uso del dióxido de titanio es como pigmento inorgánico debido a sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y baja toxicidad. Otros usos de importancia están relacionados con la industria de la cerámica, manufactura del cemento blanco, en productos para el bronceado por la capacidad que poseen los pigmentos de dióxido de titanio de absorber los rayos UV, jabones, en cosmética y como catalizador en fotocatalisis para la remoción de varios contaminantes resistentes a los procesos convencionales, tal como la degradación de fenoles [1.6], y sus derivados, oxidación de cianuros [1.14], de plaguicidas [1.15], pesticidas, degradación de COV's [1.4], etc. Algunos usan el TiO₂ Degussa P25 como punto de referencia para comparar sus resultados con los materiales preparados por los diferentes métodos de síntesis reportados en la literatura.

1.4 Preparación de TiO₂ Degussa P25.

Se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio (TiCl₄) en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200 °C [1.9].



El óxido consiste en una mezcla 80:20% de la estructura anatasa y rutilo. Posee elevada fotoreactividad, debido a la presencia de ambas fases que promueven la separación del par de cargas electrón- hueco, inhibiendo su recombinación. También contiene pequeñas cantidades de otros óxidos ($\text{SiO}_2 < 0.2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.01\%$) y $\text{HCl} < 0.3\%$, es un material no poroso, con una densidad de 3.7 g/cm^3 y una área superficial determinada por BET de $55 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, el tamaño promedio de partícula de este material es de 21 nm, y un diámetro aproximado de $0.1 \mu\text{m}$.

1.5 Variables que afectan el proceso fotocatalítico.

Son varios factores que pueden altera la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítico, a continuación se describen los de mayor relevancia:

1.5.1 Efecto del pH.

El pH de la disolución afecta el tamaño de la partícula, la carga de la superficie del semiconductor, la posición de los máximos y mínimos de las bandas del catalizador [1.16], y la capacidad del sistema de formar radicales para degradar el compuesto orgánico. Una de las características de los semiconductores, es el llamado **punto de carga cero** (pcc), se refiere al pH al cual, en la superficie del catalizador, se adsorbe la misma cantidad de iones OH^- y de iones H^+ . En el caso del TiO_2 , que tiene carácter anfótero, se debe de trabajar a pH diferente al pcc en donde la superficie del óxido no esté cargado. El punto de carga cero (isoelectrico) del TiO_2 se encuentra alrededor de $\text{pH} = 7$ [1.17], según el contaminante en tratamiento. En la degradación de fenoles [1.6], el pH es determinante en la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador, en el caso de otros compuestos orgánicos no se ha demostrado que el pH sea de gran influencia en el proceso de degradación.

1.5.2 Efecto de la temperatura.

El incremento en la temperatura de reacción disminuye la solubilidad del O_2 disuelto, por lo tanto disminuye la disponibilidad de éste en la reacción. Puede suponerse que cuando la

temperatura aumenta, la cinética de la reacción mejora al provocar un aumento del choque de las partículas del sustrato y del semiconductor, sin embargo algunos radicales tiene baja energía de activación, por lo tanto no se ven influenciados por la temperatura [1.3].

1.5.3 Intensidad de la radiación.

La intensidad de la radiación afecta considerablemente la velocidad de reacción. La figura 1.3 muestra esquemáticamente la influencia de este parámetro. El cambio de orden de 1 a 0.5 significa que la recombinación de e_{BV}^- y h_{BC}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiactivo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del espectro solar y en la baja dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de la radiación. Es importante notar que aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radiactivo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el fotorreactor. [1.6]

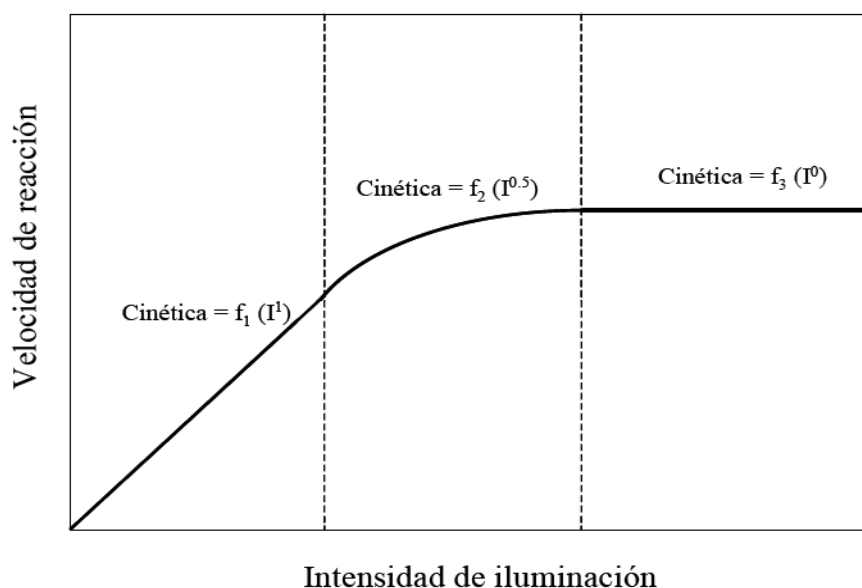


Figura 1.3 Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación. [1.6]

1.5.4 Adsorción.

La adsorción puede tener una particular importancia, ya que las reacciones fotocatalíticas pueden realizarse entre la interface solución-superficie del TiO₂ o bien, ser promotor de que del sustrato se descomponga en distintas especies que hacen que las reacciones de degradación se produzcan en la disolución. [1.3]

1.5.5 Característica del catalizador.

Un catalizador con alta área superficial, distribución de poro de tamaño uniforme, forma esférica de partículas y ausencia de porosidad interna mejora notablemente el proceso fotocatalítico. [1.3]

1.5.6 Foto- reactor.

Un material con una elevada transmisión de luz UV y una alta resistencia a la degradación hace que se las posibilidades de elección sean limitada. Entre las posibles alternativas se encuentran los fluoropolímeros (inertes químicamente, con una buena transmisividad y resistencia y buenos difusores de luz UV), materiales acrílicos y varios tipos de vidrio (necesariamente con bajo contenido en hierro ya que éste absorbe luz UV).

El cuarzo es un material excelente pero muy costoso lo que lo invalida desde el punto de vista práctico. La utilización de materiales plásticos puede ser una buena opción ya que existen diversos materiales (politetrafluoroetileno, etileno-tetrafluoroetileno, etilpropileno fluorado, materiales acrílicos, etc.) que pueden ser extruídos en forma tubular y poseen las características necesarias de transmisividad y resistencia térmica, así como el mantenimiento de sus propiedades durante el uso a la intemperie. Sin embargo, la desventaja es cuando surge la necesidad de incrementar el espesor del material, cuando se desea que el reactor soporte condiciones de presión media o elevada y el hecho de que las conexiones normalmente pueden soportar menos presión debido a la falta de rigidez del material. Esto puede suponer un problema cuando se desea impulsar el agua a través de colectores conectados en serie.

Otra alternativa para la fabricación de foto-reactores es el vidrio, siempre y cuando contenga bajo contenido en hierro, como es el caso del borosilicato (Pirex). [1.18]

1.5.7 Cinética de la reacción.

Este parámetro se ve influenciado por la concentración del contaminante a degradar y de la energía que llegue a la disolución (fotones de luz), debe de ser suficiente para provocar la generación de par de electrón- hueco [1.19], un proceso fotocatalítico eficiente debe ser capaz de remover tanto el contaminante inicial como los intermediarios generados durante el proceso.

La expresión matemática usada para describir la cinética del proceso catalítico es del tipo Langmuir- Hinshelwood (L-H).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{Ad} k C_0}{1 + K_{Ad} C_0} \quad \text{Ec. (15)}$$

$$t = \frac{1}{K_{Ad} k} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{k} (C_0 - C) \quad \text{Ec. (16)}$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_{Ad} k t = -k_{app} t \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde k es la constante de velocidad de la reacción que transcurre en el centro activo de la superficie del catalizador, y K_{ad} es la constante de adsorción del compuesto [1.20]. Los valores de estas constantes son afectados e influenciados por diversos parámetros físicos que se describirán posteriormente.

La ecuación 15 modela el mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta, sin embargo en la práctica, se ha demostrado que su utilización puede extenderse a otros mecanismos. El modelo es una función implícita de la concentración y representa una conversión gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . De acuerdo a Herrmann [1.21], cuando se tiene una solución de contaminante diluido ($C < 10^{-3}$ M, $KC \ll 1$) la reacción es aparentemente

de primer orden, mientras que para concentraciones mayores ($C > 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $KC \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima, y el orden aparente de reacción es cero (Figura 1.4).

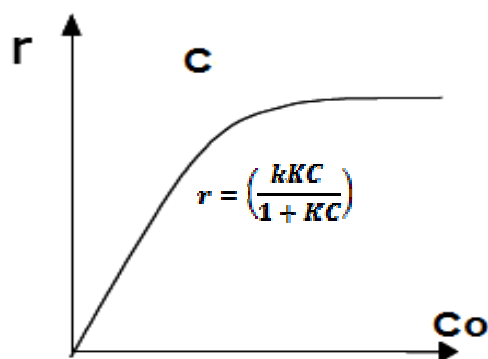


Figura. 1.4 Concentración inicial C del reactivo. [1.21]

Los parámetros físicos que tienen influencia sobre la cinética de la reacción son los siguientes.

1.5.7.1 Masa del catalizador.

Cuando se trabaja con un fotorreactor de flujo estático o continuo, las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa del catalizador (figura 1.5). Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo por encima de un cierto valor de m , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de m . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Estos límites corresponden a la cantidad máxima de TiO_2 en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, está completamente iluminada. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible. La masa óptima de catalizador debe elegirse de manera que: (1) evite un exceso inútil de catalizador y (2) asegure la absorción total de los fotones. Estos límites varían entre 0.2 y 2.5 g/L de titania en fotorreactores tipo batch y slurry. [1.21]

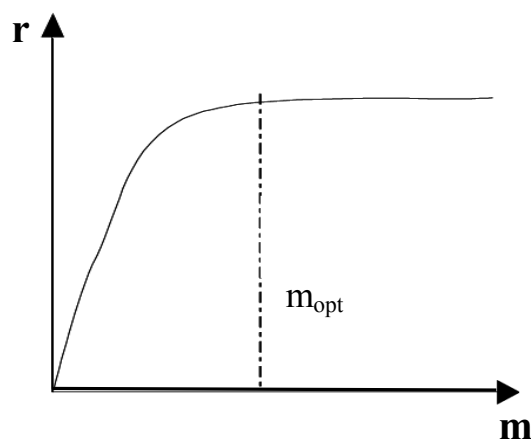


Figura 1.5 Dependencia de la masa del catalizador [1.21].

1.5.7.2 Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción en función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador (Figura 1.6), con un umbral correspondiente a una energía prohibida de 3.02 eV para el TiO_2 , es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A)

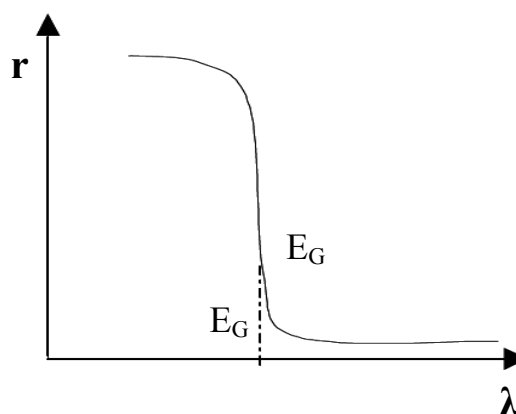


Figura 1.6 Longitud de onda [1.21]

1.6 Colorantes.

Los colorantes son sustancias resistentes a los procesos de purificación convencionales, debido a que poseen estructuras muy complejas, a demás son las sustancias de mayor abundancia en las aguas desechadas por la industria del cuero, cacao, papelera, textil, petroquímica, etc.

Una sustancia tiene “color” cuando absorbe selectivamente radiaciones luminosas de longitud de ondas correspondientes a la zona visible del espectro electromagnético (400-700 nm). La naturaleza de las sustancias y la selectividad de las ondas del espectro electromagnético producen color, estos colores son impartidos por los grupos *cromóforos*, los cuales tienen en su estructura enlaces covalentes dobles y la acumulación de éstos hace que dichas sustancias tengan color [1.22]. La clasificación de los grupos cromóforos son: azo- $\text{N}=\text{N}$ -, carbonilo $\text{C}=\text{O}$, carbimino $\text{C}=\text{NH}$, carino $\text{C}=\text{N}$ -, nitroso $\text{N}=\text{O}$, etileno $\text{C}=\text{C}$ -, disulfuro $\text{S}=\text{S}$ -, etc.

Para que una sustancia coloreada sea además colorante, es decir, posea la capacidad de teñir fibras, no basta con que sus moléculas contengan grupos cromóforos, también se requiere la presencia, en determinadas posiciones de la molécula, de grupo adicionales, llamados *auxócromos*, estos grupos ceden a los colorantes propiedades de electrolito, que pueden ser ácidos o básicos. Los grupos auxócromos se clasifican en: hidroxílicos y derivados OH -, OR -, aminos y derivados NH_2 -, NHR -, NR_2 -, sulfónicos SO_3H -, carboxílicos COOH -, entre otros. [1.22]

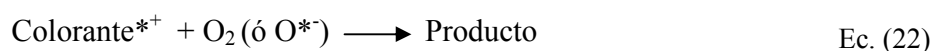
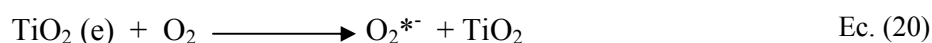
Los colorantes se clasifican en: natural y artificial, sin embargo hacer una distinción entre estas dos clasificaciones suele ser difícil, porque al tratar, que un colorante de origen natural sea estable, identificable, con tono uniforme y duradero es necesario tratarlo químicamente, lo que ocasiona que la solución adquiera propiedades muy complejas. La industria textil emplea una amplia variedad de tintes y otros compuestos químicos, incluidos los ácidos, bases, sales, agentes humedecedores y otros acabados auxiliares; dependiendo del método de fijación de la fibra textil [1.23], se estima que al teñir el 90% del colorante acaba en los tejidos, en consecuencia, alrededor del 1 al 15% de los tintes utilizados se pierden en los residuos [1.24], estos efluentes son difíciles de tratar por tecnologías convencionales debido a las estructuras de los mismos [1.25] particularmente los azo colorantes que contiene uno o más enlaces dobles ($\text{N}=\text{N}$ -). Cuando las aguas de desecho con elevada coloración y carga de materia orgánica llegan a los ríos, lagunas, mares pueden modificar el ecosistema, reduciendo la transparencia del agua e impidiendo la penetración de la luz solar, afectando el ciclo natural de autodepuración que tiene el medio acuático.

Las tecnologías de oxidación avanzadas se consideran prometedoras para tratar este tipo de efluentes [1.26, 1.23].

1.7 Mecanismos de oxidación fotocatalítica de colorantes.

En el apartado 1.2 de Fotocatálisis Heterogénea, en particular en la figura 1.1 se explica de manera general el funcionamiento y mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico. Si el TiO_2 es irradiado con un fotón se crean pares de electrones-hueco de la banda de valencia hacia la banda de conducción, y los huecos generados reaccionan con el agua adsorbida o con grupos OH para formar radicales OH^* altamente reactivos capaces de oxidar a la materia orgánica transformándola a CO_2 y H_2O .

Ghanem y col. [1.27], reportaron la foto-oxidación de un azo colorante. El siguiente esquema de ecuaciones describe el mecanismo por etapas.



Colorante^* : *Colorante en estado de excitación.*

Colorante^{*+} : *El colorante pierde una carga de electrón*

Este mecanismo sugiere que la molécula de colorante adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador puede ser excitado por fotones de luz visible o luz UV (Ec. 18). Entonces la degradación ocurre rápidamente después de la inyección de carga del colorante dentro del semiconductor, es decir el electrón de la molécula del colorante excitado es inyectado dentro de la banda de conducción del TiO_2 , y el catión radical formado en la superficie de éste probablemente es el reactivo más importante e iniciador de la degradación para producir productos estables (Ec. 8-11).

1.8 Antecedentes.

Wen S. Kuo [1.28], consideró recientemente que el proceso fotocatalítico usando TiO_2 es una alternativa eficiente para la remoción del color en las aguas residuales. Su estudio se enfocó en la degradación del reactivo azul 21, reactivo rojo 195 y el reactivo amarillo 145, utilizando TiO_2 Degussa P25 en presencia de un aceptor de electrones como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o peróxodisulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) para promover la velocidad de decoloración: La concentración utilizada de los agentes oxidantes fue de 40 mg/L, 120 mg/L, y 240 mg/L, y observó que a mayor concentración de agentes oxidantes se obtienen elevadas conversiones en menor tiempo de reacción. El uso de peróxodisulfato como aceptor de electrones aumentó la velocidad de decoloración debido a que al descomponerse produce el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ que promueve la competencia de electrones y evita la recombinación de pares de electrón-hueco aumentando la oxidación de los contaminantes orgánicos presentes en el agua.

Gómez y col. [1.29] estudiaron el efecto de la sulfatación sobre la fotoactividad del TiO_2 preparado por el método sol-gel, usaron tetra-n-butóxido de titanio como precursor en mezcla de terbutil-alcohol y agua, los materiales fueron calcinados a 600°C , en su estudio reportaron que los materiales sulfatados presentan mayor área específica y que son más activos fotocatalíticamente, atribuido a que estos materiales solo presentan la fase anatasa, reportado como la fase más activa del óxido de titanio y de gran importancia en área de la fotocatalisis, mientras que los no sulfatados son menos activos por estar constituidos por una mezcla de fase anatasa-rutilo (81%-19%) con una energía de banda prohibida $E_g = 3.33\text{ eV}$ y 3.03 eV para el $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{\cdot-}$ respectivamente.

Dhage y col [1.11] se enfocaron a la obtención de TiO_2 mediante una mezcla de TiCl_4 – agua y ácido tartárico (relación molar de 1:2), la síntesis se llevo a cabo a 100°C . Los materiales obtenidos fueron calcinados a 200, 350 y 800°C , observaron que al calcinar a 200°C no se forma ninguna fase cristalina, ratificando que a temperatura $>200^\circ\text{C}$ las fases cristalinas del oxido de titanio aparecen y a temperatura $>350^\circ\text{C}$ la fase rutilo se incrementa, concluyeron que la temperatura óptima para obtener catalizadores activos con mayor concentración de fase anatasa es 350°C , a esta temperatura obtuvieron materiales con área

específica de 80 m²/g, y tamaño de cristal de alrededor de 10 nm para la anatasa y 40 nm para la fase rutilo.

Rajeev y col. [1.30] investigaron el efecto de las propiedades físicas de las nanopartículas de TiO₂ (tamaño de partícula, forma, área superficial, estructura del cristal y composición de fase). Utilizaron el método hidrotérmico para preparar tres materiales mezclando agua y etanol, que posteriormente fueron calentados en autoclave a 140, 150 y 220°C, una vez alcanzada la temperatura deseada agregaron etóxido de titanio y agua, el producto obtenido fue secado a 60 °C. Los catalizadores solo presentaron la fase anatasa y al aumentar la relación del precursor y la temperatura de calentamiento el tamaño de cristal aumento de 5-15 nm, por consiguiente, el área específica se redujo de 251-83 m²/g. De la misma forma prepararon otros tres materiales usando una mezcla de cloruro de titanio y agua, agregando a la solución acuosa ácido clorhídrico como agente peptizante, posteriormente ajustaron un material a pH = 1 y el resto a pH =0.25 adicionando una solución acuosa de hidróxido de sodio, las partículas de TiO₂ se calentaron en un autoclave a 100°C y se secaron a 60°C. Observaron que el material ajustado a pH=1 solo desarrolló la fase rutilo con tamaño de cristal de 5.4 nm y área específica de 110 m²/g y los dos catalizadores ajustados a pH= 0.25 mostraron una mezcla de fase anatasa-rutilo (40/60 y 70/30) con tamaño de cristal de 5.2 nm para la fase anatasa y 5.4 nm para la fase rutilo. Los materiales se evaluaron en la degradación del rojo congo, la decoloración total del colorante fue de 15 a 30 min al usar los catalizadores con fase anatasa, siendo estos más activos que el catalizador Degussa P25, y el catalizador menos activo fue el ajustado a pH =1 donde la fase rutilo predominó, concluyeron que el tamaño de partícula y el área superficial son los factores más importantes en la influencia de la actividad fotocatalítica.

Liu y col. [1.31] estudiaron la degradación de tres colorantes azoicos; el ácido naranja 7, rojo MX-5B y el reactivo negro 5 en presencia de nanocristales de TiO₂ dopado con nitrógeno. La preparación de los materiales fue mediante el método sol-gel usando una mezcla Isopropóxido de titanio y etanol, la modificación del material fue en la etapa de hidrolisis agregando solución acuosa de amonía. Los materiales se calcinaron a 400°C, reportaron que el material solo presento la fase anatasa, con tamaños de cristal de alrededor de 10 nm, por medio de TEM observaron cristales bien definidos a diferencia del material no calcinado que

tiende a formar aglomerados con estructuras amorfas. Reportaron que este material puede ser activado por luz visible, con excelentes resultados atribuidos a la adición de nitrógeno que modifica la estructura electrónica del catalizador reduciendo la energía de banda prohibida. Las pruebas de degradación siguieron el modelo de Langmuir-Hinshewood, con cinéticas de pseudo primer orden.

Wilasinee y col. [1.32] prepararon nanocristales de TiO_2 por el método solvotermal usando n-butóxido de titanio (15-25 g) como precursor suspendido en tolueno y calentado desde 300-350°C en autoclave, estos materiales tienen tamaño de cristal que fluctúan entre 9 y 15 nm, el aumento de la concentración del precursor y la temperatura de calentamiento fueron determinantes para el crecimiento del tamaño de cristal y la reducción del área específica de los materiales, mediante este método se logró obtener catalizadores eficientes para la descomposición de etileno, la única fase registrada fue la anatasa por lo tanto reportaron que la conversión de etileno es alta cuando se incrementa el tamaño de cristal del TiO_2 .

Colón y col. [1.33] modificaron el $\text{Ti}(\text{OH})_4$ obtenida por sol-gel con H_2SO_4 1 M, observaron que los materiales sulfatos son eficientes fotocatalíticamente para degradar fenoles en presencia de luz UV, sobre todo aquellos materiales que fueron calcinados a 700°C, observaron que el efecto de sulfatación se hace más evidente cuando se calcina a temperaturas elevadas, al igual que Gómez en el 2003 obtuvieron materiales con 100% de fase anatasa y área específica muy superior a la titania comercial, que está a su vez decrece al aumentar el porcentaje de ion sulfato en el sólido, de igual forma la fase rutilo se hace presente. Reportaron también que la descomposición del sulfato ocluido en la superficie del catalizador ocurre entre 400 y 800°C.

Agatino y col. [1.34] sintetizaron nanocristales de TiO_2 por termohidrólisis de TiCl_4 en solución acuosa de HCl o NaCl, los resultados obtenidos por DRX mostraron que la mezcla de fase rutilo y brokita aparece cuando la hidrólisis de TiCl_4 se lleva a cabo en solución diluida de HCl, observaron que al calentar los materiales por más de 48 h a 100°C, la fase anatasa y rutilo desaparecen progresivamente, incrementando el porcentaje de fase brokita. Otra parte de su estudio se enfocó a variar la relación de $[\text{Cl}]/[\text{Ti}] = 18, 26, 38$, observaron que si se

incrementa la relación de $[Cl]/[Ti]$, se obtienen únicamente las fase rutilo y brokita. En el estudio se concluye que la acidez, la concentración de titanio y temperatura son las que gobiernan la morfología, tamaño y estructura de las nanopartículas de TiO_2 sintetizados por temohidrólisis de $TiCl_4$. La presencia de soluciones como el HCl o HNO_3 conducen al desarrollo de la fase brookita en el material.

Leda y col. [1.35] estudiaron la preparación de TiO_2 por el método sol-gel a partir de Tetrabutóxido de titanio (TBOT) e Isopropóxido de titanio (IPOT) como precursores, todos los materiales fueron calcinados a $400^\circ C$, reportaron que la decoloración del reactivo C.I naranja-122 alcanzó el 100% de la decoloración en solo 15 minutos de reacción usando el catalizador TiO_2 -IPOT, bajo las mismas condiciones de reacción se evaluó el catalizador TiO_2 -TBOT alcanzando el mismo porcentaje de degradación pero en 40 minutos de reacción, la alta actividad del catalizador TiO_2 -IPOT fue atribuido al área específica, ya que al usar isopropóxido de titanio como precursor del dióxido de titanio el área específica fue de $81.6 m^2/g$ y el material preparado con tetrabutóxido de titanio como precursor solo presento $55 m^2/g$ de área específica. Sin embargo, concluyeron que el catalizador más eficiente es el TiO_2 -TBOT, debido a que en 60 min de reacción se obtuvo una reducción del carbón orgánico de 65.8% contra 27.7% que se obtiene con el catalizador TiO_2 -IPOT.

K. M. Parida y col. [1.36] reportaron la preparación de TiO_2 por el método sol-gel usando tetraisopropil ortotitanate como precursor disuelto en isopropanol, los materiales resultantes fueron modificados con H_2SO_4 1 M de tal manera que se obtuvieron TiO_2/SO_4^{-2} a 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5 % p/p seguido de una calcinación a $400^\circ C$ por 4 h. Las técnicas de caracterización utilizadas para observar las propiedades texturales y estructurales del TiO_2 y TiO_2/SO_4^{-2} fueron DRX, BET, FTIR y SEM, los resultados de los análisis mostraron que estos materiales son mesoporosos y la adición del ión sulfato a la titania pura puede inhibir la transformación de fase, aumentar el área específica, reducir el tamaño de cristal y mejorar la estabilidad del TiO_2 . Por espectroscopia FTIR identificaron picos en $1375 cm^{-1}$ correspondiente a las vibraciones de S=O, señales en 1131 y $1044 cm^{-1}$ son frecuencias características del SO_4^{-2} , bandas localizadas en la región de $3200-3400 cm^{-1}$ asignadas a los grupos OH, vibraciones en $1630 cm^{-1}$ atribuidas H-O-H fisisorbida en el material, en 436 y $495 cm^{-1}$ identificaron picos

correspondientes a las vibraciones de O-Ti-O para la titania pura y para $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ fue identificada en 476 cm^{-1} . La actividad fotocatalítica de los catalizadores se evaluó en la degradación de naranja de metilo, estudiaron variables como la cantidad de catalizador utilizada en la reacción, efecto del porcentaje del sulfato en el material, efecto del pH, efecto del H_2O_2 . Observaron que las muestras con 2.5 % p/p de sulfato muestran alto porcentaje de degradación comparada con el resto a las mismas condiciones de reacción, otro hecho importante que observaron fue el aumento de la velocidad de degradación cuando se trabaja a pH ácidos.

Sung y col. [1.37] prepararon nanopartículas de TiO_2 por hidrólisis y condensación de TiCl_4 en una mezcla de isopropanol/agua, los materiales fueron probados en la fotodegradación de azul de metileno, un colorante resistente a la biodegradación, reportaron un tamaño de partícula que oscilan alrededor de 5-17 nm con alta proporción de la fase anatasa, sin embargo a medida que se aumenta la temperatura de calcinación, el contenido de la fase rutilo se incremento y el área específica se redujo. Los materiales obtenidos por este método presentaron bandas características en $653\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ atribuido a las vibraciones Ti-O y a 1643 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del grupo OH presentes en la estructura del sólido. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 son de tipo IV que caracteriza a los materiales mesoporosos y la histéresis observada para estos materiales es de tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ.

El objetivo general de este trabajo es degradar fotocatalíticamente el naranja de metilo (NM) empleando TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$, en presencia de luz ultravioleta a fin obtener una degradación total o parcial de este colorante azoico presente en el agua. La molécula de NM fue elegido como molécula modelo por estar clasificado como carcinogénico, mutagénico y difícil de degradar por tecnologías convencionales por tener en su estructura un grupo sulfónico, responsable de su elevada solubilidad en el agua. En la figura 1.7 se presenta la formula química del NM.

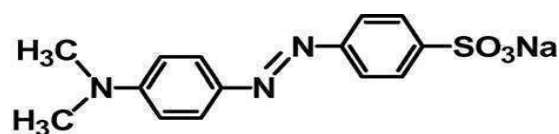


Figura 1.7 Estructura química del naranja de metilo. [1.38, 1.39]

Gomathi Devi y col. en el 2009 [1.39] estudiaron la degradación de naranja de metilo (NM) por el proceso fenton, propusieron el siguiente mecanismo de degradación del colorante azoico (figura 1.8).

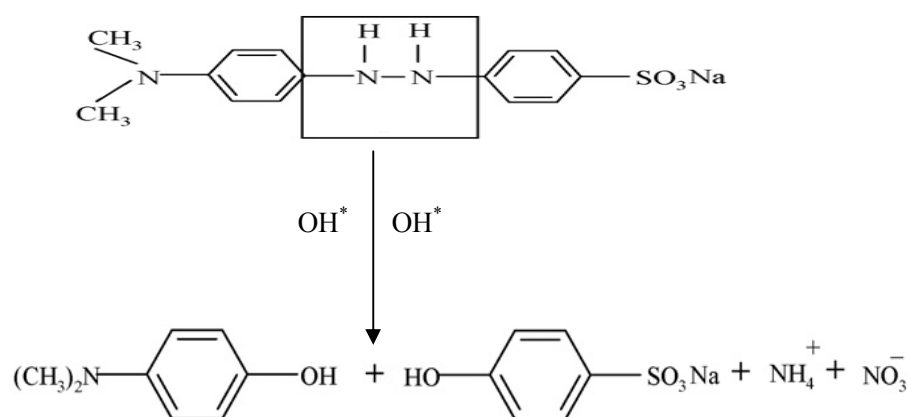


Figura 1.8 Mecanismo de degradación del naranja de metilo.

Los radicales hidroxilos pueden atacar al cromóforo de la molécula de NM dividiéndola, la ruptura de este grupo es el responsable de la decoloración. En la figura 1.9 se reporta los posibles intermediarios formados después de 90 minutos de reacción, identificados por espectroscopia de masas que hizo posible medir la intensidad de los picos e identificarlos de acuerdo a la relación masa-carga (m/z). De acuerdo a esta técnica Gomathi Devi reporta la formación de aminas aromáticas sustituidas a los 10 min de reacción y que al romper el grupo azo ($N=N$) da lugar a la formación de dos anillos aromáticos que a la vez se puede convertir en aminas cuando son adsorbidas sobre la superficie del hierro, a los 30 min de reacción reportan la formación del ácido bencen-sulfónico y anilina, después de 1 h de reacción observaron la formación de benceno y fenol, las muestras analizadas a los 75 min identificaron nuevamente la molécula de benceno por lo que concluyeron que el benceno es un intermediario estable

durante el transcurso de la reacción, finalmente las muestras analizadas a 90 min de reacción mostraron picos en m/z correspondientes al CO_2 , que confirma la completa degradación del colorante.

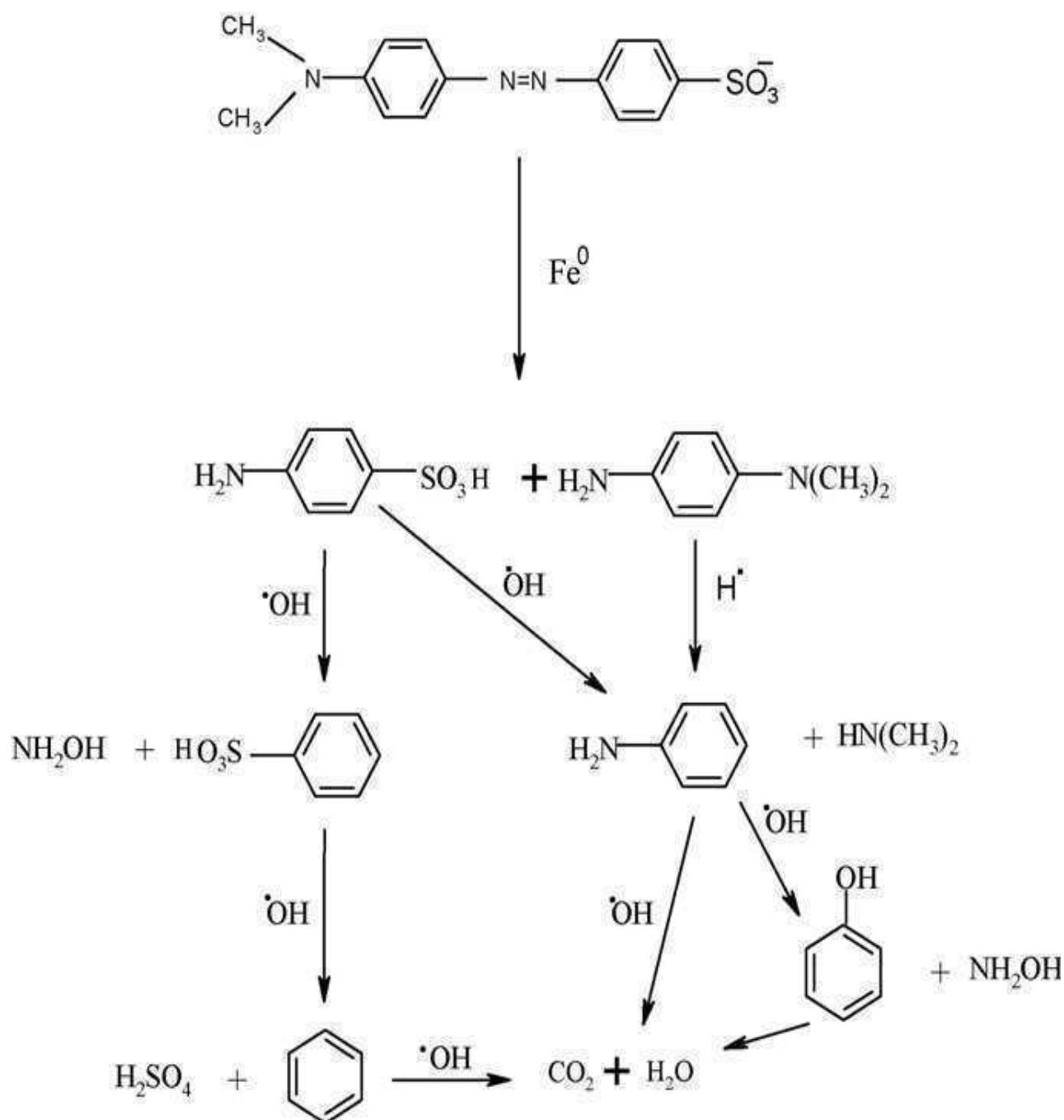


Figura 1.9 Probable mecanismo de degradación del naranja de metilo [1.39]

BIBLIOGRAFÍA.

- [1.1] http://html.rincondelvago.com/contaminacion-del-agua_4.html
- [1.2] Xavier Doménech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter; (2005) “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes” CNEA-CAC-UAQ #95-Q-03-05 pp. 3-24
- [1.3] Erick Danilo Tello Rendón; (2001), Tesis de doctorado, “Optimización de Tecnologías Fotocatalíticas de Oxidación Avanzada Aplicadas al Tratamiento de Residuos Líquidos de Laboratorio”, las Palmas de Gran Canaria.
- [1.4] Gonzales Paredes Ranulfo Osvaldo; (2007), Tesis de doctorado, “Degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles (COV’s) de BTX’s en fase gaseosa utilizando TiO₂, TiO₂-Fe, TiO₂-Cu, TiO₂-Pt como catalizador soportado en perlas de vidrio, alúmina y fibra de vidrio”, ITCM (DEPI)
- [1.5] Juan miguel Marín, Juan Montoya, Estela Monsalve, Carlos Fidel Granda, Luis Alberto Rios, Gloria Restrepo; (2007), Scientia Et Technica, “Degradación de naranja de metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada”, pp. 435-440, vol. XIII, núm. 034, Universidad tecnológica de Pereira, Colombia;
- [1.6] Del Ángel Sánchez Teresa de Jesús; (2007), Tesis de maestría, “Degradación fotocatalítica de fenol y clorofenol empleando TiO₂-SO₄²⁻ dopada con Cu en medio acuoso” ITCM (DEPI)
- [1.7] Contreras Bermúdez Raúl Enrique; (2003), Tesis de maestría, “Oxidación de fenol en presencia de arcillas piraleadas con Al como catalizador y H₂O₂ como medio oxidante”, ITCM (DEPI)
- [1.8] Mills, A. and Le Hunte, S; (1997), “J. Photochem. Photobiol”, pp. 1-35, vol. 108
- [1.9] Peiro Muñoz Ana M.; (2003), Tesis de doctorado, “Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde: Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos-preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves”, Universidad Autónoma de Barcelona.
- [1.10] S. W. Lee, H. Du, H. Chen, B. Y. Hur; (2006), Key Engineering Materials, “Tribological properties of plasma sprayed TiO₂ coating”, pp. 377-380, vol. 317-318.
- [1.11] S. R. Dhage, S. P. Gaikwad and V. Ravi; (2004), Bull. Mater. Sci., “Synthesis of nanocrystalline TiO₂ by tartarate gel method”; pp. 487-489, vol. 27, No. 6
- [1.12] Yin Zhao, Chunzhong Li, Xiuhong Liu, Feng Gu, Haibo Jiang, Wei Shao, Ling Zhang, Ying He; (2007), Materials Letters, Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles, pp. 79-83, vol. 61.

- [1.13] Meléndez Hernández J.; (2001), Tesis de Maestría, ITCM (DEPI)
- [1.14] Edison Gil Pavas; (2005) “Oxidación fotocatalítica del cianuro”, Universidad EAFIT, Medellín
- [1.15] Edgar Moctezuma, Higo Zamarripa, Elisa Leyva; (2003), Revista internacional de contaminación Ambiental, “Degradación fotocatalítica de solución de alta concentración de PARAQUAT”, UNAM, pp. 117-125, vol. 19, No. 003.
- [1.16] Blanco Julián; (2001, 2004), CYTED, “Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea”. Argentina
- [1.17] A. H. Mahvi, M. Ghanbarian, S. Nasser, A. Khairi; (2009), Desalination, “Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles”, pp. 309-316, vol. 239.
- [1.18] B. Neppolian, Q. Wang, H. Jung, H. Choi; (2008), Ultrasonics Sonochemistry “Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO₂ nano-particles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application”, pp. 649-658, vol. 15
- [1.19] Ken-Ichi Okamoto, Yasunori Yamamoto, Hiroki Tanaka, and Akira Itaya; (1985), Bull. Chem. Soc. Jpn. “Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ powder”, pp. 2023-2028, vol.58
- [1.20] Chen Dingwang, Ajay K. Ray; (1999), Applied Catalysis B: Environmental “Photocatalytic Kinetics of Phenol and its Derivatives over UV Irradiated TiO₂”, pp. 143-157, vol. 23.
- [1.21] Jean-Marie Hermann; (1999), Catalysis Today, “Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants”, pp. 115-129, vol. 53
- [1.22] Martínez de las Marías, P. (1976). “Química y Física de las Fibras Textiles” 1ª edición, Alambra, S. A.
- [1.23] Raphael B. M. Bergamini, Eduardo B. Azevedo, Lucia R. Raddi de Araújo; (2009), Chemical Engineering Journal, “Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics”, pp. 215-220, vol. 149
- [1.24] Zulkarnain Zainal, Lee Kong Hui, Mohd Zobir Hussein, Abdul Halim Abdullah, Imad (Moh'd Khair) Rashid Hamadneh; (2009), Journal of Hazardous Materials, “Characterization of TiO₂-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process”; pp. 138-145, vol. 164

- [1.25] Raquel O. Cristóvão, Ana P. M. Tavares, Adriano S. Ribeiro, José M. Loureiro, Rui A. R. Boaventura, Eugénia A. Macedo; (2008), *Bioresource Technology*, “Kinetic modelling and simulation of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes”, pp. 4768-4774 vol. 99
- [1.26] Diego Ivan Petkowicz, Rodrigo Brambilla, Cláudio Radtke, Carlos Daniel Silva da Silva, Zênis N. da Rocha, Sibeles B.C. Pergher, João H.Z. dos Santos; (2009), *Applied Catalysis A: General* “Photodegradation of methylene blue by in situ generated titania supported on a NaA zeolite”, pp. 125-134, vol. 357
- [1.27] Ghanem Zayani, Latifa Bousselmi, Farouk Mhenni, Ahmed Ghrabi; (2009), *Desalination*, “Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor”, pp. 344-352, vol. 246
- [1.28] Wen S. Kuo; (2002), *Journal of environmental science and health*, “Effect of electron acceptors on photocatalytic decolorization of organic dyes in water”, pp. 1581-1591, Vol. A37, No. 8
- [1.29] R. Gómez, T. López, E. Ortiz-Islas, J. Navarrete, E. Sánchez, F. Tzompanntzi, X. Bokhimi; (2003), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, “Effect of sulfation on the photoactivity of TiO₂ sol-gel derived catalysts”, pp. 217-226, vol. 193
- [1.30] Rajeev K. Wahi, William W. Yu, Yunping Liu, Michelle L. Mejia, Joshua C. Falkner, Whitney Nolte, Vicki L. Colvin; (2005), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, “Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO₂”, pp. 48-56, vol. 242
- [1.31] Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda; (2005), *Chemosphere*, “Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts”, pp. 11-18, vol. 61
- [1.32] Wilasinee Kongsuebchart, Piyasan Praserttham, Joongjai Panpranot, Akawat Sirisuk, Piyawat Supphasrironjaroen, Chairit Satayaprasert; (2006), *Journal of Crystal Growth*, “Effect of crystallite size on the surface defect of nano-TiO₂ prepared via solvothermal synthesis”, pp. 234-238, vol. 297
- [1.33] G. Colón, M. C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M. G. Cutrufello, J. A. Navío; (2006), *Applied Catalysis B: Environmental*, “Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst”, pp. 45-59, vol. 63
- [1.34] Agatino Di Paola, Giovanni Cufalo, Maurizio Addamo, Marianna Bellardita, Renzo Campostrini, Marco Ischia, Riccardo Ceccato, Leonardo Palmisano; (2008), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, “Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions”, pp. 366-376, vol. 317

- [1.35] Leda Maria Saragiotto Colpini, Helton José Alves, Onélia Aparecida Andreo dos Santos, Creusa Maieru Macedo Costa; (2008), *Dyes and Pigments*, “Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the solegel method”, pp. 525-529, vol. 76
- [1.36] K. M. Parida, N. Sahu, N. R. Biswal, B. Naik, A. C. Pradhan; (2008), *Journal of Colloid and Interface Science*, “Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light”, pp. 231-237, vol. 318
- [1.37] Sung-Yeon, Kim, Tae-Ho, Lim, Tae-Sun Chang; (2007), *Catalysis letter* “Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of $TiCl_4$ ”, pp. 112-118, vol. 117
- [1.38] Tsutomu Tasaki, Tsubasa Wada, Kanji Fujimoto, Shinji Kai, Kaoru Ohe, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Masato Kukizaki; (2009), *Journal of Hazardous Materials* “Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles”; pp. 1103-1110, vol. 162
- [1.39] L. Gomathi Devi, S. Girish Kumar, K. Mohan Reddy, C. Munikrishnappa; (2009), *Journal of Hazardous Materials*, “Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism”, pp. 459-467, vol. 164

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de TiO₂ puro.

En este capítulo se describe la preparación del TiO₂ por el método hidrotérmico según lo reportado por Sung y col. [2.1] con algunas modificaciones en la preparación de los materiales.

El Ti(OH)₄ se preparó en un reactor de vidrio, se mezcló hidroxipropil celulosa (*HPC*) (Aldrich), con agua destilada y 2-propanol (99.5%, Aldrich) mediante agitación magnética, la mezcla se enfrió a 4°C en baño de etilenglicol y se añadió lentamente tetracloruro de titanio 3 M (JT Baker). La solución acuosa resultante se calentó a 70°C y se mantuvo a esta temperatura por 1 h. Finalmente, se adicionó hidróxido de amonio (29.4%, Fermont) para neutralizar y obtener el precipitado, se dejó en agitación por 1 h a 70°C, para después añejar a temperatura ambiente por 24 h.

El material se recuperó por filtración a vacío, se lavó con agua destilada y acetona. El secado se realizó a 120°C durante 24 h y posteriormente se calcinó en atmósfera estática durante 3 h. La representación esquemática de la síntesis se reporta en la figura 2.1.

2.2 Preparación de TiO₂ modificado con ión sulfato.

La adición del ión sulfato al Ti(OH)₄ se efectuó después de la etapa del secado, agregando la cantidad necesaria de H₂SO₄ 1 M (97.0%, Fermont) para obtener materiales sulfatados al 3 y 7% en peso teórico [2.2], la pasta obtenida se secó a 120°C por 24 h, finalmente el material se calcinó a las mismas condiciones que la titania pura. La preparación del catalizador se reporta esquemáticamente en la figura 2.2.

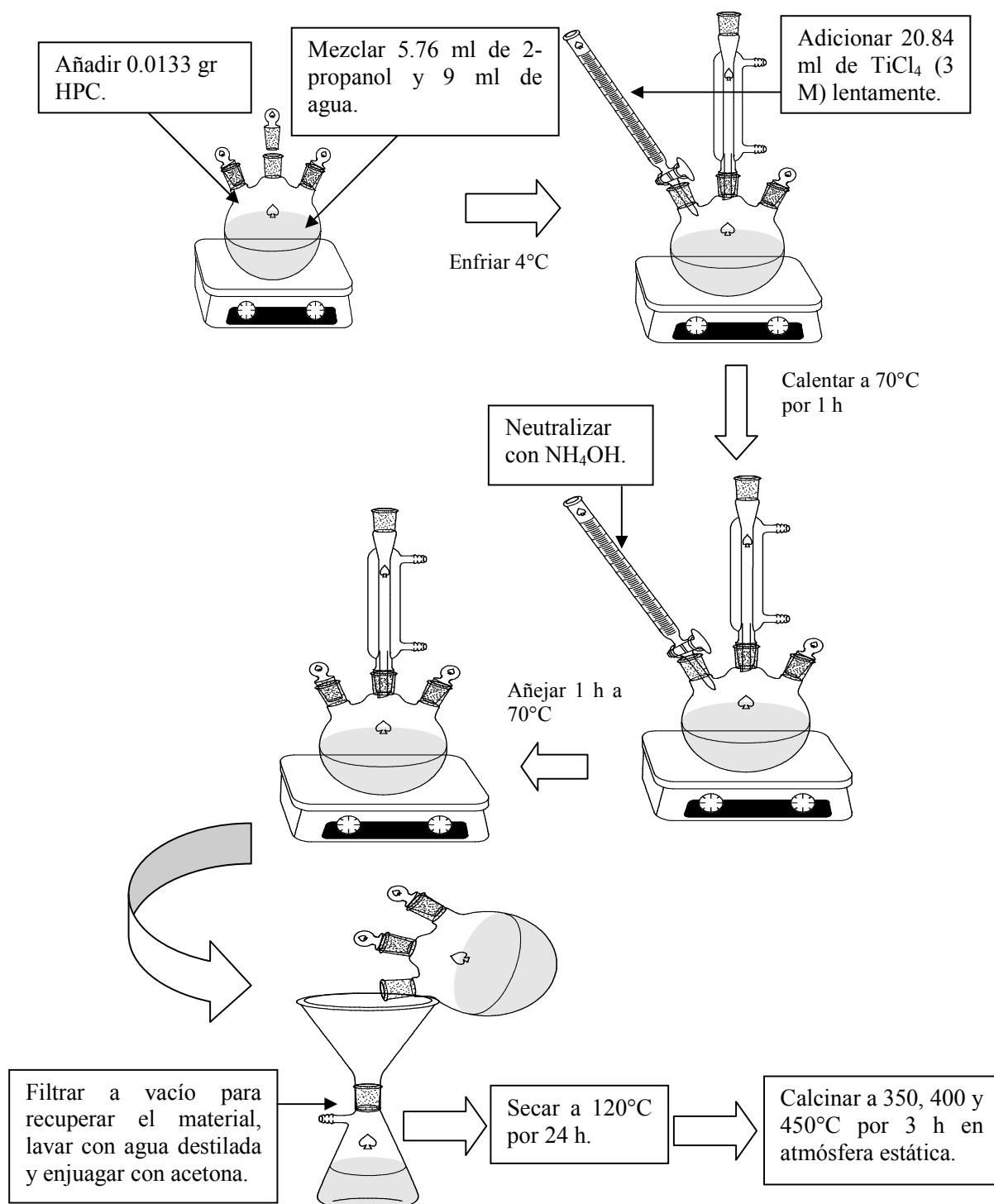


Figura 2.1 Esquema para la preparación de TiO_2 por tratamiento hidrotérmico.

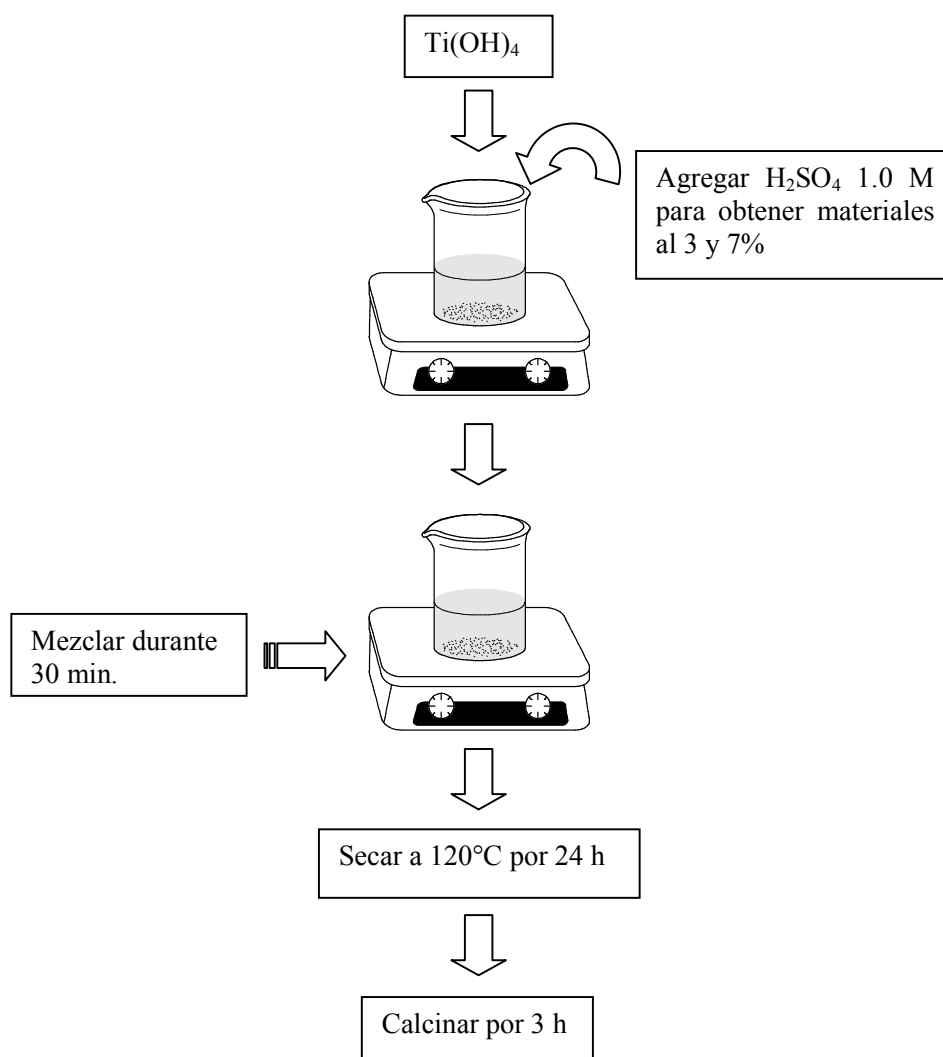


Figura 2.2 Esquema para la preparación de TiO₂-7Hi y TiO₂-3Hi

En la tabla 2.1 se indica la nomenclatura de los catalizadores preparados y la descripción de cada uno de ellos. Para llevar a cabo la identificación de las muestras se incluye el método de síntesis utilizado, la temperatura de calcinación y el porcentaje peso de sulfatos agregados al Ti(OH)₄

Tabla 2.1 Nomenclatura utilizada para identificar los catalizadores.

CLAVES	DESCRIPCIÓN
TiO ₂ -Hi(350)	Dióxido de titanio sintetizado por tratamiento hidrotérmico y calcinado a 350°C.
TiO ₂ -Hi(400)	Dióxido de titanio sintetizado por tratamiento hidrotérmico y calcinado a 400°C.
TiO ₂ -Hi(450)	Dióxido de titanio sintetizado por tratamiento hidrotérmico y calcinado a 450°C.
TiO ₂ - 7Hi	Dióxido de titanio sulfatado con 7% SO ₄ ²⁻ y calcinado a 400°C
TiO ₂ - 3Hi	Dióxido de titanio sulfatado con 3% SO ₄ ²⁻ y calcinado a 400°C

2.3 Técnicas de caracterización para catalizadores.

Las técnicas de caracterización utilizadas en el campo de la catálisis son de gran utilidad, para entender la interrelación que existe entre la selectividad y las propiedades físicas y químicas de los materiales. Para lograr este objetivo los materiales fueron analizados por las siguientes técnicas:

2.3.1 Análisis térmico (TGA)

Permitió medir la cantidad y razón de cambio de peso de un material en función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Este análisis se utilizó, principalmente, para determinar los intervalos de temperatura a la cual dichos materiales sufren cambios estructurales por efecto de la temperatura como transición de fase. Esta técnica puede analizar materiales que experimenten pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación, al someter un sólido a velocidades ascendentes de calentamiento de hasta 1000°C [2.3].

Los materiales preparados fueron analizados en el equipo TA instruments STD 2690 Simultaneous DCS-TGA marca EQUIPAR, para dicho análisis se utilizó de 10 a 20 mg de Ti(OH)₄ y Ti(OH)₄ modificado con iones sulfato, todas las muestras fueron previamente secadas antes de ser colocadas en la microcharola de aluminio, la rampa de calentamiento fue de 5°C/min con flujo de 5 mL/min de aire extra seco. El análisis se realizó desde temperatura

ambiente hasta 700°C. La figura 2.3 indica las partes internas que conforma el equipo TA Instruments.

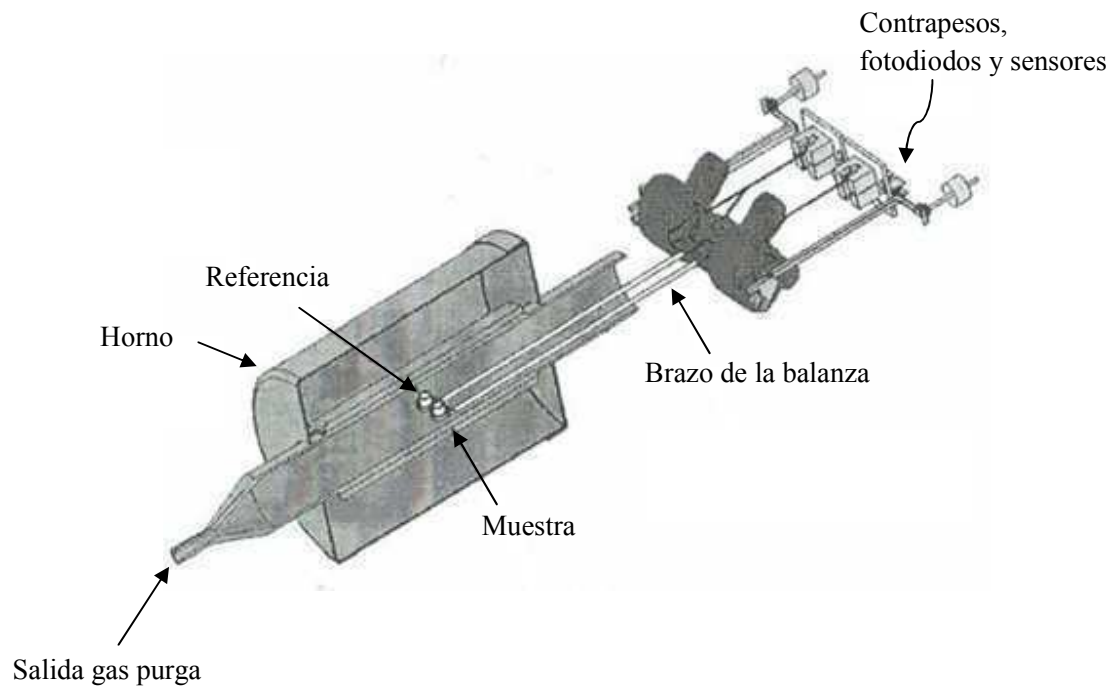


Figura 2.3 Representa un equipo TGA con un diseño de dos brazos horizontales que soportan los crisoles para muestra y referencia.

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X en muestras de polvos cristalinos se aplicó por primera vez en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en 1916. Hoy en día esta técnica constituye una herramienta de trabajo que permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina así como el diámetro promedio de los cristales a lo largo de una dirección [h k l]. Esta técnica puede ser aplicada tanto al análisis cualitativo como cuantitativo [2.4].

La intensidad de la corriente electrónica es tal que la energía transportada por unidad de tiempo es del orden de 1 kW; sólo una pequeña parte de esta energía electrónica se transforma en radiación X, disipándose el resto en el ánodo en forma de calor. El espectro de rayos X

emitido por el metal anódico, depende de la naturaleza del metal, los patrones originados a partir de la difracción hacen posible el cálculo de los parámetros deseados. [2.5]

El equipo utilizado para este análisis es un Difractómetro de rayos-X D5000 SIMENS (Figura 2.4). Para dicho análisis se utilizó 0.50 g de muestra calcinada y finamente pulverizada, posteriormente fue colocada en un portamuestra y se hizo incidir una fuente de excitación de rayos X de $\text{CuK}\alpha_1$ (1.5406 Å) a 40 kV con una velocidad de barrido de $0.1^\circ/\text{min}$ en un rango de 20-80 en la escala 2θ .



Figura 2.4 Difractómetro de rayos X

2.3.3 Fisorción de nitrógeno (BET)

En el método más común para la medición de áreas específicas, diámetro promedio de poros y distribución del tamaño de poros en los materiales. Se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente, se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm.

Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular.

Para determinar el área superficial del catalizador se utiliza el método BET que consiste en una interpretación de datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en el modelo propuesto por Brunauer, Emmet y Teller [2.4, 2.5]. La intensidad con la que se adhiere a la superficie las moléculas adsorbidas, ha originado que se clasifique este fenómeno como adsorción física y adsorción química. La fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre las moléculas adsorbidas; esta fuerza debido a su debilidad permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación.

La medida del área específica de un sólido es el estudio de su estructura porosa, para determinar esta propiedad se realizó mediante fisisorción de nitrógeno, utilizando un equipo analizador de área específica y volumen total de poro: Quanta chome, modelo Autosorb-1 (Figura 2.5). La cantidad de muestra utilizada para el análisis fue de 0.33 g, la desgasificación fue a los 300°C a un tiempo de desgasificación de 16 h, hasta obtener una presión residual constante o igual a 10^{-1} mm Hg Abs.



Figura 2.5 Equipo Autosorb-1

2.3.4 Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa

La técnica de espectroscopia de reflectancia difusa se utilizó para determinar la longitud de onda de activación del catalizador. Con esta técnica fue posible estimar la energía de la banda prohibida (E_g) para cada catalizador. El procedimiento fue propuesto por Ibáñez y col. [2.6], y consiste en encontrar el punto donde ocurre el cambio abrupto en la pendiente de la curva de absorbancia contra longitud de onda. La posición de este punto, en términos de longitud de onda (λ_g), se localiza en la intersección de las dos líneas tangentes a la curva [2.7].

El valor de la energía de banda prohibida se da en electrovolts (eV) y se calcula con la ecuación 2.1

$$E_g = \left[\frac{1240}{\lambda_g} \right] \text{eV} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Donde:

λ_g = Es la longitud de onda determinada por la intersección de las tangentes en nanómetros (nm).

El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro UV-visible marca Shimatzu modelo UV-240 equipado con una celda de Reflectancia Difusa.

2.3.5 Espectroscopia FT-IR

Las radiaciones electromagnéticas son un tipo de energía que se transmite por el espacio a enormes velocidades, a demás de que adopta diferentes formas, siendo las más fácilmente reconocibles la luz y el calor radiante. Dichas radiaciones viajan en forma de ondas electromagnéticas y se transmite mediante paquetes corpusculares de energía denominados fotones o cuantos. Cada tipo de radiaciones electromagnéticas (onda de radio, rayos X, rayos gama, ultravioleta, infrarrojos, visible, etc.), se caracterizan con una longitud de onda específica, cuyas unidades se expresan en ángstrom (Å°), micrómetros, (μm), y centímetros (cm^{-1}), pues la longitud de ondas es la distancia entre los nodos sucesivos de la onda. Todas

las ondas electromagnéticas se mueven igual a través del aire y espacio, teniendo la misma velocidad sin importar el número de onda.

Un tipo de radiaciones electromagnéticas muy importantes es la radiación infrarroja, la cual se ha convertido en un instrumento indispensable que se aplica como técnica analítica cuantitativa y cualitativa. El estudio de la energía infrarroja y su interacción con la materia abarca un campo muy amplio.

La región infrarroja total esta subdividida en tres porciones, denominadas infrarrojo próximo, fundamental y lejano, siendo la región del infrarrojo fundamental la más utilizada. La tabla 2.2 muestra la clasificación de infrarrojos y los intervalos de frecuencia correspondientes para cada uno.

Tabla 2. 1 Subdivisiones habituales de la región infrarroja.

Región	Intervalos de frecuencia (cm⁻¹)	Intervalos de longitud de onda (µm)
Infrarrojos próximos (armónicos)	13,300 – 4,000	0.75 – 2.5
Rotación – vibración (Fundamental)	4,000 – 400	2.5 – 25
Infrarrojo lejano	400 – 20	25 – 500

La espectroscopia del infrarrojo se utiliza para obtener información acerca del comportamiento de las bandas estructurales y del carácter ácido superficial de los sólidos. La absorción de la radiación infrarrojo provoca que los núcleos de los átomos enlazados por uniones covalentes, experimenten vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. Cuando las moléculas absorben radiación infrarroja la energía adquirida provoca un aumento de la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados y la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. Esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor al regresar la molécula a su estado basal. La longitud de onda a la que cierto tipo de enlace absorbe energía depende del tipo de vibración de este enlace.

Para el estudio por Espectroscopia de infrarrojos se requiere que la muestra esté finamente dividida para poder mezclarse con el material adecuado denominado matriz. Este material debe ser transparente en el intervalo espectral donde se va a trabajar. Los materiales comerciales más utilizados son: KBr, KCl, NaCl y CsI. Estos materiales en particular son usados debido a su amplio rango de transmisión y precio moderado. Todos son higroscópicos y deben almacenarse en desecadores cuando no estén en uso [2.7]. Los materiales preparados se mezclaron con el material matriz (KBr) y se sometieron a presión dentro de un troquel de metal para formar una pastilla sólida en la cual las partículas de la muestra permanecen en suspensión. Típicamente, se requiere entre 0.5 mg y 2.0 mg de muestra para la fabricación de la pastilla.

El equipo utilizado para determinar la presencia de grupos funcionales característicos de los catalizadores a base de titanía es un Espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX FTIR System (Figura 2.6)



Figura 2.6 Espectrómetro de infrarrojos.

2.3.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Los microscopios electrónicos llevan casi 50 años disponibles comercialmente, utilizados en diferentes áreas. El primer microscopio electrónico fue un microscopio de transmisión, sin embargo fue el microscopio de barrido el que realmente revolucionó la microscopía

electrónica. Esta técnica proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos, la cual es normalmente utilizada para entender el comportamiento de las superficies. Tiene una resolución de 3 a 20 nm dependiendo del microscopio, su funcionamiento básico es el hace incidir un delgado haz de electrones acelerados de 1,000 a 30,000 voltios.

Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas (Figura 2.7).

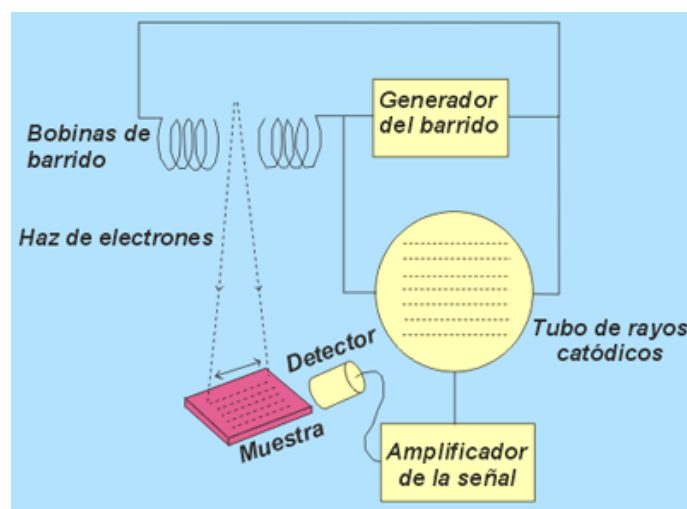


Figura 2.7 Microscopía electrónica de barrido.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm² de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100

mm², ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200, 000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. La morfología de los materiales preparados por tratamiento hidrotérmico se estudió por microscopia electrónica de barrido utilizando el equipo JSM-5800 LV Scanning Microscope y el JSM-4701 F Scanning Microscope de la marca JEOL.



Figura 2.8 JEOL JSM-5800 LV Scanning Microscope

2.3.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica tiene como finalidad observar la estructura interna y los detalles ultraestructurales de la muestra analizada. Es muy empleada para indicar el tamaño del cristal, cambios de estructura, tamaño y posición.

Es muy útil para obtener datos de:

- Morfología (tamaño y forma)
- Cristalografía (disposición y orientación)
- Composición (concentración).

Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar, una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen hasta de un millón de veces.

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

1. Cañón de electrones.
2. Sistema de lentes.
3. Pantalla fluorescente.

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores, objetivo, intermedia y proyectora. Las lentes condensadoras, en los microscopios, más modernos son dos. La primera, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento desmagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra, limita al haz que incide sobre la muestra. La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones. Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

Las muestras se analizaron por microscopía electrónica de transmisión con el equipo Philips CM 200.

2.4 Determinación de acidez superficial.

Para determinar la acidez total así como la distribución de los sitios ácidos superficiales de un catalizador sólido, existen varias técnicas analíticas, entre las más empleadas se tiene la termodesorción programada de amoníaco, descomposición de alcohol, termodesorción de piridina utilizada para identificar los sitios ácidos tipo Brønsted o tipo Lewis y la titulación potenciométrica con n-butilamina (n-bta). Esta técnica permite identificar de forma rápida la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales presentes en un catalizador así como la concentración total de sitios ácidos superficiales, y el rango donde una meseta es observada indica el número total de sitios ácidos (en meq de n-bta/g de sólido). La fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con los siguientes rangos: $E > 100$ mV corresponde a sitio muy fuerte, $0 < E < 100$ mV a sitio fuerte; $-100 < E < 0$ mV a sitio débil y $E < -100$ mV a sitio muy débil [2.8].

▪ *Técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina*

1. Depositar 0.1 gramos de TiO_2 ó $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ en 50 ml de acetonitrilo puro (J.T. Baker).
2. Adicionar 0.2 ml de una solución titulante de n-butilamina 0.025 N (Aldrich) a la mezcla del sólido y acetonitrilo, inmediatamente se somete a agitación por 3 h.
3. Después de las 3 h de agitación vigorosa se toma la primera lectura con un potenciómetro, esta lectura inicial proporciona la máxima fuerza ácida de la muestra.
4. La neutralización de los sitios ácidos se prosigue adicionando 0.2 ml de n-bta en intervalos de 2 minutos, hasta observar que las lecturas se mantengan constantes.

2.5 Actividad catalítica

La evaluación catalítica de los materiales preparados por tratamiento hidrotérmico se llevaron a cabo en un reactor semi-lote (Figura 2.9), consta de un tubo de vidrio de 60 cm de largo y 600 ml de capacidad, éste tiene una entrada de alimentación en la parte inferior conectada a una bomba sumergible la que se encarga de llenar el reactor y la salida es en la parte superior del mismo, para nuevamente recircular la solución coloreada. Dentro del reactor se coloca una lámpara de 125 W (VIQUA V1416, $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm) que irradia la solución a

degradar activando el catalizador suspendido en ella, este proceso se lleva a cabo dentro de una caja forrada con espejos, la solución es almacenada en un recipiente que cuenta con un agitador magnético que sirve para mantener el catalizador en suspensión durante todo el proceso de reacción.

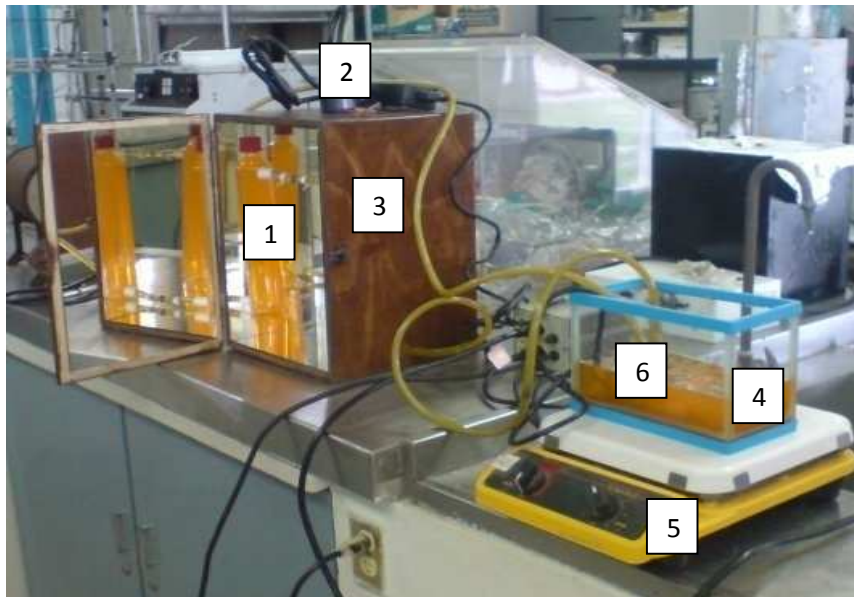


Figura 2.9 Sistema de reacción semi-continua empleada para degradar el NM

Las partes que conforman la planta piloto utilizada para degradar el colorante azoico por fotocátalisis son:

- [1] Reactor tubular.
- [2] Lámpara de luz UV.
- [3] Caja forrada con espejos, dentro de ésta se efectúa la reacción.
- [4] Recipiente que contiene el colorante y el agitador magnético.
- [5] Parrilla.
- [6] Bomba sumergible encargada de llenar el reactor.

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo las pruebas de fotodegradación

- Temperatura = ambiente
- Presión = atmosférica
- Concentración del colorante = 20 ppm
- Volumen utilizado de solución = 2 litros

La determinación de la concentración del colorante se realizó, mediante muestreos en lapsos de 30 min hasta finalizar la reacción, los análisis se efectuaron en un equipo Spectronic 21D de UV-Visible, marca Milton Roy (Figura 2.10).



Figura 2.10 Espectrofotómetro UV-vis marca Milton Roy

BIBLIOGRAFÍA

- [2.1] Sung-Yeon, Kim; Tae-Ho, Lim; Tae-Sun Chang; (2007), Catalysis letter, “Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of TiCl_4 ”, pp. 112-118, vol. 117, No. 3-4
- [2.2] Avalos Castillo Rita María Elena; (2005), Tesis de maestría, “Degradación de fenoles usando $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ y arcillas como catalizadores”, ITCM (DEPI)
- [2.3] Arias Pérez Salvador; (2003), Tesis de Maestría, “Oxidación fotocatalítica de fenoles usando $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador”, ITCM (DEPI)
- [2.4] Del Ángel Sánchez Teresa de Jesús; (2007), Tesis de maestría, “Degradación fotocatalítica de fenol y clorofenol empleando $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ dopada con Cu en medio acuoso” ITCM (DEPI)
- [2.5] Contreras Bermúdez Raúl Enrique; (2003), Tesis maestría, “Oxidación de fenol en presencia de arcillas piraleadas con Al como catalizador y H_2O_2 como medio oxidante” ITCM (DEPI)
- [2.6] Ibañez, J. G., Solarza, O., Gómez del Campo E.; (1991), Journal of Chemical Education, Vol. 68 No.10
- [2.7] Gonzales Paredes Ranulfo Osvaldo; (2007), Tesis de doctorado, “Degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles (VOV’s) de BTX’s en fase gaseosa utilizando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}$, $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ como catalizador soportado en perlas de vidrio, alúmina y fibra de vidrio” ITCM (DEPI),
- [2.8] Vázquez, P., Concepción, P., Thomas, H., López Nieto, J. M., (2002). 4th Internacional Symposium on Group five Compounds, Book of Abstracts, pp. 111-112

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

3.1 Análisis termogravimétrico.

El termograma (TGA-DTA) del $\text{Ti}(\text{OH})_4$ se observa en la figura 3.1, la curva TGA muestra una pérdida de peso del 41% en intervalo de 30 a 300°C, atribuido a la eliminación de la humedad así como la combustión de la materia orgánica ocluida en la estructura del sólido. A temperaturas superiores a 390°C no se registró cambio en el peso, lo que indica que se están produciendo cambios estructurales. La curva DTA muestra tres picos endotérmicos a 50, 185 y 250°C atribuido a la remoción de agua fisisorbida, solvente y deshidroxilación del hidróxido. La señal exotérmica a 270°C en la curva DTA es causada por la combustión de la materia orgánica, a 520°C se aprecia la transición de fase. En la figura 3.2 y 3.3 se observa la evolución térmica del $\text{Ti}(\text{OH})_4$ sulfatado a 7 y 3% respectivamente ($\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$), en ambos materiales, el sólido pierde 47% de su masa total. Entre 25-250°C, la masa de la muestra se redujo 36% a consecuencia de la eliminación del agua fisisorbida, a evacuación de materia orgánica ocluida en la estructura porosa y a la deshidroxilación del propio hidróxido. Alrededor de 500-560°C se observa una pequeña inflexión exotérmica relacionada a la descomposición del sulfato [3.1].

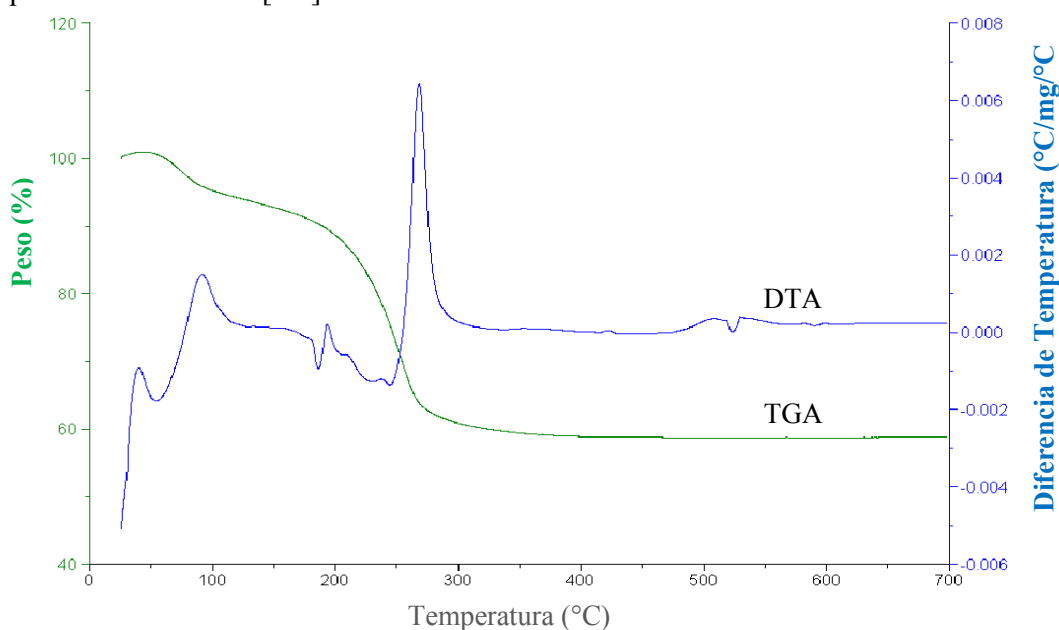


Figura 3.1 Análisis térmico $\text{Ti}(\text{OH})_4$

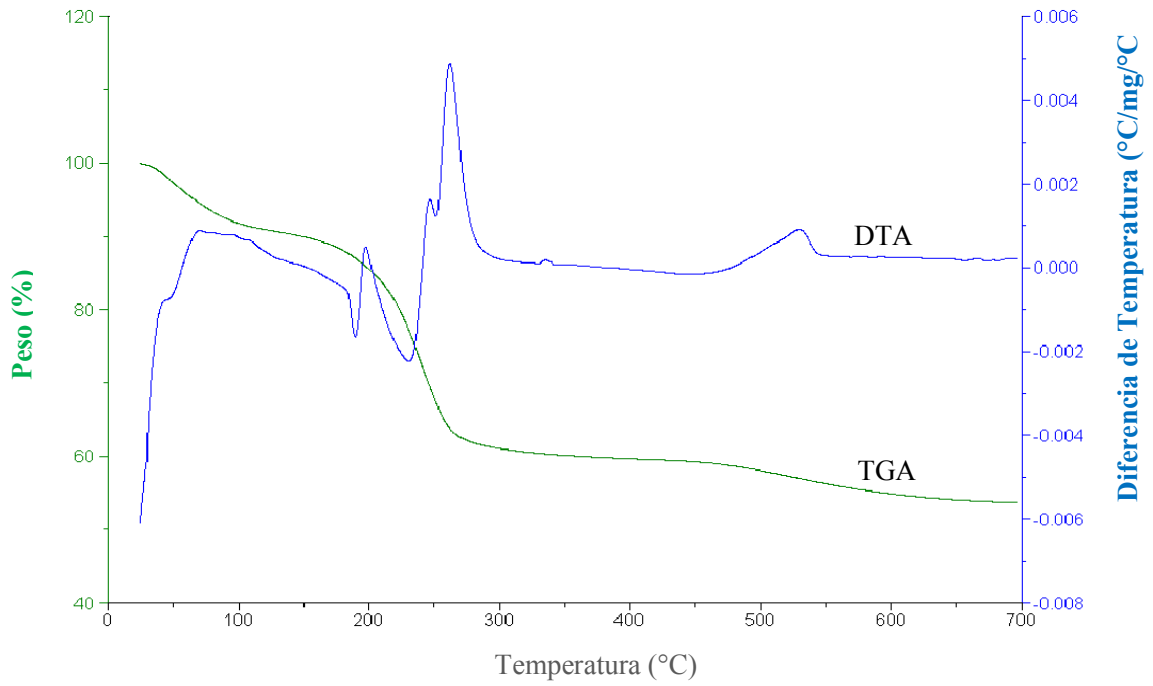


Figura 3.2 Análisis térmico $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$

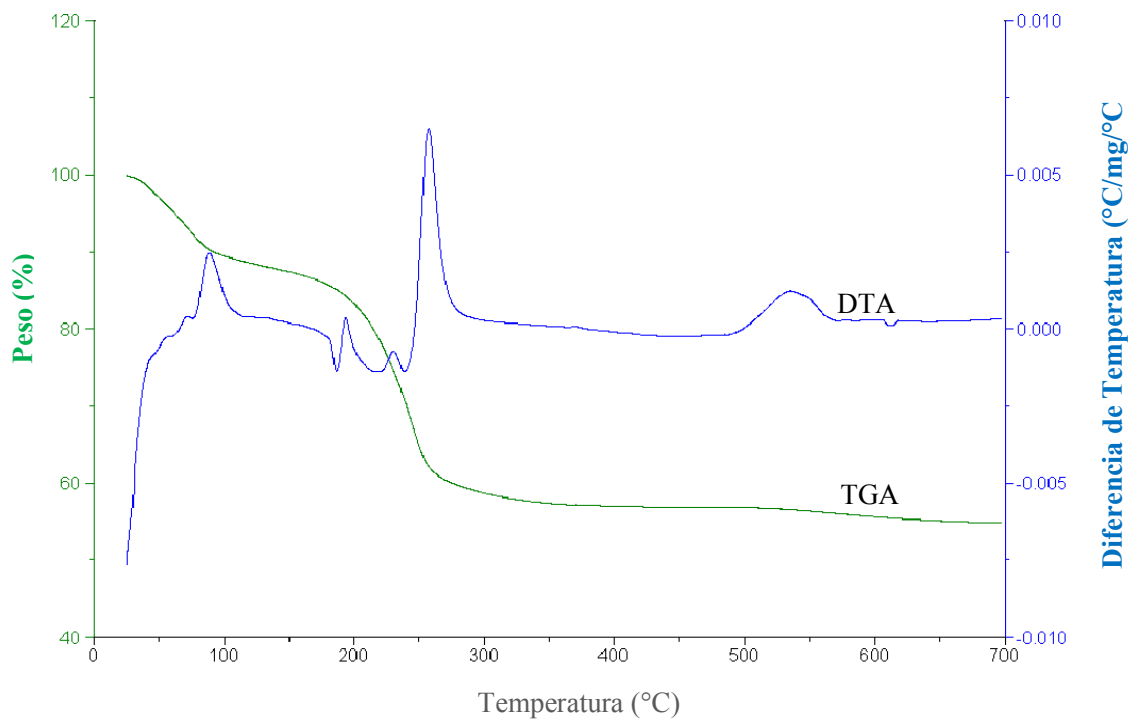


Figura 3.3 Análisis térmico $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$

3.2 Difracción de rayos X.

En este análisis se reportan la estructura cristalina los diferentes catalizadores preparados por el método hidrotérmico.

En la figura 3.4 se muestra el difractograma del óxido de titanio calcinado a 350, 400 y 450°C en atmosfera estática, este material está constituido de una mezcla de fase anatasa-rutilo y trazas de brookita (30.65°, 44.18°). Agatino y col. [3.2] reportaron que la presencia de la fase brookita en la estructura de la titania se atribuye a la elevada acidez del medio de síntesis. Este análisis permitió observar que las fases cristalinas de la titania están en función del tratamiento térmico aplicado, el tamaño de cristal aumenta gradualmente con la temperatura de calcinación, afectando de igual forma el crecimiento de la fase rutilo (27.39°, 35.99°, 41.31°, 44.06°, 54.22°, 56.68°, 69.17°) y por consiguiente provoca una reducción de la fase anatasa (25.26°, 37.69°, 47.97°, 55.13°, 62.68°, 75.30°) considerada como la más foto-reactiva en los procesos fotocatalíticos [3.3].

En la figura 3.5 se muestran el patrón de difracción del TiO₂-7Hi y TiO₂-3Hi, los difractogramas muestran que la adición del ión sulfato a la titania modifican la cristalinidad proporcionando estabilidad a la fase anatasa sobre la rutilo. En la tabla 3.1 se reporta la composición de fases cristalinas del óxido de titanio, así como el tamaño de cristal calculado con la ecuación de Scherrer [3.4].

$$D_p = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

D_p = Diámetro de la partícula.

λ = Longitud de onda de la radiación.

θ = Angulo de difracción.

k = Constante de Scherrer la cual toma un valor de 0.9

β = Ancho del pico a la altura media, la cual se expresa en radianes.

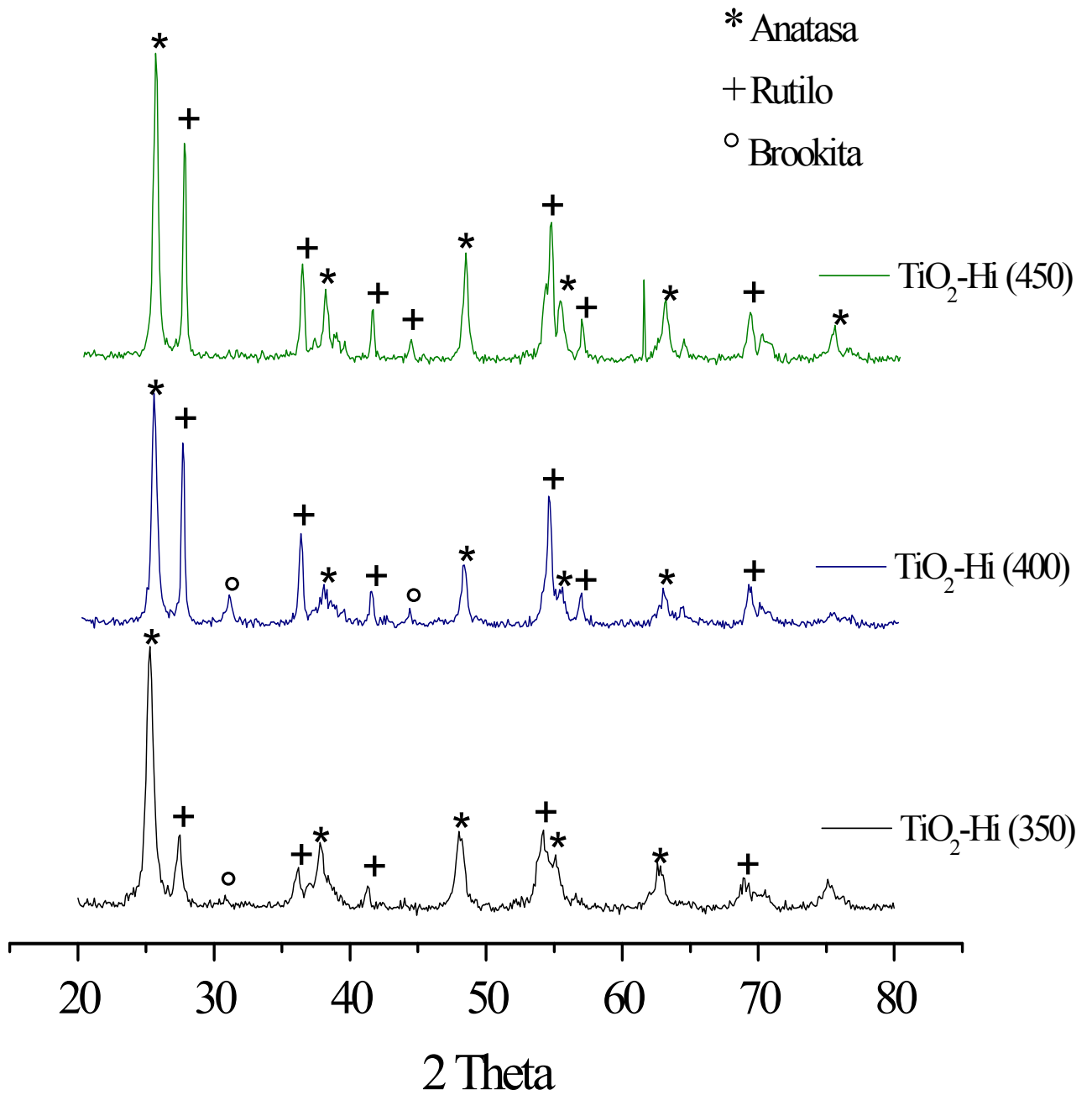


Figura 3.4 Difractograma del TiO₂-Hi preparado hidrotérmicamente y calcinado a diferentes temperaturas

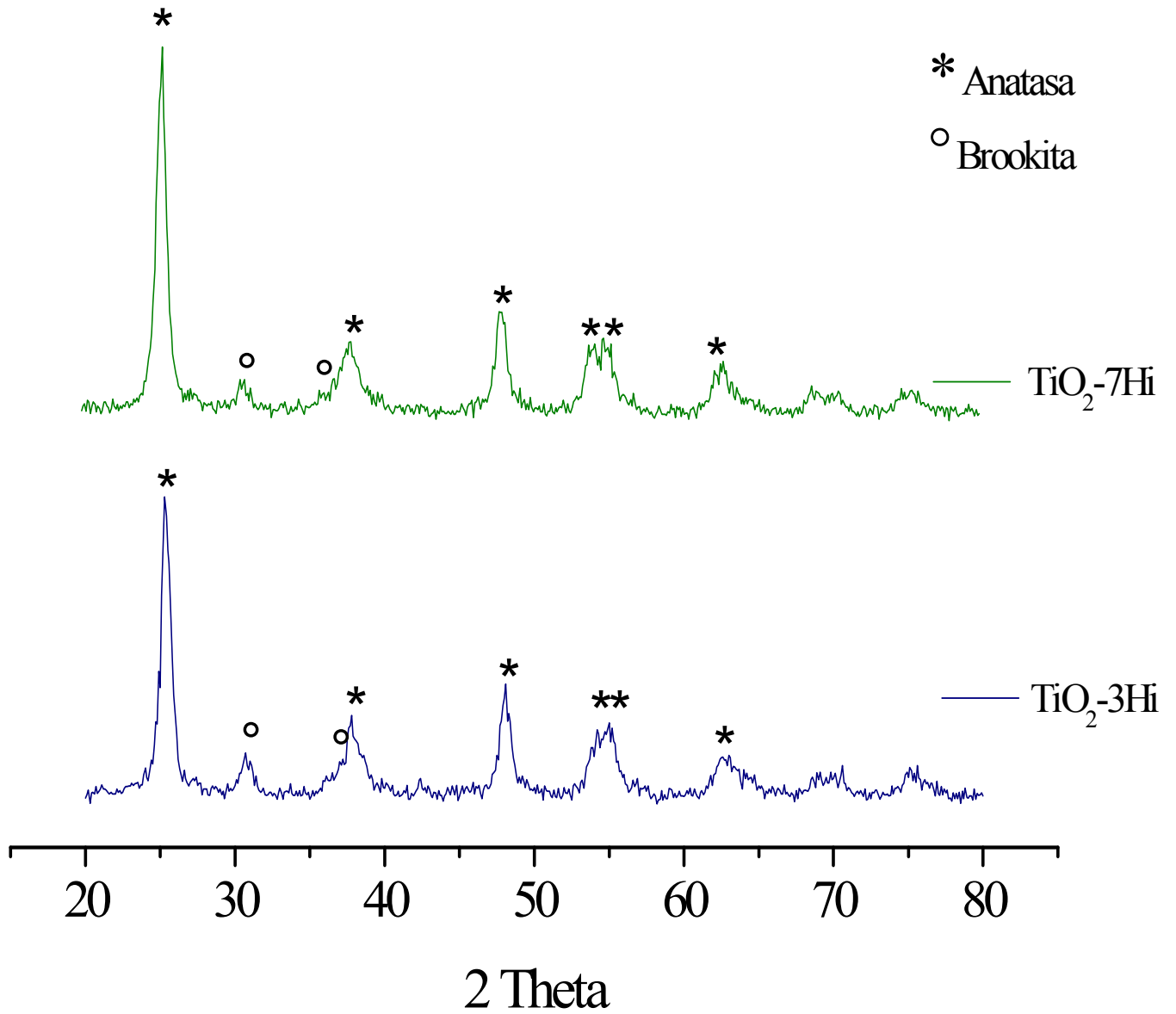


Figura 3.5. Difracción de rayos X de polvos de TiO₂-7Hi y TiO₂-3Hi calcinados a 400° C

La tabla 3.1 resume el porcentaje de fases cristalinas de la titania sulfatada y no sulfatada determinada por ajuste Rietveld, aplicado a los difractogramas ilustrados en la figura 3.4 y 3.5. La transición de la fase anatasa a rutilo en los nanomateriales TiO₂-7Hi y TiO₂-3Hi ocurre a temperaturas > 450°C debido al efecto estabilizante del ion sulfato sobre la cristalinidad de la fase anatasa. Efecto que no ocurre en los nanomateriales TiO₂-Hi, ya que la transición de la fase anatasa a rutilo ocurre a temperaturas < 350°C y a medida que se aumenta la temperatura de calcinación la fase rutilo crece sistemáticamente.

Tabla 3.1 Tamaño de cristal y fracción de fases del TiO₂ y TiO₂/SO₄⁻²

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Fase	% Fase	Tamaño de cristal (nm)
TiO ₂ Degussa P25	N/A	Anatasa	70 ^[3]	10-30
		Rutilo	30 ^[3]	
TiO ₂ -Hi	350	Anatasa	79	10
		Rutilo	21	20
	400	Anatasa	62	14
		Rutilo	38	17
	450	Anatasa	61	13
		Rutilo	39	25
TiO ₂ -7Hi	400	Anatasa	100	8
TiO ₂ -3Hi		Anatasa	100	13

[3.3] Rongbo Zheng, Xianwei Meng, Fangqiong Tang.

3.3 Espectroscopia de IR

En los espectros de FT-IR (Figura 3.6) se observó que todos los materiales muestran señales correspondiente a vibraciones de los enlaces Ti-O en 643-550 cm⁻¹ [3.5, 3.6], así como a 3298-3493 cm⁻¹, 3639 cm⁻¹, 3798 cm⁻¹ correspondientes a grupos OH superficiales, mientras que a 1623 cm⁻¹ se registran las bandas de adsorción de luz infrarroja asignadas a grupos OH de moléculas de agua adsorbidas en la superficie [3.7].

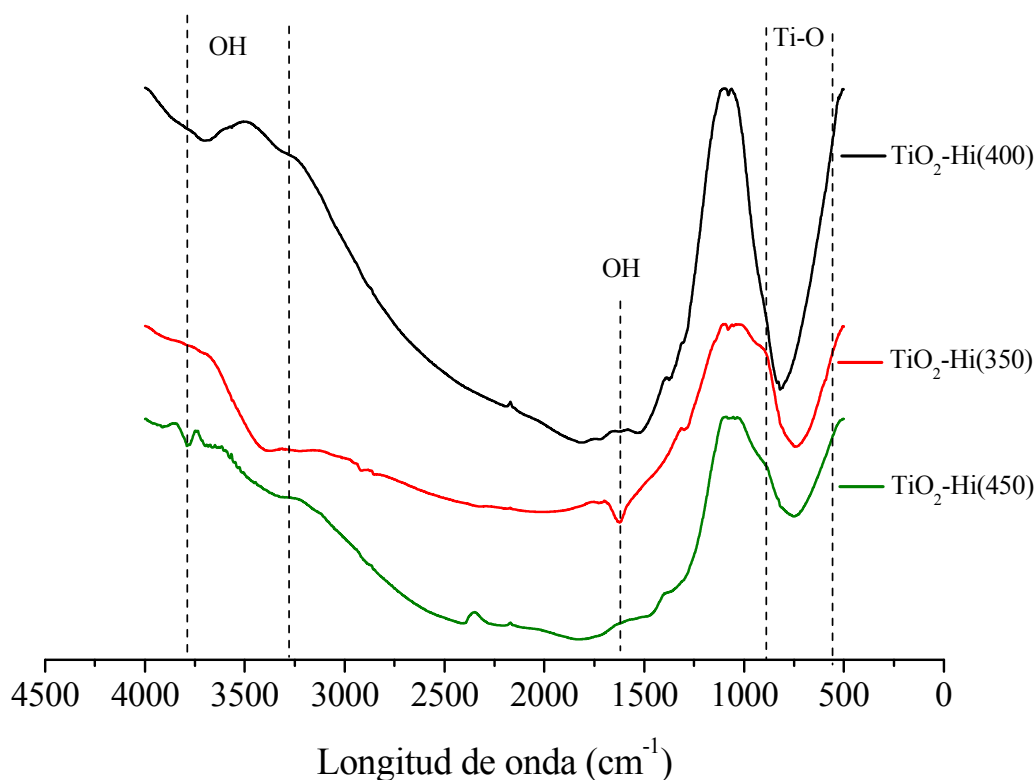


Figura 3.6 Espectroscopia FT-IR del TiO₂-Hi calcinados a 350, 400 y 450°C.

En la figura 3.7 se reportan los resultados FT-IR de las muestras modificadas con ión sulfato y calcinados a 400°C, en ambos materiales se observa las señales que caracterizan al enlace Ti-O y los grupos OH reportados para el óxido de titanio, adicionalmente ambos materiales sulfatados (TiO₂-7Hi y TiO₂-3Hi) muestran señales en 1271-1027 cm⁻¹ atribuidos a vibraciones del tipo S-O, S=O, este tipo de grupos funcionales han sido también reportado por Santosh [3.8] y K. M. Parida [3.5]. Estas señales confirman que ambos materiales han retenido el azufre en su superficie.

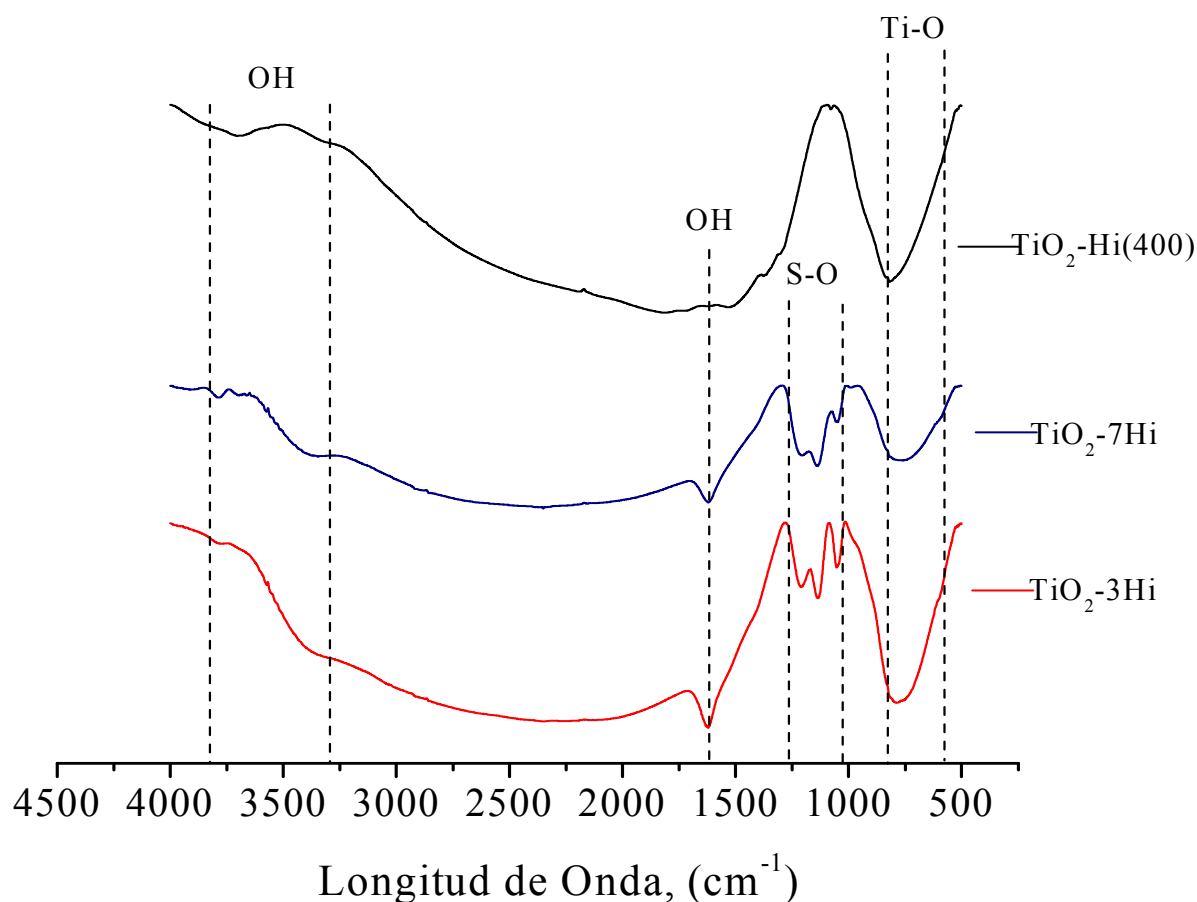


Figura 3.7 Espectroscopia FT-IR del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$

En la figura 3.8 se observa el espectro FT-IR del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$, éste catalizador fue usado para degradar una solución de 20 ppm de NM ajustada a $\text{pH}=3$ con H_2SO_4 1 M. Después de 6 h de reacción el material fue recuperado y secado a 120°C por 72 h. El análisis revela señales en $695\text{-}545\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al enlace Ti-O, vibraciones en $3314\text{-}3510\text{ cm}^{-1}$ asignados al grupo OH superficiales, la banda localizada en 1630 cm^{-1} se atribuye al agua fisisorbida en el material, señales en 1088 y 1227 cm^{-1} atribuidos a las vibraciones de tipo S=O y S-O [3.5, 3.8], estas señales fueron identificadas en los catalizadores sulfatados (ver Figura 3.5) mismas que no se identificaron en los materiales puros ($\text{TiO}_2\text{-Hi}$), esto indica que

los iones sulfatos se adsorbieron en la estructura del sólido, por lo que hace suponer que el material aun puede presentar actividad catalítica.

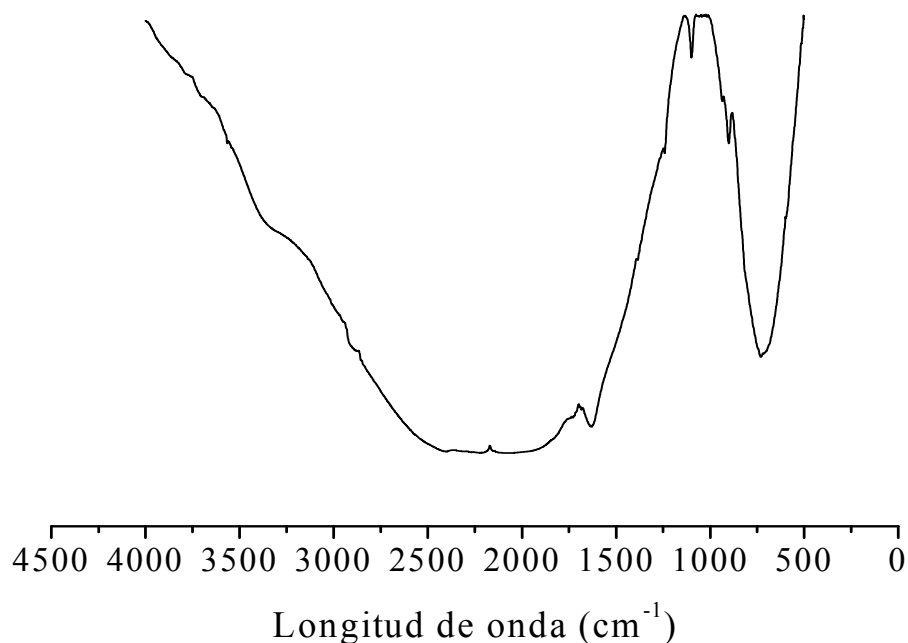


Figura 3.8 Espectroscopia FT-IR del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ usado y recuperado después de reacción.

3.4 Fisisorción de N_2 (BET).

En la figura 3.9, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , todos los catalizadores tienen isothermas de tipo IV características de materiales mesoporosos [3.5, 3.9]. La histéresis para TiO_2 es de tipo H1 propia de materiales con tamaño y forma de poro uniforme. La adición del ión sulfato modificó esencialmente el fenómeno de desorción, en los materiales $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$ el lazo de histéresis fue más amplio e inició en P/P_0 0.9 finalizando en 0.55 con histéresis H2 característico de materiales porosos con tamaño y forma no uniforme [3.9].

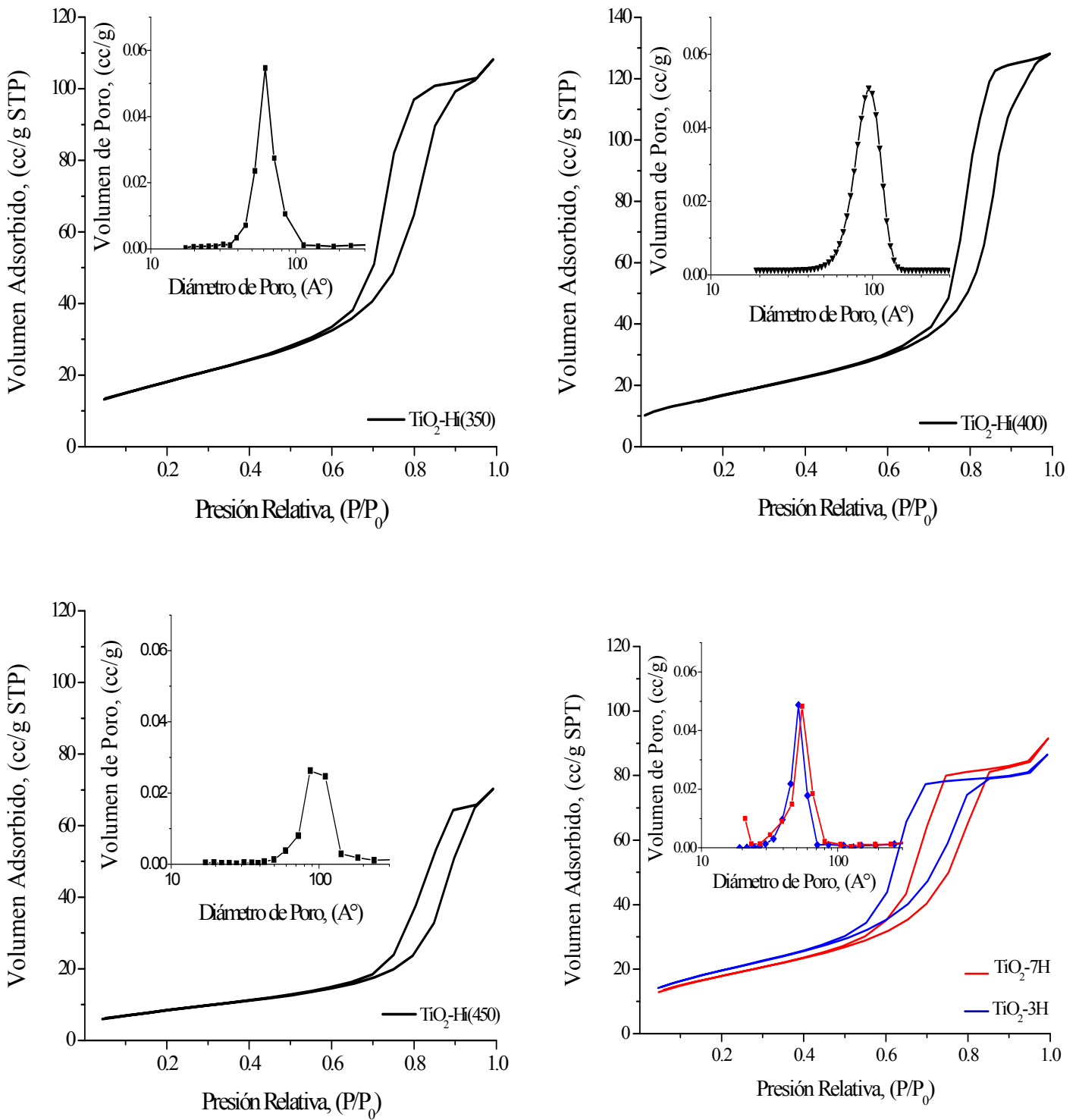


Figura 3.9 Isothermas de adsorción-desorción del $\text{TiO}_2\text{-Hi}$ (350, 400, 450°C) y $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ($\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$)

La introducción del ión sulfato modificó ligeramente las propiedades texturales del dióxido de titanio. El área específica aumentó de 62 m²/g de TiO₂-Hi(400) a 70 m²/g con la adición de 3% peso de ión SO₄²⁻, el incremento del área específica del material se debió al efecto estabilizante del ión sulfato, sin embargo, a mayor porcentaje del sulfato la estructura porosa no causó modificación apreciable en el área específica [3.8]. En el óxido de titanio puro al aumentar la temperatura de calcinación el área específica se redujo notablemente. En la tabla 3.2 se reporta el área específica y la distribución del tamaño de poro de los catalizadores preparados por el método hidrotérmico. Estos resultados implican que los catalizadores sintetizados poseen áreas específicas similares a lo reportado para el TiO₂ Degussa P25 (50±15 m²/g) [3.10].

Tabla 3.2 Área superficial de los materiales

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Área (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cc/g)
TiO ₂ -Hi	350	66	60	0.145
	400	62	98	0.120
	450	31	101	0.108
TiO ₂ -3Hi	400	70	52	0.115
TiO ₂ -7Hi		65	49	0.125

3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa.

Las propiedades electrónicas del dióxido de titanio se estudiaron por espectroscopia de Reflectancia Difusa. Con esta técnica es posible estimar la longitud de onda de activación del catalizador. El procedimiento que se utiliza para la estimación de la energía de la banda prohibida (E_g) ha sido propuesto por Ibáñez y col. [3.11] y consiste en encontrar el punto donde ocurre el cambio abrupto en la pendiente de la curva de absorbancia contra longitud de onda. La posición de este punto, en términos de longitud de onda (λ_g), se localiza en la intersección de las dos líneas tangentes a la curva. El valor de la energía de la banda prohibida en electrovolts (eV) se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_g = \left(\frac{1240}{\lambda_g} \right) eV \quad \text{Ec. 2}$$

Donde la longitud de onda (λ_g) está expresada en nm.

En la figura 3.10 y 3.11 se presentan los espectros de reflectancia difusa del TiO₂-Hi, TiO₂-7Hi y TiO₂-3Hi respectivamente. Los valores de longitud de onda a la cual el catalizador es activado, así como la energía de banda prohibida se reportan en la tabla 3.3.

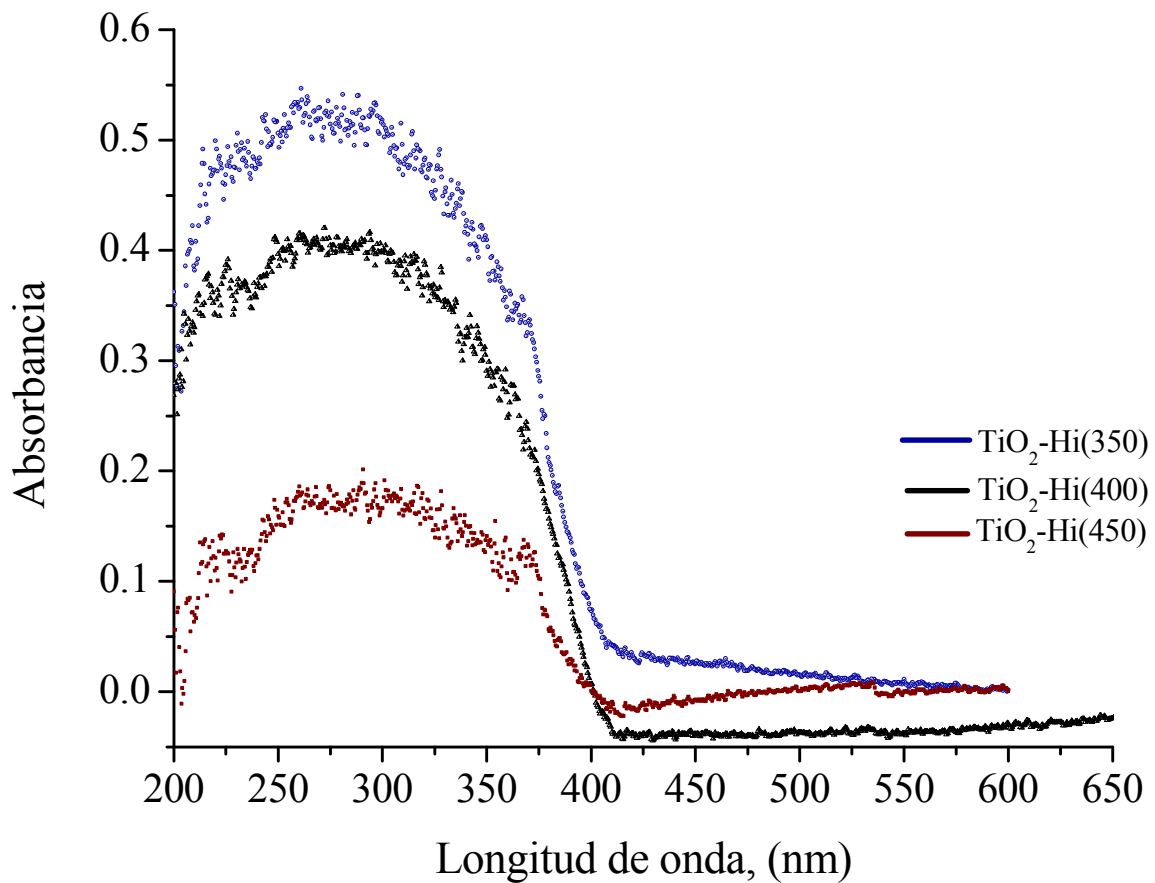


Figura 3.10 Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa del TiO₂-Hi

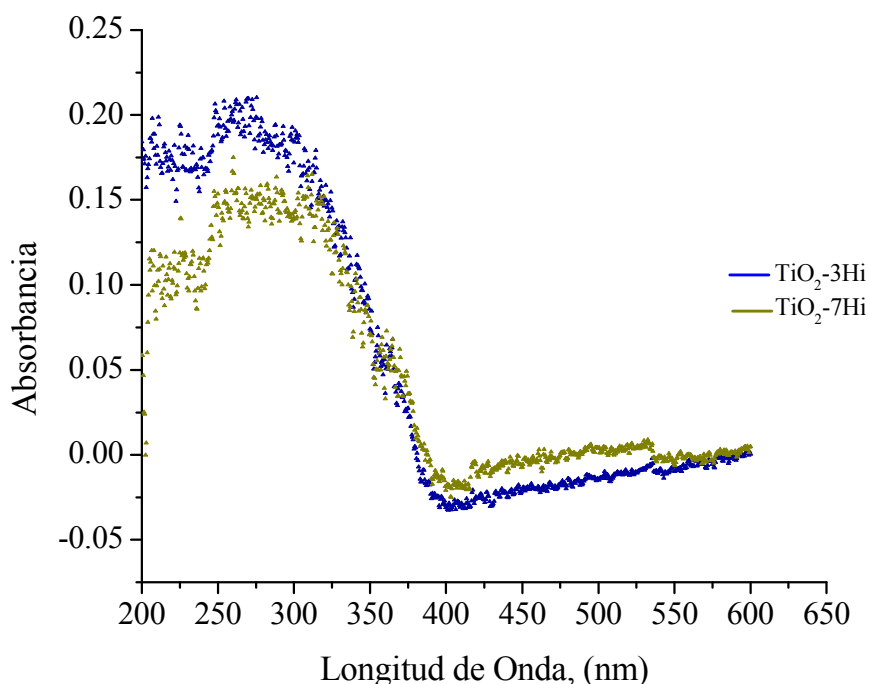


Figura 3.11 Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa de $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$.

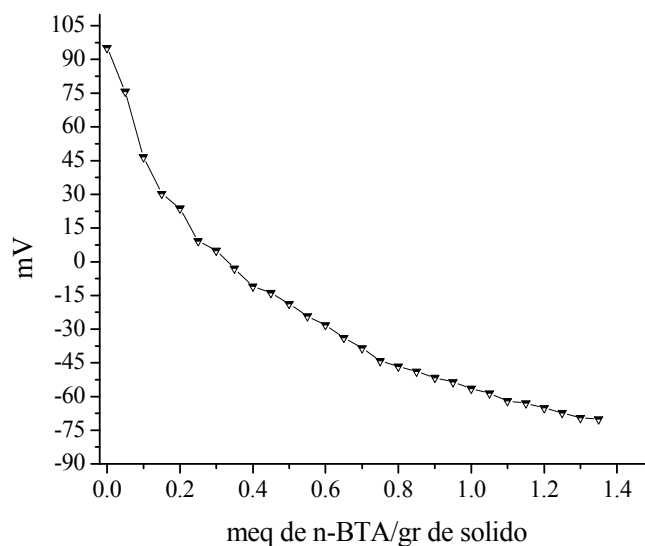
Ki Hyun y col. [3.12] reportaron $E_g = 3.23$ eV para la fase anatasa y $E_g = 3.02$ eV para la fase rutilo. De acuerdo a los resultados aquí mostrados, la energía de banda prohibida del $\text{TiO}_2\text{-Hi}$ es de alrededor de 3.0 eV, debido a que existe una mezcla de fase anatasa-rutilo, estando esta última estructura en muy alto porcentaje. Por otra parte, los espectros UV-vis del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$ tienen una $E_g > 3.10$ eV, probablemente la razón del aumento de la energía de banda prohibida respecto a los materiales puros es debido a que estos están constituidos mayormente de fase anatasa y trazas de brookita. Por otra parte, la concentración teórica del sulfato no parece influir sobre la energía de banda prohibida. En los análisis cuantitativos realizados por EDS se observa que el contenido real de azufre en ambos materiales es prácticamente idéntico probablemente esta sea la razón por la cual la energía de banda se mantiene en la misma magnitud.

Tabla 3.3 Longitud de onda y energía de banda prohibida de los catalizadores

Catalizadores	λ (nm)	E_g (eV)
TiO ₂ -Hi(350)	408	3.04
TiO ₂ -Hi(400)	413	3.00
TiO ₂ -Hi(450)	411	3.02
TiO ₂ -7Hi	399	3.10
TiO ₂ - 3Hi	398	3.11

3.6 Titulación potenciométrica con n-Butilamina.

La máxima fuerza ácida (MFA) fue determinada mediante titulación potenciométrica con n-butilamina (n-bta) y los resultados se observan en la figura 3.12. La MFA, que corresponde al primer punto de la neutralización de los sitios ácidos superficiales, para el TiO₂ es de + 100 mV que identifica los sitio ácido fuerte, sin embargo la concentración de estos es muy bajo, la mayoría de los sitios ácidos neutralizados con n-bta son débiles ya que se encuentran entre 0 y - 70 mV [3.13].

**Figura 3.12** Perfil de neutralización de sitios ácidos del TiO₂-Hi(400)

En las figuras 3.13 y 3.14 se observan los perfiles de neutralización de los sitios ácidos del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$, se observan valores de MFA superiores a + 540 mV, que corresponde a sitios ácidos muy fuertes [3.10]. La adición del ión sulfato causó la modificación en la fuerza de los sitios ácidos superficiales del dióxido de titanio, los cuales pasaron de + 100 a + 540 mV.

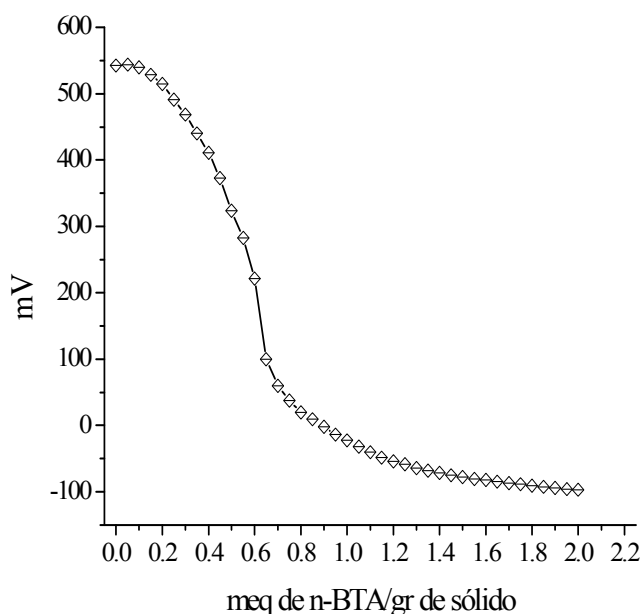


Figura 3.13 Perfil de neutralización de sitios ácidos $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$

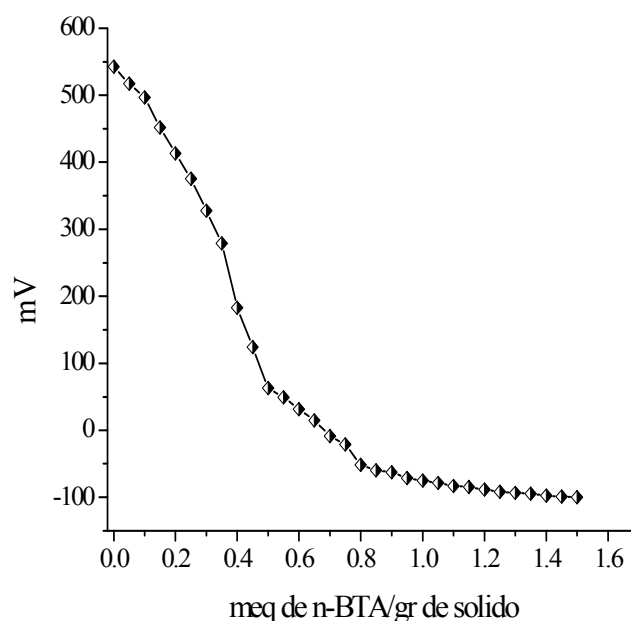


Figura 3.14 Perfil de neutralización de sitios ácidos $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$

3.7 Análisis elemental por dispersión de energía (EDS).

Los análisis EDS se realizó en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para poder entender el comportamiento y la distribución de los elementos que componen al catalizador.

En la figura 3.15 se muestra el análisis elemental EDS del TiO_2 Degussa P25, el cual contiene 80% de oxígeno (O) y 20% de titanio (Ti), estos resultados indican que el TiO_2 Degussa es un material no estequiométrico, ya que el oxígeno se encuentra en exceso.

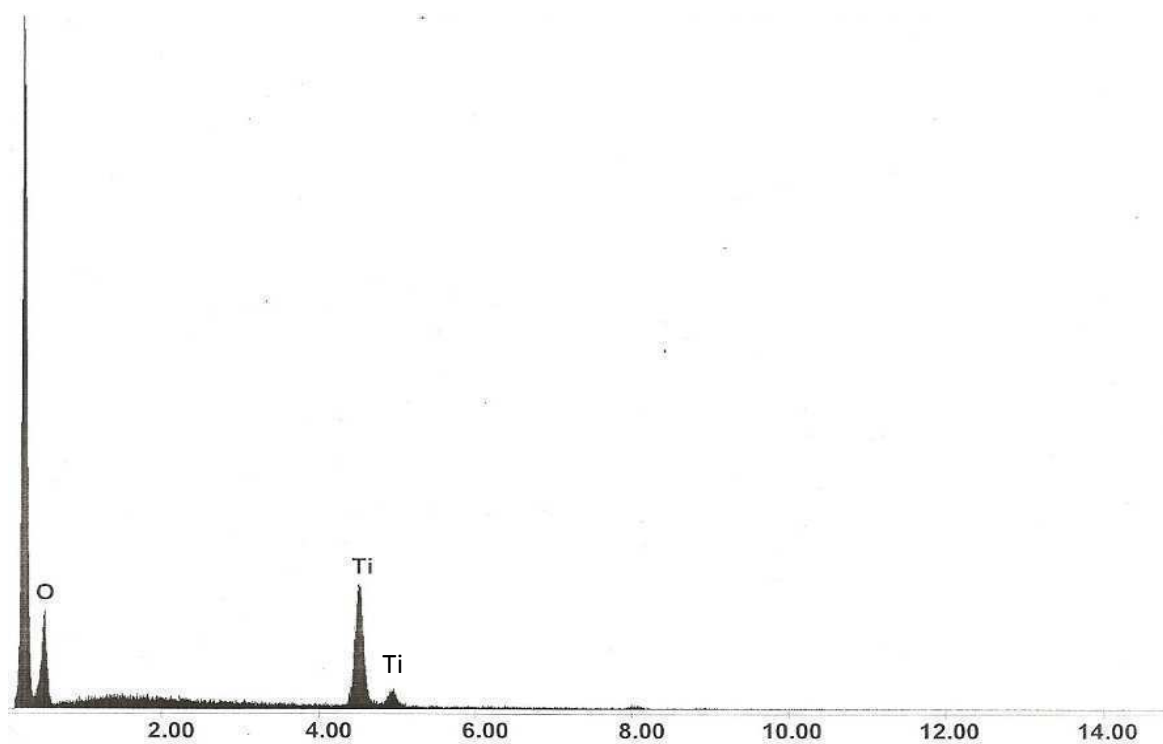


Figura 3.15 Espectro EDS de la muestra de TiO₂ Degussa P25

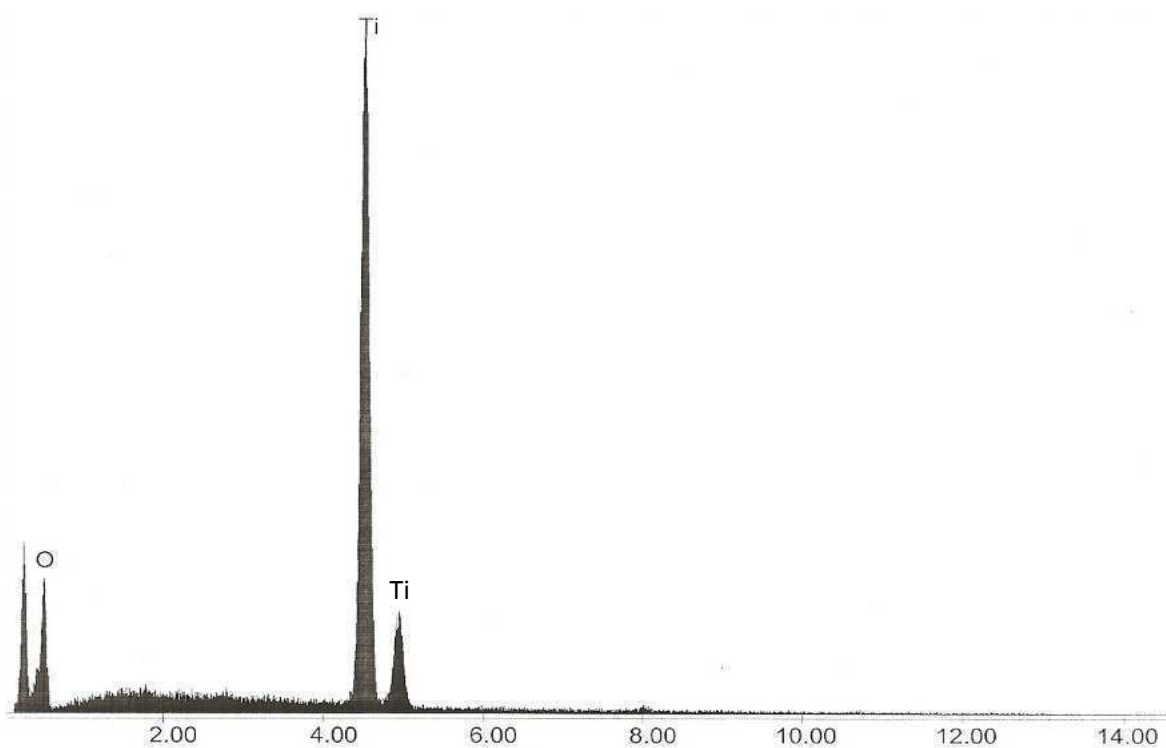


Figura 3.16 Espectro EDS de la muestra TiO₂-Hi(350)

En la figura 3.16 y 3.17 se muestran los análisis EDS de los catalizadores preparados, el material $\text{TiO}_2\text{-Hi}(350)$ muestra una composición del 61% de oxígeno (O) y 39% de titanio (Ti). Y en el material $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ se encontró que la composición elemental del oxígeno (O) es del 60% y 40% de titanio (Ti). Cabe mencionar que en ambos materiales la composición de oxígeno y titanio fue similar, razón por la cual se optó de no realizar el análisis correspondiente a la muestra $\text{TiO}_2\text{-Hi}(450)$. Todos los catalizadores analizados incluido el Degussa P25 son materiales no estequiométricos.

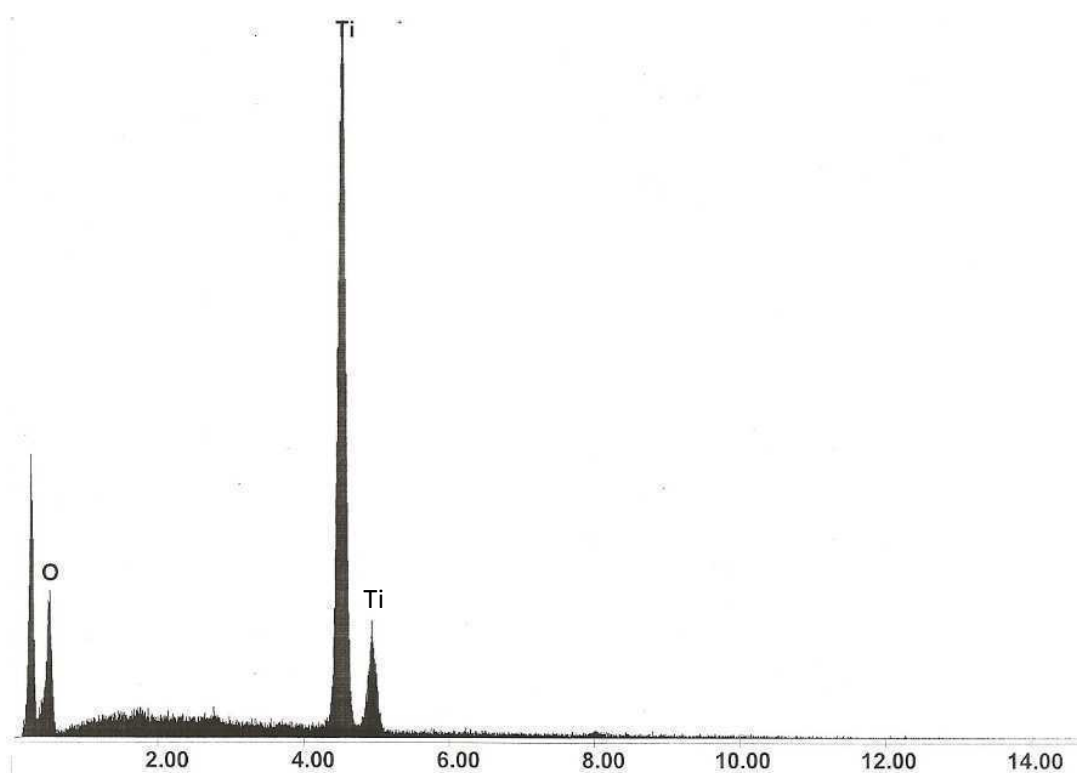


Figura 3.17 Espectro EDS de la muestra de $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$

La figura 3.18 se muestra el resultado del análisis elemental EDS del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$, en la zona donde se realizó el análisis se observó que el material está constituido del 57% de oxígeno (O), 1.0% de azufre (S) y 42% de titanio (Ti).

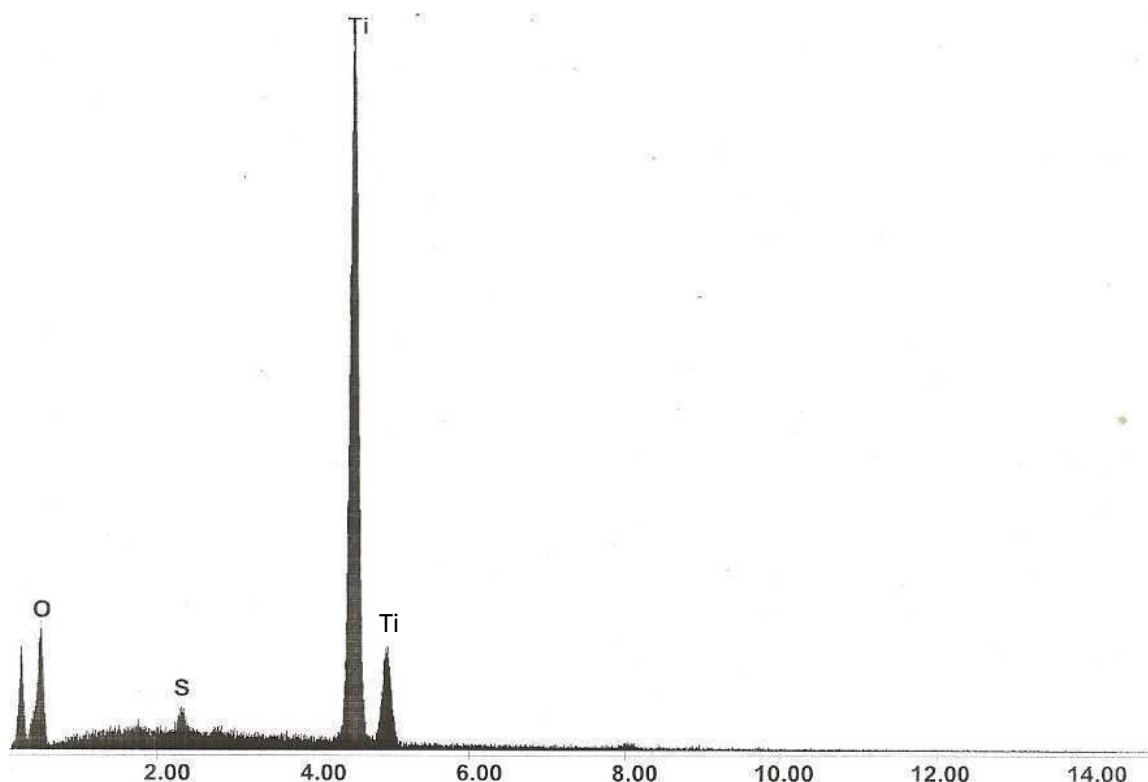


Figura 3.18 Espectro EDS de la muestra de $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$

En la figura 3.19 se muestra el análisis elemental del $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$, en la muestra analizada se observó una composición elemental del 60.4% de oxígeno (O), 0.90% de azufre (S) y 38.7% de titanio (Ti), el análisis se realizó tomando diversas secciones de la muestra, observando homogeneidad en la composición del material.

Mediante el análisis elemental por dispersión de energía se determinó que la cantidad de azufre en los materiales sulfatados no se incrementó a pesar de que el precursor catalítico se puso en contacto con mayor concentración de iones sulfatos, probablemente sea debido a que la superficie del sólido se satura rápidamente o bien que los iones sulfatos son eliminados en la etapa de secado y calcinación junto con el agua y materia orgánica incrustada en el sólido.

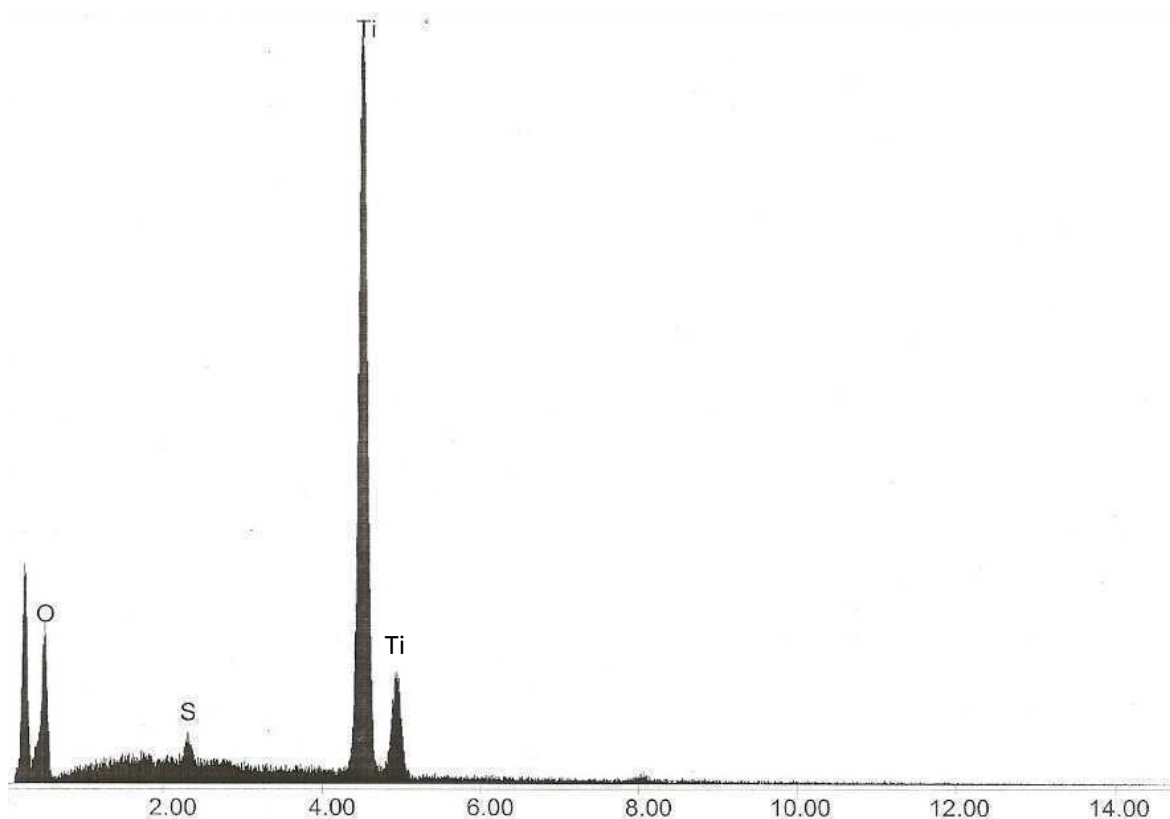


Figura 3.19 Espectro EDS de la muestra $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$

La tabla 3.4 resume la composición elemental en porcentaje de todas las muestras analizadas por dispersión de energía (EDS).

Tabla 3.4 Composición elemental de los catalizadores en porcentaje.

Material	Composición (%)		
	Ti	O	S
TiO_2 Degussa P25	20	80	--
$\text{TiO}_2\text{-Hi}(350)$	39	61	--
$\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$	40	60	--
$\text{TiO}_2\text{-7Hi}$	42	57	1.0
$\text{TiO}_2\text{-3Hi}$	38.7	60.4	0.90

3.8 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

3.8.1 SEM de TiO₂ Degussa P25

En este apartado se estudia la morfología de los polvos por microscopia electrónica de barrido (SEM), todos los análisis se realizaron con el equipos JSM 5800LV de la marca JEOL.

En la figura 3.20 se presenta la imagen del TiO₂ Degussa P25, se observa que el material está constituido de partícula con tamaño uniforme, S. Yeon y col. [3.7] reportaron tamaño de partícula ~ 10-30 nm.

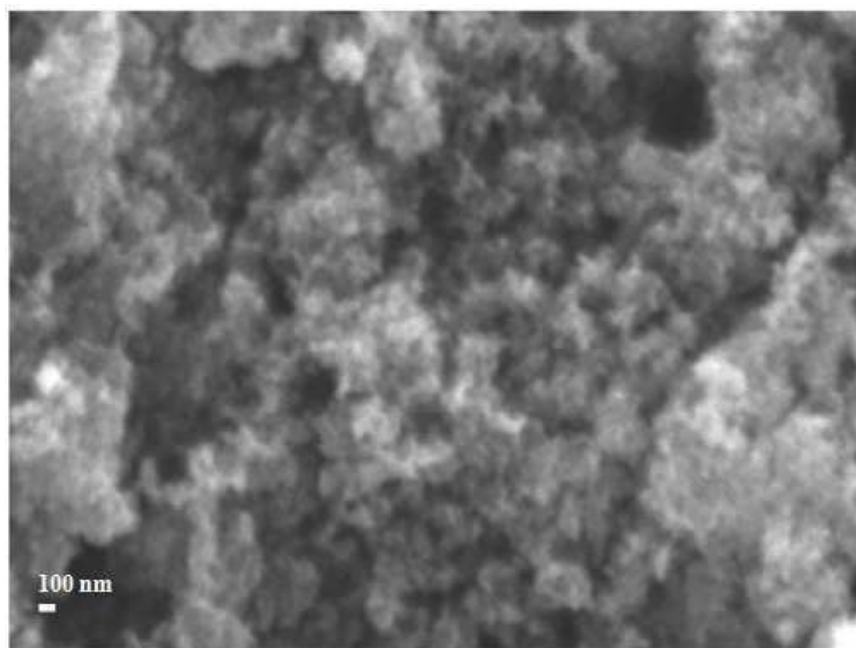


Figura 3.20 Micrografía SEM del TiO₂ Degussa P25, 25,000x

3.8.2 SEM de TiO₂-Hi(350) y TiO₂-Hi(400)

En la figura 3.21 se muestra la morfología del TiO₂-Hi(350) con su respectivo histograma de distribución del tamaño de partícula, la imagen exhibe un material nanocrystalino con tamaño y forma de partícula variado, los cuales oscilan entre 20-30 μm con partículas grandes con tamaños de hasta 90 μm .

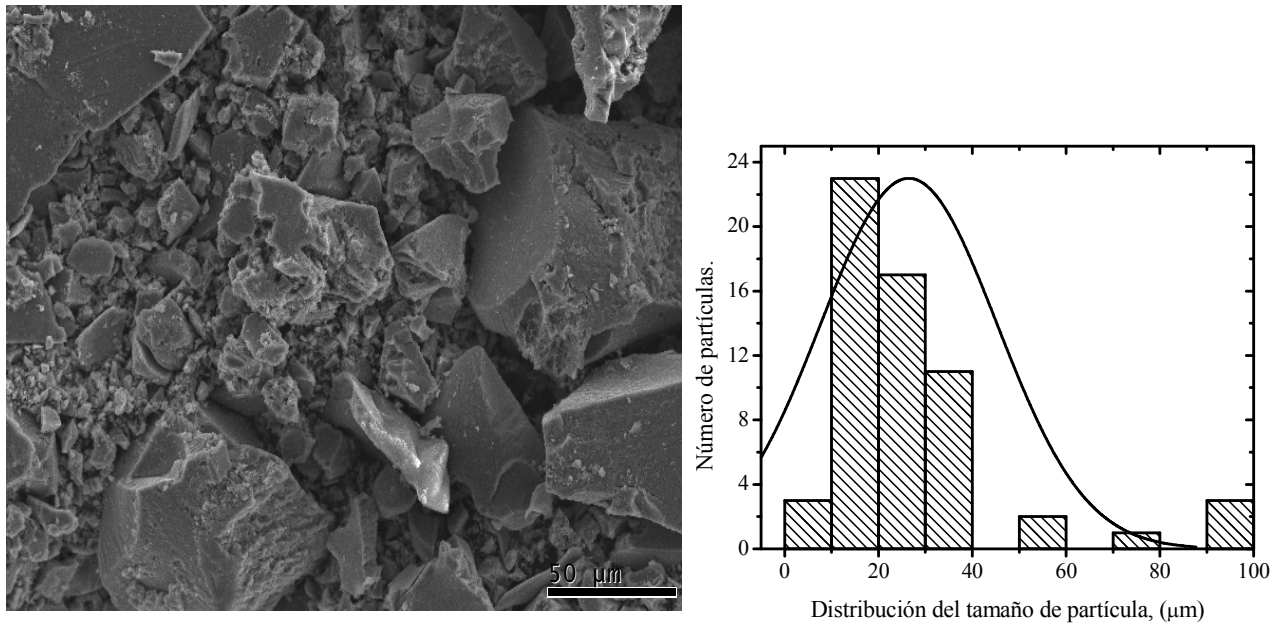


Figura 3.21 Micrografía SEM del TiO₂-Hi(350), 500X

La figura 3.22 muestra la micrografía del TiO₂-Hi(400), el material no cambia su morfología con el incremento de la temperatura de calcinación, a un aumento de 500x se observa un tamaño de partícula similar al del material calcinado a 350°C los cuales oscilan entre 20-50 μm, y partículas de 90 μm.

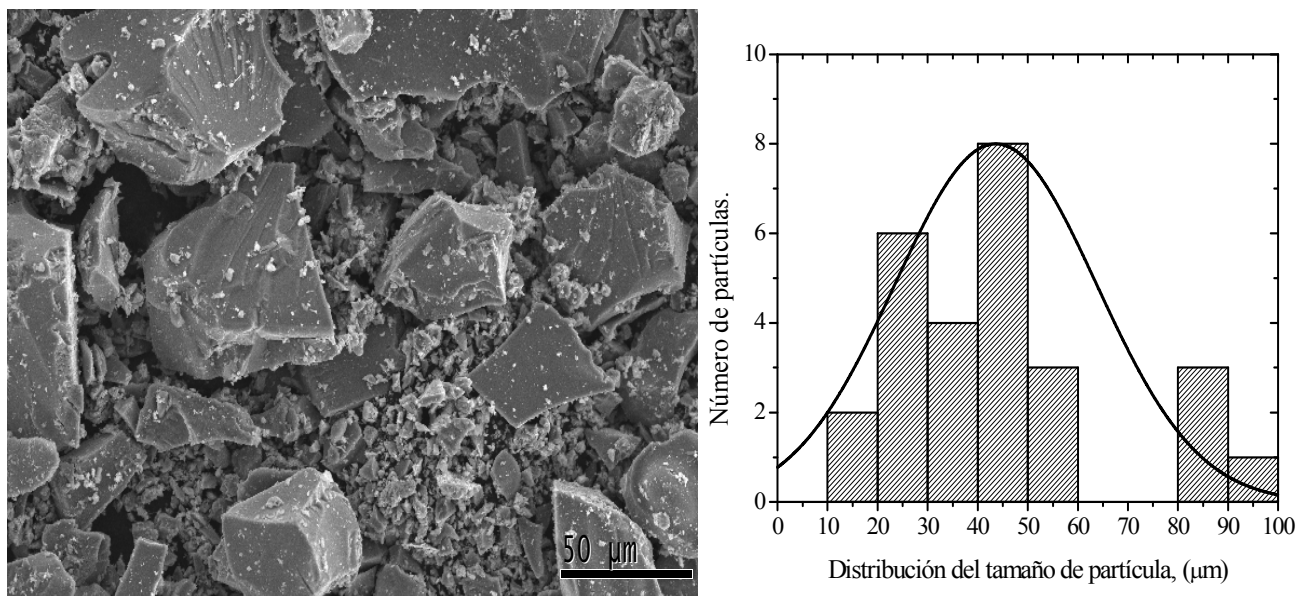


Figura 3.22 Micrografía SEM del TiO₂-Hi(400), 500x

3.8.3 SEM de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$

En las imágenes SEM de la figura 3.23 y 3.24 se muestran las micrografías del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$ respectivamente, se observa que la adición del sulfato causó una reducción en el tamaño de partícula comparado con el $\text{TiO}_2\text{-Hi}$, además ambos materiales, exhiben una superficie más uniforme con tamaño de partículas que varían de 5 a 20 μm

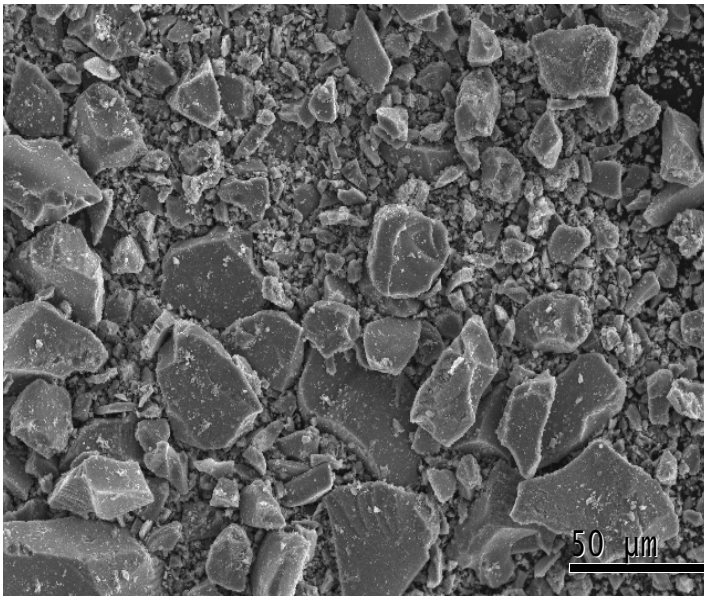


Figura 3.23 Micrografía SEM del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$, 500x

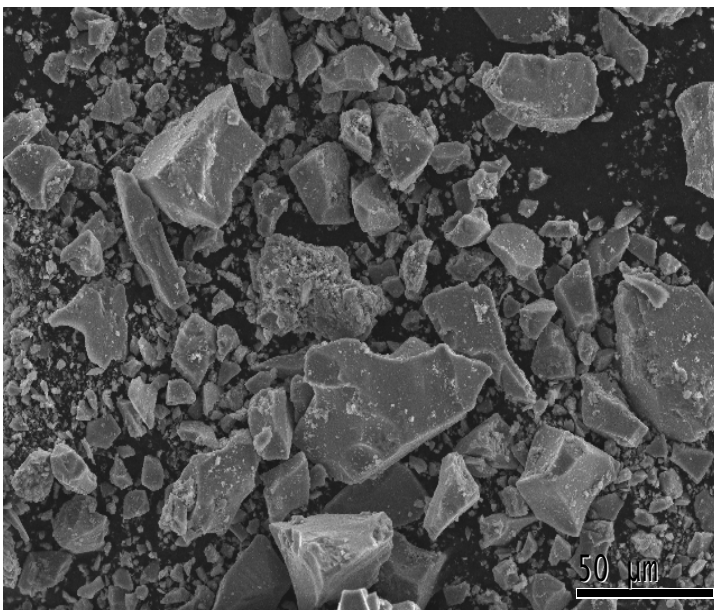
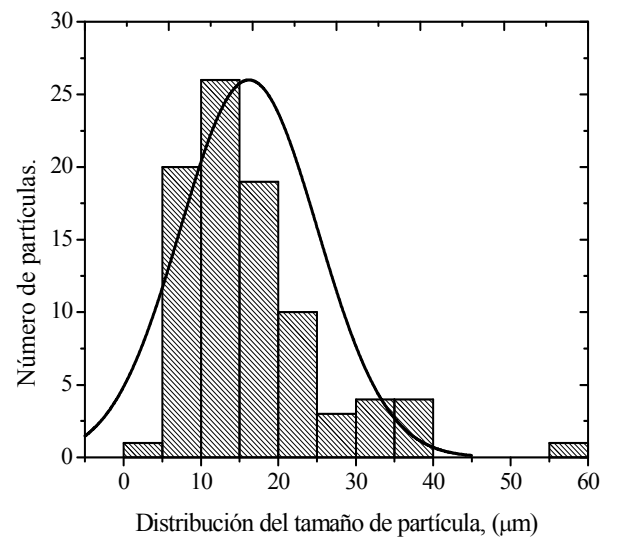
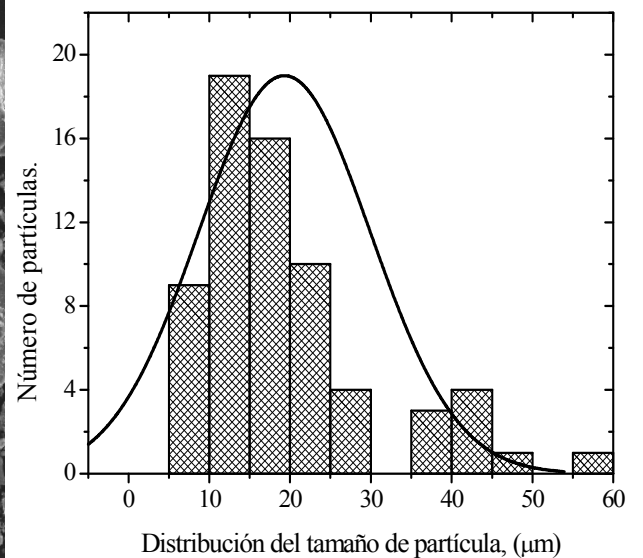


Figura 3.24 Micrografía SEM del $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$, 500x



En la figura 3.25a y 3.25b se reporta el mapeo general del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$, en ambas imágenes se aprecia una distribución uniforme de oxígeno (O_2) y titanio (Ti), se confirma la presencia de azufre (S) disperso uniformemente en la muestra.

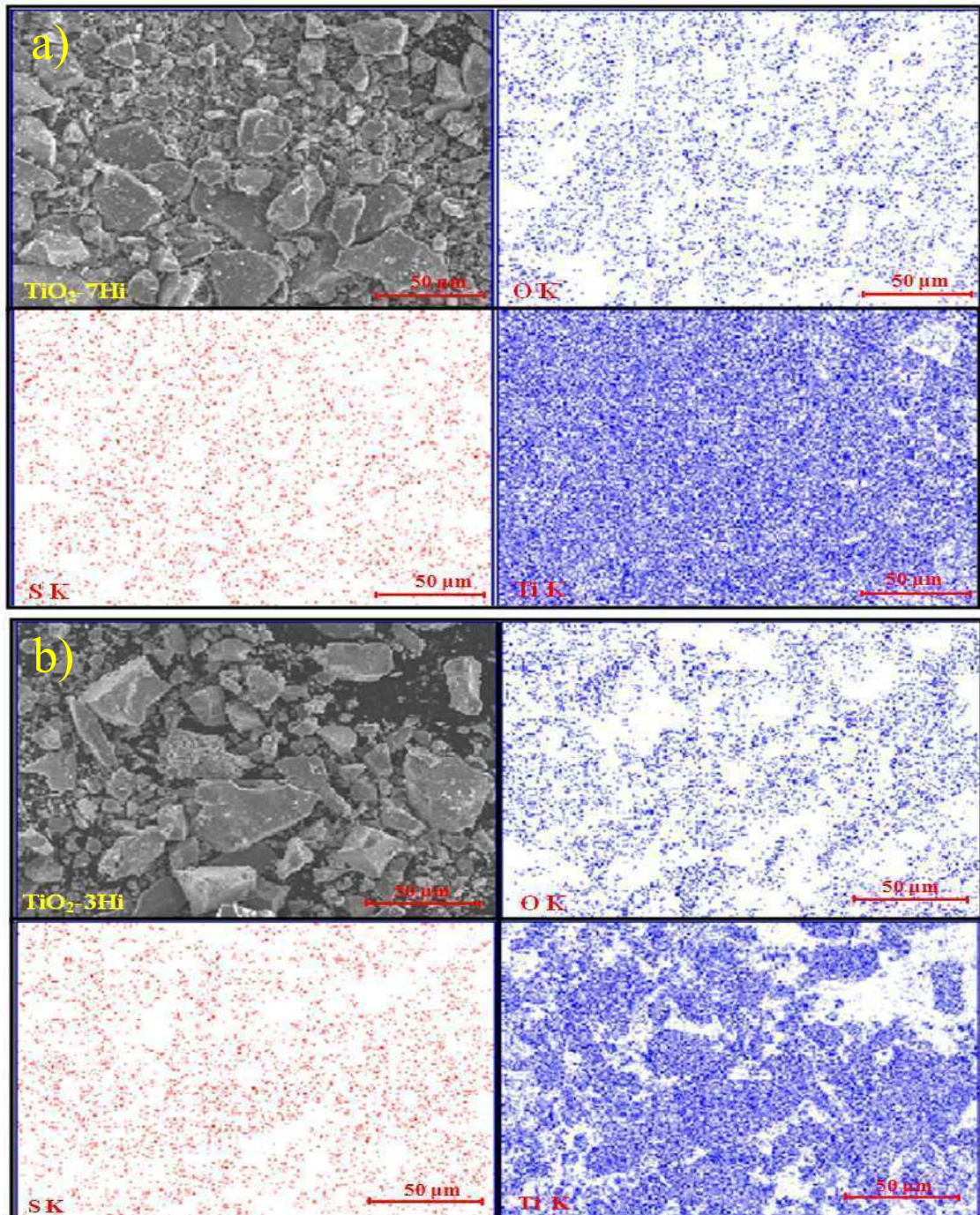


Figura 3.25 Mapeo general: a) $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$; b) $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$

3.8.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) con alta resolución.

La morfología de los siguientes nanomateriales fue investigada por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando el equipo JSM-7401F de la marca JEOL. En la figura 3.26 se muestra la micrografía del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$, se observa que este material forma aglomerados con partículas esféricas de tamaño uniforme.

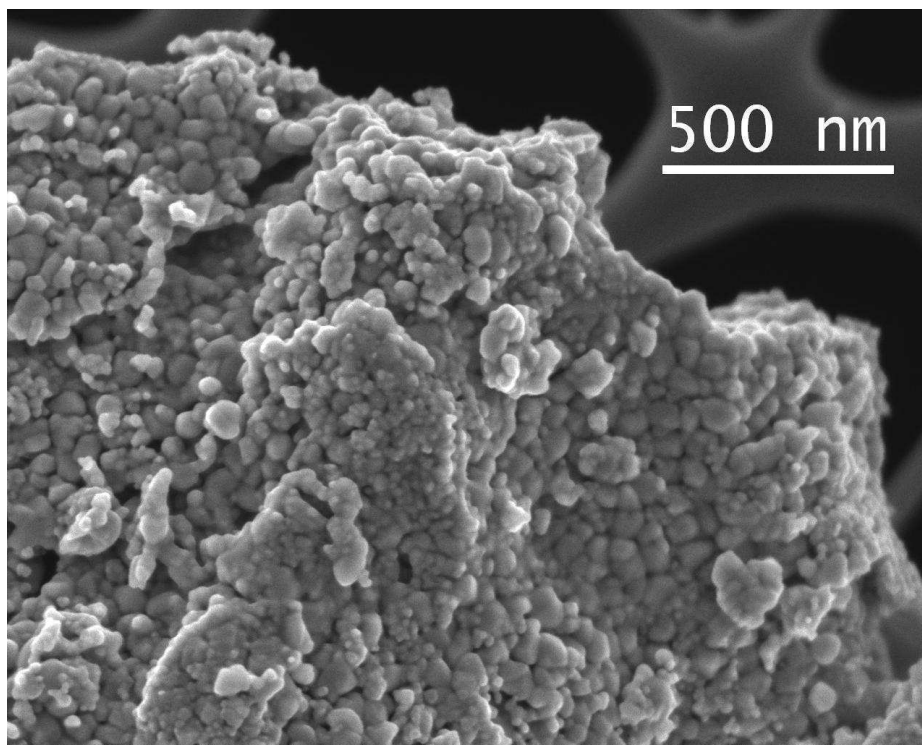


Figura 3.26 Micrografía SEM con alta resolución del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$

En la figura 3.27 se muestra la imagen SEM del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$, en esta imagen se observa que en la superficie del catalizador aglomerado, hay depósitos que indican la presencia del azufre. Con el análisis elemental EDS figura 3.28 se confirma la presencia de azufre en la superficie del catalizador.

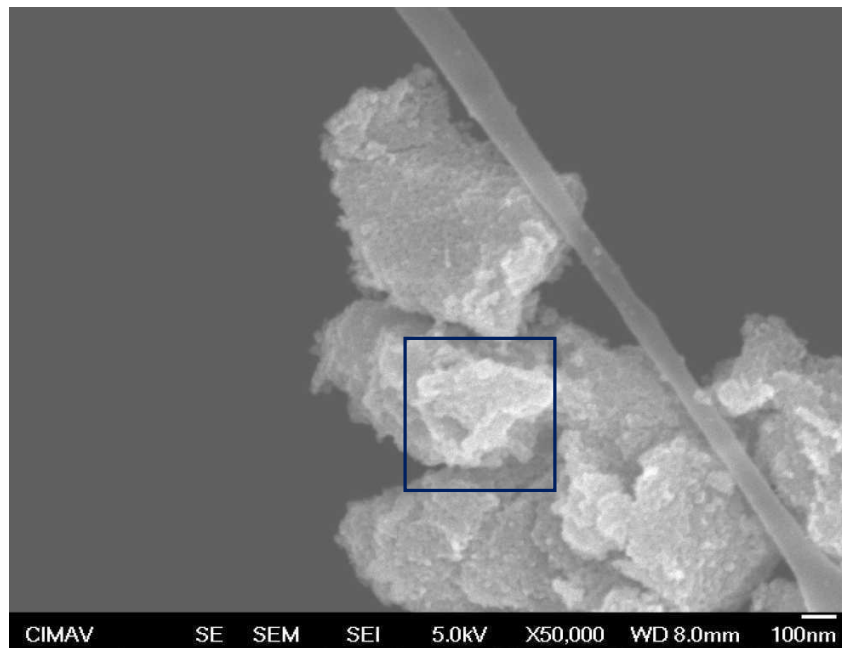


Figura 3.27 Micrografía SEM con alta resolución del TiO₂-7Hi

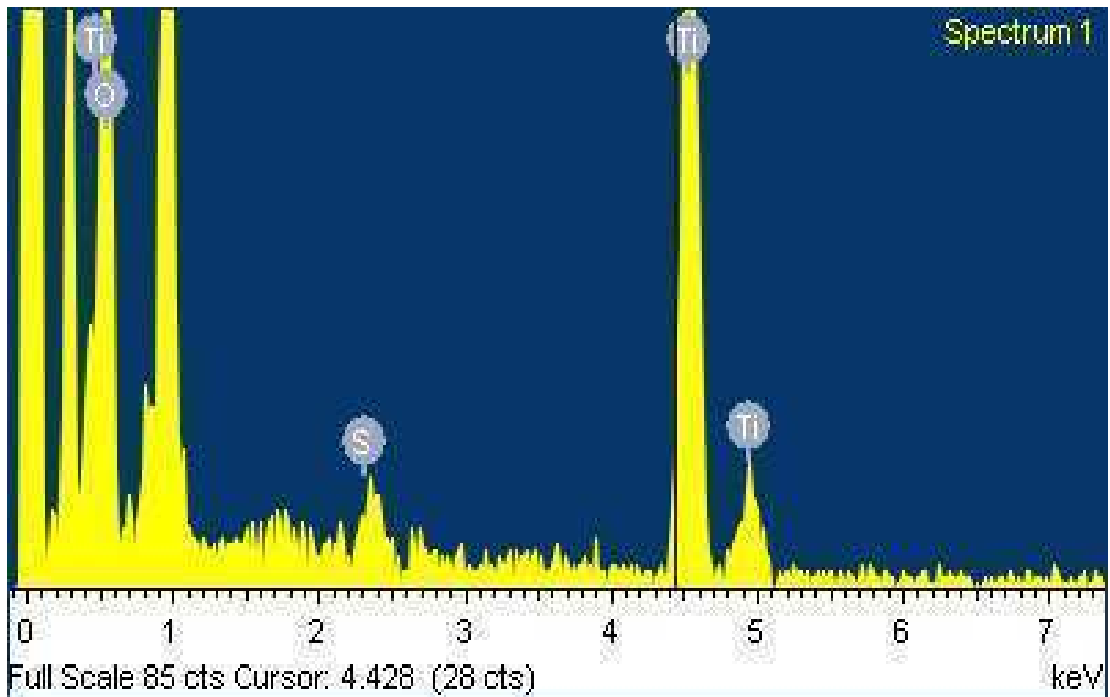


Figura 3.28 Espectro EDS con alta resolución del TiO₂-7Hi

El mapeo general realizado al TiO_2 -7Hi figura 3.29, se observa que todos los elementos que constituyen a la muestra están completamente dispersos incluyendo al azufre, éste último se encuentra distribuido uniformemente en toda el área de la partícula analizada.

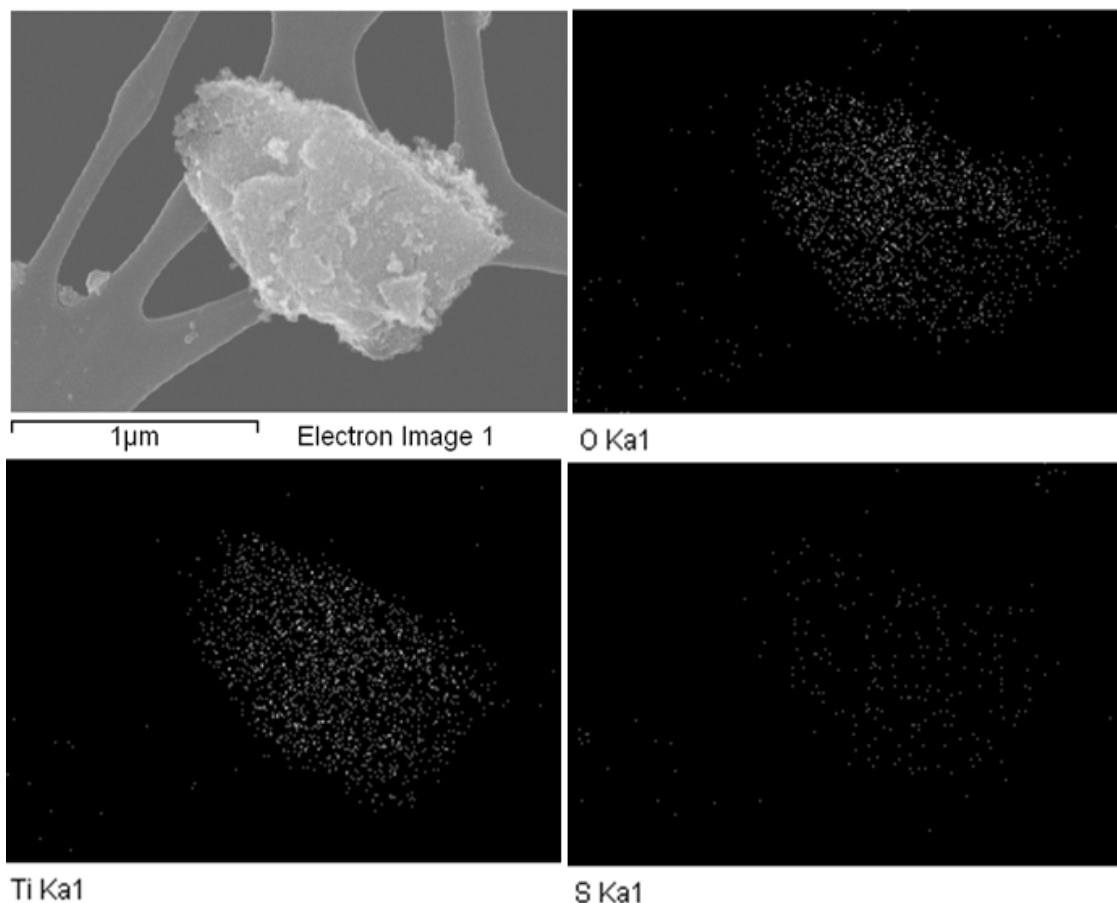


Figura 3.29 Mapeo general con alta resolución del TiO_2 -7Hi

3.9 Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)

La figura 3.30 muestra la imagen obtenida en campo claro por TEM del TiO_2 Degussa P25, la muestra está constituida de partículas aproximadamente esféricas dispersas con tamaño de partícula de entre 20 y 30 nm, en la figura 3.31 se muestra la imagen del mismo material obtenido en el modo de campo oscuro (imagen obtenida con electrones difractados), donde se confirma la cristalinidad de cada partícula.

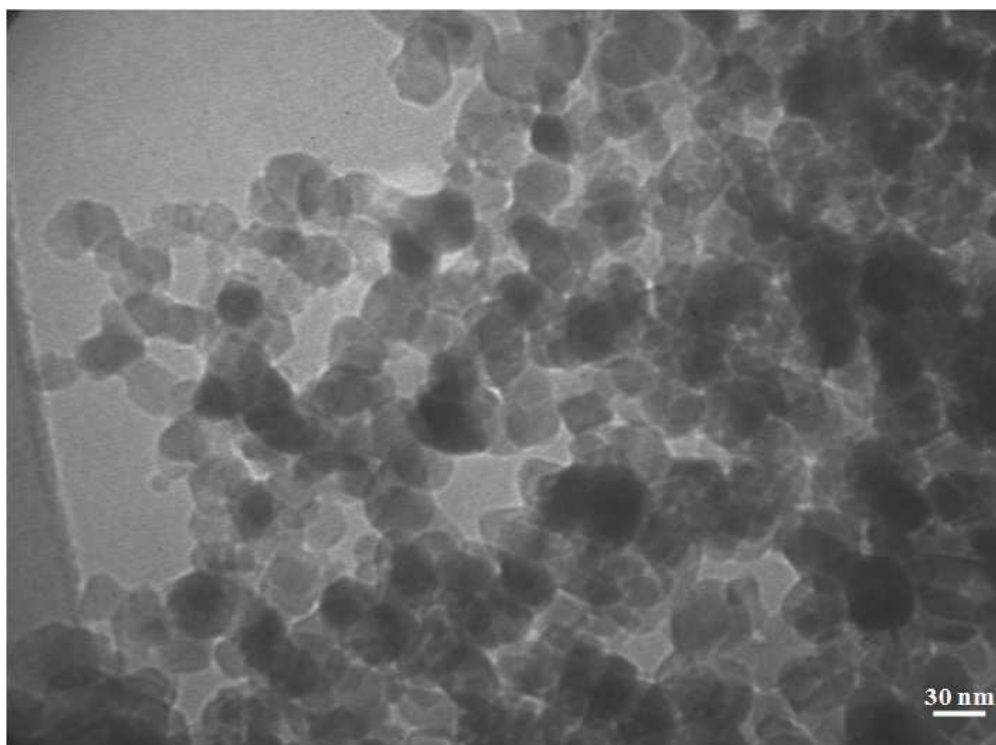


Figura 3.30 Micrografía TEM del TiO₂ Degussa P25

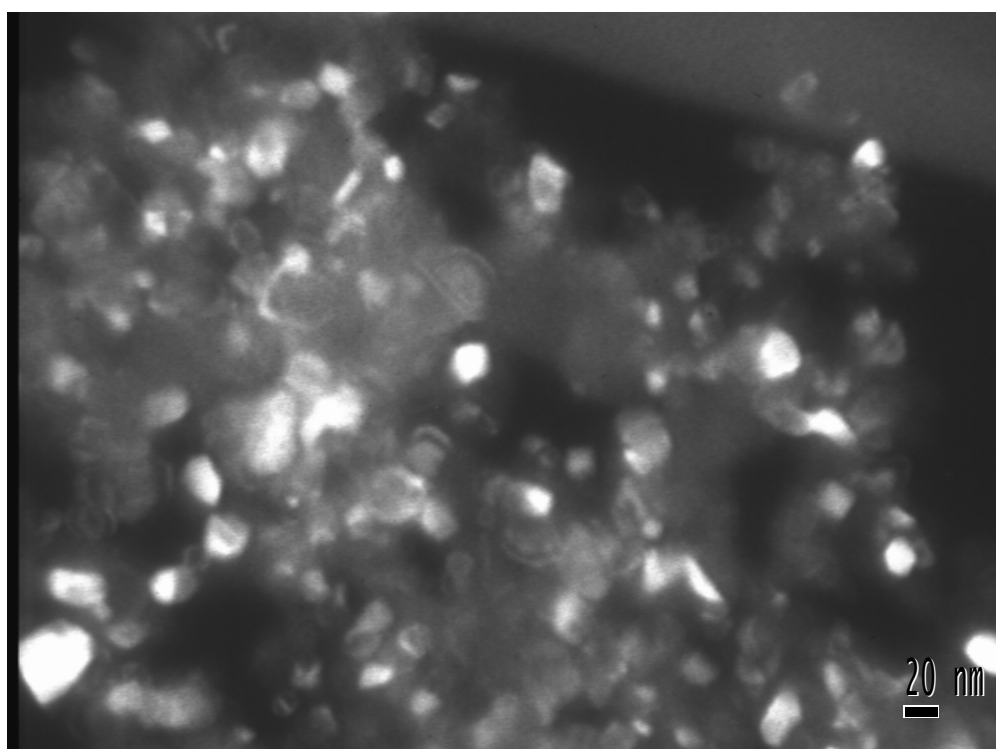


Figura 3.31 Micrografía TEM del TiO₂ Degussa P25 tomado en campo oscuro

La figura 3.32 muestra la imagen obtenida en campo claro por TEM del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$, la muestra está constituida de partículas aglomeradas con tamaños variados que oscilan entre 14 y 50 nm e incluso se pueden encontrar partículas de hasta 80 nm. En la figura 3.33 se muestra la imagen del mismo material obtenido en el modo de campo oscuro, en esta imagen se observa la cristalinidad del material.

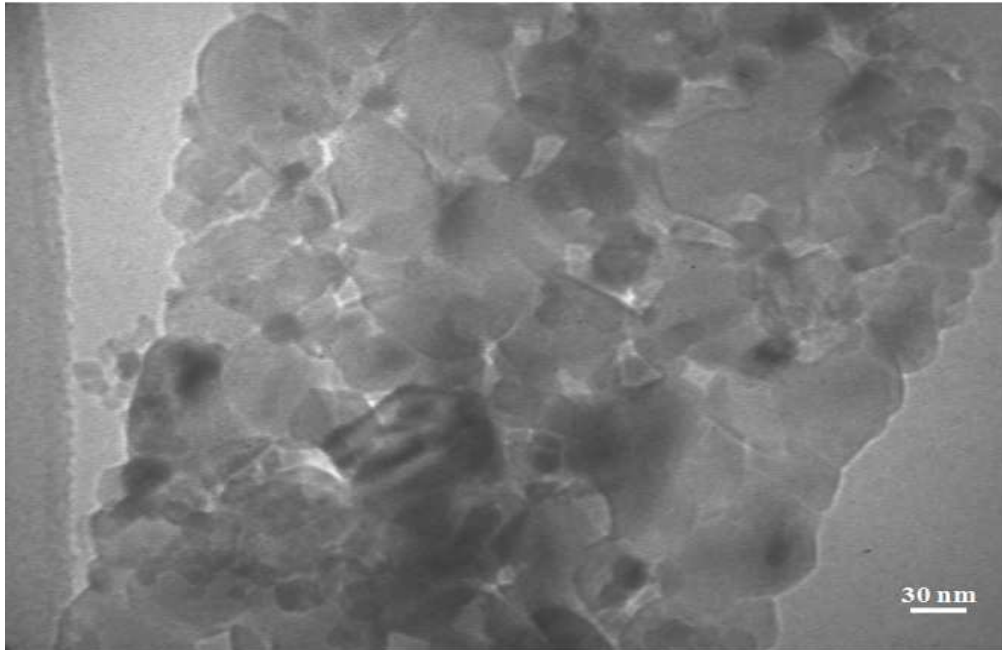


Figura 3.32 Micrografía TEM del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$

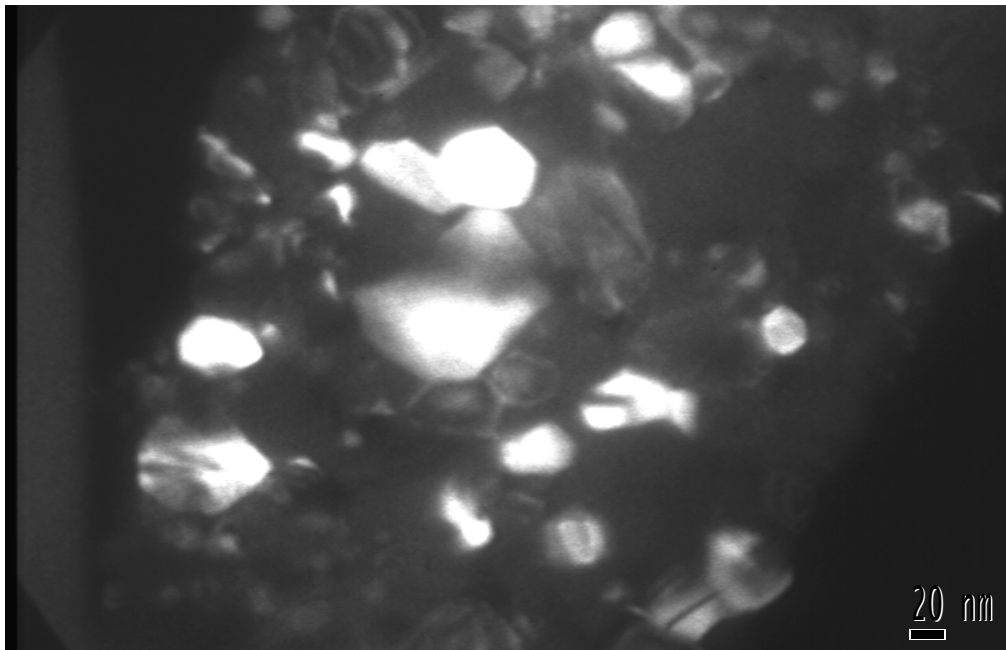


Figura 3.33 Micrografía TEM del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ tomado en campo oscuro.

3.10 Distribución electrónica del TiO₂ Degussa P25 y TiO₂-Hi(400)

Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, parte de estos electrones ionizan la capa K y L del Ti y también ionizan la capa K del oxígeno. Por consiguiente los electrones incidentes han transferido la energía necesaria para ionizar las capas, al determinar la energía perdida de estos electrones se construye la densidad electrónica para el Ti y Oxígeno respectivamente. Al analizar el perfil de la densidad electrónica del oxígeno en los catalizadores TiO₂ Degussa P25 y TiO₂-Hi(400), podemos entender cualitativamente la diferencia entre estos materiales. En la figura 3.34 se muestra la distribución electrónica de los catalizadores antes mencionados y se observa que en ambos materiales se presentan las mismas señales de energía (eV) que identifican al oxígeno y titanio, sin embargo la intensidad el pico del oxígeno en la capa K del TiO₂ Degussa es mayor que el TiO₂-Hi(400) lo cual está en concordancia con los resultados de EDS de la figura 3.15 y 3.17. Esto significa que en el P25 hay exceso de oxígeno, diferencia importante en el material preparado por tratamiento hidrotérmico, además en 284 eV se identifica una señal de carbón ocluido en la estructura del TiO₂-Hi(400), la cual podría atribuirse a la materia orgánica residual de síntesis.

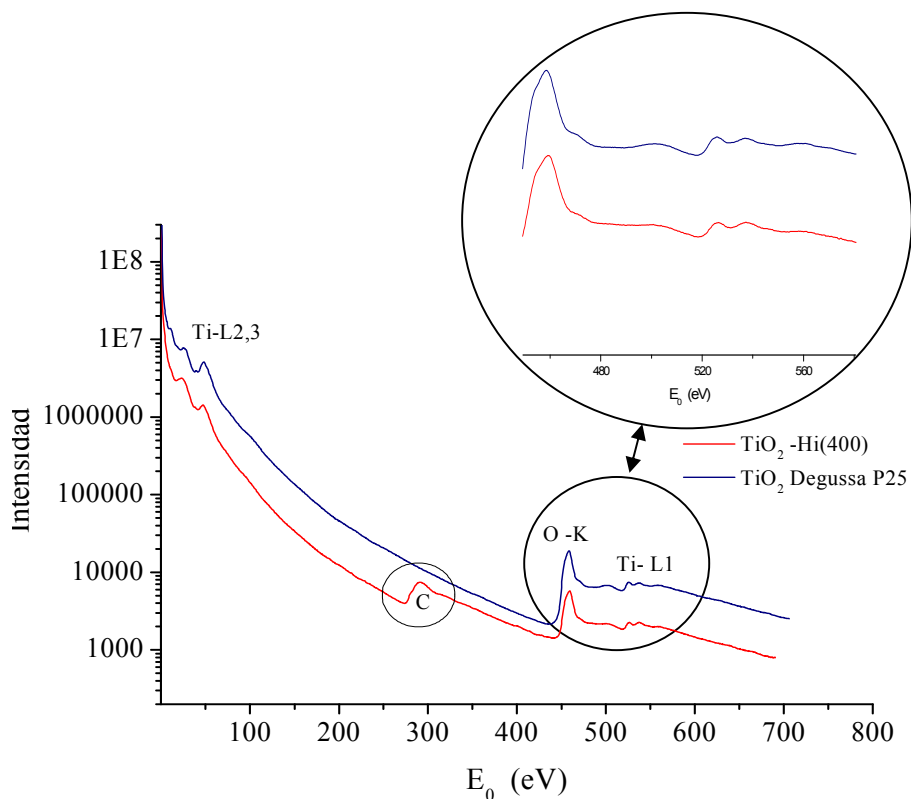


Figura 3.34 Distribución electrónica del TiO₂-Hi(400) y TiO₂ Degussa P25.

3.11 Actividad fotocatalítica.

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de actividad catalíticas de los materiales preparados, así como las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo.

Las primeras pruebas de fotodegradación se realizaron con la finalidad de encontrar las mejores condiciones para probaran los catalizadores preparados, para ello se utilizó un reactor semi-continuo (Ver figura 2.9), TiO₂ Degussa P25 como catalizador de referencia y con el cual se va a comparar la eficiencia de los catalizadores sintetizados por el método hidrotérmico.

▪ Fotólisis.

En la figura 3.35 se presentan cada una de las variables del proceso, donde se observó que el sólo uso de catalizador no tiene efecto sobre la decoloración del NM, éste mismo efecto se apreció cuando la suspensión se ilumina con una lámpara de luz ultravioleta de 125 W (VIQUA V1416) de 254 nm en ausencia de catalizador.

Sin embargo cuando la suspensión se puso en contacto con el catalizador y 30 ml/min de ozono (O₃) se obtuvo el 20% de decoloración del NM en 180 min. Por otro lado, al modificar el pH del naranja de metilo a un valor de 3 con H₂SO₄ 1 M y se irradió con luz UV se logró una decoloración del 48% en 180 minutos debido a que el ácido sulfúrico en contacto con el agua y en combinación con luz UV facilita la generación de radicales hidroxilo, los cuales son altamente reactivos. Se fijó la cantidad de 0.5 g/L de catalizador y 20 ppm de NM para ser empleada en las demás reacciones a efectuar.

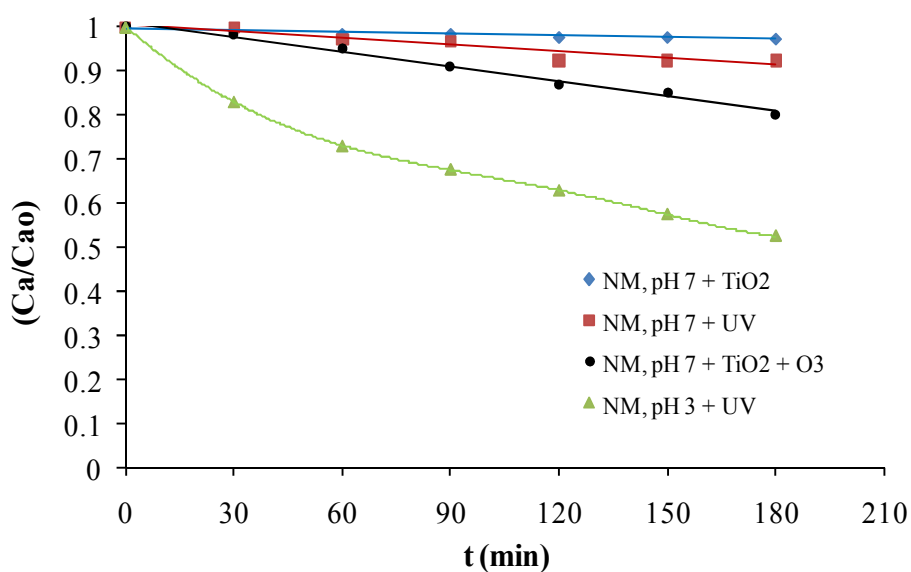


Figura 3.35 Variables del proceso de degradación fotocatalítica.

▪ **Efecto del sistema de agitación.**

El estudio del efecto del sistema de agitación sobre la degradación del naranja de metilo a pH=7, se reporta en la figura 3.36. El sistema de agitación que mejor resultados dio en la destrucción del azo colorante fue cuando se utilizó una parrilla con agitador magnético debido a que el catalizador se dispersó completamente en el seno de la solución permitiendo así una mejor fotosensibilización para la generación de pares de electrón-hueco. Éste mismo experimento se realizó utilizando un equipo de ultrasonido para mezclar el catalizador con la solución de NM, sin embargo la mezcla catalizador-solución no fue la esperada, ya que la velocidad de degradación fue lenta comparada con la agitación magnética. Razón por la cual todas las demás reacción se realizaron utilizando una parrilla con agitación magnética.

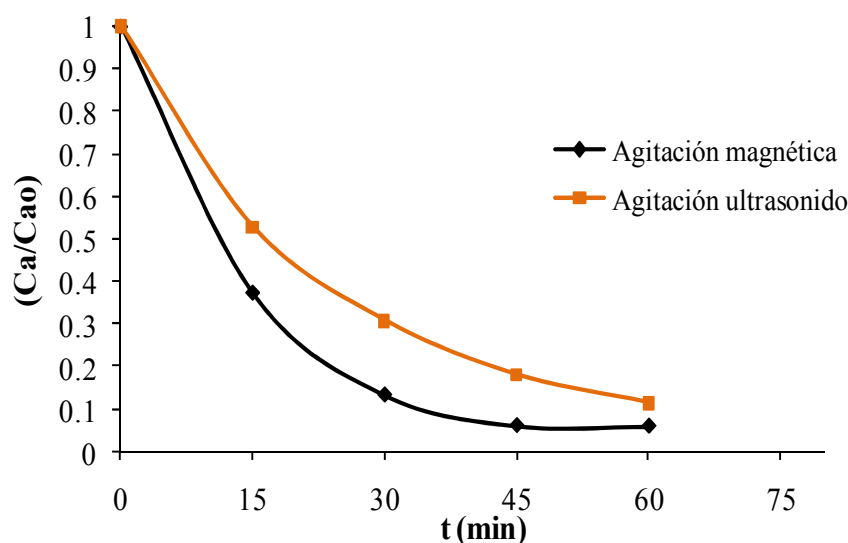


Figura 3.36 Efecto del sistema de agitación sobre la fotodegradación del naranja de metilo.

▪ **Efecto del pH de la solución.**

El objetivo de este estudio se debe a que las industrias textiles, generalmente desechan aguas residuales con amplios valores de pH, este es uno de los parámetros más importantes a controlar. Con el aumento de pH disminuye el porcentaje de degradación de acuerdo a la información que reporta la figura 3.37, este fenómeno se puede explicar con base en el punto de carga cero (pzc). El TiO_2 Degussa P25 tiene un punto de carga isoelectrónico de 6.5 [3.14]. A valores de pH más bajos que el punto de carga cero, la superficie del TiO_2 se carga positivamente, y lo contrario sucede con valores de pH superiores al pH_{pzc} . Dado que el naranja de metilo es un colorante aniónico, entonces la adsorción a pH bajo se ve favorecido en una superficie de carga positiva por lo tanto la degradación de naranja de metilo es más rápida a pH ácido. El pH de la solución se ajustó a 3 con H_2SO_4 1 M.

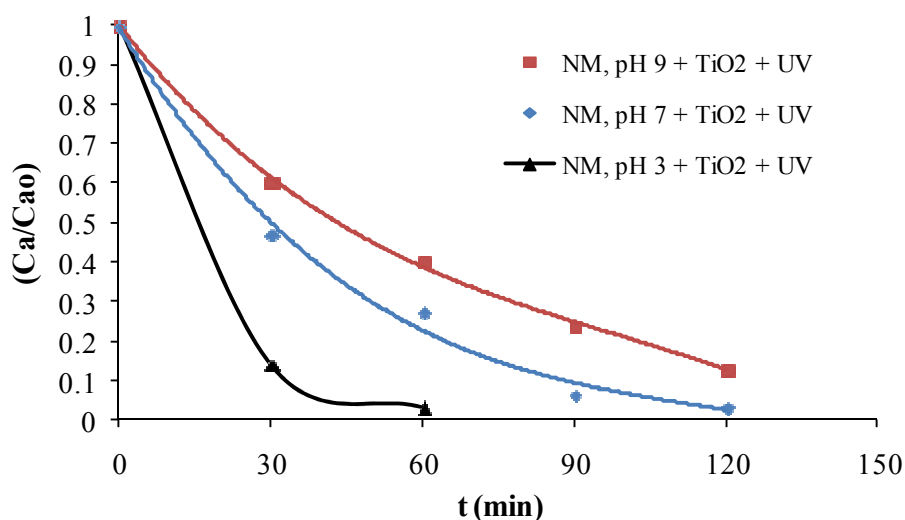


Figura 3.37 Efecto del pH de solución sobre la degradación de 20 ppm de NM, 0.5 g/L de TiO₂ Degussa P25.

▪ **Efecto de agentes oxidantes sobre la degradación del NM.**

La figura 3.38 muestra el efecto de agentes oxidantes sobre la degradación del naranja de metilo, se introdujo al sistema de reacción un flujo de 30 ml/min de ozono (O₃) y aire respectivamente. A 90 minutos de reacción se obtuvo el 96% de degradación del colorante al emplear cualquiera de los dos agentes oxidantes, este ensayo se repitió en ausencia de ellos, únicamente con el oxígeno capturado del ambiente obteniendo un porcentaje de degradación similar a lo registrado con la adición de oxidantes al sistema de reacción.

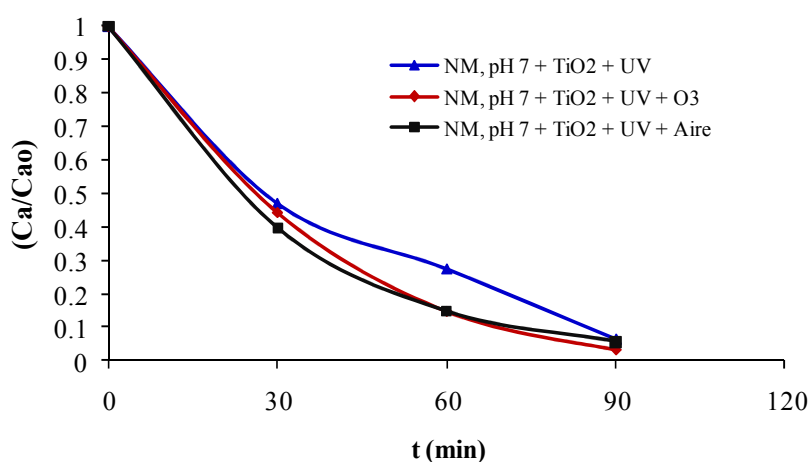


Figura 3.38 Efecto de agentes oxidantes; 20 ppm de NM; 0.5 g/L de TiO₂ Degussa P25

▪ **Efecto del sistema de reacción.**

La figura 3.39 muestra el resultado de comparar dos sistemas de reacción en fotodegradación, por un lado se tiene un reactor semi-continuo descrito en la figura 2.9 y por el otro un reactor estacionario sin recirculación. A 240 minutos de reacción se obtuvo el 98% de degradación del NM al emplear un sistema semi-continuo y 68% de degradación al usar un sistema sin recirculación. La alta efectividad del sistema semi-continuo se atribuye a que con el movimiento de recirculación la solución se oxigena constantemente debido al oxígeno disuelto en el aire facilitando la creación de radicales hidroxilos los cuales juegan un papel significativo en la oxidación de colorantes azoicos.

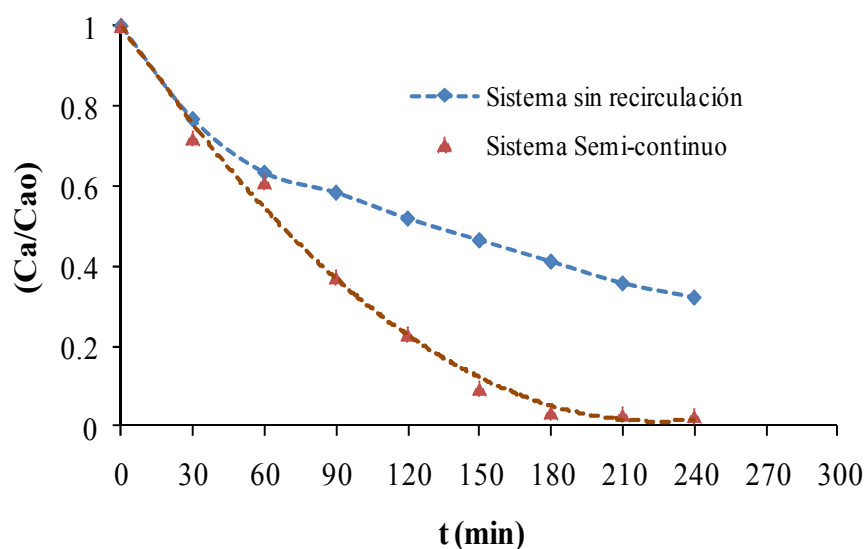


Figura 3.39 Efecto del sistema de reacción; 20 ppm de NM; 0.5 g/L de TiO₂

Cumplido el objetivo de encontrar los parámetros adecuados para probar los catalizadores sintetizados, y teniendo al dióxido de titanio Degussa P25 como referente como comparativo, se procedió a estudiar la actividad de los fotocatalizadores preparados por el método hidrotérmico.

Las reacciones se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones:

1. Se utilizó un reactor semi-continuo.
2. Agitación magnética.

3. En ausencia de ozono (O_3)
4. pH de solución igual a 7
5. Presión atmosférica y temperatura ambiente.

▪ **Efecto de la temperatura de calcinación en la síntesis del catalizador.**

En la figura 3.40 se muestra el barrido de temperatura de los precursores catalíticos. Los materiales se calcinaron a 350, 400 y 450°C en atmósfera inerte y se evaluaron en la degradación del NM a pH=7. De los tres materiales probados el que presentó mayor velocidad de reacción fue el calcinado a 400°C. El resto de los materiales presentaron la misma velocidad de reacción, esto se puede explicar en base al resultado obtenido en el análisis térmico (ver figura 3.1) que indica que a 350°C aun existe una pequeña pérdida de peso en el material ocasionada por la deshidroxilación y eliminación de materia orgánica y a 450°C el material ya no presenta pérdida de peso. El incremento de la temperatura de calcinación de 400 a 450°C redujo la fase activa (% de fase anatasa) (ver figura 3.4) y el área específica lo cual ocasiona que ambos materiales se obtengan degradaciones más bajas que las registradas con el material calcinado a 400°C.

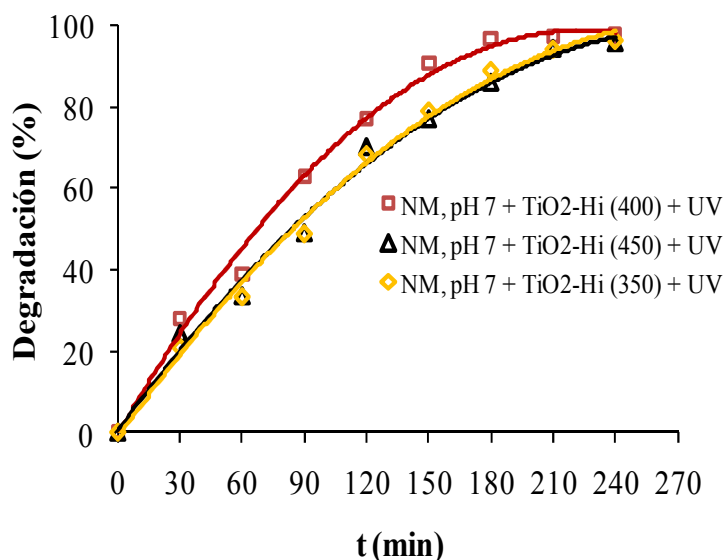


Figura 3.40 Efecto de la temperatura de calcinación.

▪ Efecto de la masa de catalizador.

La información proporcionada en el experimento anterior indicó que el $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ es el catalizador que presentó mayor velocidad de reacción, por lo tanto en la figura 3.41 se reporta un barrido de masa empleando éste nanomaterial. Se observó que al aumentar la masa de catalizador se obtiene mayor conversión en menor tiempo de reacción. Esto es característico de fotocatalisis heterogénea y se atribuye a que al aumentar la masa de catalizador también se aumenta el número de sitios activos en la superficie del fotocatalizador por lo tanto también hay un incremento del número de radicales OH, sin embargo, al utilizar un exceso de masa el porcentaje de degradación comienza a decrecer, éste fenómeno se apreció cuando se realizó el mismo experimento utilizando TiO_2 degussa P25 por arriba de un cierto valor de masa de catalizador la velocidad de reacción se hace lenta, este hecho se puede explicar en base a la figura 1.5, que indica que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la masa del catalizador, sin embargo un exceso de masa de catalizador produce un enturbiamiento en la solución bloqueando la radiación UV y provocando un efecto de filtrado de las partículas en exceso, enmascarando parte de la superficie fotosensible. La morfología y la geometría de los polvos también son determinantes para provocar el enturbiamiento de la solución.

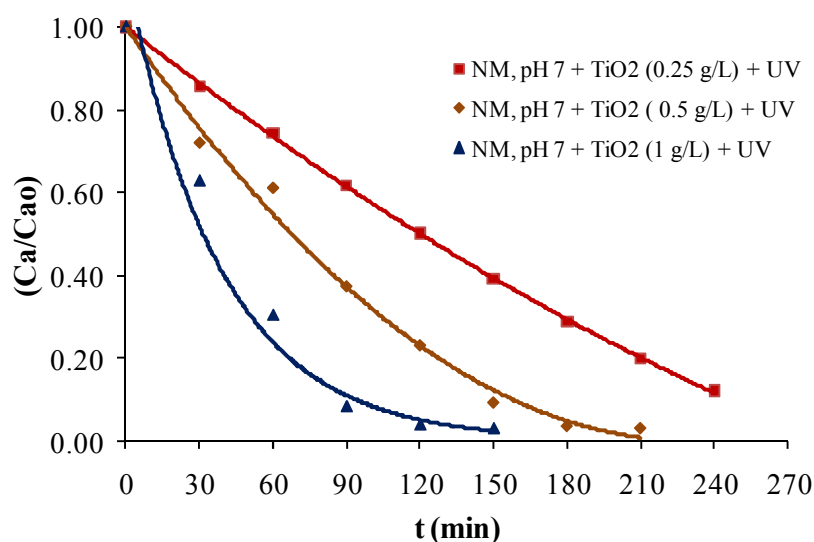


Figura 3.41 Efecto de la masa del catalizador $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$.

Por espectroscopia UV-visible (Figura 3.42) se observa la absorción del naranja de metilo caracterizado por una banda en la región visible con un máximo localizado a 460 nm a $t=0$, esta señal comienza a disminuir a medida que avanza la reacción, a 90 minutos se observa la desaparición total o parcial del colorante indicando la ruptura del grupo cromóforo, simultáneamente nuevas bandas aparecen, esto indica la posible formación de intermediarios de reacción y que no fue posible identificar.

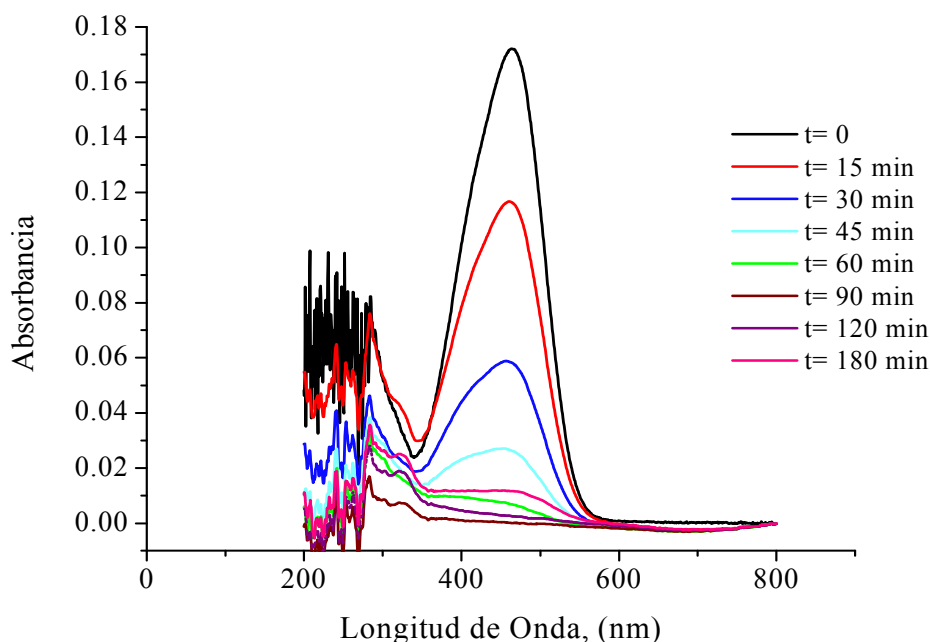


Figura 3.42 Espectro UV-vis del NM a diferentes tiempos de reacción: 20 ppm de NM a pH= 7; 0.5 g/L de $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$; $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ de O_2 .

▪ Determinación del carbón orgánico total (COT)

Para determinar el grado de mineralización fotocatalítica del naranja de metilo se utilizó un sistema de reacción que consta de un recipiente cilíndrico anular de acero inoxidable con acabado de espejo que sirve como soporte de 4 lámparas de luz UV de 15 W. En el centro del recipiente se coloca el fotorreactor que consta de un recipiente cilíndrico de vidrio pyrex con capucha de dos puertos; uno para muestreo y el otro para hacer pasar el agente oxidante. En la figura 3.43 se muestra el reactor utilizado para llevar a cabo la reacción.

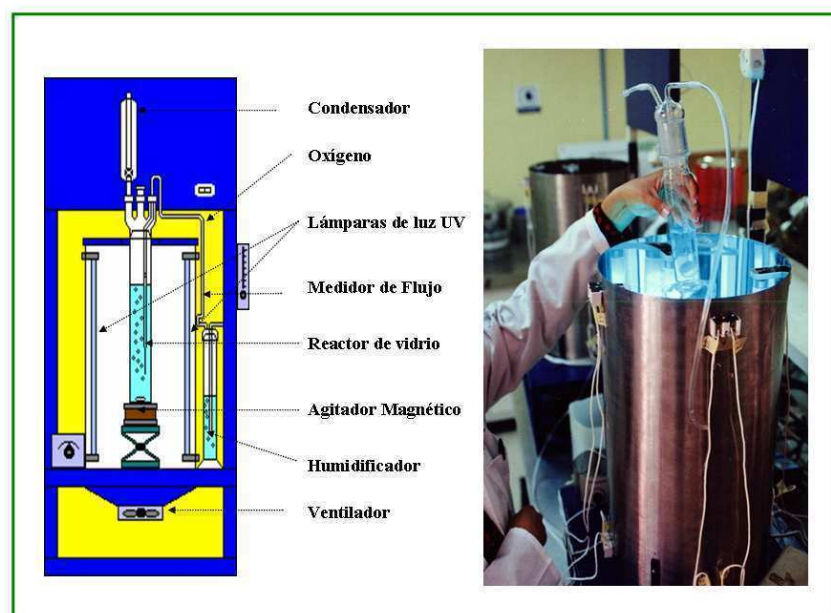


Figura 3.43 Sistema de reacción fotocatalítica sin recirculación.

El resultado COT de la fotodegradación de 20 ppm de NM a pH= 7 en presencia de 0.5 g/L de $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ y 30 cc/min de oxígeno (O_2) se muestra en la figura 3.44. Bajo estas condiciones se obtuvo el 30% de mineralización en 180 minutos de reacción.

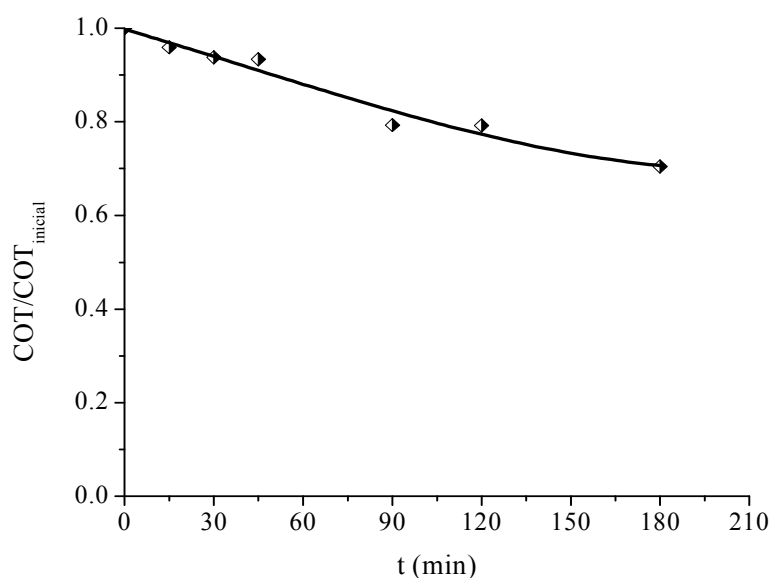


Figura 3.44 Resultado de COT, obtenido al utilizar el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$

▪ **Efecto de la longitud de onda de luz UV sobre la decoloración del NM.**

La figura 3.45 muestra el efecto de utilizar 2 lámparas de luz UV con longitud de onda diferente para activar el $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ y evaluar su actividad en la degradación de 20 ppm de NM a $\text{pH}=3$. El sistema de reacción utilizado es un reactor estacionario sin recirculación, en un periodo de 360 minutos se obtuvo el 81% de decoloración al utilizar una lámpara de 125 W con longitud de onda de 254 nm y el 77% de decoloración al utilizar una lámpara de 14 W (TrojanUVMAX) con longitud de onda de 360 nm.

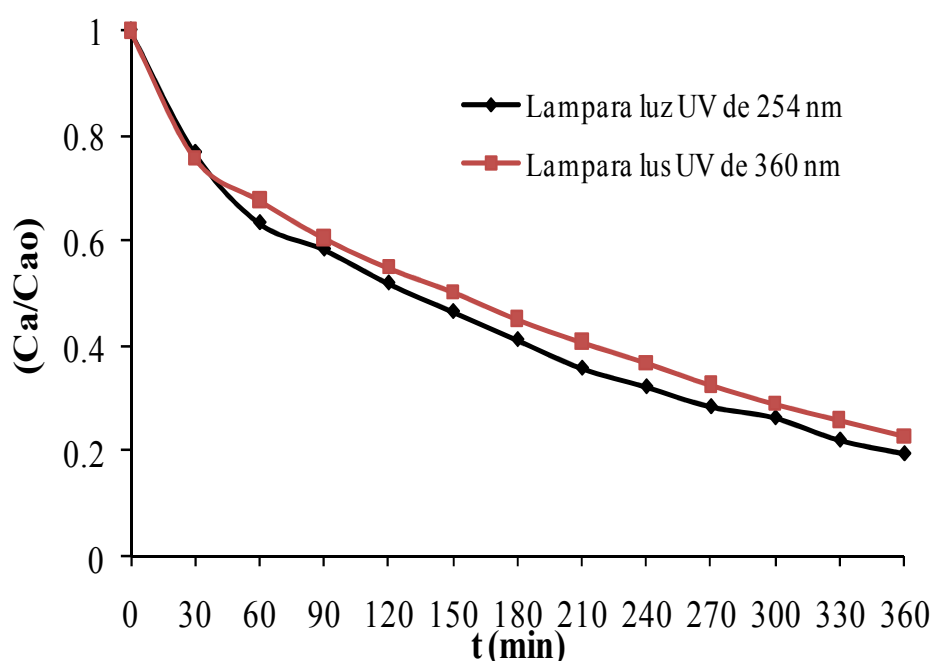


Figura 3.45 Efecto de irradiación sobre la degradación del NM, masa de catalizador: 0.5 g/L

La figura 3.46 indica el efecto de los iones sulfatos sobre la degradación fotocatalítica del naranja de metilo. Para estudiar éste fenómeno fue necesario ajustar el pH de la solución a un valor de 3 con H_2SO_4 1 M y posteriormente se irradió con luz UV, a 90 minutos de reacción se observó el 32% de degradación del NM, esto indica que se están promoviendo radicales libres altamente reactivos en ausencia de catalizador. La velocidad de reacción se incrementó cuando se adicionó el catalizador alcanzando una degradación del 92 y 97.5% al usar $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ y TiO_2 Degussa P25 respectivamente, esto se atribuye a que los iones sulfatos presentes en la

solución del NM reducen la probabilidad de recombinación y genera radicales hidroxilos adicionales.

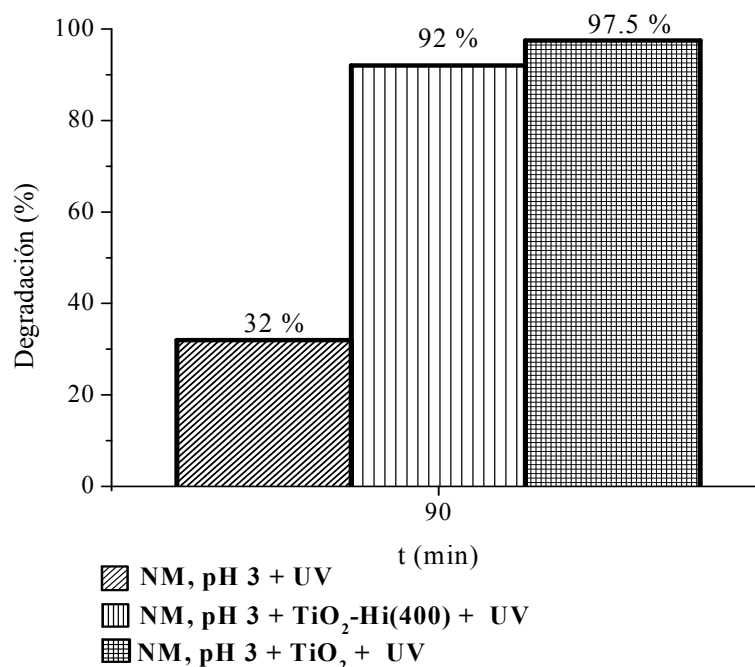


Figura 3.46 Perfil de degradación del NM, pH= 3.0, masa de catalizador 0.5 g/L

En la figura 3.47 se muestra el análisis por espectroscopia UV-vis a fin de observar la decoloración de NM a causa de la ruptura del grupo azoico (N=N). La reacción se llevo a cabo bajo las siguientes condiciones; se utilizó 0.5 g/L de TiO₂-Hi(400), 30 cc/min de oxígeno y 20 ppm de NM a pH=3. Al cambiar el pH, la solución viró de naranja a rojo, por lo tanto la señal que identifica a la solución coloreada a t=0 esta en 504 nm, esta señal comienza a desaparecer gradualmente a medida que avanza la reacción, en 376 nm se identifican pequeñas inflexiones probablemente a la generación de posibles intermediarios.

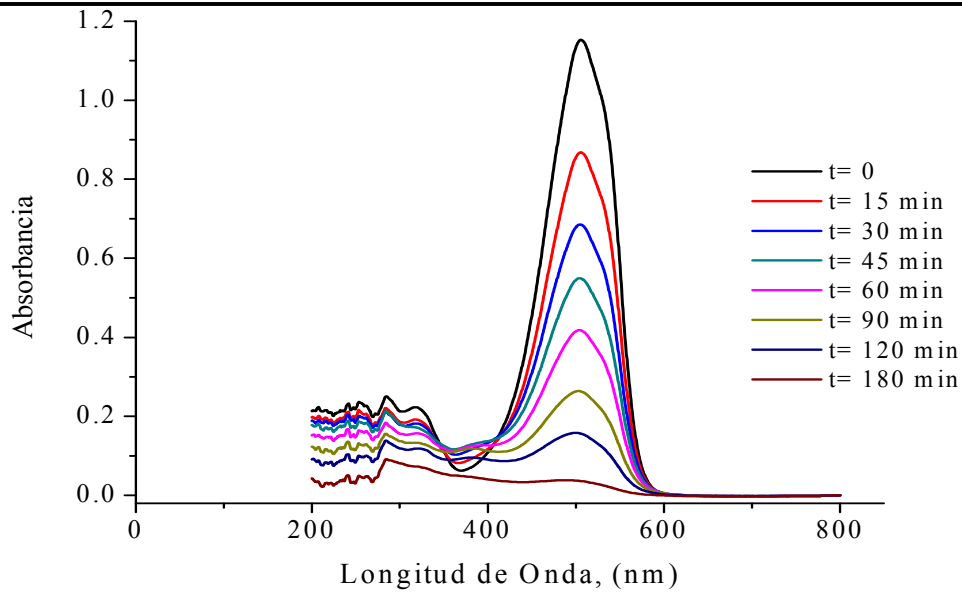


Figura 3.47 Análisis por Espectroscopia UV-Vis del NM: 20 ppm de NM a pH=3, 0.5 g/L de $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$, 30 cc/min O_2 .

El resultado de COT de la prueba anterior se muestra en la figura 3.48, después de 180 min de reacción se obtiene el 27% de mineralización del colorante.

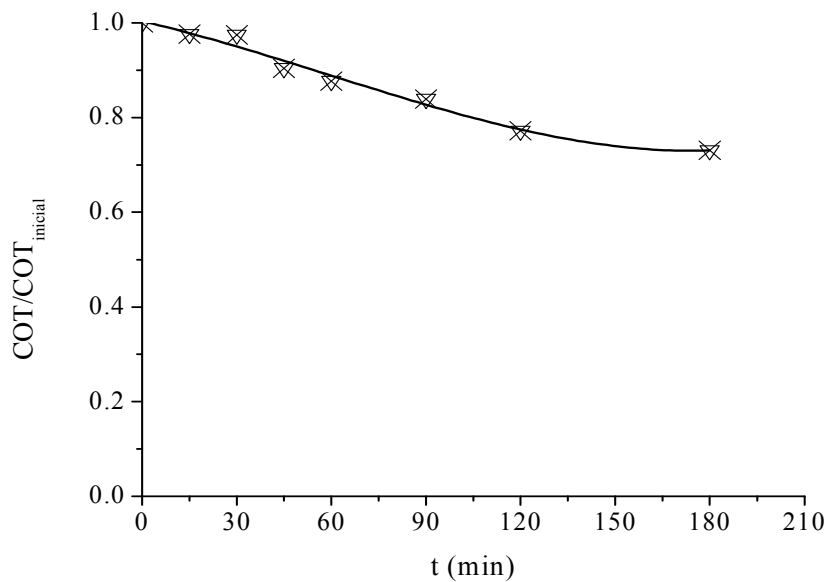


Figura 3.48 Determinación de COT, 20 ppm de NM a pH=3, 0.5 g/L $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ y 30 cm^3/min de O_2

▪ **Catalizadores sulfatados.**

En la figura 3.49 se muestra el efecto del % de sulfato agregado a la estructura del hidróxido de titanio antes de ser calcinado a 400°C en atmosfera inerte. En el caso del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ se observó una degradación del naranja de metilo a pH=7 del 91% y 96% de degradación al usar TiO_2 Degussa P25. Con el material $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$ se obtuvo una conversión del 98%, el alto porcentaje de degradación de éste material comparado con el resto es debido al efecto estabilizante del ión sulfato que proporcionó estabilidad a la fase anatasa sobre la rutilo además de un incremento en el área específica. La modificación de las propiedades texturales en el catalizador son la causa de un incremento en el número de sitios activos y una separación efectiva entre los pares de electrón-hueco ($e^- - h^+$). Sin embargo adicionar mayor cantidad de SO_4^{2-} a la estructura del solido el porcentaje de degradación disminuye debido a una reducción en el tamaño de partícula y área específica, este efecto se comprobó cuando se hizo reaccionar el $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ observando una degradación del 86% en 150 minutos.

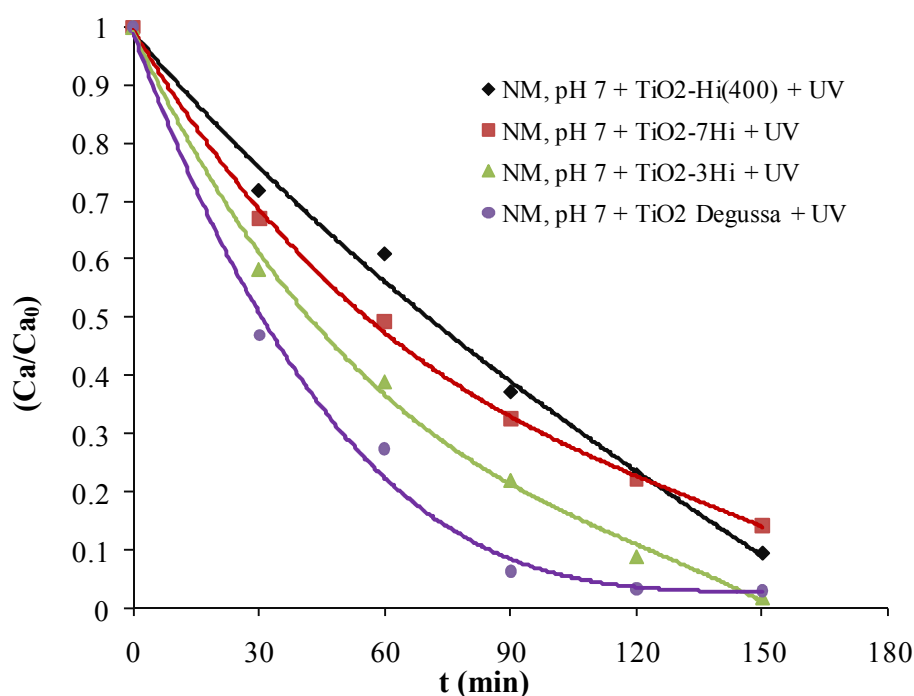


Figura 3.49 Actividad catalítica del $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y del $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$ vs TiO_2 Degussa P25, masa de catalizador 0.5 gr/L

La decoloración del naranja de metilo a pH=7 en presencia de $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ fue monitoreada por Espectroscopia UV-Vis (Figura 3.50). A 460 nm se identificó la señal característica del naranja de metilo a $t=0$, misma que comenzó a disminuir gradualmente a medida que fue transcurriendo el tiempo de reacción, durante 180 minutos de reacción no se detectó la aparición de nuevas bandas que pudieran asociarse a posibles intermediarios.

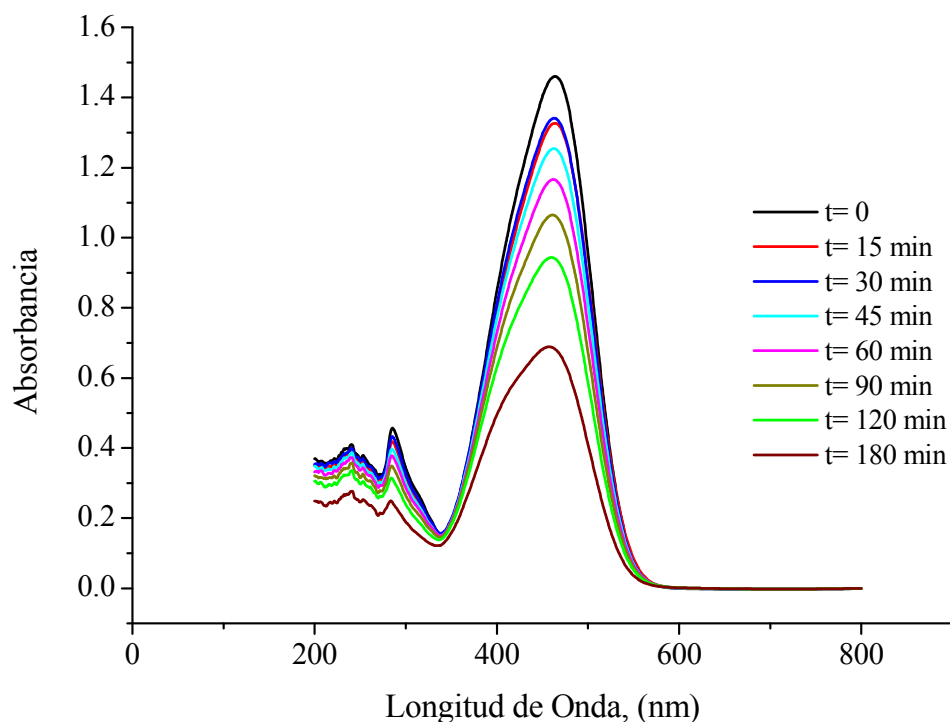


Figura 3.50 Espectroscopia UV-vis del NM: 20 ppm de NM a pH=7, 0.5 g/L de $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$, 30 cc/min O_2

En la figura 3.51 se muestra el resultado de COT de la fotodegradación del NM a pH=7 en presencia del nanomaterial $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$. Después de 180 minutos de reacción se obtuvo el 50% de mineralización del colorante.

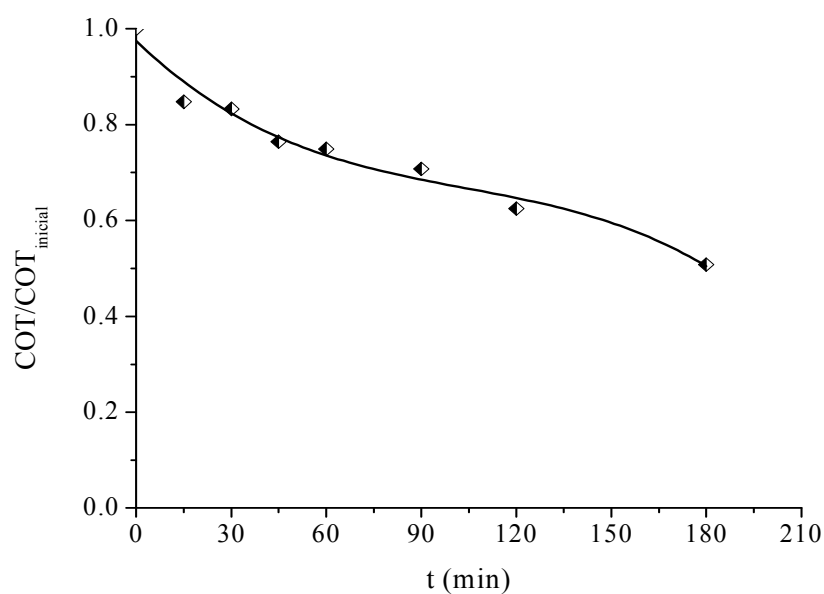


Figura 3.51. Resultado de COT al utilizar $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$

En la figura 3.52 se muestra el espectro obtenido por espectroscopia UV-vis de la decoloración del NM a $\text{pH}=7$ en presencia de $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$. Después de 180 minutos de reacción se observó el mismo comportamiento de desaparición de la banda que identifica al NM que la figura 3.50

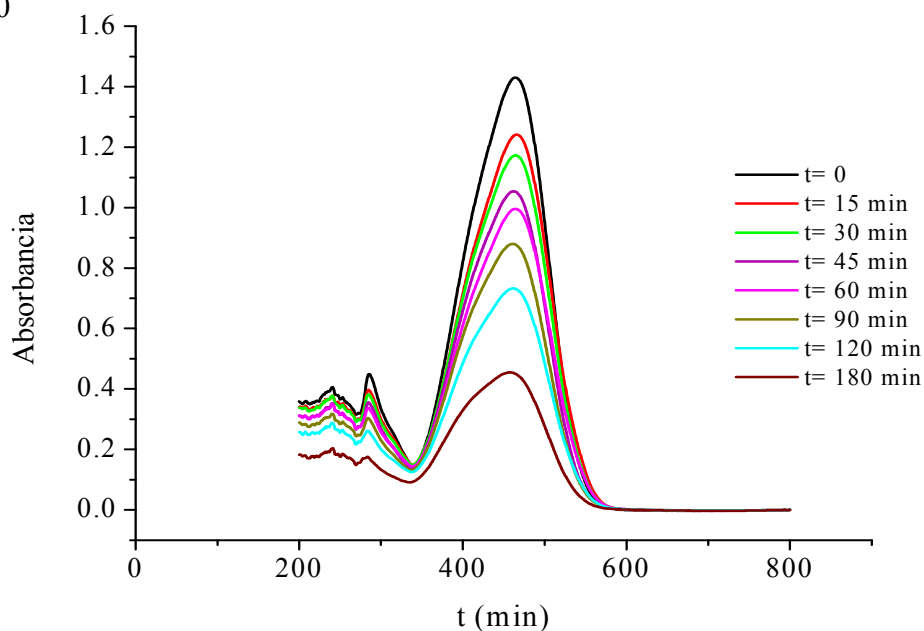


Figura 3.52 Espectroscopia UV-vis del NM, material: 20 ppm de NM a $\text{pH}=7$, 0.5 g/L de $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$, 30 cc/min O_2

El porcentaje de mineralización del experimento anterior se muestra en la figura 3.53 después de 180 minutos de reacción se obtiene el 39% de reducción de COT al emplear el nanomaterial $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$.

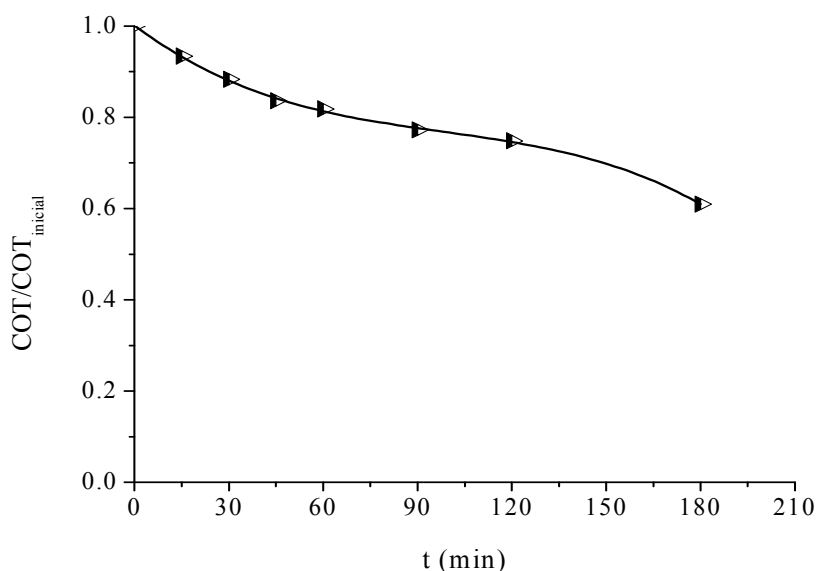


Figura 3.53 Resultado de COT al utilizar $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$

La tabla 3.5 muestra la comparación del porcentaje de mineralización de todos los catalizadores, el material más eficiente para la degradación del naranja de metilo es el $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ a pesar de que fue el material que presentó menor velocidad de reacción comparado con el resto.

Tabla 3.5 Porcentaje de COT obtenido con cada catalizador.

Tiempo de reacción	180 min	
Concentración de NM	20 ppm	
Masa de catalizador	0.5 g/L	
Flujo de O_2	30 cc/min	
Sistema de reacción	Sin recirculación	
Material	pH de solución	% COT
$\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$	7	30
	3	27
$\text{TiO}_2\text{-7Hi}$	7	50
$\text{TiO}_2\text{-3Hi}$	7	39

Los catalizadores preparados por el método hidrotérmico desarrollaron la fase anatasa, rutilo y trazas de brookita, esta última se atribuye a la elevada acidez del medio de síntesis. El área específica de los materiales fue de alrededor de 31 a 66 m²/g con tamaños de cristales que oscilaron entre 10-14 nm. La modificación del precursor catalítico con iones sulfato permitió obtener materiales con mayor porcentaje de fase anatasa y un ligero incremento en el área específica, el tamaño de cristal calculado fue de 8-13 nm en los materiales sulfatados.

Respecto a actividad fotocatalítica, el material puro que presentó mayor velocidad de reacción fue el TiO₂-Hi(400), con este material se obtuvo una degradación del 97% y una reducción de COT del 30% a 180 minutos de reacción. La alta eficiencia de este material comparado con el resto de los materiales puros se atribuye a que al calcinar a 400°C se obtiene una cantidad óptima de grupos OH en la superficie del TiO₂, el área específica, el tamaño de partícula también son parte fundamental en la fotodegradación del NM, sin dejar de mencionar la relación sinérgica entre el porcentaje de fase anatasa-rutilo que se produce a esta temperatura de calcinación, permitiendo obtener un material más fotoreactivo que el resto. Por otra parte, al modificar la titania con iones sulfatos el mejor fue el TiO₂-7Hi, con este material se obtuvo el 93% de degradación y una reducción de COT del 50% en 180 minutos, su velocidad de reacción fue más lenta pero muy eficiente en la mineralización del naranja de metilo a pH=7.

Con esta información se concluye que los materiales preparados por el método hidrotérmico son eficientes en la degradación del naranja de metilo, ya que no hay información reportada que indique lo contrario, Sung y col. [3.7] prepararon materiales por el método hidrotérmico y obtuvieron materiales con tamaño de cristal de alrededor de 5-17 nm y área específica de 36-90 m²/g. La evaluación de los materiales fue en la degradación del azul de metileno, no reportaron mineralización. Otro estudio enfocado a la degradación de colorantes es la que realizó Leda y col. [3.10], prepararon titania por el método sol-gel usando dos precursores diferentes, los materiales obtenidos se calcinaron a 400°C y observaron que al usar tetrabutoxido de titanio como precursor obtenían materiales con área específica de 55 m²/g y 81.6 m²/g si utilizaban isopropoxido de titanio como precursor. Los catalizadores se probaron en la degradación del reactivo C.I naranja-122 obteniendo una decoloración del 100% en 40 minutos y una reducción de COT del 65.8% en 60 minutos al utilizar TiO₂

preparado con tetrabutóxido de titanio. Por otra parte observaron que al utilizar TiO_2 preparado con isopropóxido de titanio se obtenía el 100% de la decoloración en 15 minutos y una reducción de COT del 27.7% en 60 minutos. K. M. Parida y col. [3.5] prepararon titania sulfatada por el método sol-gel, de todos los materiales preparados y calcinados a 400°C el que registró mayor actividad fotocatalítica en la degradación del naranja de metilo fue el sulfatado a 2.5% peso, éste material presentó tamaño de partícula de 18.5 nm y área específica de $111 \text{ m}^2/\text{g}$. Reportaron una reducción de COT del 61% en 240 minutos de reacción en presencia de 1.0 g/L de catalizador y luz solar.

CONCLUSIONES

La titania obtenida por el método hidrotérmico presentó alto porcentaje de fase anatasa, rutilo y pequeñas trazas de brookita, el porcentaje de la fase rutilo se incrementó sistemáticamente al aumentar la temperatura de calcinación, se determinó que 400°C es la temperatura de calcinación óptima para obtener materiales con excelentes propiedades fotocatalíticas. La adición de iones sulfato al $\text{Ti}(\text{OH})_4$ proporciona estabilidad a la fase anatasa sobre la rutilo además de una reducción en el tamaño de partícula.

Los análisis BET indicaron que todos los materiales preparados son mesoporosos, con isothermas de tipo H1. Al adicionar iones sulfato sobre la estructura del sólido la isoterma cambia a tipo H2, también se aprecia un ligero incremento en el área específica. Sin embargo no fue tan notoria como lo es cuando se prepara titania sulfatada por el método sol-gel, ya que la adición de los iones sulfatos no se realiza en la síntesis sino después de la etapa de secado, a diferencia del método sol-gel de que los iones sulfato se adicionan durante la síntesis, permitiendo así un crecimiento de micelas dando como resultado materiales con alta área específica.

Por espectroscopia de reflectancia difusa se encontró que la titania pura tiene una band gap de 3.0-3.1 eV que le corresponde una longitud de onda de entre 399 a 413 nm, estos valores indican que los materiales podrían ser activados por luz visible.

La adición del ión sulfato a la estructura del sólido modifica apreciablemente la acidez total y fuerza ácida de los catalizadores, de tal forma que los materiales $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$ y $\text{TiO}_2\text{-3Hi}$ pueden ser utilizados en aplicaciones donde se requiera catalizadores con sitios ácidos fuertes.

Por microscopia SEM y TEM se observó la morfología y cristalinidad de la titania pura y sulfatada concluyendo que el método hidrotérmico lleva a la formación de nanomateriales con tamaños y formas de partículas entre 10-50 μm , para estudios futuros se sugiere buscar un agente dispersante capaz de evitar estos aglomerados para obtener materiales con tamaños de partículas uniformes y mejor distribución de sitios activos.

En el análisis de la distribución electrónica permitió observar de manera cualitativa la diferencia que existe entre el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ y el TiO_2 Degussa P25. Ambos catalizadores presentaron las mismas señales de oxígeno y titanio sin embargo el contenido de oxígeno en el catalizador comercial es mayor que en el $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$. También se apreció una señal en 284 eV atribuida a carbón residual de la síntesis que podría estar limitando la actividad catalítica del $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$. Probablemente la señal de carbón podría desaparecer si se opta por emplear un horno con flujo de aire para calcinar los precursores catalíticos.

Todos los catalizadores preparados fueron activos, sin embargo el catalizador que mostró mayor velocidad de reacción fue el calcinado a 400°C , por tal razón los materiales sulfatados a 3 y 7% peso teórico fueron calcinados a esta temperatura. Con el $\text{TiO}_2\text{-Hi}(400)$ se realizó un barrido de masa observando que al aumentar la masa de catalizador se obtiene mayor conversión en menor tiempo de reacción pero no debe pasar de 1.5 g para evitar problemas de difusión de la luz. Este hecho no se obtiene con el catalizador TiO_2 Degussa P25 ya que si se utiliza mayor cantidad de masa la solución se vuelve turbia impidiendo el paso de la radiación UV provocando una reducción del porcentaje de degradación. La ventaja de utilizar catalizadores preparados por el método hidrotérmico es que son fácilmente recuperables ya que el tiempo de sedimentación es corto comparado con el tiempo en que tardan las partículas del TiO_2 Degussa P25 en separarse de la solución para ser recuperados por una simple decantación.

Con la información obtenida de los diferentes experimentos realizados en este trabajo se determinó que el material eficiente para degradar el naranja de metilo a $\text{pH}=7$ es el $\text{TiO}_2\text{-7Hi}$, ya que se obtuvo el 100% de degradación en 270 minutos de reacción, con una reducción de COT del 50% en 180 minutos.

BIBLIOGRAFÍA

- [3.1] G. Colón, M. C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M. G. Cutrufello, J. A. Navío; (2006), *Applied Catalysis B: Environmental*, “Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst”, pp. 45-59, vol. 63
- [3.2] Agatino Di Paola, Giovanni Cufalo, Maurizio Addamo, Marianna Bellardita, Renzo Camprostrini, Marco Ischia, Riccardo Ceccato, Leonardo Palmisano; (2008), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, “Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions”, pp. 366-376, vol. 317
- [3.3] Rongbo Zheng, Xianwei Meng, Fangqiong Tang; (2009), *Applied Surface Science*: “Synthesis, characterization and photodegradation study of mixed-phase titania hollow submicrospheres with rough surface”, pp. 5989-5994, vol. 255
- [4] B. R. Sankapal, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; (2005), *Applied Surface Science*, “Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films”, pp.165-170, vol. 239
- [3.5] K. M. Parida, N. Sahu, N. R. Biswal, B. Naik, A. C. Pradhan; (2008), *Journal of Colloid and Interface Science*, “Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light”, pp. 231-237, vol. 318
- [3.6] Jian-hua Xu, Wei-Lin Dai, Jingxia Li, Yong Cao, Hexing Li, Heyong He, Kangnian Fan; (2008), *Catalysis Communications*, “Simple fabrication of thermally stable aperture N-doped TiO₂ microtubes as a highly efficient photocatalyst under visible light irradiation”, pp. 146-152, vol. 9
- [3.7] Sung-Yeon Kim, Tae-Ho Lim, Tae-Sun Chang, Chae-Ho Shin; (2007), *Catalysis Letters*, “Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of TiCl₄”, pp. 112-118, vol. 117
- [3.8] Santosh Kumar Samantaray, Priyabrat Mohapatra, Kulamani Parida; (2003), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, “Physico-chemical characterisation and photocatalytic activity of nanosized SO₄²⁻/TiO₂ towards degradation of 4-nitrophenol”, pp. 277-287, vol. 198
- [3.9] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; (1998), *Catalysis Today*, “Surface area and pore texture of catalysts” pp. 207-219, vol. 41
- [3.10] Leda Maria Saragiotto Colpini, Helton José Alves, Onélia Aparecida Andreo dos Santos, Creusa Maieru Macedo Costa; (2008), *Dyes and Pigments*, “Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method”, pp. 525-529, vol. 76
- [3.11] Ibañez J. G., Solorza O., Gómez del Campo E.; (1991) *Journal of Chemical Education*, pp. 872-875, vol. 68, No. 10

- [3.12] Ki Hyun Yoon, Jung Sok Noh, Chul Han Kwon, Mamoun Muhammed; (2006), *Materials Chemistry and Physics*, “Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol–gel process”; pp. 79-83, vol. 95
- [3.13] Vázquez, P., Concepción, P., Thomas, H., López Nieto, J. M., (2002). 4th Internacional Symposium on Group five Compounds, Book of Abstracts, pp. 111-112
- [3.14] J. Blanco y S. Malato, (1996) ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería.

Agradezco...

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por haberme brindado el espacio y apoyo para el desarrollo de este proyecto.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte económico otorgado a través de la beca No. 8396

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados. S. C (CIMAV) por todas las facilidades otorgadas para la caracterización fisicoquímica de los catalizadores. En especial a los técnicos Wilber Antunes, Karla Campos, Enrique Torres, Luis de la Torre y Daniel Lardizabal por su apoyo técnico en la obtención de resultados por microscopia electrónica, difracción de rayos X, propiedades texturales, espectroscopia FT-IR.

A la Universidad Autónoma de san Luis Potosí por su apoyo con el análisis por espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa. En especial a la Dra. Brenda B. Zermeño Resendiz.

Al Dr. Ricardo García Alamilla, director de tesis por su dedicación, apoyo, paciencia y confianza, así como sus enseñanzas brindadas durante mi formación académica y desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado, por su apoyo durante mi estancia en el CIMAV, y especialmente por brindarme su amistad y confianza.

A la M.C. Teresa de Jesús Del Ángel Sánchez, por su gran contribución en la realización de este trabajo y por compartirme sus conocimientos, opiniones así como su amistad desinteresadamente.