

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de catalizadores.

En el presente trabajo, los catalizadores se prepararon por el método sol-gel⁽³²⁾, utilizando relaciones molares constantes para los sólidos sintetizados de *Alcohol /Alcóxido = 9* y *Agua/Alcóxido = 6*. Se sintetizó TiO₂ pura de acuerdo al siguiente procedimiento; se pesa la cantidad de alcóxido precursor de TiO₂ (12.17 g.) (butóxido de titanio IV, 97% Aldrich), en una cámara en atmósfera inerte debido a que esta solución reacciona con la humedad del ambiente. Se mezcla el alcóxido con $\frac{3}{4}$ partes del alcohol 17.82 g. (1-butanol, 99.9% J.T.Baker) en un reactor de vidrio de 100 ml y se deja agitar durante 1 hora. Se adiciona gota a gota el resto del alcohol (5.95 g.) y la cantidad de agua (3.85 g.), para llevar a cabo la hidrólisis ajustando el pH ácido aproximadamente un valor de 3 con la adición de ácido nítrico (HNO₃, 66.3% Baker), también a pH 7 adicionando hidróxido de amonio (NH₄OH, 29.4% NH₃ Fermont)⁽³⁰⁾. Una vez terminada la etapa de hidrólisis, la mezcla (sol) se mantiene con reflujo en un baño de temperatura constante a 65 °C durante 2 horas para lograr la formación del gel. Se deja en reposo durante 24 horas para después secar a 120°C por 24 horas y calcinar a 500 °C por 3 horas.⁽²¹⁾

Para la preparación de la TiO₂ – SO₄²⁻ se sigue el mismo procedimiento antes mencionado, pero después de añejar la mezcla (sol) durante 24 horas y secar a 120° C por 12 horas se agrega el ácido sulfúrico 1N (H₂SO₄, 97.2% Productos Químicos Monterrey) y se agita aproximadamente por 5 minutos. Para posteriormente secar a 120°C por 24 horas y calcinar a 500°C por 3 horas⁽³¹⁾.

En las Figura 2.1 y 2.2 se presentan los esquemas para la preparación de TiO₂ y TiO₂–SO₄²⁻.

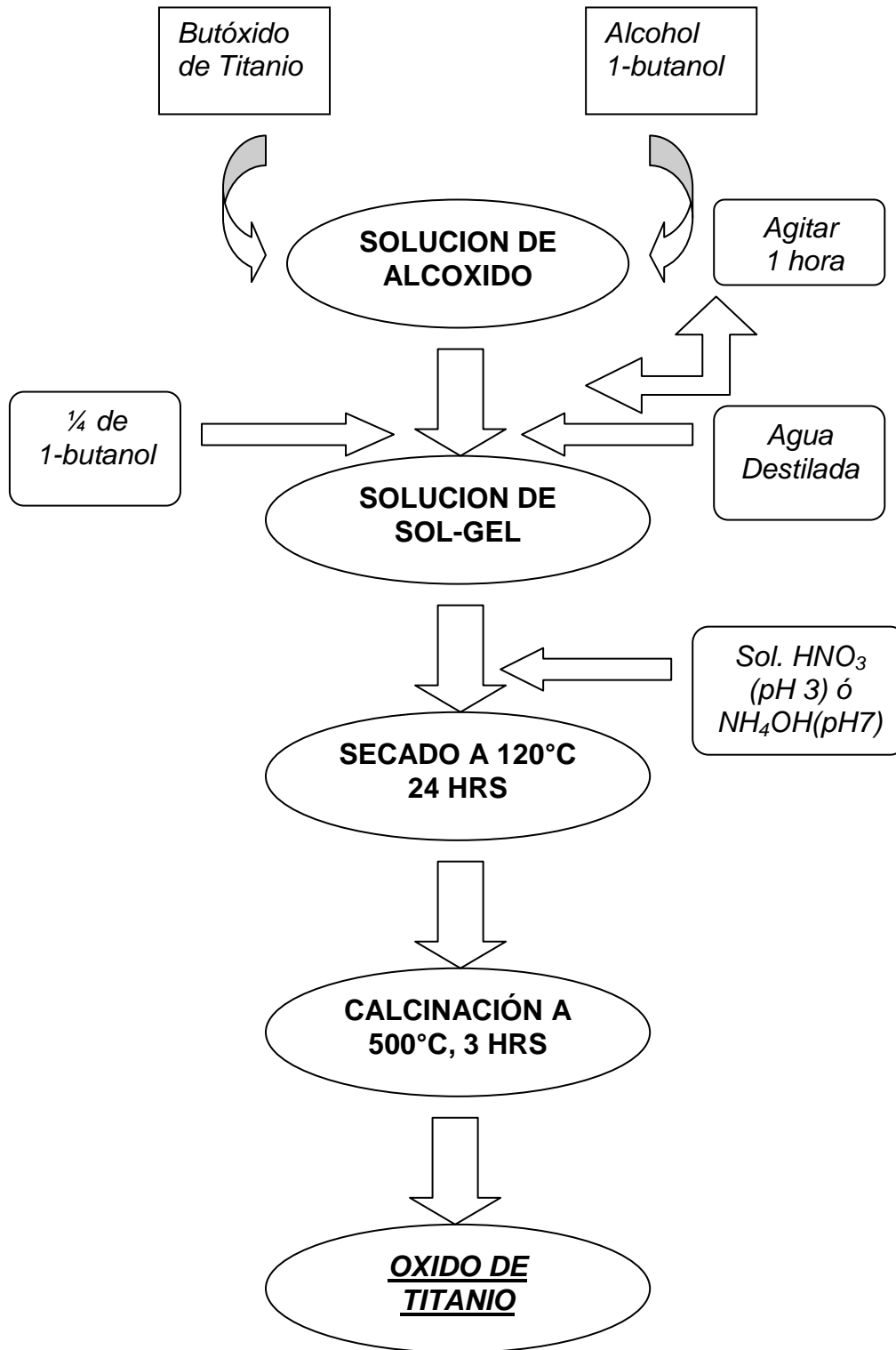


Figura 2.1. Esquema para la preparación de TiO_2 por el método Sol-gel.

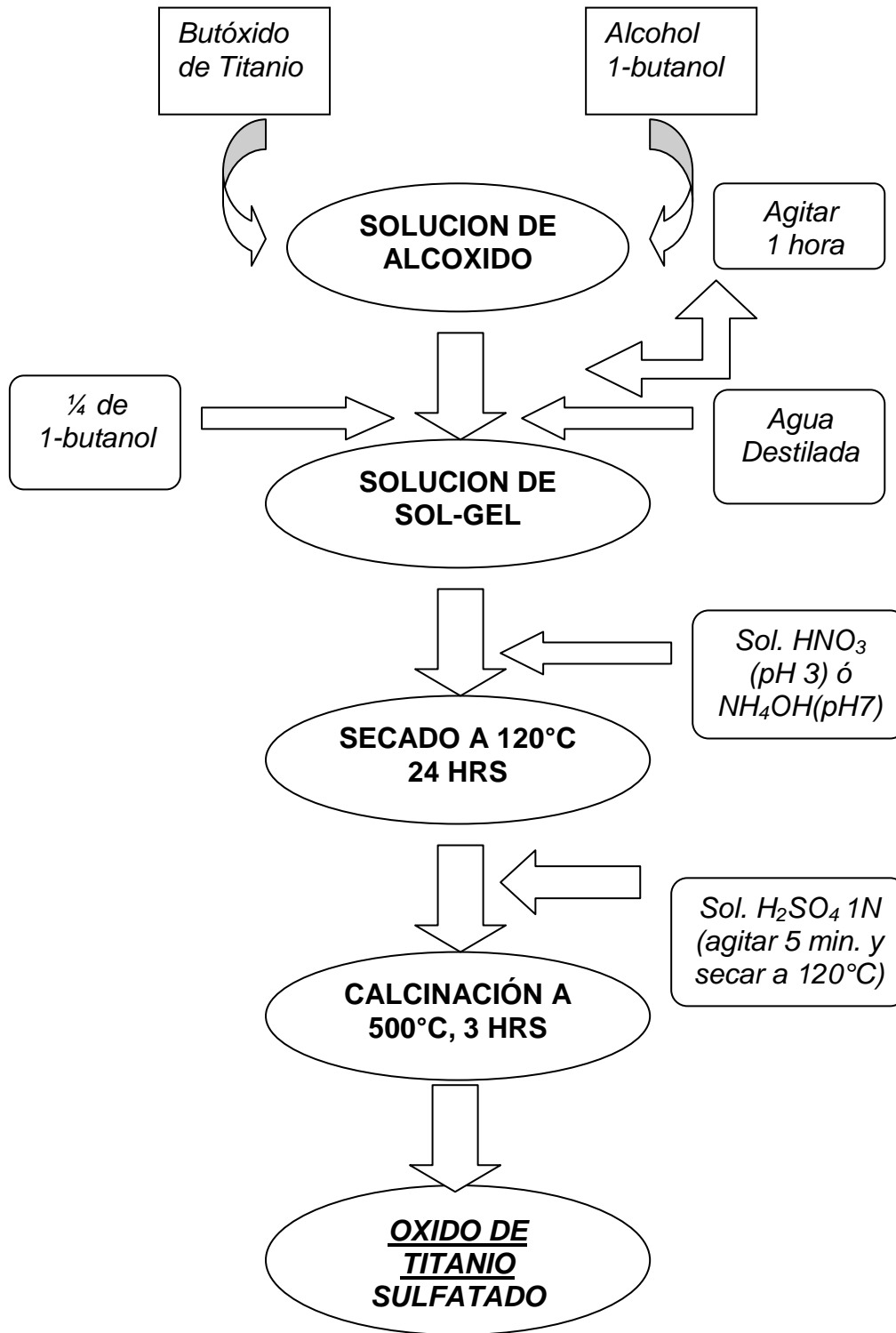


Figura 2.2. Esquema para la preparación de $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^-$ por el método Sol-gel.

2.1.1. Impregnación del catalizador.

La impregnación del catalizador se llevó a cabo por la técnica de humedad incipiente, utilizando como precursor acetato monohidratado de cobre ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 98% Aldrich), con concentraciones de 0.5% en peso de cobre.

En la figura 2.3 se presenta el esquema de la impregnación del catalizador:

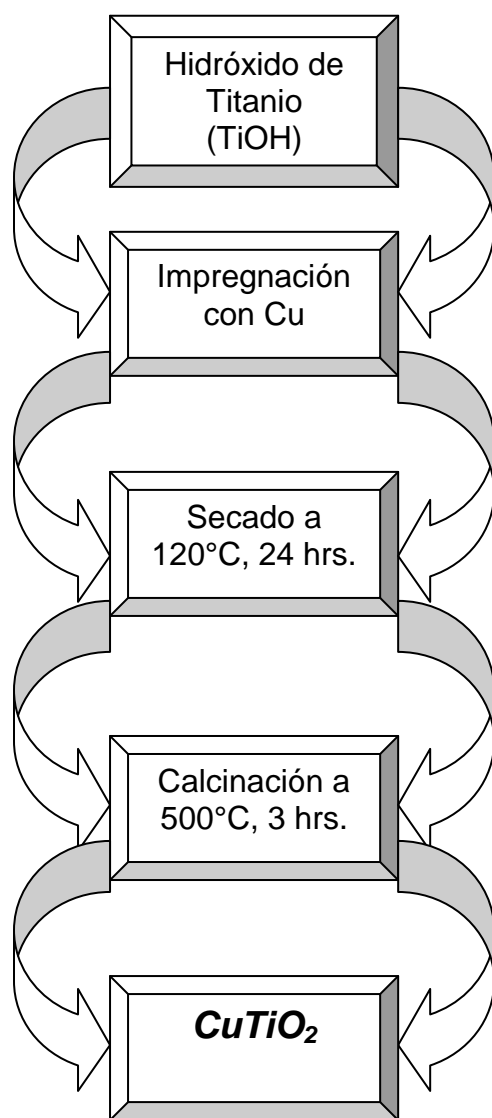


Figura 2.3. Diagrama para la impregnación del catalizador TiO₂ con cobre.

Se prepararon catalizadores a dos diferentes pH con valores de 3 y 7 (ácido y neutro), se sulfataron y uno se dopó con cobre, los cuáles se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.1. pH de síntesis de los catalizadores preparados.

Catalizador.	pH
TiO₂	3
TiO₂	7
TiO₂-SO₄⁼	3
TiO₂-SO₄⁼	7
TiO₂-Cu	3

2.2. Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización son de gran importancia dentro del campo de la catálisis, ya que conocer las características que poseen los materiales permite entender el porque de su comportamiento en cuanto a sus propiedades catalíticas. Existe un gran número de técnicas de caracterización, sin embargo, en el presente trabajo solo algunas de ellas fueron utilizadas.

2.2.1. Difracción de rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X 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, identificando con esto los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material.

Tradicionalmente, el estudio de la estructura de sólidos suele llevarse a cabo mediante técnicas de rayos X, la cual determina parámetros tan importantes como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas.

El principio en el cual está basada la técnica es que los electrones de los átomos ordenados en los cristales, desvían los rayos X al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas, originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. La difracción de rayos X es actualmente, la técnica experimental más poderosa de que se dispone para conocer la estructura y la microestructura de los sólidos.

Esta técnica es utilizada ampliamente en catálisis y permite conocer las fases estructurales y el grado de cristalinidad de los sólidos. Para este análisis se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS D8 Advance, en el cual se emplean 0.5 gr de muestra.

2.2.2. Fisisorción de nitrógeno (BET).

La medida de la superficie específica de un catalizador o soporte y el estudio de su estructura porosa se lleva a cabo mediante el fenómeno de la adsorción de un gas a baja temperatura y dando lugar a la aplicación de la técnica de BET (ideado por Brunauer, Emmet y Teller). La penetración de los poros del sólido por un líquido a temperatura ambiente, es la técnica alterna más utilizada, fuera del método BET.

(33)

El método BET consiste en una interpretación de datos que constituyen una isoterma de adsorción. La técnica de fisisorción de nitrógeno se lleva a cabo a temperaturas y presiones relativamente bajas. Básicamente, esta técnica es una aplicación de la teoría de Langmuir extendida hacia una adsorción en multicapa. Esto está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de un sólido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido.

El área específica de los materiales fue obtenida utilizando un equipo Autosorb-1 marca Quantachrome completamente automatizado, siendo las muestras previamente desgasificadas bajo tratamiento térmico y con vacío.

2.2.3. Análisis térmico.

Este tipo de análisis permite determinar los cambios físicos y químicos de los materiales sólidos sintetizados en función de la temperatura aplicada bajo una atmósfera de gas controlada.

El análisis termogravimétrico (TGA), consiste en someter los sólidos a velocidad ascendente de calentamiento, registrando la pérdida de peso del material en función de la temperatura.⁽³²⁾

Los materiales preparados por el método sol-gel en forma de gel seco, contienen agua y radicales OH tanto en la superficie como aglomerados en su estructura interna, lo cual requiere de un tratamiento térmico para eliminarlos, ocasionando pérdidas de peso, así como cambios estructurales por el quemado de la materia orgánica residual.

Para este análisis, se utilizó un equipo TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS-TGA.

2.2.4. Absorción atómica.

La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopía de absorción atómica (AAS) se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda.

La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. AAS es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas,

aguas, alimentos y de medio ambiente. El equipo que se utilizó para este análisis es un GBC 9020.

2.2.5. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La finalidad de las aplicaciones de espectroscopía infrarroja es la determinación de los grupos funcionales que contiene una determinada muestra, a partir del estudio de los espectros de absorción en la región espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , la radiación en el infrarrojo medio (que corresponde a las frecuencias vibracionales de moléculas). Cuando una molécula absorbe luz infrarroja aumenta la amplitud de sus vibraciones de estiramiento y de flexión, las cuales son específicas para cada grupo funcional lo que permite identificar compuestos orgánicos o cambios en la estructura de materiales orgánicos.

Procedimiento de la técnica.

Preparación de la muestra:

Si se trabajó con placa, ATR, microscopio o película, la muestra no necesita tratamiento previo. Para el caso del método de pastilla el procedimiento fue el siguiente:

Secar KBr durante 24 horas para eliminar la humedad, pesar 200 mg, triturar en el mortero de ágata, y pasar al molde de la pastilla, poner el molde en la prensa y ajustarla de 8 a 10 toneladas de presión, dejar aprox. 1 minuto, esta será la pastilla del background.

Para la pastilla de la muestra, pesar 2 mg de muestra previamente secada y mezclar con 200mg de KBr, y se prensa igual que el background.

Una vez que se tienen las pastillas se enciende la computadora (el FTIR siempre esta encendido) y se abre el software, primero hacer el corrido del background y después el de la pastilla de la muestra.

Después que se obtiene el espectro se pueden hacer algunos ajustes para una mejor observación, como utilizar el smooth para eliminar el ruido y quede mejor definido, o corregir la línea base si es necesario⁽³⁴⁾.

Este tipo de análisis se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo FTIR-Nicolet Avatar 320.

2.2.6. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa.

La espectroscopia UV-VIS es una extensión de la colorimetría ya que permite determinar la absorción de luz en una muestra, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 190 y 700 nm.

Con esta técnica es posible estimar la energía de la banda prohibida (E_g) para cada catalizador. El procedimiento que se utiliza para la estimación de la energía de la banda prohibida ha sido propuesto por Ibáñez⁽³⁵⁾ 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:

$$E_g = \left(\frac{1240}{\lambda_g} \right) eV$$

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

Se obtuvo el espectro de reflectancia difusa de ultravioleta con el fin de poder calcular el valor de la energía de la banda prohibida, este se llevó a cabo con una esfera de integración acoplada al espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-240; para la realización de los análisis sólo es necesario secar la muestra y molerla para poder colocarla en el portamuestra. Se usó sulfato de bario como referencia. ⁽³⁶⁾

2.3. Actividad fotocatalítica.

Las pruebas de fotodegradación se llevaron a cabo en un sistema fotocatalítico (Figura 2.5), en el centro del fotorreactor se coloca la celda de reacción 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, siendo en este caso O₂. El reactor consiste en un cilindro anular de acero inoxidable con acabado de espejo que sirve como soporte de 4 lámparas de luz UV DE 15 w. El reactor de vidrio se enfría por medio de un ventilador colocado en la parte inferior del sistema de reacción.

Se realizó una serie de reacciones utilizando una solución de fenol de 50 ppm en concentración, y O₂ como agente oxidante con un flujo de 90 cm³/min, a un tiempo de reacción de 6 horas. Se tomó muestra cada 15 minutos de reacción en la primera hora, después cada 30 minutos en las 3 horas siguientes y finalmente cada hora hasta terminar las 6 horas de reacción.

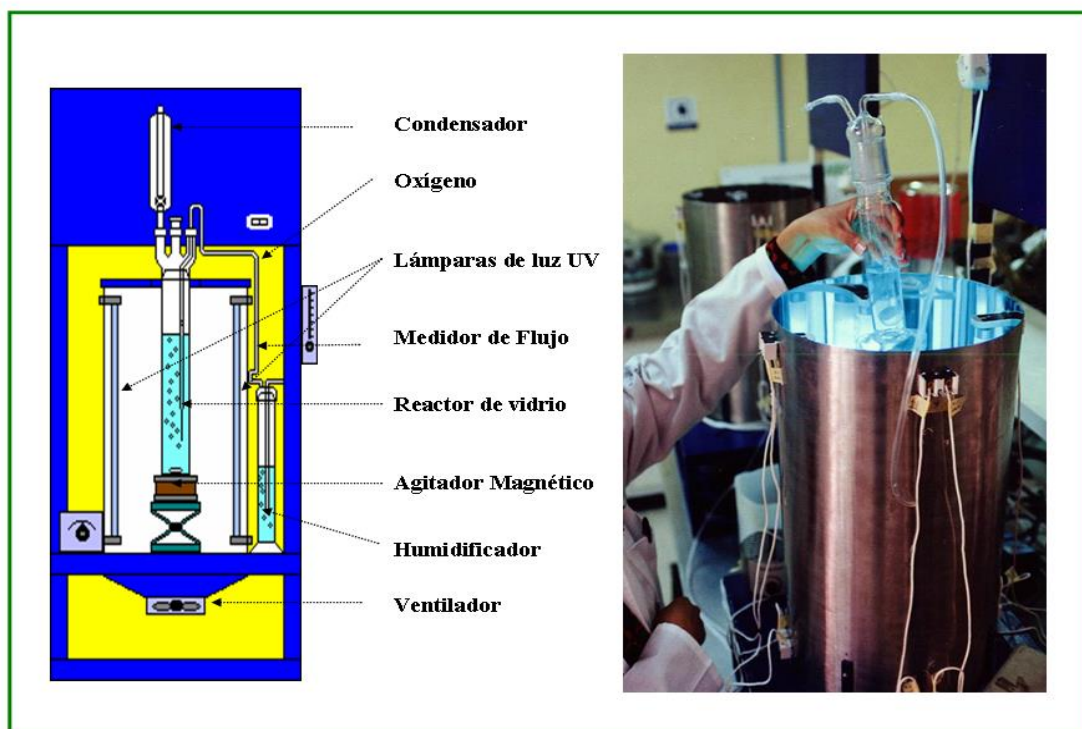


Figura 2.4.- Sistema de reacción fotocatalítica.

Las pruebas de análisis que se les realizó a las muestras de estas reacciones fueron:

2.3.1.-Carbón Orgánico Total. (TOC)

El carbono orgánico total (COT) está definido como la suma del carbono contenido en las especies orgánicas. Para determinar la cantidad de carbono orgánico, las moléculas orgánicas deben ser degradadas para obtener una forma molecular sencilla que pueda ser cuantificada. Los métodos para la determinación del carbono orgánico total utilizan calor y oxígeno, radiación ultravioleta, oxidación química en fase líquida, o la combinación de estos métodos para convertir carbono

orgánico en dióxido de carbono. La cuantificación de carbono total permite conocer el grado de mineralización en las reacciones fotocatalíticas de fenol.⁽³¹⁾

La determinación de carbono total en las muestras permite conocer el grado de mineralización alcanzado durante la reacción fotocatalítica.

Para este tipo de análisis se utilizó un analizador de carbón orgánico total (TOC) marca Shimadzu modelo 5000A.

2.3.2.-Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución. (CLAR)

Mediante la cromatografía de líquidos de alta resolución, se separa el ingrediente activo (fenol o clorofenol) de las formulaciones y de los intermediarios formados durante la degradación fotocatalítica, esto permite seguir la evolución de la reacción de dichos compuestos con respecto al tiempo.

Con este tipo de análisis se pudieron cuantificar los intermediarios de reacción utilizando un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (CLAR) marca Waters, modelo 600E, utiliza una columna Novapak- Phenil de 3.9 mm de diámetro y 150 mm de longitud y las condiciones de flujo fueron de 1 ml/min y un detector UV-Vis a una longitud de onda de 280 nm. La fase móvil que se compone por 60% de una solución acuosa de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido cítrico, con un 40% de metanol grado cromatográfico.⁽³⁶⁾