



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**“GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO
A PARTIR DE ALCOHOLES”**

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:

Ing. Oscar Adrián Leyva Escalante

Director de Tesis:

Dr. José Guillermo Sandoval Robles

Cd. Madero, Tamaulipas.

FEBRERO 2015



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Cd. Madero, Tamps; a 05 de Febrero de 2015.

OFICIO No.: U1.040/15
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ING. OSCAR ADRIÁN LEYVA ESCALANTE
NO. DE CONTROL G04070430
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES
SECRETARIO :	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN
VOCAL :	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SUPLENTE:	DR. FRANCISCO PARAGUAY DELGADO
DIRECTOR DE TESIS :	DR. JOSÉ GUILLERMO SANDOVAL ROBLES

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"GENERACIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ALCOHOLES"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

M. P. María Yolanda Chávez Cinco
M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
ITCM

c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC 'TLR' jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002, e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



INDICE GENERAL

RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO I	
1. GENERALIDADES	
1.1 Situación actual del petróleo	9
1.2 Fuentes alternas al petróleo	9
1.3 El hidrógeno	10
1.4 Uso del hidrógeno como combustible	11
1.5 El hidrógeno como nueva fuente de energía	11
1.6 Propiedades y obtención de hidrógeno	12
1.7 Utilización de hidrógeno	12
1.8 Fotocatálisis	13
1.9 Dióxido de titanio	20
1.10 Preparación de películas	23
1.11 Películas: sustratos	25
1.12 Antecedentes	27
CAPITULO II	
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2.1 Síntesis de catalizadores	32
2.2 Método Sol-gel	33
2.3 Técnicas de caracterización para catalizadores	33
2.3.1 Análisis térmico	33
2.3.2 Fisorción de Nitrógeno	35
2.3.3 Difracción de Rayos X	36
2.3.4 Espectroscopia de Infrarrojo	37

2.3.5 Espectroscopia UV- Vis	38
2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido	39
2.3.7 Microscopia Electrónica de Transmisión	42
2.4 Evaluación Catalítica	45

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Análisis termogravimétrico	48
3.2 Difracción de rayos X	50
3.3 Espectroscopia de infrarrojo	52
3.4 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa	53
3.5 Análisis elemental por dispersión de energía (EDS)	55
3.6 Microscopía electrónica de barrido	58
3.6.1 Micrografía SEM de TiO ₂	58
3.6.2 Micrografía SEM de Pt/TiO ₂	60
3.6.3 Micrografía SEM de Ni/TiO ₂	62
3.7 Microscopía electrónica de transmisión	64
3.8 Evaluación catalítica	69

CAPITULO IV

4. CONCLUSIONES	82
------------------------	----

Bibliografía	83
---------------------	----

RESUMEN

Recientemente, las tendencias en investigación en torno a la fotocatalisis utilizando TiO_2 han tomado un giro importante hacia la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables como bioetanol. Se han depositado nanoestructuras de óxido de titanio a base de películas delgadas sobre sustratos de silica, alúmina, cuarzo y vidrio, mediante varios métodos de síntesis tales como sputtering, deposición por vapor químico y la técnica sol-gel. Con la finalidad de mejorar la actividad fotocatalítica del óxido de titanio se han realizado estudios de dopaje con metales nobles y/o de transición, modificación del área específica y se ha examinado la síntesis de materiales compuestos.

En este estudio el catalizador empleado fue el TiO_2 el cual fue sintetizado por el método Sol-Gel, utilizando butóxido de titanio IV (Aldrich 97%) como precursor y 2-propanol (J. B. Baker 99%) como solvente, la solución fue agitada durante una hora dentro de una cámara inerte en atmosfera de N_2 . Posteriormente, el agua destilada, HNO_3 , metal dopante (3% en peso de Ni con respecto al TiO_2) y un exceso de 2-propanol fue añadida a la solución. La mezcla fue agitada por 1 hora formándose un Sol, mismo que fue utilizado para elaborar las películas de TiO_2 con la técnica dip-coating a una velocidad de inmersión de 12 cm/min. Las películas de TiO_2 fueron soportadas sobre perlas de vidrio y portaobjetos de vidrio y posteriormente fueron calentadas por 24 horas a 120°C y después se calcinaron a 400°C durante una hora.

Los catalizadores obtenidos en el método fueron TiO_2 , Pt/TiO_2 y Ni/TiO_2 , los cuales fueron soportados sobre perlas de vidrio de 6 mm y portaobjetos de vidrio y colocados dentro de un reactor forrado con cintas de calentamiento para la reacción. En el sistema de reacción para la generación de hidrógeno se utilizó un reactor continuo, sus dimensiones fueron: 4.8 cm de diámetro interno y 31 cm de largo y una lámpara de luz ultra violeta.

Las caracterizaciones que se efectuaron a los portaobjetos de vidrio con catalizador fueron SEM y TEM; el polvo de catalizador se caracterizo con TGA-DTA y DRX. Los resultados del SEM y mostraron una película con una superficie homogénea sin rugosidades y algunos defectos en forma de hendiduras. En cuanto al polvo, el TGA-DTA de los catalizadores

mostraron de 200 – 275°C una pérdida de iones hidroxilo formándose TiO_2 y entre 370 - 410 °C. Cada catalizador mostró un pico endotérmico que indica un probable cambio de la fase anatasa a rutilo. Los resultados de los difractogramas de rayos X de los catalizadores mostraron la fase anatasa con los picos característicos en 25.5, 37.9, 48.12, 54.3, 55.3, 62.9 y 69.2 grados en la escala 2 θ .

Mediante microscopía de dispersión de electrones se pudo observar que el material corresponde a una estructura amorfa, la cual se puede apreciar en la forma de los anillos presentes en las micrografías TEM. El análisis cuantitativo realizado a esta muestra mediante espectroscopia de energía dispersiva reveló la presencia de titanio, oxígeno y níquel en un 72.3, 25.3 y 2.5%, respectivamente.

La energía de banda prohibida fue obtenida con la finalidad de determinar la posible aplicación de estos materiales en procesos de generación de hidrógeno y/o degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, reportándose el valor de 3.34 eV para la película de TiO_2 y 3.04 eV para la película de Ni/TiO_2 .

Los resultados de reacción fotocatalítica presentaron la formación de etileno, acetaldehído e hidrógeno, con los siguientes valores, con TiO_2 , 94 % etileno, 3% acetaldehído y 3% hidrógeno y con el material Ni/TiO_2 , 88%, 6% y 6% respectivamente. la temperatura óptima para la generación de H_2 fue de 90°C y durante 60 minutos de reacción en donde el catalizador Pt/TiO_2 mostró el mejor rendimiento generando 12.62% de H_2 con respecto al Ni/TiO_2 que generó 9.71%.

INTRODUCCIÓN

Recientemente, las tendencias en investigación en torno a la fotocatalisis utilizando TiO_2 han tomado un giro importante hacia la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables como bioetanol. Se han depositado nanoestructuras de óxido de titanio a base de películas delgadas sobre sustratos de sílica, alúmina, cuarzo y vidrio, mediante varios métodos de síntesis tales como sputtering, deposición por vapor químico y la técnica sol-gel. Con la finalidad de mejorar la actividad fotocatalítica del óxido de titanio se han realizado estudios de dopaje con metales nobles y/o de transición, modificación del área específica y se ha examinado la síntesis de materiales compuestos. Algunos metales como la platino, níquel, plata, hierro, cobre, estaño y zinc han ido incorporados a la matriz del óxido de titanio o depositados sobre su superficie con el objetivo de evitar la recombinación del par electrón-hueco generado y acelerar la foto-oxidación y la formación de especies oxidantes.

En últimas décadas la drástica disminución de las reservas petrolíferas mundiales, así como una normatividad ambiental que impone restricciones cada vez más severas al uso de combustibles fósiles en todo el mundo, han provocado un creciente interés en el desarrollo de fuentes alternas de energía. Es por eso que científicos e investigadores han realizado profundos estudios con el objeto de desarrollar tecnologías que puedan disminuir el abuso excesivo de recursos energéticos tradicionales como los derivados del petróleo.

El hidrógeno representa una excelente alternativa al uso de combustibles fósiles. Su producción y utilización se llevan a cabo mediante un proceso cíclico limpio, puede ser obtenido a partir de fuentes renovables como el agua, y cuando se quema para producir energía es un 30% más eficiente que la gasolina ^[1]. El H_2 es el combustible prometedor para las celdas de combustible, en ellas se transforma la energía almacenada en el enlace H-H de la molécula H_2 en energía eléctrica y vapor de agua ^[2].

La producción de hidrógeno, por diversas rutas tecnológicas, es un tema de gran interés en la actualidad debido tanto a los problemas ambientales - producto de la emisión de gases con

efecto invernadero (CO_2 , NO_x , etc.) - producidos en la combustión de combustibles fósiles, como al eventual agotamiento de las fuentes de combustibles fósiles. El gas hidrógeno ofrece grandes ventajas, entre las que destaca que su producto final es agua (en lugar de gases del carbono); que es transportable (relación peso por unidad de energía es muy baja, a diferencia de las baterías eléctricas) y que se produce a partir de radiación solar ^[3].

El gas hidrógeno será la energía transportable del futuro, por sus virtudes de: renovabilidad; por la limpieza de su combustión (no produce CO_2 , generando solo agua como desecho); por su enorme relación energía a peso (39.4 Kw/h por Kg de H_2); y por la simplicidad de su conversión a energía eléctrica según demanda instantánea (mediante celdas a combustible o "*fuel cells*") ^[4].; A partir de estas características, se le define con diversos adjetivos, según sea el ámbito de la discusión: "energía limpia"; o también "renovable"; y/o "sustentable".

Los metales del grupo VIII, tales como Cu, Ni, Pd y Pt han resultado activos en la transformación de etanol. El Pt y el Pd son menos selectivos en el reformado con vapor y producen principalmente CO ^[5].

El presente trabajo aborda la síntesis de películas delgadas a base de óxido de titanio (TiO_2), óxido de titanio-platino (Pt/TiO_2) y óxido de titanio-níquel (Ni/TiO_2) por el método sol-gel depositadas sobre perlas y sustratos de vidrio. La superficie de la película fotocatalítica fue modificada utilizando níquel como metal dopante con el propósito de incrementar su actividad catalítica en la descomposición de etanol.

CAPÍTULO I GENERALIDADES

1.1 Situación actual del petróleo

El petróleo, como fuente energética no renovable, ya está dando señales del agotamiento de sus reservas mundiales. A este hecho hay que añadir el preocupante aumento de su demanda. Así pues se estima que su consumo en 10 años se incrementará en 20 millones de barriles diarios, provocando una caída anual del 5% en su tasa de producción. Esto supone que en 10 años habrá un déficit cercano a los 60 millones de barriles diarios ^[6,7]. Según el ritmo actual de consumo las reservas mundiales conocidas se agotarían en menos de 40 años ^[8], es por ello que los países desarrollados han destinado parte importante de su producto interno en la búsqueda e implementación de nuevas formas de energía renovable.

1.2 Fuentes alternas al petróleo

Existen diversas fuentes de energía que pueden ser utilizadas en lugar de los combustibles fósiles. En la tabla 1.1 se describen cada una de ellas así como sus pros y contras.

Tabla 1.1 Fuentes alternas al petróleo ^[8]

Nombre	Descripción	Pros	Contras
Energía Nuclear	Aprovecha las reacciones nucleares espontáneas por el ser humano. Las plantas de energía nuclear suministran el 17% de la electricidad mundial.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Las plantas nucleares pueden generar grandes cantidades de energía sin emitir gases de efecto invernadero. ▪ No dependen del clima. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Los residuos de las plantas nucleares pueden seguir siendo tóxicos durante siglos y no hay una manera segura de almacenarlos.
Energía Eólica	Es la energía obtenida del viento, o sea, la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Es segura ▪ Inagotable ▪ Gratis 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ La velocidad del viento es variable. ▪ Existe el riesgo de que las aves queden atrapadas en las turbinas.
Energía	Es la que se obtiene del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Método altamente eficiente en la generación de electricidad. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sólo es aconsejable para países que tienen climas y topografías apropiadas. ▪ Muchas veces hay que

Hidroeléctrica	de ríos, saltos de agua o mareas. Suministra el 10% de la electricidad mundial.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ No contamina. ▪ Es renovable. 	reducir el tamaño de los bosques para construir la infraestructura necesaria.
Energía Solar	Es la energía obtenida directamente del Sol.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Es gratuita y renovable, no genera emisiones y es silenciosa. 	-----
Bioenergía	Se produce al quemar biomasa.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Emite muy poco CO₂. ▪ Es superior a los métodos alternativos para eliminar desechos. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta inversión de capital y rentabilidad a largo plazo. ▪ Muchas veces implica la quema de carbón, proceso que tiene sus propios problemas.
Energía Geotérmica	Proviene del calor emanado del centro de la tierra.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prácticamente libre de contaminación y es renovable. ▪ Reduce el uso de la electricidad. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cuesta dos o tres veces más que el sistema de calefacción normal. ▪ Limitada a zonas con actividad tectónica.
Hidrógeno	Obtenido por la electrolización del agua, puede almacenarse y tiene un valor agregado como combustible.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ El hidrógeno está en el agua, así que hay una fuente inmensa de recursos. ▪ El único subproducto es vapor de agua. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Difícil transporte y almacenamiento. ▪ No es combustible primario, se debe gastar energía para producirlo.

1.3 El Hidrógeno

El hidrógeno es el combustible más limpio, puesto que en su combustión con el oxígeno atmosférico no genera más que vapor de agua. El hidrógeno no existe libre en la naturaleza, sino que hay que obtenerlo utilizando algún tipo de energía primaria. En este sentido, el hidrógeno debe ser considerado como un “portador de energía” de modo análogo a la electricidad: ambos se obtienen de una fuente de energía primaria y son limpios en el punto de consumo.

El hidrógeno se obtiene en un 99% a partir de hidrocarburos, y entre ellos el gas natural supone el 80%; este amplio uso del gas natural para la obtención de hidrógeno tiene su justificación en que el metano, principal componente del gas natural, es el hidrocarburo con mayor proporción de hidrógeno en su molécula. No sería arriesgado afirmar, de modo general, que el hidrógeno es un producto obtenido del gas natural.

1.4 Uso del hidrógeno como combustible

En 1839, William Grove demostró que es posible generar corriente eléctrica a partir de una reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno ^[9]. Este energético tiene la particularidad de ser el elemento más abundante en el planeta.

Si se examina su uso en las celdas de combustible, éste puede ser considerado como una fuente renovable de energía. El hidrógeno puede ser considerado casi inocuo para el medio ambiente, cuando se quema, se convierte en agua, no produce monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre o hidrocarburos, ni deja materia particulada ^[10]. Sin embargo, su uso como energético presenta algunas limitaciones, debido a que su obtención como líquido, requiere de un proceso altamente consumidor de energía. Su transporte gaseoso por conductos es menos eficiente que para otros gases, además de que los contenedores para su almacenaje son grandes, por lo que el almacenamiento de cantidades adecuadas en un vehículo todavía representa un problema significativo.

1.5 El hidrogeno como nueva fuente de energía

Para los próximos años, el hidrógeno, como combustible, es considerado como una fuente potencial de energía renovable, la cual es clave para evitar aún más el deterioro de nuestro medio ambiente, comparándolo con los combustibles fósiles obtenidos del petróleo que al momento de llevar a cabo el proceso de combustión son causantes de la mayor parte de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), su uso como combustible permitirá disminuir por completo las emisiones globales de CO₂ en nuestro planeta.

Importantes empresas en todo el orbe han realizado estudios de prospectiva, como Exxon y la British Petroleum, en los que afirman que se dispone de petróleo para los próximos 50 ó 100 años. Por otra parte, se espera que el consumo de gas natural se intensifique en la economía mundial, cuyo pronóstico se estima que tenga una duración superior en diez años a la del

petróleo, no hay que olvidar las alteraciones del cambio climático a consecuencia de la quema de los hidrocarburos fósiles que emiten dióxido de carbono ^[11].

En 2001 el petróleo originó 44% de las emisiones de CO₂ de origen fósil, notablemente por delante de las generadas por el carbón, que supusieron el 35%. El carbón directamente se considera el combustible más contaminante porque produce más emisiones de dióxido de carbono y azufre. Desde 1750 la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado 30% y esto ha intensificado el proceso natural de retención de calor, también llamado efecto invernadero, hasta el punto de alterar el clima del planeta.

1.6 Propiedades y obtención del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más ligero y abundante en la naturaleza. Presenta propiedades que hacen delicada su utilización en condiciones seguras: es altamente inflamable, tiene una alta detonabilidad en el medio ambiente, presenta un bajo calor de vaporización, una baja energía de ignición y posee la más grande energía de combustión por unidad de masa ^[12].

Actualmente hay varios caminos para obtener el hidrógeno, algunos de ellos se encuentran en etapa de desarrollo y otros en etapa de experimentación:

- Reformado a vapor a partir del gas natural.
- Oxidación parcial catalítica de hidrocarburos.
- Electrólisis del agua.
- Gasificación de los fondos de barril, choque, carbón y biomasa.
- Fotoproducción de hidrógeno.

1.7 Utilización del hidrógeno

El hidrógeno se ha utilizado en la industria espacial para la propulsión de transbordadores, y su uso en las industrias de refinación, petroquímica, química y alimentaria. Tiene dos tipos de aplicaciones:

1) El hidrógeno en el sector industrial:

- Para los procesos de hidrodesulfuración de combustibles.
- Para el proceso de cogeneración de vapor y generación de energía eléctrica.
- Para la manufactura del amoníaco (NH_3) y metanol (CH_3OH), principalmente o mediante la síntesis catalítica Fischer Tropsch por hidrogenación indirecta a 200°C y a diferentes presiones de trabajo, según se desee acentuar la obtención de hidrocarburos líquidos o de productos oxigenados como alcoholes, ácidos, ésteres, éteres, aldehídos o cetonas, como sustitutos del petróleo.

2) En celdas de combustible.

- El hidrógeno en el sector de la industria automovilística. Distintas compañías automotrices realizan en la actualidad investigaciones en torno a las aplicaciones que podría tener el uso del hidrógeno directamente en motores de combustión interna o bien mediante el uso de celdas de combustibles en vehículos, lo cual representa un reto en el futuro, sobre todo por el almacenamiento y manejo del hidrógeno en el vehículo como fuente de suministro para la celda.

1.8 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar a un semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollan reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies de su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciéndolas u oxidándolas hasta convertidas en especies menos complejas. Esta reducción en la complejidad molecular generalmente se traduce en una reducción del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando. Emplea catalizadores como el TiO_2 excitados con luz UV, y se aplica a la eliminación de trazas de compuestos orgánicos en concentraciones de decenas de

ppm, por lo que, en algunos casos, podía ser un tratamiento final, para obtener agua potable.

La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

El proceso fotocatalítico se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfase existe una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga.

La interfase (semiconductor - solución acuosa) tiene como rasgo distintivo, que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

En fotocatalisis heterogénea se usan óxidos semiconductores como catalizadores. La superficie de estos proporciona un entorno en el cual es posible iniciar mediante irradiación, reacciones de óxido-reducción.

El proceso de la fotocatalisis se representa en la figura 1.1. Los procesos químicos ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el

intervalo de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas ^[13]. Los pares 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. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante A y el reductor D (por ejemplo, O₂ y materia orgánica).

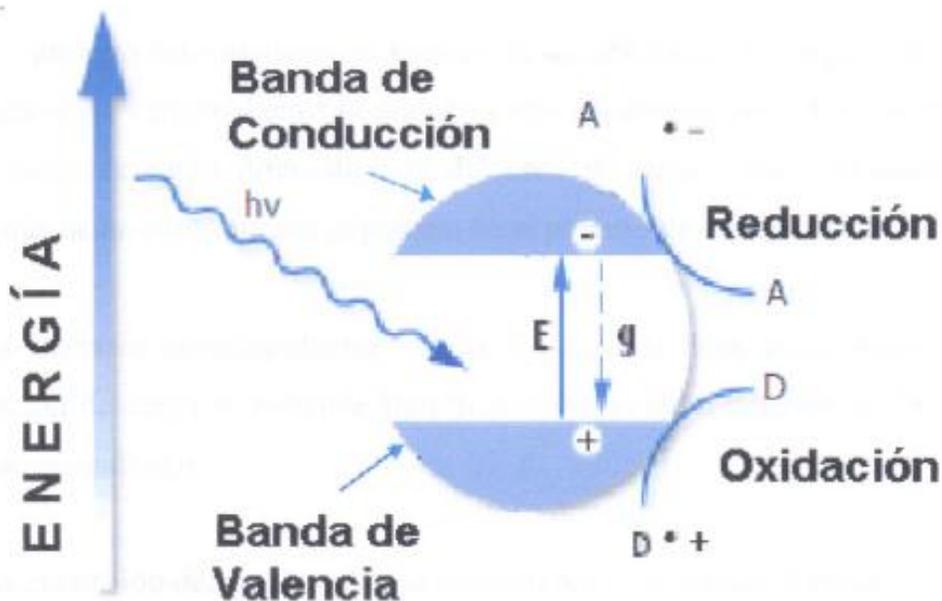


Figura 1.1 Esquema de comportamiento de un material semiconductor con la incidencia de luz UV^[13].

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibles como, por ejemplo TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310\text{nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente el TiO₂, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al

mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfase es diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies absorbidas. En la figura 1.2, se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfase: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$. Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5V) ^[14]. Así pues, en presencia de especies redox absorbidas en las partículas de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y reducción en la superficie del semiconductor.

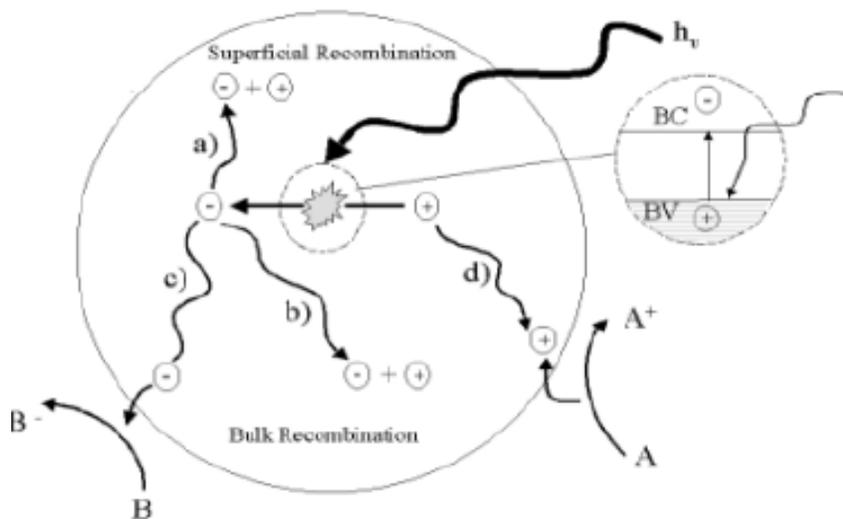


Figura 1.2 Procesos redox en la interfaz semiconductor- electrolito bajo iluminación ^[15].

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta responsabilidad de recombinación electrón- hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancias las reacciones inversas. La baja eficiencia,

especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias como la modificación del semiconductor, o el uso de un sistema acoplador entre otras. A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el material más común, el dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica, y uno de los objetivos de este trabajo es mostrar el grado de desarrollo de estas aplicaciones. Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser más bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son adecuadamente elevados en muchos casos ^[15].

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias absorbidas, en particular con el agua o los iones OH⁻ absorbidos, generando radicales HO^{*} y/u otros radicales. Al inicio del proceso de fotocatalisis ocurre la absorción de un fotón ($h\nu$) de la radiación con UV por un semiconductor sólido formando pares de electrón (e⁻) –hueco (h⁺). A continuación se muestra el mecanismo de reacción.

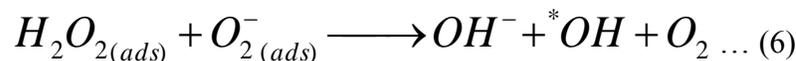
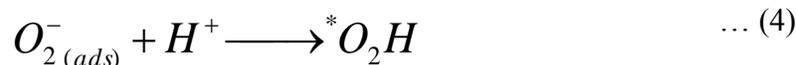
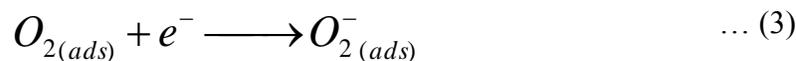
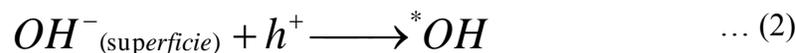
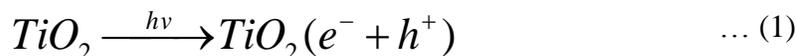


Figura 1.3 Mecanismo de Reacción de la Fotocatalisis ^[15].

Los radicales OH^\cdot generados promueven la oxidación del compuesto orgánico. La acción fotocatalítica del TiO_2 ocurre por la habilidad de fotoproducir un electrón y un hueco positivo (h^+); el electrón reduce al oxígeno disuelto en la solución, mientras que el hueco positivo oxida el compuesto orgánico o reacciona con el OH para formar un radical OH^\cdot .

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales. Los principales aspectos en la fotocatalisis son: la generación de pares de electrón-hueco por adsorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en la superficie.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos generalmente óxidos, donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre si, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos, cada uno de estos intervalos es una "banda de energía prohibida" o gap. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades físicas y químicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia, de menor energía, y la banda de conducción de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos ^[16].

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre los dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados.

En el estado fundamental, y a la temperatura 0°K , los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, E_F , quedando los estados con energía mayor que E_F desocupados, como se esquematiza en la figura 1.4. La energía de Fermi, E_F , coincide a 0°K con el potencial químico de los

electrones. Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - K_B T$. En la figura 1.4 se muestra la estructura de bandas y distribución de electrones: (a) para un metal a 0°K , (b) para un semiconductor intrínseco a 0°K , (c) esquema simplificado para un semiconductor intrínseco a 0°K y (d) a $T \gg 0^\circ\text{K}$. El color sombreado en la Figura 1.4 indica los estados ocupados por electrones, E_F es la Banda de energía de Fermi, E_C es la energía de la banda de conducción, E_V es la energía de la banda de valencia, E_g es la energía de la banda prohibida (bandgap), DEE densidad del estado de energía entre la B_c y B_v .

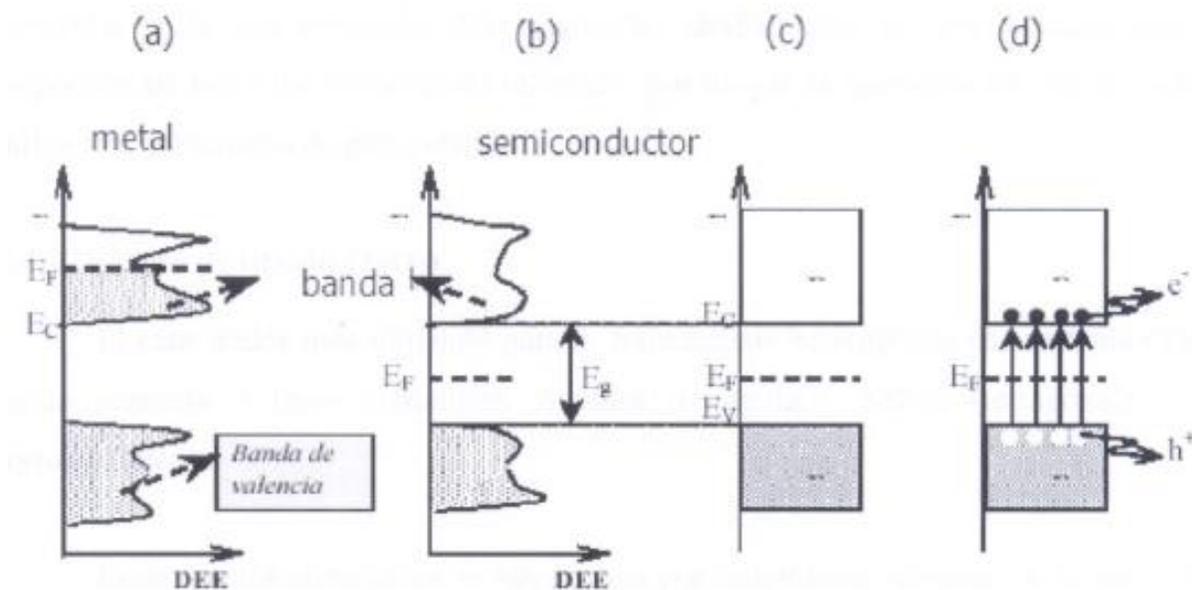


Figura 1.4. Bandas y distribución de electrones para un semiconductor a 0 K ^[16].

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena, en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Electrones y huecos tienen cargas opuestas y por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico, de tal manera que las cargas negativas (e^-) aumentan hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos aumenta hacia abajo.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los

aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por e^-), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con la luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea.

La influencia del tamaño de partículas de los catalizadores en las reacciones fotocatalíticas heterogéneas ha recibido poca atención. Sin embargo, el tamaño de las partículas y la concentración del catalizador desempeñan un papel importante para la dispersión de luz y los procesos de reflexión, por lo que es necesario un estudio acerca de la influencia del tamaño de partícula.

1.9 Dióxido de Titanio (TiO_2)

El catalizador más utilizado para la fotocatalisis heterogénea es la titania (TiO_2). El dióxido de titanio es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene el color de forma permanente excepto en las reacciones fotocatalíticas^[17]; tanto el rutilo como la anatasa puros son de color blanco.

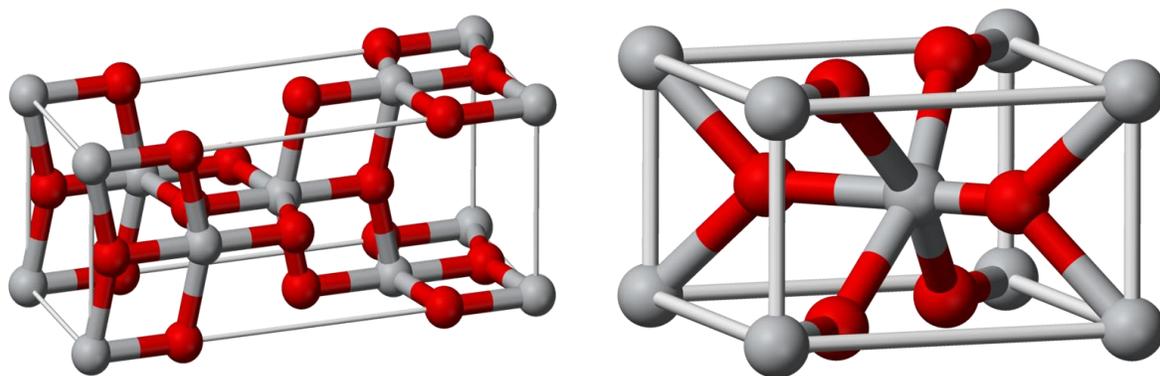


Figura 1.5 Fases del Dióxido de Titanio: a) Fase cristalina anatasa; b) Fase cristalina rutilo ^[17].

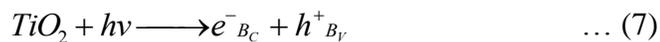
Este óxido presenta 3 fases cristalinas: Anatasa (tetragonal), Rutilo (tetragonal) y Broquita (ortorrómbica). Estas formas alotrópicas se estructuran por tratamiento térmico, la anatasa se forma a 500°C y posteriormente se transforma en rutilo entre 600-900°C, solamente estas dos formas cristalinas presentan características catalíticas, por lo que han sido muy estudiadas primero como soporte de catalizadores y actualmente como catalizador de procesos ambientales ^[17 - 18].

Su estructura cristalina más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo la estructura que presenta mayor actividad, es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de control ambiental. Ambas estructuras pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO₂, siendo la diferencia entre ellas, la distorsión de cada octaedro, y el patrón de unión de las cadenas: en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho átomos de oxígenos en los vértices) mientras que la estructura de anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice). Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masa y estructuras de masa y estructuras de banda electrónica diferentes.

Posiblemente ésta sea la razón de los varios problemas que presenta, de los cuales se intentan solucionar. Es un material capaz de producir pares de electrón hueco por absorción de luz en el ultra violeta cerca, con longitudes de onda menores de 387nm. Se favorecen así las reacciones de óxido-reducción de compuestos orgánicos absorbidos en la superficie del óxido.

La titania presenta excepcionales propiedades químicas de superficie, alta resistencia al ataque de óxidos de azufre y una gran facilidad para intercambiar electrones (reducibilidad), por lo que se considera uno de los mejores catalizadores para reacciones de degradación.

La energía del band gap, de un electrón de la banda de valencia (B_V) se promueve a la banda de conducción (B_C), generándose consecuentemente un hueco en la primera:



Es importante entender que la eficiencia del proceso depende de que no existan recombinaciones electrón-hueco, hacia el interior o bien que no existan sólidos que compitan por los electrones de la fuente luminosa.

El atrapamiento de los huecos en forma de radicales hidroxilo (HO^*) disminuye la probabilidad de recombinación, con lo cual se incrementa adicionalmente la eficiencia del proceso fotocatalítico. El mismo resultado puede conseguirse adicionando un agente oxidante al sistema.

La modificación del semiconductor (dopaje, tratamiento térmico, etc.) puede aumentar la eficiencia fotocatalítica de éste.

Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor.

Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos OH^* superficiales formando radicales hidroxilo, normalmente retenidos en la superficie del catalizador.



Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas.

El área específica de la titania ha sido una propiedad inconveniente de este catalizador

para su uso en la hidrodesulfuración, pero esa propiedad parece no tener importancia en las reacciones de degradación de contaminantes.

Por todo lo especificado anteriormente, es importante destacar que la fotocatalisis es una tecnología muy relevante, pero hay que darle seguimiento al proceso para estar seguros que la degradación es total o considerable ya que no basta con la desaparición del contaminante, es imprescindible la transformación de un gran porcentaje del carbón orgánico total en CO₂, para asegurar el fin de la transformación.

1.10. Preparación de películas

Las películas de TiO₂ sobre sustratos inertes se usan como fotocatalizadores apropiados para el tratamiento de gases y aguas, y para la fotoelectrocatalisis. Dependiendo de la aplicación y del tipo de sustrato, se utilizan distintos métodos para preparar las películas; los métodos se pueden clasificar en dos grandes grupos: los que usan suspensiones en fase líquida, y los que usan una fase vapor para el transporte de material a depositar.

Existen dos vías principales para fijar TiO₂ sobre distintos tipos de sustratos que utilizan medios líquidos ^[19]:

- Suspensiones de TiO₂ prefabricado (STPF). Esta ruta se basa en la preparación de suspensiones de TiO₂ particulado en un dispersante adecuado, utilizando TiO₂ previamente sintetizado. La suspensión se pone en contacto con el sustrato utilizando alguno de los métodos discutidos más adelante. Se forma así una película compuesta por partículas adheridas a la superficie; se evapora entonces el solvente y se seca la película para eliminar los restos de solvente. Habitualmente, se repite la operación para disminuir imperfecciones. Finalmente la película se fija con un tratamiento adecuado que conduzca a la sinterización de las partículas entre ellas y con el sustrato; la temperatura depende fuertemente del sustrato. Durante el tratamiento térmico, los ligantes se eliminan completamente por oxidación. El proceso por el cual se fijan las partículas al sustrato no

está totalmente esclarecido. Muy probablemente estén involucradas interacciones electrostáticas entre partículas y superficies cargadas ^[20], aunque no pueden descartarse interacciones covalentes cuando la adhesión es extremadamente fuerte.

- Suspensiones preparadas por método Sol-Gel. Este método se divide en Dip-coating y Spin-coating, únicamente se mencionará el primero debido a que se utilizará en la metodología de la presente investigación.

En el Dip-coating, se sumerge el sustrato en el sol, se mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se extrae a velocidad controlada. El control del tiempo de contacto es especialmente importante. La Figura 1.6 muestra los procesos que tienen lugar cuando comienza a retirarse un sustrato no poroso. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño.

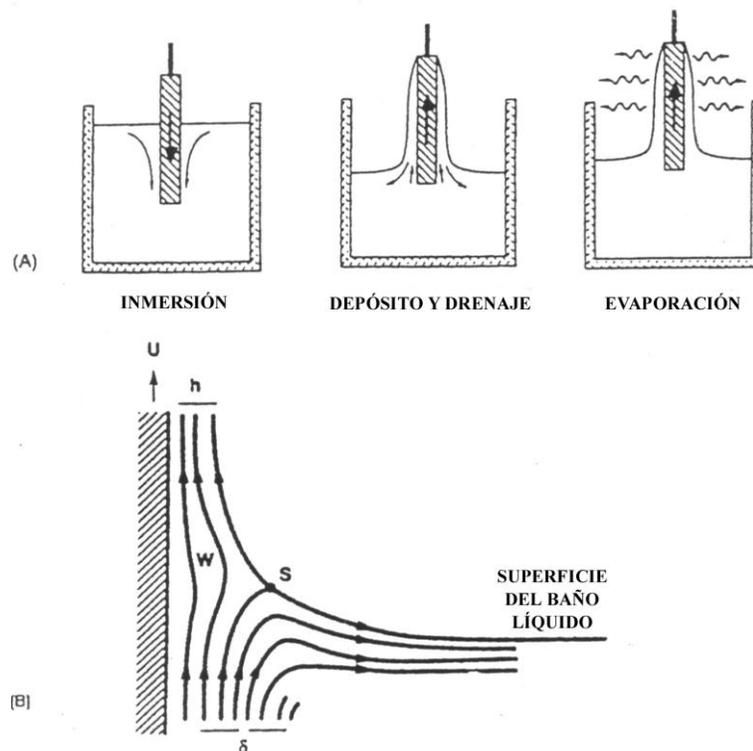


Figura 1.6 (A) Etapas del proceso de baño de capa fina, (B) Corrientes de líquido durante la extracción del sustrato ^[21].

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo ^[21]. Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato (U) y la viscosidad del líquido μ son suficientemente grandes como para hacer despreciables el efecto de la tensión superficial, el espesor resulta de la fuerza viscosa de arrastre y del drenaje producido por la fuerza de gravedad g:

$$h = c(\mu U/\rho g)^{1/2} \quad \dots (10)$$

donde $c = 0,8$ para líquidos newtonianos, ρ = densidad del líquido, g = aceleración gravitatoria. En los procesos sol-gel, μ y U no son en general suficientemente grandes, y debe considerarse el efecto de la tensión superficial, que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial (γ), paralela a la de gravedad:

$$h = 0,94(\mu U/\gamma)^{2/3}(\mu U/\rho g)^{1/2} = 0,94(\mu U)\gamma^{-1/6}(\rho g)^{1/2} \quad \dots (11)$$

La ecuación 2 es útil para analizar la influencia de los distintos parámetros sobre el espesor de la película, aunque sus condiciones de validez son muy restrictivas. Un resultado importante es que cuanto mayor es la velocidad de extracción U, mayor es el espesor de la película.

Muchas de estas películas no tienen un espesor constante, sino que el mismo es mayor en la región extraída del baño al final. La incorporación de agentes tensioactivos adecuados al baño permite evitar esta falta de homogeneidad ^[22].

1.11 Películas: Sustratos

Hasta el momento se utilizaron una importante variedad de materiales como sustratos para soportar TiO_2 . Indudablemente los soportes más estudiados se basan en el SiO_2 , tanto en la forma de vidrios de distinta clase como directamente sílice fundida o cuarzo ^[19]. La selección de

estos materiales radica en su costo y en su transparencia a la radiación UV cercana, por lo que puede usarse en el trabajo con TiO_2 tanto como soporte como para armar ventanas. A continuación se discutirán algunos de los sustratos más comunes y sus aplicaciones.

Vidrio, sílice fundida y cuarzo. El vidrio es el soporte más utilizado para el TiO_2 . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el TiO_2 y el vidrio. Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico ^[23]. Debe notarse que el tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los 500 °C; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100 °C.

Los primeros reactores prototípicos se construyeron simplemente recubriendo la pared interna de tubos de vidrio con TiO_2 . Estos reactores se usaron para estudiar fotocátalisis en fase gaseosa y en solución acuosa ^[24].

Uno de los problemas más graves es la adhesión del TiO_2 a las fibras ópticas; este problema fue resuelto parcialmente por Anderson y col. ^[25], utilizando un sistema de dos capas de TiO_2 aplicadas por sol- gel. La primera, se adhiere fuertemente a la fibra por tratamiento térmico a 800 °C y la segunda se adhiere sobre la primera por calentamiento a solo 300 °C de esta forma se consigue buena adhesión sin perder área superficial ni actividad del catalizador (predomina la fase anatasa).

Heller y col. ^[26] utilizaron esferas huecas de vidrio recubiertas de TiO_2 para la eliminación fotocatalítica solar de manchas de petróleo. De esta forma se mantiene el catalizador a flote, evitando que el petróleo absorba toda la radiación UV necesaria para activar su destrucción.

Interacción sustrato TiO_2 . La interacción entre el sustrato y película se pone de manifiesto a través de cambios en la estructura electrónica y cristalina del TiO_2 . Estos cambios afectan la actividad catalítica del TiO_2 . La temperatura de transición anatasa- rutilo aumenta

considerablemente cuando el TiO_2 está soportado sobre vidrio, vidrio conductor ^[27]. La interacción entre el sustrato y la película proviene de, al menos, dos fenómenos identificados. Por un lado, la formación de uniones químicas entre el sustrato y el TiO_2 modifican las propiedades electrónicas de la región interna de la película de TiO_2 .

1.12 Antecedentes

E. Ramírez, A. García, y col.^[28] estudiaron la producción de hidrógeno fotocatalíticamente por medio de la impregnación de películas de Ni/TiO_2 . Las películas de TiO_2 se sinterizaron por el método sol-gel, empleando tetraisopropóxido de titanio mezclado con isopropanol. La mezcla la agitaron por 1 hora y añadieron las nanopartículas del metal formando el “sol”, posteriormente se agitó la solución obtenida previo a su depósito. El sol resultante fue depositado a una velocidad de 2.5cm min^{-1} por la técnica dip-coating sobre perlas de vidrio de 3, 4 y 6 mm de diámetro secando a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos. Este proceso se repitió en 3 ocasiones, y finalmente calcinando a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas para promover la cristalización de la película. La actividad fotocatalítica de los filmes de Ni/TiO_2 se evaluó en la generación de hidrógeno de la descomposición de etanol empleando la irradiación de luz UV. Concluyeron que a estas condiciones de reacción, el catalizador de Ni/TiO_2 sintetizado generó una eficiencia fotocatalítica de 12.1% mayor que el de TiO_2 .

A. Di Paola y col. ^[29], estudiaron la degradación fotocatalítica de 2-propanol usando películas de TiO_2 soportadas en sustratos de vidrio. Los sustratos de vidrio que usaron fueron portaobjetos de vidrio (75 x 25 x 1mm) cubiertas con SiO_2 . El SiO_2 lo obtuvieron con la mezcla de 77 mL de 2-propanol, 5 mL de H_2O y 4 mL de HNO_3 a 273 K en una solución de 22 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y 78 mL de 2-propanol, después se agitó durante 2 horas. Los portaobjetos de vidrio limpios los sumergieron en la mezcla y los extrajeron a una velocidad controlada de 96 mm/min mediante la técnica inmersión-cubrimiento (Dip-Coating), cada capa se enjuagó con agua y se secó en 5 min a 423 K, se repitió 3 veces y al final los tres cubrimientos se calcinaron a 573 K en 3 horas. Para la obtención de TiO_2 usaron el método sol-gel, utilizaron 35 mL de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) mezclado con 400 mL de H_2O y 3.8 mL de HNO_3

(65% w/w). La mezcla lo agitaron por 24 horas y lo añejaron por 6 horas a 328 K. El Sol resultante lo utilizaron para sumergir los portaobjetos de vidrio con sus 3 capas de SiO₂, usaron la técnica inmersión-cubrimiento (Dip-coating) a velocidad controlada, cada capa de precursor de Ti se seco a 423 K en 5 min y después se calcino a 673 K en 3 horas. Cada capa de precursor de Ti incorporada sobre el portaobjeto de vidrio con SiO₂ lo secaron a 423 K, repitieron varias veces para incrementar el grosor de la película de precursor de Ti. Con respecto a las películas de TiO₂ Degussa P25 las fabricaron a partir de la inmersión de los portaobjetos de vidrio con SiO₂ en una solución hecha a partir de la dispersión acuosa de polvo de TiO₂ Degussa P25 en ultrasonido tratada durante 0.5 horas. Cada capa de precursor de Ti la secaron a 423 K en 5 min y después se calcino a 673 K durante 3 horas. Cada portaobjeto de vidrio lo cubrieron con SiO₂ y otros no, protegieron al TiO₂ con SiO₂ de los iones Na⁺ del portaobjeto de vidrio, debido a que dichos iones afectan a la actividad fotocatalítica originando centros de recombinación de huecos y electrones fotogenerados. Caracterizaron las películas de TiO₂ con SEM, AFM y DRX, en el SEM las películas con 15 capas de TiO₂ mostraron una estructura granular y partículas granulares monodispersadas uniformemente distribuidas. Concluyeron que la morfología no cambia con el incremento del grosor de la película. En el DRX las películas con 15 capas de TiO₂ mostraron un pico a 25.3° en el ángulo 2θ atribuida a la fase anatasa y una pequeña cantidad de rutilo, encontraron que la intensidad del pico de anatasa crece con el grosor de la película. Observaron que las películas secadas capa por capa y después calcinadas, mostraron un incremento del grosor de la película en comparación con aquellas que solo se calcinaron pero no se secaron capa por capa. En la degradación fotocatalítica de 2-propanol usaron un fotoreactor de lotes (batch) de 40 cm³ con una tapa superior de vidrio Pyrex donde se coloca la lámpara de Hg con mediana presión de 500W. Antes de iniciar la reacción, dejaron pasar 0.5 horas para que se alcanzara el equilibrio entre el gas de arrastre (O₂) junto con el 2-propanol adsorbido por la película de TiO₂. Los productos que obtuvieron de la reacción son propanona y CO₂, junto con otros intermediarios en baja concentración. Observaron que la concentración de 2-propanol en el substrato continuamente fue desapareciendo, tardando hasta 7 horas, sin embargo, la concentración de propanona se incremento hasta llegar a un máximo y después se degrado en las mismas 7 horas. Evaluaron las películas en cuanto a su eficiencia donde η es la relación de moles de 2-propanol degradados por los moles de fotones incidentes en la película. Encontraron

que las películas secadas capa por capa tuvieron una buena eficiencia en la degradación de 2-propanol, llegando a ser constante después de 15 capas ($\eta = 9.6 * 10^{-3}$) con una velocidad de reacción inicial de $23.9 * 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$, contrario a las películas que no fueron secadas capa por capa, donde su eficiencia en la degradación llegó a ser constante después de 20 capas ($\eta = 8.5 * 10^{-3}$) con una velocidad de reacción inicial de $21.4 * 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Las películas de TiO₂ Degussa P25 tuvieron una eficiencia de $\eta = 11.8 * 10^{-3}$ con 8 capas y sin secar capa por capa con una velocidad de reacción inicial de $29.6 * 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$, pero no sirven para aplicaciones prácticas debido a que el TiO₂ se desprende fácilmente.

C.H. Lin, y col. ^[30], emplearon nanotubos de Pt/TiO₂ y 1% Pt/degussa calcinando a una temperatura de 673 °K y experimentando durante 2 horas de reacción con radiación de luz UV concluyendo que el catalizador de Pt/TiO₂ sintetizado produjo 20% más hidrógeno que el de 1% Pt/degussa en reacción fotocatalítica de deshidrogenación de etanol.

Sebastian Miszczak y col. ^[31], han examinado la influencia de la temperatura de tratamiento en la morfología de las películas de TiO₂ en substratos con forma de placa hechos con una aleación de Co-Cr-Mo. Las películas de TiO₂ se obtuvieron por el método sol-gel usando Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, etanol absoluto y ácido acético para obtener el Sol. El Sol fue depositado en los substratos por medio de la técnica dip-coating, con una velocidad de inmersión-retiro de 10 mm/min y un tiempo de contacto de 2-3 minutos del substrato en el Sol, después se secaron en aire a temperatura ambiente por 15 minutos. El procedimiento anterior se repitió dos veces y los substratos se calentaron a temperaturas de 400, 500, 600, 700 y 800 °C en 15 minutos encontrando que a partir de los 600 °C, los substratos presentaban fracturas y poros, descubiertos por medio del análisis SEM.

Liliana Rodriguez Paez y col. ^[32], prepararon películas de TiO₂ en substratos de vidrio de 75x75x1 mm por medio del método sol-gel. Para el método sol-gel usaron el alcóxido n-tetrabutylortotitanato, como solvente utilizaron un alcohol y fueron el etanol, isopropanol y n-butanol, como catalizador utilizaron el ácido clorhídrico ó acético, por último agregaron acetilacetona. Con lo anterior, el Sol obtenido fue depositado en los substratos por medio de la

técnica dip-coating, con una velocidad de inmersión-retiro de 20 cm/min, después fueron secados a 60 °C en 15 minutos y calentados a 450 °C en 45 minutos en atmósfera de aire. Concluyeron que las películas preparadas por n-butanol mostraron poca homogeneidad y adhesión en comparación con etanol ó isopropanol; con respecto a la absorción de luz UV por parte de las películas se encontró que fue idéntica a 280 nm, en el rango de 200 – 1100 nm, usando diferente ácido o solvente; con la absorción de luz visible, todas las películas fueron transparentes en el rango de 380 – 780 nm. Únicamente la temperatura de tratamiento afecta la absorción de luz UV donde a 450 °C es un poco más en comparación a 550 °C. En cuanto al polvo de gel obtenido en el secado a 60 °C en aire se encontró que al calcinarlo a temperaturas de 350, 450 y 540 °C aparecen los picos de difracción de la fase anatasa en 2θ siendo mayor en la temperatura de 450 °C que en 540 °C.

Puangrat Kajitvichyanukul, Jirapat Ananpattarachai, Siriwan Pongpom ^[39], usaron el método sol-gel para la elaboración de películas de TiO₂ en substratos de platos de vidrio para la reducción de Cr(VI) en fase acuosa utilizando la fotocatalisis. Para el método sol-gel utilizaron Ti(OC₃H₇)₄, alcohol isopropílico, ácido nítrico y agua, prepararon 2 tipos de sol. Con la técnica dip-coating agregaron sobre los platos de vidrio el sol con una velocidad de inmersión-retiro constante. Después los substratos se calentaron a temperaturas en el rango de 400 a 700 °C con aire a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las películas fueron caracterizadas por DRX y SEM, encontraron que la fase anatasa predomina en el rango de temperaturas de 400 – 700 °C con 1 solo dip-coating al substrato de vidrio, en cuanto a la fase rutilo depende del número de dip-coating, apareciendo a 600 °C y con 5 dip-coatings. En la reducción de Cr(VI) efectuado por el proceso fotocatalítico, las películas con 3 dip-coating y calentadas a una temperatura de 600 °C, tuvieron la mejor fotoactividad con una constante de velocidad de reacción de 0.1463 min⁻¹ en comparación a las películas con 5 dip-coating y a la misma temperatura que tuvieron una constante de 0.1426 min⁻¹; la diferencia se debió a que las películas con 5 capas tuvieron una formación de rutilo en su estructura cristalina.

De los antecedentes que hablan del TiO_2 en la deshidrogenación fotocatalítica de alcoholes, se obtiene lo siguiente:

- Los reactivos que se utilizaron para la elaboración del TiO_2 y con metal.
- El método de preparación del TiO_2 . Las propiedades físicas y químicas de los reactivos para la elaboración del TiO_2 dependen de cómo se quiere el catalizador, ya sea en forma de polvo o películas, siendo este último necesario en este estudio y se requiere que el precursor de Ti, la sal metálica, el agua y el ácido sean solubles en el alcohol como disolvente.
- El método de adhesión del precursor de Ti en los soportes de vidrio. La técnica dip-coating se usó en este estudio a una velocidad baja de inmersión y extracción del soporte para que la película sea transparente, evitando una violenta hidrólisis en el precursor y obteniendo una película de color blanca pero no transparente.
- La forma de calcinación y el tiempo necesario para la obtención de la fase anatasa.
- Las caracterizaciones necesarias que se le debe realizar al material antes y después de reacción.
- El tipo de reactor encargado de contener el catalizador que va a deshidrogenar los alcoholes.
- El tipo de fuente de luz encargada de activar el catalizador de TiO_2 para que este pueda llevar a cabo las respectivas reacciones de oxido-reducción en su superficie.
- La forma en que se debe reactiva el catalizador sin que se dañe su fase cristalina.
- La incorporación de equipo de detección de compuestos químicos en la salida del reactor fotocatalítico.
- El tipo de resultados de la reacción fotocatalítica que se va a reportar dependiendo del equipo utilizado para la detección de compuestos orgánicos.

CAPÍTULO II

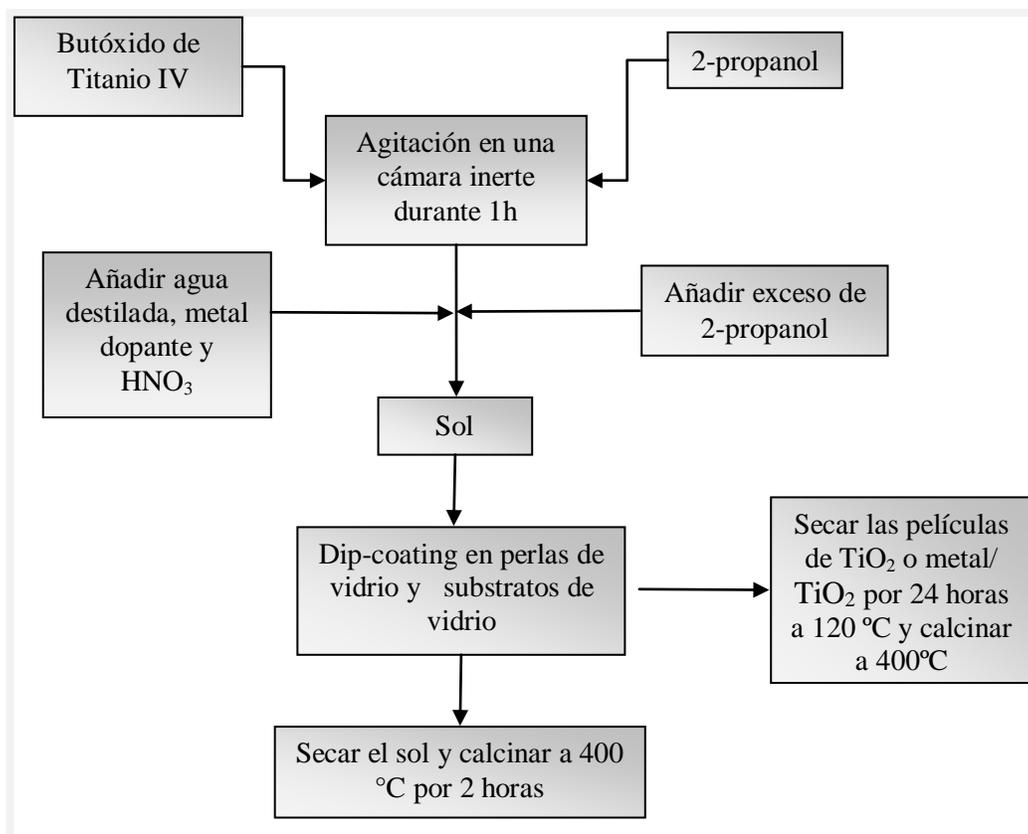
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores

El TiO_2 se sintetizó por el método sol-gel, utilizando butóxido de titanio IV (Aldrich 97%) como precursor y 2-propanol (J.B. Baker 99%) como solvente. La solución se agitó durante una hora dentro de una cámara inerte en atmósfera de N_2 . Posteriormente, el agua destilada, HNO_3 , metal dopante (diaminodinitrito de platino II 0.3% en peso de Pt y nitrato de níquel hexahidratado 3% en peso de Ni con respecto al TiO_2) y un exceso de 2-propanol se añadió a la solución. La mezcla se agitó por 1 hora formándose un sol, mismo que se utilizó para elaborar las películas de TiO_2 con la técnica inmersión-cubrimiento (dip-coating) a una velocidad de inmersión de 12 cm/min. Las películas de TiO_2 se soportaron sobre perlas de vidrio y portaobjetos de vidrio, después se calentaron por 24 horas a 120°C y se calcinaron a 400°C durante dos una hora. Con respecto al sol, se dejó gelificar dentro de la cámara sin atmósfera de N_2 por 24 horas, después se secó en una esta a 120°C . El xerogel se trituroó hasta obtener un polvo, mismo que se calcinó en una mufla a 400°C durante dos horas.

2.2 Método Sol- gel

Diagrama 1. Metodología sol- gel para la síntesis de TiO₂



2.3 Técnicas de caracterización para catalizadores

El propósito de las técnicas de caracterización fisicoquímicas de los materiales sintetizados es obtener información acerca de su composición química, propiedades texturales y actividad catalítica. Para ello, se emplearán las siguientes técnicas de caracterización:

2.3.1 Análisis térmico (TGA - DTA)

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. 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.

En un análisis termogravimétrico (TGA) se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra; el análisis térmico diferencial (DTA) registra la diferencia de temperaturas entre la sustancia y un material de referencia en función de la temperatura, cuando la sustancia y el material de referencia se someten al mismo programa de temperatura controlada ^[33].

Los materiales preparados fueron analizados en el equipo TA Instruments STD 2960 Simultaneous DCS- TGA marca EQUIPAR (Figura 2.1). Para dicho análisis, se empleó de 10 a 20 mg de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ y $\text{Ti}(\text{OH})_4$ dopado con la sal metálica. Todas las muestras fueron previamente secadas antes de ser colocadas en la microcharola de aluminio, siendo la rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con flujo de $5\text{ ml}/\text{min}$ de aire extra seco. El análisis se realizó desde una temperatura ambiente hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 2.1 Equipo para el análisis TGA - DTA

2.3.2 Fisisorción de nitrógeno (BET)

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^[34]. 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 absorbida 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 2.2). La cantidad de muestra utilizada para el análisis fue de 0.33 g. la desgasificación se realizó a 300 °C con un tiempo de desgasificación de 16 h, hasta obtener una presión residual constante o igual a 10^{-1} mmHg Abs.



Figura 2.2 Equipo Autosorb-1

2.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina así como el diámetro 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 [35].

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.

El equipo empleado para este análisis es un Difractómetro de rayos X D5000 SIMENS (Figura 2.3). Para dicho análisis se utilizó 0.50 g de muestra calcinada y finamente pulverizadas, posteriormente fue colocado 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 °/min en un intervalo de 20- 80 en la escala 2θ .



Figura 2.3 Difractómetro de rayos X

2.3.4 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia IR es una técnica donde se analizan las vibraciones moleculares. Estas vibraciones corresponden a los cambios energéticos producidos por las transiciones entre distintos estados vibraciones y rotacionales^[36] que han sido inducidos por la irradiación de luz infrarroja. En concreto, la radiación corresponde a la región del infrarrojo medio ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$). 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.

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 el tipo de vibración de este enlace.

Para este estudio se requiere que la muestra esté finamente dividida para poder mezclarse con el material adecuado denominando matriz. Este material debe ser transparente en el intervalo espectral donde se va a trabajar. Los materiales sintetizados se mezclaron el material matiz (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. En el caso de las placas y películas la muestra no necesita tratamiento previo. El equipo empleado para determinar la presencia de grupos funcionales característicos de los catalizadores a base de titanía fue un Espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX FTIR System (Figura 2.4).



Figura 2.4 Espectrómetro de infrarrojos

2.3.5 Espectroscopia UV- Vis con reflectancia difusa

La determinación de la longitud de onda de activación del catalizador se realiza por medio de la espectroscopia de reflectancia difusa de ultravioleta de los catalizadores sintetizados. Ésta técnica es muy empleada para estudiar sólidos inorgánicos y se basa en coleccionar la luz reflejada en todas las direcciones, partiendo del supuesto que la distribución angular es homogénea. Las muestras deben ser suficientemente rugosas como para minimizar la reflectancia especular, para coleccionar toda la radiación dispersada se usa una esfera integradora, accesorio que se suele acoplar a un espectrofotómetro comercial ^[37].

Con esta técnica es posible estimar la energía de la banda prohibida (E_g) para cada catalizador. El procedimiento fue propuesto por Ibáñez y col. ^[38], y consiste en encontrar el punto donde ocurre el cambio abrupto en la pendiente de la curva de absorbancia contra la 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 con la ecuación 2.1, donde la longitud de onda (λ_g) determinada por la intersección de las tangentes está expresada en nanómetros (nm).

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

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro UV- visible marca Perkin Elmer modelo Lambda 10 (Figura 2.5).



Figura 2.5 Espectrofotómetro UV- visible

2.3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las

principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Principios de funcionamiento.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Esta incidencia de electrones provoca la aparición de diferentes señales, que captadas son detectores adecuados, proporcionando información acerca de la naturaleza de la muestra. Para la formación de imagen se usan los electrones secundarios emitidos de la superficie de la muestra y los rayos X característicos son designados para el microanálisis y de esta manera medir la composición atómica de los sólidos (Figura 2.6).

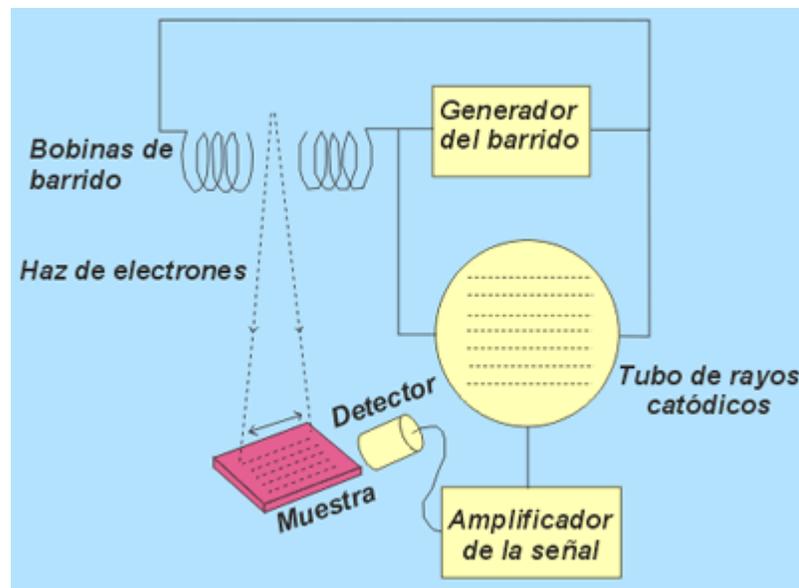


Figura 2.6 Microscopia Electrónica de Barrido

Dependiendo de la señal detectada la información que proporciona el instrumento puede hacer referencia a:

- Al poder de emisión de electrones secundarios arrancados de la muestra por el haz primario.

- A la capacidad de incluir cambios eléctricos sobre un objeto que actúa como semiconductor (efecto inducido).
- A la emisión de luminiscencia debido a la liberación de fotones por parte del objeto sometido a la irradiación electrónica.
- A la detección de los electrones residuales que atraviesan la superficie. Cuando la información hace referencia sobre todo a electrones absorbidos y al efecto de fotoluminiscencia se obtiene una imagen 3D del objeto de estudio.

Con el objetivo de conocer y observar las características morfológicas de los catalizadores, se hizo uso de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM- 5800LV con filamento de W (Figura 2.7) y el JSM-4701 F Scanning Microscope (Figura 2.8) de la marca JEOL, analizando varios campos a diferentes magnificaciones. La composición superficial del catalizador de manera semicuantitativa, fue determinada por espectroscopia de energía dispersa (sus siglas en inglés EDS), usando el método EDAX CDU Leap Detector.



Figura 2.7 JSM-5800 LV Scanning Microscope



Figura 2.8 JSM-4701 F Scanning Microscope

2.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión (TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del intervalo de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones.

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 (Figura 2.9).

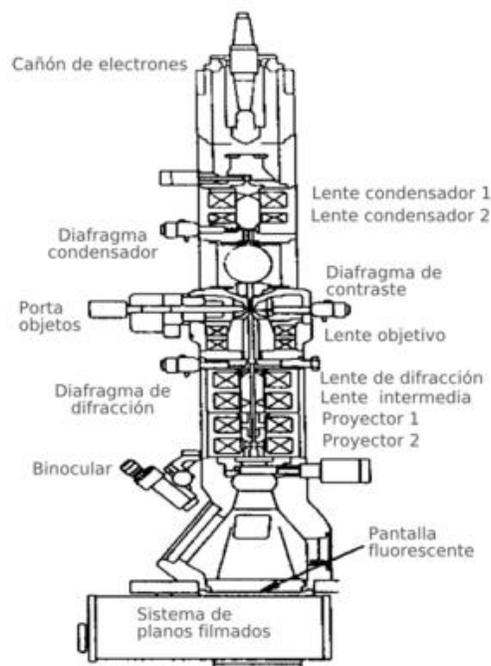


Figura 2.9 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

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

El filamento se calienta por el paso de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasando 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 demagnificada (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.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el intervalo de las longitudes de onda del visible.

Las muestras se analizaron por microscopía electrónica de transmisión con el equipo HRTEM/STEM JEOL JEM-2200FS con corrector de aberración esférica en el lente condensador (Figura 2.10).



Figura 2.10 Microscopio Electrónico de Transmisión Philips CM 200

2.4 Evaluación Catalítica

El sistema de reacción fue diseñado para la generación de hidrógeno a partir de alcoholes, introduciendo estos componentes por medio de arrastre con N_2 cuyo flujo fue controlado por un sistema de válvulas y manómetro, para poder variar tanto el flujo como la presión de alimentación al sistema. La mezcla de flujos: nitrógeno, agua y alcohol fueron transportados al sistema de reacción por una línea de tubo cobre de 1/8 de pulgada de 3.6 metros de longitud y fue conectado al reactor tubular continuo de vidrio. La línea de tubo de cobre de 1/8 fue recubierta por varias cintas de resistencias que mantendrá la temperatura a $50^\circ C$, por lo que se aísla con asbesto y aluminio. El reactor contó con un sistema de derivación y su salida conectada a un cromatógrafo de gases de ionización de flama.

Se utilizó un reactor continuo para la degradación fotocatalítica, el reactor se cubrió con cintas de calentamiento y sus dimensiones son: 3 cm de diámetro interno y 31 cm de largo. La

longitud total de la zona de perlas de vidrio y de los portaobjetos de vidrio con catalizador fue de 30 cm y un diámetro interno de 3 cm.

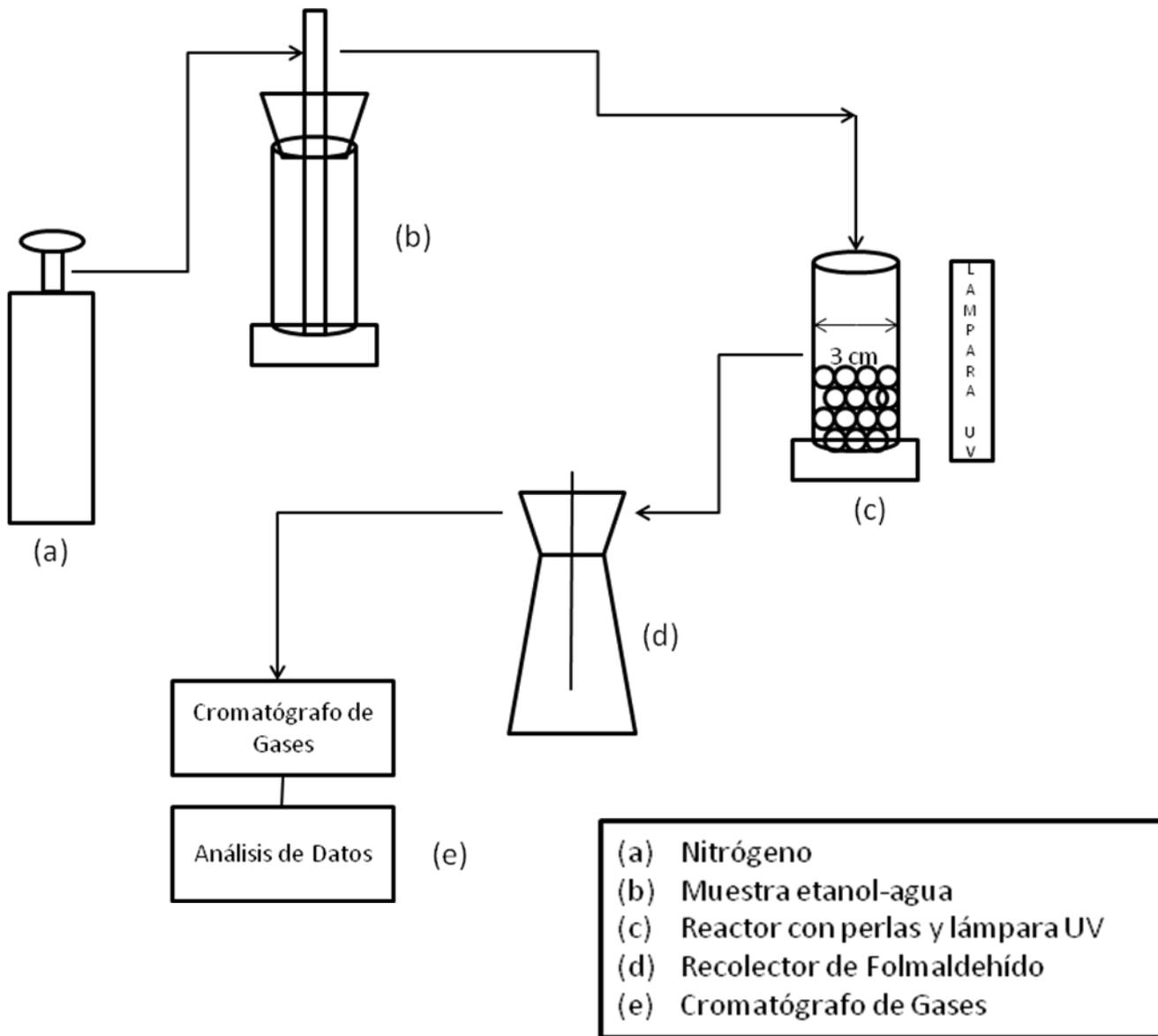


Figura 2.11 Diagrama de operación de la reacción fotocatalítica

Para la generación fotocatalítica del hidrógeno, el TiO_2 soportado en tubos de vidrio fue introducido dentro del reactor tubular de vidrio, los tubos se colocaron concéntricamente con la lámpara de luz UV. Como gas de arrastre se usó el nitrógeno a una velocidad de flujo de 10 mL/min. La reacción fotocatalítica fue entre 25° y 120°C a $1 \text{ Kg}/\text{cm}^2$; el TiO_2 , Pt/TiO_2 y

Ni/TiO₂ fueron usados en la reacción, los datos de la reacción fueron registrados por un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3400 FID provisto de una columna empacada Carbowax 1540 sobre Chromosorb de 1.5 m de longitud.

Tabla 2.1 Condiciones de Operación del Cromatógrafo.

Sección de alimentación	
Temperatura de saturación	5 °C
Gas y flujo de arrastre	N ₂ 10 ml/min
Sección de reacción	
Temperatura de reacción	25°, 60°, 90° y 120 °C
Presión	1 atm
Sección de análisis	
Temperatura de inyección	200 °C
Temperatura de la columna	40 °C
Temperatura del detector	200 °C



Figura 2.12. Cromatógrafo Varian Star 3400 CX.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Análisis termogravimétrico

Mediante el análisis termogravimétrico se valoró la pérdida de peso y los cambios estructurales y químicos que tendrían lugar en ellos al ser sometidos a un tratamiento térmico.

El termograma TGA - DTA del material preparado de Ti(OH)_4 se observa en la Figura 3.1 donde la curva TGA muestra una pérdida de peso del 28% en el intervalo de 30 °C a 400 °C, atribuido a la eliminación de la humedad (entre 50 °C – 100 °C), así como la combustión de materia orgánica ocluida en la estructura del sólido (entre 100 °C – 200 °C), de 200 °C – 275 °C se considera la pérdida de iones hidroxilo formándose TiO_2 . La curva DTA muestra seis picos endotérmicos a 125, 140, 150, 160, 180 y 250 °C atribuido a la remoción de agua fisisorbida, solvente y deshidroxilación del hidróxido. La señal exotérmica a 235 °C en la curva DTA es causada por la combustión de la materia orgánica ^[39]. En el intervalo 270 °C a 390 °C aparece el pico endotérmico común para la titania que indica un cambio en la estructura cristalina del material en su fase de transición anatasa ^[40].

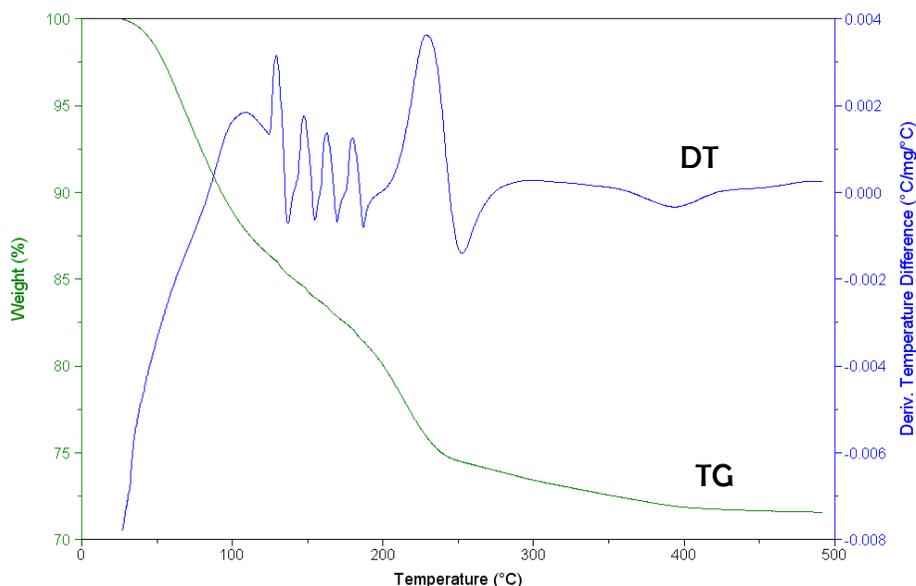


Figura 3.1 Termograma TGA – DTA de la muestra Ti(OH)_4

De acuerdo al análisis del TGA - DTA del material preparado de Pt/Ti(OH)₄ en la Figura 3.2, se observa en la curva TGA una pérdida de peso del 18% en intervalo de 30 °C a 400 °C, atribuido a la eliminación de la humedad (entre 50 °C – 100 °C), así como la combustión de materia orgánica ocluida en la estructura del sólido (entre 100 °C – 200 °C); en el intervalo de 200 °C – 275 °C se considera la pérdida de iones hidroxilo formándose TiO₂. La curva DTA muestra tres picos endotérmicos a 205, 245 y 290 °C atribuido a la remoción de agua fisisorbida, solvente y deshidroxilación del hidróxido. La señal exotérmica a 235 °C en la curva DTA es causada por la combustión de la materia orgánica. El pico endotérmico a 372 °C indica un cambio en la estructura cristalina a la fase anatasa.

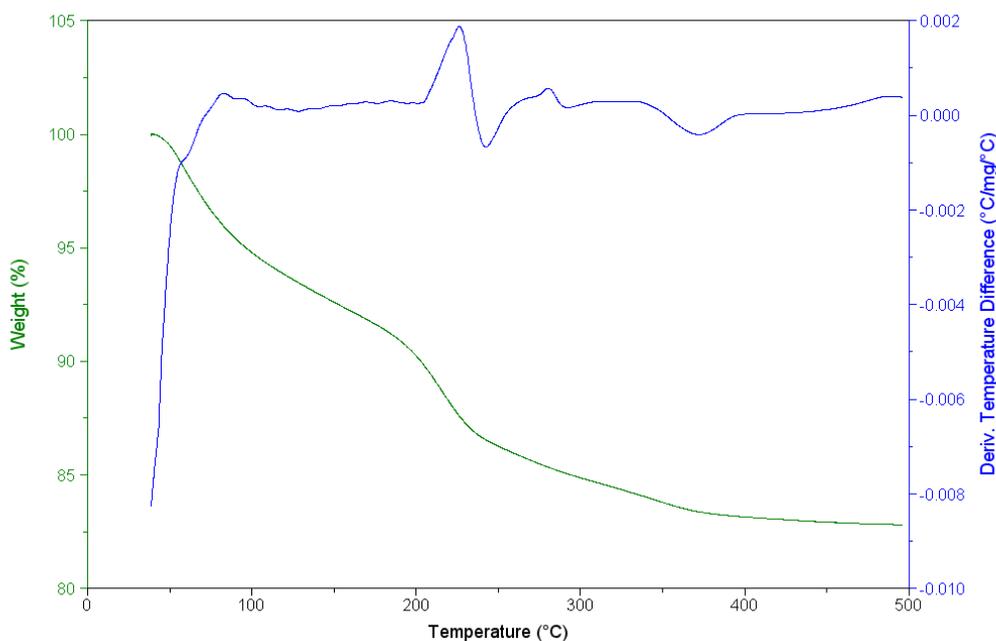


Figura 3.2 Termograma TGA – DTA de la muestra Pt/Ti(OH)₄

De acuerdo al análisis del TGA - DTA del material preparado de Ni/Ti(OH)₄ en la Figura 3.3, se observa en la curva TGA una pérdida de peso del 24% en intervalo de 30 °C a 400 °C, atribuido a la eliminación de la humedad (entre 50 °C – 100 °C), así como la combustión de materia orgánica ocluida en la estructura del sólido (entre 100 °C – 200 °C); en el intervalo de 200 °C – 275 °C se considera la pérdida de iones hidroxilo formándose TiO₂. La curva DTA muestra dos picos endotérmicos a 202 y 255 °C atribuido a la remoción de agua fisisorbida,

solvente y deshidroxilación del hidróxido. La señal exotérmica a 235 °C en la curva DTA es causada por la combustión de la materia orgánica. El pico endotérmico a 406 °C indica un cambio en la estructura cristalina a la fase anatasa.

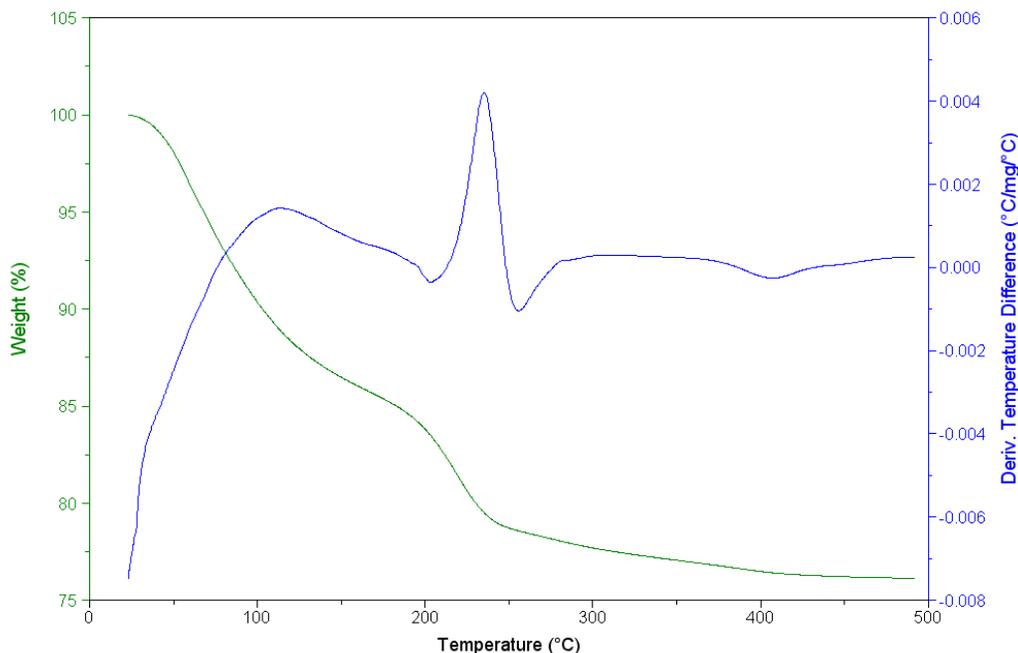


Figura 3.3 Termograma TGA – DTA de la muestra Ni/Ti(OH)₄

3.2 Difracción de Rayos X

En los análisis DRX se reporta la estructura cristalina de los diferentes catalizadores sintetizados por el método sol- gel. Los polvos de TiO₂, Pt/TiO₂, Ni/TiO₂ calcinados a 400°C muestran ligeros cambios en los picos de difracción, pero conservan la intensidad de sus picos, encontrando una estabilidad en la fase anatasa.

En la figura 3.4, el difractograma de rayos X del óxido de titanio calcinado a 400°C muestra la fase anatasa, considerada como la más foto-reactiva en los procesos catalíticos ^[41], cuyos picos característicos se encuentran en 25.21°, 37.83°, 47.98°, 53.99°, 55.05°, 62.72°, 68.86°,

70.40°, 75.23°, en la escala 2θ. De la misma manera ocurrió con los difractogramas de rayos X con el catalizador de Pt/TiO₂, Ni/TiO₂

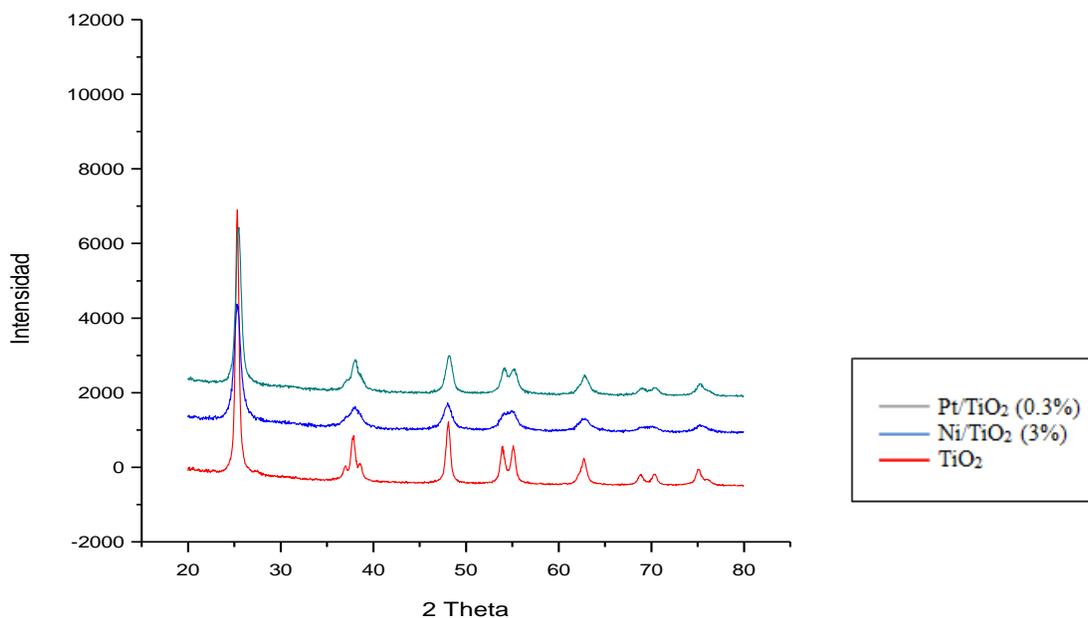


Figura 3.4 Difractograma de rayos X de polvos de TiO₂, Pt/TiO₂, Ni/TiO₂ calcinados a 400°C

En la tabla 3.1 se reporta la composición de fases cristalina del óxido de titanio, así como el tamaño de cristal calculado con la ecuación de Scherrer ^[42].

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

donde:

D_p = diámetro de la partícula

λ = longitud de la onda de la radiación

β = ancho del pico a la altura media

θ = ángulo de difracción

k = constante de Scherrer (valor de 0.9)

Tabla 3.1 Tamaño de cristal y fases cristalina de los materiales sintetizados

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Fase cristalina	Tamaño de cristal (nm)
TiO ₂	400	Anatasa	14.3
Pt/ TiO ₂	400	Anatasa	6.0
Ni/ TiO ₂	400	Anatasa	10.8

3.3 Espectroscopia de infrarrojo

La utilización de esta técnica permitió identificar los grupos funciones existentes en los materiales sintetizados.

La figura 3.5 muestra los espectros FT-IR de los catalizadores en forma de polvos de TiO₂, Ni/TiO₂, Pt/TiO₂, en donde se observa una señal a 1600-1650 cm⁻¹, asignada a la molécula de agua absorbida. Ki Hyun Yoon reporta que esta señal se localiza a 1640 cm⁻¹ [43]. La señal en 3260- 3790 cm⁻¹ corresponde a grupos OH superficiales. De 500- 1000 cm⁻¹ se localiza una banda ancha asignada a vibraciones del enlace Ti-O, T. López y col [44], reportan este tipo de señal a 1032 cm⁻¹, 786 cm⁻¹ y 564 cm⁻¹.

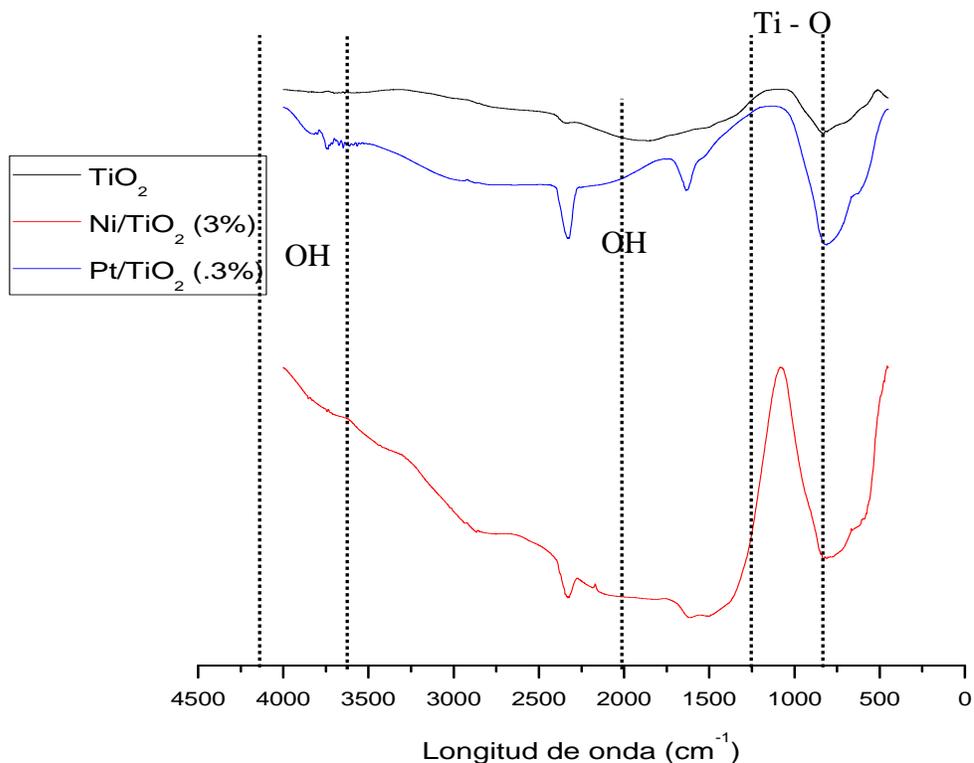


Figura 3.5 Espectroscopia FT- IR de polvos de TiO_2 , Ni/TiO_2 , Pt/TiO_2 calcinados a 400°C

3.4 Espectroscopia UV- Vis con 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) consiste en encontrar el punto donde ocurre el cambio abrupto en la pendiente de la curva de absorbancia contra la 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 electronvolts (eV), de acuerdo al punto 2.2.5 se reporta en la Tabla 3.2.

En la figura 3.6 se presentan los espectros de reflectancia difusa de las películas delgadas sobre portaobjetos de vidrio del TiO₂, Pt/TiO₂, Ni/TiO₂, respectivamente.

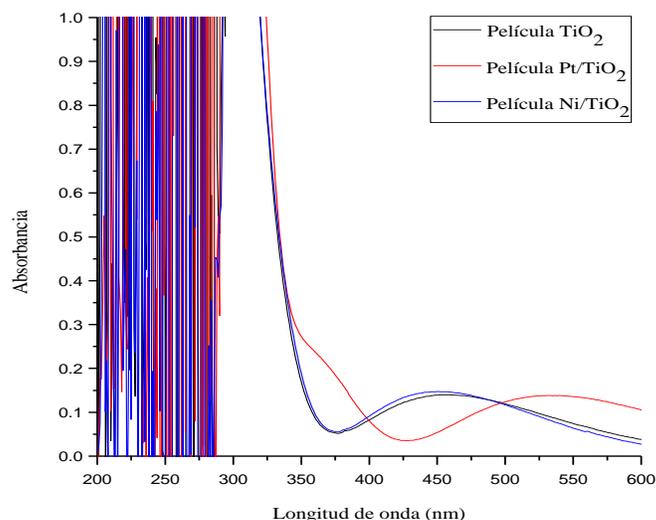


Figura 3.6 Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa de las películas delgadas de TiO₂, Pt/TiO₂, Ni/TiO₂

Ki Hyun y col. ^[43] reportaron $E_g=3.23$ eV para la fase anatasa y $E_g=3.02$ eV para la fase rutilo. 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 3.2, en donde se puede apreciar una disminución en la energía de banda prohibida en función del aumento de la longitud de onda. El óxido de titanio que presenta el tamaño de cristal más grande (14.3 nm) comienza a absorber cerca de los 371 nm, longitud de onda que corresponde a una energía de la banda prohibida de 3.34 eV.

Tabla 3.2 Longitud de onda y energía de banda prohibida de los catalizadores

Catalizador	Longitud de onda (nm)	Energía de banda prohibida (eV)
TiO ₂	371	3.34
Pt/TiO ₂	372	3.33
Ni/TiO ₂	408	3.04

3.5 Análisis elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS - Energy Dispersive Spectrometer)

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

En la figura 3.7 se muestra el análisis EDS del catalizador sintetizado TiO_2 , el cual muestra una composición de 22.34 % de oxígeno (O) y 77.66% de titanio (Ti).

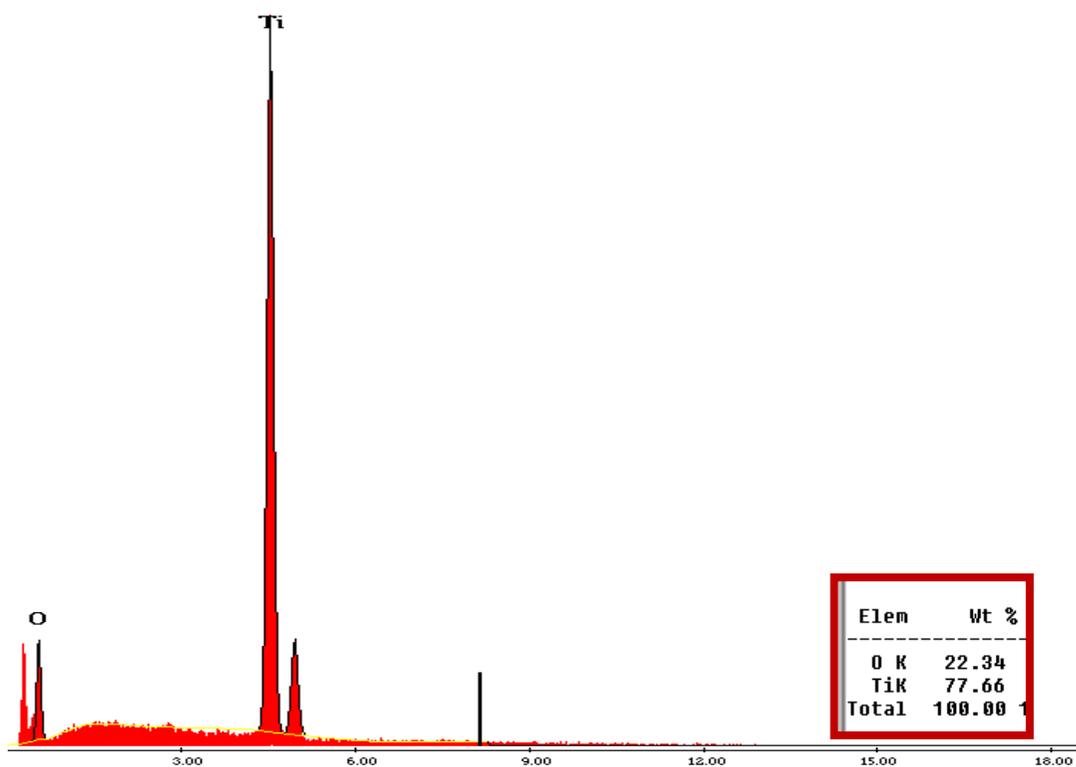


Figura 3.7 Espectro EDS de la muestra de TiO_2

En la figura 3.8 se muestra el resultado del análisis EDS del Pt/TiO₂, en la zona donde se realizó el análisis se observó que el material está constituido de 23.87 % de oxígeno (O), 74.98% de titanio (Ti) y 1.15% de platino (Pt).

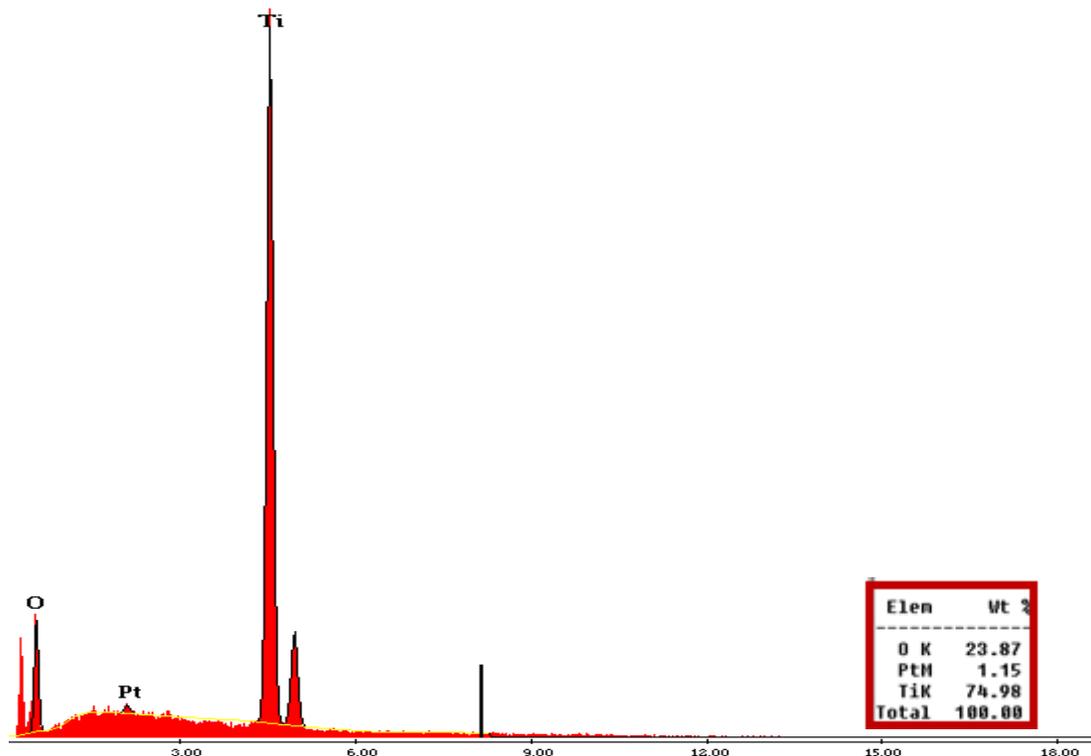


Figura 3.8 Espectro EDS de la muestra de Pt/TiO₂

En la figura 3.9 se muestra el análisis elemental del Ni/TiO₂, en donde se observó una composición elemental de 23.36 % de oxígeno (O), 73.14% de titanio (Ti) y 3.51% de níquel (Ni), el análisis se realizó tomando diversas secciones de la muestra, observando homogeneidad en la composición del material.

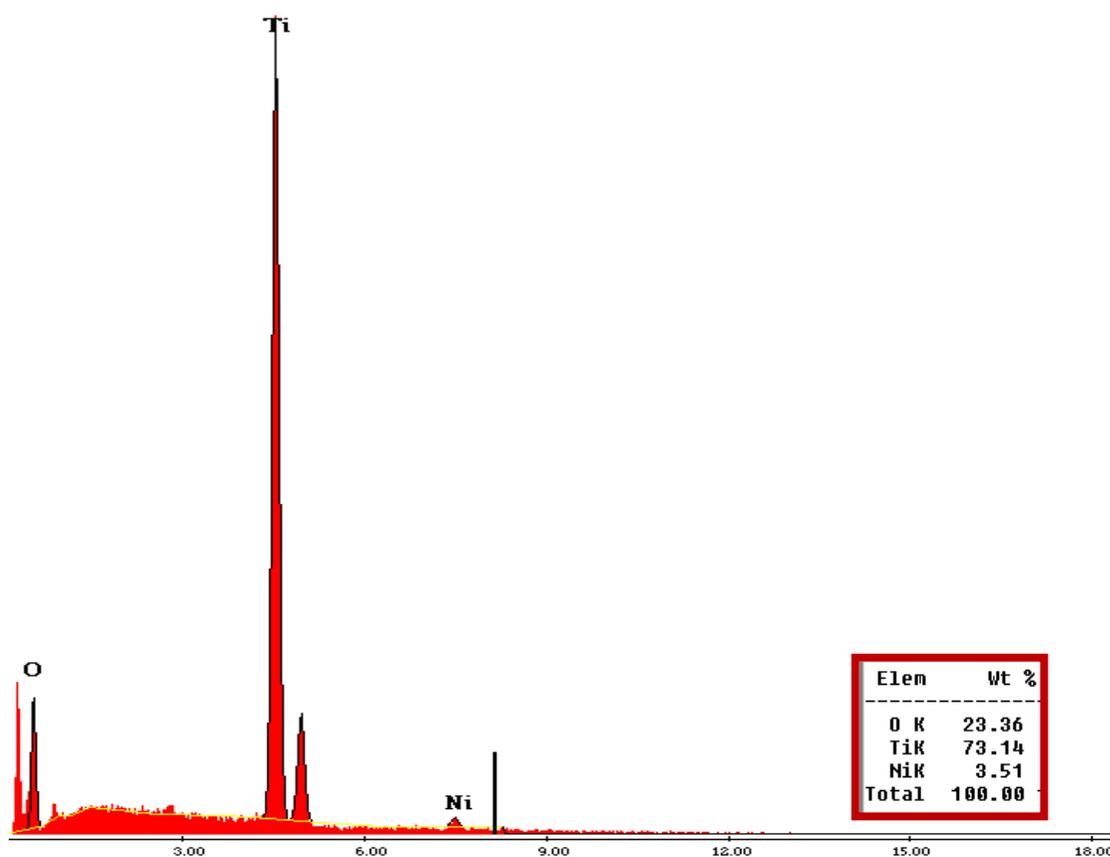


Figura 3.9 Espectro EDS de la muestra de Ni/TiO₂

La tabla 3.3 resume la composición elemental en porciento de las muestras analizadas por dispersión de energía (EDS). En el catalizador Pt/TiO₂ se detectó 1.15% de Pt en la muestra siendo que se esperaba un 0.3% de su composición en el análisis, sin embargo en el catalizador de Ni/TiO₂ se encontró el 3.51% de Ni esperado en la muestra.

Tabla 3.3 Composición elemental de los catalizadores en %

Catalizador	Composición (%)			
	Ti	O	Pt	Ni
TiO ₂	77.66	22.34	-	-
Pt/TiO ₂	74.98	23.87	1.15	-
Ni/TiO ₂	73.14	23.36	-	3.51

3.6 Microscopía electrónica de barrido

Se estudió la morfología de los catalizadores sintetizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y todos los análisis se realizaron con el uso de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM- 5800LV con filamento de W.

3.6.1 Micrografía SEM de TiO₂

- Películas delgadas de TiO₂ en portaobjetos de vidrio

En la figura 3.10 se presenta la imagen SEM de una película de TiO₂ en un portaobjeto de vidrio donde se muestra una uniformidad de la capa del catalizador.

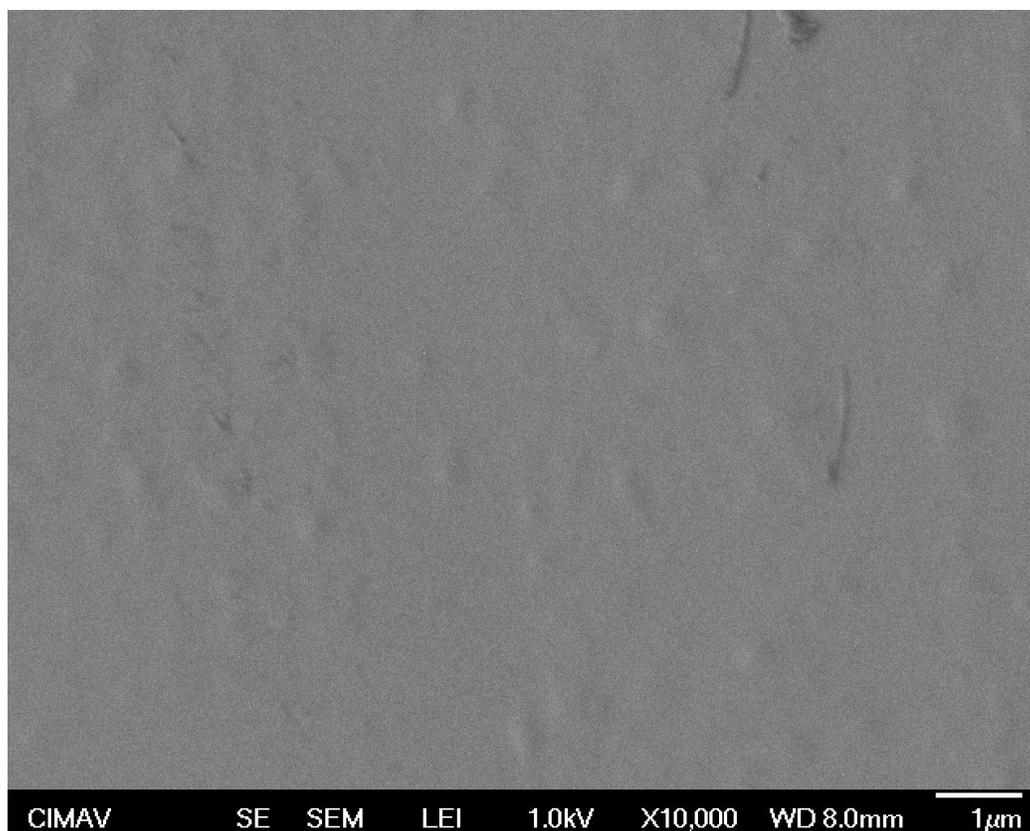


Figura 3.10 Micrografía SEM a una película de TiO₂ en un portaobjeto de vidrio a 10,000x.

En la figura 3.11 se muestra la micrografía SEM de una película de TiO_2 donde se observa el espesor de la última capa del catalizador, la cual oscila alrededor de los 350 nm.

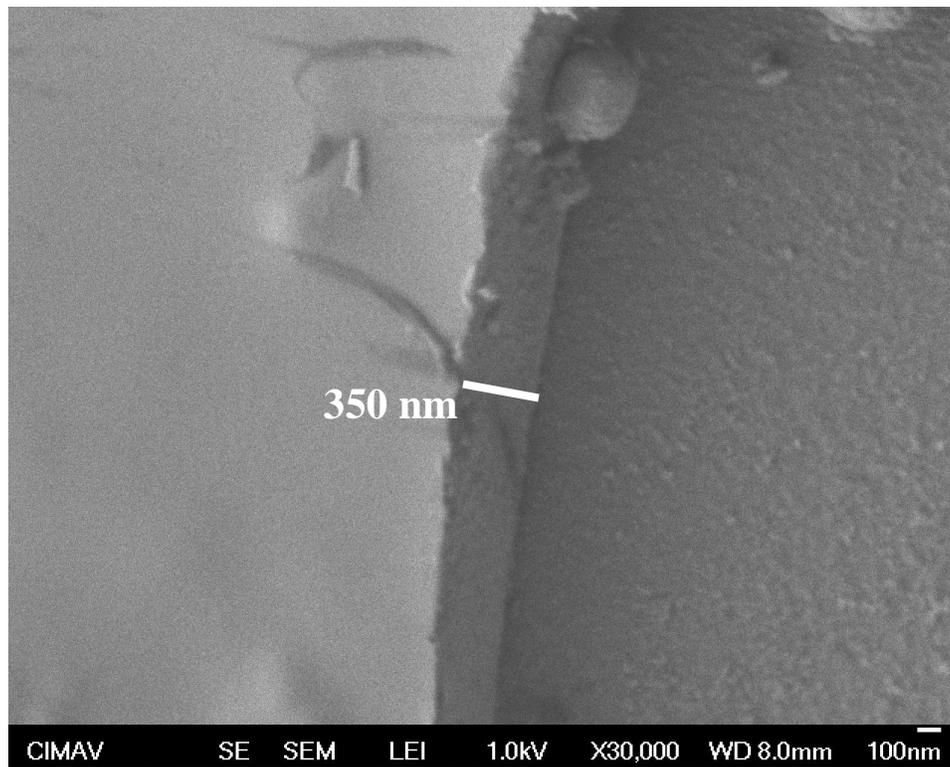


Figura 3.11 Micrografía SEM a una película de TiO_2 en un portaobjeto de vidrio a 30,000x.

- **Polvos de TiO_2**

En la figura 3.12 se muestra la morfología del TiO_2 . La imagen exhibe un material nanocristalino con tamaño de partícula variado y una forma de partícula esférica.

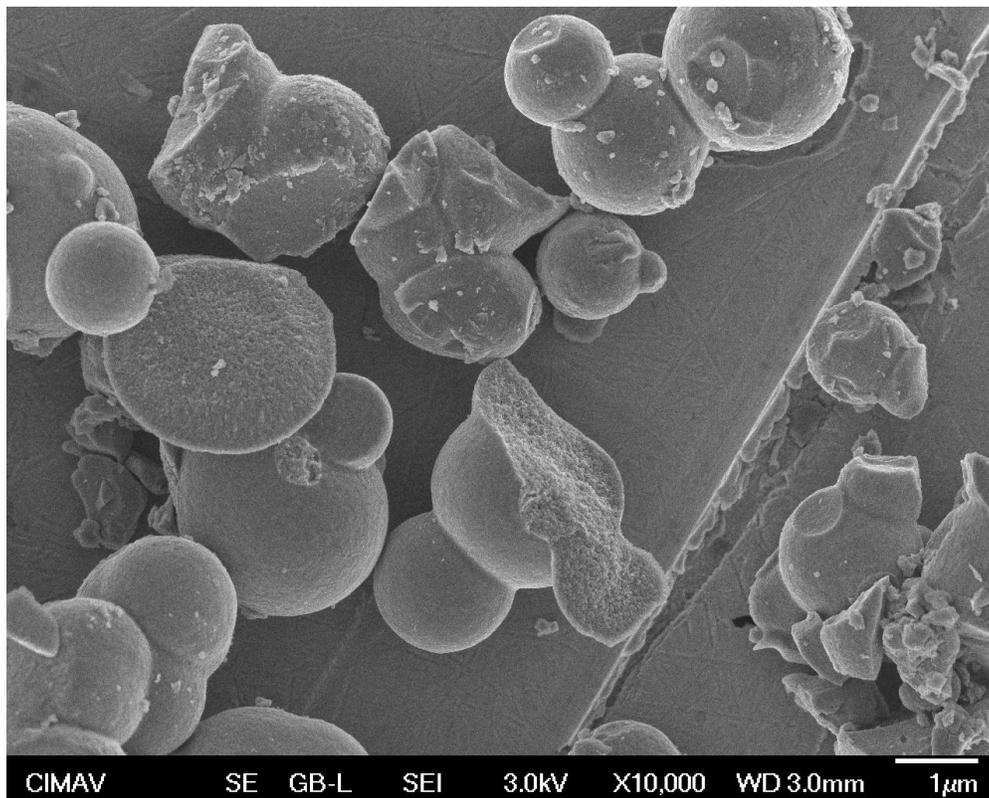


Figura 3.12 Micrografía SEM de TiO₂ a 10,000x.

3.6.2 Micrografía SEM de Pt/TiO₂

- **Películas delgadas de Pt/TiO₂ en portaobjetos de vidrio**

En las figuras 3.13 y 3.14 se presentan las micrografías SEM de una película de Pt/TiO₂ donde se presenta una vista panorámica del material encontrándose uniformidad en la superficie, asimismo se determinó el grosor de la última capa del catalizador el cual oscila entre 213 – 234 nm.

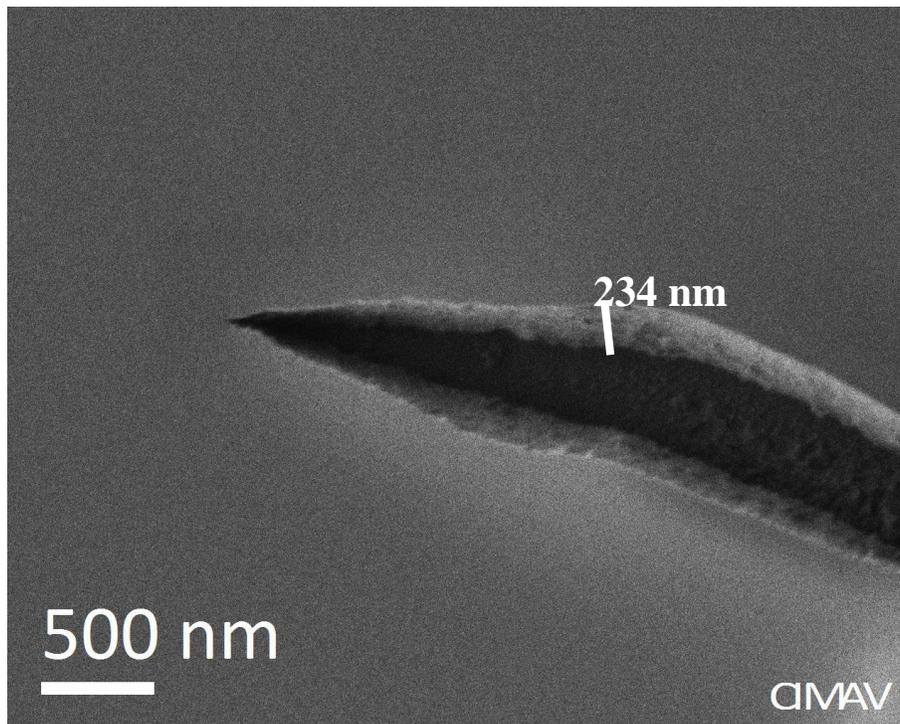


Figura 3.13 Micrografía SEM a una película de Pt/TiO₂ en un portaobjeto de vidrio a 30,000x.

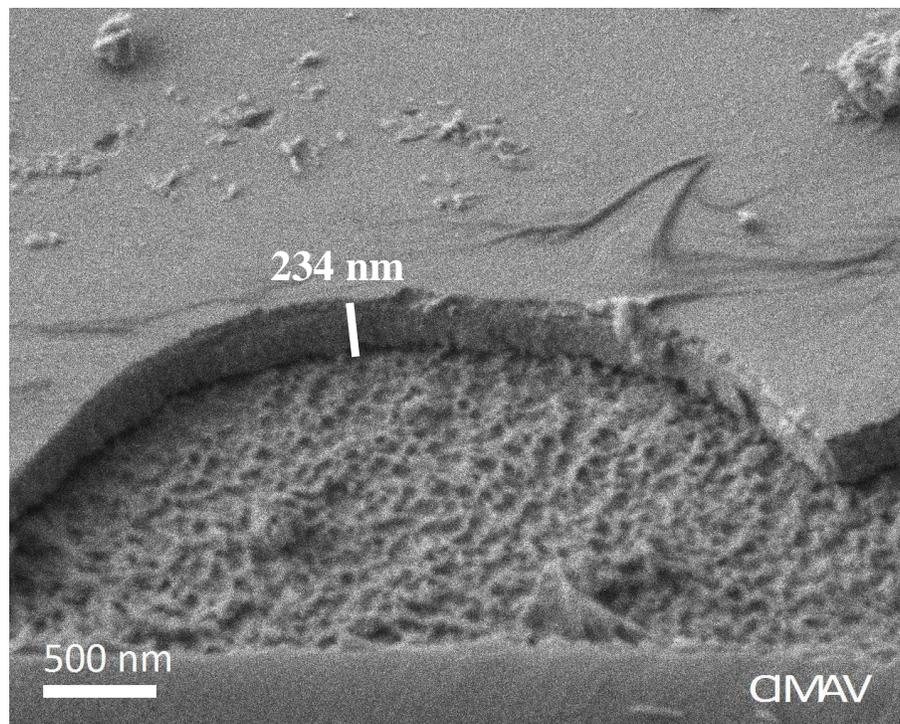


Figura 3.14 Micrografía SEM a una película de Pt/TiO₂ en un portaobjeto de vidrio a 5,000x.

- **Polvos de Pt/TiO₂**

En la figura 3.15 se muestra la morfología del Pt/ TiO₂. La imagen exhibe un material nanocrystalino con tamaño de partícula variado y una forma de partícula esférica.

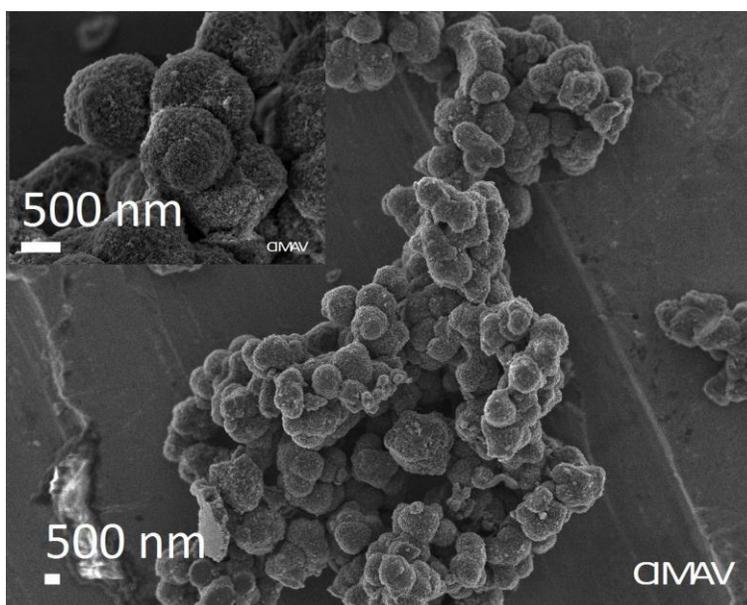


Figura 3.15 Micrografía SEM de Pt/TiO₂ a 10,000x y 50,000x

3.6.3 Micrografía SEM de Ni/TiO₂

- **Películas delgadas de Ni/TiO₂ en portaobjetos de vidrio**

En las figuras 3.16 y 3.17 se presentan la micrografías SEM de una película de Ni/TiO₂ donde se presenta una vista panorámica del material encontrado uniformidad en la superficie, asimismo se determinó el grosor de la última capa del catalizador el cual oscila entre 138 – 156 nm.

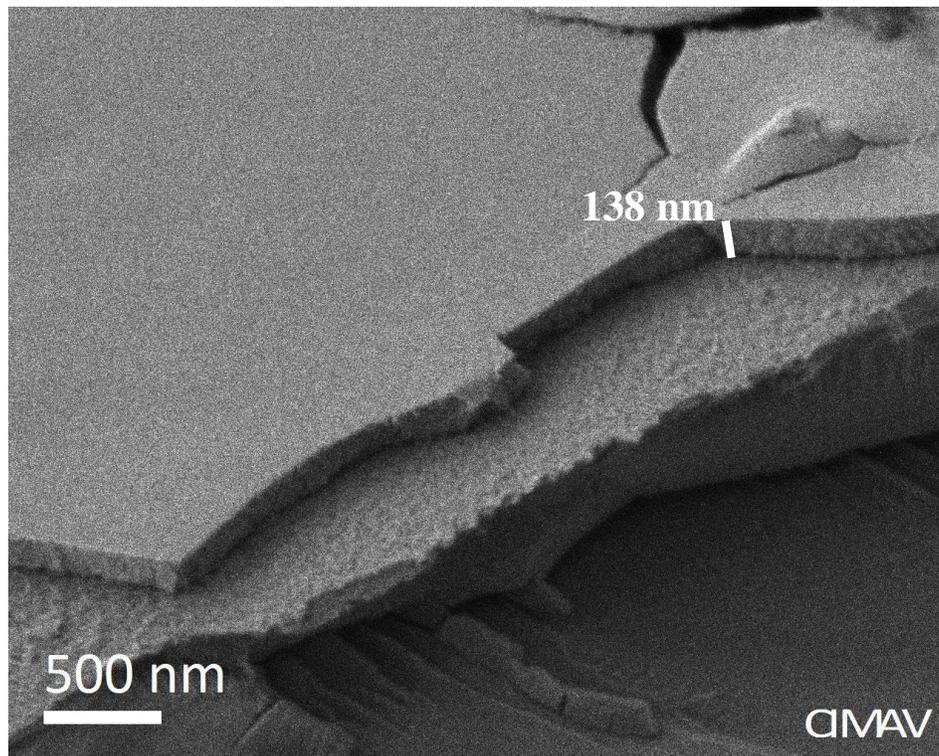


Figura 3.16 Micrografía SEM a una película de Ni/TiO₂ en un portaobjeto de vidrio a 5,000x.

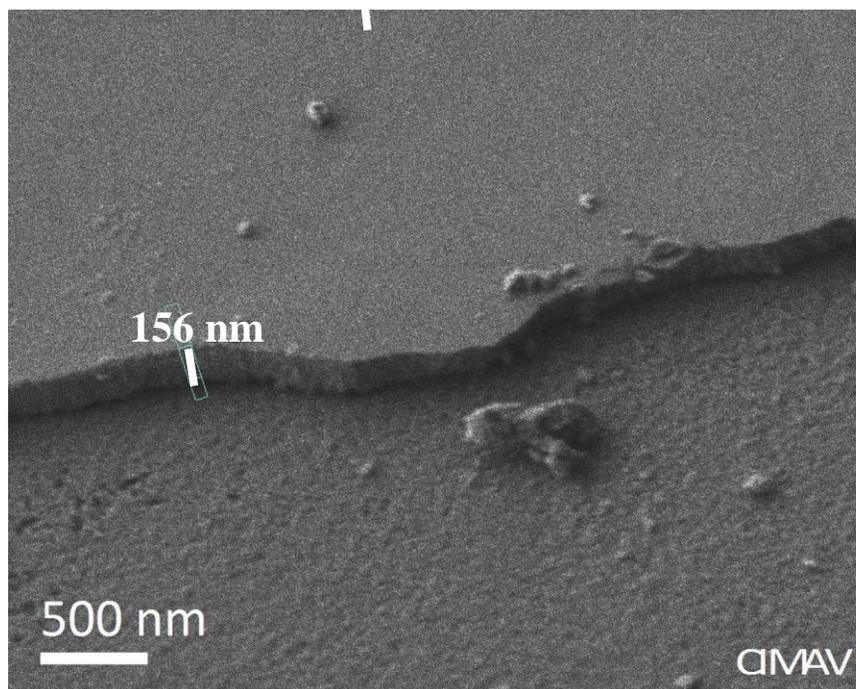


Figura 3.17 Micrografía SEM a una película de Ni/TiO₂ en un portaobjeto de vidrio a 30,000x.

3.7 Micrografía Electrónica de Transmisión

- Películas delgadas de TiO_2 en portaobjetos de vidrio

En la figura 3.18 se presenta una imagen TEM de una película delgada texturizada de TiO_2 , muestra claramente planos de los monocristales de TiO_2 .

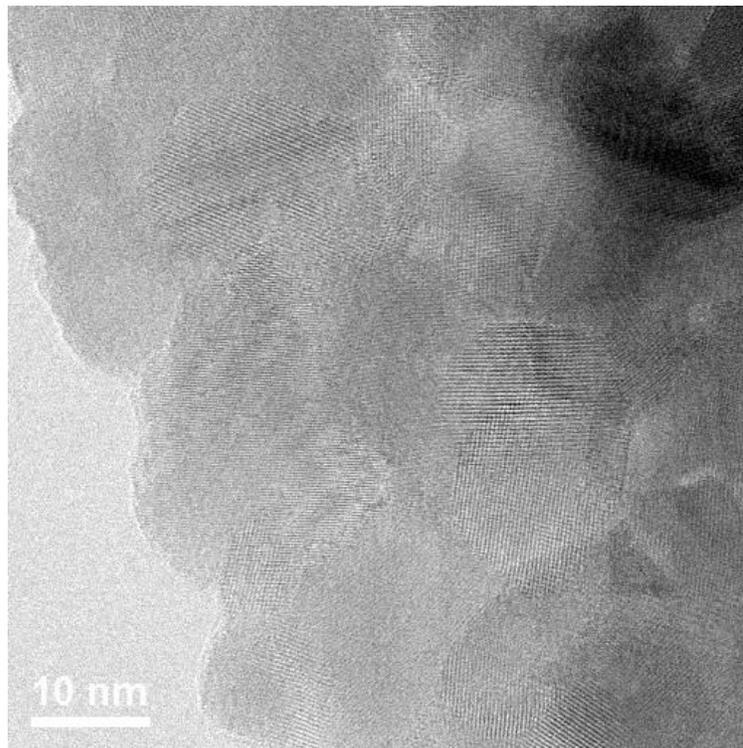


Fig. 3.18. Micrografía TEM de película delgada de TiO_2 en portaobjetos de vidrio.

- Películas delgadas de Pt/TiO₂ en portaobjetos de vidrio.

La figura 3.19 es una imagen TEM de una película delgada texturizada de Pt/TiO₂, muestra un aglomerado de nanopartículas y una distribución uniforme.

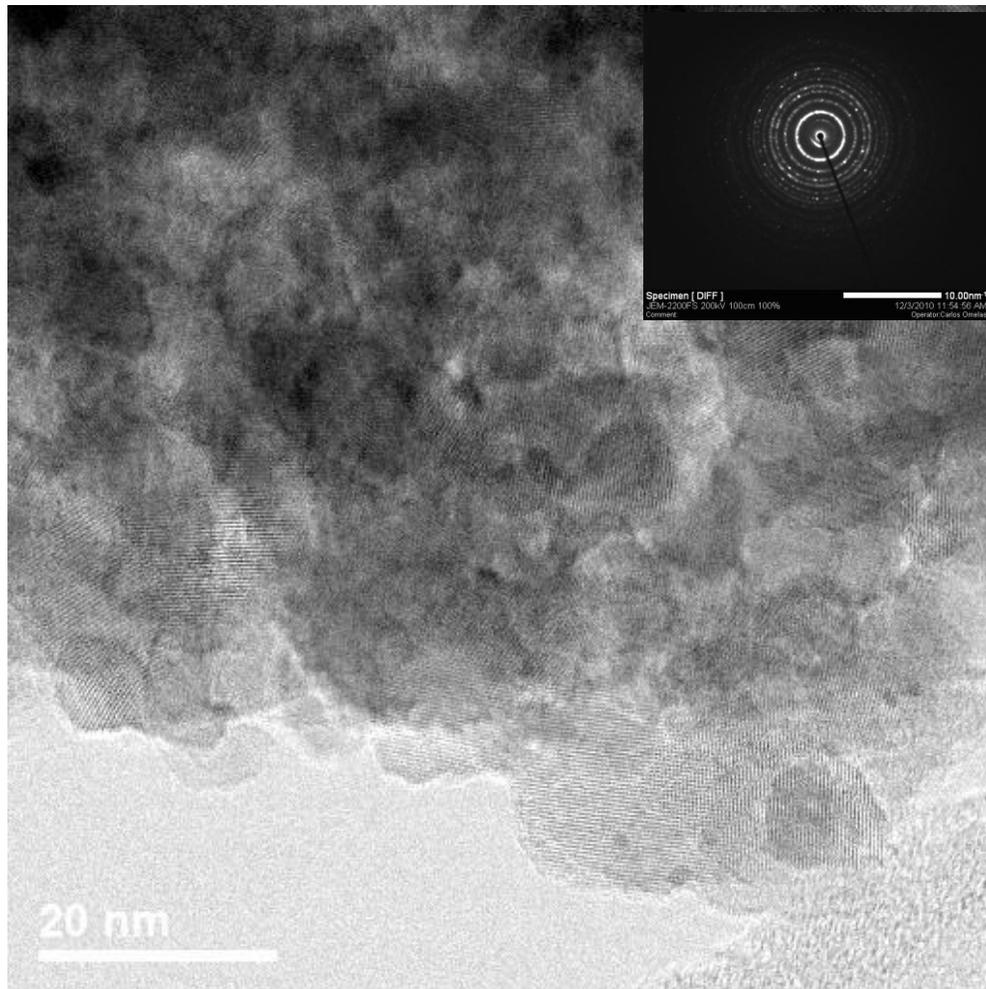
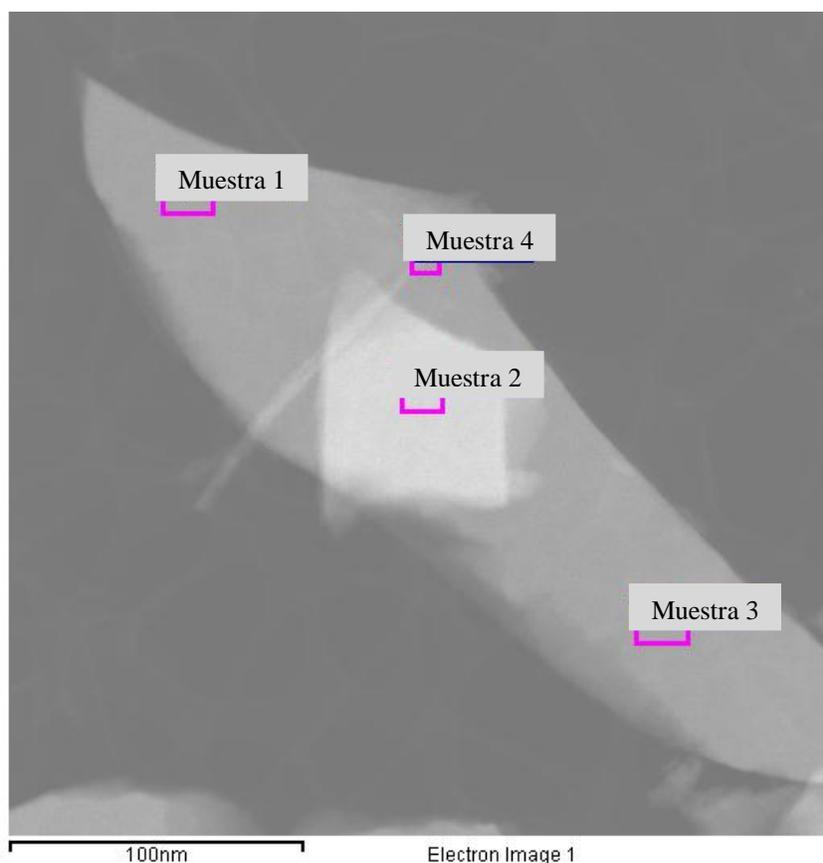


Fig. 3.19. Micrografía TEM de película delgada de Pt/TiO₂ en portaobjetos de vidrio.



Muestra	O	Ti	Pt	Total
Muestra 1	30.67	67.26	2.06	100.00
Muestra 2	26.66	71.57	1.77	100.00
Muestra 3	27.36	71.39	1.25	100.00
Muestra 4	29.82	68.47	1.70	100.00
Promedio	28.63	69.67	1.70	100.00
Desviación Std	1.92	2.14	0.33	

Todos los resultados en %peso

Fig. 3.20. STEM de película delgada de Pt/TiO₂.

- **Películas delgadas de Ni/TiO₂ en portaobjetos de vidrio**

La figura 3.21 muestra claramente los planos de monocristales formados a lo largo de la placa de Ni/TiO₂ a un tratamiento de 400 °C durante 3 horas.

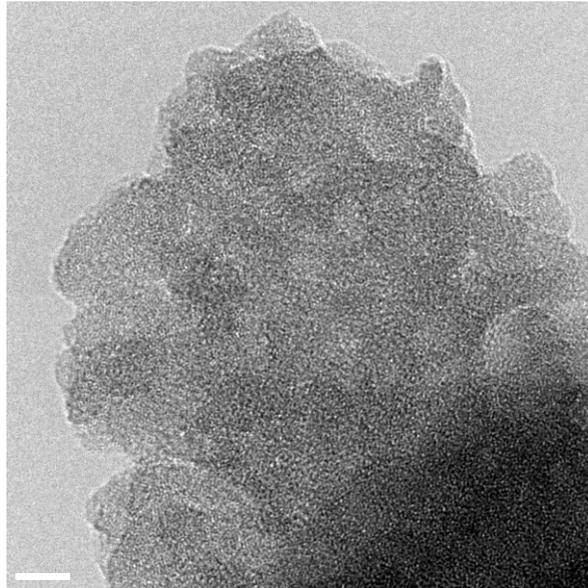


Fig. 3.21. TEM a una película de Ni/TiO₂ en un portaobjeto de vidrio

La distribución de las nanopartículas de níquel con un promedio de 15 nm en la película delgada de Ni/TiO₂ se muestra en la figura 3.22.

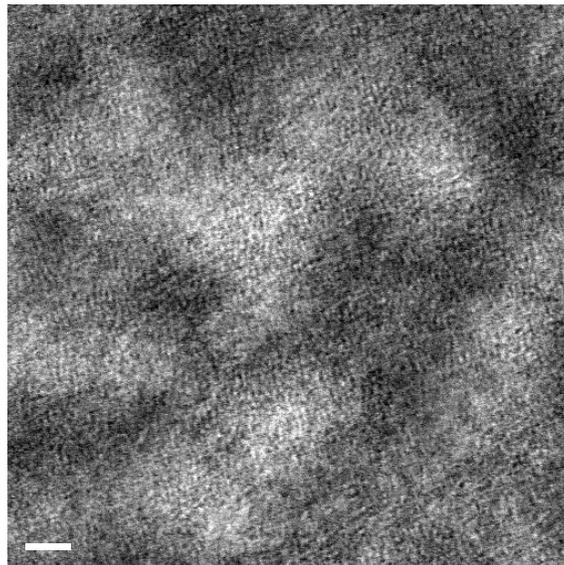
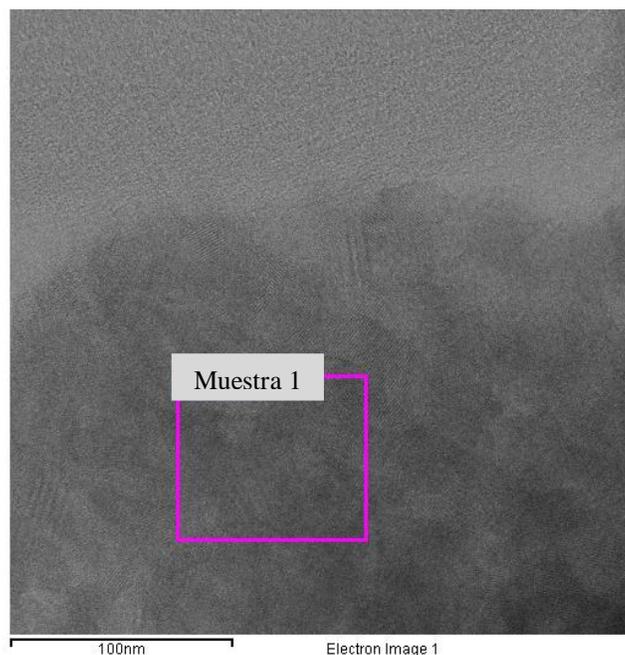


Fig. 3.22. Imagen STEM de nanopartículas de Ni en película de Ni/TiO₂ en un portaobjeto de vidrio



Muestra	O	Ti	Ni	Total
Muestra 1	29.57	70.01	0.42	100.00
Promedio	29.57	70.01	0.42	100.00

Todos los resultados en % peso

Fig. 3.23. STEM de película delgada de Ni/TiO₂.

Las micrografías obtenidas muestran una película con una superficie homogénea sin rugosidades y algunos defectos en forma de hendiduras. Miszczak y col. ^[31], reportaron este tipo de defectos en películas delgadas de óxido de titanio atribuyendo este efecto al tratamiento térmico efectuado a temperaturas superiores a 500 °C. Algunas fisuras observadas en el material fueron motivo de dicho estudio, atribuyendo estas al hecho de haber utilizado un sol denso que da origen a una película de gran espesor.

Realizado un comparativo entre los tres catalizadores a emplear el TiO₂ presenta un grosor mayor en la última capa del catalizador (350 nm) respecto a los 234 nm del Pt/TiO₂ y el 156 nm del Ni/TiO₂.

La composición de la síntesis de Pt/TiO₂ se confirma con un estudio STEM, como se muestra en la Figura 3.20. La imagen STEM muestra un Ti (69.67 % en peso), O (28.63 % en peso) y Pt (1.70 % en peso), sin incluir el portamuestras de Cu, en promedio al analizar 4 espectros del análisis TEM, lo cual corresponde al análisis de EDS anteriormente reportado.

La composición de la síntesis de Ni/TiO₂ se confirma con un estudio STEM, como se muestra en la Figura 3.23. La imagen STEM muestra un Ti (70.01 % en peso), O (29.57 % en peso) y Ni (0.42 % en peso) sin incluir el portamuestras de Cu para el análisis TEM. En el análisis de EDS se detectó 3.5% de Ni en la muestra, representado una mayor concentración comparado con el análisis STEM.

3.8 Actividad Fotocatalítica

Las películas de TiO₂ obtenidas por el método después del secado y la calcinación, se adhirieron permanentemente a la superficie del vidrio, lo mismo ocurrió a los dopados con metal; la cantidad de TiO₂ adherida al vidrio se obtuvo por diferencia de masa entre los soportes de vidrio con catalizador sin calcinación y los mismos soportes con catalizador después de la calcinación a 400°C, los resultados se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Gramos de catalizador soportado en la superficie antes y después de la calcinación.

	Gramos del precursor con 3 inmersiones	Gramos después de la calcinación a 400 °C
TiO ₂	0.0588 g	0.0461 g
Pt/TiO ₂	0.0504 g	0.0441 g
Ni/TiO ₂	0.0541 g	0.0473 g

Actividad Fotocatalítica con perlas de TiO₂

En la figura 3.24 se muestra la generación de hidrógeno en 60 minutos a diferentes temperatura, 25°, 60°, 90° y 120° C, obteniendo 3.85%, 6.20%, 10.77% y 12.72% de hidrógeno respectivamente, empleando TiO₂ de perlas como catalizador.

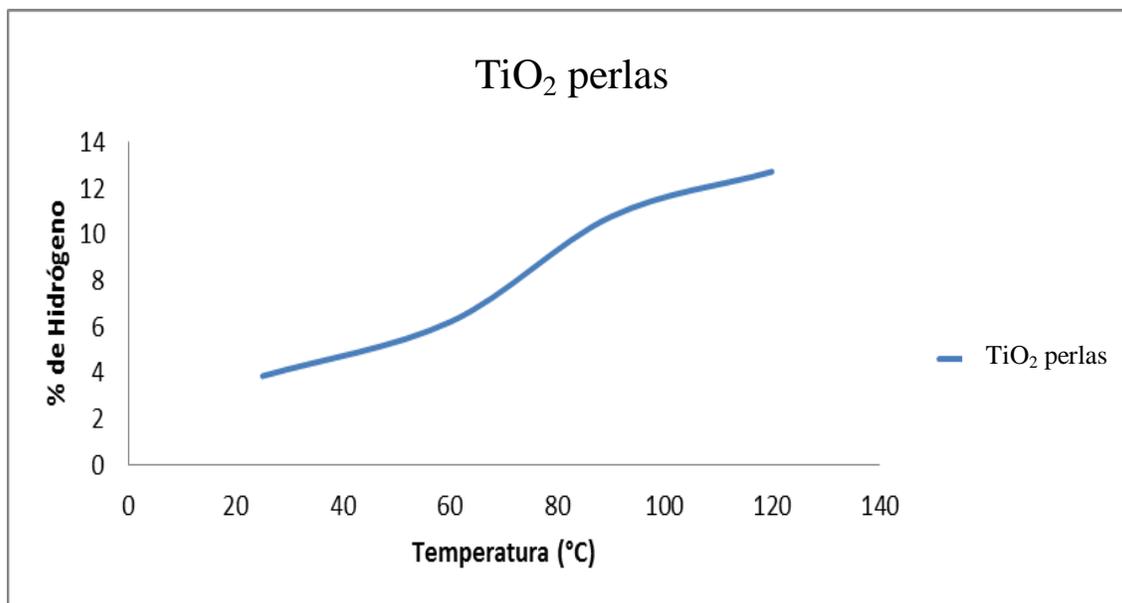


Figura 3.24 Generación Fotocatalítica de H₂ empleando TiO₂ en perlas.

Los resultados de reacción fotocatalítica presentaron la formación de etileno, acetaldehído e hidrógeno, con los siguientes valores con las perlas de TiO₂, 92.30% etileno, 3.85% acetaldehído y 3.85% hidrógeno a temperatura ambiente, como se muestra en la tabla 3.5. Sin embargo, se obtuvo una mejor generación de hidrógeno de 12.72% a 120°C y en 60 minutos de reacción.

Tabla 3.5. Resultados de la generación de hidrógeno empleando perlas de TiO₂.

TIEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)	REACTIVOS	CONVERSIÓN (%)	PRODUCTOS	SELECTIVIDAD (%)
5 min	25°C	Etanol	57	Etileno	92.62
				Acetaldehído	3.69
				Hidrógeno	3.69
20 min	25°C	Etanol	42.99	Etileno	93.74
				Acetaldehído	3.13
				Hidrógeno	3.13
40 min	25°C	Etanol	48.67	Etileno	92.28
				Acetaldehído	3.86
				Hidrógeno	3.86
60 min	25°C	Etanol	52.88	Etileno	92.3
				Acetaldehído	3.85
				Hidrógeno	3.85
80 min	25°C	Etanol	46.26	Etileno	93.22
				Acetaldehído	3.39
				Hidrógeno	3.39
60 min	60°C	Etanol	64.27	Etileno	87.6
				Acetaldehído	6.2
				Hidrógeno	6.2
60 min	90°C	Etanol	82.75	Etileno	78.46
				Acetaldehído	10.77
				Hidrógeno	10.77
60 min	120°C	Etanol	96.06	Etileno	74.56
				Acetaldehído	12.72
				Hidrógeno	12.72

Actividad Fotocatalítica con placas de TiO₂

Los resultados de reacción fotocatalítica, empleando placas de TiO₂, presentaron la formación de 73.28% de etileno, 13.36% de acetaldehído y 13.36% de hidrógeno, a una temperatura de 120°C en 60 minutos de reacción, como se muestra en la tabla 3.6. Sin embargo, se obtuvo una mejor generación de hidrógeno de 14.1% a 120°C y en 80 minutos de reacción.

Tabla 3.6. Resultados de la generación de hidrógeno empleando placas de TiO₂.

TIEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)	REACTIVOS	CONVERSIÓN (%)	PRODUCTOS	SELECTIVIDAD (%)
5 min	120	Etanol	100	Etileno	100
				Acetaldehído	0
				Hidrógeno	0
20 min	120	Etanol	95.19	Etileno	87.32
				Acetaldehído	6.34
				Hidrógeno	6.34
40 min	120	Etanol	95.41	Etileno	76.66
				Acetaldehído	11.67
				Hidrógeno	11.67
60 min	120	Etanol	96.4	Etileno	73.28
				Acetaldehído	13.36
				Hidrógeno	13.36
80 min	120	Etanol	96.21	Etileno	71.8
				Acetaldehído	14.1
				Hidrógeno	14.1

En la figura 3.25 se muestra la generación de hidrógeno a una temperatura constante de 120° C, obteniendo 6.34%, 11.67%, 13.36% y 14.10% de hidrógeno a 20, 40, 60 y 80 minutos respectivamente, empleando TiO₂ en placas como catalizador.

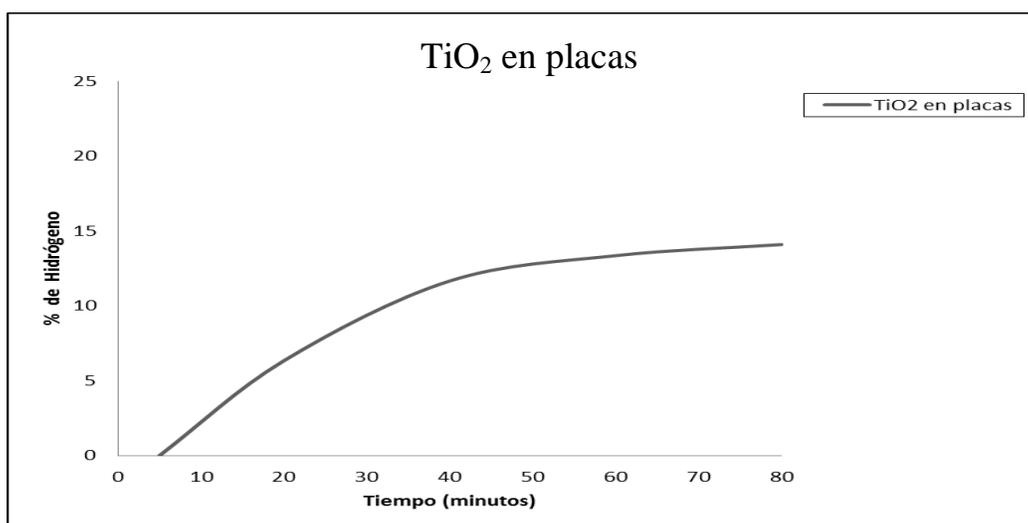


Figura 3.25 Generación Fotocatalítica de H₂ empleando TiO₂ en placas.

Actividad Fotocatalítica con perlas de Pt/TiO₂

En la figura 3.26 se muestra la generación de hidrógeno en 60 minutos a diferentes temperatura, 25°, 60°, 90° y 120° C, obteniendo 3.13, 9.45%, 12.62% y 15.28% de hidrógeno respectivamente, empleando Pt/TiO₂ en perlas como catalizador.

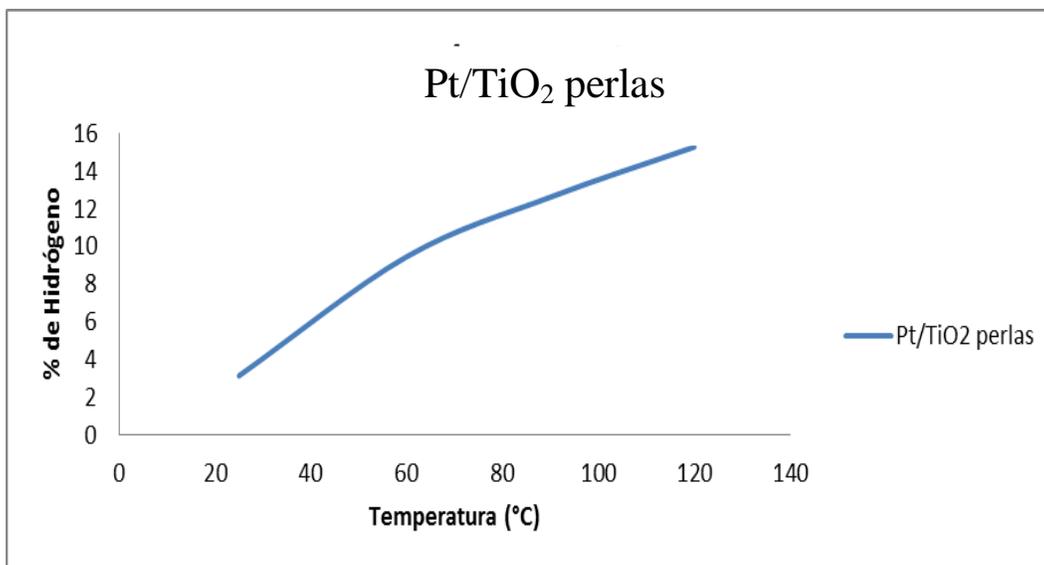


Figura 3.26 Generación Fotocatalítica de H₂ empleando Pt/TiO₂ en perlas.

Los resultados de reacción fotocatalítica presentaron la formación de etileno, acetaldehído e hidrógeno, con los siguientes valores con las perlas de Pt/TiO₂, 93.74% etileno, 3.13% acetaldehído y 3.13% hidrógeno a temperatura ambiente, durante 60 minutos de reacción. Sin embargo, se obtuvo una mejor generación de hidrógeno de 15.28% a 120°C y en 60 minutos de reacción, como se muestra en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados de la generación de hidrógeno empleando perlas de Pt/TiO₂.

TIEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)	REACTIVOS	CONVERSIÓN (%)	PRODUCTOS	SELECTIVIDAD (%)
5 min	25°C	Etanol	36.44	Etileno	95.66
				Acetaldehído	2.17
				Hidrógeno	2.17
20 min	25°C	Etanol	33.3	Etileno	96.32
				Acetaldehído	1.84
				Hidrógeno	1.84
40 min	25°C	Etanol	41.92	Etileno	94.42
				Acetaldehído	2.79
				Hidrógeno	2.79
60 min	25°C	Etanol	44.33	Etileno	93.74
				Acetaldehído	3.13
				Hidrógeno	3.13
80 min	25°C	Etanol	44.48	Etileno	93.68
				Acetaldehído	3.16
				Hidrógeno	3.16
60 min	60°C	Etanol	76.32	Etileno	81.1
				Acetaldehído	9.45
				Hidrógeno	9.45
60 min	90°C	Etanol	93.61	Etileno	74.76
				Acetaldehído	12.62
				Hidrógeno	12.62
60 min	120°C	Etanol	97.85	Etileno	69.44
				Acetaldehído	15.28
				Hidrógeno	15.28

Actividad Fotocatalítica con placas de Pt/TiO₂

Los resultados de reacción fotocatalítica, empleando placas de Pt/TiO₂, presentaron la formación de 81.62% de etileno, 9.19% de acetaldehído y 9.19% de hidrógeno, a una

temperatura de 120°C en 60 minutos de reacción, como se muestra en la tabla 3.8. Sin embargo, se obtuvo una mejor generación de hidrógeno de 13.15% a 120°C y 80 minutos de reacción.

Tabla 3.8. Resultados de la generación de hidrógeno empleando placas de Pt/TiO₂.

TIEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)	REACTIVOS	CONVERSIÓN (%)	PRODUCTOS	SELECTIVIDAD (%)
5 min	120	Etanol	92.85	Etileno	92.98
				Acetaldehído	3.51
				Hidrógeno	3.51
20 min	120	Etanol	91.39	Etileno	89.36
				Acetaldehído	5.32
				Hidrógeno	5.32
40 min	120	Etanol	89.35	Etileno	86.88
				Acetaldehído	6.56
				Hidrógeno	6.56
60 min	120	Etanol	92.91	Etileno	81.62
				Acetaldehído	9.19
				Hidrógeno	9.19
80 min	120	Etanol	92.58	Etileno	73.7
				Acetaldehído	13.15
				Hidrógeno	13.15

En la figura 3.27 se muestra la generación de hidrógeno a una temperatura constante de 120° C, obteniendo 5.32%, 6.56%, 9.19% y 13.15% de hidrógeno a 20, 40, 60 y 80 minutos respectivamente, empleando Pt/TiO₂ en placas como catalizador.

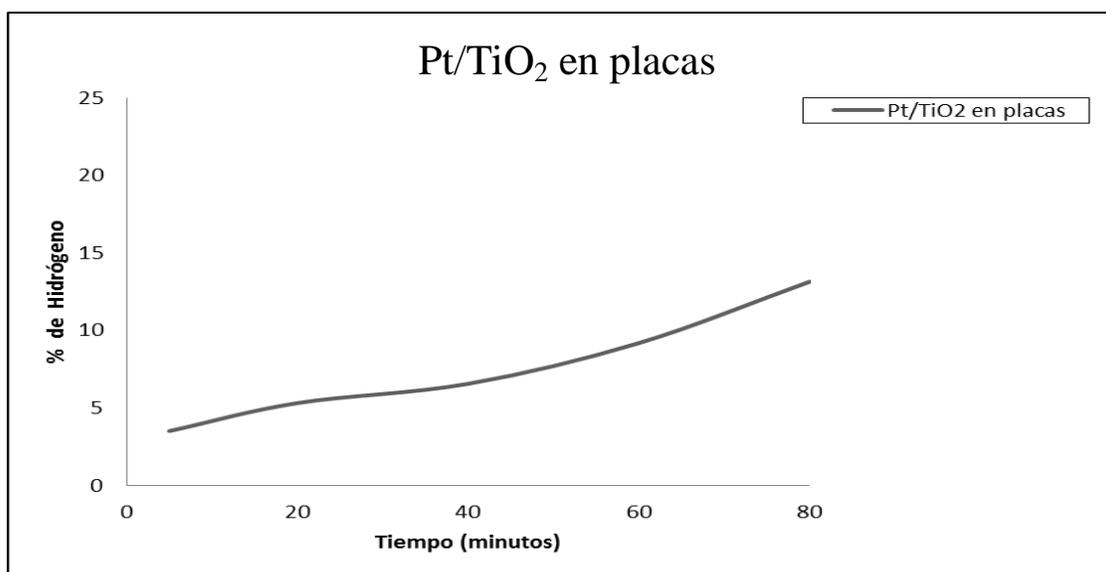


Figura 3.27 Generación Fotocatalítica de H₂ empleando Pt/TiO₂ en placas.

Actividad Fotocatalítica con perlas de Ni/TiO₂

En la figura 3.28 se muestra la generación de hidrógeno en 60 minutos a diferentes temperatura, 25°, 60°, 90° y 120° C, obteniendo 4.84%, 8.72%, 9.712% y 16.70% de hidrógeno respectivamente, empleando Ni/TiO₂ en perlas como catalizador.

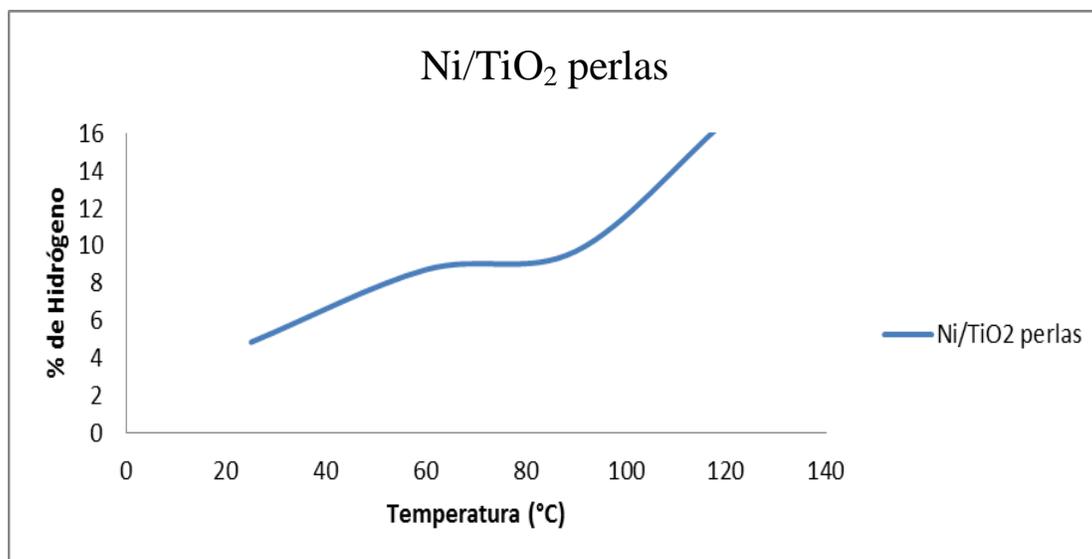


Figura 3.28 Generación Fotocatalítica de H₂ empleando Ni/TiO₂ en perlas.

Los resultados de reacción fotocatalítica presentaron la formación de etileno, acetaldehído e hidrógeno, empleando perlas de Ni/TiO₂, obteniendo los siguientes valores 90.32% etileno, 4.84% acetaldehído y 4.84% de hidrógeno a temperatura ambiente, durante 60 minutos de reacción. Sin embargo, se obtuvo una mejor generación de hidrógeno de 16.70% a 120°C y en 60 minutos de reacción, como se muestra en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Resultados de la generación de hidrógeno empleando perlas de Ni/TiO₂.

TIEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)	REACTIVOS	CONVERSIÓN (%)	PRODUCTOS	SELECTIVIDAD (%)
5 min	25°C	Etanol	72.99	Etileno	88.68
				Acetaldehído	5.66
				Hidrógeno	5.66
20min	25°C	Etanol	70.72	Etileno	89.76
				Acetaldehído	5.12
				Hidrógeno	5.12
40min	25°C	Etanol	72.2	Etileno	89.36
				Acetaldehído	5.32
				Hidrógeno	5.32
60min	25°C	Etanol	68.58	Etileno	90.32
				Acetaldehído	4.84
				Hidrógeno	4.84
80min	25°C	Etanol	69.32	Etileno	89.8
				Acetaldehído	5.1
				Hidrógeno	5.1
60 min	60°C	Etanol	91.92	Etileno	82.56
				Acetaldehído	8.72
				Hidrógeno	8.72
80 min	60°C	Etanol	91.01	Etileno	83.84
				Acetaldehído	8.8
				Hidrógeno	8.8
60 min	90°C	Etanol	98.84	Etileno	80.58
				Acetaldehído	9.71
				Hidrógeno	9.71
80 min	90°C	Etanol	99.07	Etileno	68.36

				Acetaldehído	15.82
				Hidrógeno	15.82
60 min	120°C	Etanol	94.45	Etileno	66.6
				Acetaldehído	16.7
				Hidrógeno	16.7

Actividad Fotocatalítica con placas de Ni//TiO₂

Los resultados de reacción fotocatalítica, empleando placas de Ni/TiO₂, presentaron la formación de 72.38% de etileno, 11.81% de acetaldehído y 11.81% de hidrógeno, a una temperatura de 120°C en 60 minutos de reacción, como se muestra en la tabla 3.10. Sin embargo, se obtuvo una mejor generación de hidrógeno de 16.78% a 120°C y 80 minutos de reacción.

Tabla 3.10. Resultados de la generación de hidrógeno empleando placas de Pt/TiO₂.

TIEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)	REACTIVOS	CONVERSIÓN (%)	PRODUCTOS	SELECTIVIDAD (%)
5 min	120	Etanol	92.94	Etileno	91.02
				Acetaldehído	4.49
				Hidrogeno	4.49
20 min	120	Etanol	91.46	Etileno	88.5
				Acetaldehído	5.75
				Hidrogeno	5.75
40 min	120	Etanol	92.01	Etileno	80.88
				Acetaldehído	9.56
				Hidrogeno	9.56
60 min	120	Etanol	91.51	Etileno	72.38
				Acetaldehído	11.81
				Hidrogeno	11.81
80 min	120	Etanol	88.23	Etileno	66.44
				Acetaldehído	16.78
				Hidrogeno	16.78

En la figura 3.29 se muestra la generación de hidrógeno a una temperatura constante de 120° C, obteniendo 5.75%, 9.56%, 11.81% y 16.78% de hidrógeno a 20, 40, 60 y 80 minutos respectivamente, empleando Ni/TiO₂ en placas como catalizador.

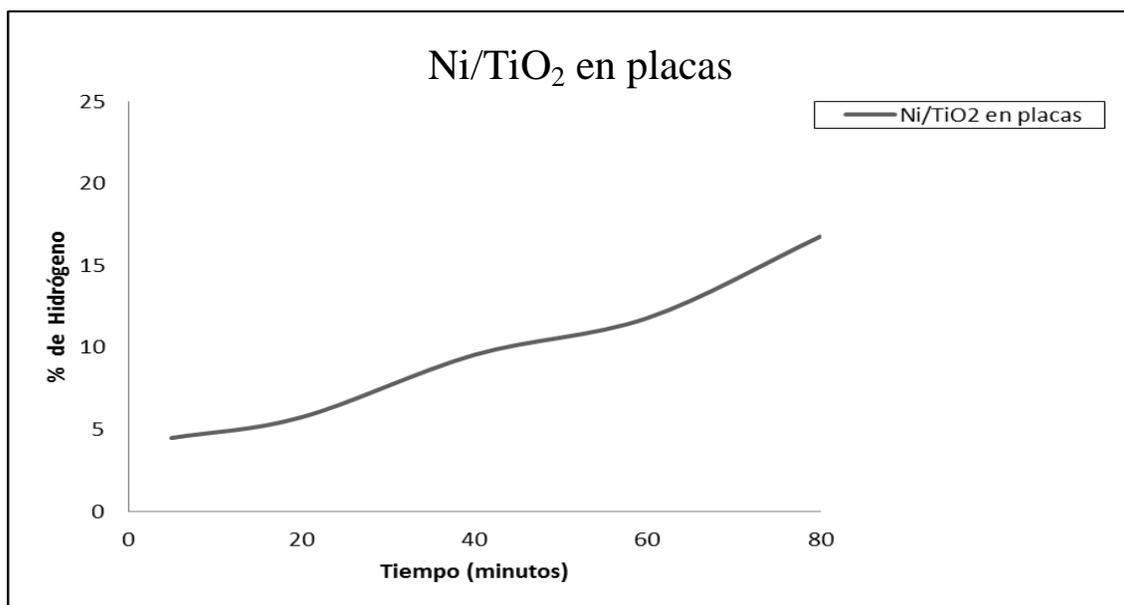


Figura 3.29 Generación Fotocatalítica de H₂ empleando Ni/TiO₂ en placas.

Estos catalizadores se reutilizaron en varias reacciones fotocatalíticas, manteniendo la misma actividad fotocatalítica. Los resultados obtenidos en la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de etanol, son mostrados en la tabla 3.11:

Tabla 3.11. Resultados de la generación de hidrógeno a su respectiva temperatura de reacción.

	60 min		60 min		60 min		60 min	
	% H ₂	T(°C)						
TiO ₂	3.85	25°	6.20	60°	10.77	90°	12.72	120°
Pt/TiO ₂	3.13	25°	9.45	60°	12.62	90°	15.28	120°
Ni/TiO ₂	4.84	25°	8.72	60°	9.71	90°	16.70	120°

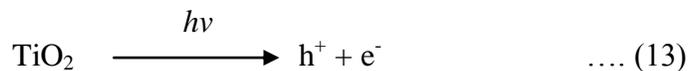
Estos resultados se obtuvieron en una reacción fotocatalítica dentro de un reactor sometido a temperaturas de 25, 60, 90, y 120°C. En cada reacción, los catalizadores se reactivaron por calentamiento en un horno a 250 °C durante 24 horas, anotando la cantidad en peso de carbón sobre la superficie de la película de TiO₂.

La descomposición fotocatalítica de etanol ha sido reportada por Feng-Chieh Wang y col.^[40], usando TiO₂ (dopado con 1% en peso de Pt). Estos resultados relevaron la formación de H₂ como principal producto en fase gaseosa, adicionalmente se generó acetaldehído como producto de la deshidratación de etanol. De acuerdo a los autores^[40], la formación de acetaldehído, que representa la descomposición fotocatalítica de etanol, indica que su deshidrogenación produce acetaldehído e hidrógeno en una relación equimolar siguiendo la siguiente ecuación general (12):



En esta investigación, la presencia de acetaldehído fue determinada por la técnica de cromatografía de gases, siguiendo la estimación de hidrógeno teniendo en cuenta la ecuación 12.

La reacción fotocatalítica se produce por la absorción de un fotón de energía del TiO₂. La interacción de dos cargas positivas produce directamente acetaldehído e hidrógeno. El proceso de la reacción fotocatalítica durante la deshidrogenación de etanol se puede escribir de la siguiente manera:



La presencia de etileno en los productos de reacción procede de la deshidratación del etanol, para lo cual se propone el siguiente mecanismo de reacción:



E. Ramírez, A. García, y col, ^[28] concluyeron que el catalizador de Ni/TiO₂ sintetizado generó una eficiencia fotocatalítica de 12.1% mayor que el de TiO₂. Por su parte, C.H. Lin, y col. ^[30], empleando nanotubos de Pt/TiO₂ y 1% Pt/degussa, concluyeron que el catalizador de Pt/TiO₂ sintetizado produjo 20% más hidrógeno que el de 1% Pt/degussa en reacción fotocatalítica de deshidrogenación de etanol. En este estudio, de igual manera, se comprueba que el Ni/TiO₂ genera mayor cantidad de hidrógeno, 16.70%, en comparación del 15.28% y 12.72% de Pt/TiO₂ y TiO₂, respectivamente.

En la generación de hidrógeno, los catalizadores dopados con metal mostraron una mejor actividad fotocatalítica, encontrando que se requiere una mayor temperatura por encima de la temperatura ambiente para alcanzar la actividad fotocatalítica óptima. El Ni/TiO₂ mostró ser el mejor catalizador, seguido del Pt/TiO₂ y al último el TiO₂ durante 60 minutos de reacción y 120°C.

Con base en los resultados obtenidos, la temperatura óptima para la generación de H₂ fue de 90°C y durante 60 minutos de reacción en donde el catalizador Pt/TiO₂ mostró el mejor rendimiento generando 12.62% de H₂ con respecto al Ni/TiO₂ que generó 9.71%.

CAPÍTULO IV

Conclusiones

El método Sol-Gel para la preparación de los materiales de TiO₂, Pt/ TiO₂ y Ni/TiO₂ con la técnica dip-coating fue adecuado, debido a que el catalizador se encontró fuertemente adherido a la superficie del portaobjetos de vidrio.

La fase cristalina deseada para las pruebas de reacción a desarrollarse, se comprobó con la caracterización de DRX deduciendo que la metodología de preparación de materiales fue correcta. Dicha fase cristalina se puede comprobar con la caracterización DRX y TGA-DTA.

Los estudios de SEM aplicado a la película determinaron el espesor de 118.7 nm de la última capa de TiO₂ sobre el portaobjetos de vidrio. Los análisis TEM demostró la distribución de las nanopartículas de níquel con un promedio de 15 nm en la película Ni/TiO₂

La uniformidad de la película y la producción de hidrógeno mejoró cuando se adicionaron partículas de níquel y utilizando un ciclo de inmersión-recubrimiento. El valor de energía de banda prohibida fue de 3.04 eV, indicando con ello la posibilidad de utilizar luz visible si este material se llegará a aplicar en reacciones de fotocatalisis heterogénea.

En la generación de hidrógeno, los catalizadores dopados con metal mostraron una mejor actividad fotocatalítica, encontrando que se requiere una mayor temperatura por encima de la temperatura ambiente para alcanzar la actividad fotocatalítica óptima. El Ni/TiO₂ mostró ser el mejor catalizador, seguido del Pt/TiO₂ y al último el TiO₂ durante 60 minutos de reacción y 120°C.

Con base en los resultados obtenidos, la temperatura óptima para la generación de H₂ fue de 90°C y durante 60 minutos de reacción en donde el catalizador Pt/TiO₂ mostró el mejor rendimiento generando 12.62% de H₂ con respecto al Ni/TiO₂ que generó 9.71%.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hernández M. E., “Almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbono formadas a partir de materiales mesoporosos”, Tesis de Maestría, ITCM (DEPI) 2009. 1-5.
- [2] Fierro J.L.G., Gómez L., Peña M.A., “El hidrógeno: un vector energético no contaminante para automoción” Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Cantoblanco, Madrid, España.
- [3] R. Pérez-Hernández y col. “Synthesis and characterization of bimetallic Cu–Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol”. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4569 – 4576.
- [4] Navarro.R.M., C. Alvarez, I. Dácil González, M.A. Peña y J.J.G. Fierro. “Construcción de prototipos de generación de Hidrógeno” Pilas de combustible: Energéticos. Enero/Febrero (2005).
- [5] Pérez Hernández R. y col. “Producción de H₂ en catalizadores de Cu-Ni/ZrO₂” XX-SICAT-Simpósio Ibero-Americano de Catálise. (2006) Gramao Brasil. p. 1-5
- [6] Ibañez, J.G., Solarza, O., Gómez del Campo, E.; (1991) *Journal of Chemical Education*, Vol. 68 No. 10, 872- 875.
- [7] Rongbo Zheng, Xianwei, Fangqiong Tang; (2009), *Applied Surface Science*: “Synthesis, characterization and photodegradation study of mixed- phase titania hollow microspheres with rough surface”, pp 5989- 5994, vol. 255.
- [8] Asociación Española de Operadores de Productos Petrolíferos. Tema 10: La importancia del petróleo en la economía mundial. <http://elpetróleo.aop.es/Tema10/Index2.asp>
- [9] Revista Consumer.es, Eroski. Medio ambiente. No. 84. Año 2005

[10] Cabré Teresa, De Yzaguirre Lluís, Estopa Rosa. "Alineación automática de traducciones: descripción y usos en los ámbitos de la profesión, de la docencia y de la investigación traductológica". (2000) Instituto de Lingüística Aplicada. Universidad "Pompeu Fabra".

[11]. Adams, M.W.W., and Stiefel, E.I., (2000), "Biological Hydrogen Production: Not So Elementary", 282 (5395):1842.

[12] Borodin, V.B., Tsygankov, A.A., Rao, K.K., Hall, D.O., (2000), *Biotechnology and Bioengineering*, Vol 69(5), 478-485.

[13] Mills, A. y Le Hunte, S. *Journal Photochem. Photobiol. A.*, 108, 1- 35 (1997)

[14]. Morrison, S.R. "Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes". Editorial Plenum Press. Nueva York, Estados Unidos (1980).

[15] Hoffman, M., Martin, S., Choi, W. y Bahnemann, D., *Chem. Rev.*, 95, 69- 96 (1995)

[16] Candal, R. J., Zeltner, W.A. y Anderson, M.A. *Journal Environmental Engineer.* 125, 906-912 (1999).

[17] Inui T. y col., "Control of Pore Structures of γ -Alumina by the Calcination of Boehmite Prepared from Gibbsite Under Specific Conditions", en: *Applied Catalysis*, vol. 6, p. 165 a 173, 1983.

[18] Kaneko E. y col., "Synthesis of Titania-Alumina Catalyst Supports", *Applied Catalysis*, 1-8, (2002).

[19] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás y A.E. Cassano, *Catalysis Today*, 39, 219- 231 (1997).

[20] A. Hasstrick, *Environmental Science Technology*, 30, 817 (1996).

- [21] C.J. Brinker, G.W. Scherer; "Sol-Gel Science", Cap.13, 787-837. Academic Press INC, 1990.
- [22] R.J. Candal, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, J. Adv. Oxid. Technol. 3 (1998) 270.
- [23] 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.
- [24] Kemmer, Frank N., Manual del Aguas Tomo III, México: McGraw-Hill, tomo III, 1994.
- [25] M. Maeda y T. Yamada, Photocatalytic activity of metal-doped titanium oxide films prepared by sol-gel process, en: Journal of Physics: conference series 61, 755-759 (2007).
- [26] Juan Peris Vicente y col, Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO₂ thin films, en: International Journal of photoenergy, Vol. 5, 95-98, 2005.
- [27] T. Lopez. E. Sanchez y col. (1992); FTIR and UV- Vis (diffuse reflectance) Spectroscopic characterization of TiO₂ sol gel. Mater. Chem. Phys. 32 (2), 141-152 Elsevier Seqioa
- [28] E. Ramírez-Meneses, A. García-Murillo, F. de J. Carrillo-Romo, R. García-Alamilla, P. Del Angel-Vicente, J. Ramírez-Salgado and P. Bartolo Pérez, "Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ films with Ni nanoparticles", (2009).
- [29] A. Di Paola*, M. y col. "Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor", Thin Solid Films, (2008).
- [30] C.H. Lin, C.H. Lee, J.H. Chao y col, "Photocatalytic Generation of H₂ Gas from Neat Ethanol over Pt/TiO₂ Nanotube Catalysts, (2007)
- [31] Sebastian Mischczak, Bozena Pietrzyk, The influence of heat treatment temperature on the morphology of TiO₂ Sol-gel coatings". Advances in materials science, Vol. 4, 42-48, 2003.

[32] Liliana Rodriguez Paez, Josef Matoušek, en: Preparation of TiO₂ Sol-gel layers on glass, en: Ceramics-Silikáty 47 (1), 28-31, 2003

[33] Yoon, K. H., Noh, J. S., Kwon, Ch. H. y Muhammed, M. (2006) Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol gel process. Mater Chem. Phys. Vol. 95, 79-83.

[34] Raúl E. Contreras Bermúdez; (2003), Tesis de Maestría, “Oxidación de fenol en presencia de arcillas pilareadas con Al como catalizador y H₂O₂ como medio oxidante”, ITCM (DEPI)

[35] Teresa de Jesús del Ángel Sánchez; (2007), Tesis de Maestría, “Degradación fotocatalítica de fenol y clorofenol empleando TiO₂- SO₄⁼ dopada con Cu en medio acuoso”, ITCM (DEPI).

[36] B.C. Smith “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press, Boca Ratón, 1996.

[37] Dr. Ernesto J. Calvo; (2007), “Complementos de Química Inorgánica y Analítica Propiedades Ópticas de los Sólidos”, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

[38] Jianguo Yu, Xiujian Zhao, Qingnan Zhao, “Thin solid films 379”, 7-14, 2000.

[39] Puangrat Kajitvichyanukul, Jirapat Ananpattarachai, Siriwan Pongpom, Sol-gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) in photocatalysis process, en: Science and Technology of Advanced Materials 6, 352-358, 2005.

[40] Feng-Chieh Wang y col. Effect of Pt Loading Order on Photocatalytic Activity of Pt/TiO₂ Nanofiber in Generation of H₂ from Neat Ethanol, J. Phys. Chem. C, 2009, 113 (31), pp 13832–13840