



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA
Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

UNIDAD QUERÉTARO

POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Síntesis de fotocatalizadores soportados de óxido
de tungsteno por el método de sol-gel y su
aplicación en la degradación de colorantes

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Presenta:

IQ. María Guadalupe Trejo Pérez

Directores de tesis:

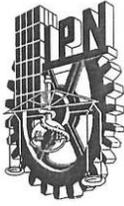
Dra. Mónica Araceli Vidales Hurtado

Dra. Eva González Jasso



**CICATA-IPN
QUERÉTARO**

Santiago de Querétaro, Qro, Julio 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 05 de agosto del 2019

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Qro. en su sesión ordinaria No. 190803 celebrada el día 03 del mes de Agosto conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Trejo

Pérez

María Guadalupe

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre (s)

Con registro:

B	1	7	1	2	3	2
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Síntesis de fotocatalizadores soportados de óxido de tungsteno por el método sol-gel y su aplicación en la degradación de colorantes.

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Síntesis química de fotocatalizadores de óxido de tungsteno

Caracterización

Funcionalidad del material como fotocatalizador

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dra. Mónica Araceli Vidales Hurtado

Dra. Eva González Jasso

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

CICATA-QRO

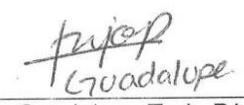
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis


Dra. Mónica Araceli Vidales Hurtado

Aspirante

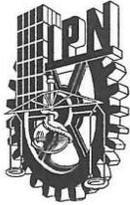

María Guadalupe Trejo Pérez


Dra. Eva González Jasso

Presidente del Colegio


Dr. Alejandro Alfredo Lozano
Guzmán


DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Querétaro siendo las 12 horas del día 31 del mes de Julio del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-QRO para examinar la tesis titulada:

Síntesis de fotocatalizadores soportados de óxido de tungsteno por el método sol-gel y su aplicación en degradación de colorantes.

Presentada por el alumno:

<u>Trejo</u>	<u>Pérez</u>	<u>María Guadalupe</u>				
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)				
Con registro:						
B	1	7	1	2	3	2

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis



Dra. Mónica Araceli Vidales Hurtado



Dra. Eva González Jasso



Dr. Adrián Luis García García



Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez



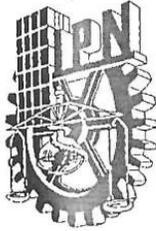
Dr. Felipe Caballero Briones

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



Dr. Alejandro Alfredo Lozano Guzmán

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
CIENCIA APLICADA
UNIDAD QUERÉTARO
DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Querétaro, Qro. el día 31 del mes de Julio del año 2019, la que suscribe María Guadalupe Trejo Pérez alumna del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro B171232, adscrita al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, Unidad Querétaro, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Mónica Araceli Vidales Hurtado y Dra. Eva González Jasso y cede los derechos del trabajo titulado Síntesis de fotocatalizadores soportados de óxido de tungsteno por el método sol-gel y su aplicación en la degradación de colorantes, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones lupita.trejo.4@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Ing. María Guadalupe Trejo Pérez

Dedicatoria

“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero... ¡Qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa y esa cosa hay que alcanzarla, cueste lo que cueste”

Marie Curie

Con todo mi amor y cariño, dedico esta tesis a mis padres, hermanos y amigos. Gracias por sus palabras de aliento y su apoyo incondicional.

Agradecimientos

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional, en especial al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, por brindarme la oportunidad de crecer profesionalmente, además de darme las herramientas y sus instalaciones para realizar mi investigación.

También agradezco a mis asesoras la Dra. Mónica Araceli Vidales Hurtado y Dra. Eva González Jasso, por guiarme durante este proceso, por su atención y su tiempo. Fue un verdadero honor trabajar con ustedes.

Del mismo modo quiero agradecer a todos los doctores del CICATA que formaron parte de mi formación académica en especial al Dr. Iván López, Dr. Adrián García y Dr. Martín Nieto, quienes no solo fueron mis profesores sino también guiaron mi proyecto de investigación y me dedicaron muchas horas de su tiempo. Además agradezco al Dr. Felipe Caballero de CICATA-Altamira por su apoyo en la caracterización de los materiales y por brindarme su tiempo para la revisión del trabajo.

Quiero agradecer por su ayuda en las pruebas de caracterización al MC. Sebastián Pacheco Buendía de CICATA-Altamira y al LANNBIO-CINVESTAV México en especial a la MSc. Dora Huerta Quintanilla y la Dra. Patricia Quintana Owen por la adquisición de los datos y el acceso a las instalaciones respectivamente.

Por último agradezco al CONACYT por el apoyo económico y las herramientas que nos brindan para el desarrollo de la ciencia y la tecnología del país.

Resumen

En México, se han desarrollado nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, con el fin de preservar y aprovechar el recurso de manera sustentable. Entre éstas, la fotocatalisis heterogénea ha sido aplicada con éxito en la degradación de colorantes a nivel laboratorio, sin embargo, su aplicación a gran escala se ve limitada dado que los fotocatalizadores se utilizan en forma de polvos dispersos en el medio a tratar, lo que implica una etapa de separación después del proceso, incrementando su costo. El objetivo de este trabajo fue la obtención, caracterización y evaluación fotocatalítica del óxido de tungsteno en forma de recubrimientos sobre substratos de SiC, polvos y monolitos en una matriz de SiO₂. Los materiales se obtuvieron por el método sol-gel, empleando hexacloruro de tungsteno y etanol como precursores. Se estudió el efecto del polietilenglicol y de la temperatura de tratamiento térmico sobre las propiedades de los materiales. La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó monitoreando la degradación del colorante naranja ácido 7 por espectroscopia UV-Vis. Los recubrimientos sobre SiC, tratados a 450 °C y sin PEG, presentaron el mayor porcentaje de degradación del colorante, 81.5%, con rendimiento 11% superior al de los polvos obtenidos bajo las mismas condiciones. Por otra parte, el WO₃ preparado en la matriz de SiO₂, mostró una capacidad de degradación 12 veces menor respecto a los recubrimientos de WO₃. El mayor porcentaje de degradación, 15.8%, se alcanzó con los materiales obtenidos con un tratamiento térmico de 350 °C, 0.125% de PEG y una proporción de soluciones precursoras de 3:1 a un pH 2. Sin embargo en comparación a los recubrimientos sobre SiC, en los que la mayor degradación se dio a pH 2, la obtención del WO₃ en la matriz de SiO₂ permitió que se ampliaran las condiciones de pH bajo el cual se elimina el NA7.

Abstract

On Mexico, has been developing new technologies for the treatment of water waste with the principal objective is to preserve and take advantage of the resources in a sustainable way. One of these technologies are the heterogeneous photocatalysis. This technology has been applying successfully in the dyes degradation on laboratory level, due to this reason, applications in industrial process, is pretty limited. First of all is because the photocatalysts are used in form of powders, this involve one step more in the process, take off the powders of the treated water. The objective of this work was obtain, characterize and asses the photocatalytic activity of tungsten oxide in form of coatings on SiC substrates, powders and monoliths in a SiO₂ matrix. The materials were obtained with sol-gel process, using a solution of hexachloride of tungsten and ethanol as precursor. The effect of the use of polyethylene glycol and the heat treatment temperature on the properties of the materials were studied. The photocatalytic activity was evaluated monitoring the degradation of acid orange 7 by UV-Vis spectroscopy. This one was observed that the highest percentage of removal, 81.5% was obtained with the coatings on SiC at 450 °C with 0% of PEG, roughly 11% higher that the powders obtained under the same conditions. On the other hand, WO₃ prepared in the SiO₂ matrix, showed a degradation capacity 12 times lower regarding to WO₃ coatings. The highest percentage of degradation, 15.8%, was reached with obtained materials with a heat treatment of 350 ° C, 0.125% PEG and a proportion of precursor solutions of 3:1 at pH 2. However in comparison to coatings on SiC, which the greatest degradation occurred at pH 2, obtaining WO₃ in the SiO₂ matrix allowed the pH conditions under which NA7 is removed to be extended.

Índice

Índice de figuras	iv
Índice de tablas	vii
1. Introducción.....	1
1.1 Hipótesis	3
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Justificación.....	4
1.4 Organización del trabajo	5
2. Antecedentes	6
2.1 Calidad de los recursos hídricos en México	6
2.1.1 Tratamientos y reúso de agua	8
2.1.2 Contaminación de agua por el uso de colorantes.....	10
2.2 Colorantes.....	11
2.2.1 Colorantes Azo	13
2.2.1.1 Naranja ácido 7	13
2.3 Procesos avanzados de oxidación (PAO's)	15
2.4 Fotocatálisis heterogénea	16
2.4.1 Materiales semiconductores	16
2.4.2 Proceso de fotocatálisis heterogénea.....	17
2.4.3 Parámetros que influyen en la degradación de colorantes.....	19
2.4.4 Óxidos metálicos empleados en fotocatálisis	20
2.5 Óxido de tungsteno (WO_3)	21
2.6 Degradación de colorantes azo con WO_3	22

2.7	Inmovilización de semiconductores en un soporte sólido.....	24
2.8	Métodos químicos de síntesis de semiconductores	28
2.8.1	Sol-gel	28
3.	Materiales y métodos	31
3.1	Síntesis de los materiales fotocatalíticos.....	34
3.1.1	Solución precursora de óxido de tungsteno.....	34
3.1.2	Obtención de recubrimientos de WO ₃ sobre SiC y vidrio	35
3.1.3	Obtención de aerogeles de SiO ₂ -WO ₃ en forma de monolitos.....	36
3.1.3.1	Solución precursora de óxido de silicio	37
3.1.3.2	Obtención de monolitos	37
3.1.3.3	Tratamiento de envejecimiento de monolitos	37
3.1.4	Obtención de polvos de WO ₃	38
3.2	Caracterización de los materiales	38
3.2.1	Difracción de Rayos X (XRD)	39
3.2.1.1	Ley de Bragg.....	39
3.2.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	40
3.2.3	Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	41
3.3	Evaluación de la capacidad de adsorción del WO ₃	42
3.3.1	Capacidad de adsorción	42
3.3.2	Optimización del proceso de adsorción	44
3.4	Evaluación fotocatalítica.....	45
3.4.1	Evaluación fotocatalítica de los recubrimientos de WO ₃	45
3.4.2	Evaluación fotocatalítica de los polvos de WO ₃	47
3.4.3	Evaluación fotocatalítica de los monolitos de SiO ₂ -WO ₃	47
3.4.4	Identificación de los productos de degradación	48

4.	Resultados y discusión.....	49
4.1	Obtención de los materiales fotocatalíticos	49
4.1.1	Recubrimientos de WO_3 sobre SiC.....	49
4.1.2	Polvos de WO_3	50
4.1.3	Monolitos de SiO_2-WO_3	51
4.2	Estructura cristalina.....	52
4.2.1	Recubrimientos de WO_3 sobre SiC.....	52
4.2.2	Monolitos de SiO_2-WO_3	54
4.3	Morfología	55
4.3.1	Recubrimientos de WO_3 sobre SiC	55
4.3.2	Monolitos de SiO_2-WO_3	59
4.4	Composición química	63
4.4.1	Polvos de WO_3	63
4.4.2	Monolitos de SiO_2-WO_3	65
4.5	Evaluación fotocatalítica.....	69
4.5.1	Pruebas de adsorción.....	69
4.5.1.1	Variación del pH y adsorción del NA7.....	70
4.5.2	Fotocatálisis.....	72
4.5.2.1	Recubrimientos de WO_3 sobre SiC	72
4.5.2.2	Monolitos de SiO_2-WO_3	76
4.5.2.3	Identificación de los productos de degradación	81
5.	Conclusiones.....	84
6.	Referencias	86
	Anexos	95

Índice de figuras

Figura 1. Calidad del agua en sitios de monitoreo nacionales (DQO, 2017) [16]... 7	7
Figura 2. Porcentaje de distribución de los recursos hídricos en México, 2017 [16]. 8	8
Figura 3. Descargas de agua anual (a) municipales, (b) no municipales, 2017 [16]. 9	9
Figura 4. Estructura del colorante naranja ácido 7 en a) Forma azo, b) Forma hidrazona [25]..... 13	13
Figura 5. Mecanismo de degradación del colorante naranja ácido 7 [25]. 14	14
Figura 6. Diferencias de los niveles de energía de la banda prohibida de materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes [29]. 17	17
Figura 7. Esquema general del proceso de fotocatalisis heterogénea. 18	18
Figura 8. Efecto del pH en la modificación de la carga superficial. 19	19
Figura 9. Trabajos reportados para la degradación de colorantes con WO ₃ [8]... 21	21
Figura 10. Etapas del proceso sol-gel, para la obtención de diversos materiales [65]. 29	29
Figura 11. Depósito de una película por <i>dip-coating</i> [32]. 30	30
Figura 12. Micrografías SEM del substrato de SiC..... 32	32
Figura 13. Metodología de obtención de los fotocatalizadores, (a) Solución precursora, (b) Recubrimientos de WO ₃ en SiC, (c) Aerogeles SiO ₂ -WO ₃ , (d) Polvos WO ₃ 33	33
Figura 14. Mecanismo de hidrólisis y condensación del alcóxido de tungsteno.... 35	35
Figura 15. Difracción de rayos X en un cristal [75]. 40	40
Figura 16. Diagrama de las señales que se generan en un microscopio electrónico de barrido [75]. 41	41
Figura 17. Arreglo experimental utilizado en el proceso de fotocatalisis. 46	46
Figura 18. Fotografías de las espumas de SiC con los recubrimientos de WO ₃ obtenidos a 450 °C y diferentes concentraciones de PEG. 49	49

Figura 19. Fotografías de las muestras de polvos de WO_3 sin PEG, mostrando la coloración respecto al tratamiento térmico.....	51
Figura 20. Monolitos de SiO_2-WO_3	52
Figura 21. Difractogramas de los recubrimientos de WO_3 , (a) sin PEG, (b) con PEG.	53
Figura 22. Difractograma de los monolitos de SiO_2-WO_3	54
Figura 23. Micrografía a 6000x de los recubrimientos de WO_3 sobre SiC obtenidos a 350 °C, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.	56
Figura 24. Micrografía a 2750x de los recubrimientos de WO_3 sobre SiC obtenidos a 450 °C, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.	57
Figura 25. Micrografía a 50,000x de los recubrimientos de WO_3 sobre SiC obtenidos a 450 °C, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG y (c) 0.5% PEG.....	58
Figura 26. Micrografías a 2500x de los monolitos de SiO_2-WO_3 tratados a 350 °C y proporción de soluciones precursoras 1:1, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.....	59
Figura 27. Micrografías a 2500x de los monolitos de SiO_2-WO_3 tratados a 350 °C y proporción de soluciones precursoras 3:1, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.....	60
Figura 28. Micrografías a 2500x de los monolitos de SiO_2-WO_3 tratados a 450 °C y proporción de soluciones precursoras 1:1, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.....	61
Figura 29. Micrografías a 2500x de los monolitos de SiO_2-WO_3 tratados a 450 °C y proporción de soluciones precursoras 3:1, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.....	62
Figura 30. (a) Espectros FT-IR de los polvos de WO_3 (b) tratamiento térmico 350 °C, (c) tratamiento térmico 450 °C.....	64
Figura 31. (a) Espectros FT-IR de las muestras de SiO_2-WO_3 proporción 1:1, (a) tratamiento térmico 350 °C, (b) tratamiento térmico 450 °C.....	66
Figura 32. Espectros FT-IR de las muestras de SiO_2-WO_3 proporción 3:1, (a) tratamiento térmico 350 °C, (b) 450 °C.	68
Figura 33. Difractogramas de polvos de WO_3	69

Figura 34. Efecto del pH en la capacidad de adsorción gráfico de superficie para el NA7 con 70 mg de WO ₃	71
Figura 35. Seguimiento de la degradación de NA7 a 2 mg L ⁻¹ para los recubrimientos de WO ₃ en SiC.	73
Figura 36. Seguimiento de la degradación de NA7 2 mg L ⁻¹ para los polvos de WO ₃	74
Figura 37. Degradación del colorante NA7, (a) pH 2, (b) pH 6, (c) pH 10, proporción 1:1.	77
Figura 38. Degradación del colorante NA7, (a) pH 2, (b) pH 6, (c) pH 10, proporción 3:1.	79
Figura 39. Espectro de absorción UV-Vis (a) colorante sin proceso fotocatalítico, (b) después de 330 min de degradación.	82

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación de colorantes basada en su estructura molecular [24].	12
Tabla 2. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación [28].	15
Tabla 3. Porcentajes de degradación de colorantes tipo azo y aniónicos por acción del WO_3	23
Tabla 4. Soportes utilizados para catalizadores.	26
Tabla 5. Materiales sintetizados en este trabajo.	32
Tabla 6. Reactivos utilizados para la síntesis de la solución precursora de óxido de tungsteno.....	34
Tabla 7. Reactivos utilizados para la síntesis de la solución precursora de SiO_2 (SPOS).....	37
Tabla 8. Condiciones experimentales para la evaluación de la capacidad de adsorción de los polvos del WO_3	42
Tabla 9. Equipos utilizados en las pruebas de adsorción y evaluación fotocatalítica.	43
Tabla 10. Reactivos utilizados en la evaluación fotocatalítica y en las pruebas de adsorción.....	43
Tabla 11. Condiciones experimentales del diseño Box-Behnken.....	45
Tabla 12. Condiciones experimentales para la evaluación de SiO_2-WO_3	47
Tabla 13. Material depositado (WO_3) en SiC y vidrio a diferentes concentraciones de PEG y tratamientos térmicos.....	50
Tabla 14. Monolitos de SiO_2-WO_3 con tamaño mayor a 2 mm.....	51
Tabla 15. Bandas asociadas con uniones OH [86].....	67
Tabla 16. Porcentajes de adsorción a las 2 h de contacto, a diverso pH.	72
Tabla 17. Capacidad y porcentajes de degradación de recubrimientos sobre SiC y polvos.....	75
Tabla 18. Porcentajes de degradación promedio, sin efecto de la temperatura de tratamiento.	80

1. Introducción

La contaminación de cuerpos de agua (superficiales o freáticos), provocada por las descargas industriales de agua no tratada o con un tratamiento ineficiente, constituye un problema que debe ser abordado con prioridad [1], debido a que dificulta cada día más la obtención del líquido vital apto para consumo humano. Algunos de los contaminantes más comunes que se encuentran en las aguas residuales, son los colorantes, que son sustancias químicas, naturales o sintéticas, capaces de causar una variación en el color o en la absorción de luz visible y que presentan una gran solubilidad en agua y solventes orgánicos. Diversas industrias, incluidas la textil, cosmética, papelera, curtidora, farmacéutica y de alimentos, entre otras, son grandes consumidores de estas sustancias, por ejemplo, se estima una producción anual de 7×10^5 ton de más de 100 000 tipos de colorantes tan solo para la industria textil. Debido a su estructura compleja y origen típicamente sintético, su eliminación es difícil ya que son moléculas no biodegradables que pueden persistir en el ambiente por largos periodos de tiempo [2]. La presencia de, incluso, pequeñas concentraciones de estas sustancias en los efluentes es indeseable, ya que causa serios problemas en la vida acuática y en la salud humana, puede interferir con el crecimiento de las especies acuáticas y la fotosíntesis, debido a que absorben y reflejan la luz del Sol. Además, puede tener efectos agudos y/o crónicos en los organismos, dependiendo de sus concentraciones y la duración de la exposición son capaces de tener una acción carcinogénica y causar alergias o dermatitis.

El color es generalmente la primera señal de contaminación que se reconoce en agua, incluso una pequeña cantidad (<1 ppm) basta para indicar la presencia de residuos de colorantes, lo que afecta el mérito estético, la transparencia y la solubilidad de gases en los cuerpos de agua. La eliminación del color en aguas residuales por la presencia de colorantes es de gran preocupación, pero no solo se debe basar en la eliminación del color, sino también en la reducción sustancial de la toxicidad [3]. Esto ha generado cierto interés en la creación de regulaciones

estrictas acerca de la coloración de las aguas residuales, así como en el desarrollo de métodos de tratamiento más eficientes que los convencionales [4].

Los procesos avanzados de oxidación (PAO's) han surgido como alternativas prometedoras para el tratamiento de aguas residuales. Entre éstos destaca la fotocatalisis heterogénea, la cual ha sido exitosamente aplicada en la degradación de colorantes a nivel laboratorio. La fotocatalisis heterogénea se basa en la activación de un semiconductor, generalmente un óxido metálico, mediante la absorción de fotones con energía igual o mayor que la de su ancho de banda prohibida (*band gap*), lo que propicia la formación, principalmente, de radicales hidroxilos ($\bullet OH$), los cuales al entrar en contacto con las moléculas de colorante desencadenan una serie de reacciones de oxidación-reducción, llevando incluso a la mineralización del colorante, es decir la formación de CO_2 y H_2O , como producto final. El óxido de titanio (TiO_2) es el fotocatalizador más estudiado, sin embargo, la energía de los fotones que se requiere para su activación se encuentra en la región ultravioleta, lo que tiene implicaciones en cuanto a costo y eficiencia ya que para un mejor aprovechamiento del material se requiere el uso de lámparas UV, con la desventaja del consumo energético; también es posible utilizar la radiación solar, sin embargo, la porción ultravioleta corresponde solo a un 3 a 5%, lo que limita su eficiencia. Estos inconvenientes han limitado su aplicación a gran escala [5]. Debido a esto, es que se han buscado alternativas a este material, incluyendo el óxido de tungsteno (WO_3), un semiconductor que ha sido estudiado en numerosas ocasiones por sus propiedades electrocrómicas [6]. En su aplicación como fotocatalizador su principal ventaja es su amplio espectro de absorción de luz (2.6-3.0 eV), lo que significa que puede ser activado con luz visible [7].

Se ha visto que otra limitante para su aplicación a nivel industrial es el uso del fotocatalizador en forma de polvo, ya que esto implica añadir un proceso de separación adicional al tratamiento de agua, que puede ser costoso debido a los tamaños de partícula (generalmente nanómetros), por lo que los recientes esfuerzos se han enfocado a eliminar esta etapa de separación. Una estrategia ha sido obtener los materiales activos sobre un sustrato, usualmente plano. Sin embargo,

se ha generado como nueva problemática la reducción del área de contacto, provocando una disminución de la actividad fotocatalítica y por tanto, su rendimiento de degradación.

Con base en lo anterior, en este trabajo se obtuvieron recubrimientos del fotocatalizador de WO_3 sobre una espuma de carburo de silicio (SiC) y en una matriz de sílice empleando el método sol-gel. El substrato de SiC es una espuma cerámica altamente porosa y los materiales en matriz de sílice son aerogeles compuestos de SiO_2-WO_3 en forma de monolitos, es decir, se buscó obtener materiales que no comprometieran su área superficial para obtener una degradación igual o superior que los catalizadores en polvo, del mismo material activo, obtenidos bajo las mismas condiciones. Como contaminante se utilizó el naranja ácido 7 (NA7) que es un colorante azo utilizado en la industria textil que ha sido poco empleado como molécula de prueba para la evaluación de la actividad de fotocatalizadores, especialmente con WO_3 , debido a que es un colorante aniónico. Para relacionar el desempeño de los materiales con sus propiedades fisicoquímicas se evaluó su composición molecular, estructura cristalina y morfología. Adicionalmente, se determinaron cualitativamente los productos secundarios de la degradación del colorante.

1.1 Hipótesis

El WO_3 soportado sobre SiC y los monolitos de SiO_2-WO_3 obtenidos por el método sol-gel, aplicados en la degradación del NA7, presentarán porcentajes de degradación iguales o superiores a los que se alcanzarán con los polvos obtenidos bajo las mismas condiciones, evaluando el seguimiento del cambio de concentración con respecto al tiempo de contacto (fotocatalizador/fluido), mediante espectroscopia UV-Vis.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Obtener fotocatalizadores de óxido de tungsteno soportados sobre sustratos porosos de SiC y en una matriz de sílice por el método de sol-gel para evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación del naranja ácido 7.

1.2.2 Objetivos específicos

- Seleccionar un sustrato con alta área superficial, para emplearlo como soporte del material fotocatalizador.
- Obtener materiales fotocatalíticos basados en óxido de tungsteno por el método sol-gel en forma de polvos; recubrimientos, en sustratos porosos, y monolitos, en una matriz de SiO₂, para su aplicación en la degradación del colorante naranja ácido 7.
- Caracterizar los fotocatalizadores mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de infrarrojo, para determinar sus propiedades fisicoquímicas.
- Evaluar el efecto fotocatalítico a partir de la descomposición de la molécula del colorante naranja ácido 7 y determinar su eficiencia.

1.3 Justificación

Existen diversos métodos que potencialmente pueden ser aplicados para reducir o eliminar de manera total o sustancial los diferentes tipos de contaminantes presentes en el agua residual como la fotocatálisis heterogénea, que es una técnica no selectiva, capaz de eliminar numerosos contaminantes orgánicos sin agregar otros químicos y puede ser aplicada bajo condiciones ambientales e incluso utilizar luz solar para la activación de catalizador. Sin embargo, su aplicación a gran escala todavía enfrenta algunos retos que es necesario abordar para una aplicación exitosa. El TiO₂ es un fotocatalizador capaz de mineralizar un amplio rango de contaminantes, sin embargo, su actividad fotocatalítica se ve limitada ya que su energía de activación se encuentra en la región ultravioleta, como alternativa, se ha

considerado el uso de óxidos semiconductores que sea activados en la región visible, como el WO_3 .

Por otra parte, la mayoría de las investigaciones relacionadas con la aplicación fotocatalítica de materiales, incluyendo al TiO_2 y WO_3 , reportan el uso de polvo, cuya limitante es que implica una etapa de separación o eliminación de éste. Para evitar esto se ha trabajado en la obtención del material sobre un soporte, el principal inconveniente es que se reduce el área de contacto del fotocatalizador y, por lo tanto, su actividad volviendo ineficiente el proceso [8–10]. Se han reportado reducciones hasta del 80% en la degradación del NA7 en recubrimientos de WO_3 en comparación con polvos del mismo material, dependiendo de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la evaluación fotocatalítica [11, 12].

El propósito de esta investigación fue sintetizar un fotocatalizador soportado de óxido de tungsteno sobre un substrato poroso e inmerso en una matriz de sílice, buscando no comprometer el área superficial, para alcanzar una degradación igual o superior a la que presentaron los polvos del mismo material obtenido bajo las mismas condiciones.

1.4 Organización del trabajo

En el capítulo 2 se presenta el panorama de los recursos hídricos del país, así como los fundamentos teóricos relacionados con los PAO's y a la fotocatalisis heterogénea. Además se presentan antecedentes acerca del uso de fotocatalizadores soportados empleados en la degradación de contaminantes y el uso de WO_3 como fotocatalizador en la descomposición de colorantes. En este mismo capítulo se hace mención de los métodos químicos de síntesis de fotocatalizadores y se enfatiza en el método sol-gel. En el capítulo 3 se describe la metodología empleada para la obtención de los fotocatalizadores y se describen las técnicas de caracterización empleadas. En el capítulo 4 se presentan los resultados de la caracterización de los fotocatalizadores y la evaluación fotocatalítica sobre el colorante naranja ácido 7, así como la evaluación preliminar de los productos de degradación. Finalmente en el capítulo 5 se plantean las conclusiones del presente trabajo.

2. Antecedentes

El 75% de la superficie del planeta es agua, de ésta el 97.5% es salada y el 2.5% restante es dulce. Del agua dulce, el 0.3% que es accesible para consumo humano se ubica en lagos, ríos y depósitos subterráneos poco profundos, el resto, 99.7%, se localiza en glaciares, capas polares y depósitos subterráneos [13, 14].

En la actualidad existe un incremento en el consumo de agua, no solo en México sino en el resto del mundo, debido al crecimiento demográfico, la urbanización, la agricultura y la industria; desarrollando una escasez, ya que los sectores involucrados siguen satisfaciendo sus necesidades sin tomar en cuenta el impacto ambiental que esto provoca. Por otro lado, las diferentes actividades productivas son la principal causa de contaminación en los cuerpos de agua, debido a la descarga directa y a los tratamientos ineficientes de sus efluentes [15]. Esto ha llevado a que más de 1000 millones de personas utilicen fuentes de agua no aptas para el consumo, con graves consecuencias, ya que se estima que 3.4 millones de muertes al año están relacionadas con el consumo de agua contaminada [13].

2.1 Calidad de los recursos hídricos en México

De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) que es el órgano administrativo, normativo, técnico y consultivo que se encarga de la gestión del agua en México, en solo dos años disminuyó 2.3% la calidad del agua (periodo 2015-2017), en la Figura 1 se presenta una clasificación de su calidad, en función de la demanda química de oxígeno (DQO), en la cual se muestra que el 33.5% del agua está contaminada por diversos agentes químicos (27.5% contaminada y 6% muy contaminada) [16].

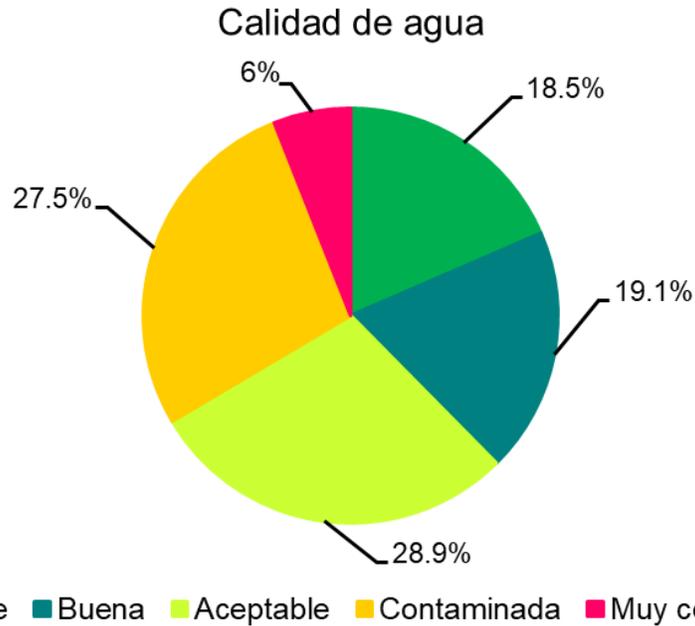


Figura 1. Calidad del agua en sitios de monitoreo nacionales (DQO, 2017) [16].

En diciembre de ese mismo año, se reportó que 105 cuerpos acuíferos, de los 653 disponibles, se encuentran sobre explotados, este es un indicador de la presión que se ejerce en los recursos hídricos del país. El uso del agua se clasifica en dos: consuntivos, en donde existe una diferencia entre el volumen extraído y el descargado al llevar a cabo una actividad y los no consuntivos, en donde el volumen no se modifica. El 61% del agua superficial y el 39% del agua subterránea son de uso consuntivo. Estos recursos abastecen principalmente a cuatro sectores: agrícola, abastecimiento público, industrial y energético [16], en la Figura 2 se muestra la distribución de los recursos hídricos por sectores.

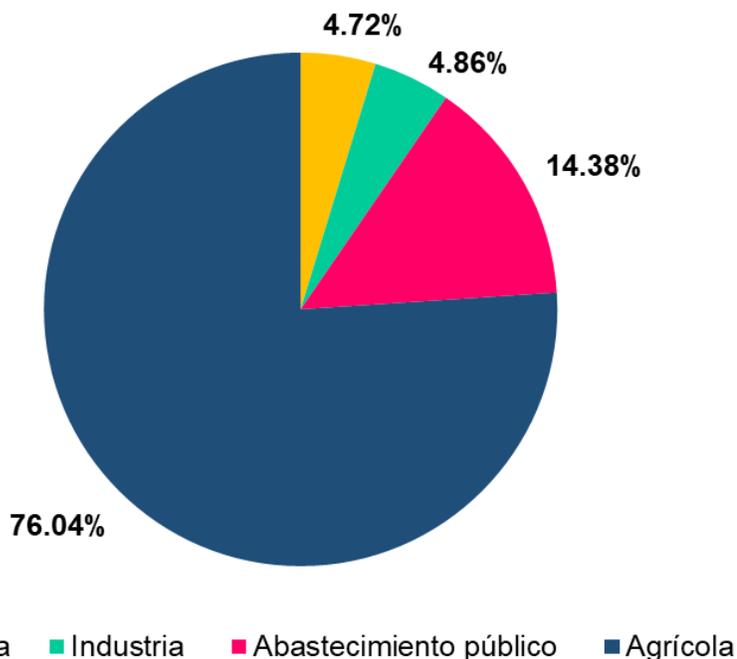


Figura 2. Porcentaje de distribución de los recursos hídricos en México, 2017 [16].

Dada la situación hídrica del país y a que las normatividades vigentes se encuentran poco actualizadas, es necesario el desarrollo de tecnologías que favorezcan al tratamiento de aguas residuales, impulsando el reúso y la administración del agua con el fin de buscar formas de preservar y aprovechar de manera sustentable los recursos hídricos.

2.1.1 Tratamientos y reúso de agua

Las aguas residuales en México se clasifican como municipales, las cuales corresponden a aquellas recolectadas en los sistemas de alcantarillado provenientes del abastecimiento poblacional; y las no municipales, las cuales son generadas por otros usos, como la industria, que son recolectadas directamente en los cuerpos de agua nacionales [16].

Con el fin de regular las descargas en cuerpos de agua como ríos, lagos o lagunas (artificiales o naturales) y aguas costeras, las normas mexicanas establecen los límites máximos permisibles de diversos contaminantes como aceites, sólidos

sedimentables, sólidos suspendidos, demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno, metales pesados, etc. [15]:

- NOM-001-SEMARNAT-1996: Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales.
- NOM-002-SEMARNAT-1996: Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua en sistemas de alcantarillado urbano.
- NOM-003-SEMARNAT-1997: Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios públicos.

Existen 3025 plantas de tratamiento operando en México, sin embargo, como se muestra en Figura 3, del agua residual recolectada anualmente que proviene de las descargas municipales solo el 53% es tratada, mientras que las no municipales solo el 37%. A pesar del tratamiento que se le da, no todos los contaminantes son removidos ya que solo 91 plantas, lo que corresponde al 3.4%, alcanzan un nivel de tratamiento terciario en el que son removidos gases disueltos, sustancias orgánicas naturales y sintéticas (como los colorantes), iones, bacterias y virus.

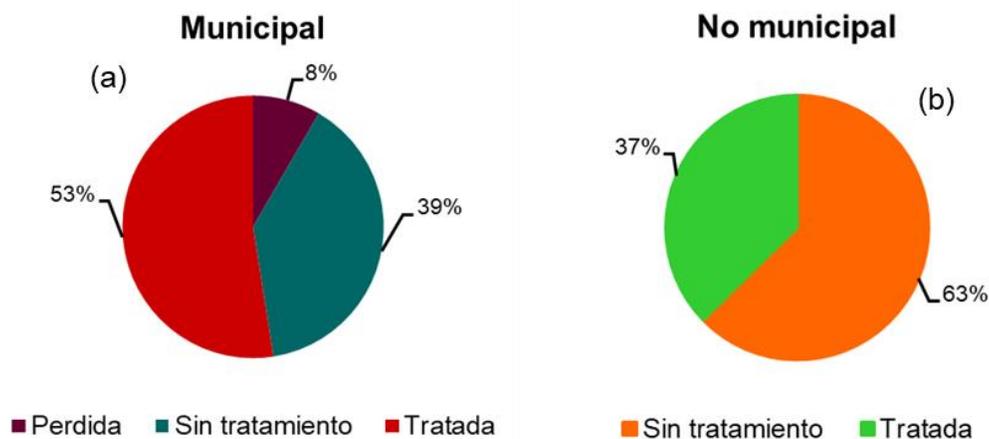


Figura 3. Descargas de agua anual (a) municipales, (b) no municipales, 2017 [16].

Mediante una caracterización fisicoquímica y microbiológica se determina la calidad del agua, los resultados son comparados con la normatividad vigente y estándares

de calidad; en función del uso final, consumo humano o de reúso. Para esta última se miden: sólidos suspendidos totales (SST), coliformes fecales (CF), demanda bioquímica de oxígeno a cinco días (DBQ₅) y demanda química de oxígeno (DQO) [16], los cuales se describen a continuación.

- **DQO:** es la cantidad de oxígeno requerida para llevar a cabo la oxidación de materia orgánica o inorgánica oxidable, se utiliza para medir la cantidad total de contaminantes presentes en agua residual (NMX-AA-030/1-SCFI-2012) [17].
- **DBQ₅:** es una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana para oxidar la materia orgánica presente en agua residual en un periodo de cinco días (NMX-AA-028-SCFI-2001).
- **SST:** son los sólidos sedimentables, la materia orgánica, los sólidos suspendidos y coloidales presentes en el agua residual (NMX-AA-034-SCFI-2015) [16].
- **CF:** son bacterias mesófilas, aerobias y anaerobias facultativas, gram negativas, no esporuladas, en forma de bacilo corto, que fermentan la lactosa con producción de gas en 48 horas y son indicadores de la presencia de microorganismos patógenos [16].

Se ha reportado que en base al parámetro de DBO₅ para las descargas de agua municipales que son tratadas anualmente, solo se retira el 38.3% de los contaminantes, mientras que para las descargas no municipales este porcentaje es significativamente menor ya que solo representa el 16.9% [16].

2.1.2 Contaminación de agua por el uso de colorantes

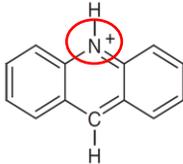
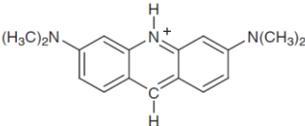
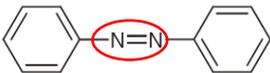
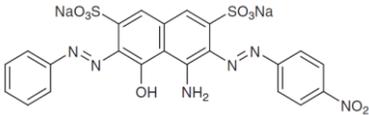
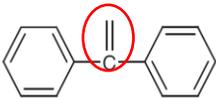
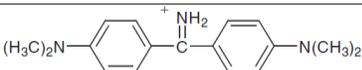
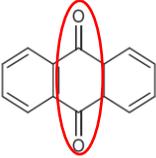
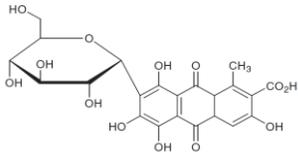
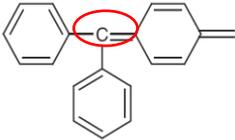
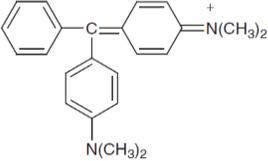
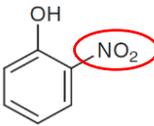
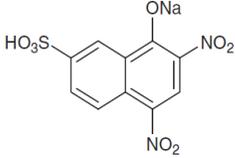
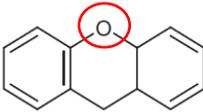
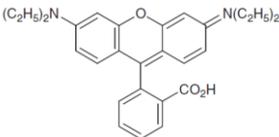
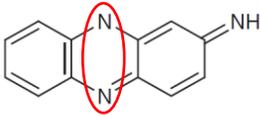
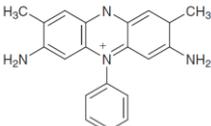
Se estima que la industria en México utiliza alrededor del 4.86% del total de agua extraída. Entre los mayores consumidores se encuentran las plantas petroleras, la industria metal-mecánica, papeleras, madereras, alimentos, y manufactureras, entre esta última la textil. En el 2015 el INEGI reportó que en México, la industria textil es un sector significativo en la economía, que aporta el 1.4% del producto interno bruto del país y que está catalogada como la séptima industria que genera grandes volúmenes de agua residual [18]. La industria textil consume grandes

cantidades de agua potable e industrial como agua de proceso (90-94%) y un porcentaje relativamente bajo como agua de refrigeración (6-10%), en comparación con la industria química donde solo el 20% se utiliza como agua de proceso y el resto para enfriamiento [19], por lo que su responsabilidad en la contaminación ambiental es evidente. El problema se va agravando por el vasto tipo de colorantes disponibles y los volúmenes que se utilizan. Se estima que a nivel mundial se producen 1.6 millones de toneladas de colorantes al año, cerca del 10 al 15% de éstos son desechados en los efluentes, por lo que es común encontrarlos en las corrientes de agua residual, las cuales, además, contienen grandes cantidades de sólidos suspendidos, sales disueltas y presentan valores muy variados de temperatura y pH, lo que dificulta el proceso de tratamiento haciendo que las tecnologías convencionales como la floculación, adsorción, biológicos, filtración por membrana o electroquímicos sean ineficientes ya que no logran degradar por completo la molécula del colorante, y tienden a formarse intermediarios incoloros incluso más tóxicos que la molécula original. Esto ha generado interés público en materia de salud y medio ambiente, debido a su alta toxicidad y a sus potenciales riesgos contra la salud, por ejemplo, una exposición prolongada puede causar irritaciones en la piel, problemas respiratorios y la exposición a ciertos colorantes aumentan el riesgo de padecer cáncer [5, 20]. Por lo que se requieren métodos de remoción de colorantes más efectivos y económicos [21–23].

2.2 Colorantes

Los colorantes son compuestos orgánicos que le proporcionan color a una sustancia incolora. Su estructura molecular está constituida por tres grupos funcionales, el primero llamado cromóforo, es el responsable de la absorción de luz y proporciona el color; el segundo, es el auxocromo, que le proporciona afinidad e intensifica el color y el tercero son los iones como: SO_3^- , Na^+ , NH_3^+ , Cl^- , SO_2 , NH_2^+ , O^+ , que proporcionan la solubilidad en ciertos solventes [3]. Los colorantes pueden ser clasificados conforme a su estructura, sus grupos funcionales o su color. En la Tabla 1 se presenta una clasificación de estos con respecto a su estructura molecular y se resalta su grupo cromóforo [24].

Tabla 1. Clasificación de colorantes basada en su estructura molecular [24].

Clase	Estructura	Ejemplo
Acridina		 Acridina O
Azo		 Amido B
Diarimetano		 Auramina O
Antraquinona		 Carmín
Triarilmetano		 Verde de malaquita
Nitro		 Naftol Y
Xanteno		 Rodamina B
Quinona-imina		 Safranina O

2.2.1 Colorantes Azo

Los colorantes azo están caracterizados por un doble enlace nitrógeno-nitrógeno unidos a dos radicales ($R-N=N-R$) en donde al menos uno es un grupo aromático (anillos de benceno o naftaleno). El color, por lo tanto, está determinado por su cromóforo, el enlace $-N=N-$, y sus auxocromos asociados, los anillos aromáticos enlazados al cromóforo [25].

2.2.1.1 Naranja ácido 7

El colorante naranja ácido 7 es un colorante tipo azo utilizado principalmente en el teñido de lana, es un colorante que se encuentra principalmente en dos formas isoméricas, que solo se diferencian en la posición de un grupo funcional (tautomería), estas son la forma azo presente en la Figura 4 (a) y su forma de hidrazona (Figura 4 (b)), esta última predomina en solución acuosa.

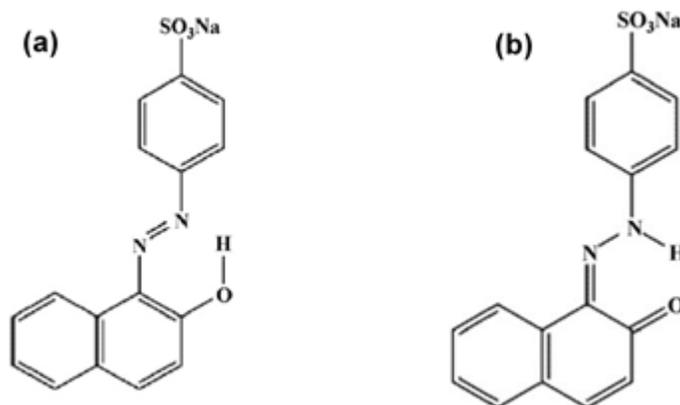


Figura 4. Estructura del colorante naranja ácido 7 en a) Forma azo, b) Forma hidrazona [25].

La degradación de este colorante está dada por una serie de reacciones donde el enlace azo en la molécula es oxidado por un hueco (h^+) o por el radical hidroxilo ($\bullet OH$), o reducido por el electrón en la banda de conducción (e^-). El rompimiento del enlace $-N=N-$ conduce a la pérdida del color, seguido de la formación de moléculas que contienen naftaleno y los anillos benzoicos. Se ha encontrado que los

intermediarios de reacción primarios experimentan una serie de etapas de oxidación sucesivas que conducen a la formación de ácidos aromáticos y luego ácidos alifáticos de pesos moleculares progresivamente inferiores. Finalmente, completa la mineralización se logra obtener CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^- . Una propuesta del mecanismo de degradación del NA7 se muestra en la Figura 5, el colorante en solución acuosa, en su forma hidrazona, al entrar en contacto con los radicales $\bullet\text{OH}$ es oxidado, dando lugar a la formación de 1,2-naftoquinona y ácido benzenosulfónico. La 1,2-naftoquinona se oxida para formar ácido ftálico y éste genera el ácido maleico y el ion oxalato; mientras que el ácido benzenosulfónico, se oxida para formar 2,5-ciclohexadieno-1,4-diona [25].

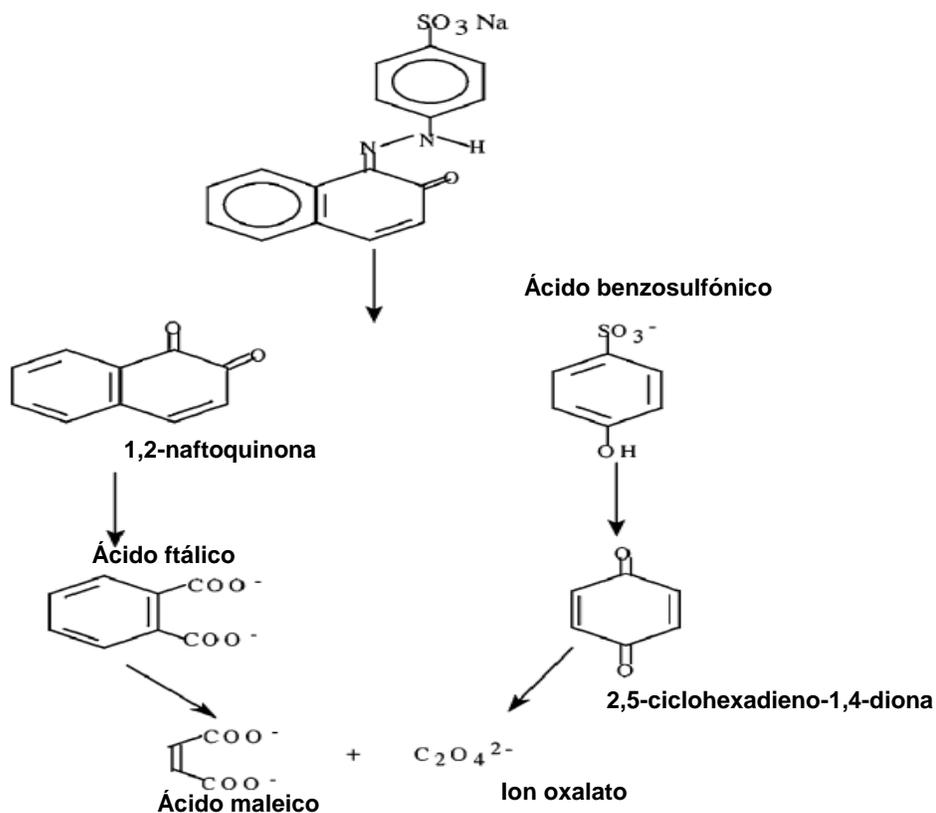


Figura 5. Mecanismo de degradación del colorante naranja ácido 7 [25].

2.3 Procesos avanzados de oxidación (PAO's)

En las últimas décadas, los procesos avanzados de oxidación (PAO's) han llamado la atención de los investigadores, por ser prometedores para eliminar el contenido orgánico presente en el agua, por medio de la generación *in situ* de especies altamente reactivas, como radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), e hidroperóxido ($\cdot\text{HO}_2$), entre otros. Estos radicales tienen la capacidad de reaccionar rápidamente con moléculas orgánicas y de manera no selectiva, generando una secuencia de reacciones complejas en cadena [21, 26]. Por esto, los PAO's han sido implementados con éxito en la remediación ambiental, a nivel laboratorio, y comparado con los métodos tradicionales, han resultado más eficientes, dado que el potencial de oxidación de los radicales $\cdot\text{OH}$ formados (2.33 eV), es mayor que el de otros agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1.78$ eV) o el permanganato de potasio ($\text{KMnO}_4 = 1.68$ eV), compuestos que son utilizados en algunos tratamientos convencionales de agua [27].

Dependiendo del mecanismo de generación del radical hidroxilo, los PAO's pueden ser clasificados en métodos fotoquímicos y no fotoquímicos. En la Tabla 2 se presentan algunos ejemplos de ambos métodos.

Tabla 2. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación [28].

Procesos avanzados de oxidación	
No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis y tratamientos con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	Foto-fenton y relacionados
Descarga electrohidráulica	Fotocatálisis heterogénea

Entre éstos, destaca la fotocatalisis heterogénea utilizada a nivel laboratorio en el tratamiento de aguas residuales cargadas con colorantes orgánicos. Esta técnica es considerada más efectiva comparada con otros PAO's, debido a que solo se requiere una fuente de luz (UV o visible), un agente oxidante (H_2O/O_2) y el catalizador [21, 25]. Los catalizadores, generalmente óxidos semiconductores, tienen la capacidad de mineralizar diversos compuestos orgánicos cuando se encuentran bajo las condiciones adecuadas.

2.4 Fotocatálisis heterogénea

Es un proceso no selectivo utilizado para tratar varios tipos de contaminantes e incluso mezclas. Se basa en el uso de un catalizador, por lo general un semiconductor, que tiene la capacidad de generar especies altamente reactivas al ser expuesto a radiación en un determinado intervalo de longitudes de onda. La fotocatalisis heterogénea puede ser efectiva para complementar e incluso competir con las tecnologías de tratamiento de aguas que se utilizan actualmente (adsorción, ozonificación, tratamientos biológicos, etc.) [10].

2.4.1 Materiales semiconductores

Los fotocatalizadores normalmente son materiales semiconductores, como óxidos o sulfuros de metales de transición, como el titanio, vanadio, tungsteno, etc. Durante el proceso catalítico la superficie del semiconductor se activa a partir de la absorción de fotones, generando pares hueco-electrón (h^+-e^-), es decir que los electrones (e^-) que se encuentran en la banda de valencia (BV), mediante la excitación adecuada se promueven a la banda de conducción (BC), dejando una deficiencia electrónica o un hueco (h^+). Existe una diferencia de energía entre las bandas antes mencionadas denominada *band gap* o banda prohibida (E_g), porque es una banda vacía sin estados electrónicos (Figura 6).

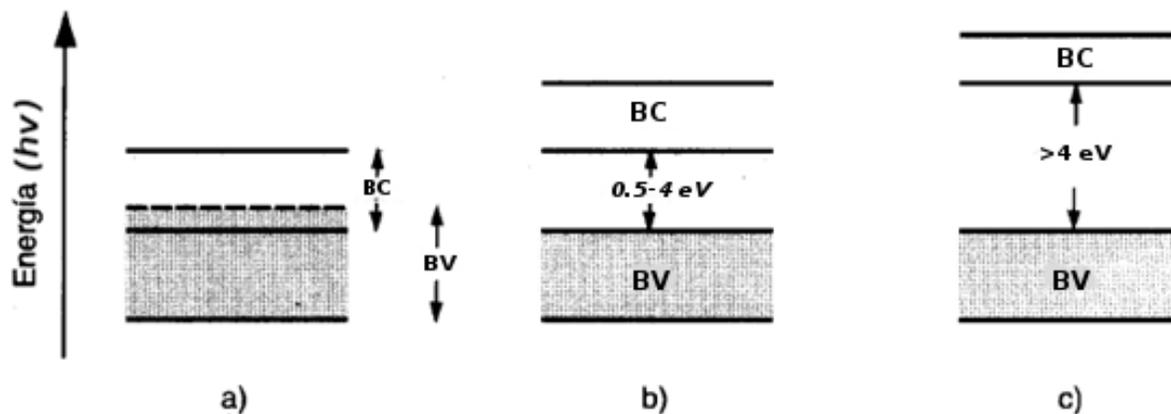


Figura 6. Diferencias de los niveles de energía de la banda prohibida de materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes [29].

El valor de esta brecha energética es lo que diferencia a los aislantes, los semiconductores y conductores; para los aislantes es muy grande (>4 eV), por lo que es imposible que existan electrones en la banda de conducción, mientras que para los conductores, las bandas de valencia y de conducción están sobrepuestas, lo que hace que con muy poca energía se generen electrones libres; y por su parte, los semiconductores presentan un valor intermedio (0.5-4.0 eV), de tal manera que con fotones de una energía ($h\nu$) igual o superior al valor de su banda prohibida se puede lograr la formación de los pares ($h^+ - e^-$) [29–32].

2.4.2 Proceso de fotocatalisis heterogénea

En este proceso, el catalizador o material semiconductor suspendido en un fluido, es expuesto a una radiación $h\nu \leq E_g$, generando los pares ($h^+ - e^-$) [33]. Ambas especies migran a la superficie donde pueden interactuar con otras, en la mayoría de los casos los h^+ reaccionan fácilmente con el agua ligada a la superficie produciendo radicales $\cdot OH$, como se muestra en la Reacción 1, mientras que los e^- puede reaccionar con el O_2 para producir un radical superóxido, como se presenta en la Reacción 2 [25, 34].



El radical superóxido puede reaccionar con el agua presente en el medio promoviendo la formación de H_2O_2 (Reacción 3), la descomposición de éste llevara a la formación de nuevos radicales hidroxilos (Reacción 4). La presencia de estas especies reactivas evita que exista una recombinación, es decir, que el electrón regrese a su estado original. Finalmente, la interacción de los radicales con el colorante desencadenará una serie de reacciones que, idealmente, llevarán a la mineralización del contaminante mediante reacciones de oxidación y reducción, como se representa en la Reacción 5 y Reacción 6 [25].



El proceso fotocatalítico consta de cinco etapas principales las cuales se describen en la Figura 7.

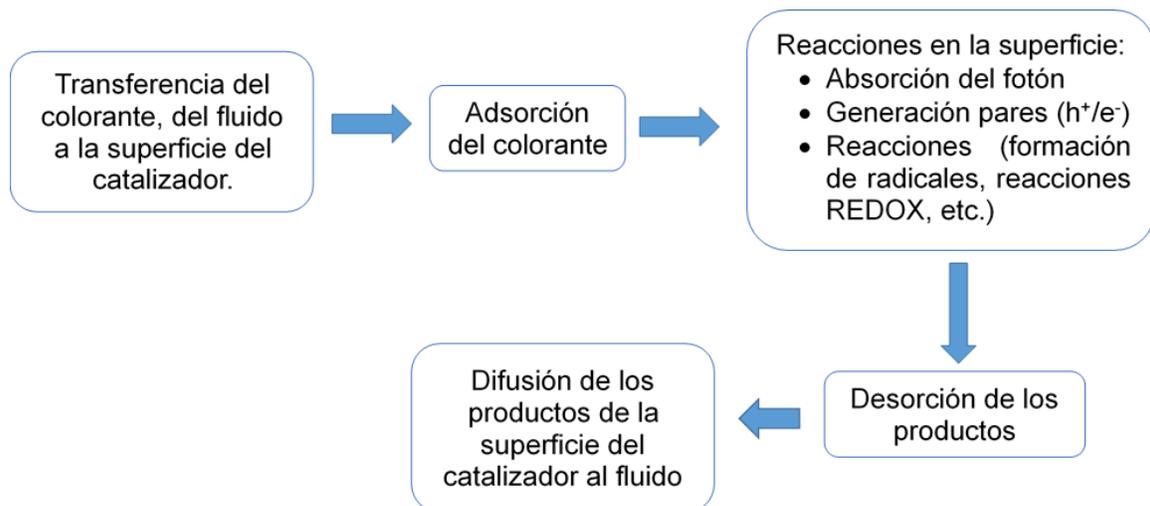


Figura 7. Esquema general del proceso de fotocatalisis heterogenea.

2.4.3 Parámetros que influyen en la degradación de colorantes

Existen diversos parámetros que influyen en el proceso de degradación de colorantes por fotocatalisis heterogénea, entre estos se encuentran:

pH: En el proceso fotocatalítico la adsorción del colorante sin iluminación es un prerrequisito para una buena actividad, esta adsorción está dada por interacciones electrostáticas entre la carga superficial del catalizador y la carga de las moléculas de colorante, por lo que, en la degradación de colorantes el pH causa efectos en la eficiencia, ya que al variar el pH se modifica la carga superficial del catalizador, alterando así la adsorción del colorante, como se esquematiza en la Figura 8. Estas modificaciones cambian el potencial de las reacciones fotocatalíticas y de igual manera se pueden ionizar las moléculas del colorante provocando efectos en la actividad fotocatalítica [20, 35, 36].

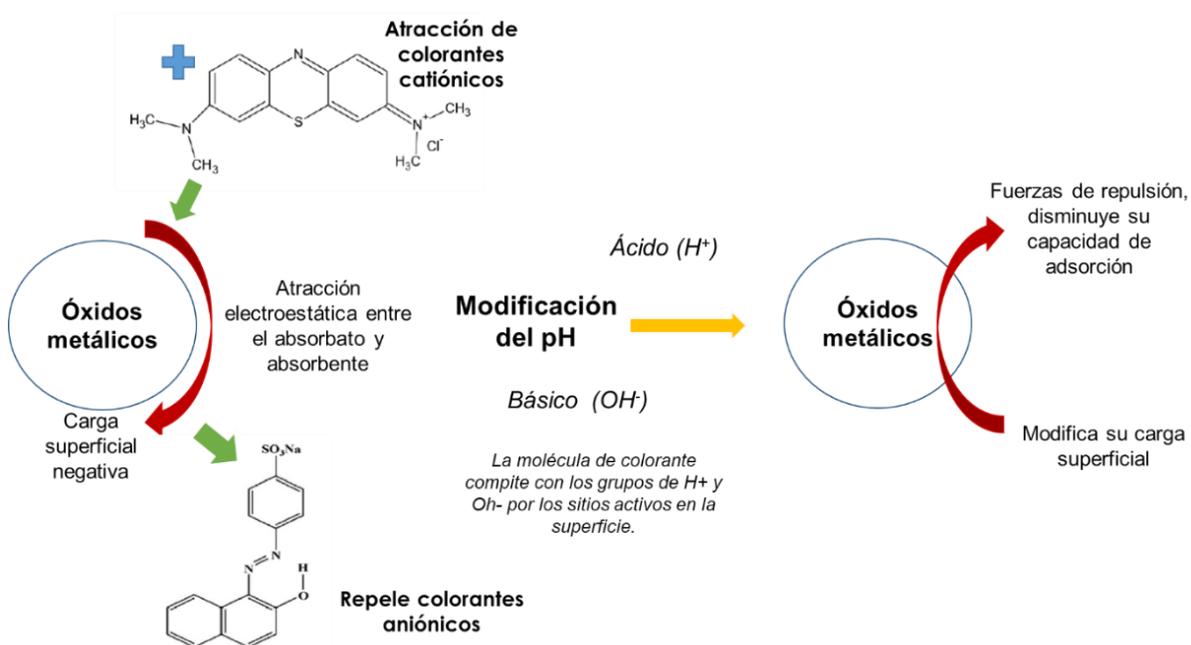


Figura 8. Efecto del pH en la modificación de la carga superficial.

Efecto de la cantidad de catalizador: Al aumentar la cantidad de catalizador también incrementa la degradación del colorante, debido a un mayor número de sitios activos y, en consecuencia, al aumento del número de radicales $\cdot\text{OH}$. Sin

embargo, existe un límite máximo de catalizador, que corresponde al punto cuando la turbidez de la suspensión impide el paso adecuado de la luz, disminuyendo el porcentaje de degradación [25].

Concentración inicial del colorante: El porcentaje de degradación del colorante disminuye conforme aumenta su concentración inicial, porque un mayor número de moléculas deben ser adsorbidas por un limitado número de sitios activos en la superficie del catalizador [25].

Temperatura: En general, el incremento de temperatura provoca una rápida recombinación de los pares (h^+e^-) y afecta al proceso de adsorción-desorción, lo que se traduce como un decremento del porcentaje de degradación [25].

2.4.4 Óxidos metálicos empleados en fotocatalisis

Entre los materiales semiconductores empleados en fotocatalisis heterogénea, para la degradación de moléculas contaminantes se encuentran algunos óxidos de metales de transición como el TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , ZrO_2 , WO_3 , entre otros [31].

Hasta la fecha, el óxido de titanio (TiO_2) es el fotocatalizador más estudiado, sin embargo, su *band gap* (~3.2 eV para la fase anatasa, que es la más reactiva) limita la fotoabsorción solo a la región UV. Considerando que solo el 5% de la luz solar es radiación UV, el TiO_2 es ineficiente cuando se desea utilizar la luz solar para conducir las reacciones. Por esto se han buscado alternativas al TiO_2 , es decir, materiales cuya E_g se encuentre en el rango de longitudes de onda que comprende el espectro visible (400-750 nm) [5, 24, 37, 38].

Entre estas alternativas destaca el óxido de tungsteno (WO_3), un óxido metálico semiconductor con un *band gap* 2.6-3.0 eV (413-476 nm), que ha sido estudiado durante años por sus propiedades electrocrómicas y que ha ganado interés en el campo de fotocatalisis ya que presenta una alta estabilidad y es un compuesto no tóxico, lo que lo convierte en un candidato para su aplicación en fotocatalisis [39].

Es deseable que los materiales empleados en la descontaminación de agua por fotocatalisis heterogénea sean de bajo costo, no tóxicos, con área superficial alta, con energía de activación en el rango visible, capaces de ser utilizados por tiempos

prolongados sin presentar una pérdida sustancial de su actividad fotocatalítica y además, que puedan exhibir propiedades ajustables, es decir, que puedan ser modificados (tamaño de partícula, dopaje, morfología superficial, etc.) [27].

2.5 Óxido de tungsteno (WO_3)

El óxido de tungsteno es un semiconductor del tipo n , es decir donador de e^- [8]. Este material posee ciertas ventajas por ejemplo: estabilidad en condiciones de acidez, bajo costo, es fácil de obtener con alta pureza, es resistente a la fotocorrosión, es químicamente inerte y tiene un amplio espectro de absorción de luz (2.6-3.0 eV), es decir, absorbe en la región del ultravioleta cercano y azul del espectro electromagnético, dependiendo de su estequiometría y estructura cristalina. Debido a ello es que en los últimos años se ha incrementado el interés para emplearlo como material fotocatalítico en la degradación de contaminantes presentes en agua. En la Figura 9 se presenta un gráfico de barras de los trabajos entre el 2008 al 2018 en donde se utilizó el WO_3 como fotocatalizador en la degradación de colorantes, entre los principales se encuentra la rodamina B, el azul de metileno y el naranja de metilo [6, 12, 31, 40].

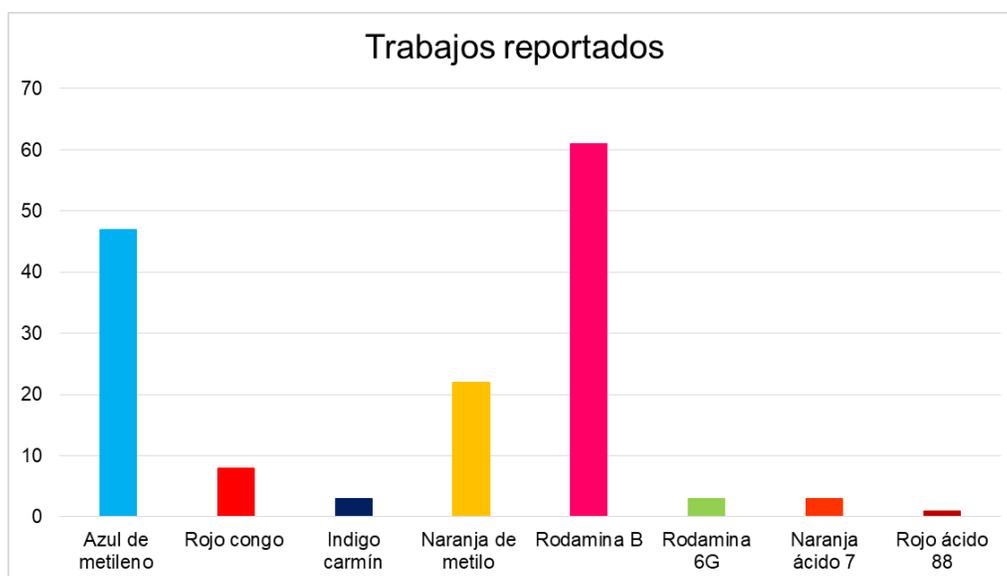


Figura 9. Trabajos reportados para la degradación de colorantes con WO_3 [8].

2.6 Degradación de colorantes azo con WO₃

Es común encontrar al WO₃ en sus diversas estructuras cristalinas, tal como triclinica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, hexagonal y una mezcla de ellas. Se ha reportado que el WO₃ amorfo es un buen adsorbente de colorantes, incluso mejor que el carbón activado, y que la fase monoclinica (*m*-WO₃) presenta mejor actividad fotocatalítica respecto a las fases ortorrómbica y hexagonal [8, 41].

Existen numerosos trabajos en donde se utiliza el WO₃ como fotocatalizador, ya sea como material puro o modificado con algunos iones (metálicos o no metálicos) para la remoción de distintos colorantes principalmente catiónicos, sin embargo, son pocos los trabajos en los que se reporta la degradación del NA7 [8]. En la Tabla 3 se presentan las condiciones experimentales para la evaluación fotocatalítica y porcentaje de degradación de investigaciones reportadas en la literatura en la que se utilizó WO₃ para degradar colorantes tipo azo y aniónicos, entre los que se encuentra el naranja de metilo (MO), ácido rojo 88 (AR88) y NA7. Los materiales han sido obtenidos en forma de recubrimientos, nanofibras y polvos, destacando estos últimos. Las condiciones experimentales a las cuales se llevan a cabo las pruebas son variadas, las concentraciones iniciales van de 10 a 30 mg L⁻¹ y los pH de prueba entre 3 y 9.

Tabla 3. Porcentajes de degradación de colorantes tipo azo y aniónicos por acción del WO₃.

Colorante	Tipo	Condiciones experimentales	Porcentaje de remoción	Autor
Naranja de metilo	Azo Aniónico	[MO] ₀ : 28.5 mg L ⁻¹ <i>m</i> -WO ₃ <i>h</i> - WO ₃ pH: 3.1-4.2 POLVOS	<i>m</i> -WO ₃ : 43% <i>h</i> - WO ₃ : 31%	Szilágyi [31]
Naranja de metilo	Azo Aniónico	[MO] ₀ : 10 mg L ⁻¹ <i>m</i> -WO ₃ pH: neutro (~7) POLVOS	No hay actividad fotocatalítica (0%)	Cao [42]
Naranja de metilo	Azo Aniónico	[MO] ₀ : 20 mg L ⁻¹ <i>m</i> -WO ₃ pH: 3.1-4.2 POLVOS	<i>m</i> -WO ₃ : 41%	Liu [40]
Naranja de metilo	Azo Aniónico	[MO] ₀ : 20 mg L ⁻¹ <i>m</i> -WO ₃ pH: 3.1-4.2 NANOFIBRAS	60%	Han [43]
Naranja de metilo	Azo Aniónico	[MO] ₀ : 1 mM <i>m</i> -WO ₃ pH: 3.1-4.2 RECUBRIMIENTO	20%	Mohite [44]
Rojo ácido 88	Azo Aniónico	[AR88] ₀ : 10 mg L ⁻¹ <i>m</i> -WO ₃ POLVOS	<i>m</i> -WO ₃ : 2%	Katsumata [45]
Naranja ácido 7	Azo Aniónico	[AN7] ₀ : 10 mg L ⁻¹ <i>o</i> -WO ₃ pH: 3-9 Cantidad de catalizador: 0.5-3 g L ⁻¹ POLVO	pH 3: 87.58% pH 9: 9.41% 0.5 g L ⁻¹ : 46.94% 2 g L ⁻¹ : 94.14%	Mohagheghian [6]
Naranja ácido 7	Azo Aniónico	Fase del WO ₃ : WO ₃ •2H ₂ O POLVO	30%	Yamazaki [11]
Naranja ácido 7	Azo Aniónico	[AN7] ₀ : 10 mg L ⁻¹ WO ₃ •H ₂ O pH: ~5.7 RECUBRIMIENTO	5%	Wei [12]

De los tres trabajos que se presentan para el NA7, en dos de ellos el fotocatalizador se encuentra en forma de polvo, con una fase cristalina ortorrómbica y el último como recubrimiento en cilindros de vidrio de igual manera con una fase ortorrómbica. Mohagheghian et al, reportaron el efecto del pH en la capacidad de degradación del colorante y el efecto de la cantidad de WO_3 utilizado; se obtuvo un porcentaje de degradación de 87.5% a pH 3 y de 9.41% a pH 9, con la misma cantidad de catalizador, 1 g L^{-1} de WO_3 , se observó un porcentaje de degradación del 94.1% con 2 g L^{-1} , 47% menos que el obtenido con una cantidad menor de WO_3 (0.5 g L^{-1} degradación 46.94%) [6]. Wei et al, por otro lado, depositaron películas delgadas de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ortorrómbico en cilindros de cuarzo con área de 4 cm^2 solo alcanzaron un 5% de degradación del colorante [12].

En general, los factores que afectan la capacidad de degradación del fotocatalizador son el pH de la solución química en la que se encuentra disuelto el colorante, la cantidad de catalizador, la fase cristalina y la forma en la que se presenta el material (polvo o recubrimiento)

2.7 Inmovilización de semiconductores en un soporte sólido

Las aplicaciones industriales de la fotocatálisis para la descontaminación de agua aún son poco numerosas alrededor del mundo. Los materiales semiconductores empleados como fotocatalizadores se han obtenido en diferentes formas, como polvos, películas (soportes planos) en una matriz orgánica o inorgánica (materiales compuestos). Al utilizar el fotocatalizador en forma de polvos, se generan problemas al tratar de recuperarlo, ya que por su tamaño de partícula la separación se dificulta haciendo que el proceso se vuelva costoso y no viable a gran escala. Por esto, se busca colocar al catalizador en un soporte inerte para eliminar la etapa de separación [46]. Sin embargo, al depositarlo sobre soportes planos, en forma de película, se reduce la cantidad de sitios activos y el área superficial, lo que limita la transferencia de masa y dificulta que los fotones lleguen a cada sitio de la superficie [47]. Entre algunas de las características que deben reunir los soportes, para implementar la tecnología fotocatalítica y hacer el proceso económicamente viable, se encuentran: alta transparencia a la energía de activación del catalizador, gran

área superficial, buena estabilidad mecánica y resistencia a la degradación fotocatalítica. Recientemente, se han reportado algunos trabajos en los que se han empleado sustratos o soportes, como cuarzo, vidrio, cerámicos, polímeros, entre otros [46] y diferentes métodos de obtención para el depósito del catalizador, como se observa en la revisión que se presenta en la Tabla 4. En estos trabajos la actividad de los materiales soportados fue valorada empleando diversos tipos de contaminantes.

En la búsqueda de la obtención de fotocatalizadores con un alto rendimiento, se ha tomado como una opción de soporte las espumas cerámicas entre estas las de carburo de silicio (SiC), que son altamente porosas y aunque su uso sigue siendo escaso, en comparación con otros soportes como espumas metálicas, placas de vidrio, etc., presenta varios beneficios, como una alta estabilidad térmica y química, pueden ser utilizadas en condiciones ácidas y básicas. Han sido empleadas para obtener fotocatalizadores eficientes de TiO₂, prometedores para su aplicación en los procesos de purificación de agua [48, 49]. Por ejemplo, Hao et. al, obtuvieron espumas de SiC, que fueron sintetizadas variando, la temperatura y la atmósfera en el tratamiento térmico, aplicando tratamientos con soluciones alcalinas o aplicando una oxidación a altas temperaturas, posteriormente éstas fueron recubiertas con TiO₂ y reportan una degradación cercana al 100% del ácido 4-aminobenzoico [50]. Otro caso es el de Kouamé et. al, quienes obtuvieron recubrimientos de TiO₂ sobre β-SiC, dichos recubrimientos fueron evaluados durante varios ciclos y reporta que después de 8 ciclos degradaron en un 90% el herbicida probado [51]. Por último, Plesch et. al, obtuvo recubrimientos de TiO₂ dopado con Zr lo cuales utilizo para la degradación de un herbicida, lo recubrimientos fueron obtenidos con diferentes proporciones de ácido acético como agente estabilizante y logró degradar hasta un 98% del contaminante (fenol) [49].

Tabla 4. Soportes utilizados para catalizadores.

Autor	Soporte	Catalizador	Método de obtención	Contaminante	Especificaciones del soporte
<i>Kouamé</i> [9]	Espuma de B-SiC	TiO ₂	Sol-gel	Diuron (herbicida)	35 mm de diámetro y 10 mm espesor
<i>Chester; Sabate</i> [52, 53]	Vidrio (Pyrex)	TiO ₂	Sol-gel	Cromo (VI) Atrazina	Tubo, cilindro
<i>Habibi</i> [54]	Vidrio	TiO ₂ ITO	Evaporación de haz de electrones	Amarillo reactivo 2	Portaobjetos de vidrio para microscopia
<i>Tennakone</i> [55]	Película de polietileno	TiO ₂	----	Fenol	Película comercial con espesor de 0.006 cm
<i>Ding</i> [56]	Carbón activado Alúmina (Al ₂ O ₃) Silica gel (SiO ₂)	TiO ₂	Deposición química en fase de vapor	-----	1/32 en extrusión cilíndrica Malla 50-80 Malla 60-100
<i>Fernández</i> [57]	Cuarzo	TiO ₂	Sol-gel	Ácido málico	Placas de 6 cm ²
<i>Malato</i> [58]	Esferas de vidrio	TiO ₂	Sol-gel	Fármacos	6 mm de diámetro
<i>Ma</i> [59]	Piedras porosas de lava	TiO ₂	Sol-gel	Azul de metileno	En grano de cerca de 2 mm de diámetro

Continuación Tabla 4

Sánchez [60]	Monolitos de PET	TiO ₂ -SiO ₂	Sol-gel	Tricloroetileno	10 mm x 10 mm
Carn [61]	Espumas de catalizador	TiO ₂	-----	-----	A partir de surfactantes catiónicos y aniónicos
Hao [50]	Espumas de SiC	TiO ₂	Sol-gel	Ácido 4-aminobenzoico	-----
Kouamé [51]	Espumas de SiC	TiO ₂	Sol-gel	Diuron (herbicida)	Espumas comerciales de la empresa SICAT
Plesch [49]	Espumas de Al ₂ O ₃	TiO ₂ -Zr	Sol-gel	Fenol	74.5 mm x 74.5 mm (9 mm de espesor) Se obtuvieron por el método de Schwartzwalder con espumas de poliuretano. Espumas comerciales Vukopor de Láník, a.s.

Otra alternativa de soporte que desde su descubrimiento ha llamado la atención para su aplicación en fotocatalisis, son los aerogeles de silicio, que son materiales que presentan alta porosidad y estabilidad térmica, además de un área superficial grande. Están formados por una matriz de SiO_2 en combinación con otros óxidos semiconductores como el TiO_2 , se obtienen generalmente a partir del método sol-gel [62, 63].

2.8 Métodos químicos de síntesis de semiconductores

Entre los métodos de obtención de materiales semiconductores se encuentran las técnicas de síntesis química que se basan principalmente en la intervención de reacciones químicas a partir de uno o varios precursores, para la formación del material de interés mediante el crecimiento de partículas. Las propiedades básicas de los materiales como: morfología, fase cristalina, estructura, pureza, tamaño de partícula y, en caso de recubrimientos el espesor, dependen directamente de las condiciones del proceso. Algunos ejemplos de estas técnicas para la obtención de recubrimientos son el depósito por vapores a presión atmosférica o a baja presión, spray pirólisis, baño químico, sol-gel, etc. [64].

2.8.1 Sol-gel

Es un método de obtención de materiales inorgánicos que incluyen películas delgadas, fibras, partículas, aerogeles etc. Gracias a que el método permite una manipulación a nivel molecular de las diversas etapas de una reacción, es posible sintetizar nuevos materiales de alta pureza controlando las características de la microestructura. Es uno de los métodos que ofrece mayores ventajas cuando se trata de producir estructuras homogéneas a niveles nanométricos [39, 47], siguiendo las rutas que se muestran en la Figura 10.

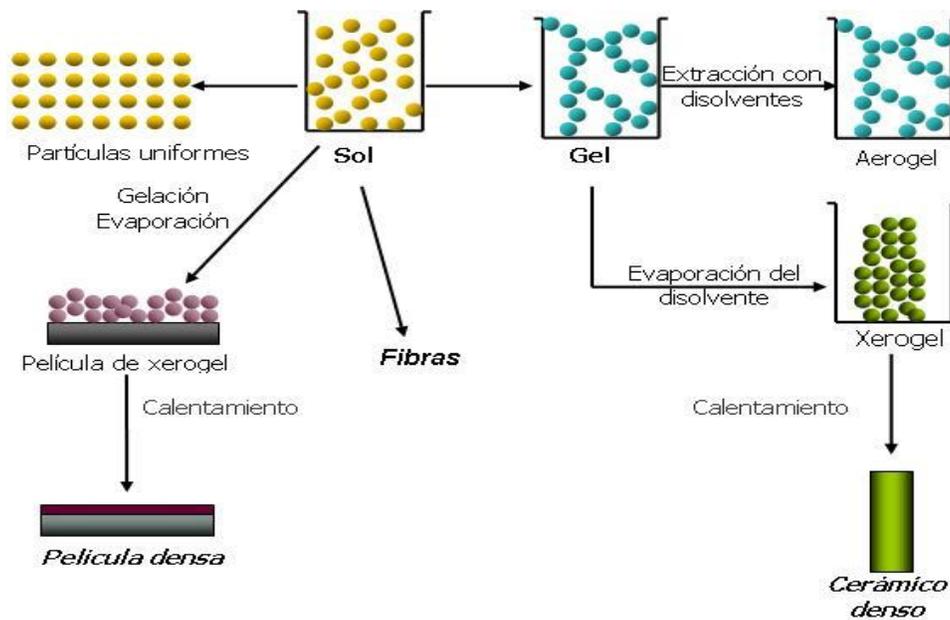


Figura 10. Etapas del proceso sol-gel, para la obtención de diversos materiales [65].

Es la técnica química más utilizada en la síntesis de fotocatalizadores, ya sea en forma de polvos o recubrimientos. Generalmente es económica, fácil de operar y alcanzable a bajas temperaturas. Se puede usar fácilmente para el depósito sobre sustratos con superficies complejas [66].

El proceso sol-gel generalmente se inicia con una solución química que se comporta como un precursor para formar un sol y posteriormente un gel. Se basa en la formación de redes poliméricas de óxidos metálicos a través de reacciones de hidrólisis y condensación, que lleva a la formación del gel. En el último paso, el disolvente debe eliminarse de la estructura producida a través de un proceso de secado. Posteriormente, se aplica un tratamiento térmico para mejorar la estabilidad estructural y las propiedades mecánicas. Los alcóxidos metálicos del metal que compone al óxido suelen ser excelentes precursores [66, 67]. Los recubrimientos a partir del método sol-gel pueden ser obtenidos de diferentes formas, por ejemplo, mediante inmersión-remoción (*dip-coating* en inglés) del sustrato en la solución precursora, el cual se describe a continuación:

Dip-coating: el sustrato se introduce en la solución hasta que se recubre perfectamente, luego a velocidad constante se extrae. Una vez que se extrae, en la superficie del sustrato se propician reacciones de hidrólisis y condensación, permitiendo la formación de un sólido que se adhiere a la superficie obteniendo una película, la cual se seca y después se le aplica un tratamiento térmico como se muestra en la Figura 11 [32].

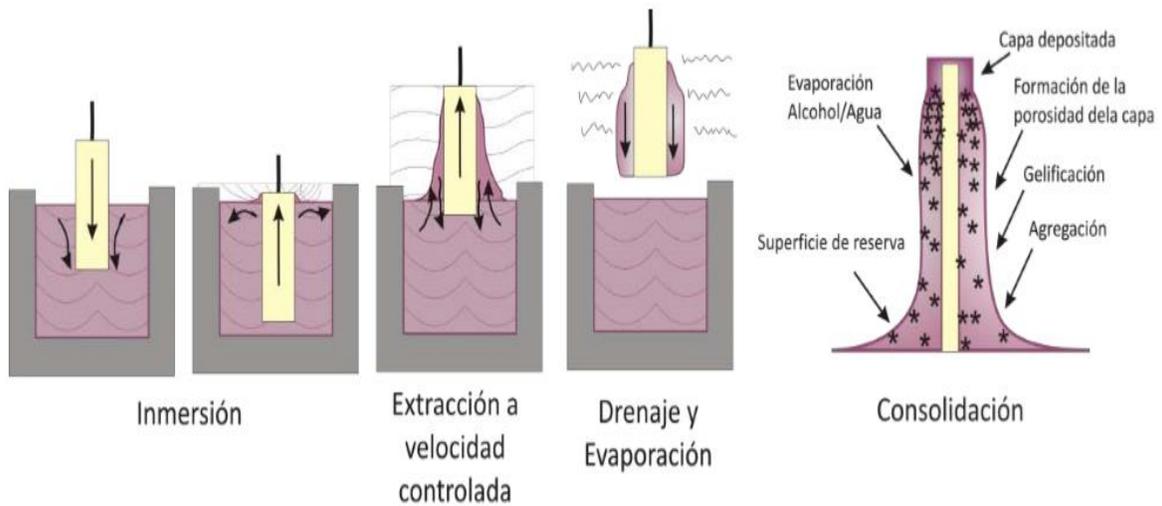


Figura 11. Depósito de una película por *dip-coating* [32].

3. Materiales y métodos

Los fotocatalizadores de WO_3 se obtuvieron por el método sol-gel usando una solución precursora de hexacloruro de tungsteno y dos concentraciones en peso de polietilenglicol (PEG-300), 0.125 y 0.5%. El polietilenglicol fue agregado a la mezcla, debido a que se comporta como un agente estabilizante de la solución, además, se ha reportado que la presencia de éste promueve la adherencia del WO_3 , se ha utilizado para la obtención de películas porosas y por último aumenta el espesor de los recubrimientos [68–70].

Los fotocatalizadores se obtuvieron de tres formas: i) recubrimientos sobre sustratos de carburo de silicio (SiC), ii) monolitos en una matriz de óxido de silicio (SiO_2) y iii) polvos. Después de la síntesis se aplicaron tratamientos térmicos a 350 y 450 °C para estudiar el efecto del tratamiento sobre la fase cristalina.

Los sustratos regularmente empleados para la obtención de materiales fotocatalíticos soportados, son esferas, placas y cilindros de vidrio, así como espumas cerámicas de diversos materiales como alúmina, carburo de silicio, entre otros [9, 49–52, 54, 58]. Las espumas cerámicas además de estabilidad mecánica, química y térmica, presentan otras ventajas asociadas a su estructura tridimensional porosa, como baja densidad, buena permeabilidad, bajas caídas de presión, baja resistencia al flujo [49] y una gran área superficial. Considerando que, en el presente trabajo, se buscó utilizar un sustrato con alta área superficial, se decidió utilizar espumas de SiC de la empresa ASKCHEMICALS. Estas espumas son una red tridimensional abierta con una porosidad de 10 PPI (poros por pulgada), con una temperatura máxima de operación de 1450 °C y una densidad de 0.85 g/cm³. La estructura micrométrica del SiC se observa en las imágenes de la Figura 12, se aprecia una estructura porosa asociada con una morfología irregular conformada por diversas estructuras, como, placas y fibras de diferentes tamaños, atribuyendo a esto su área superficial.

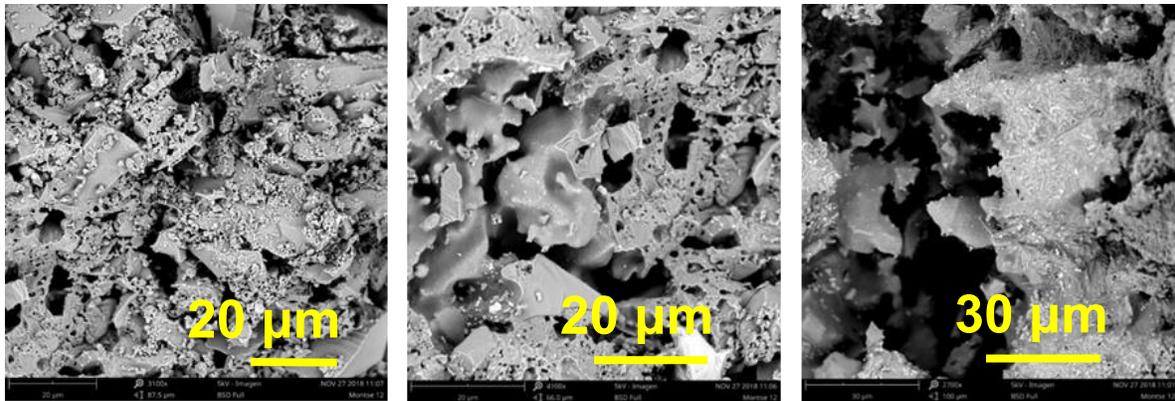


Figura 12. Micrografías SEM del sustrato de SiC.

En la Tabla 5 se enlistan las muestras preparadas y estudiadas en este trabajo y en la Figura 13 se resumen los procedimientos de preparación de los materiales.

Tabla 5. Materiales sintetizados en este trabajo.

Tipo	Muestra	Temperatura (°C)
Recubrimiento	WO ₃ -0% PEG	350
	WO ₃ -0.125% PEG	
	WO ₃ -0.5% PEG	
	WO ₃ -0% PEG	450
	WO ₃ -0.125% PEG	
	WO ₃ -0.5% PEG	
Monolito	WO ₃ /SiO ₂ -0% PEG-1:1	350
	WO ₃ /SiO ₂ -0.125% PEG-1:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0.5% PEG-1:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0% PEG-3:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0.125% PEG-3:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0.5% PEG-3:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0% PEG-1:1	450
	WO ₃ /SiO ₂ -0.125% PEG-1:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0.5% PEG-1:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0% PEG-3:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0.125% PEG-3:1	
	WO ₃ /SiO ₂ -0.5% PEG-3:1	
Polvos	P-WO ₃ -0% PEG	350
	P-WO ₃ -0.125% PEG	
	P-WO ₃ -0.5% PEG	
	P-WO ₃ -0% PEG	450
	P-WO ₃ -0.125% PEG	
	P-WO ₃ -0.5% PEG	

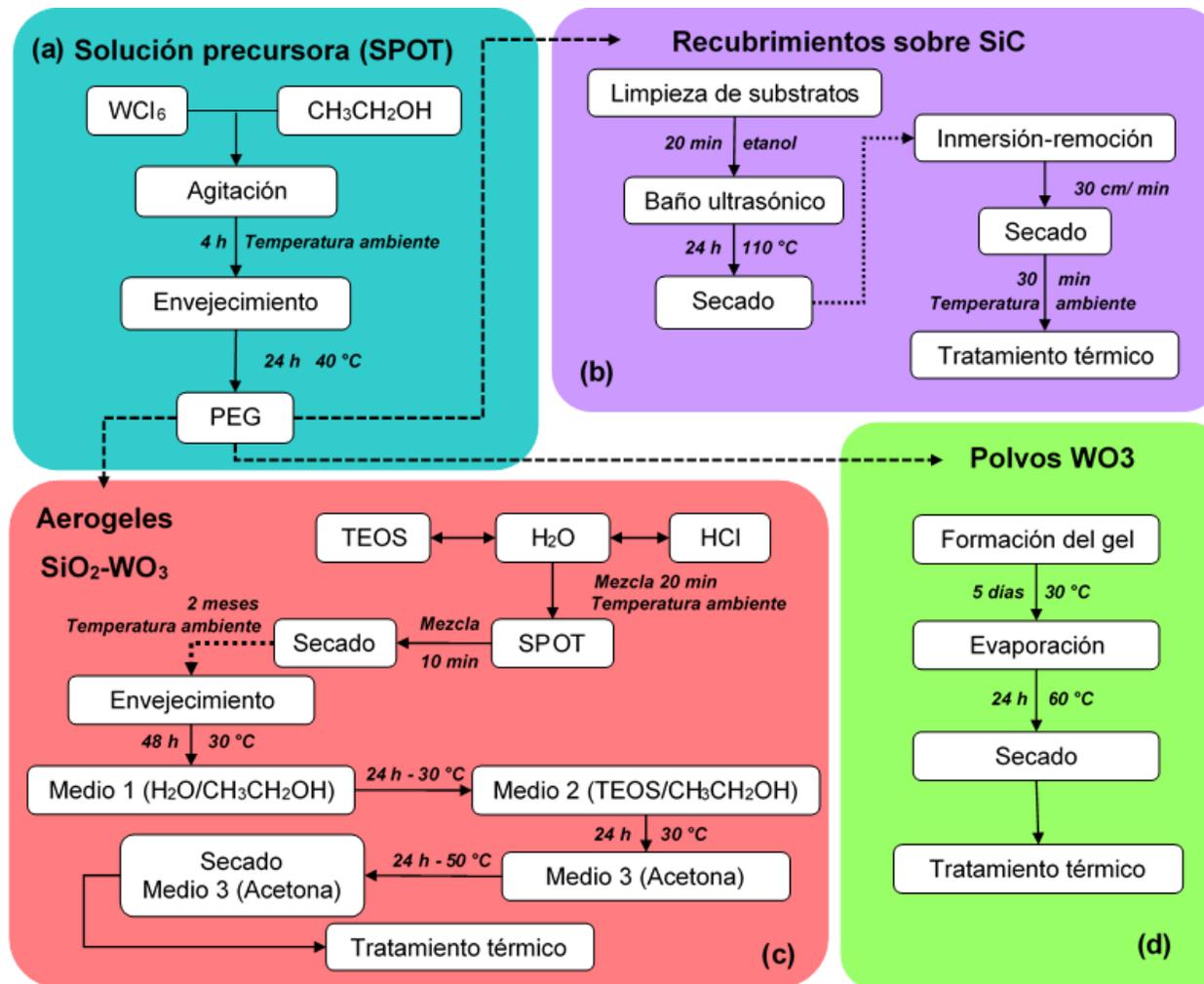


Figura 13. Metodología de obtención de los fotocatalizadores, (a) Solución precursora, (b) Recubrimientos de WO₃ en SiC, (c) Aerogeles SiO₂-WO₃, (d) Polvos WO₃.

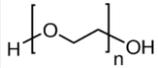
3.1 Síntesis de los materiales fotocatalíticos

3.1.1 Solución precursora de óxido de tungsteno

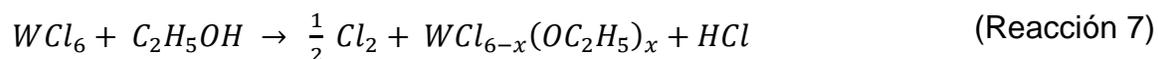
La solución precursora de óxido de tungsteno (SPOT) se preparó mezclando 0.5 g de hexacloruro de tungsteno (WCl_6) con 10 mL etanol anhidro, se mantuvo en agitación constante durante cuatro horas a temperatura ambiente, posteriormente se colocó en un horno a temperatura de 40 °C durante 24 h, para propiciar su envejecimiento [71, 72]. Pasadas las 24 h, la mezcla se separó en partes iguales y se les adicionaron las dos cantidades de PEG, 0.125 y 0.5%, posteriormente, las mezclas fueron colocadas en agitación durante 10 min para homogenizar [70].

La SPOT fue utilizada para sintetizar los recubrimientos, monolitos y polvos. En la Tabla 6 se presentan las características de los reactivos utilizados en la solución precursora y en la Figura 13 (a) se esquematiza el procedimiento de obtención de la SPOT.

Tabla 6. Reactivos utilizados para la síntesis de la solución precursora de óxido de tungsteno.

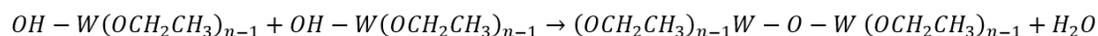
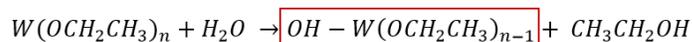
Nombre	Fórmula	Marca	Pureza
Hexacloruro de tungsteno	WCl_6	Sigma Aldrich	99.9%
Etanol anhidro	CH_3CH_2OH	J. T. Baker	99.9%
Polietilenglicol		Sigma Aldrich	Mn 300

Las condiciones a las que se expone la mezcla propician la formación de un alcóxido, por una reacción de reducción de tungsteno (W^{+6} a W^{+5}) con una liberación de iones cloruro y la formación de cloruro de hidrógeno (Reacción 7) [71], [73].



En la Reacción 7 se presenta la formación de HCl, que se forma al sustituir un cloro por un grupo alcóxi en la esfera de coordinación del tungsteno, con la liberación de iones H⁺, debido a esto se propicia la formación de enlaces terminales de W-O-H. De acuerdo a las reacciones del método sol-gel, una vez formado el alcóxido, éste reacciona con agua proveniente del sistema o el ambiente para formar enlace HO-W a los cuales se le denomina especies hidrolizadas, que se caracterizan por ser altamente reactivas; a este proceso se le denomina hidrólisis. Una vez formadas las especies hidrolizadas, éstas siguen un proceso de policondensación en la que se eliminan las moléculas de etanol o agua; la policondensación puede seguir dos rutas: en la primera dos especies hidrolizadas reaccionan para formar el enlace W-O-W liberando agua en el proceso; la segunda consiste en la reacción del alcóxido con una especie hidrolizada, liberando el alcohol correspondiente y formado el enlace W-O-W. Los mecanismos de hidrólisis y condensación se presentan en la Figura 14.

Formación de la especie hidrolizada (**Hidrólisis**)



Ruta 1: dos especies hidrolizadas reaccionan para formar el enlace W-O-W y liberar agua.



Ruta 2: una especie hidrolizada reacciona con el alcóxido para formar el enlace W-O-W y liberar etanol.

Figura 14. Mecanismo de hidrólisis y condensación del alcóxido de tungsteno.

3.1.2 Obtención de recubrimientos de WO₃ sobre SiC y vidrio

El procedimiento de obtención de los recubrimientos de WO₃ sobre las espumas de SiC se presenta en la Figura 13 (b). Primero, se realizó la limpieza de los substratos; para ello las espumas de SiC se colocaron en etanol en un baño ultrasónico durante 20 min, posteriormente se pasaron a un horno a 110 °C por 24 h, con el fin de retirarles el solvente [9] y una vez secas se pesaron.

Los recubrimientos se obtuvieron mediante *dip-coating* de las espumas de SiC en la solución SPOT, empleando un inmersor que controla la velocidad de entrada y de salida del sustrato en la solución. Una vez que el sustrato se sumergió en la solución, se dejó durante 5 min para su difusión en los poros, posteriormente fue removido a una velocidad de 30 cm/min y se dejó secar durante 30 min a temperatura ambiente [51]. Finalmente, se le dió un tratamiento térmico a 350 y 450 °C durante una hora y se pesó para obtener la cantidad de material depositado, a partir de la Ecuación 1:

$$W_f - W_0 = WO_3 \text{ depositado (g)} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde el W_f es el peso final en gramos del sustrato de SiC con el material depositado y W_0 es el peso en gramos de los sustratos secos y limpios. La masa (en mg) del material depositado por gramo de sustrato se obtuvo con la Ecuación 2.

$$\frac{WO_3 \text{ depositado (mg)}}{\text{peso seco}_{(SiC)} (g)} = \text{Material depositado}_{SiC-WO_3} \left(\frac{mg}{g} \right) \quad (\text{Ecuación 2})$$

Para las mediciones de difracción de rayos X, se obtuvieron películas sobre vidrios portaobjetos de 28 x 36 x 1.2 mm, siguiendo la metodología antes descrita. Antes del depósito, los sustratos se lavaron con jabón neutro, se enjuagaron con agua destilada y fueron colocados en mezcla crómica durante 24 h, posteriormente se pusieron en un baño de ácido nítrico (HNO₃) a 70 °C por 3 horas y finalmente se enjuagaron con agua destilada.

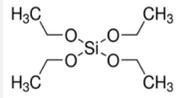
3.1.3 Obtención de aerogeles de SiO₂-WO₃ en forma de monolitos

Para preparar los aerogeles, se utilizó una matriz de óxido de silicio con diferentes proporciones de WO₃. Para ello fue necesario hacer un gel a partir de una mezcla de las soluciones precursoras de ambos óxidos. En la Figura 13 (c) se presentan, el método de obtención de la solución precursora de óxido de silicio y las etapas del tratamiento de envejecimiento.

3.1.3.1 Solución precursora de óxido de silicio

La solución precursora de óxido de silicio (SPOS) se obtuvo mezclando tetraetilortosilicato (TEOS), agua desionizada y ácido clorhídrico (HCl) en una relación molar de 0.2:0.72:9.87x10⁻³, respectivamente. Esta mezcla se colocó en agitación constante durante 20 min hasta que se completó la hidrólisis del TEOS. En la Tabla 7 se muestran las características de los reactivos utilizados.

Tabla 7. Reactivos utilizados para la síntesis de la solución precursora de SiO₂ (SPOS).

Nombre	Fórmula	Marca	Pureza
<i>Tetraetil ortosilicato</i>		Sigma Aldrich	98%
<i>Ácido Clorhídrico</i>	HCl	Sigma Aldrich	37%

3.1.3.2 Obtención de monolitos

Para obtener los monolitos se mezclaron las soluciones precursoras (SPOS: SPOT), en proporción de 1:1 y 3:1; la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 10 min para homogenizar, posteriormente, se pasó a recipientes transparentes (38 x 61 x 15 mm) y se mantuvo a temperatura ambiente durante dos meses, para propiciar la formación del gel.

3.1.3.3 Tratamiento de envejecimiento de monolitos

Este tratamiento consistió en una serie de enjuagues con diferentes sustancias para extraer el solvente remanente de los monolitos y obtener piezas mecánicamente estables [74]. Este proceso consta de cuatro etapas que son descritas a continuación:

- Mezcla agua/etanol: La pieza se sumergió en una mezcla de agua y etanol con una relación molar de 0.55:0.065, se colocó en un horno a 30 °C durante 48 h para evaporar el solvente.

- b) Mezcla TEOS/etanol: después de las 48 h la pieza fue inmersa en una mezcla de TEOS y etanol con una proporción en volumen del 20% de TEOS, por 24 h a 30 °C.
- c) Baño de acetona: la pieza se colocó en un recipiente con acetona y se mantuvo a 30 °C durante 24 h, como acondicionamiento al proceso de secado.
- d) Secado y tratamiento térmico: la pieza se enjuago con acetona y se secó a 50 °C durante 24 h y por último se dieron tratamientos térmicos a 350 y 450 °C durante una hora.

3.1.4 Obtención de polvos de WO₃

Paralelo a la obtención de los recubrimientos se obtuvieron como materiales secundarios los polvos, bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico y porcentaje de PEG. Para esto la solución precursora de óxido de tungsteno (SPOT) se colocó en una atmósfera con humedad de 27% durante 3 h, propiciando la formación del gel, que fue expuesto durante 5 días a temperatura ambiente en la campana de extracción para evaporar los solventes. Después de este tiempo los geles se colocaron en una estufa a 60 °C durante 24 h, posteriormente se trituraron en un mortero de ágata para obtener los polvos que fueron tratados térmicamente a 350 y 450 °C por una hora. El procedimiento de obtención de polvos se presenta en la Figura 13 (d).

3.2 Caracterización de los materiales

Después de la síntesis de los materiales y de los tratamientos térmicos, se realizó una caracterización fisicoquímica, en donde se evaluó la estructura cristalina empleando difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), la morfología superficial se determinó con microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y la estructura molecular con espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés). A continuación, se describen los fundamentos de las técnicas de caracterización y las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los análisis.

3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X consiste básicamente en un haz de rayos X que al incidir sobre un material cristalino, es dispersado en todas direcciones, generando los patrones de difracción, cuando se cumple la ley de Bragg. A partir del análisis de los patrones de difracción es posible la identificación de la fase cristalina e incluso de las posiciones de los átomos dentro del cristal.

3.2.1.1 Ley de Bragg

El haz de rayos X incide en la superficie del cristal formando un ángulo θ , una porción del haz se difunde por la capa de átomos de la superficie, la porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida y la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente, como se presenta en la Figura 15. Existen dos requisitos para la difracción de rayos X, el primero, que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y el segundo, que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera regular. En la Ecuación 3 se presenta la ecuación de Bragg; se generará una interferencia constructiva solo si el ángulo de incidencia y el de salida cumplen con las condiciones de la ecuación de Bragg, todos los demás ángulos producen interferencias destructivas [75].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \therefore \quad \sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia que hay entre planos y finalmente θ es el ángulo de incidencia del rayo.

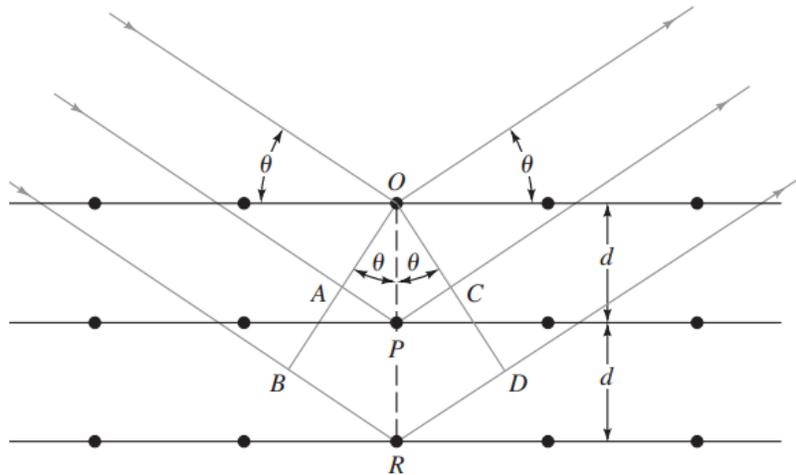


Figura 15. Difracción de rayos X en un cristal [75].

La estructura cristalina de los materiales se obtuvo con un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con detector Lynx Eye, operado a 40 kV y 40 mA, usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. El intervalo angular 2θ fue entre 10 y 90° y el paso angular de 0.02° con un tiempo de acumulación de 1 s.

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica que permite caracterizar la superficie de un material, involucra la obtención de imágenes de las superficies de sólidos, proporcionando información morfológica de las muestras. Su funcionamiento se basa en que un haz de electrones llega a la superficie de la muestra sólida y se realiza un barrido sobre el eje X y eje Y, recibiendo una señal en eje Z, estas señales corresponden a electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X, catodoluminiscencia y los electrones transmitidos, como se presenta en la Figura 16. De los cuales los electrones retrodispersados y secundarios son los que se usan para construir la imagen [75].

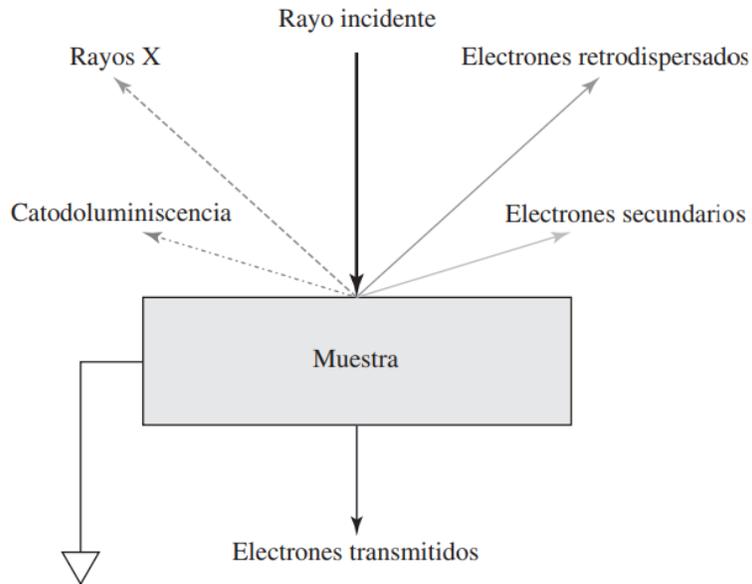


Figura 16. Diagrama de las señales que se generan en un microscopio electrónico de barrido [75].

Para explorar la morfología de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido Phenom Pro Desktop SEM y un Jeol JSM-7600F en modo de alto vacío, operado con un voltaje de aceleración de 25 kV que cubre un área de 0.042 mm² para la espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS).

3.2.3 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Es una técnica analítica que estudia la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Se basa en el cambio de los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas, a los cuales le corresponde una frecuencia específica, lo que permite identificar los grupos funcionales que componen la molécula. [75–77].

Esta técnica se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras, comparar los cambios provocados por los tratamientos térmicos, la presencia del PEG y en el caso de los aerogeles SiO₂-WO₃, el efecto de la relación SPOS:SPOT. El equipo utilizado fue un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Two por reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés).

3.3 Evaluación de la capacidad de adsorción del WO₃

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en dos etapas: la primera consistió en evaluar la capacidad de adsorción de polvos de WO₃ y la segunda consistió en una optimización de los parámetros significativos en el proceso de adsorción. Se utilizó un colorante catiónico (azul de metileno-AM) y un colorante aniónico (naranja ácido 7-NA7). Los experimentos se realizaron en un reactor tipo batch a temperatura de 25 ± 2 °C.

Estas pruebas se realizaron con el fin de garantizar la adsorción del colorante en la superficie del catalizador para posteriormente inducir la fotocatalisis y que hubiera una mayor disposición del colorante.

3.3.1 Capacidad de adsorción

Las pruebas de adsorción se realizaron a los polvos de WO₃ con un tratamiento térmico de 500 °C los cuales presentaron una fase cristalina monoclinica, dado que esta fase es la que reporta la mayor actividad fotocatalítica. Se probaron dos factores que influyen en el proceso de fotocatalisis, la cantidad de WO₃ y la concentración inicial del colorante y se probó con dos colorantes (azul de metileno y naranja ácido 7), las condiciones utilizadas se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones experimentales para la evaluación de la capacidad de adsorción de los polvos del WO₃.

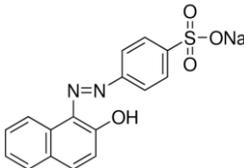
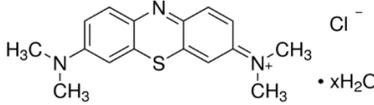
Cantidad de óxido (wo ₃)		Concentración inicial de colorante	
<i>m</i> ₁	10 mg	<i>c</i> ₁	2 mg L ⁻¹
<i>m</i> ₂	30 mg	<i>c</i> ₂	6 mg L ⁻¹
<i>m</i> ₃	50 mg	<i>c</i> ₃	10 mg L ⁻¹
<i>m</i> ₄	70 mg		

Para determinar la concentración del colorante en el proceso de remoción por adsorción, se utilizó una curva patrón con la que se correlacionó la concentración del colorante y la absorbancia de acuerdo a la Ley de Beer-Lambert. Se calculó la regresión lineal y se obtuvo la ecuación de la recta. Los equipos utilizados tanto para la caracterización de adsorción como para la evaluación fotocatalítica se muestran en la Tabla 9 y los reactivos se muestran en Tabla 10.

Tabla 9. Equipos utilizados en las pruebas de adsorción y evaluación fotocatalítica.

Nombre	Marca	Modelo
Espectrofotómetro UV-Vis	Perkin Elmer	Lambda 35
Potenciómetro	Conductronic	pH45
Centrifuga	Eppendorf	5702R
Balanza analítica	OHAUS	Pioneer

Tabla 10. Reactivos utilizados en la evaluación fotocatalítica y en las pruebas de adsorción.

Nombre	Formula	Marca	Pureza
Naranja ácido 7		Sigma Aldrich	≥85%
Azul de metileno		Sigma Aldrich	≥97%
Ácido Clorhídrico	HCl	Sigma Aldrich	37%
Hidróxido de sodio	NaOH	J.T. Baker	90%

Los ensayos se realizaron en un volumen de 100 mL de solución acuosa del colorante, fueron agitados continuamente durante 120 min. Cada 20 min se tomaron alícuotas de 5 mL, las cuales fueron centrifugadas a 4300 rpm durante 10 min, el sobrenadante fue analizado con espectroscopia UV-Vis, para ello se midió la absorbancia de las muestras a 664 nm para AM y 486 nm para NA7, que son las longitudes de onda donde se presenta el máximo de adsorción de cada colorante. La relación de concentración-absorbancia se obtuvo a partir de la curva patrón mencionada en el apartado anterior. El porcentaje de adsorción se determinó mediante la Ecuación 4:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde C_0 ($mg L^{-1}$) es la concentración inicial, y C_t ($mg L^{-1}$) es la concentración a un determinado tiempo. Adicionalmente, se determinó la capacidad de adsorción del óxido a un tiempo dado, empleando la Ecuación 5:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (\text{Ecuación 5})$$

La cual se refiere a la cantidad de colorante adsorbido (mg) por unidad de masa del óxido (g), donde la C_0 es la concentración inicial del colorante, C_t es la concentración en un tiempo dado, m es la masa de adsorbente utilizada y V es el volumen de la solución acuosa del colorante usada en el ensayo.

A partir de este diseño se realizó un análisis de varianzas (ANOVA) para determinar cuál de estos factores afectaba de manera significativa la capacidad de adsorción del colorante, además se obtuvieron las cinéticas de adsorción y el ajuste a la isoterma de Langmuir.

3.3.2 Optimización del proceso de adsorción

Para la optimización del proceso de adsorción se realizó un diseño Box-Behnken, el cual es un tipo de diseño experimental que sirve para ajustar superficies de

respuesta. Este diseño consistió en una combinación de un diseño 2^k con puntos centrales, en donde los factores que se consideraron fueron la cantidad de WO_3 , la concentración inicial del colorante y el pH; con tres niveles, que se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones experimentales del diseño Box-Behnken.

Niveles	Cantidad de WO_3 (mg)	Concentración inicial del colorante (mg L ⁻¹)	pH
Alto	70	3	10
Medio	50	2	6
Bajo	30	1	2

El pH fue ajustado con soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) al 0.1 M. A partir de este experimento se obtuvieron las condiciones adecuadas para la obtención del máximo de adsorción, tanto para colorantes aniónicos (NA7) como catiónicos (AM).

3.4 Evaluación fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales se utilizó como molécula contaminante el colorante naranja ácido 7 (NA7); su degradación fue evaluada empleando espectroscopia UV-Vis a 486 nm que es la longitud de onda de su máximo de absorción [12].

3.4.1 Evaluación fotocatalítica de los recubrimientos de WO_3

La evaluación de los recubrimientos se realizó en un sistema tipo batch que consistió en una caja acoplada con una lámpara de 5 LED's Royal Blue, de 3 W cada uno, con una longitud de onda de 440-450 nm. En el interior de la caja se colocó un recipiente de vidrio con 120 mL de solución acuosa del NA7, con una concentración inicial de 2 mg L⁻¹ y un pH 2, que fueron las condiciones en las que se obtuvo la máxima adsorción como se verá en el capítulo de resultados. El pH se

ajustó con una solución acuosa de ácido clorhídrico al 1 M. El substrato, con el material depositado, se colocó suspendido en la solución y se mantuvo en agitación constante durante 330 min. El sistema se muestra en la Figura 17.

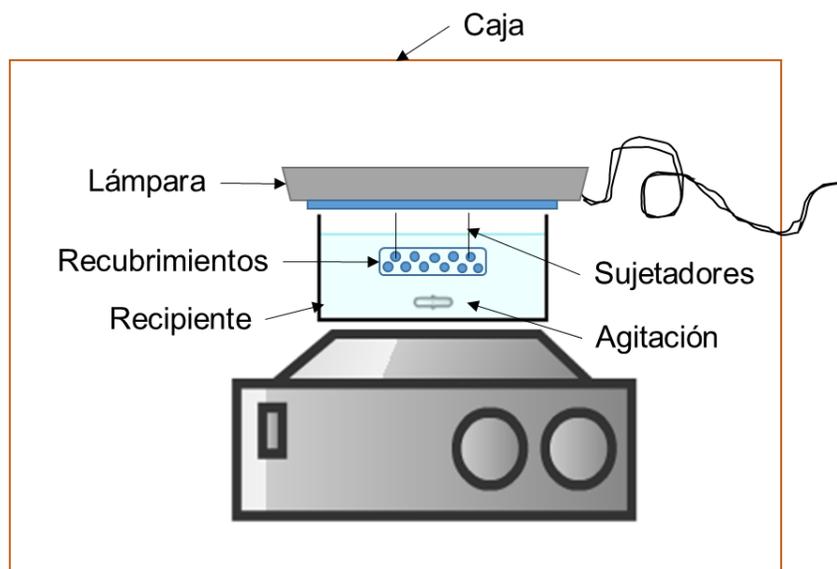


Figura 17. Arreglo experimental utilizado en el proceso de fotocatalisis.

Previamente al encendido de las lámparas, se agitó 90 min en oscuro para asegurar la disponibilidad del colorante para el proceso de fotocatalisis, conforme a los resultados de las pruebas de adsorción. Se tomaron alícuotas de 3 mL cada 15 min durante el periodo de adsorción, una vez encendidas las lámparas las alícuotas se tomaron cada 20 min. Las muestras fueron analizadas por espectroscopia UV-Vis. El porcentaje de degradación se determinó empleando la Ecuación 6.

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{[NA7]_0 - [NA7]_f}{[NA7]_0} * 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde $[NA7]_0$ es la concentración inicial del colorante en mg L^{-1} y $[NA7]_f$ es la concentración final en mg L^{-1} .

3.4.2 Evaluación fotocatalítica de los polvos de WO₃

El mismo sistema y las mismas condiciones se repitieron para los polvos dónde se colocaron 70±10 mg de WO₃, se tomaron alícuotas de 5 mL, éstas fueron tomadas cada 30 min, durante 300 min. Una vez tomadas las alícuotas fueron centrifugadas durante 20 min a 4300 rpm. El sobrenadante fue analizado por espectroscopia UV-Vis.

3.4.3 Evaluación fotocatalítica de los monolitos de SiO₂-WO₃

De igual manera se realizó la evaluación en un sistema tipo batch, la lámpara utilizada en este sistema estaba conformada con 3 LED's ultravioleta con una longitud de onda de 380-390 nm y 3 LED's royal blue con longitud de onda de 440-450 nm.

El volumen de solución acuosa fue de 50 mL, y la cantidad del catalizador fue de 70±10 mg. Para evaluar el efecto de los diversos factores se propuso un diseño experimental multifactorial, donde los factores y las condiciones se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones experimentales para la evaluación de SiO₂-WO₃.

Concentración inicial de colorante (mg L ⁻¹)	PEG (%)	Proporción SPOS:SPOT	Tratamiento térmico (°C)	pH
2	0	1:1	350	2
	0.125		450	6
	0.5	10		

El tiempo total de agitación fue de 300 min, los primeros 90 min fueron en medio oscuro. Se tomaron alícuotas de 4 mL cada 30 min, las cuales fueron analizadas por espectroscopia UV-Vis.

3.4.4 Identificación de los productos de degradación

Los productos de degradación fueron determinados a partir de espectroscopia UV-Vis y cromatografía de líquidos (HPLC). Se les realizó un barrido desde los 200 a los 800 nm, para identificar la formación del principal producto de degradación del NA7, el ácido sulfanílico, cuya máxima banda de adsorción se ubica a los 250 nm. El análisis por HPLC se realizó en un HPLC 1220 Infinity LC (Agilent Technologies), equipado con una columna SB-C18 (150 x 4.6 mm, y tamaño de partícula 5 μm) y un detector ajustado a los 254 nm. La fase móvil fue una mezcla de metanol/ agua ambos grado HPLC, el gradiente utilizado fue de 0/100 a 100/0 en 30 min, con un flujo de 0.8 mL min^{-1} [78]. Se inyectaron 20 μL , y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Se utilizó como estándar ácido sulfanílico de la marca Sigma Aldrich con una pureza de 99%.

4. Resultados y discusión

A continuación se presenta el análisis de los resultados más relevantes obtenidos en la etapa de experimentación de cada uno de los materiales preparados. El capítulo se divide en cinco secciones. En la primera sección se presentan las características físicas de los materiales, como color, cantidad de material depositado (en caso de los recubrimientos en SiC), dimensiones y masa (en caso de los monolitos). De la segunda a la cuarta sección se presentan la caracterización de los materiales y por último se presenta la evaluación fotocatalítica de los materiales, i) las pruebas de adsorción y ii) el proceso de fotodegradación del colorante.

4.1 Obtención de los materiales fotocatalíticos

4.1.1 Recubrimientos de WO_3 sobre SiC

Los recubrimientos se obtuvieron sobre piezas de la espuma de SiC, con dimensiones aproximadas de 30 x 30 x 20 mm, como las mostradas en la Figura 18.

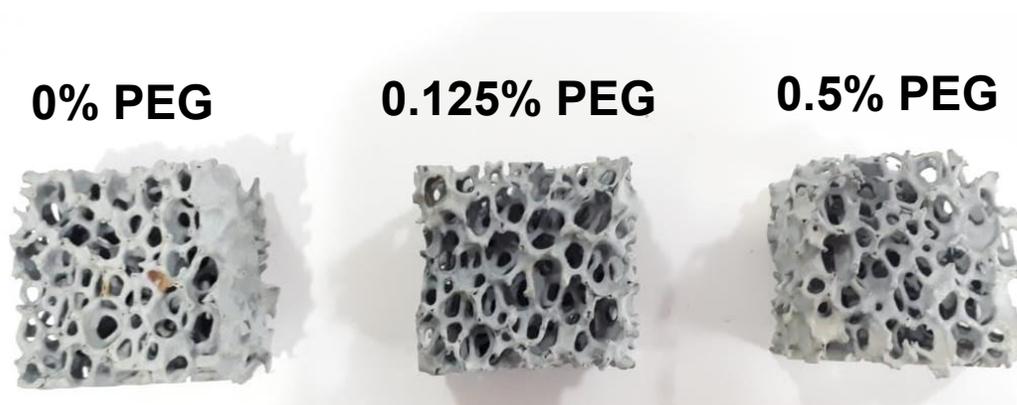


Figura 18. Fotografías de las espumas de SiC con los recubrimientos de WO_3 obtenidos a 450 °C y diferentes concentraciones de PEG.

La cantidad de material depositado (WO_3) por gramos de sustrato, con diferentes concentraciones de PEG (0.125 y 0.5%) y tratamientos térmicos (350 y 450 °C) se

presenta en la Tabla 13, también se presenta para las películas depositadas sobre vidrio.

Tabla 13. Material depositado (WO_3) en SiC y vidrio a diferentes concentraciones de PEG y tratamientos térmicos.

PEG (%)	Tratamiento térmico (°C)	WO_3 depositado en SiC (mg/g)	WO_3 depositado en vidrio (mg/g)
0	350	7.25	0.14
	450	6.57	0.11
0.125	350	7.71	0.15
	450	7.54	0.18
0.5	350	7.62	0.17
	450	6.97	0.18

La mayor cantidad de WO_3 depositado se obtuvo con la concentración de 0.125% de PEG en SiC, mientras que con vidrio se obtuvo con 0.125 y 0.5% de PEG. La cantidad de material depositado puede ser relacionado tanto con la concentración de PEG, como con la temperatura de tratamiento. Se ha reportado que cuando los recubrimientos se obtienen por *dip-coating* se observa un ligero incremento en el espesor del recubrimiento cuando se utiliza PEG [70]. Aunque no existe una variación significativa entre las masas depositadas sobre SiC para todas las condiciones, es importante destacar que la cantidad de material depositado sobre SiC es 50 veces mayor que sobre el vidrio, debido a la mayor área superficial de la espuma.

4.1.2 Polvos de WO_3

Los polvos que se obtienen de las reacción del WCl_6 con etanol y que son secados a temperatura ambiente presentan un color verde; después del tratamiento térmico a 350 °C tomaron una coloración oscura, mientras que a 450 °C estos se tornan color amarillo, como se muestra en la Figura 19, estos cambios se relacionan con el estado de oxidación del tungsteno, el color amarillo es un indicativo de que el

tungsteno se encuentra completamente oxidado (W^{6+}), el color azul oscuro se asocia con una oxidación incompleta, es decir, el material posee aun átomos reducidos de tungsteno (W^{4+} y W^{5+}) [31].



Figura 19. Fotografías de las muestras de polvos de WO_3 sin PEG, mostrando la coloración respecto al tratamiento térmico.

4.1.3 Monolitos de SiO_2-WO_3

Los monolitos obtenidos a partir de aerogeles fueron piezas irregulares transparentes de color amarillo, de diversos tamaños, pero se seleccionaron mediante un tamizado aquellas mayores a 2 mm, en la Tabla 14 se presenta la masa en gramos de diferentes monolitos obtenidos con diferentes concentraciones de PEG y relación de las soluciones precursoras.

Tabla 14. Monolitos de SiO_2-WO_3 con tamaño mayor a 2 mm.

Proporción (SPOS:SPOT)	Concentración de PEG (% en peso)	Monolitos ≥ 2 mm (g)
1:1	0	1.14
	0.125	0.79
	0.5	1.46
3:1	0	0.82
	0.125	2.34
	0.5	1.46

Cuando la proporción de SPOS es mayor (3:1) se obtuvieron piezas hasta de 15 mm, mientras que con la misma proporción (1:1) de las soluciones precursoras, SPOS:SPOT, los tamaños se redujeron, obteniendo piezas que van desde los 2 hasta los 5 mm. En la Figura 20 se presentan algunas de las piezas de mayor tamaño. De igual manera que con los polvos, después del tratamiento térmico se presenta un cambio de color, a negro y café para las piezas tratadas a 350 y 450 °C respectivamente.

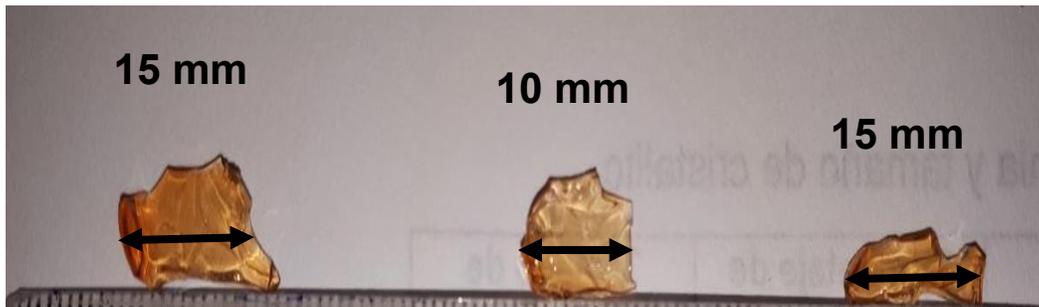


Figura 20. Monolitos de SiO₂-WO₃.

4.2 Estructura cristalina

4.2.1 Recubrimientos de WO₃ sobre SiC

En la Figura 21 se presentan los difractogramas de los recubrimientos de WO₃ depositados sobre SiC, sin PEG (a) y con PEG (b). Los materiales preparados sin PEG presentaron un difractograma correspondiente a una estructura amorfa, excepto el tratado a 450 °C que presenta líneas de difracción atribuidas a una fase cristalina monoclinica.

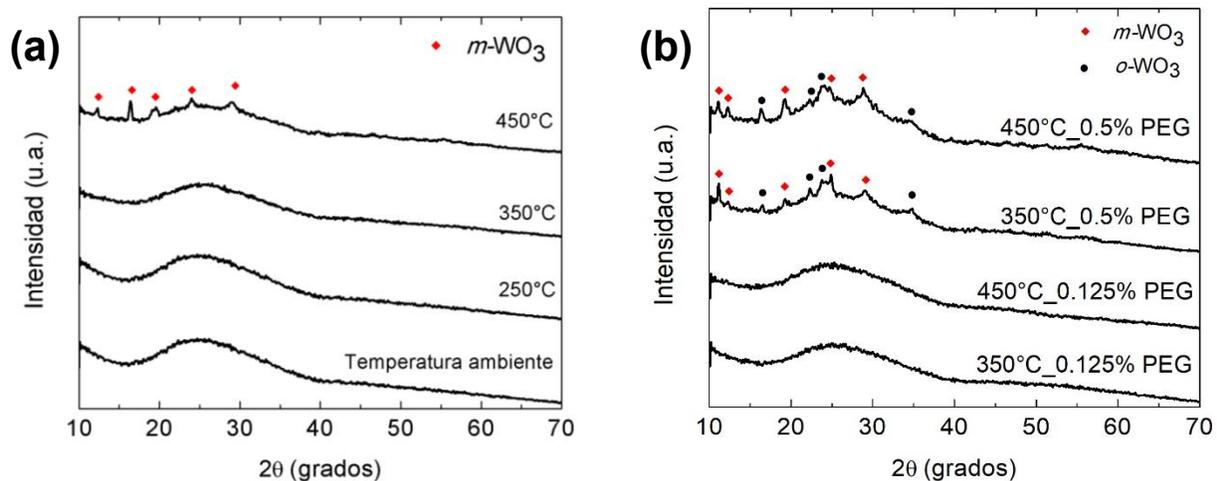


Figura 21. Difractogramas de los recubrimientos de WO_3 , (a) sin PEG, (b) con PEG.

El efecto del PEG sobre la formación de las fases cristalinas, puede apreciarse en la Figura 21 (b), se observa que las muestras con 0.125% PEG, a las dos temperaturas de tratamiento térmico son amorfas, mientras que con 0.5% de PEG se obtiene una mezcla de las fases cristalinas monoclinica y ortorrómbica. Aparentemente, una concentración más alta de PEG favorece la formación de fases cristalinas a menores temperaturas, respecto a las muestras sin PEG, sin embargo, parece que también hay un retardo en la formación de fases cristalinas con el porcentaje más bajo de PEG. Este comportamiento fue reportado anteriormente, se encontró un decremento en el tamaño de los cristales cuando se le añaden pequeñas cantidades de PEG a la solución precursora, este efecto se debe a la dispersión del polímero, que impide que se promueva el crecimiento adecuado de los cristales durante el tratamiento térmico, mientras que al incrementar la concentración de PEG se obtienen estructuras más densas que compensan el efecto anteriormente mencionado [69, 70, 79].

4.2.2 Monolitos de SiO₂-WO₃

En la Figura 22 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras de monolitos, SiO₂-WO₃, con una proporción 1:1 de las soluciones precursoras, a 350 y 450 °C y con diferentes concentraciones de PEG.

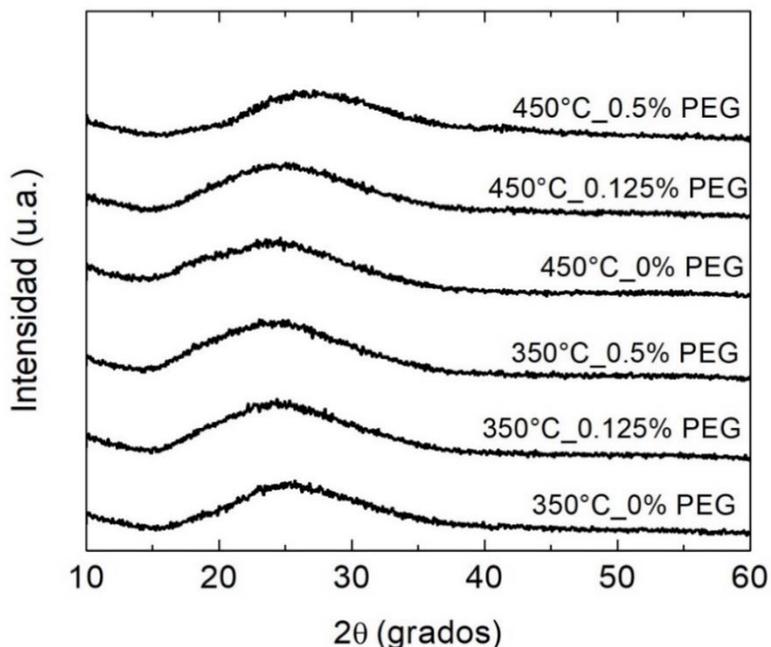


Figura 22. Difractograma de los monolitos de SiO₂-WO₃.

El pico ancho centrado en aproximadamente 25° en la escala de 2θ, confirma la obtención de la matriz amorfa de SiO₂ [80]. Sin embargo, no se observa ningún pico asociado a fases cristalinas de WO₃, aunque un pico ancho alrededor de los 25° también corresponde a la existencia de una fase amorfa del WO₃ [81]. Se ha reportado que la presencia del SiO₂ reduce la intensidad de los picos correspondientes al WO₃, lo cual puede ser atribuido a la formación de una capa superficial de grupos silanos [82], este retardo en el crecimiento de cristales no solo se reporta para el WO₃, sino también para sistemas W_xTiO₂ cuando se incrementa la cantidad de SiO₂, debido a que la red del aerogel de sílice bloquea el crecimiento de los cristales, es decir, las fases cristalinas se forman a temperaturas de tratamiento más altas [83].

De los resultados del análisis de XRD se puede concluir que el PEG tiene un efecto dual en el crecimiento de las fases cristalinas, que depende de su concentración ya que a bajas concentraciones, 0.125%, retardo el crecimiento, mientras que a concentraciones de 0.5%, promovió su crecimiento a menor temperatura. Por otra parte, la presencia de SiO₂ en la matriz de los monolitos retardó el crecimiento de cristales de WO₃.

4.3 Morfología

4.3.1 Recubrimientos de WO₃ sobre SiC

En la Figura 23 se presentan las micrográficas obtenidas por SEM de los recubrimientos de WO₃ sobre SiC, con las diferentes concentraciones de PEG y con un tratamiento de 350 °C. El material depositado se observa como cúmulos claros sobre el substrato. Se aprecia que con el aumento de la concentración de PEG la distribución del material es más homogénea. En las muestras sin PEG (Figura 23 (a)) los depósitos se presentan a manera de islas dispersas, mientras que en las muestras con 0.125% de PEG (Figura 23 (b)) los cúmulos son más pequeños, abundantes y cercanos entre sí, dando la impresión de que hay un acomodo más uniforme y una mayor cantidad de material depositado; por otro lado, en las muestras que tiene 0.5% de PEG (Figura 23 (c)), no se nota la formación de grandes aglomerados.

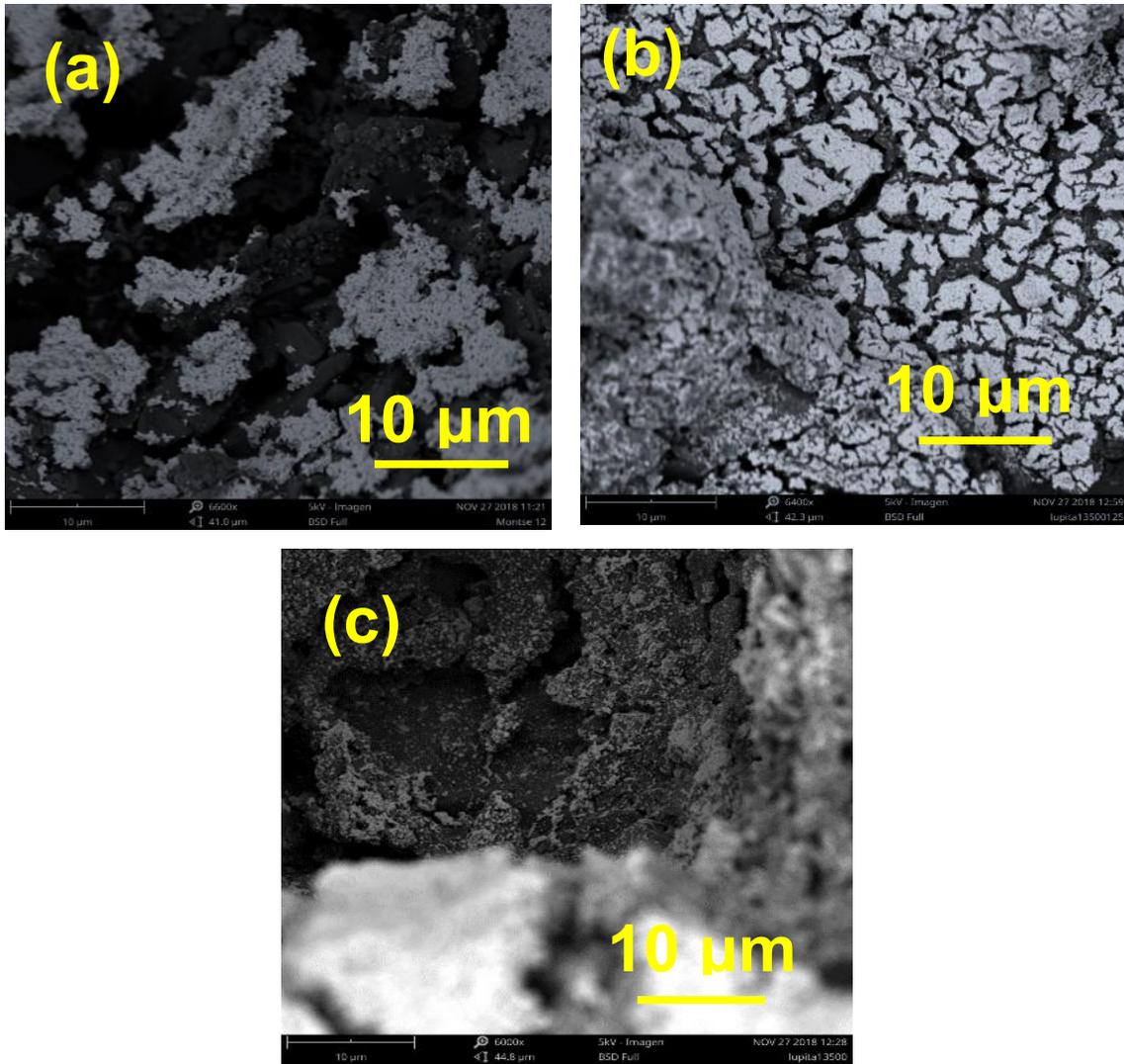


Figura 23. Micrografía a 6000x de los recubrimientos de WO₃ sobre SiC obtenidos a 350 °C, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.

En la Figura 24 se presentan las micrografías de los recubrimientos con tratamiento térmico de 450 °C, en las que se observa el mismo patrón presentado en la Figura anterior: la formación de cúmulos del material, con una mejor distribución en las muestras con 0.125% de PEG (Figura 24 (b)).

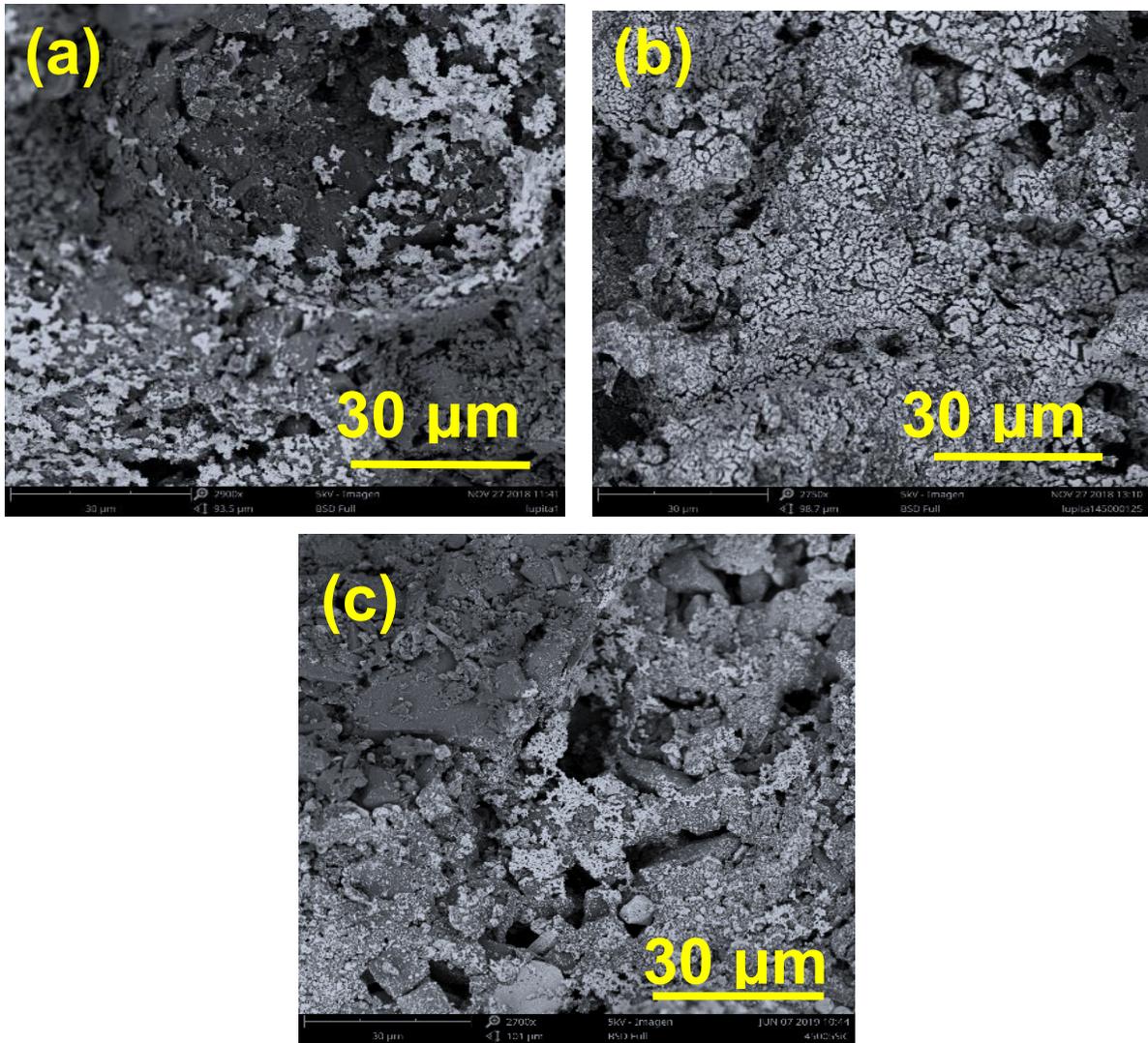


Figura 24. Micrografía a 2750x de los recubrimientos de WO_3 sobre SiC obtenidos a 450 °C, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.

Para determinar la morfología de las partículas que conforman los agregados del recubrimiento se tomaron imágenes con un mayor número de aumentos (50,000X). En la Figura 25 se muestran las micrografías de los recubrimientos obtenidos a 450 °C, a una resolución mayor. Se observa que los cúmulos están conformados por partículas nanométricas. En las imágenes de las Figura 23 y Figura 24 se observó que en las muestras preparadas sin PEG dichos cúmulos se encuentran más dispersos; en las muestras que contienen 0.125 (Figura 25 (b)) y 0.5% (Figura 25 (c)) de PEG se aprecia una distribución más homogénea; en el primer caso se

observa una mayor porosidad con las partículas mejor definidas, en el segundo caso, aparentemente, las partículas se cohesionaron formando una estructura más densa, con una notable reducción de la porosidad. Se ha reportado en otros trabajos que la presencia de grupos poliméricos, como el PEG, impide la formación de agregados tipo islas durante el proceso de tratamiento térmico [69, 70].

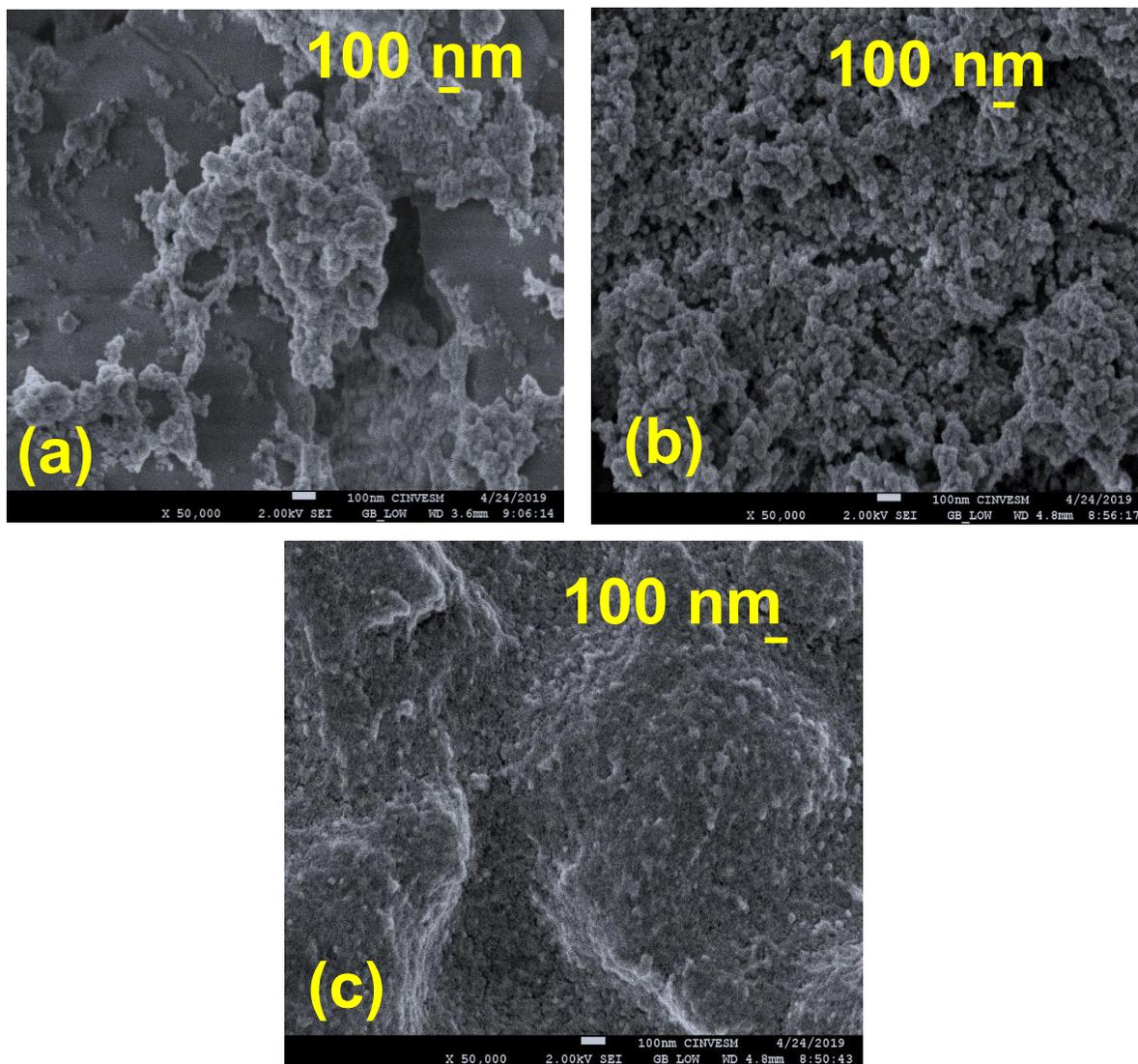


Figura 25. Micrografía a 50,000x de los recubrimientos de WO₃ sobre SiC obtenidos a 450 °C, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG y (c) 0.5% PEG.

4.3.2 Monolitos de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$

En la Figura 26 y Figura 27 se presentan las micrografías obtenidas por SEM de los monolitos con las dos proporciones de soluciones precursoras, 1:1 y 3:1, respectivamente, con un tratamiento térmico a 350 °C y diferentes concentraciones de PEG. En general, se observa que presentan una superficie plana, con algunas partículas superficiales, el monolito obtenido con una proporción de precursores 3:1 y con 0.5% de PEG, el cual se presenta en la Figura 27 (c), en algunas zonas presenta pequeños poros.

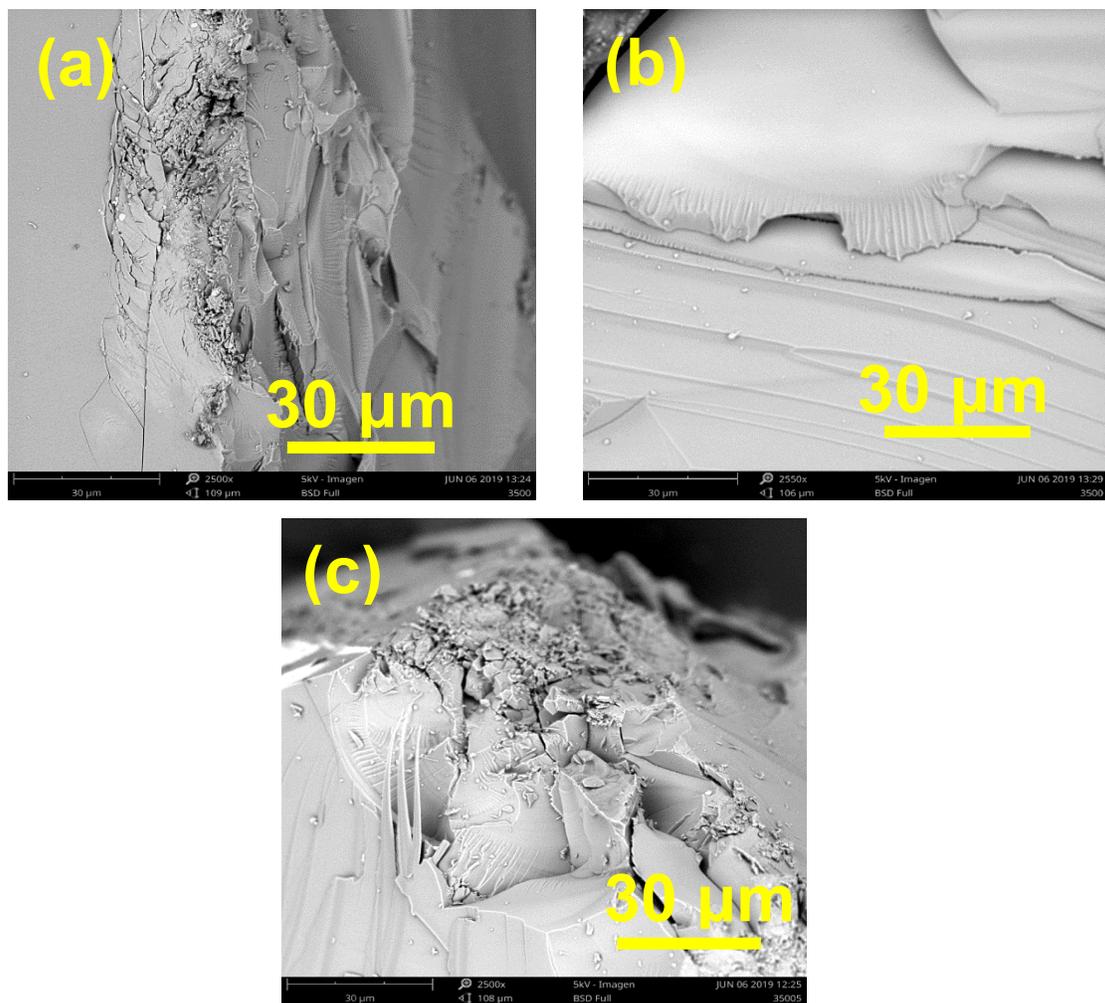


Figura 26. Micrografías a 2500x de los monolitos de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ tratados a 350 °C y proporción de soluciones precursoras 1:1, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.

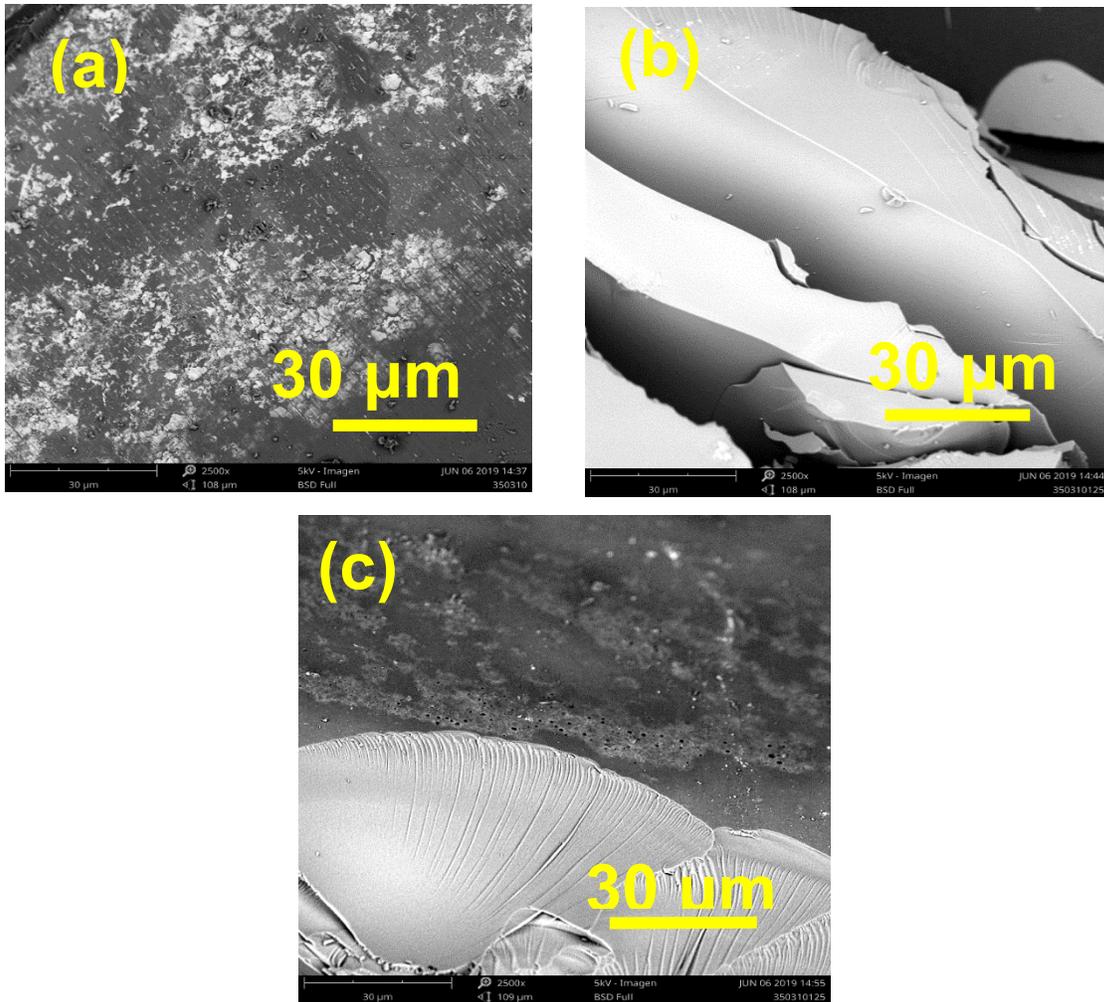


Figura 27. Micrografías a 2500x de los monolitos de SiO₂-WO₃ tratados a 350 °C y proporción de soluciones precursoras 3:1, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.

Por otro lado, en la Figura 28 y Figura 29 se presentan los monolitos obtenidos con un tratamiento de 450 °C con una proporción 1:1 y 3:1 de las soluciones precursoras respectivamente y con diferentes concentraciones de PEG. Al igual que las muestras tratadas a 350 °C se observan superficies planas, sin embargo, presentan una mayor cantidad de partículas superficiales de diferentes tamaños y formas. Resalta la presencia de poros en la muestra con 0.5% de PEG cuando se emplea una relación 3:1 de soluciones precursoras Figura 29 (c). La formación de poros

bajo estas condiciones, está relacionada con la pérdida de agua y de residuos orgánicos como se verá más adelante en los espectros infrarrojos.

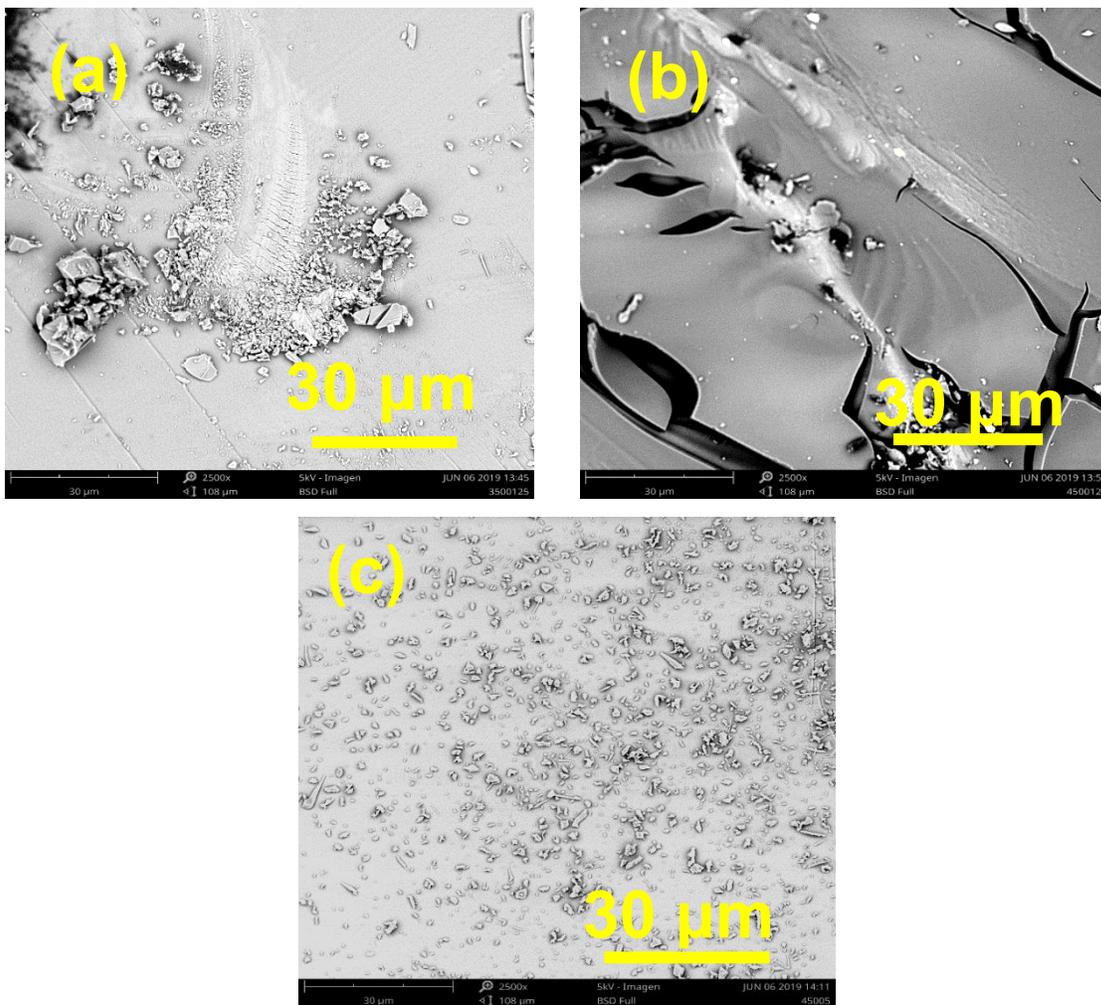


Figura 28. Micrografías a 2500x de los monolitos de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ tratados a 450°C y proporción de soluciones precursoras 1:1, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.

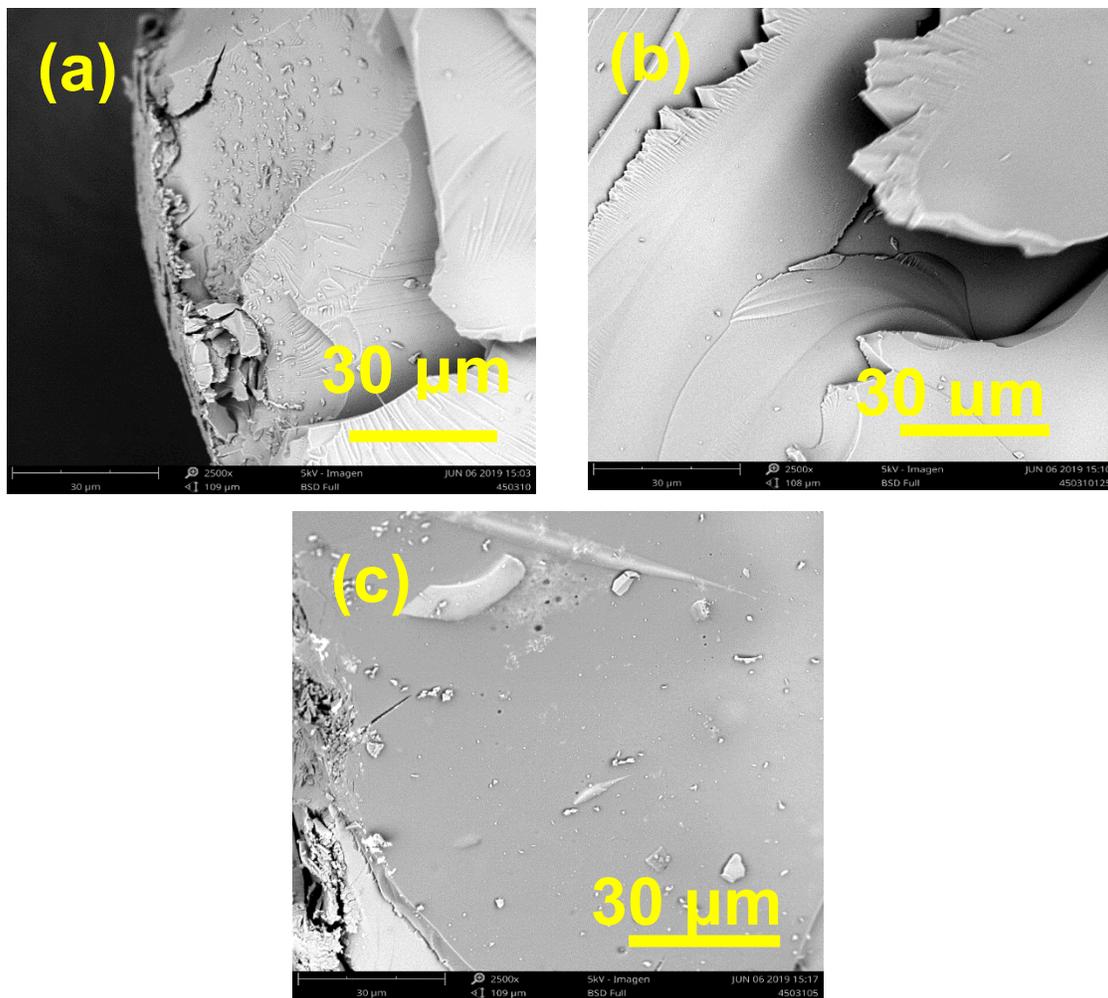


Figura 29. Micrografías a 2500x de los monolitos de SiO₂-WO₃ tratados a 450 °C y proporción de soluciones precursoras 3:1, (a) 0% PEG, (b) 0.125% PEG, (c) 0.5% PEG.

Es importante mencionar que se esperaba obtener materiales con un alto grado de porosidad dadas las condiciones experimentales empleadas, en donde el intercambio de solventes sirve para sustituir el agua que se encuentra al interior de la red porosa del gel, esta depende del solvente que se utilice, se ha reportado que al utilizar n-heptano se forman áreas superficiales de alta porosidad, aproximadamente 851 m²/g, sin embargo, en este caso el solvente utilizado fue acetona, esta es una razón probable de la reducción de la porosidad de las muestras [74].

En conclusión a partir de los resultados obtenidos por SEM se pudo identificar que la presencia de PEG evita la formación de aglomerados de WO_3 con el tratamiento térmico y que permite la formación de un recubrimiento más homogéneo. Mientras que los monolitos de $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ se observó que no fueron materiales porosos como se esperaba.

4.4 Composición química

La composición de los materiales fotocatalíticos se identificó mediante espectroscopia infrarroja, las pruebas se realizaron sobre los polvos de WO_3 obtenidos bajo las mismas condiciones de los recubrimientos y de los polvos obtenidos de triturar piezas de los monolitos de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$. El análisis se realizó con el fin de identificar el efecto del tratamiento térmico y la presencia del PEG en las muestras.

4.4.1 Polvos de WO_3

En la Figura 30 (a) se presentan los espectros infrarrojos de las muestras del polvo de WO_3 , a diferentes tratamientos térmicos y concentraciones de PEG. En todas las muestras se identificó una banda intensa, centrada en 600 cm^{-1} relacionada con la vibración de estiramiento del enlace tungsteno-oxígeno, W-O-W [6]. En la Figura 30 (b) y (c) se presenta una amplificación en la región que va de los 4000 a 1200 cm^{-1} , para muestras tratadas a 350 y 450 °C respectivamente.

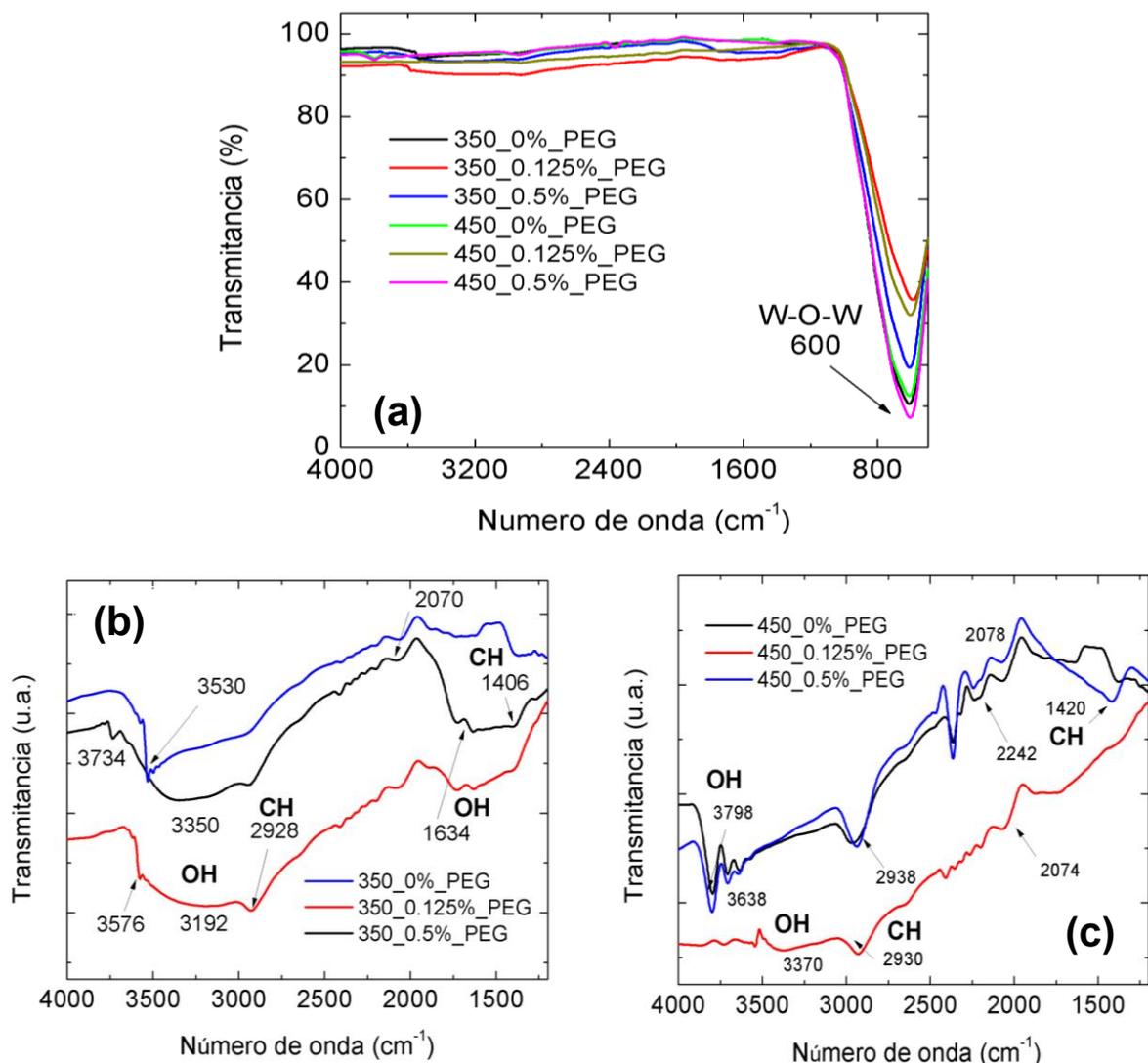


Figura 30. (a) Espectros FT-IR de los polvos de WO_3 (b) tratamiento térmico 350 °C, (c) tratamiento térmico 450 °C.

La banda ubicada en los 2390 cm^{-1} y la que se encuentra entre 1370 y 1400 cm^{-1} de las muestras tratadas a 350 °C se atribuyen a las vibraciones de estiramiento y deformación angular del enlace C-H de grupos metilos y metilenos, por la presencia de residuos orgánicos [77]. Estas bandas se aprecian de manera más clara en las muestras con PEG al igual que la banda ancha centrada entre los 3050 - 3500 cm^{-1} que es característica de grupos OH unidos por puentes de hidrógeno; en la muestra donde no se utilizó este aditivo, la banda es menos intensa sin embargo, destaca la

banda aguda en 3530 cm^{-1} atribuida a O-H libres. En la muestra con 0.125% PEG esta banda se presenta como un pequeño hombro y en la que contienen 0.5% es más clara, pero se encuentra a mayores números de onda (3730 cm^{-1}) [84]. La banda de deformación angular, δ_{OH} , se observa alrededor de 1630 cm^{-1} . La presencia de la banda por OH libres puede ser explicada considerando la formación de HCl (Reacción 7) y los mecanismos de hidrólisis y condensación considerando que el hidrógeno queda libre en presencia de agua y se puede unir a un oxígeno terminal. Por otra parte, cuando se agrega PEG a la formulación, su descomposición puede originar moléculas de agua que quedan adsorbidas en el material y persisten a temperaturas incluso de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin formar hidratos, ya que los resultados de difracción de rayos X no muestran evidencia de la formación de este tipo de compuestos, o bien se forman cristales tan pequeños que no pueden ser detectados por rayos X.

Con el tratamiento térmico a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, las bandas por lo grupos OH ligados desaparecen, como se puede ver en la Figura 30 (b), lo que se asocia con un proceso de deshidratación; permanecen las bandas atribuidas a residuos orgánicos en 2930 cm^{-1} y aparecen otras entre los 3600 y 3860 cm^{-1} en las muestras sin PEG y 0.5% de PEG. Es notable que los espectros de las muestras que, de acuerdo a rayos X, muestran fases cristalinas, a las dos temperaturas ($350^{\circ}\text{C}_0\%$ PEG, $450^{\circ}\text{C}_0\%$ PEG y $450^{\circ}\text{C}_0.5\%$ PEG), presentan bandas a bajas frecuencias, relacionadas con grupos O-H libres, la presencia de estos grupos funcionales pueden tener efecto importante, ya que son responsables de la carga superficial del WO_3 .

4.4.2 Monolitos de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$

En la Figura 31 (a) se presentan los espectros de infrarrojo de los polvos obtenidos a partir de los aerogeles de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ con una proporción 1:1 de las soluciones precursoras. La banda intensa en 1054 cm^{-1} y el hombro en 952 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O-Si y Si-OH, respectivamente. A 790 cm^{-1} se observa una banda relacionada con la vibración de estiramiento del enlace W-O-W. En la Figura 31 (b) y (c) se muestra una ampliación de la región

entre 4000-1200 cm^{-1} de las muestras tratadas a 350 y 450 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. De manera general, las bandas por enlaces C-H de residuos orgánicos se presentan entre 1412-1420 cm^{-1} y 2972-2976 cm^{-1} para ambas temperaturas. Entre 3330-3340 cm^{-1} se observa la banda relacionada a la presencia de grupos OH [6, 77, 85]. Lo más notable es la presencia de una serie de bandas que se presentan a mayores números de onda y que se relacionan con grupos OH bajo diferentes ambientes químicos.

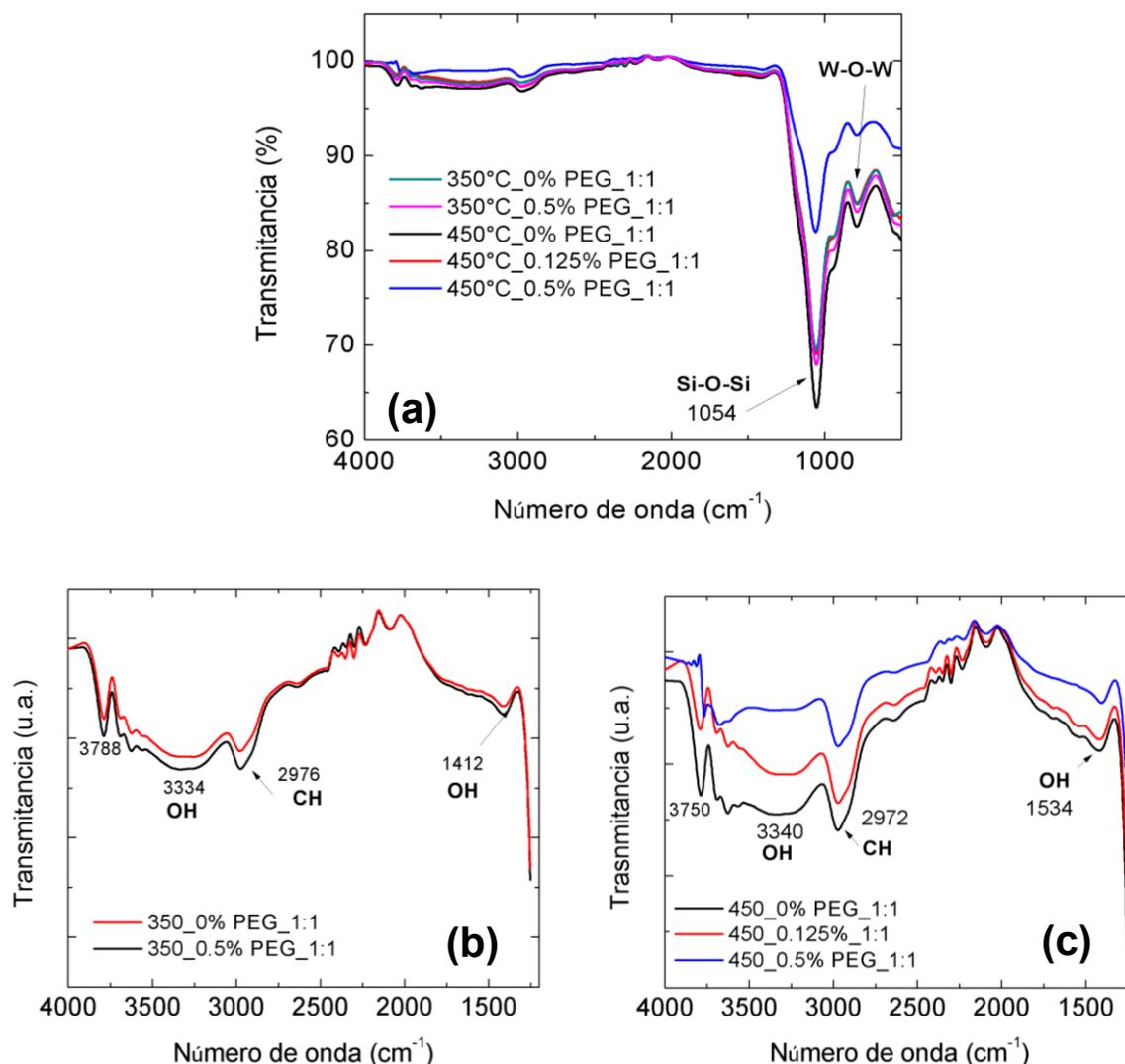


Figura 31. (a) Espectros FT-IR de las muestras de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ proporción 1:1, (a) tratamiento térmico 350 $^{\circ}\text{C}$, (b) tratamiento térmico 450 $^{\circ}\text{C}$.

En Tabla 15 se muestran los números de onda a los que se pueden encontrar bandas asociadas con uniones OH, bajo diferentes condiciones. Por otra parte existe la posibilidad de la unión entre el W y el grupo OH, lo que podría explicar el incremento en el número de bandas en esta región.

Tabla 15. Bandas asociadas con uniones OH [86].

Número de onda	Descripción
3750 cm ⁻¹	Estiramiento SiO-H (enlace vecinal aislado).
3660 cm ⁻¹	Estiramiento del -H unido al SiO-H o estiramiento interno del SiO-H.
3540 cm ⁻¹	Estiramientos del enlace SiO-H correspondiente a silanoles unidos por el hidrógeno a moléculas de agua.
3500-3400 cm ⁻¹	Estiramiento del enlace O-H de moléculas de agua unidas al hidrógeno.

En la Figura 32 (a) se presentan los espectros de infrarrojo de los monolitos preparados con una proporción 3:1 de las soluciones precursoras. En las Figura 32 (b) y (c) se presenta la región de los 4000 a 1500 cm⁻¹. Al igual que las muestras anteriores se presentan bandas relacionadas con grupos OH bajo diferentes ambientes, que pueden asociarse con aquellos mostrados en la Tabla 15. Además, se muestra que con el tratamiento térmico de 450 °C disminuye la intensidad de la banda correspondiente a residuos orgánicos y aparecen bandas a los 3700 cm⁻¹, que corresponden a grupos OH libres.

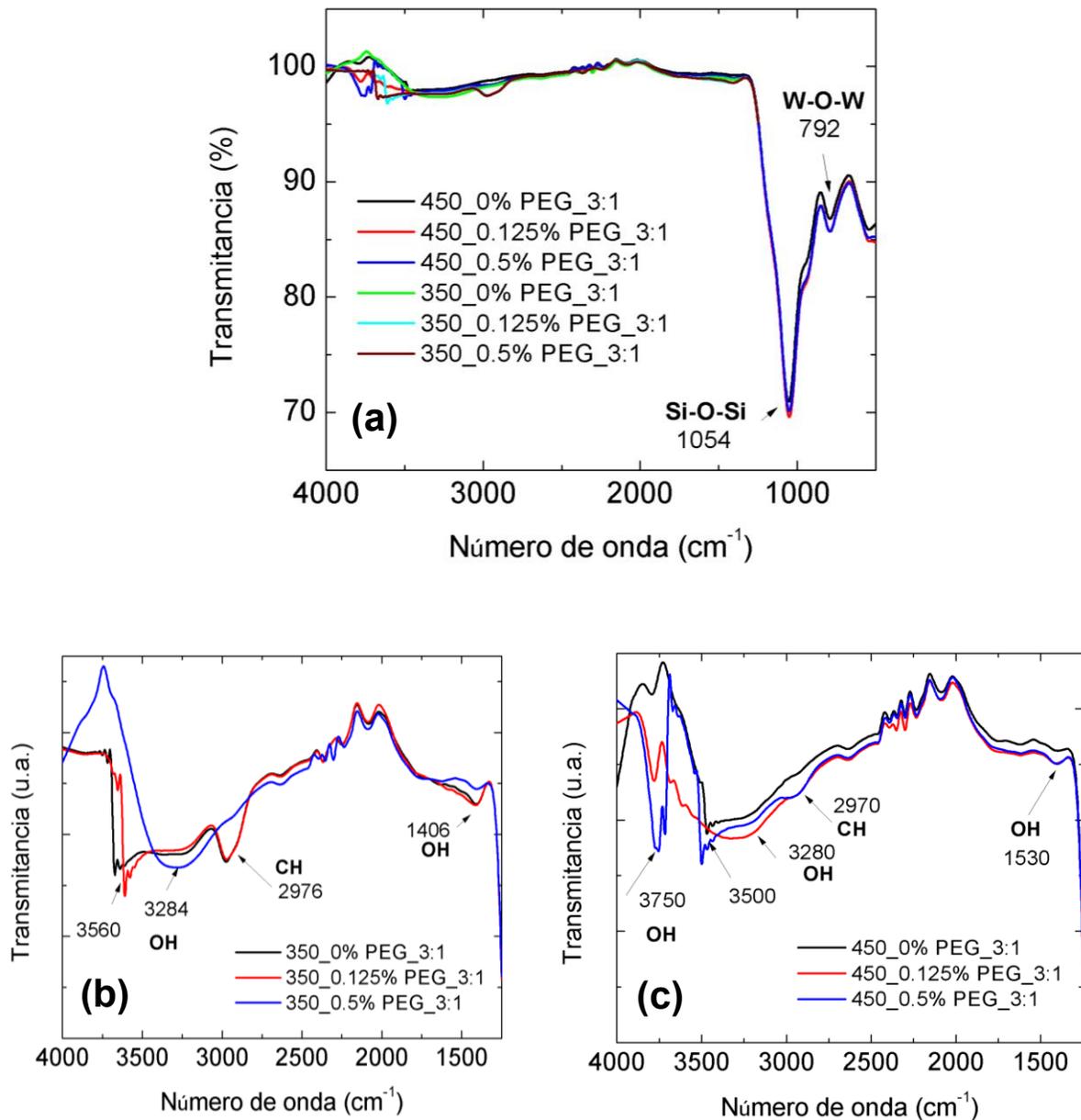


Figura 32. Espectros FT-IR de las muestras de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ proporción 3:1, (a) tratamiento térmico 350 °C, (b) 450 °C.

En conclusión, en ambos tipos de fotocatalizadores se pudo observar la presencia de grupos OH libres; que en el caso de la SPOT se debe a la liberación de HCl y a la disociación en el medio formando de iones H^+ que tienen la tendencia a enlazarse con el oxígeno; también pueden ser asociados con la formación de agua derivada

de las reacciones de condensación y descomposición de PEG, al igual que en la SPOS. La presencia de estos grupos terminales OH puede favorecer la adsorción selectiva de moléculas orgánicas, dependiendo de su carga, debido a que éstos son los responsables de la carga superficial del WO_3 .

4.5 Evaluación fotocatalítica

4.5.1 Pruebas de adsorción

Antes de llevar a cabo la evaluación de la capacidad fotocatalítica de los materiales, se evaluó la capacidad de adsorción de polvos de WO_3 . Las pruebas se realizaron con polvos tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ que presentan una fase cristalina monoclinica, como puede verse en el difractograma de la Figura 33. Se ha reportado que esta estructura presenta baja adsorción en comparación a la fase cúbica [20], sin embargo, la fase monoclinica presenta una mayor actividad fotocatalítica [8, 31] razón por la cual se seleccionaron los polvos con este tratamiento.

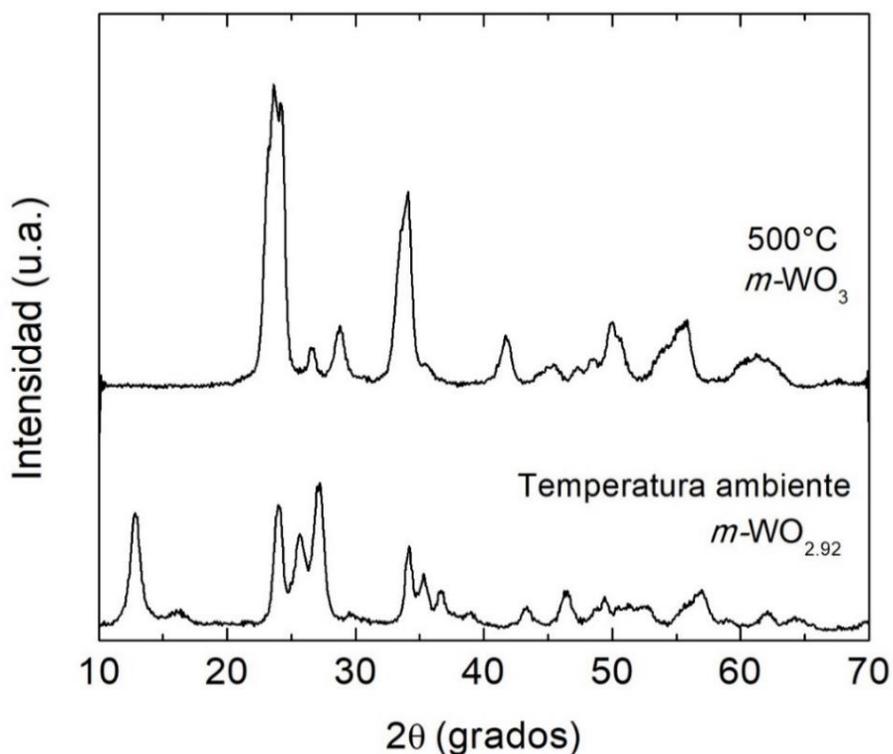


Figura 33. Difractogramas de polvos de WO_3 .

Los experimentos se realizaron bajo las condiciones que se especifican en la Tabla 8 del capítulo 3. La evaluación se llevó a cabo empleando un colorante aniónico (NA7) y un colorante catiónico (AM). En este apartado se presentan los resultados con el NA7, que es el que se utilizó para las pruebas de degradación y los resultados correspondientes al AM se presentan en el Anexo 1.

Se estudió el efecto de la cantidad de WO_3 y la concentración inicial del colorante en la capacidad de adsorción, en el caso del AM en solución acuosa, la adsorción fue favorable sin necesidad de la modificación del pH. Sin embargo, no sucedió lo mismo con NA7, para mejorar la capacidad de adsorción fue necesario modificar el pH.

4.5.1.1 Variación del pH y adsorción del NA7

El valor del pH de la solución de colorante puede cambiar la carga superficial del óxido, este es un factor importante para el proceso de adsorción, el NA7 es un colorante aniónico con un pH en solución aproximadamente de 5.7 [12], a esta condición de pH, la carga superficial del WO_3 es negativa, por lo que a condiciones normales no son posibles las atracciones electroestáticas que llevan al proceso de adsorción, como ocurre con el AM dado que este es un colorante catiónico son favorables estas interacciones. Se ha reportado que el pH isoelectrico o de carga cero (pH_{zpc}) del WO_3 está en un intervalo de valores de 3.5 a 2.6 [35, 87, 88]; por debajo de este valor la carga superficial se vuelve positiva permitiendo las interacciones entre el colorante aniónico y el WO_3 .

Siguiendo un diseño experimental Box-Backhen a partir de Design Expert™, se evaluó la influencia del pH en la adsorción de los colorantes AM (ver Anexo 1) y NA7, se obtuvo un modelo de regresión en función del pH, la cantidad de óxido y las concentraciones iniciales del colorante (Tabla 9). Con esto se obtuvo un gráfico de superficie que permitió conocer los valores en los cuales se puede obtener el mayor porcentaje de adsorción, para colorantes aniónicos y catiónicos. El gráfico y la ecuación se presenta en la Figura 34, donde x_1 es la cantidad de óxido, x_2 la concentración inicial de colorante y x_3 el pH. Para el NA7, la mayor adsorción se

logra a bajas concentraciones, por debajo de 3 ppm y valores de pH ácidos, por debajo de 4.

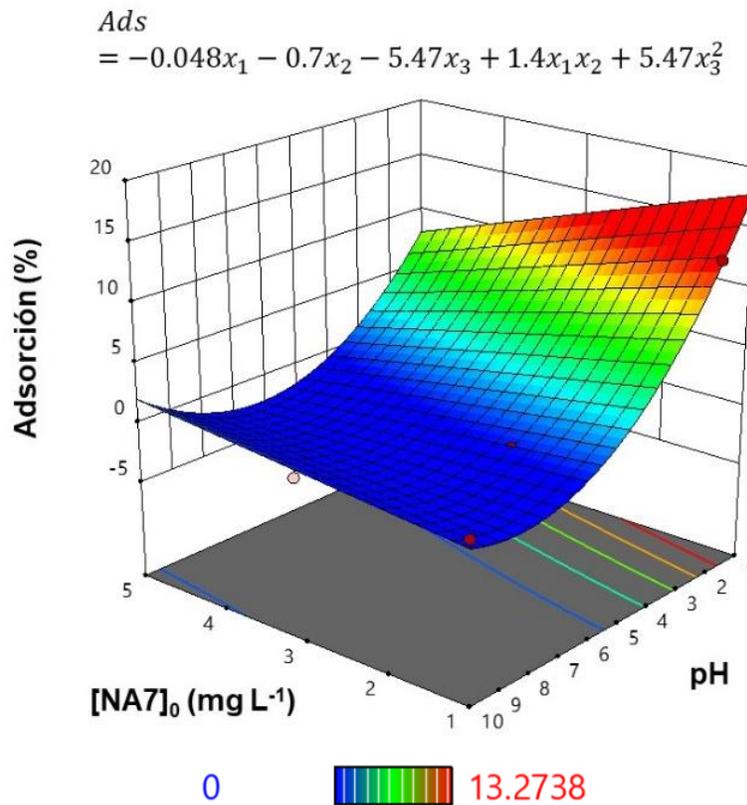


Figura 34. Efecto del pH en la capacidad de adsorción gráfico de superficie para el NA7 con 70 mg de WO_3 .

De acuerdo a la ecuación del modelos de regresión el valor del coeficiente de x_1 , que corresponde a la cantidad de óxido, es menor que los demás factores, lo que indica en este caso que éste factor no causa variación significativa.

Con el fin de corroborar los resultados del modelo y encontrar el pH óptimo de adsorción, se realizaron ensayos de adsorción a diversos valores de pH ácido (1, 2 y 3) con 30 mg de WO_3 y una concentración inicial de colorante 2 mg L^{-1} . La cantidad de catalizador se redujo para optimizar el proceso, ya que, como se mencionó arriba, la cantidad de óxido no tiene efecto significativo en la adsorción del colorante. A diferencia de los resultados obtenidos en el análisis anterior, con pH 1 el

porcentaje de adsorción se redujo de una manera significativa, el modelo predice una adsorción de 15.3%, sin embargo, experimentalmente solo se alcanzó un 5.8%, esto ocurre debido a dos posibles fenómenos que el modelo no contempla, el primero, son las interacciones entre las moléculas de colorante cargadas negativamente y los iones hidronio (H^+) disociados en el medio acuoso y el segundo, una posible competencia entre la superficie del WO_3 y los iones (H^+) por interaccionar con las moléculas de colorante [89]. Se encontró que el pH 2 fue óptimo para la adsorción del NA7. La comparación de los resultados obtenidos a partir del modelo de regresión y los resultados experimentales se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Porcentajes de adsorción a las 2 h de contacto, a diverso pH.

pH	Experimental	Modelo
1	5.8%	15.3%
2	11.5%	11%
3	7.9%	7.3%

El análisis estadístico permitió conocer los factores que afectan la adsorción del NA7, de acuerdo al modelo de regresión, la cantidad del catalizador no tiene efecto significativo en la adsorción lo que permitió optimizar la cantidad utilizada, por otro lado, la concentración inicial y el pH son los factores que tienen más peso en la adsorción. La confiabilidad del modelo es alta ya que la R^2 es de 0.98. En conclusión, las pruebas de adsorción permitieron establecer los parámetros bajo los cuales se llevaron a cabo las pruebas de degradación fotocatalítica.

4.5.2 Fotocatálisis

4.5.2.1 Recubrimientos de WO_3 sobre SiC

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de WO_3 en SiC, se llevó a cabo mediante la degradación del NA7 en solución acuosa. Esto se realizó haciendo un seguimiento de la variación de la intensidad del máximo de absorbancia

de la banda a 486 nm, característica del colorante, empleando espectroscopia UV-Vis.

En la Figura 35 se presenta el porcentaje de degradación del colorante en función del tiempo con los recubrimientos de WO_3 obtenidos sobre el sustrato comercial SiC, con los diferentes tratamientos térmicos y porcentajes en peso de polietilenglicol (PEG). Además, se muestran los controles, los cuales son necesarios para determinar que la degradación del colorante se llevó a cabo por acción del WO_3 y no por adsorción del sustrato, control (A), o por fotólisis, control (F). La máxima degradación se alcanzó con las muestras tratadas 450 °C con 0 y 0.5% de PEG, las cuales alcanzaron 81.5 y 61.3% de degradación respectivamente, a los 330 min. Es notorio que estas muestras son las que presentan una fase cristalina, de acuerdo a los resultados de rayos X, la primera tiene una estructura monoclinica y la segunda una mezcla monoclinica y ortorrómbica.

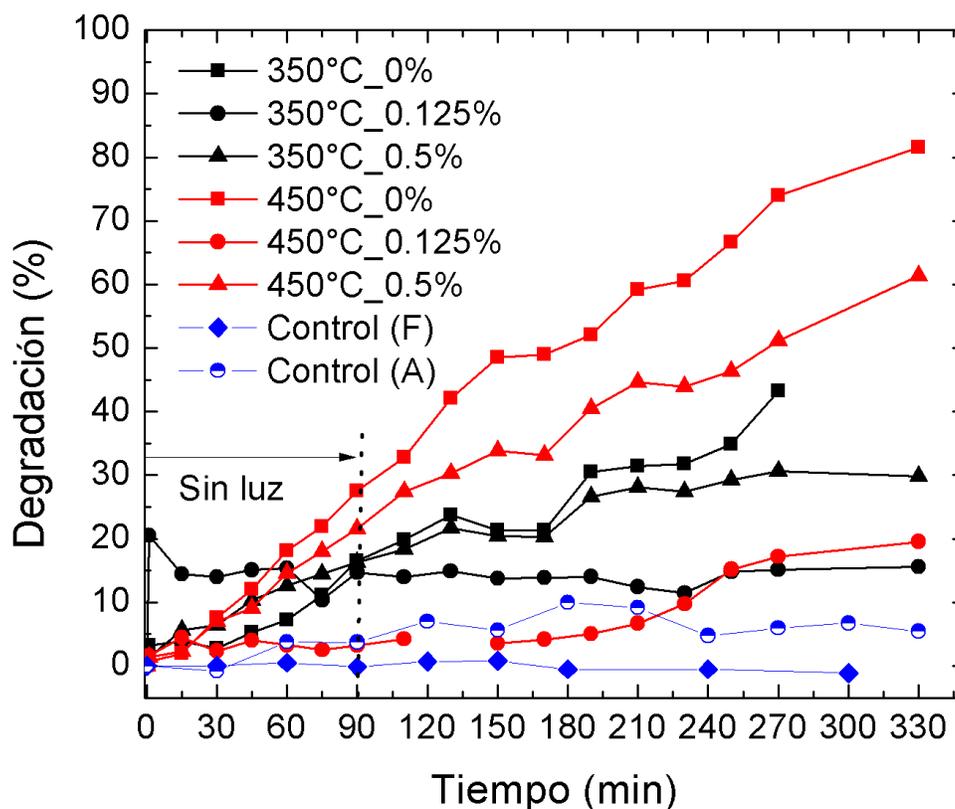


Figura 35. Seguimiento de la degradación de NA7 a 2 mg L⁻¹ para los recubrimientos de WO_3 en SiC.

En la Figura 36 se presenta el seguimiento de la degradación del colorante en función del tiempo, para los polvos obtenidos bajo las mismas condiciones que los recubrimientos en SiC. Se observa que al igual que en la figura anterior, la mayor degradación se logró con los materiales que tienen un tratamiento térmico de 450 °C, con 0 y 0.5% de PEG, los porcentajes obtenidos fueron de 70.8 y 69.1% respectivamente a los 300 min.

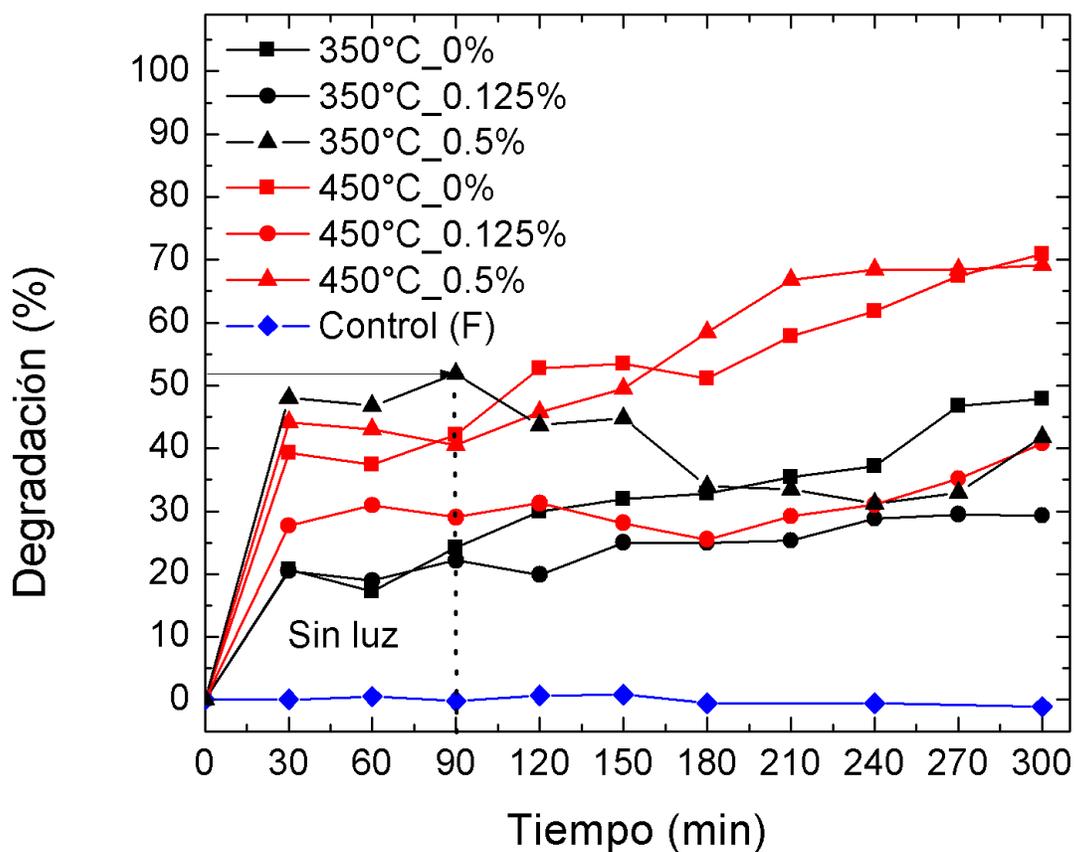


Figura 36. Seguimiento de la degradación de NA7 2 mg L⁻¹ para los polvos de WO₃.

En la Tabla 17 se presentan los porcentajes de degradación y la capacidad de degradación (q_t) entre ambos tipos de materiales, polvos y recubrimientos sobre SiC, la cual se presenta en la Tabla 17, en porcentajes. Es notorio que, para los dos tipos de muestras, la mayor degradación se alcanzó para los materiales que no

contienen PEG. Para los materiales con 0.125% de PEG a los dos tratamientos térmicos probados, los polvos presentan el doble de capacidad de degradación que la que presentan los recubrimientos. Por otro lado, también es importante resaltar que el máximo porcentaje se alcanza en los recubrimientos en SiC, en la muestra tratada a 450°C_0% de PEG, el cual es de 81.5% incluso 11% mayor que el que presentan los polvos bajo las mismas condiciones. Además, en las muestras a 350°C_0% PEG y 450°C_0.5% PEG, los valores de degradación son casi similares solo difieren en un 4 y 8 % respectivamente, a los que se obtienen con los polvos.

Tabla 17. Capacidad y porcentajes de degradación de recubrimientos sobre SiC y polvos

Temperatura de tratamiento (°C)	Porcentaje en peso de PEG (%)	Porcentaje de degradación (%)		q_t $\left(\frac{mg \text{ de } NA7}{g \text{ de } WO_3}\right)$	
		<u>SiC</u>	<u>Polvos</u>	<u>SiC</u>	<u>Polvos</u>
350	0	43.2	47.8	0.96	1.25
	0.125	15.6	29.4	0.64	0.72
	0.5	30.6	41.7	1.04	1.10
450	<u>0</u>	<u>81.5</u>	<u>70.8</u>	<u>2.38</u>	<u>1.52</u>
	0.125	19.5	40.8	0.81	1.07
	0.5	61.3	69.1	2.14	1.94

Las muestras que presentaron una fase cristalina fueron las que tuvieron mayor capacidad de degradación del colorante, esto concuerda con estudios previamente reportados [8], [31]. Sin embargo, no es el único factor que debe de ser considerado, ya que también el área superficial y los grupos funcionales pueden tener un efecto importante. Probablemente la morfología de las muestras con 450°C_0% (Figura 25 (a)) donde se observan islas de partículas nanométricas contribuyan a la capacidad de degradación reportada en comparación a la capa homogénea que presentan las muestras con 450°C_0.5% (Figura 25 (c)), ya que es probable que presente más

sitios activos lo que le confiere una mayor actividad. Por otro lado, las muestras que presentan grupos OH libres en los espectros IR tienen mayor actividad, en general, se observó que los materiales que presentan estas bandas tienen los mayores porcentajes de degradación, probablemente la densidad de carga positiva del hidrógeno terminal favorezca la interacción con el colorante aniónico. Sin embargo, el tipo de estructura cristalina puede ser un factor de mayor peso en el desempeño del material [87]. En caso de los polvos se ha reportado que a un pH 2, la baja capacidad de degradación se debe a que probablemente los polvos se aglomeran, lo que lleva a que se reduzca su área superficial o a que éstos precipiten rápidamente, afectando capacidad de degradación [11].

Las concentraciones de colorante que típicamente son reportadas en la literatura se encuentran alrededor de 10 mg L^{-1} , como en los trabajos citados en la Tabla 3 del capítulo 2, considerando que 2 mg L^{-1} es una concentración baja en comparación a lo reportado, se repitieron ensayos con las tres condiciones que obtuvieron a las que se obtuvo el mayor rendimiento en las pruebas anteriores, pero considerando la concentración de 10 mg L^{-1} del colorante. No se observó degradación del colorante a esta concentración, por lo que se corroboraron los resultados del modelo de regresión propuesto, donde la concentración inicial de colorante afecta directa y negativamente la capacidad de degradación del fotocatalizador a concentraciones por encima de 3 mg L^{-1} .

4.5.2.2 *Monolitos de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$*

En la Figura 37 se presenta el porcentaje de degradación de los monolitos, con una proporción 1:1 de las soluciones precursoras, en función del tiempo y bajo las tres condiciones de pH probadas, pH 2 (a), 6 (b) y 10 (c). Las muestras que presentaron mayor actividad fueron aquellas que contienen un 0.5% de PEG con un tratamiento térmico a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando su mayor capacidad de degradación de 7.55% a pH 6 a los 300 min.

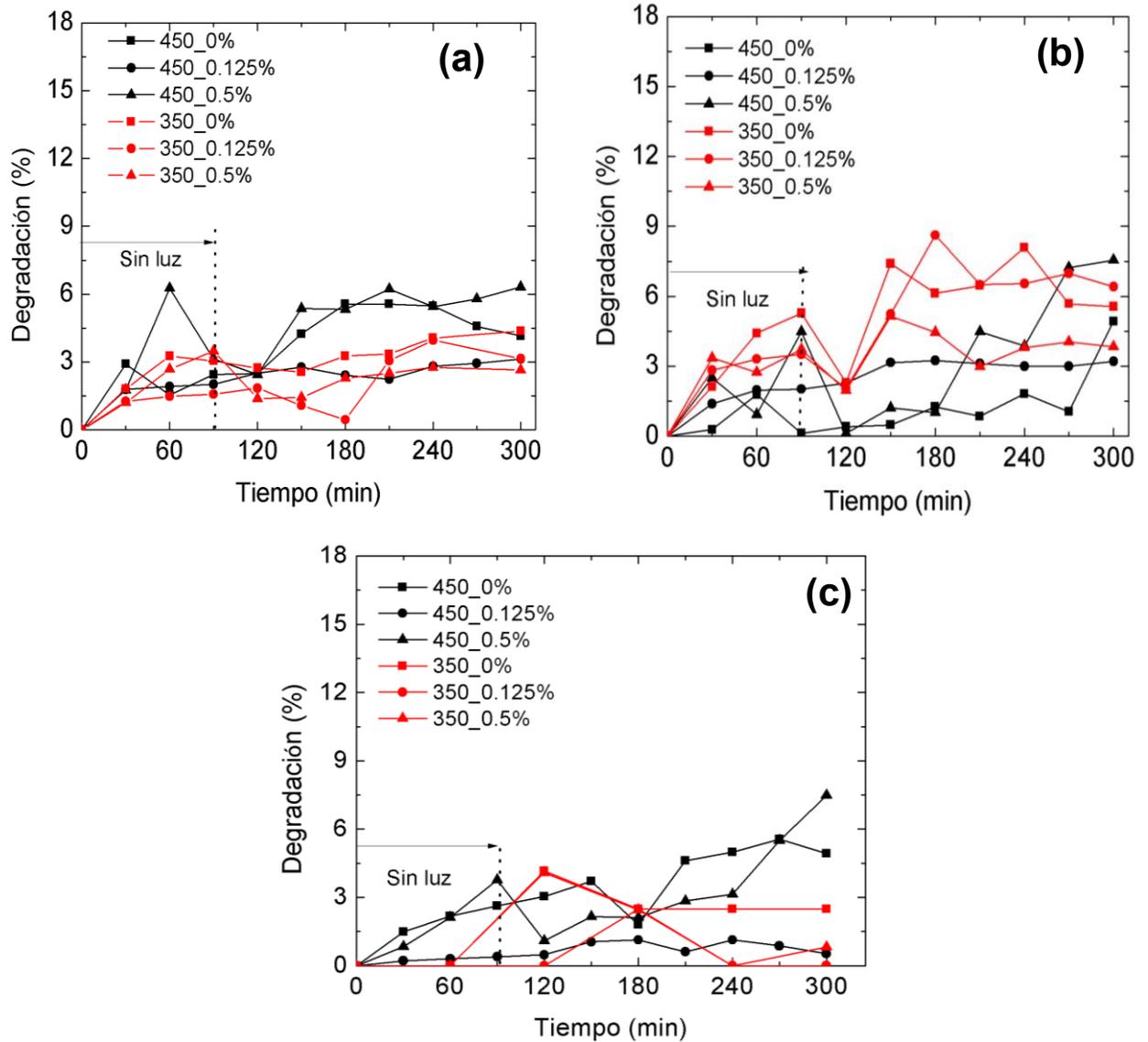


Figura 37. Degradación del colorante NA7, (a) pH 2, (b) pH 6, (c) pH 10, proporción 1:1.

Como se ha mencionado, la morfología del material influye en la capacidad de degradación de los materiales, las muestras tratadas a 450 °C y con 0.5% de PEG, presentaron pequeños gránulos en vez de superficies planas como en las demás condiciones probadas, por lo que este tipo de morfología se puede relacionar con una mayor área superficial, lo que a su vez aumenta su capacidad de degradación. Por otro lado, los grupos funcionales presentes en la superficie de las partículas

también influyen en la degradación, se observó que los espectros infrarrojo de aquellas muestras que presentaron mayor capacidad de degradación no presentaron bandas en 3500 cm^{-1} asociadas a los grupos OH unidos por puentes de hidrógeno, pero sí están presentes las bandas relacionadas con OH libres en los 3700 cm^{-1} .

En la Figura 38 se muestran los porcentajes de degradación de los monolitos con una proporción 3:1 de las soluciones precursoras a pH 2 (a), 6 (b) y 10 (c); las muestras con 0.125% de PEG a 350 y 450 °C y pH 2, son las que tuvieron los mayores porcentajes de degradación a los 300 min, 15.85 y 11.2% respectivamente. Estas muestras presentaron cierta porosidad relacionada a un aumento del área superficial. A pesar que se utilizó una cantidad similar de fotocatalizador en los ensayos ($70 \pm 10\text{ mg}$) los porcentajes de degradación obtenidos son inferiores, aproximadamente 5 veces, a los que se obtuvieron con los recubrimientos sobre SiC.

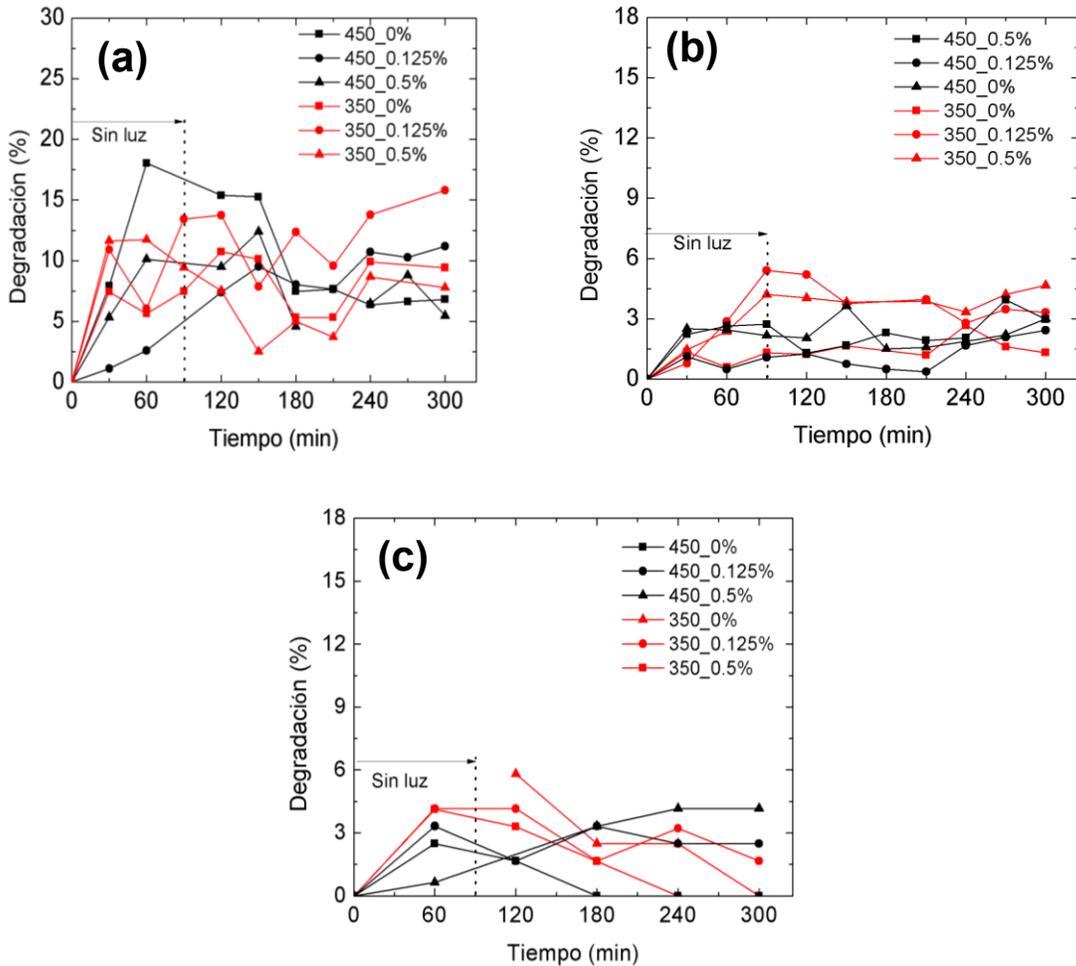


Figura 38. Degradación del colorante NA7, (a) pH 2, (b) pH 6, (c) pH 10, proporción 3:1.

El rendimiento de los monolitos de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$, en comparación a los recubrimientos de WO_3 sobre SiC, resulto ser significativamente inferior, aproximadamente 12 veces, $2.37 \frac{\text{mg de NA7}}{\text{g de WO}_3}$ para los recubrimientos de WO_3 en SiC ($450^\circ\text{C}_0\%$ PEG) y $0.19 \frac{\text{mg de NA7}}{\text{g de WO}_3}$ para los monolitos de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ ($350^\circ\text{C}_0.125\%$ PEG_3:1).

Con los resultados experimentales se realizó un análisis estadístico para identificar los factores con mayor efecto en la capacidad de degradación del colorante y las condiciones con mejores rendimientos. El factor que causó un efecto significativo en el porcentaje de degradación, fue el pH. Conforme a los resultados presentados

en la Tabla 18, los monolitos con proporción 1:1 de soluciones precursoras tienen mayores rendimientos a pH 6. En la proporción de 3:1 sigue un efecto descendente conforme se modifica el pH de 2 a 10, alcanzando la máxima remoción a pH 2.

Tabla 18. Porcentajes de degradación promedio, sin efecto de la temperatura de tratamiento.

PEG (%)	Proporción (SPOS:SPOT)	pH	Degradación (%)
0	1:1	2	4.25
		6	5.23
		10	3.71
0	3:1	2	8.11
		6	2.15
		10	2.07
0.125	1:1	2	3.13
		6	4.80
		10	0.26
0.125	3:1	2	13.8
		6	2.80
		10	2.07
0.5	1:1	2	4.46
		6	5.69
		10	4.15
0.5	3:1	2	6.62
		6	3.81
		10	2.07

A pesar de la reducción del porcentaje de degradación, la incorporación del SiO₂, con una proporción 1:1, hizo posible que se obtuviera una degradación sin necesidad de modificar el pH de la solución acuosa de NA7, se puede decir que se amplió el espectro de pH bajo el cual habrá remoción; sin la adición del SiO₂ no existió degradación del colorante a un pH de 10, sin embargo, ahora se logró una degradación a los 300 min de 7.49% con los monolitos de SiO₂-WO₃ (450°C_0.5% PEG_1:1). Lo que permite aplicar estos materiales en diferentes condiciones de pH.

En conclusión, es común encontrar esta baja capacidad fotocatalítica del óxido de tungsteno, cuando este no presenta modificaciones, como es el caso de nuestro material, como se ha reportado, se debe a su bajo potencial del electrón en la *banda de conducción* que limita su capacidad para reducir químicamente el oxígeno disuelto en la solución acuosa y producir el radical superóxido, por lo que los electrones se acumulan en la superficie siendo más susceptibles a la recombinación [7, 8]. Además, sin la formación de radicales superóxido, no es posible la formación de H₂O₂, que su descomposición lleva a la formación de nuevos radicales •OH, haciendo que los radicales formados sean insuficientes para una degradación efectiva.

4.5.2.3 Identificación de los productos de degradación

Se ha reportado como primer paso del mecanismo de degradación del NA7 el rompimiento del enlace azo, promoviendo la decoloración de las muestra del NA7 con la producción de aminas aromáticas como el ácido sulfanílico (AS) y 1-amino-2-naftol, sin embargo, este último es muy inestable y se descompone en ambientes aeróbicos [78, 90]. En la Figura 39 (a) se presenta el espectro UV-Vis del colorante, en el que se observa la presencia de la banda principal de absorción a los 484 nm, correspondiente a la forma hidrazona del colorante, que se ha reportado que se encuentra mayormente en solución acuosa, también se encuentran dos bandas aproximadamente 230 y 310 nm asociadas con los anillos de benceno y naftaleno [90] respectivamente. En la Figura 39 (b) se presenta el espectro UV-Vis de la soluciones de colorante después de los 330 min de reacción con el fotocatalizador, se observa que la intensidad de la banda principal del colorante se reduce y simultáneamente aparece una banda aproximadamente a los 257 nm atribuida al AS.

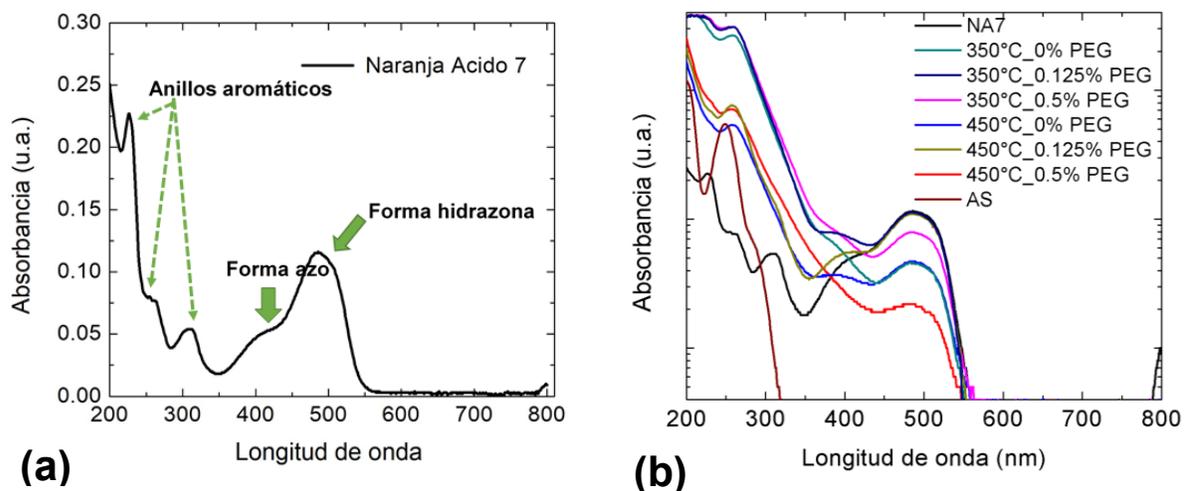


Figura 39. Espectro de absorción UV-Vis (a) colorante sin proceso fotocatalítico, (b) después de 330 min de degradación.

La intensidad de esta banda es mayor con los recubrimientos tratados a 350 °C, esto se relaciona directamente con una mayor producción de ácido sulfanílico, debido a una degradación incompleta porque no se forman los radicales suficientes para reaccionar con las moléculas de colorante. También se ve que con los recubrimientos obtenidos con 450 °C la banda correspondiente al AS es menor, relacionado a un proceso de degradación más completo. Se ha reportado una ruta simple de degradación del AS, cuando éste se oxida forma *p*-benzoquinona, la cual al oxidarse forma ácidos orgánicos hasta la completa mineralización, mientras que la ruta que sigue el 1-amino-2-naftol es más compleja ya que al oxidarse esta forma compuestos complejos derivados de los grupos del naftaleno, los cuales son más difíciles de degradar, se requieren una serie de reacciones de oxidación-reducción para llegar a anillos aromáticos (cuyas bandas de absorción UV-Vis se encuentran aproximadamente a los 242-252 nm), los cuales serán oxidados hasta la formación de ácidos alifáticos y finalmente estos ácidos orgánicos son descompuestos a CO₂ [78]. Se calculó la concentración teórica que se produce de ácido sulfanílico para la muestra con mayor rendimiento (450°C_0% PEG) de acuerdo al mecanismo que se propone en la literatura con una relación estequiométrica de 1:1 y se encontró que la concentración final del AS es 1 ppm, sin embargo, conforme a los resultados

obtenidos por espectroscopia UV-Vis, se obtuvo que la concentración final es de 5 ppm, por lo que no se puede asegurar que esta banda corresponda solo al ácido sulfanílico, ya que la mayoría de los compuestos de degradación absorben en ese rango (~250 nm) y podría tenerse una mezcla de estos compuestos. Para esto, es necesario un análisis más detallado que puede incluir técnicas cromatográficas. Empleando cromatografía de líquidos (HPLC) se corroboró la formación del AS el cual se observó a los 1.7 min y en relación al estándar del AS, se determinó que la concentración aproximada de esta muestra fue de 0.47 ppm, inferior a la que se calculó teóricamente, lo que sugiere que parte del AS formado pasó a la siguiente etapa del proceso de degradación.

5. Conclusiones

- Es posible obtener fotocatalizadores de óxido de tungsteno soportados sobre sustratos de SiC y en una matriz de sílice empleando el método sol-gel.
- El desempeño de los catalizadores depende de las características químicas de la molécula de prueba y de las características fisicoquímicas de catalizador.
- El colorante catiónico (AM) fue más susceptible a la adsorción y a la degradación fotocatalítica en un rango de valores de pH 2 a 10, mientras que el colorante aniónico (NA7) solo por debajo de pH 4.
- Se encontró que los fotocatalizadores que presentan fases cristalinas y grupos OH libres son los que presentan mayor capacidad de degradación del colorante.
- El PEG tiene un efecto dual en la formación de fases cristalinas del WO_3 , ya que puede acelerar o retardar la formación de fases cristalinas dependiendo de la concentración. En los recubrimientos sobre SiC sin PEG se forma la fase monoclinica a 450 °C; en muestras con 0.5% de PEG y tratados a 350 °C se obtienen una mezcla de fases ortorrómbica y monoclinica, mientras que con 0.125 % de PEG a 450 °C la muestra es amorfa.
- La matriz de SiO_2 evitó la formación de fases cristalinas del WO_3 .
- El mayor porcentaje de degradación del colorante fue de 81.5%, éste se obtuvo con el recubrimiento de WO_3 sobre SiC tratado a 450 °C con 0% PEG. Mientras que con los polvos obtenidos bajo las mismas condiciones, el porcentaje de degradación fue de 70.8%.
- La degradación del colorante fue corroborada mediante la identificación del ácido sulfanílico por espectrofotometría a 250 nm.

- Los substratos de SiC son una alternativa prometedora para el aumento del área superficial, dado que se obtuvieron resultados similares e incluso superiores a los obtenidos en polvo.
- La obtención del WO₃ en una matriz de SiO₂ permite ampliar el espectro de condiciones, especialmente pH, bajo las cuales se llevara a cabo la adsorción y/o degradación del colorante.

6. Referencias

- [1] S. T. Akar and R. Uysal, "Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 2, pp. 591–598, 2010.
- [2] Momina, S. Mohammad, and I. Suzylawati, "Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: a review," *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 24571–24587, 2018.
- [3] L. Pereira and M. Alves, "Dyes-environmental impact and remediation," in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, pp. 111–162.
- [4] A. R. Khataee and M. B. Kasiri, "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 328, no. 1–2, pp. 8–26, 2010.
- [5] K. B. Tan, M. Vakili, B. A. Horri, P. E. Poh, A. Z. Abdullah, and B. Salamatinia, "Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 150, pp. 229–242, 2015.
- [6] A. Mohagheghian, S. Karimi, J. Yang, and M. Shirzad-siboni, "Photocatalytic Degradation of a Textile Dye by Illuminated Tungsten Oxide Nanopowder," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 18, no. 1, 2015.
- [7] D. Pengyu, H. Guihua, X. Xinguo, S. Rong, and D. Fan, "WO₃-based photocatalyst: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications," *Environmental Sci. Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 539–557, 2017.
- [8] S. G. Kumar and K. S. R. K. Rao, "Tungsten-based nanomaterials (WO₃ & Bi₂WO₆): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 939–958, 2015.
- [9] N. A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, and P. Nguyen, "Preliminary study of the use of β -SiC foam as a photocatalytic support for water treatment," *Catal. Today*, vol. 161, no. 1, pp. 3–7, 2011.
- [10] Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, "Identification and Roles of the Active Species Generated on Various Photocatalysts," in *Photocatalysis and Water Purification*, P. Pichat, Ed. 2013, pp. 3–21.
- [11] S. Yamazaki, T. Yamate, and K. Adachi, "Photocatalytic activity of aqueous WO₃ sol for the degradation of Orange II and 4-chlorophenol," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 454, pp. 30–36, 2013.

- [12] S. Wei, Y. Ma, Y. Chen, L. Liu, Y. Liu, and Z. Shao, "Fabrication of WO₃/Cu₂O composite films and their photocatalytic activity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 194, pp. 243–249, 2011.
- [13] "Consejo Consultivo del Agua." [Online]. Available: <http://www.aguas.org.mx/sitio/index.php>. [Accessed: 18-Feb-2019].
- [14] "Cuéntame de México." [Online]. Available: <http://cuentame.inegi.org.mx/territorio/agua/distribucion.aspx?tema=T>. [Accessed: 18-Feb-2019].
- [15] M.-E. De la Peña, J. Ducci, and V. Zamora, *Tratamiento de aguas residuales en México*. 2013.
- [16] *Estadísticas del agua en México*. Comisión Nacional del Agua, 2018.
- [17] "Demanda Química de Oxígeno (DQO) – Agua.org.mx." [Online]. Available: <https://agua.org.mx/glosario/demanda-quimica-de-oxigeno-dqo/>. [Accessed: 18-Feb-2019].
- [18] Secretaría de Economía, "Industria textil: situación macroeconómica," 2015.
- [19] Z. Carmen and S. Daniela, "Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview," 2010.
- [20] S. Zhang, H. Li, and Z. Yang, "Controllable synthesis of WO₃ with different crystalline phases and its applications on methylene blue removal from aqueous solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 555–563, 2017.
- [21] B. Bethi, S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, and S. P. Gumfekar, "Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 109, pp. 178–189, 2016.
- [22] L. Susskind and R. Jain, *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. 2012.
- [23] E. Montiel-Palacios, J. Vergara-Sánchez, and C. Torres-Segundo, "Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación," *Inven. la génesis la cultura. universitaria en Morelos*, vol. 13, pp. 35–42, 2018.
- [24] M. A. Rauf, M. A. Meetani, and S. Hisaindee, "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals," *Desalination*, vol. 276, no. 1–3, pp. 13–27, 2011.

- [25] M. A. Rauf and S. S. Ashraf, "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 10–18, 2009.
- [26] B. Bethi, S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, and S. P. Gumfekar, "Chemical Engineering and Processing: Process Intensification Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review," vol. 109, pp. 178–189, 2016.
- [27] K. Rajeshwar, M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M. V. B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, and R. Krishnan-Ayer, "Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 4, pp. 171–192, 2008.
- [28] I. A. Perales Martínez, "Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO₂-IR y TiO₂-Rh por sol-gel y su evaluación fotocatalítica," Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- [29] J. M. Albella and J. M. Martínez-Duart, *Fundamentos de electrónica física y microelectrónica*, 1ra. Edici. 1996.
- [30] D. M. Satoca, "Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad," Universidad de Alicante, 2010.
- [31] I. M. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rosseler, Á. Szegedi, P. Németh, P. Király, G. Tárkányi, B. Vajna, K. Varga-Josepovits, K. László, A. L. Tóth, P. Baranyai, and M. Leskelä, "WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition," *J. Catal.*, vol. 294, pp. 119–127, 2012.
- [32] N. Arconada, "Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos," Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- [33] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 520–529, 2009.
- [34] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, and N. S. Tabrizi, "Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 295, no. 1, pp. 159–164, 2006.
- [35] S. Adhikari, S. Mandal, D. Sarkar, D.-H. Kim, and G. Madras, "Kinetics and mechanism of dye adsorption on WO₃ nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 420, pp. 472–482, 2017.

- [36] W. Morales, M. Cason, O. Aina, N. R. De Tacconi, and K. Rajeshwar, "Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline WO_3 ," *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 6318–6319, 2008.
- [37] X. Li, S. Yang, J. Sun, P. He, X. Xu, and G. Ding, "Tungsten oxide nanowire-reduced graphene oxide aerogel for high-efficiency visible light photocatalysis," *Carbon N. Y.*, vol. 78, pp. 38–48, 2014.
- [38] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, and L. Palmisano, "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 211–212, pp. 3–29, 2012.
- [39] Z. Shen, Z. Zhao, J. Qian, Z. Peng, and X. Fu, "Synthesis of WO_{3-x} nanomaterials with controlled morphology and composition for highly efficient photocatalysis," *J. Mater. Res.*, vol. 31, no. 08, pp. 1065–1076, 2016.
- [40] Y. Liu, Y. Li, W. Li, S. Han, and C. Liu, "Photoelectrochemical properties and photocatalytic activity of nitrogen-doped nanoporous WO_3 photoelectrodes under visible light," vol. 258, pp. 5038–5045, 2012.
- [41] J. Y. Luo, Y. R. Lin, B. W. Liang, Y. D. Li, X. W. Mo, and Q. G. Zeng, "Controllable dye adsorption behavior on amorphous tungsten oxide nanosheet surfaces," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 122, pp. 100898–100904, 2015.
- [42] J. Cao, B. Luo, H. Lin, and S. Chen, "Photocatalytic activity of novel AgBr / WO_3 composite photocatalyst under visible light irradiation for methyl orange degradation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 190, no. 1–3, pp. 700–706, 2011.
- [43] F. Han, H. Li, L. Fu, J. Yang, and Z. Liu, "Synthesis of S-doped WO_3 nanowires with enhanced photocatalytic performance towards dye degradation," vol. 651, pp. 183–187, 2016.
- [44] S. V Mohite, V. V Ganbavle, and K. Y. Rajpure, "Photoelectrocatalytic activity of immobilized Yb doped WO_3 photocatalyst for degradation of methyl orange dye," vol. 26, 2017.
- [45] H. Katsumata, Y. Oda, S. Kaneco, and T. Suzuki, "Photocatalytic activity of Ag/Cu/ WO_3 under visible-light irradiation," *RSC Adv.*, 2013.
- [46] D. Robert, V. Keller, and N. Keller, "Immobilization of Semiconductor Photocatalyst on Solid Supports Methods, Materials, and Applications," in *Photocatalysis and Water Purificatio*, P. Pichat, Ed. 2013, pp. 145–172.
- [47] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.

- [48] R. Masson, V. Keller, and N. Keller, "β-SiC alveolar foams as a structured photocatalytic support for the gas phase photocatalytic degradation of methylethylketone," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170–171, pp. 301–311, 2015.
- [49] G. Plesch, M. Vargová, U. F. Vogt, M. Gorbár, and K. Jesenák, "Zr doped anatase supported reticulated ceramic foams for photocatalytic water purification," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 7, pp. 1680–1686, 2012.
- [50] D. Hao, Z. Yang, C. Jiang, and J. Zhang, "Photocatalytic activities of TiO₂ coated on different semiconductive SiC foam supports," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 11, pp. 1074–1078, 2013.
- [51] A. N. Kouamé, R. Masson, D. Robert, N. Keller, and V. Keller, "β-SiC foams as a promising structured photocatalytic support for water and air detoxification," *Catal. Today*, vol. 209, pp. 13–20, 2013.
- [52] G. Chester, M. Anderson, and H. Read, "Treatment : Degradation of Formic Acid and Atrazine," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 71, pp. 291–297, 1993.
- [53] J. Sabate, M. A. Anderson, M. A. Aguado, J. Giménez, S. Cervera-March, and C. G. Hill, "Comparison of TiO₂ powder suspensions and TiO₂ ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium(VI)," *J. Mol. Catal.*, vol. 71, no. 1, pp. 57–68, 1992.
- [54] M. H. Habibi and N. Talebian, "Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: A comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films," *Dye. Pigment.*, vol. 73, no. 2, pp. 186–194, 2007.
- [55] K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, and I. R. M. Kottegoda, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 87, no. 2, pp. 177–179, 1995.
- [56] Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, "Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition," *Catal. Today*, vol. 68, no. 1–3, pp. 173–182, 2001.
- [57] A. Fernández, G. Lassaletta, V. M. Jiménez, A. Justo, A. R. González-Elipe, J. M. Herrmann, H. Tahiri, and Y. Ait-Ichou, "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification," *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 7, no. 1–2, pp. 49–63, 1995.

- [58] N. Miranda-García, S. Suárez, M. I. Maldonado, S. Malato, and B. Sánchez, "Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water," *Catal. Today*, vol. 230, pp. 27–34, 2014.
- [59] M. Ma, Y. Li, W. Chen, and L. Li, "Preparation of cost-effective TiO₂-outerloaded porous lava composites using supercritical CO₂ and their photocatalytic activity for methylene blue degradation," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 31, no. 10, pp. 1221–1226, 2010.
- [60] B. Sánchez, J. M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M. A. Anderson, D. Tompkins, and T. Lee, "Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, no. 3–4, pp. 295–301, 2006.
- [61] F. Carn, A. Colin, M. F. Achard, H. Deleuze, C. Sanchez, and R. Backov, "Anatase and rutile TiO₂ macrocellular foams: Air-liquid foaming sol-gel process towards controlling cell sizes, morphologies, and topologies," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 62–66, 2005.
- [62] H. L. Wang, W. Z. Liang, and W. F. Jiang, "Solar photocatalytic degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using TiO₂/SiO₂ aerogel composite photocatalysts," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 3, pp. 1372–1379, 2011.
- [63] N. Yao, S. Cao, and K. L. Yeung, "Mesoporous TiO₂-SiO₂ aerogels with hierarchal pore structures," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 117, no. 3, pp. 570–579, 2009.
- [64] J. M. Arabella, *Láminas delgadas y recubrimientos, preparación, propiedades y aplicaciones*,. 2003.
- [65] J. Alvarado Rivera, "Procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero." [Online]. Available: <http://www.qro.cinvestav.mx/~ceramics/hibridos.htm>. [Accessed: 06-Mar-2017].
- [66] M. R. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman, and W. M. A. W. Daud, "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 198, pp. 78–94, 2017.
- [67] E. A. Lopez, "Síntesis y caracterización de películas delgadas de dióxido de estaño dopadas con hierro al 10%," Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [68] W. Li, J. Li, X. Wang, J. Ma, and Q. Chen, "Photoelectrochemical and physical properties of WO₃ films obtained by the polymeric precursor method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 24, pp. 13137–13145, 2010.

- [69] L. Meda, G. Tozzola, A. Tacca, G. Marra, S. Caramori, V. Cristino, and C. Alberto Bignozzi, "Photo-electrochemical properties of nanostructured WO₃ prepared with different organic dispersing agents," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 5, pp. 788–796, 2010.
- [70] N. Naseri, S. Yousefzadeh, E. Daryaei, and A. Z. Moshfegh, "Photoresponse and H₂ production of topographically controlled PEG assisted Sol-gel WO₃ nanocrystalline thin films," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 21, pp. 13461–13472, 2011.
- [71] Y. Djaoued, S. Priya, and S. Balaji, "Low temperature synthesis of nanocrystalline WO₃ films by sol-gel process," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 2–9, pp. 673–679, 2008.
- [72] Y. Ren, Y. Gao, and G. Zhao, "Facile single-step fabrications of electrochromic WO₃ micro-patterned films using the novel photosensitive sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 403–408, 2015.
- [73] H. Kozuka and S. Sakka, "Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 16, pp. 6135–6135, 2005.
- [74] B. A. Garcia-Torres, "Síntesis de aerogeles con secado a presión atmosférica," Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2012.
- [75] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Sexta edic. CENGAGE Learning, 2001.
- [76] B. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, vol. 40, no. 6. 2006.
- [77] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8. 2004.
- [78] H. Z. Zhao, Y. Sun, L. N. Xu, and J. R. Ni, "Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway," *Chemosphere*, vol. 78, no. 1, pp. 46–51, 2010.
- [79] Y. Djaoued, P. Ashrit, S. Badilescu, and R. Brüning, "Synthesis and Characterization of Macroporous Tungsten Oxide Films for Electrochromic Application," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 235–244, 2003.

- [80] J. Singh, M. Sharma, and S. Basu, "Heavy metal ions adsorption and photodegradation of remazol black XP by iron oxide/silica monoliths: Kinetic and equilibrium modelling," *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 9, pp. 2268–2279, 2018.
- [81] J. Zhang, J. P. Tu, G. F. Cai, G. H. Du, X. L. Wang, and P. C. Liu, "Enhanced electrochromic performance of highly ordered, macroporous WO_3 arrays electrodeposited using polystyrene colloidal crystals as template," *Electrochim. Acta*, vol. 99, pp. 1–8, 2013.
- [82] A. B. Kulal, M. M. Kasabe, P. V. Jadhav, M. K. Dongare, and S. B. Umbarkar, "Hydrophobic WO_3/SiO_2 catalyst for the nitration of aromatics in liquid phase," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 574, no. November 2018, pp. 105–113, 2019.
- [83] J. Liu, X. Wang, F. Shi, L. Yu, S. Liu, S. Hu, and D. Liu, "Synthesis of mesoporous SiO_2 aerogel/ W_xTiO_2 nanocomposites with high adsorptivity and photocatalytic activity," *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 1781–1789, 2016.
- [84] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B, Applications in coordinartion, organometallic, and bioinorganic chemistry*, Sixth Edit. 2009.
- [85] X. Tang, A. Sun, C. Chu, M. Yu, S. Ma, Y. Cheng, J. Guo, and G. Xu, "A novel silica nanowire-silica composite aerogels dried at ambient pressure," *Mater. Des.*, vol. 115, pp. 415–421, 2017.
- [86] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [87] B. Liu, J. Wang, J. Wu, H. Li, Z. Li, M. Zhou, and T. Zuo, "Controlled fabrication of hierarchical WO_3 hydrates with excellent adsorption performance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 6, pp. 1947–1954, 2014.
- [88] F. Wang, C. Li, and J. C. Yu, "Hexagonal tungsten trioxide nanorods as a rapid adsorbent for methylene blue," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 91, pp. 103–107, 2012.
- [89] S. Zhang, H. Li, and Z. Yang, "Controllable synthesis of WO_3 with different crystalline phases and its applications on methylene blue removal from aqueous solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 555–563, 2017.
- [90] H. Chen, J. Motuzas, W. Martens, and J. C. Diniz da Costa, "Degradation of azo dye Orange II under dark ambient conditions by calcium strontium copper perovskite," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, no. April 2017, pp. 691–700, 2018.

- [91] V. M. Muinde, J. M. Onyari, B. Wamalwa, J. Wabomba, and R. M. Nthumbi, "Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solutions onto Rice Husks: Kinetic and Equilibrium Studies," *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)*, vol. 08, no. 03, pp. 215–230, 2017.
- [92] P. Basnet and Y. Zhao, "Superior dye adsorption capacity of amorphous WO_3 sub-micrometer rods fabricated by glancing angle deposition," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 4, pp. 911–914, 2014.

Anexos

1. Pruebas de adsorción de azul de metileno

1.1. Efecto de la cantidad de WO_3 y concentración inicial del AM

En la Figura A1 se presenta el porcentaje de adsorción de azul de metileno (AM) en función del tiempo, con los polvos de WO_3 tratados a 500 °C, se puede observar que la adsorción del colorante ocurre en los primeros segundos de contacto y después éste aumenta hasta que aparentemente deja de haber cambios, en este momento se dice que alcanzo él equilibrio. De igual manera se observó que los porcentajes de adsorción se reducen conforme se disminuye la cantidad de WO_3 y éste es mayor con la concentración más baja de colorante, el cual se alcanzó con 70 mg de WO_3 y una concentración inicial de 2 mg L⁻¹, como se muestra en la Figura A1 (a). Conforme aumenta la cantidad de óxido, para la misma concentración de colorante el porcentaje de adsorción aumenta debido a que existe una mayor presencia de sitios activos. Por otro lado conforme aumenta la concentración del colorante la adsorción de equilibrio disminuye debido a aumento de las moléculas de éste que deben de ser adsorbidas [35].

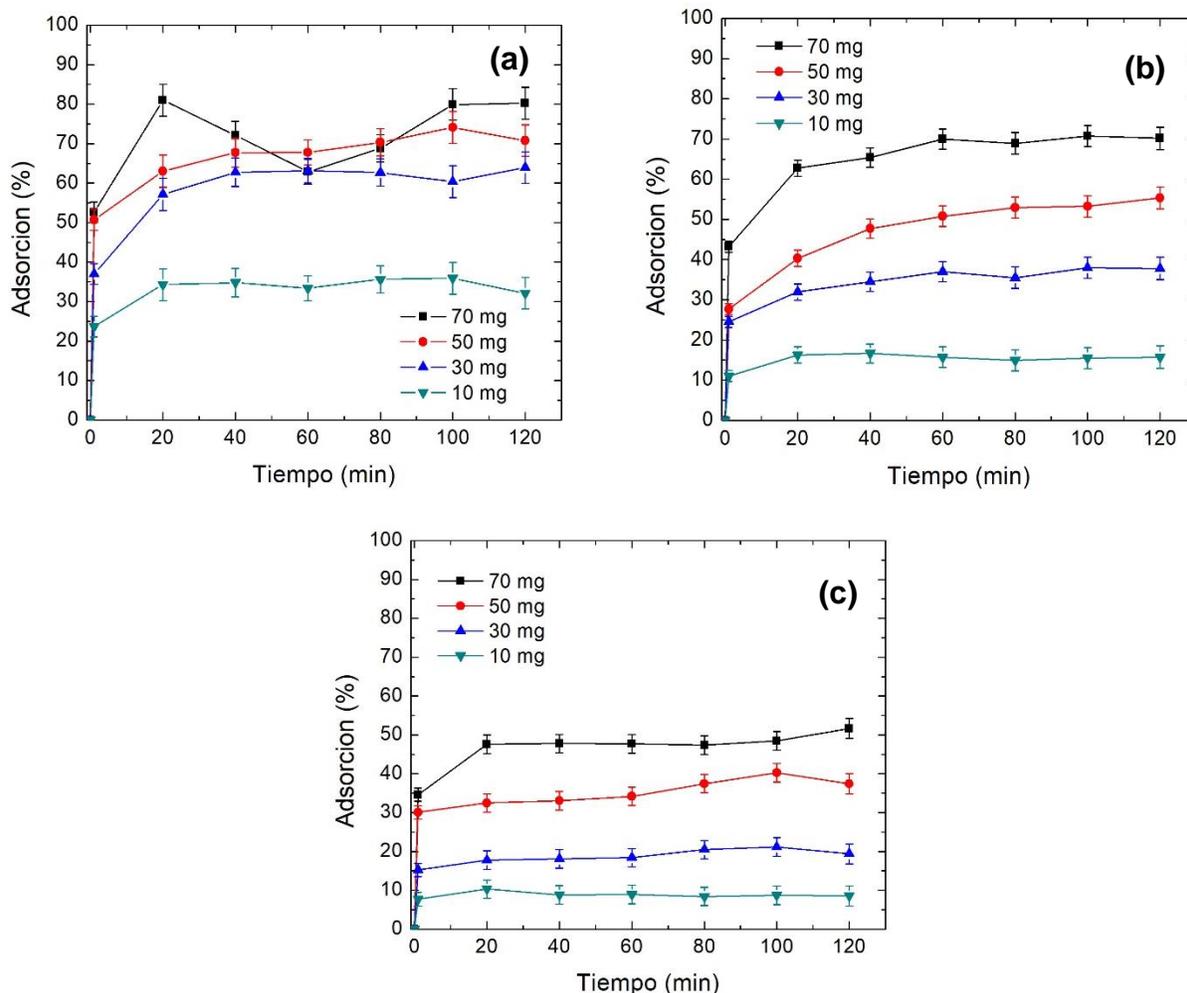


Figura A1. Porcentaje de adsorción de AM, con distintas cantidades de WO_3 y a diferentes concentraciones iniciales a) 2 mg L⁻¹, b) 6 mg L⁻¹ y c) 10 mg L⁻¹.

Para determinar la adsorción de equilibrio se ajustaron los datos experimentales a una función exponencial como la que se muestra en la (Ecuación A1), en donde A es el valor del equilibrio de adsorción.

$$\% Ads = A * (1 - \exp(-B * t)) \quad (\text{Ecuación A1})$$

Los valores de adsorción de equilibrio presentan en la Tabla A1, para la misma cantidad de WO_3 , la adsorción de equilibrio aumenta conforme disminuye la

concentración inicial de colorante, para 2 mg L⁻¹ es 33.4% mayor que para la concentración de 10 mg L⁻¹.

Tabla A1. Porcentajes de adsorción de equilibrio.

Concentración inicial (mg/L)	Cantidad de óxido (mg)			
	10	30	50	70
2	35	63	69	80
6	16	36	51.7	69
10	9.5	18.5	33	47.6

A partir de un análisis estadístico de los resultados se determinó que la cantidad de óxido y la concentración inicial de colorante tienen un efecto equivalente en adsorción del colorante, ambos con un valor de significancia del 0.0018, lo que indica que los factores afectan de manera significativa la adsorción.

1.1.1. Cinética de adsorción

El sistema adsorbente-adsorbato conformado por el óxido metálico y el colorante se entiende mejor a partir de un modelo cinético que permite analizar la tasa de cambio en función del tiempo de la cantidad de colorante adsorbido por gramo de adsorbente [91].

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de primer orden y segundo orden. Se obtuvieron coeficientes de correlación de R²=0.84 y R²= 0.99, para los modelos de primer y segundo orden respectivamente. Por lo que el modelo cinético de segundo orden es el que mejor describe el sistema óxido metálico-colorante. La cinética de segundo orden se presenta en la Ecuación A2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (\text{Ecuación A2})$$

Donde q_e y q_t son la cantidad de AM adsorbido sobre el adsorbente en el equilibrio y a un tiempo t (mg g^{-1}), respectivamente, k_2 (min^{-1}) es la constante de proporcionalidad, representa la razón en el tiempo a la que se llega al equilibrio. La Ecuación A2 puede integrarse obteniendo la siguiente ecuación lineal para t/q_t :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \cdot t \quad (\text{Ecuación A3})$$

Con la pendiente de este modelo lineal se calcula q_e y con la ordenada al origen se calcula k_2 . En la Figura A2 se muestran los datos del ajuste lineal (t/q_t va. tiempo).

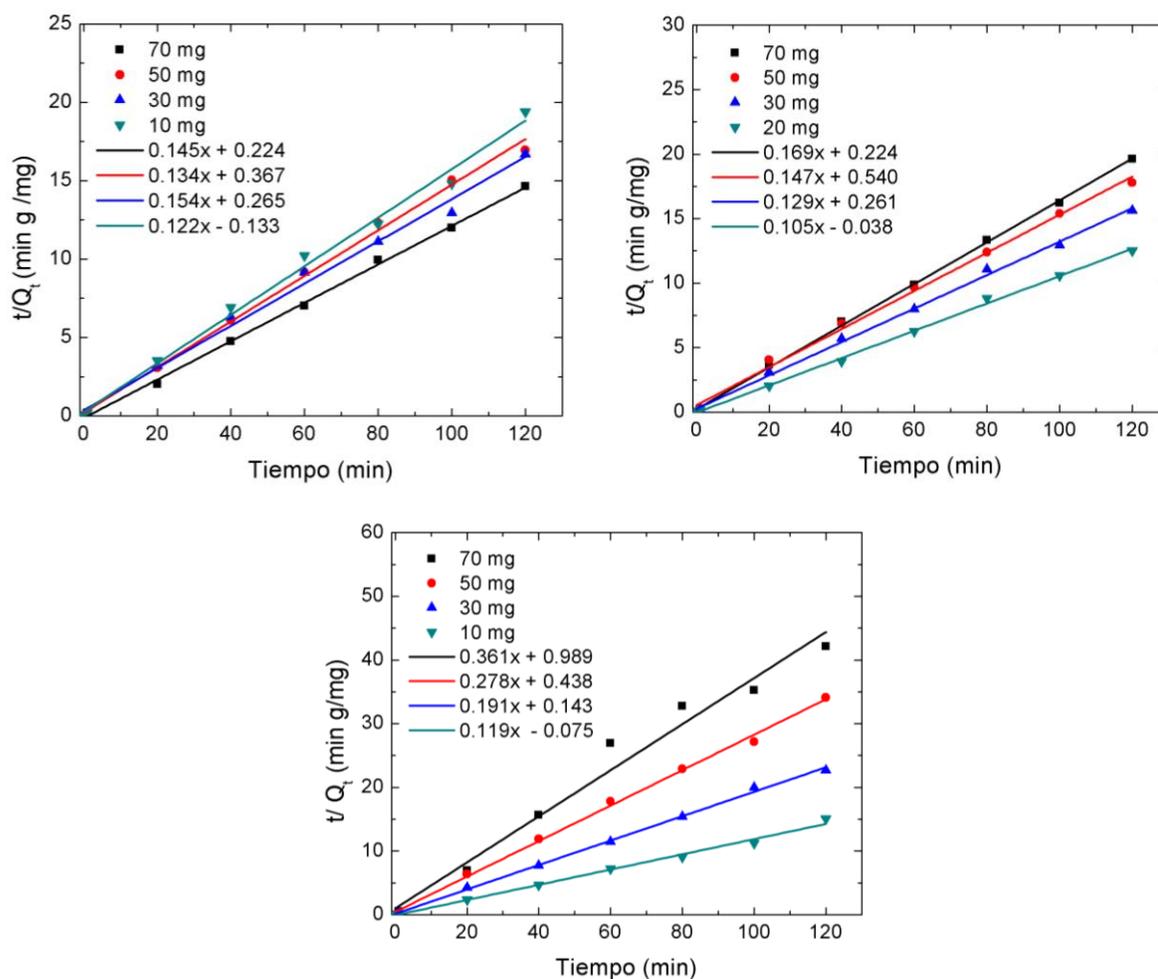


Figura A2. Ajuste lineal del modelo cinético de segundo orden, a) 2 mg L⁻¹, b) 6 mg L⁻¹ y 10 mg L⁻¹.

Los datos obtenidos del ajuste lineal se presentan en la Tabla A2, además se presenta q_e^* que representa la capacidad de adsorción en el equilibrio de los datos experimentales, mientras que q_e , corresponde al ajuste lineal.

Tabla A2. Parámetros cinéticos para las diferentes cantidades de WO_3 y concentraciones iniciales de AM.

Cantidad de óxido (mg)	Concentración inicial ($mg L^{-1}$)								
	10			6			2		
	k_2 min^{-1}	q_e $mg g^{-1}$	q_e^* $mg g^{-1}$	k_2 min^{-1}	q_e $mg g^{-1}$	q_e^* $mg g^{-1}$	k_2 min^{-1}	q_e $mg g^{-1}$	q_e^* $mg g^{-1}$
70	0.10	6.9	7.1	0.12	6.2	6.2	0.13	2.8	3.9
50	0.05	7.4	7.7	0.04	6.8	6.7	0.18	3.6	3.7
30	0.10	6.4	6.8	0.06	7.7	7.7	0.25	5.2	5.3
10	-0.11	8.2	8.5	-0.30	9.4	9.6	-0.20	8.6	8.9

La cantidad de colorante adsorbido por gramo de adsorbente, q_e , incrementa con la concentración inicial del colorante. El incremento de la capacidad de adsorción con el aumento del colorante es indicativo de que, a las concentraciones de AM trabajadas, el equilibrio alcanzado está relacionado con un proceso de adsorción/desorción sin que se logre la saturación de los sitios activos. Al triplicar la concentración del colorante (de 2 ± 0.5 a $6 \pm 0.5 mg L^{-1}$) se duplica la cantidad de colorante adsorbido. Es decir, entre mayor sea la cantidad de colorante en la solución, éste será adsorbido de manera más efectiva (el adsorbente se vuelve más eficiente). Esto se relaciona con la disponibilidad de la molécula de adsorbato en la cercanía de los sitios activos, a una mayor concentración la densidad cerca del adsorbente se incrementa. Por otro lado el valor de k_2 se reduce ligeramente con el incremento de la concentración.

1.1.2. Isoterma de Langmuir

Las isotermas son utilizadas para predecir el máximo de la capacidad de adsorción de un adsorbente, el modelo de Langmuir asume que todos los sitios de la superficie del óxido se distribuyen de manera homogénea y existe la misma probabilidad que éstos puedan ser ocupados por una molécula de colorante. Con el fin de determinar la capacidad máxima de adsorción del WO_3 se ajustó el modelo de Langmuir que se presenta en la (Ecuación A4 a los datos cinéticos de capacidad de adsorción en el equilibrio y se presenta en la Figura A3.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Ecuación A4})$$

Donde q_e (mg g^{-1}) es la cantidad de azul de metileno adsorbida en el equilibrio, C_e (mg L^{-1}) es la concentración de AM en solución acuosa en el equilibrio, q_m (mg g^{-1}) y k_L (L mg^{-1}) son parámetros de Langmuir, que representan la máxima capacidad de adsorción y la constante de equilibrio [20].

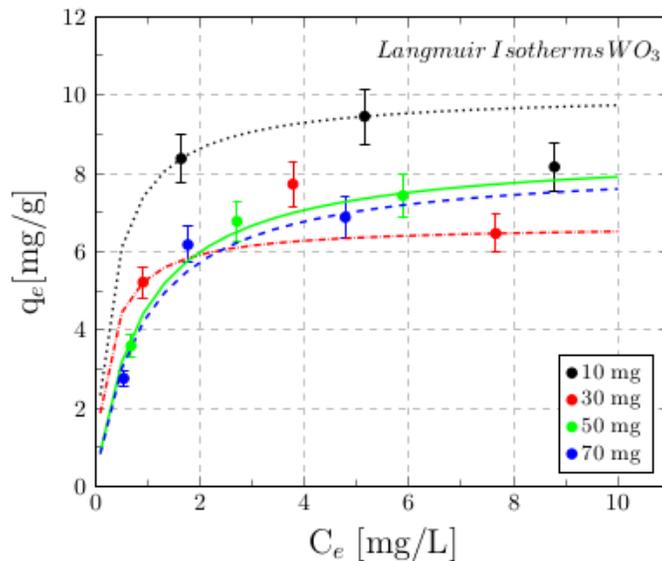


Figura A3. Isotermas de Langmuir con diferentes cantidades de WO_3

En la Tabla A3 se presentan los parámetros obtenidos, como la constante de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción y el coeficiente de ajuste, los cuales,

van desde 0.998 a 0.983 lo que significa que el modelo de Langmuir describe el proceso de adsorción sobre el WO_3 . Se observa que para la menor cantidad de WO_3 , la capacidad de adsorción es mayor, ya que depende directamente de la cantidad de óxido utilizada. En diversos trabajos se ha reportado que la capacidad de adsorción es muy variada, va desde los 4.89 a 247.3 mg g^{-1} y depende directamente de la estructura cristalina, composición química y morfología del material [35, 36, 87, 88, 92] .

Tabla A3. Parámetros de Langmuir de la adsorción de AM.

Cantidad de óxido (mg)	k_L (L mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})	R^2
10	3.02	10.06	0.989
30	3.8	6.68	0.983
50	1.14	8.60	0.998
70	1.12	8.28	0.986

1.2. Optimización de la adsorción del AM

A continuación se presenta el gráfico de superficie (Figura A4) que permitió conocer los valores en los cuales se puede obtener el mayor porcentaje de adsorción, para el AM, además se presentan la ecuación correspondiente al modelo, donde x_1 es la cantidad de óxido, x_2 la concentración inicial de colorante y x_3 el pH. Para éste colorante la mayor adsorción se logra a un amplio rango de concentraciones, que va desde 1 a 10 mg L^{-1} y valores de pH por encima de 6 hasta 10.

$$\begin{aligned}
 Ads &= 69.7 + 11.2x_1 - 0.05x_2 - 12.3x_3 + 0.9x_1x_2 + 12.7x_1x_3 \\
 &\quad - 1.6x_2x_3 - 5.5x_1^2 + 0.9x_2^2 - 27.2x_3^2
 \end{aligned}$$

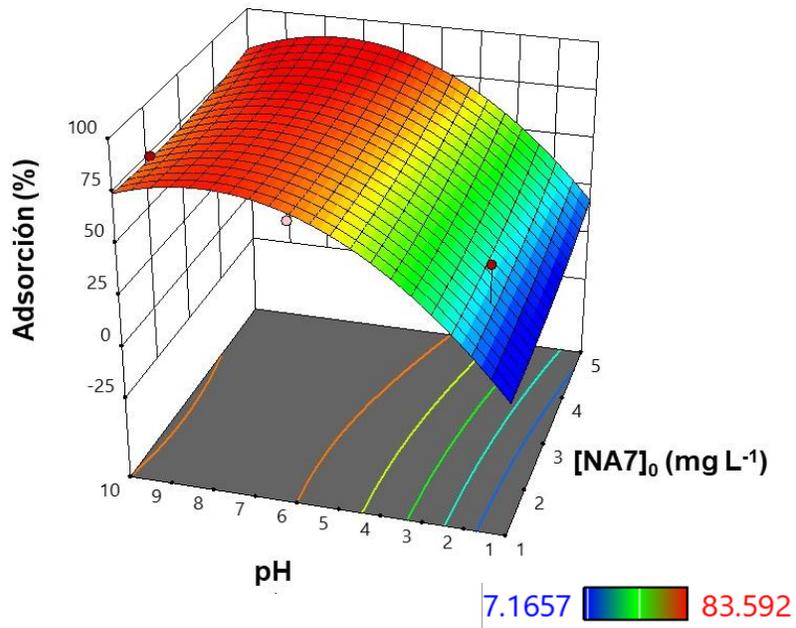


Figura A4. Efecto del pH en la capacidad de adsorción, gráfico de superficie para AM, 70 mg de WO₃.