



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN
MAS LIMPIA**

T E S I S

*Síntesis y caracterización de óxido de titanio reducido
y su aplicación en fotocatalisis*

**Que para obtener el grado de:
Maestra en Ingeniería en Producción más Limpia**

Presenta:

I.N. María del Carmen León Ambrocio

**Directores de tesis:
Dr. Ignacio Elizalde Martínez
Dr. Miguel A. Valenzuela Zapata**

Agosto de 2018





SIP-14-016

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 30 del mes de Julio del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del CMP+L para examinar la tesis titulada:
Síntesis y caracterización de dióxido de titanio reducido y su aplicación en fotocatalisis.

Presentada por la alumna:

León
Apellido paterno

Ambrocio
Apellido materno

Meria del Carmen
Nombres

Con registro:

B	1	6	0	8	0	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ingeniería en Producción más Limpia

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.

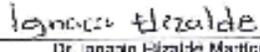
LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapala


Dra. Ma. del Carmen Montecubio Sadillo


Dra. Ma. Elena Manríquez Ramírez


Dr. Ignacio Elizalde Martínez


Dr. Alfredo Flores Vela



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO MEXICANO PARA LA
PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Alfredo Flores Vela



**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 14 de noviembre del 2016

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CMP+L en su sesión extraordinaria No. celebrada el día 14 del mes de noviembre conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

<u>León</u> Apellido paterno	<u>Ambrocio</u> Apellido materno	<u>María del Carmen</u> Nombre (s)							
Con registro: <table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">B</td> <td style="padding: 2px 5px;">1</td> <td style="padding: 2px 5px;">6</td> <td style="padding: 2px 5px;">0</td> <td style="padding: 2px 5px;">8</td> <td style="padding: 2px 5px;">0</td> <td style="padding: 2px 5px;">7</td> </tr> </table>			B	1	6	0	8	0	7
B	1	6	0	8	0	7			

Aspirante de:

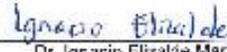
- 1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
Síntesis y caracterización de dióxido de titanio reducido y su aplicación en fotocatalisis.
De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:
Síntesis de óxidos de titanio con propiedades estructurales específicas.
Reducción de material sintetizado.
Aplicación fotocatalítica del material reducido en la degradación de fenol.
- 2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:
Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata y Dr. Ignacio Elizalde Martínez
- 3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
Las instalaciones del CMP+L
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

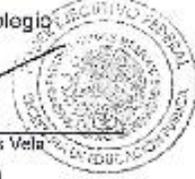


Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata
Aspirante


María del Carmen León Ambrocio



Dr. Ignacio Elizalde Martínez
Presidente del Colegio


Dr. Gerardo I. Flores Vela

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO MEXICANO PARA LA
PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

En la Ciudad de México, el día **31** del mes de **agosto** del año 2018, la que suscribe María del Carmen León Ambrocio, alumna del Programa de Maestría en Ingeniería en Producción Más Limpia, con número de registro **B160807**, adscrita al Centro Mexicano para la Producción Más Limpia, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata y el Dr. Ignacio Elizalde Martínez y cede los derechos del trabajo titulado *Síntesis y caracterización de óxido de titanio reducido y su aplicación en fotocatalisis*, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben de reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: maria.carmen.2336@gmail.com, mavalenz@ipn.mx, ielizaldem@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

María del Carmen León Ambrocio



RECONOCIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Instituto Politécnico Nacional – Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN-IPN) –. Por la caracterización de los materiales.

Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) – Laboratorio de Catálisis. Dr. M. Ángel Valenzuela Zapata. Síntesis y caracterización de materiales.

Al Laboratorio de análisis fisicoquímicos del Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L-IPN). Síntesis de materiales. Dr. Ignacio Elizalde Martínez

A la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) – Laboratorio de Química Aplicada. Dra. Elizabeth Rojas García. Caracterización de los materiales.

Dra. Issis C. Romero Ibarra de la Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas (UPIITA-IPN). Caracterización de los materiales.

Dra. Ma. Elena Manríquez Ramírez de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE-IPN). Caracterización de los materiales.



DEDICATORIAS

Dedico este trabajo de tesis a mi papá, Ismael León Ventura, por haberme enseñado que con esfuerzo, consistencia y dedicación los sueños se pueden hacer realidad, que nada en esta vida es fácil, agradezco a Dios por haberme dado al mejor padre del mundo.

A mi mamá, Teresa Ambrocio García, por ser mi amiga y compañera, por cada llamada de aliento y motivación, por estar conmigo y preocuparse cada día de mí, agradezco a Dios por haberme dado la mejor madre de este mundo.

A mis hermanos, Ángeles, Luis Fernando y Teresita que con su amor me han ayudado a salir adelante, gracias por preocuparse por su hermana mayor, gracias por compartir sus vidas conmigo y sobre todo gracias por estar en otro momento tan importante en mi vida, los amo.

A mi amor, Joel Fuentes García, por todo su apoyo, por permitirme ser parte de su vida, agradezco a la vida y a Dios por haberte encontrado, eres lo más bonito que la vida me ha dado no tengo como agradecerte el amor incondicional, comprensión y cariño que a diario me das.

A mis directores de tesis Dr. Ignacio Elizalde Martínez y Dr. Miguel A. Valenzuela Zapata, por su apoyo incondicional y paciencia, por haberme impulsado en este camino, por ser parte de mi formación y motivo de superación.



Resumen

El presente trabajo se enfocó a la síntesis de dióxido de titanio (TiO_2) y su posterior conversión hacia TiO_2 reducido (TiO_{2-x} , black titanium dioxide, del inglés), con el fin de comparar su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes bajo irradiación ultravioleta y visible. El TiO_2 se sintetizó mediante el método sol-gel y se calcino entre 25-400°C, estudiándose el efecto de la adición de ácido nítrico, durante la etapa de hidrólisis. El TiO_{2-x} se obtuvo a partir del TiO_2 sol-gel con óptimas propiedades texturales por medio de reducción a temperatura programada con hidrógeno.

La caracterización de las muestras se realizó utilizando las técnicas de difracción de rayos-X (XRD) fisisorción de nitrógeno (NP), y las espectroscopías UV-vis reflectancia difusa (DRS), Raman (RS) y fotoelectrónica de rayos-X (XPS). La reacción modelo fue la degradación fotocatalítica de fenol empleando una celda de vidrio, agitación magnética y como fuente de irradiación LEDs-UV ($\lambda=365$ nm) y LEDs-vis ($\lambda=470$ nm).

De los resultados obtenidos se encontró la mayor superficie específica (160 m^2/g) del TiO_2 sin la adición de ácido (T calcinación= 400°C) con una composición de fases de 95% anatasa y el 5% de brookita. Durante la conversión de TiO_2 hacia TiO_{2-x} en el intervalo de 250-800°C, se observó la transición de la fase anatasa hacia rutilo a 550°C, junto con una reducción de la brecha energética desde 3.2 hasta 2.9 eV. Los resultados demostraron la presencia de Ti^{3+} y de vacancias de oxígeno en los materiales reducidos a diferentes temperaturas.

La mayor actividad fotocatalítica se obtuvo con el TiO_2 sintetizado sin la adición de ácido y calcinado a 400°C, mostrando una conversión del fenol del 90 y del 75% irradiado con luz UV y visible, respectivamente. Para el TiO_{2-x} reducido a 350°C se alcanzó una conversión del 99% (UV) y del 59% (visible), bajo las mismas condiciones de pH=6 y concentración inicial de fenol de 20 ppm. Se detectó un 90% de mineralización del fenol con el TiO_2 en comparación con un 75% para el TiO_{2-x} , bajo luz UV, mientras que en presencia de luz visible la mineralización varió entre el 20-30%.



Abstract

This work was focused on the synthesis of titanium dioxide (TiO_2) and its subsequent conversion to reduced TiO_2 (TiO_{2-x} , black titanium dioxide), in order to compare its photocatalytic activity in the degradation of pollutants under UV and visible irradiation. Titanium dioxide was synthesized by the sol-gel method at room temperature, studying the effect of the addition of nitric acid, during the hydrolysis stage. The TiO_{2-x} was obtained from TiO_2 sol-gel with optimal textural properties by means temperature-programmed reduction with hydrogen.

The characterization of the samples was carried out using X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (NP) technique, and UV-vis diffuse reflectance (DRS), Raman (RS) and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopy. The model reaction was the photocatalytic degradation of phenol using a glass cell, magnetic stirring with air supply and as a source of irradiation LEDs-UV ($\lambda=365$ nm) and LEDs-vis ($\lambda=470$ nm).

From the obtained results, the greater specific surface area ($160 \text{ m}^2 / \text{g}$) of TiO_2 was found adding acid (T calcination = 400°C) with a phase composition of 95% anatase and 5% brookite. During the conversion of TiO_2 to TiO_{2-x} in the range of $250\text{-}800^\circ\text{C}$, the transition from the anatase phase towards rutile at 550°C was observed, together with a reduction in the band gap from 3.2 to 2.9 eV. XPS results showed the presence of Ti^{3+} and oxygen vacancies in the materials reduced at different temperatures.

The highest photocatalytic activity was obtained with the TiO_2 synthesized without the addition of acid and calcined at 400°C , showing a phenol conversion of 90% and 75% irradiated with UV and visible light, respectively. For the TiO_{2-x} reduced to 350°C conversions of 99% (UV) and 59% (visible) were reached, under the same conditions of $\text{pH} = 6$ and initial concentration of phenol of 20 ppm. 90% phenol mineralization was detected with TiO_2 compared to 75% for TiO_{2-x} , under UV light, while in the presence of visible light the mineralization varied between 20-30%.



Contenido

Resumen.....	7
Abstract.....	8
Introducción	16
Objetivos.....	19
Objetivo General.....	19
Objetivos Particulares	19
Hipótesis	19
1. Capítulo I Generalidades.....	20
1.1. Contaminación del agua.	21
1.2. Propiedades químicas y físicas del fenol.....	22
1.3. Aplicaciones y usos del fenol	24
1.4. Efectos sobre la salud	25
1.5. Degradación de contaminantes en medio acuoso.....	26
1.6. Tecnologías fotoquímicas	28
1.7. Fotocatálisis heterogénea	30
1.8. Materiales más utilizados en fotocatalisis.....	33
1.9. Propiedades del Dióxido de titanio (TiO ₂).....	35
1.10. Propiedades del óxido de titanio reducido (TiO _{2-x})	38
1.10.1 Estructura básica del óxido de titanio reducido.....	38
1.10.2 Grupo funcional de la superficie del óxido de titanio reducido.	39
1.10.3 Defectos superficiales.....	40
1.10.4 Estructura del <i>band gap</i> para óxido de titanio reducido.....	41
1.11. Método sol-gel para síntesis de fotocatalizadores.....	42
2. Capítulo II Metodología experimental.....	45
2.1. Metodología	46
2.2. Síntesis de TiO ₂	46
2.3. Descripción de la síntesis	51
2.4. Reducción del TiO ₂	54



2.5	Evaluación fotocatalítica	56
2.6	Técnicas de Caracterización utilizadas para TiO ₂ y TiO _{2-x}	57
2.6.1	Difracción de rayos X.....	58
2.6.2	Fisisorción de Nitrógeno	59
2.6.3	Espectroscopía Raman.....	62
2.6.4	Espectroscopia UV-Vis	62
2.6.5	XPS (Espectroscopia de Fotoelectrones inducidos por Rayos X).....	64
2.6.6	Determinación del carbono orgánico total (TOC).....	65
3	Capítulo III Resultados y Discusión	66
3.6	TiO ₂ : Efecto de los parámetros de síntesis.....	67
3.7	Comparación de los materiales sintetizados con el TiO ₂ Degussa (Evonik) P25 ...	71
3.8	Espectroscopía UV-visible.....	77
3.9	Evaluación fotocatalítica de las muestras sintetizadas sin reducir.....	79
3.10	Resultados de degradación del fenol con radiación ultravioleta	80
3.11	Degradación del fenol luz visible.....	82
3.12	Cinética de las reacciones	85
3.13	Reducción de TiO ₂ -S/A, TiO ₂ -C/A y TiO ₂ -Degussa P25	88
3.14	Reducción de los materiales de TiO ₂ a diferentes la temperaturas	93
3.10	Raman de las muestras de TiO _{2-x} a diferentes temperaturas	96
3.11	Fotodegradación de fenol con materiales reducidos	100
3.12	Determinación del Carbón Orgánico Total (TOC)	104
3.13	Resultados de XPS	105
	Conclusiones.....	116
	Referencias.....	117
	ANEXO A.....	125



Índice de Figuras

Figura 1.1 Molécula de fenol.	23
Figura 1.2 Intervalo efectivo de aplicación de diversas tecnologías para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales. (Blanco J., 2004).....	27
Figura 1.3 Número de publicaciones relacionadas con la degradación fotocatalítica del fenol Mediante TiO_2 (color negro) y las totales relacionadas a TiO_{2-x} (color rojo). Fuente: Scopus	30
Figura 1.4 Esquema de la generación del electrón-par hueco en una partícula fotocatalizadora y algunos mecanismos involucrados. (Elaboración propia)	32
Figura 1.5 Potencial redox de algunos semiconductores y su ancho de banda. (Portela, 2008).	34
Figura 1.6 Representación de las estructuras cristalinas del TiO_2 (Ma, 2014).....	37
Figura 1.7 Imágenes de HRTEM a) TiO_{2-x} y b) TiO_2 . (Wang Z., 2013)	39
Figura 2.1 Diagrama simplificado de la secuencia experimental.	46
Figura 2.2 Diagrama de flujo del proceso y condiciones para sintetizar el TiO_2	50
Figura 2.3 Diagrama de montaje de dispositivo utilizado para la síntesis de TiO_2	51
Figura 2.4 Mezcla del precursor con el alcohol.	51
Figura 2.5 Mezcla de la solución catalizadora.	52
Figura 2.6 Adición de la solución catalítica al precursor con el alcohol.	52
Figura 2.7 Lavado del material obtenido con agua desionizada.	53
Figura 2.8 Imagen del material seco.	53
Figura 2.9 Material calcinado	54
Figura 2.10 Mufla donde se llevó a cabo la calcinación	54
Figura 2.11 Equipo para TPR.	55
Figura 2.12 Diagrama del TPR	56
Figura 2.13 Imagen del sistema de reacción fotocatalítico.....	57
Figura 2.14 Difractómetro de polvos Miniflex 600 de Rigaku.....	58
Figura 2.15 Equipo de adsorción volumétrica de Nitrógeno para determinar propiedades texturales.	60



Figura 2.16 Imagen de los seis tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.....	61
Figura 2.17 Equipo espectrofotómetro Raman. (Equipo de la UAM, Azcapotzalco)	62
Figura 2.18 Equipo de UV-Vis.	63
Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos-X de TiO ₂ variando las condiciones de síntesis. 67	
Figura 3.2 Espectro Raman de las cinco muestras sintetizadas.	70
Figura 3.3 Difractogramas de rayos X de las muestras 3 y 4 sintetizadas en la segunda etapa.	72
Figura 3.4 Difractograma del TiO ₂ comercial Degussa (Evonik) P25	73
Figura 3.5 Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ para las muestras sintetizadas y la comercial.....	74
Figura 3.6 a) Espectros Raman de las muestras sintetizadas y del TiO ₂ Degussa (Evonik) P25. b) Se presenta una ampliación del espectro de 200 a 700 cm ⁻¹ para la identificación de los picos presentes.....	76
Figura 3.7 Espectro de absorbancia frente a la longitud de onda de los fotocatalizadores.....	77
Figura 3.8 Grafica (F(R)hv) ² vs energía del fotón (eV) para una transición directa.....	78
Figura 3.9 Cambios en la absorción del espectro UV a diferentes concentraciones de fenol. 79	
Figura 3.10 Curva de calibración derivada del espectro UV-visible del fenol.	80
Figura 3.11 Actividad fotocatalítica del TiO ₂ -S/A en la degradación de fenol en presencia de luz ultravioleta.	81
Figura 3.12 Actividad fotocatalítica del TiO ₂ -C/A en la degradación de fenol en presencia de luz ultravioleta	82
Figura 3.13 Actividad fotocatalítica del TiO ₂ -S/A en la degradación de fenol en presencia de luz visible.....	83
Figura 3.14 Actividad fotocatalítica del TiO ₂ -C/A en la degradación de fenol en presencia de luz visible.....	84
Figura 3.15 Comparación de la concentración experimental vs calculada utilizando los parámetros de la Tabla 3.5 y radiación UV.	87
Figura 3.16 Comparación de la concentración experimental vs calculada utilizando los parámetros de la Tabla 3.5 y radiación Visible.....	87



Figura 3.17 Espectro de absorbancia frente a la longitud de onda de los fotocatalizadores reducidos a 800°C.....	88
Figura 3.18 Grafica $(F(R)hv)^2$ vs energía del fotón (eV) para una transición directa para muestras reducidas a 800°C.....	89
Figura 3.19 Perfiles de TPR a) TiO ₂ sin ácido reducido b) TiO ₂ con ácido y c) TiO ₂ Degussa (Evonik) P25 reducido a 800°C para cada una de ellas se muestra la imagen de la coloración para cada material.	91
Figura 3.20 Espectro Raman de las muestras reducidas a 800°C.....	92
Figura 3.21 Espectro de absorción de TiO _{2-x} -S/A las muestras reducidas a diferentes temperaturas.....	93
Figura 3.22 Espectro de absorción de TiO _{2-x} -C/A las muestras reducidas a diferentes temperaturas.....	94
Figura 3.23 Espectro de absorción de TiO _{2-x} -C/A las muestras reducidas a diferentes temperaturas.....	95
Figura 3.24 Espectro de absorción de TiO _{2-x} -C/A las muestras reducidas a diferentes temperaturas.....	95
Figura 3.25 Espectro de absorción de TiO _{2-x} -C/A las muestras reducidas a diferentes temperaturas.....	96
Figura 3.26 Reducción de los materiales a diferentes temperaturas.....	97
Figura 3.27 Espectroscopia Raman de los materiales de TiO _{2-x} -S/A reducidos a diferentes temperaturas.....	98
Figura 3.28 Espectroscopia Raman de los materiales de TiO _{2-x} -C/A a diferentes temperaturas.....	99
Figura 3.29 Actividad fotocatalítica de TiO _{2-x} -S/A en presencia de luz visible	100
Figura 3.30 Actividad fotocatalítica de TiO _{2-x} -S/A reducida en presencia de luz ultravioleta	101
Figura 3.31 Actividad fotocatalítica de TiO _{2-x} -C/A reducida en presencia de luz visible ...	102
Figura 3.32 Actividad fotocatalítica de TiO _{2-x} -C/A reducida en presencia de luz ultravioleta.....	103



Figura 3.33 Comparación de la conversión simulada con el modelo 4 y los datos experimentales de conversión del fenol. Materiales catalíticos reducidos a 350°C.	104
Figura 3.34 Porcentaje de mineralización de las muestras que presentaron actividad fotocatalítica tanto de las muestras reducidas como sin reducir.	105
Figura 3.35 Espectro de XPS Ti de las 6 muestras analizadas.	106
Figura 3.36 Espectro XPS Ti para TiO ₂ -S/A.....	106
Figura 3.37 Espectro XPS Ti para TiO _{2-x} -S/A reducido a 650°C.....	107
Figura 3.38 Espectro XPS Ti para TiO _{2-x} -S/A reducido a 750°C.....	108
Figura 3.39 Espectro XPS O1s para TiO ₂ -S/A.....	109
Figura 3.40 Espectro XPS O1s para TiO _{2-x} -S/A reducido 650°C.....	109
Figura 3.41 Espectro XPS O1s para TiO _{2-x} -S/A reducido a 750°C.....	110
Figura 3.42 Espectro XPS Ti para TiO ₂ -C/A.....	111
Figura 3.43 Espectro XPS Ti para TiO _{2-x} -C/A reducido a 650°C.....	112
Figura 3.44 Espectro XPS Ti para TiO _{2-x} -C/A reducido a 750°C.....	112
Figura 3.45 Espectro XPS O1s para TiO ₂ -C/A.....	113
Figura 3.46 Espectro XPS O1s para TiO _{2-x} -C/A reducido a 650°C.....	114
Figura 3.47 Espectro XPS O1s para TiO _{2-x} -C/A reducido a 750°C.....	114



Índice de tablas

Tabla 1.1 Algunas propiedades físicas del fenol.	23
Tabla 1.2 Tecnologías o procesos avanzadas de oxidación	27
Tabla 2.1 Selección de los reactivos utilizados para cada síntesis.	48
Tabla 2.2 Características de los reactivos.	48
Tabla 2.3 Condiciones de síntesis.....	49
Tabla 3.1 Características estructurales y texturales de las diferentes muestras sintetizadas. .	69
Tabla 3.2 Características estructurales de las muestras sintetizadas en la segunda etapa y TiO ₂ Degussa (Evonik) P25.....	75
Tabla 3.3 Determinación del band gap de las muestras sintetizadas y del TiO ₂ Degussa (Evonik) P25.	78
Tabla 3.4 Parámetros de los modelos 1 y 4.	86
Tabla 3.5 Comparación del band gap de las muestras reducidas vs sin reducidas.	90
Tabla 3.6 Constantes del modelo 4 para los materiales reducidos a 350°C	104



Introducción

El reciclado de las aguas residuales está previsto como un enfoque clave para resolver los problemas de escasez de agua e incremento en su demanda, los cuales tienen un alcance mundial. Particularmente, la presencia de compuestos orgánicos tóxicos como pesticidas, colorantes y fenoles en aguas residuales, han planteado numerosas preocupaciones sobre la salud pública. Estos compuestos son biorecalcitrantes y con elevada toxicidad que se introducen en el medio acuático mediante desechos industriales y/o antropogénicos, representando un riesgo para los seres humanos a través de la contaminación de los suministros de agua potable. Por tal motivo, la investigación en este campo se ha incrementado sustancialmente al inicio de este siglo para desarrollar nuevos métodos.

Una cantidad sustancial de investigación se ha dedicado a desarrollar métodos de purificación adecuados que permitan eliminar fácilmente estos contaminantes orgánicos biorecalcitrantes. Aunque las tecnologías de tratamiento de agua en el “final del tubo” han sido fundamentales para impulsar el reciclaje del agua, existen varios problemas sin resolver, como la aparición de rastros de contaminante en los efluentes ya tratados; esto es de particular preocupación debido a su alteración endocrina. Además, de la generación de desechos en procesos convencionales de purificación de agua, pasos y costos adicionales. Estos hallazgos resaltan la necesidad de generar más investigación sobre la eliminación de contaminantes traza; al igual que minimizar su acumulación particularmente antes de la reutilización de las aguas tratadas.

El proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea con la utilización de catalizadores como el TiO_2 y el ZnO , así como la luz ultravioleta; han demostrado resultados prometedores para la degradación de contaminantes persistentes orgánica ya que produce sustancias biodegradables y menos tóxicas. También una de las ventajas que se busca es la posibilidad de utilizar el Sol como fuente primaria de energía para el tratamiento de aguas contaminadas, esto le otorga un importante y significativo valor ambiental al proceso de fotocatalisis.



En los últimos años se ha prestado un creciente interés al TiO_2 (dióxido de titanio) debido a su baja toxicidad, estabilidad, biocompatibilidad y un gran potencial fotocatalítico, por lo cual éste ha sido ampliamente estudiado con el propósito de mejorar la eficiencia de degradación en aguas residuales. El TiO_2 es un sólido blanco que posee un elevado band gap por lo tanto no es posible que absorba luz visible y en consecuencia su actividad fotocatalítica bajo luz visible es extremadamente baja.

En el proceso fotocatalítico, el TiO_2 absorbe la luz con una energía mayor y produce electrones excitados en la banda de conducción y huecos excitados en la banda de valencia. Estas cargas excitadas pueden separarse unas de otras y migrar a la superficie para realizar reacciones fotocatalíticas. Durante los procesos de separación y migración de carga, algunas de las cargas excitadas pueden recombinarse y desaparecer. Cuanta más radiación pueda absorber el TiO_2 , es más probable que las cargas más excitadas estén en la superficie.

Una alternativa que se vislumbra es la síntesis de dióxido de titanio reducido (TiO_{2-x}), el cual por la coloración negra obtenida se le denominó como titania negra. El TiO_{2-x} ha producido gran interés en fotocatalisis debido a su absorción en la región de la luz visible. La transición de la tonalidad gris o negra se debe al calentamiento en un medio reductor (H_2 , principalmente) a temperaturas elevadas (400-700 °C), lo cual provoca un cambio en la estructura superficial del TiO_2 , generando vacancias de oxígeno que tienen gran influencia en las propiedades fotocatalíticas (**Xiong, 2012**).

Hasta la fecha se han publicado alrededor de 200 trabajos relacionados con titania reducida en fotocatalisis, principalmente en la degradación fotocatalítica del naranja de metilo (**Wang, 2016**), oxidación fotocatalítica de la mezcla de gases de propano y propileno (**Jiang, 2016**), reducción fotocatalítica de CO_2 (**Wang, 2016**), degradación fotocatalítica de azul de metileno (**Xia, 2014**), así como la conversión y almacenamiento de energía.



Por lo anterior expuesto, en el presente trabajo de tesis se estudió el efecto que tiene el método de síntesis del TiO_2 y su posterior conversión hacia TiO_{2-x} en la degradación fotocatalítica del fenol tanto con luz UV como visible.

El Capítulo I comprende el estado del conocimiento relativo a los conceptos básicos de fotocatálisis, los materiales utilizados, los mecanismos propuestos, óxido de titanio convencional, óxido de titanio reducido, degradación fotocatalítica de fenol, entre otros.

En el Capítulo II se describe la secuencia experimental para obtener el material fotocatalítico, las diferentes técnicas de caracterización utilizadas y el dispositivo para realizar la evaluación fotocatalítica e identificación de los productos de la degradación del fenol.

Finalmente en el Capítulo III se discuten los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales sintetizados bajo diferentes reactivos, de la superficie específica, y del desempeño fotocatalítico en la degradación del fenol en agua bajo luz UV y visible.



Objetivos

Objetivo General

Comparar y comprender el comportamiento fotocatalítico de óxido de titanio convencional (anatasa) con óxido de titanio reducido en la fotodegradación de fenol.

Objetivos Particulares

- Desarrollar métodos de síntesis confiable para obtener TiO_2 (anatasa) con propiedades texturales mejoradas con respecto al TiO_2 comercial Degussa Evonik P25 (anatasa, rutilo), así como de óxido de titanio reducido.
- Conocer las diferentes propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, tanto de TiO_2 convencional como de TiO_2 reducido.
- Determinar el desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados en la degradación de fenol bajo luz UV y visible.

Hipótesis

La obtención de TiO_2 reducido con elevada superficie específica y brecha energética (*band gap*) menor de 3 eV. podría tener un comportamiento que el TiO_2 convencional bajo irradiación visible en la degradación del fenol.



Capítulo I

Generalidades



1.1. Contaminación del agua.

En México el tema del agua ha tomado gran importancia en los últimos años y es resultado de gran preocupación de académicos, sociedad civil y política sobre la contaminación y escasez del vital líquido.

El agua dulce que existe en el planeta representa el 2.5% del total en la Tierra y de este porcentaje solo el 0.3% se localiza en ríos, lagos, lagunas y humedales, los cuales son fundamentales para los ecosistemas y seres humanos que vivimos en ella. Sin embargo, son los acuíferos subterráneos los que aportan hasta un 98% de las fuentes de agua dulce accesibles al uso humano, y se estima que representan el 50% del total de agua potable en el mundo. **(Rodríguez, 2003)**

Existen tres fuentes principales de contaminación de los recursos hídricos: las aguas residuales municipales, los lixiviados de los basureros (líquidos que se producen por la descomposición de los residuos orgánicos, los cuales se filtran al suelo contaminando los acuíferos); y las aguas residuales de las actividades productivas, principalmente de la industria, agricultura y las actividades domésticas. **(Greenpeace, 2012)**

Los sistemas de tratamiento de aguas municipales no están hechos para procesar aguas industriales. Los contaminantes de las aguas residuales provenientes de distintos efluentes de la industria, provocan la contaminación de cuerpos receptores de agua, disminuyendo la calidad de las aguas superficiales y subterráneas poniendo en riesgo la integridad de los ecosistemas y de la sociedad. **(Semarnat, 2014)**

La contaminación del agua representa un alto costo para el consumidor; entre más agua sea contaminada en los efluentes, más costoso será potabilizarla, asimismo llevarla a las ciudades y atender los impactos que deje en las comunidades y en el medio ambiente que fueron afectados. **(Conagua, 2011)**

Con la finalidad de avanzar hacia la prevención de la contaminación de aguas, se han diseñado leyes específicas y se han establecido normas las cuales establecen la concentración máxima permisible de los diferentes contaminantes para poder descargar el agua residual en el alcantarillado o mantos acuíferos, de tal manera que se minimice el riesgo en la salud



humana y de los ecosistemas. La Conagua y las autoridades municipales son las encargadas de vigilar el cumplimiento de las normas ambientales que establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996) y los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal (NOM-002-ECOL-1996). Además inspeccionan a las industrias y sancionan a aquellas que no cumplan con las normas.

La NOM-127-SSA1-1994, para uso y consumo de agua, determina los límites permisibles con el fin de asegurar y conservar la calidad del agua en los sistemas, hasta la entrega al consumidor, se determina para fenoles y compuestos fenólicos un límite máximo permisible de 0.3 mg/l.

1.2. Propiedades químicas y físicas del fenol

Dentro de los diferentes contaminantes hídricos los fenoles constituyen un contaminante indeseable en las descargas de aguas residuales provenientes de los distintos efluentes.

Cuando el fenol se encuentra puro, se trata de un sólido cristalino, incoloro o blanco, que posee un olor característico de dulce alquitranado; a temperatura ambiente se encuentra también como polvo blanco; en contacto con el aire, sus cristales son altamente higroscópicos y toman una coloración rosada y rojiza.

El fenol es moderadamente volátil a temperatura ambiente. Es soluble en alcohol, glicerol, petróleo y en agua. (Elvers, 1989). Otras propiedades del fenol se muestran en la Tabla 1.1 por ejemplo, se observa que a bajos porcentajes en el agua el pH de la solución tiene un carácter ligeramente ácido, debido a la desprotonización del compuesto y ello se debe a la presencia del anillo bencénico dentro de su estructura, lo cual hace que el fenol posea la capacidad de estabilizarse. La estabilización del fenol hace que se pueda perder con relativa facilidad el hidrogeno de su grupo hidroxilo. (Agency for Toxic Substances and Disease. (9 de Junio, 2018) Registry. Recuperado de <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pf>)

El fenol posee en su estructura un anillo bencénico, y tiene un grupo hidroxilo en lugar de uno de los átomos de hidrogeno propio del benceno (C_6H_6), tal como lo muestra la siguiente estructura desarrollada en la Figura 1.1.

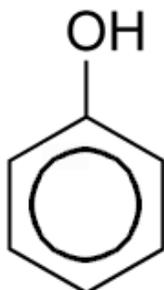


Figura 1.1 Molécula de fenol.

El fenol es sensible a agentes oxidantes. La separación del átomo de hidrógeno perteneciente al grupo hidroxilo del fenol, es sucedida por la estabilización por resonancia del radical feniloxilo resultante. El radical así formado puede continuar oxidándose con facilidad; el manejo de las condiciones de oxidación y del tipo de agente oxidante empleado puede conllevar a la formación de productos tales como dihidroxibenceno, trioxibenceno y/o quinonas. Las propiedades químicas mencionadas, hacen del fenol un buen antioxidante, que actúa como un agente de captura de radicales.

Tabla 1.1 Algunas propiedades físicas del fenol.

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular (g/mol)	94.1
Punto de ebullición ($^{\circ}C$)(760 mmHg)	181.75
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	43 40.9 (material ultra puro)
Estado físico	Sólido
Presión de Vapor (mmHg)	0.357 a $20^{\circ}C$ 2.48 a $50^{\circ}C$ 41.3 a $100^{\circ}C$
Solubilidad en agua (g/ml)	0.067 a $16^{\circ}C$
Límites de inflamabilidad (% vol)	1.7 -8.6
pH	4.8 – 6.0 al 5% en agua.



El fenol puede sufrir múltiples reacciones de sustitución electrofílica, tales como halogenación y sulfonación. También reacciona con compuestos carbonílicos, tanto en medio ácido como básico. En presencia del formaldehído (CHOH), el fenol es hidroximetilado con subsecuente condensación, dando como resultado la formación de resinas. (**Agency for Toxic Substances and Disease. (9 de Junio, 2018) Registry. Recuperado de <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pf>**)

1.3 Aplicaciones y usos del fenol

El fenol se utiliza en modo directo como componente de productos medicinales y de aseo, pero principalmente constituye la materia prima para la fabricación de otros reactivos y de productos finales.

La presencia de fenoles en el medio ambiente es consecuencia tanto de acciones naturales como antropogénicas. Algunas industrias en que se utiliza el fenol son: antisépticos, desinfectantes, indicadores químicos, resinas epoxi, nylon, perfumería, explosivos, resinas fenólicas, plásticos, textiles, industria petroquímica (disolvente empleado para el refinamiento de aceites lubricantes), colorantes, cuero, papel, destilerías de alquitrán, pesticidas y plaguicidas que expulsan alrededor del 26.3% de los fenoles al aire, aproximadamente el 73.3% a las aguas y cerca del 0.4% en el suelo y los sedimentos acuáticos (**Mohan et al., 2004**).

El mayor uso que se da al fenol es como intermediario en la fabricación de resinas fenólicas. Sin embargo, también se utiliza en la fabricación de caprolactama ($C_6H_{11}NO$) y *bisfenol A* (2,2-bis-1-hidroxifenilpropano). La caprolactama se emplea en la fabricación de nylon 6 y otras fibras sintéticas, mientras que el *bisfenol A* se emplea en la producción de resinas epóxicas y otro tipo de resinas. Otros reactivos en cuya producción el fenol hace las veces de precursor son: anilina, alquilfenoles, xilenoles y otros. (**Mohan et al., 2004**).



1.4 Efectos sobre la salud

Siempre debe evitarse cualquier descarga de fenoles, ya que su presencia en la etapa de cloración para agua potable puede conducir a la formación de compuestos fenólicos clorados tales como: 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4,6-triclorofenol; en concentraciones muy bajas (1-10 $\mu\text{g/l}$) genera un fuerte olor y sabor desagradable (medicamentoso). **(Pérez, 2002)**

Una elevada concentración de fenoles en plantas de tratamiento de aguas residuales inhibe, e incluso elimina la actividad de los lodos activados. **(Borja et al., 1996)**, lo cual no favorece la degradación de la materia orgánica presente. Por ello se buscan métodos más eficientes en la eliminación de este compuesto químico.

La inhalación y exposición dérmica al fenol es altamente irritante para la piel, ojos y membranas mucosas en humanos. Los síntomas de toxicidad incluyen respiración irregular, debilidad muscular y temblores, pérdida de coordinación, convulsiones, coma y paro respiratorio. Las pruebas agudas con animales en ratas, ratones y conejos han demostrado que el fenol tiene una alta toxicidad aguda por exposición oral. **(U.S. Department of Health and Human Services, 1993)**.

Se han detectado casos de anorexia, pérdida progresiva de peso, diarrea, vértigo, salivación y una coloración oscura de la orina en humanos con la exposición al fenol; también se ha reportado irritación gastrointestinal y efectos en la sangre y el hígado. **(Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1998)**.

La aplicación de fenol a la piel produce inflamación y necrosis dérmicas. Las arritmias cardíacas también se han observado en humanos expuestos a altas concentraciones de fenol.

La **EPA** (Environmental Protection Agency) ha establecido una concentración de referencia para el fenol de 0.006 miligramos por metro cúbico (mg/m^3) para agua potable así mismo ha determinado que la exposición de por vida debe de ser no mayor a 2 mg/L de fenol para agua potable sin causar daños adversos a la salud pública.



1.5 Degradación de contaminantes en medio acuoso.

Existen tratamientos físicos, químicos, biológicos y combinaciones de ellos para el tratamiento de aguas residuales. Todos los tratamientos tienen limitaciones y tanto sus ventajas como sus limitaciones son las que definen los campos de aplicación de cada una de ellas. **(American Water, 1998).**

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden procesarse en plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales oxidación térmica, cloración, ozonización, etc. sin embargo en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de purezas establecidas por la ley, NOM-127-SSA1-1994, agua para uso y consumo humano donde se determinan los límites máximos permisibles para prevenir y evitar enfermedades gastrointestinales entre otras. **(Degrémont, 1991)**

Se está recurriendo cada vez más al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (*TAOs*, *PAOs*). Estas tecnologías se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química del contaminante. En la Tabla 1.2 se muestra un listado de las *TAOs* clasificadas en procesos *no fotoquímicos* y *fotoquímicos*. Destaca la fotocatalisis heterogénea debido a la utilización de energías limpias como es el caso de la energía solar como fuente primaria energía, la cual añade un alto valor de sostenibilidad al proceso.

Los métodos fotoquímicos hacen uso de diferentes sistemas reactivos, como la catálisis y la fotoquímica, se basan en el diseño y construcción de sistemas para el aprovechamiento de la radiación UV o luz visible, de reactores fotoquímicos y métodos de preparación de nuevos fotocatalizadores, operando usualmente a presión y temperatura ambiente. **(Andreozzi et al., 1999).**

Tabla 1.2 Tecnologías o procesos avanzadas de oxidación

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	UV / peróxido de hidrogeno
Oxidación electroquímica	UV / O_3
Tratamiento con haces de electrones	Foto – Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Radiólisis γ
Oxidación de agua sub - / y supercrítica	

En la Figura 1.2 se muestran diferentes tecnologías aplicables al tratamiento de aguas residuales dependiendo del flujo volumétrico y el contenido de carbón orgánico total.

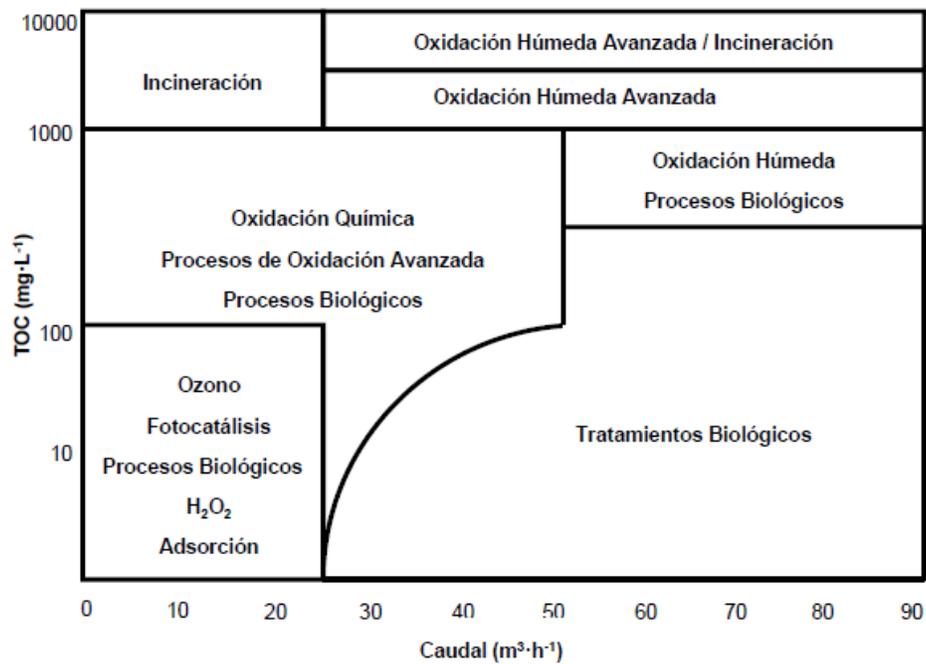


Figura 1.2 Intervalo efectivo de aplicación de diversas tecnologías para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales. (Blanco J., 2004)



Se puede observar que para caudales relativamente bajos (menores de 25 m³/h) así como contenidos de carbono menores a 100 mg/L la fotocátalisis es una buena alternativa mientras que otros tratamientos más severos como la incineración son adecuados para contenidos altos de materia orgánica en las aguas residuales. Una de las técnicas estudiadas para la degradación de fenoles es la fotocátalisis heterogénea.

1.6 Tecnologías fotoquímicas

Las nuevas tecnologías se inclinan hacia los procesos fotoquímicos, los cuales han sido propuestos en los últimos años como una alternativa simple, económica y sostenible para el tratamiento de aguas residuales, al igual que para purificar y desinfectar aguas destinadas al consumo humano. **(Ollis, 1993).**

Los procesos fotoquímicos para la descontaminación de agua, se basan en la acción de la radiación solar sobre un fotocatalizador, es decir, los fotones estimulan al catalizador para poder llevar a cabo una reacción química hasta reducir sus compuestos a su mínima expresión, como es el caso de la degradación del naranja de metilo obteniendo como productos CO₂ y H₂O de una mineralización completa. **(Blesa, 2001).**

Una característica común de los procesos fotoquímicos, es que se basan en la producción de los radicales hidroxilo (\bullet OH). Este radical, es el principal responsable de la oxidación de compuestos o materia orgánica presente en una disolución. **(Bignozzi, 2011).**

La energía solar es una de las más importantes ya que de ella se puede obtener energía por radiación directa, ya sea en forma de calor, electricidad o directamente mediante reacciones fotoquímicas. Las reacciones fotoquímicas dependen de la intensidad de la luz solar que llega a la Tierra y esta varía con el día y el año, la ubicación geográfica y las condiciones meteorológicas de cada lugar específico. **(Chatti, 2007).**

El uso de la energía solar es un aspecto muy interesante de la ciencia. Por lo tanto la fotocátalisis solar ha llegado a ser un ámbito de investigación muy importante en donde la luz del Sol es la fuente de iluminación para realizar diferentes reacciones fotocatalíticas.



La luz visible es el mayor componente de la luz solar en comparación con la luz UV, que es aproximadamente del 5 al 7% de la radiación solar total. **(Ávila, 2009)**

Existen tres tipos de radiación UV en función de su longitud de onda. Cuanto mayor sea ésta, menos energía tendrá, y viceversa. La radiación solar ultravioleta tipo A (UV-A) cubre de 315 a 400 nm, alcanza totalmente la superficie terrestre y no es retenida por la atmósfera. La radiación solar ultravioleta tipo B (UV-B) fluctúa entre 280 a 315 nm, el 90% se bloquea por el ozono y el oxígeno de la atmósfera y es más energética y dañina para la biosfera que la radiación UV-A. Por último la radiación solar ultravioleta tipo C (UV-C) se encuentra en una longitud de onda aproximadamente entre 200 a 280 nm y constituye la fracción más energética. Este tipo de radiación como los rayos X y rayos gamma, son retenidas totalmente en las regiones externas de la atmósfera y no alcanzan la superficie terrestre. La luz solar puede usarse como fuente de UV, pero debe tenerse en cuenta que en el espectro solar sólo está presente entre el 5 a 7% de luz ultravioleta. **(Ciencias Médicas, 2011)**

La presencia de radiación aumenta la rapidez de reacción en los procesos fotoquímicos en comparación con las mismas tecnologías en ausencia de ella. Los procesos capaces de aprovechar la luz solar son los de mayor interés, ya que el uso de ésta permite el ahorro de energía proveniente de fuentes convencionales, como es el caso de la fotocatalisis heterogénea. **(Wang-Bin, 2017)**

Actualmente para las reacciones fotocatalíticas en presencia de luz visible se utilizan lámparas con características similares a la luz solar para poder lograr una degradación completa del contaminante en condiciones controladas en el laboratorio. En la Figura 1.3 se muestra un concentrado de las publicaciones enfocadas hacia óxido de titanio (TiO_2) y óxido de titanio reducido (TiO_{2-x}). Se observa que cada vez más va en aumento la investigación sobre materiales de óxido de titanio reducido con aprovechamiento en el espectro visible para la fotodegradación de contaminantes en medio acuoso aunque la utilización de titanio blanco con modificaciones ha experimentado también un crecimiento muy alto en términos de publicaciones relacionadas con ello.

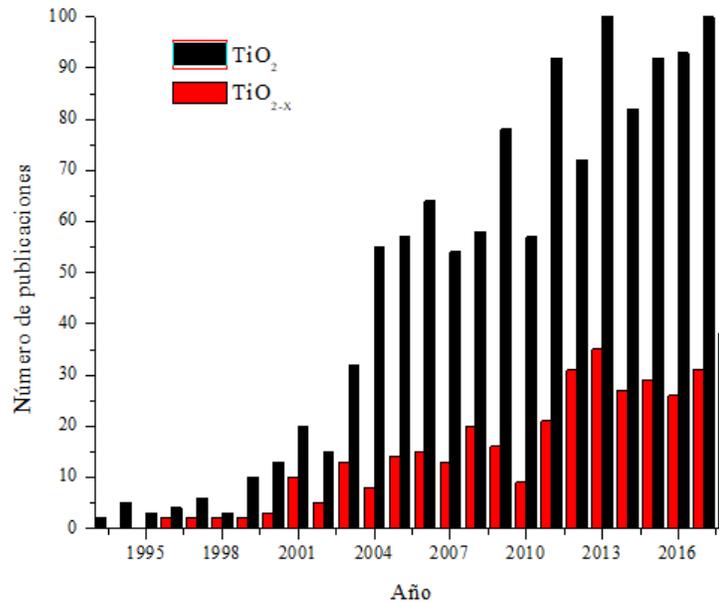


Figura 1.3 Número de publicaciones relacionadas con la degradación fotocatalítica del fenol Mediante TiO₂ (color negro) y las totales relacionadas a TiO_{2-x} (color rojo). Fuente: Scopus

1.7 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis se define como el incremento de la rapidez de una fotorreacción en presencia de un catalizador (Mills, 1997). En la fotocatalisis heterogénea están presentes tres componentes para que la reacción se lleve a cabo: un fotón emitido (en longitud de onda apropiada), un catalizador en fase sólida (generalmente un semiconductor) y un agente oxidante (en la mayoría de los casos oxígeno).

Pasquali *et al.*, 1996, argumenta que el proceso de fotocatalisis se inicia cuando un fotón iguala o supera la energía del *band gap* (banda prohibida o brecha de banda) del fotocatalizador, dando lugar a la excitación de los electrones.

El *band gap* se define como la diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción del fotocatalizador del orden energético de *electron-volts* (eV). Esta excitación da como resultado la generación de *electrones* (e^-) en la *banda de conducción* y *huecos* (h^+) en la *banda de valencia* del catalizador generando un electrón-par hueco.



Un semiconductor absorbe energía proveniente de la luz. Si esta energía es igual o mayor a su *band gap* ($h\nu \geq E_g$) ocurre la excitación electrónica de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) del fotocatalizador generando el electron-par hueco. **(Xu, 2000).**

La utilización del electrón-par hueco conduce a procesos de oxidación y procesos de reducción, así como la formación de potencial de aniones superóxidos y peróxido de hidrógeno a partir del oxígeno. **(Pasquali et al., 1996)**

Dentro del proceso fotocatalítico existe una etapa de recombinación del electrón y electrón-par hueco lo que resulta en ineficiencias en el proceso y en el desperdicio de la energía suministrada por el fotón. La recombinación puede ser considerada como uno de los principales factores que limitan la eficiencia de los procesos fotocatalíticos. Existen esfuerzos en evitar la recombinación electrónica para mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos y ayudar de esta manera a conseguir la aplicación de esta técnica para la purificación del agua, como es el caso de los metales de transición, por ejemplo, Al^{3+} y Fe^{3+} son utilizados con el objetivo de obtener materiales que presenten un aumento en la actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes. **(Lassa, 2006).**

En la Figura 1.4 se observa un esquema del proceso de fotocatalisis. Al incidir un rayo de luz sobre el fotocatalizador se promueve la formación del electrón par-hueco. El electrón par-hueco de la banda de valencia se utiliza en la formación de los grupos $\bullet OH$ promoviendo los procesos de oxidación y el electrón localizado en la banda de conducción se utiliza en una serie de procesos de reducción, así como en la formación de potencial de aniones superóxidos y peróxido de hidrógeno a partir del oxígeno. **(Lassa, 2006)**

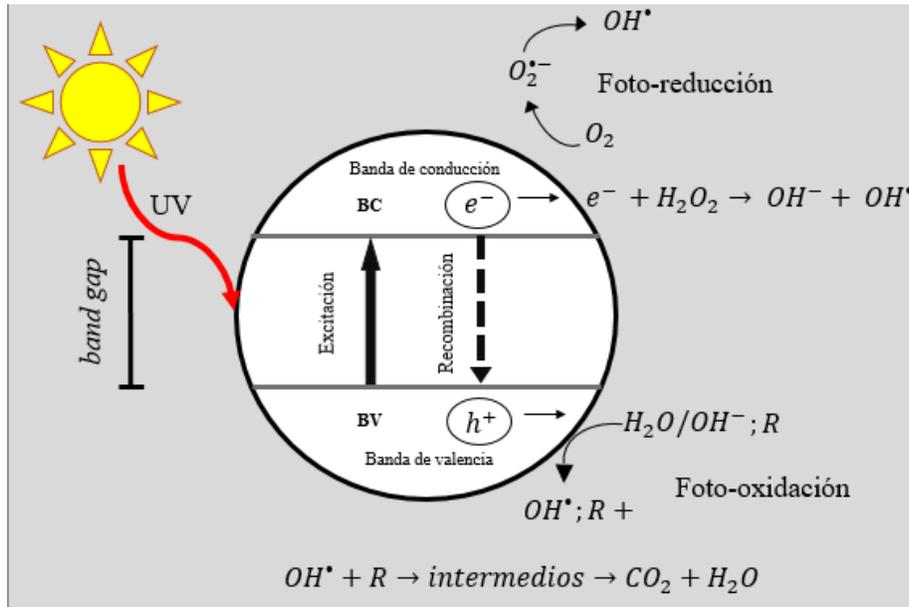


Figura 1.4 Esquema de la generación del electrón-par hueco en una partícula fotocatalizadora y algunos mecanismos involucrados. (Elaboración propia)

La Ecuación 1.1 describe la activación del catalizador en presencia de luz obteniendo como producto un electrón-par hueco, el cual puede describirse de la siguiente manera:



Los h^+ y e^- fotogenerados son capaces de oxidar o reducir un sustrato superficial adsorbido, formando un donante de electrones oxidado individualmente y un aceptor de electrones reducido individualmente, el superóxido $O_2\bullet^-$ (Ecuación 1.2) y un radical hidroxilo $OH\bullet$ (Ecuación 1.3):



Una vez que se produce la separación de carga, el electrón fotogenerado y el agujero pueden seguir diferentes vías. En la mayor parte de los estudios realizados en fotocátalisis heterogénea se emplea radiación ultravioleta (UV) (**Bolton et al., 1995; Matthews, 1993; Wilkins y Blake, 1994**). Las lámparas UV artificiales pueden alimentar procesos fotocatalíticos que requieran este tipo de radiación.



El empleo de luz solar en fotocátalisis resulta bastante interesante; sin embargo a diferencia de la luz artificial, algunos inconvenientes asociados al uso de la energía del Sol son: la intensidad de la radiación de la luz solar no es constante, ya que se ve afectada por diversos factores meteorológicos, varía diariamente y estacionalmente, y depende de la localización geográfica. **(Wilkins y Blake, 1994).**

La energía solar no puede utilizarse eficazmente para procesos fotoquímicos homogéneos, ya que los reactivos típicos tales como H_2O_2 y O_3 no absorben significativamente la radiación por encima de 300 nm y ninguna de la radiación recibida en la superficie terrestre es inferior a 300 nm **(Bolton et al., 1995)**. Por lo tanto, la aplicación de luz solar es claramente favorecida en procesos fotocatalíticos heterogéneos comparado con su aplicación en fotorreactores homogéneos.

1.8 Materiales más utilizados en fotocátalisis

Los fotocatalizadores son materiales semiconductores los cuales aumentan su conductividad debido a la temperatura, al igual dentro del fotocatalizador se aceleran la rapidez de las reacciones de oxidación. **(Lucia, 2016)**

En fotocátalisis se utilizan sólidos semiconductores de banda ancha como es el caso del TiO_2 los cuales producen pares electrón-hueco, con un potencial oxidante excelente. De esta manera son capaces de mineralizar y neutralizar contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en diferentes medios, estimulados por radiación produciendo una reacción química en la interfase del sólido. El fotocatalizador puede reutilizarse después de alguna reacción si no sufre cambios significativos sobre su actividad. **(Lucia, 2016)**

El material semiconductor debe de cumplir una serie de requisitos para que sea un fotocatalizador eficiente:

- Potencial redox de la banda de conducción lo suficientemente positivo para producir los hidroxilos y en el caso de la banda de valencia, lo suficientemente negativo para reducir la especie que se desea.

- Inercia química y estabilidad en contacto con el agua, es decir resistencia a la corrosión y que sea insoluble.
- *Band gap* que permita que se active mediante radiación UV o visible.
- Baja toxicidad, puesto que lo que se pretende es reducir los compuestos contaminantes.
- Bajo costo económico.

Los fotocatalizadores más eficientes son los óxidos metálicos y sulfuros, por ejemplo: ZnO, CeO₂, ZrO₂, SnO₂, Sb₂O₄, CdS, ZnS, etc., y semiconductores de banda ancha como el TiO₂.

En la Figura 1.5 se muestran los anchos de banda de diferentes materiales empleados como fotocatalizadores.

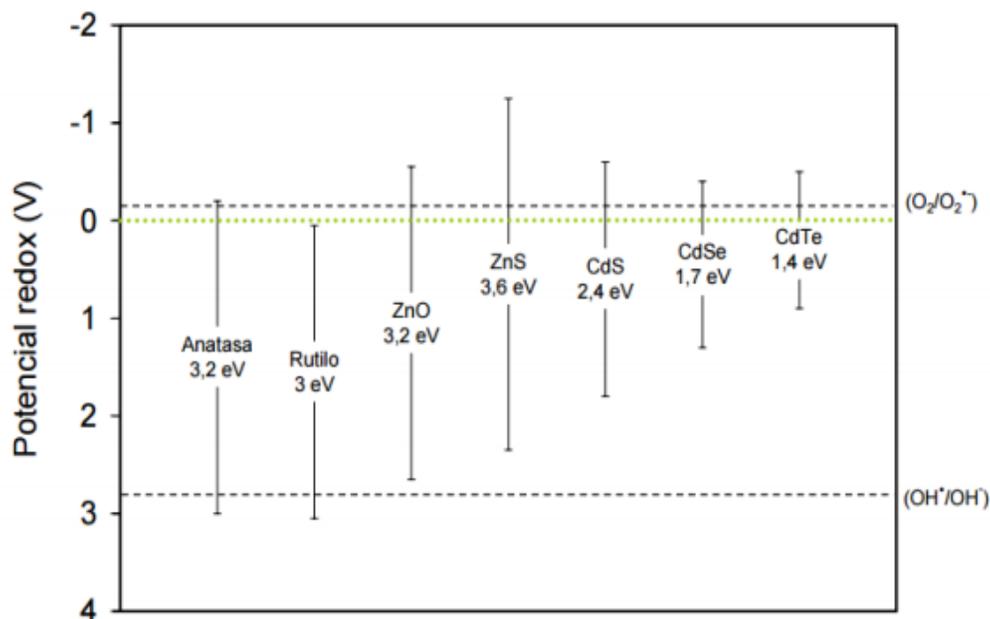


Figura 1.5 Potencial redox de algunos semiconductores y su ancho de banda. (Portela, 2008).

Se observa en la Figura 1.5 que los semiconductores más comunes para la fotocatalisis heterogénea presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V).



Los semiconductores son los fotocatalizadores más utilizados debido a su banda prohibida relativamente estrecha (*band gap* < 3.0 eV). Mientras que los metales no poseen separación en su banda prohibida, los aislantes tienen una amplia banda prohibida (*band gap* >3.0 eV). Los óxidos metálicos (por ejemplo, TiO₂, WO₃, ZnO, etc.) y calcogenuros (por ejemplo, CdS, ZnS, CdSe, ZnSe y CdTe) son los fotocatalizadores más comúnmente estudiados **(Prousek, 1996)**.

Se observa de igual manera que las dos fases del óxido de titanio que tienen un mejor potencial redox y que se ajustan mejor a los pares redox (O₂/O₂•⁻) y (OH• /OH⁻) tanto en la banda de conducción como de valencia son la fase Anatasa y la fase Rutilo, que son dos formas alotrópicas naturales del TiO₂. **(Portela, 2008)**

Las dos fases de TiO₂ anatasa y rutilo tienen diferentes intervalos de *band gap*, siendo el de la anatasa de 3.20 eV y del rutilo de 3.02 eV; la longitud de onda de absorción es de 380 y 410 nm respectivamente **(Dvoranov, 2002)**.

En lo que respecta a la anatasa, su banda de conducción es lo suficientemente positiva como para oxidar los hidroxilos y su banda de valencia, lo suficientemente negativa como para reducir el oxígeno o la especie que se desee reducir.

Los fotocatalizadores han sido utilizados para la descomposición de contaminantes orgánicos e inorgánicos como lo son: alcanos, alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alquenos, fenoles, ácidos carboxílicos aromáticos, colorantes, aromáticos simples, alcanos y alquenos halogenados, tensoactivos y pesticidas. **(Degrémont, 1991)**.

1.9 Propiedades del Dióxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ se puede encontrar en sus diferentes fases: anatasa, rutilo, brookita y TiO₂ (B). El rutilo es la fase termodinámicamente más estable por lo cual anatasa, brookita y TiO₂ (B) son fases metaestables. Las fases metaestables del TiO₂ se transforman a otras fases a elevadas temperaturas. Usualmente se considera que la fase anatasa se transforma a rutilo, después a brookita y TiO₂ (B) a medida que se incrementa la temperatura. **(Kandiel, 2013)**



Las diferentes fases tienen diferentes estructuras; las 4 fases del TiO_2 son polimorfas y están estructuradas por octaedros TiO_6 pero con diferente distorsión.

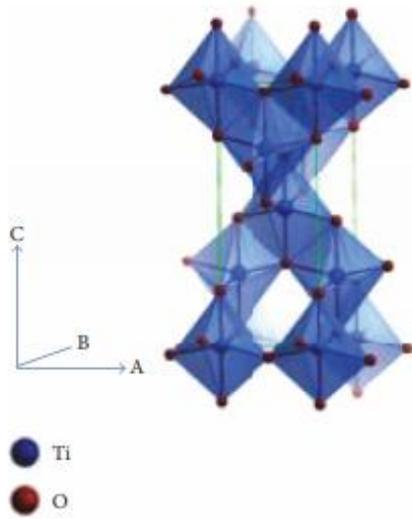
Las diferencias en los arreglos de octaedros de TiO_6 dan como resultado diversas propiedades fisicoquímicas y por lo tanto, diferentes actividades fotocatalíticas. **(Yan, 2017)**.

La fase brookita no se considera foto-activa, mientras que la anatasa es la fase más foto-activa seguida de la fase rutilo; además en la fase anatasa puede provocar mayor generación de radicales hidroxilo los cuales son responsables de la oxidación de la materia orgánica.

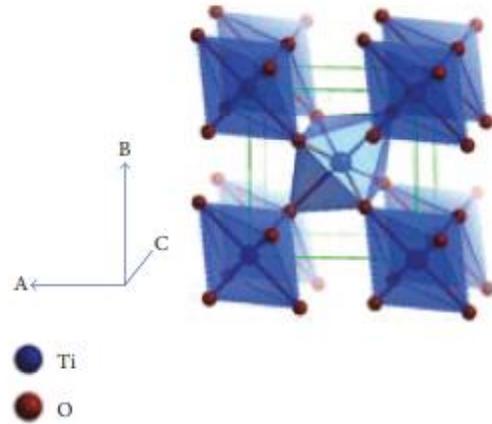
Los materiales de TiO_2 son considerados como los fotocatalizadores más prometedores para la eliminación de contaminantes debido a su buena actividad fotocatalítica, bajo costo, no tóxico y alta estabilidad. **(Chen, y Mao, 2007)**. En la Figura 1.6 se muestran las estructuras cristalinas de las diferentes fases del TiO_2 .

El TiO_2 es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El TiO_2 es una de las sustancias químicas más blancas que existen, refleja prácticamente toda la radiación visible que llega a ella, además mantiene su color en forma permanente. También es una de las sustancias con índice de refracción alto, por lo cual es opaco; esta propiedad sirve para proteger del Sol. La luz solar puede activar el dióxido de titanio (TiO_2) dado que el espectro de activación de éste se superpone con el espectro solar **(Nimlos et al., 1993)**.

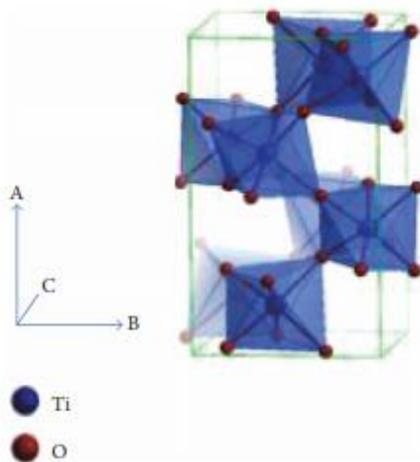
El TiO_2 nanométrico con predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente utilizado en fotocatalisis. También es el precursor usual en la preparación de fotocatalizadores soportados. **(Andronic, 2011)**. El TiO_2 mesoporoso ha ganado la atención debido a sus arreglos ordenados con tamaños de poro uniforme, alto volumen, y alta superficie específica.



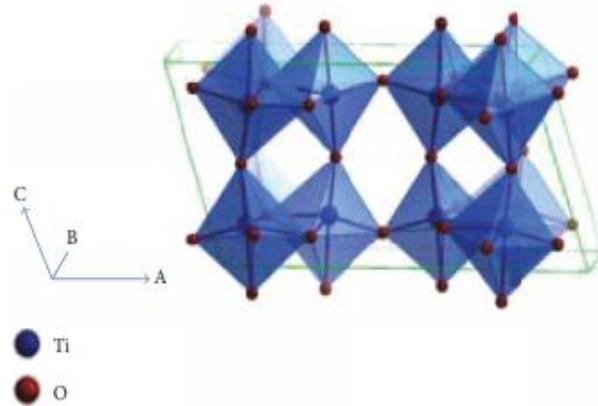
Fase Anatasa



Fase Rutilo



Fase Brookita



Fase TiO₂ (B)

Figura 1.6 Representación de las estructuras cristalinas del TiO₂ (Ma, 2014)



1.10 Propiedades del óxido de titanio reducido (TiO_{2-x})

Entre los diversos materiales reportados hasta ahora, el TiO_2 es uno de los más prometedores. Los iones Ti^{3+} y las vacancias de oxígeno son los defectos más comunes observados en la superficie de los cristales de TiO_{2-x} (óxido de titanio reducido).

El TiO_2 como se ha descrito es un material con amplias aplicaciones y uno de los principales materiales con un enfoque en fotocatalisis, con una eficiencia relativamente alta para la degradación de contaminantes en agua.

Actualmente los trabajos se han centrado en la mejora de los materiales de TiO_2 , debido a que posee un elevado *band gap* (3.2 eV) el cual no absorbe luz en el espectro visible y, en consecuencia, su actividad fotocatalítica bajo la luz solar es considerada extremadamente baja.

Es por ello que es necesario la preparación de nuevos materiales los cuales puedan aprovechar mejor la luz visible para la degradación de contaminantes presentes en el agua, como es el caso del óxido de titanio reducido TiO_{2-x} . (Naldoni, 2012).

1.10.1 Estructura básica del óxido de titanio reducido

El cambio de color del TiO_2 de blanco al negro refleja un cambio en las propiedades ópticas; el color no siempre es negro, puede variar de blanco a amarillo pálido, verde amarillento, azul, gris, marrón o negro dependiendo de los métodos y condiciones de preparación. El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) revela que varios materiales de TiO_{2-x} tienen una estructura amorfa, mientras que en el TiO_2 tienen franjas claras de red en todos los cristales como se observa en la Figura 1.7 (Chen, 2011)

La capa superficial amorfa se considera una característica típica del TiO_{2-x} . Sin embargo, debe tenerse en cuenta que no todos los materiales de TiO_{2-x} tienen la estructura amorfa. (Xin, 2015).

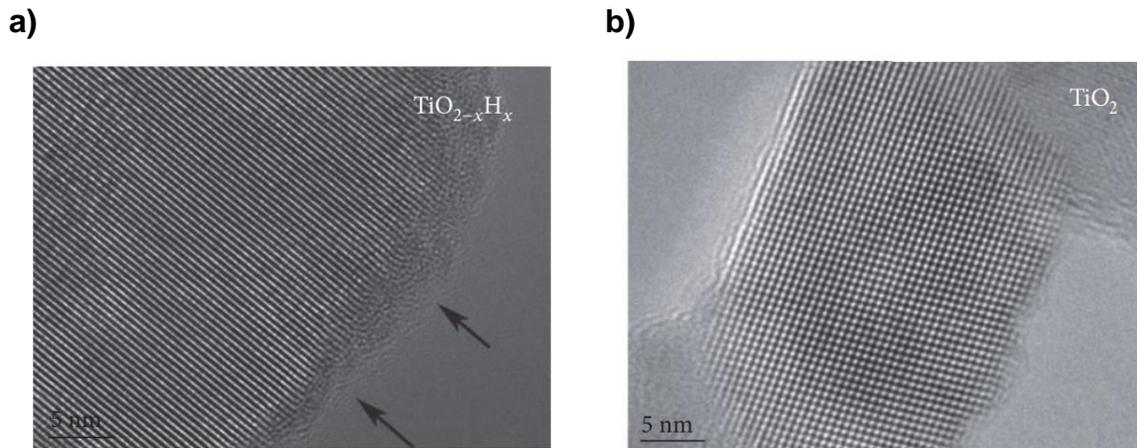


Figura 1.7 Imágenes de HRTEM a) $\text{TiO}_{2-x}\text{H}_x$ b) TiO_2 . (Wang Z., 2013)

1.10.2 Grupo funcional de la superficie del óxido de titanio reducido.

Existen grupos $\text{OH}\bullet$ en la superficie del TiO_2 , la cantidad de estos grupos dependen del método de síntesis, el hidrógeno que es utilizado en el tratamiento térmico y en el tratamiento de hidrógeno con plasma cada método de síntesis es diferente no en todas la investigaciones se manejan los mismos gases reductores. Con estos métodos es posible generar grupos $\text{OH}\bullet$ en la superficie de los materiales de TiO_{2-x} debido al efecto de la reducción del hidrógeno. Se ha detectado un aumento en los grupos $\text{OH}\bullet$ en materiales de TiO_{2-x} por espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) después de tratamiento con H_2 . (Wang, 2011)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es otra técnica importante que muestra el cambio en los grupos $\text{OH}\bullet$ de la superficie, al comparar la magnitud de la intensidad del pico correspondiente a la banda de vibración del $\text{OH}\bullet$. Además, la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón también se ha utilizado para analizar los grupos de $\text{OH}\bullet$ de la superficie. (Wang, 2013). La existencia de grupos H^- en la superficie de los materiales de TiO_{2-x} no se ha aclarado concretamente. Solo se han detectado en algunos casos de materiales de TiO_{2-x} . Wang et al., atribuyó el pico a 457.1 eV en el espectro de Ti 2p XPS de los cristales de TiO_{2-x} para formar enlaces de Ti-H. Zheng et al. 2012 encontró que las microesferas de nanoalambres de TiO_{2-x} exhibieron un pico en el lado de energía de unión inferior del pico más amplio de Ti 2p en el espectro de XPS y lo atribuyeron a los



enlaces de Ti-H superficiales formados bajo atmósfera de hidrógeno. La formación de enlaces superficiales Ti-H se hizo a expensas de los grupos Ti-OH superficiales. Tales grupos no existen en la superficie de los materiales de TiO₂. **(Zheng et al. 2012)**

1.10.3 Defectos superficiales

Las vacancias de oxígeno son uno de los defectos más comunes que existen en los óxidos metálicos, incluidos los materiales de TiO₂. Estas vacancias tienen una influencia considerable sobre la actividad y la cinética de las reacciones que se producen en la superficie de los óxidos metálicos. **(Pan, 2013)**. Las vacancias de oxígeno son indetectables en la mayoría de los materiales de TiO₂, mientras que la falta de oxígeno se considera uno de los defectos característicos de la mayoría de los materiales de TiO_{2-x}.

La espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) o resonancia electrónica de espín (ESR), espectroscopia Raman, y difracción de rayos X son las técnicas que más se han utilizado para detectar las vacancias de oxígeno presentes en los materiales de TiO_{2-x}. Los defectos Ti³⁺ no existen en el TiO₂, ya que todos los iones Ti generalmente se presentan en forma de Ti⁴⁺. La presencia de defectos de Ti³⁺ en materiales de TiO_{2-x} es indiscutible. Con base en la técnica XPS, algunos investigadores informaron la ausencia de defectos de Ti³⁺ en materiales de TiO_{2-x}, mientras que otros argumentaron la presencia de defectos Ti³⁺ derivados de la reducción de iones Ti⁴⁺. **(Lepcha, 2015)**

Más comúnmente, los defectos de Ti³⁺ en el TiO_{2-x} podrían detectarse mediante espectroscopia EPR o ESR. Se cree que las vacancias de oxígeno o las impurezas Ti³⁺ están altamente relacionadas con el cambio de color del TiO₂. Las vacancias de oxígeno y los defectos de Ti³⁺ extienden la fotorrespuesta de TiO₂ desde la región de luz ultravioleta a la visible, lo que conduce a una alta actividad fotocatalítica en presencia de luz visible. **(Jiang, 2015)**.



La cantidad alta de defectos cristalinos, puede acelerar la recombinación de los electrones, ya que los defectos pueden actuar como centros de aniquilación de cargas. Es probable que las vacancias de oxígeno superficiales sean responsables de la actividad fotocatalítica

potenciada; de otra manera puede que las vacancias de oxígeno del TiO_2 actúen como estados de trampa y centros de recombinación de portadores de carga. (Leshuk, 2013). Los estudios también han demostrado que los defectos superficiales Ti^{3+} podrían mejorar la captura de huecos y facilitar la separación de electrones excitados y sitios huecos, mientras que los sitios masivos Ti^{3+} actúan como centros de aniquilación de carga, lo que permite una recombinación no radiativa mejorada y vida útil más corta de electrones y agujeros. Además, los iones Ti^{3+} con vacancias de oxígeno pueden mejorar la conductividad eléctrica del TiO_2 , lo que puede mejorar el transporte de carga y la reacción de transferencia de carga. (Amano, 2016).

1.10.4 Estructura del *band gap* para óxido de titanio reducido

El *band gap* es una demostración del cambio en la estructura de bandas del TiO_{2-x} . El origen del estrechamiento del *band gap* se ha discutido durante años debido a la complejidad de los defectos superficiales y grupos funcionales. Una suposición es que la especie Ti^{3+} en el TiO_2 es responsable del estrechamiento del *band gap* y los estados medios de vacancias de oxígeno mejoran aún más la absorción de luz por debajo del *band gap* directo mediante transiciones indirectas de electrones. (Grabstanowicz, 2013).

Chen et al. 2011 supusieron que el estrechamiento del *band gap* se originó principalmente en los estados *mid-gap* inducidos por el desorden en lugar de la especie Ti^{3+} , desplazando en gran medida el borde de la banda de valencia del TiO_{2-x} y que los posibles estados de la banda de conducción que surgen del desorden de la superficie solo pueden estrechar levemente la banda prohibida. El grupo de (Naldoni, 2012) estuvo de acuerdo con estos análisis y señaló además que las vacancias de oxígeno podrían introducir estados localizados



a 0.7-1.0 eV por debajo del mínimo de la banda de conducción del TiO_{2-x} . En resumen, el cambio en la estructura de la banda se atribuye principalmente al seguimiento de la banda de valencia y / o banda de conducción, y los estados de la mitad del tiempo son inducidos por vacancias de oxígeno o grupos $\text{H}\cdot$. (Teng, 2014)

1.11 Método sol-gel para síntesis de fotocatalizadores

El proceso sol-gel es un método de síntesis en el que, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de sólidos mixtos órgano-metálicos. Las características especiales de los soles y los geles permiten la síntesis de fibras, laminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales. Una de las características particulares del proceso de sol-gel es la posibilidad que ofrece de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto, lo cual supone la posibilidad de sintetizar nuevos materiales órgano-metálicos.

Reacciones implicadas en el proceso sol-gel:

Generalmente en la literatura se describen dos rutas, dependiendo si el precursor es una disolución acuosa de una sal inorgánica o un alcóxido disuelto en un disolvente orgánico. En ambos casos las reacciones pueden describirse de la siguiente manera: (Jeffrey, 1990).

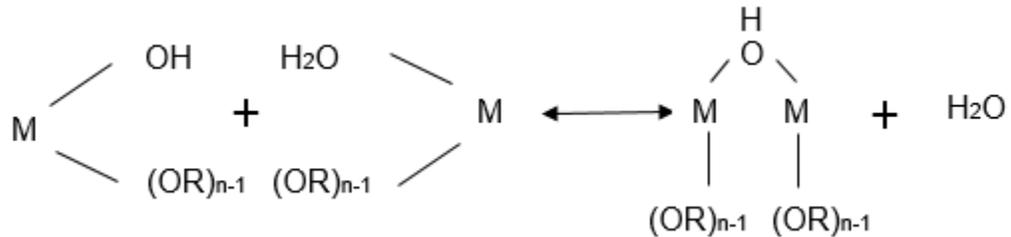
- **Hidroxilación del precursor**, conduciendo a la formación de enlaces M-OH:

La hidroxilación de los alcóxidos se produce vía hidrólisis por adición de agua:

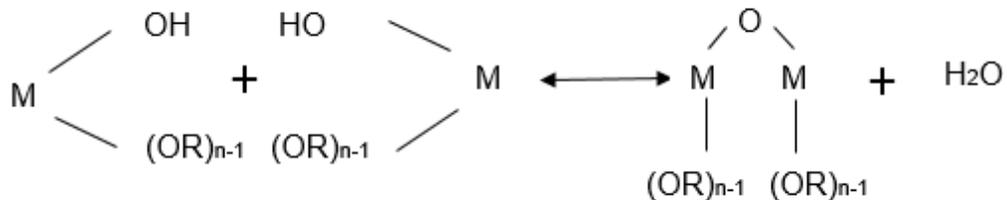


- **Condensación:** a la hidroxilación le sigue un proceso de policondensación, que conduce a la eliminación de moléculas de agua o de alcohol, mediante procesos de olación (formación de puentes OH) u oxolación (formación de puentes de oxígeno):

Olación



Oxolación



En las reacciones de condensación se libera una molécula pequeña, como agua o alcohol, y se forman puentes de oxígeno o puentes OH, dando lugar a polímeros lineales más o menos entrecruzados y a moléculas cada vez mayores, en función del tipo de alcóxido de partida.

Con la adición de agua se inicia un proceso de hidrólisis y polimerización conduciendo a la formación de un ***sol***, que es una suspensión de partículas sólidas coloidales en un líquido. Posteriormente se puede conseguir la desestabilización de sol que se transformara en un ***gel***, el cual es un sólido coloidal amorfo con un componente fluido disperso y atrapado en un esqueleto tridimensional.

La ***gelificación*** es proveniente de las reacciones de hidrólisis y condensación las cuales conducen al crecimiento de clústeres que crecen por la condensación de los polímeros o agregación de las partículas hasta que colisionan, enlazándose entre ellos para producir un clúster gigante (llamado gel) que se expande y se adapta a la forma del recipiente que lo contiene.



El *envejecimiento* se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel que ocurre al transcurrir el tiempo después de la gelificación, como son nuevas reacciones de hidrólisis y re-esterificación.

La *sinéresis* es el encogimiento del esqueleto del gel, la formación de enlaces o la atracción entre las partículas induce a una concentración del esqueleto y a la expulsión del líquido de los poros.

Una vez envejecido el gel, debe someterse al proceso de *secado* para la eliminación de los disolventes. Esta etapa es una parte crítica en la síntesis del material ya que de ella dependen en gran medida las propiedades del material finalmente obtenido. La técnica más usual es la aplicación de calor con una estufa de secado. Si la evaporación del disolvente es rápida y brusca se produce un notable aumento en la presión en el interior de los poros, haciendo colapsar la estructura. El *tratamiento térmico* es necesario para conseguir el óxido metálico que se desea encontrar. (María, 2012).

Son numerosas las variables que pueden influir en la preparación del material, originando cambios en su estructura, morfología e incluso composición química.

El método sol- gel es viable para la síntesis de fotocatalizadores ya que se pueden obtener diferentes tipos de materiales como son: fibras, partículas, películas, compositos, etc. Debido a las propiedades reológicas de los soles, el proceso puede desarrollarse a baja temperatura lo cual conlleva a un ahorro de energía, mínima contaminación al aire, obtención de nuevos sólidos cristalinos y amorfos, además, existe la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso, por consiguiente se pueden obtener mejores características de los óxidos para obtener una superficie específica alta, mayor homogeneidad y pureza, mayor control microestructural de las partículas metálicas y control en los tamaños de partícula y poro.



Capítulo II

Metodología

experimental

2.1 Metodología

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de la secuencia experimental. Primero se realizó la síntesis de distintos materiales de TiO_2 utilizando el método sol-gel, se caracterizaron estos materiales por diferentes técnicas para determinar si las propiedades son las adecuadas (superficie específica mayor a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y fase anatasa en su mayoría) para la obtención de TiO_{2-x} . Después de haber reducido el TiO_2 , se realizaron las evaluaciones fotocatalíticas de ambos materiales (TiO_2 y TiO_{2-x}). Estas evaluaciones tuvieron la finalidad de determinar las eficiencias de los diferentes materiales sintetizados, vareando el pH y el tipo de radiación aplicada (UV o UV-vis).

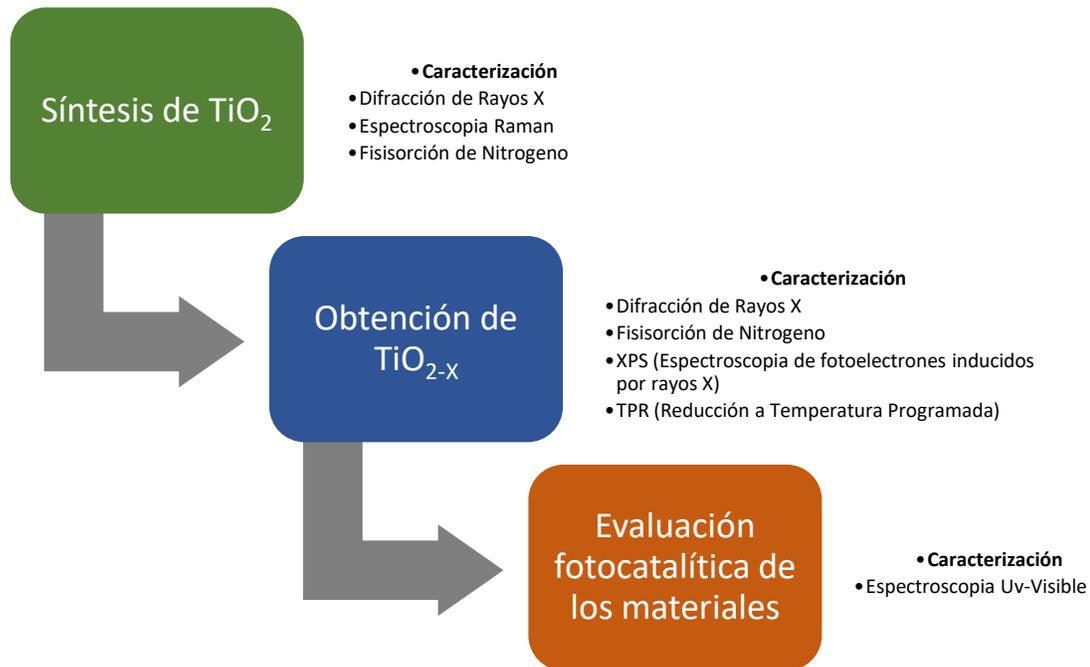


Figura 2.1 Diagrama simplificado de la secuencia experimental.

2.2 Síntesis de TiO_2

Para la síntesis del TiO_2 se utilizó el método sol-gel, ya que ofrece la posibilidad de crear estructuras homogéneas a nivel molecular y ha sido ampliamente usado en la síntesis de cerámicos, vidrios, soportes y catalizadores.



El método sol-gel involucra la formación de una fase líquida coloidal o *sol* y la gelación de ésta a un *gel*. Los precursores de síntesis de estos coloides se basan en un metal o elemento metaloide rodeado por varios ligandos. Los alcóxidos metálicos son los más populares por que reaccionan rápidamente con el agua. **(Guozhong, 2006)**

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores, entre ellos **(Amita, 2007)**:

- I. El carácter iónico del enlace M – O (metal, oxígeno), debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
- II. El efecto electrónico del radical alquilo – R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M – O, por medio de donación o eliminación de densidad electrónica.
- III. La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

La adición de volúmenes altos de alcohol permite controlar las reacciones de hidrólisis presentes en el proceso sol-gel y no tener una polimerización inmediata y descontrolada.

Los solventes orgánicos o acuosos pueden usarse para disolver los precursores, y catalizadores los cuales son siempre adicionados para promover la hidrólisis y la condensación, en ambos casos el alcohol interactúa con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. El uso de alcoholes de diferente grupo orgánico origina una reacción de alcoholólisis en el cual hay un intercambio de alcohol. **(Moran-Pineda, 1999)**.

Las reacciones de alcoholólisis se aprovechan para lograr una mayor homogeneidad en las soluciones iniciales, además para la variación en la rapidez de la hidrólisis y la reactividad de los precursores.

El uso de ácidos en el proceso sol-gel, se debe a que existen pequeñas cantidades de impurezas; esto puede tener fuertes repercusiones en el soporte final ya que algunos iones

como el PO_4^- y NO_3^- , inhiben fuertemente la transición de la fase anatasa a rutilo, por ello se utilizan como catalizadores de hidrólisis el H_3PO_4 y HNO_3 . (Espinoza, 2003)

La Tabla 2.1 muestra los reactivos utilizados en cada síntesis de las cinco muestras preparadas de TiO_2 con la finalidad de obtener materiales con un área superficial mayor a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y que en su mayoría este conformado por la fase anatasa. Para cada método de síntesis se utilizaron reactivos diferentes los cuales se encuentran encerrados en un círculo rojo. En la Tabla 2.2 se observan la pureza y marca de los reactivos utilizados en cada método.

Tabla 2.1 Selección de los reactivos utilizados para cada síntesis.

Síntesis	Precursor	Ácido	Alcohol
1	Isopropóxido de titanio	Ácido fosfórico	Alcohol Isopropílico
2	Isopropóxido de titanio	Ácido fosfórico	Alcohol Terbutílico
3	Isopropóxido de titanio	Ácido nítrico	Alcohol Terbutílico
4	Isopropóxido de titanio	Sin ácido	Alcohol Terbutílico
5	Butóxido de titanio	Ácido nítrico	Alcohol Terbutílico

Tabla 2.2 Características de los reactivos.

Reactivo	Marca	Pureza
Isopropóxido de Titanio	Aldrich	97%
Butóxido de Titanio	Aldrich	97%
Alcohol Isopropílico	J.T. Baker	99.9%
Alcohol Ter-butílico	J.T. Baker	99.5%
Ácido Nítrico	J.T. Baker	70%
Ácido Fosfórico	Aldrich	86%
Agua desionizada	---	---



Las condiciones de síntesis para el proceso de gelificación se realizaron a temperatura ambiente durante 12 horas, cumplido el periodo se llevó a cabo un secado del material a 80°C, el tiempo vareo en cada muestra (Tabla 2.3), una vez secado el material se trituro en un mortero de agata y se tamizo por mallas #60 y #40, la calcinación se realizó de 25°C a 400°C utilizando una rampa de calentamiento de 1°/min de 25°C a hasta 120°C por dos horas, la siguiente rampa fue 2°C/min de 120°C hasta 300°C por dos horas y por ultimo 4°C/min de 300°C hasta 400°C por 4 horas con flujo de aire de 180 ml/min.

Tabla 2.3 Condiciones de síntesis.

N.	Reactivos utilizados	Secado
1	Alcohol Isopropílico Isopropóxido de Titanio Ácido Fosfórico Agua destilada	16 horas 80°C
2	Alcohol Terbutílico Isopropóxido de Titanio Ácido Fosfórico Agua destilada	17 horas 80°C
3	Alcohol Terbutílico Isopropóxido de Titanio Ácido Nítrico Agua destilada	21 horas 80°C
4	Alcohol Terbutílico Isopropóxido de Titanio Agua destilada	16 horas 80°C
5	Alcohol Terbutílico Butóxido de Titanio Ácido Nítrico Agua destilada	17 horas 80°C

El método consistió en disolver el precursor de titanio en un solvente orgánico y adicionar poco a poco el medio reaccionante; al término de la adición se agitó vigorosamente para obtener una mezcla homogénea. La Figura 2.2 muestra el diagrama de flujo, con las condiciones a las que se sometió el material para obtener el TiO₂.

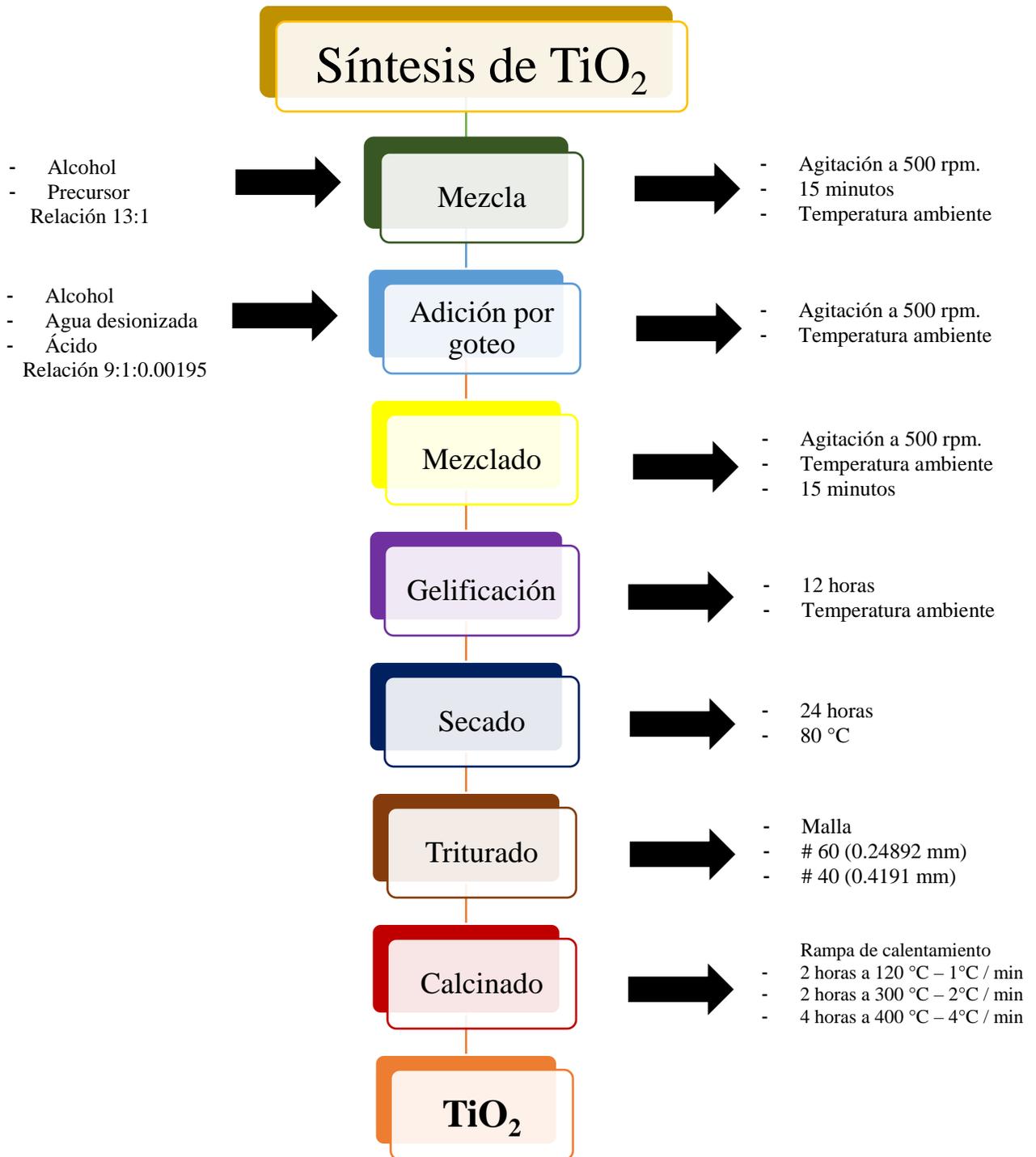


Figura 2.2 Diagrama de flujo del proceso y condiciones para sintetizar el TiO₂.

2.3 Descripción de la síntesis

El sistema montado para la síntesis del TiO_2 se muestra en la Figura 2.3, así mismo se describe el material requerido:

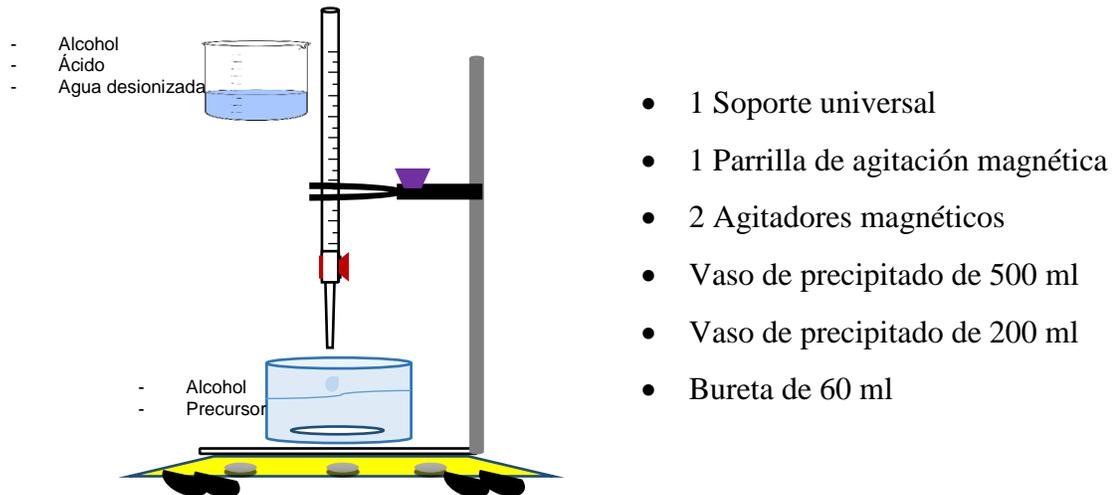


Figura 2.3 Diagrama de montaje de dispositivo utilizado para la síntesis de TiO_2 .

- I. El precursor isopropóxido de titanio se vertió en un vaso de precipitados que contenía el 70% del volumen total del alcohol con el fin de poder manipular el precursor, ya que este se hidroliza rápidamente al entrar en contacto con el medio ambiente; se inicia la agitación por 15 minutos a 500 r.p.m.



Figura 2.4 Mezcla del precursor con el alcohol.

- II. Se preparó una solución catalizadora (ácido, agua desionizada y el 30% del alcohol restante del total requerido en el proceso), esto evitará que se presenten gradientes de concentración en la hidrólisis de manera heterogénea. La solución se colocó en una bureta para su adición al vaso de precipitados.



Figura 2.5 Mezcla de la solución catalizadora.

- III. Una vez transcurrido el tiempo se inició la adición de la solución catalizadora de manera constante y lenta (gota a gota) manteniendo la agitación en el vaso de precipitados. Al término de la adición se continuó la agitación por un periodo de 15 minutos más con la finalidad de que la solución sea homogénea; se deja envejecer la solución por 12 horas hasta la formación del gel.



Figura 2.6 Adición de la solución catalítica al precursor con el alcohol.

- IV. Una vez terminado el envejecimiento de la solución se procedió a lavar el material con agua desionizada repetidamente.



Figura 2.7 Lavado del material obtenido con agua desionizada.

- V. A continuación el material se seca en una estufa a 80°C por 18 horas aproximadamente depende de cada material como se muestra en la Tabla 2.3.



Figura 2.8 Imagen del material seco.

- VI. Las muestras secas se trituraron y se tamizaron en una malla #40 y #60 (0.4191 mm) para la calcinación, con la finalidad de que la calcinación fuese uniforme.



Figura 2.9 Material calcinado

- VII. El proceso de calcinación se realizó en una mufla con flujo de aire de 180 ml/minuto con una rampa de calentamiento seleccionada de acuerdo a los reportes de TGA (Análisis Térmico Gravimétrico) y DTA (Análisis Térmico Diferencial) de los resultados correspondientes a los soportes de titania sintetizados en **Espinoza, 2003**.



Figura 2.10 Mufla donde se llevó a cabo la calcinación.

2.4 Reducción del TiO_2

Una vez sintetizado el TiO_2 se prosigue con la reducción para convertir el TiO_2 a TiO_{2-x} . El proceso se llevó a cabo en un equipo de Reducción a Temperatura Programada (TPR) marca BEL Japan modelo BELCAT-B Figura 2.11.

La reducción a temperatura programada es una técnica utilizada para la caracterización de sólidos (óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte). Se utiliza en el campo de la catálisis heterogénea para encontrar las condiciones

más eficientes de reducción. Se llevan a cabo mediante reducción con una mezcla gaseosa de H_2/Ar en función de la temperatura de reducción del metal a analizar. Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte. (Ocsachoque, 2012).

La Figura 2.12 muestra el diagrama del equipo de TPR, donde una corriente de gas inerte conteniendo una pequeña concentración de gas reductor (H_2/Ar al 5%) atraviesa la muestra. La concentración del agente reductor es monitoreada en el efluente del reactor y graficada como función de la temperatura de la muestra. La práctica usual es someter la muestra a una rampa lineal y creciente de temperatura, comenzando a temperatura ambiente y con una rapidez de calentamiento de $10^\circ C/min$ hasta la temperatura final deseada. El monitoreo del consumo de H_2 a la salida del reactor se realiza empleando un detector de conductividad térmica. A la salida del reactor se utiliza un desecador, a fin de retener el agua producida durante la reducción de modo de no enmascarar las señales. Los parámetros requeridos para el análisis de las muestras son: la concentración y flujo de hidrogeno, la rampa de calentamiento y si es que el material requiere un pre-tratamiento o solo se le dará el tratamiento requerido.



Figura 2.11 Equipo para TPR.

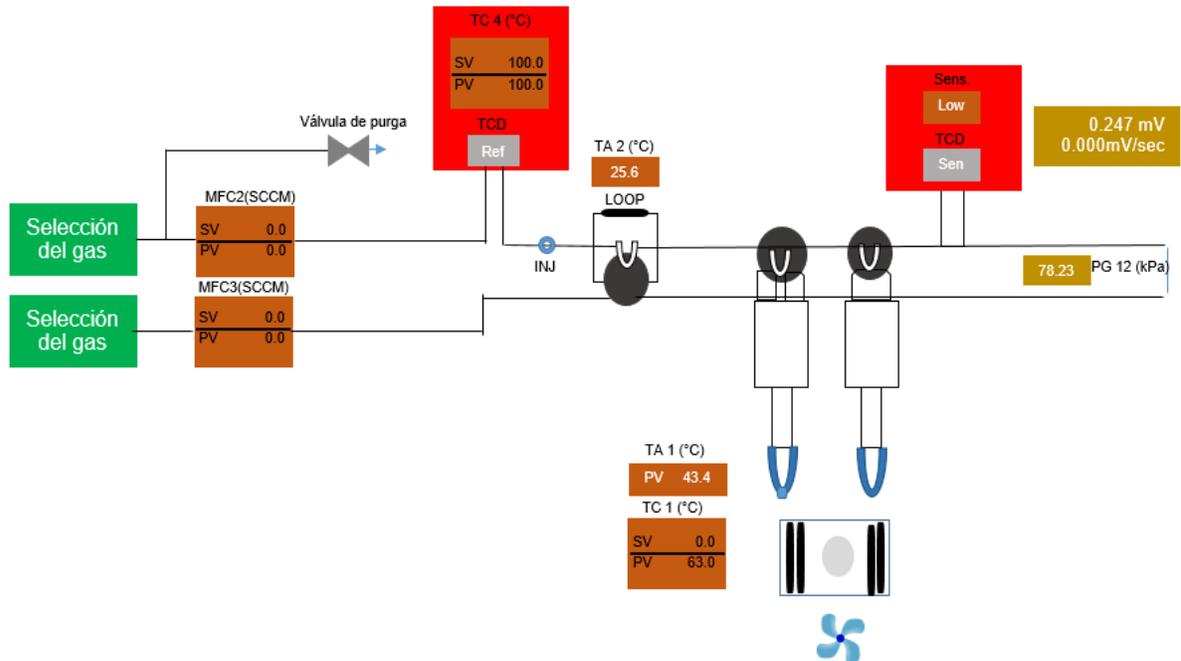


Figura 2.12 Diagrama del TPR

Los diferentes materiales sintetizados de TiO_2 fueron sometidos a las siguientes condiciones con la finalidad de reducirlos:

Pretratamiento: El pretratamiento se inició de 25°C hasta 200°C en un flujo de argón con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y $50\text{ ml}/\text{min}$ con la finalidad de eliminar algún tipo de impurezas o humedad en el material por una hora.

Tratamiento: Una vez concluido el pretratamiento, se dio el tratamiento a la muestra en un flujo de H_2/Ar a $50\text{ ml}/\text{min}$, de temperatura ambiente hasta la temperatura deseada con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ por una hora. Los materiales se redujeron a diferentes temperaturas (250°C , 350°C , 450°C , 550°C , 650°C , 750°C y 800°C)

2.5 Evaluación fotocatalítica

Las pruebas de foto-actividad se llevaron a cabo en un reactor equipado con agitación magnética y lámpara de UV y Visible, de manera separada. En la Figura 2.13 se muestra el sistema utilizado en el proceso de evaluación fotocatalítica.



Figura 2.13 Imagen del sistema de reacción fotocatalítico.

El reactor se cargó con 20 ml de solución de fenol, con una concentración inicial de 20 ppm y 20 mg de catalizador. Una vez cargado el reactor se sónico la mezcla por 5 minutos con el objetivo de homogeneizar el catalizador. El inicio de la reacción se consideró al momento de encender la luz de la lámpara correspondiente. Se utilizó una lámpara de luz azul ($84.98\text{mW}/\text{cm}^2$, $\lambda \sim 450\text{-}500\text{ nm}$) y una lámpara de luz ultravioleta ($14.86\text{ mW}/\text{cm}^2$, $\lambda \sim 350\text{-}370\text{ nm}$).

Las reacciones fueron realizadas a temperatura ambiente y seguidas con un equipo de UV-Vis, tomando para ello una muestra de 3 ml cada 15 minutos para determinar la disminución de la concentración de fenol en el medio acuoso durante un tiempo total de reacción de 150 minutos.

2.6 Técnicas de Caracterización utilizadas para TiO_2 y TiO_{2-x}

Se describen a continuación las técnicas de caracterización utilizadas para adquirir información de los materiales catalíticos en cuanto a su estructura así como composición y estado de oxidación.

2.6.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es necesaria para obtener un patrón característico de rayos X para cada sustancia, que constituye una “huella digital”, para cada una de los materiales ya sea en estado puro o como parte de una mezcla.

El patrón de difracción de rayos X de cada material se debe al arreglo atómico de la muestra. La interpretación de los patrones de difracción permite identificar las fases presentes en la muestra y con ello la proporción relativa de los compuestos que constituyen la mezcla, por lo tanto la técnica puede ser cualitativa y cuantitativa.

La caracterización por difracción de rayos X se realizó para cada una de las muestras preparadas. En esta caracterización se utilizó un difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu K_{α} ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija Soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm. En la óptica difractada se utilizó un detector Dtex ultra de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en poco tiempo. En la Figura 2.14 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 2.14 Difractómetro de polvos Miniflex 600 de Rigaku.

Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ) realizando el barrido de 10 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una rapidez de 5 grados/min.

Para determinar el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de *Debye-Scherrer*, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico



máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a la siguiente relación matemática (Ecuación 1.4): (Waseda, 2011)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta)}$$

Donde:

D: diámetro promedio de cristal.

K: factor de forma del promedio del cristal.

λ : es la longitud de onda característica del Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

$\beta_{1/2}$: es el ancho del pico de Rayos-X difractado a la mitad de su altura.

El software X'Pert High Score Plus, versión: 2.2a PANalytical B.V. 2006, se utilizó para la determinación de porcentaje de las fases presentes en cada material sintetizado, así como para determinar el tamaño de cristal.

2.6.2 Fisisorción de Nitrógeno

La adsorción de N₂ proporciona información de la estructura porosa del fotocatalizador y de su área específica. Se basa en la adsorción de un sólido con una sustancia líquida o gaseosa que no reaccione con el catalizador. El método BET (Brunauer-Emmet-Teller) está basado en un modelo de adsorción en multicapas de un gas (adsorbato) en la superficie del fotocatalizador (adsorbente). (Gregg, 1982).

La adsorción física de gases en materiales porosos se lleva a cabo sobre toda la superficie disponible de los mismos, estableciendo un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y no adsorbidas. El área ocupada por el gas en el material poroso (en la superficie y en las paredes del poro) por unidad de masa del adsorbente es la superficie específica. (Rouquerol, 1999).

La superficie específica es determinada por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) mediante adsorción de nitrógeno en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb IQ, equipado con el software ASiQwin. Las muestras se desgasificarán a 200°C por. Las mediciones se realizan con una celda de 9 mm de bulbo grande. En la Figura 2.15 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 2.15 Equipo de adsorción volumétrica de Nitrógeno para determinar propiedades texturales.

El propósito del método BET es presentar isothermas de adsorción de gases para relacionarlas con la superficie específica, la distribución de diámetros de poro y el volumen total de poro.

Así, cuando un sólido altamente disperso se expone a una corriente de vapor a una presión y temperatura definidas, el sólido comienza a adsorber el gas, la formación de ligaduras entre el sólido y el gas son de tipo Van Der Waals y ocurren no solo entre la superficie del sólido y las moléculas del gas, sino también entre las mismas moléculas del fluido dando origen a un número infinito de capas de moléculas adsorbidas.

Las isothermas de adsorción, se pueden agrupar en diferentes tipos (Figura 2.16): (**Rigby, 2004**).

Tipo I: Esta clase de isoterma es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

Tipo II: Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilínea de la isoterma) se ha contemplado la formación de la capa monomolecular (monocapa) y comienza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B

nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular, (capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de isothermas.

Tipo III: Es convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: Esta clase de isothermas se obtienen cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Tipo VI: Conocida como isoterma escalonada es la menos común de todas las isothermas. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

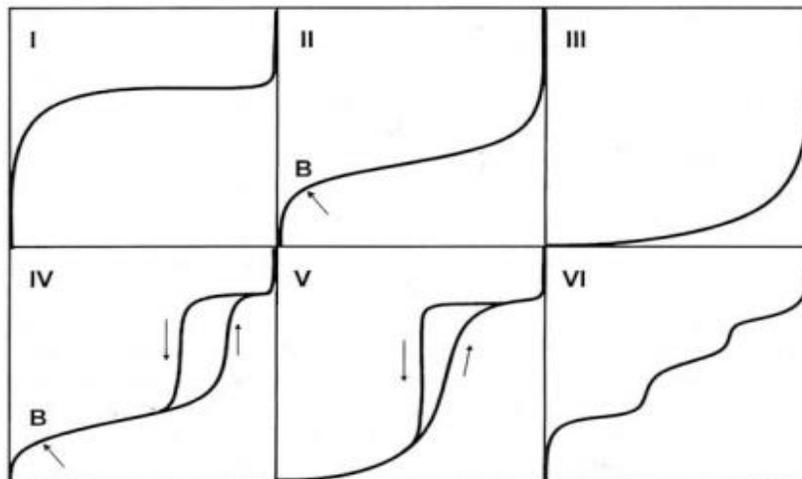


Figura 2.16 Imagen de los seis tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

2.6.3 Espectroscopía Raman

Es una técnica usada para estudiar los modos normales de vibración de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, entre otros, de la materia. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman de la luz monocromática, generalmente de un láser en el intervalo de luz visible, el infrarrojo cercano, o el intervalo de ultravioleta cercana. La luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento, el cual da información sobre los modos del fonón en el sistema.

El análisis para la determinación de los modos de vibración, e identificación de la estructura se lleva a cabo en un espectrofotómetro Raman ISA Labram micro-Raman.

La línea de excitación fue de 632 nm con un láser He-Ne; la potencia del láser en las muestras se mantuvo a ~ 1 nW, para evitar efectos térmicos. Los espectros de Raman se registraron en las muestras previamente calcinadas y reducidas. La Figura 2.17 muestra una imagen del equipo utilizado para la caracterización de las muestras. (Norman, 1990)

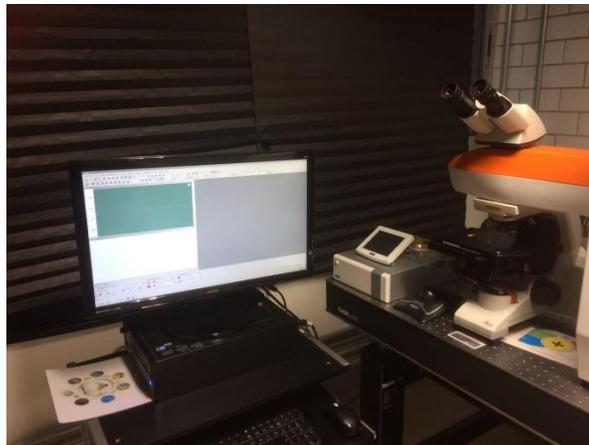


Figura 2.17 Equipo espectrofotómetro Raman. (Equipo de la UAM, Azcapotzalco)

2.6.4 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm). La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los

electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopia UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.



Figura 2.18 Equipo de UV-Vis.

Para determinar el *band gap* se utilizó la técnica de reflectancia difusa de polvos en el intervalo de longitud de onda de 190 a 800 nm. En este intervalo de longitud de onda es posible la determinación de transiciones electrónicas permitidas (transferencia electrónica ligando-metal o metal-ligando) así como transiciones prohibidas. Para esta técnica se empleó un espectrofotómetro de UV-Vis marca GBC modelo Cintra 20 mostrado en la Figura 2.18 El empleo de coordenadas de *Kubelka-Munk* donde $F(R)$ es la función de *Kubelka-Munk* y $h\nu$ es la energía del fotón incidente. A partir de esta, se determina la energía de banda prohibida para transiciones permitidas: para una transición directa $[F(R)h\nu]^2$ e indirecta $[F(R)h\nu]^{1/2}$.

$$[F(R)h\nu]^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 1.5}$$

$$[F(R)h\nu]^{1/2} = A(h\nu \pm E_g E_\Omega) \quad \text{Ecuación 1.6}$$



Para una transición directa e indirecta se usan las ecuaciones anteriores. En donde A es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g la energía de la banda prohibida y E_Ω la energía del fonón.

2.6.5 XPS (Espectroscopia de Fotoelectrones inducidos por Rayos X)

La espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día.

La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras.

El análisis básico XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica, se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie.
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas.
- Información de los grupos utilizando reacciones de derivación.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros con cañón de iones.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

El análisis se lleva a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones inducido por rayos X marca Thermo-Scientific modelo K-Alpha, haciendo uso de una fuente monocromada de $AlK\alpha$ (1487 eV). La presión de vacío de la cámara de análisis fue de 10^{-9} mBar, durante todo el experimento y se utilizó un área de análisis de 400 μm . Los espectros de alta resolución se



obtienen empleando una energía de paso de 60 eV. La señal de oxígeno O1s (531 eV) se utilizó como estándar interno para compensar el efecto de carga.

El análisis cuantitativo se realiza a partir de espectros de alta resolución promedio, obtenidos por el análisis de tres puntos ubicados en diferentes zonas en la superficie de cada una de las muestras. Para realizar la descomposición o desconvolución de señales espectrales, se utiliza una línea base tipo Shirley y las diferentes componentes se crean a partir de una función obtenida de una mezcla de curvas gaussiana y lorentziana, con la ayuda del Software Peak fit.

2.6.6 Determinación del carbono orgánico total (TOC)

El Carbón Orgánico Total mide la cantidad de CO₂ producida en la mineralización total de una muestra. El TOC se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual esta empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO₂ y agua. El CO₂ generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe de ser determinado de manera separada y el TOC obtenido por diferencia.

El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de TOC cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales.

La determinación del TOC es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.



Capítulo III

Resultados y

Discusión

En esta sección se describen y analizan los resultados obtenidos en la parte experimental por las diversas técnicas de caracterización aplicadas a las muestras de TiO_2 sintetizadas por el método sol-gel y las muestras de TiO_{2-x} así como los resultados de las evaluaciones fotocatalíticas de cada muestra.

3.6 TiO_2 : Efecto de los parámetros de síntesis

Inicialmente se sintetizaron cinco muestras de TiO_2 , variando diferentes precursores y reactivos, así como purezas y condiciones como se reportó en las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 con la finalidad de seleccionar las muestras que tuvieran una superficie específica superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y un elevado porcentaje de la fase anatasa ($>90\%$).

Para la determinación de las fases presentes en las muestras sintetizadas, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X. En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las muestras 1-5, las cuales se describen en la Tabla 2.3.

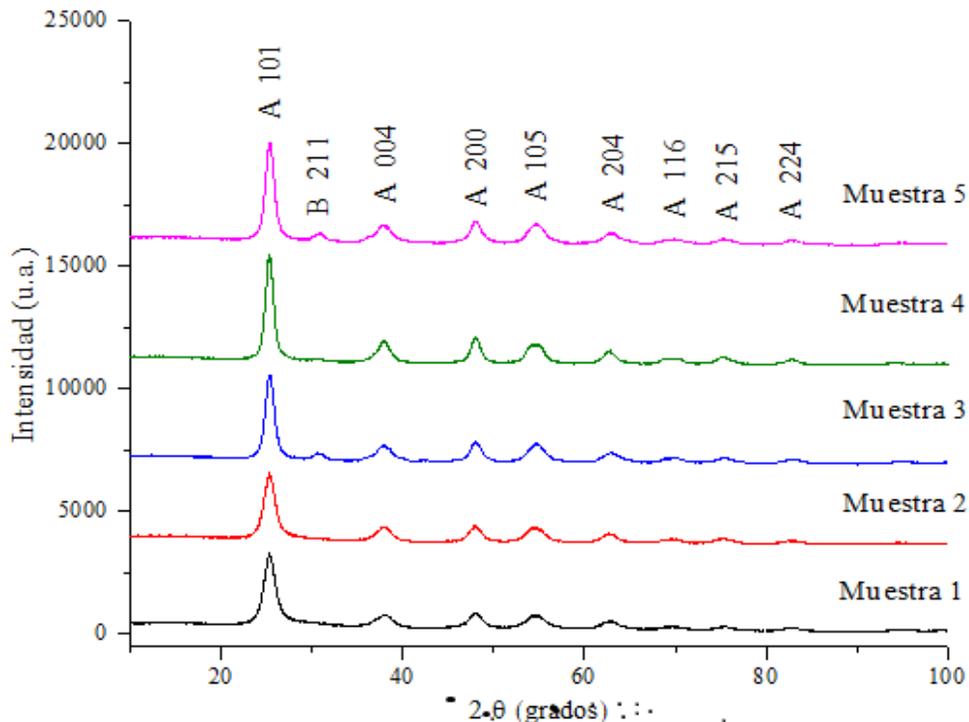


Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos-X de TiO_2 variando las condiciones de síntesis de acuerdo a lo descrito en la Tabla 2.3.



En las muestras de TiO_2 se observan picos anchos y de poca intensidad, característicos de materiales policristalinos. En los difractogramas de la Figura 3.1 es posible observar, que aun cuando hubo una variación de los reactivos en la síntesis de cada muestra, se identificaron picos característicos de la fase anatasa y brookita en cada una de las muestras.

A partir de los difractogramas se determinaron las fases presentes del TiO_2 , y se calculó el tamaño de cristal por medio de la ecuación de *Debye-Scherrer*.

Los picos muestran que las fases encontradas corresponden a la fase anatasa y la fase brookita. La fase anatasa corresponde a los máximos de la posición 2θ : 25.28° , 37.32° , 47.89° , 54.51° , 62.89° , 69.93° , 75.61° y 82.83° correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (204), (116), (215) y (224) respectivamente, de acuerdo a la carta cristalográfica ICSD PDF 01-073-1764. La fase brookita corresponde a los máximos de la posición 2θ : 30.85° correspondiente al plano (211), de acuerdo a la carta cristalográfica ICSD PDF 01-076-1935.

La evolución del tamaño de cristal se analizó a partir de los picos de los difractogramas, donde el ensanchamiento en los picos de difracción es inversamente proporcional al tamaño del cristal.

A partir de la síntesis por el método sol-gel es posible obtener estructuras meso y macroporosas de TiO_2 en fase anatasa y brookita a temperatura ambiente; estos resultados representan una ventaja sobre otros métodos de síntesis, ya que a partir del método sol-gel se pueden obtener materiales cristalinos sin aplicar algún tipo de energía adicional en la síntesis del material.

Conforme a los resultados de (Área_{BET}), se cuenta con el área superficial específica, volumen de poro, así como distribución y tamaño promedio de los poros de las muestras catalíticas sintetizadas.

En la Tabla 3.1, se muestran los resultados de (Área_{BET}) y fracción de fases de las cinco muestras sintetizadas. Se observa que las muestras 1 y 2 poseen una fracción de anatasa del



100%, pero la superficie específica es menor a $100\text{m}^2/\text{g}$, mientras que las muestras 3 y 4 obtienen una fracción anatasa casi del 100% y una superficie específica superior a la mencionada.

Tabla 3.1 Características estructurales y texturales de las diferentes muestras sintetizadas.

Muestra	Fracción Anatasa (%)*	Fracción Brookita (%)*	Tamaño de cristal (nm)	Superficie específica (m^2/g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro (nm)
1	100	0	17.3	59.4	0.150	7.6
2	100	0	8.1	83.5	0.153	4.9
3	95.6	4.4	15.9	130.3	0.174	3.6
4	99.2	0.8	8.6	128.5	0.184	3.3
5	96.5	3.5	20.7	23.5	0.029	3.5

*Resultados del software POWD-12++, programa para determinar los picos e índices de Miller. POWD-12++, (1997) Weyl, R., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 111, 401, (1959)

La espectroscopía Raman fue utilizada para la identificación de fases cristalográficas, así como para el monitoreo de las transiciones de fase y diferencias estructurales, esto se debió a la gran sensibilidad del equipo y la poca cantidad de muestra requerida. (Chang, 1998). En la Figura. 3.2 se pueden apreciar cinco modos vibracionales característicos al TiO_2 para las cinco muestras obtenidas.

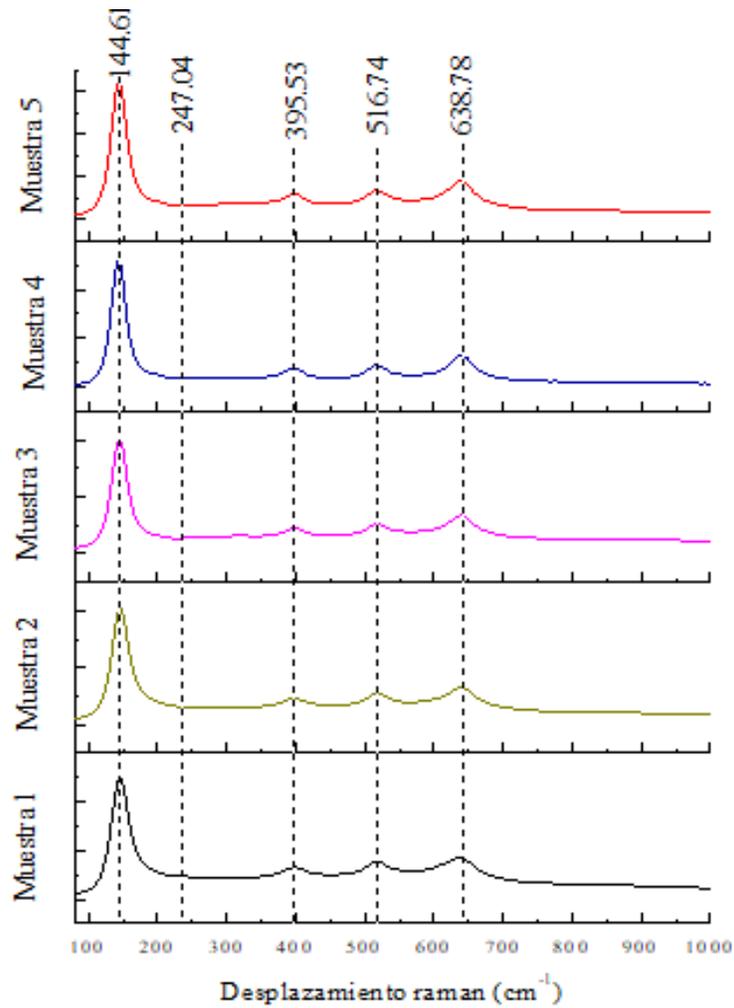


Figura 3.2 Espectro Raman de las cinco muestras sintetizadas.

El primer pico y el de mayor intensidad está localizado a 144.61 cm^{-1} junto con los picos de menor intensidad a 395.53 cm^{-1} , 516.74 cm^{-1} y 638.78 cm^{-1} , estos picos son atribuidos a la fase Anatasa. Por otra parte se observa que comienza a crecer un pico ubicado en 247.04 cm^{-1} para las muestras 3 y 5 el cual es atribuido a la fase brookita, debido a que la cantidad de brookita en cada muestra es mínima el pico es casi despreciable. Estos resultados se encuentran en concordancia con los espectros reportados por **Tompsett et al., 1995** así mismo como los resultados de difracción de rayos X de la Figura 3.1.

Debido a que la muestra 3, sintetizada con ácido ($\text{TiO}_2\text{-C/A}$) y la muestra 4, sintetizada sin ácido ($\text{TiO}_2\text{-S/A}$) mostradas en la Figura 3.1 fueron las únicas que cumplieron con las



condiciones de área superficial mayor a $100 \text{ m}^2/\text{g}$ y un porcentaje alto de anatasa, se realizó nuevamente la síntesis de estas muestras con la finalidad de caracterizar los polvos por una serie de técnicas así como para verificar la reproducibilidad de la síntesis.

3.7 Comparación de los materiales sintetizados con el TiO_2 Degussa (Evonik) P25

Se realizó nuevamente la síntesis de los materiales $\text{TiO}_2\text{-C/A}$ y $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ y se caracterizaron por difracción de rayos X mostrado en la Figura 3.3, espectroscopía Raman y Área BET.

Para tener una referencia del comportamiento de estos materiales, se caracterizó de igual manera el TiO_2 comercial Degussa (Evonik) P25; las condiciones de la caracterización fueron las mismas para todos los materiales.

La caracterización de las muestras $\text{TiO}_2\text{-C/A}$ y $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ por difracción de rayos X muestra que las fases formadas corresponden a anatasa y a brookita. La fase anatasa presenta los máximos de la posición 2θ : 25.48° , 37.92° , 48.12° , 54.77° , 63.04° , 69.88° , 75.47° y 82.85° , correspondientes a los planos (101), (112), (200), (105), (204), (220), (215) y (224) respectivamente, de acuerdo a la carta cristalográfica ICSD PDF 01-073-1764. La fase brookita corresponde a los máximos de la posición 2θ : 30.94° correspondiente al plano (211), de acuerdo a la carta cristalográfica ICSD PDF 01-076-1935.

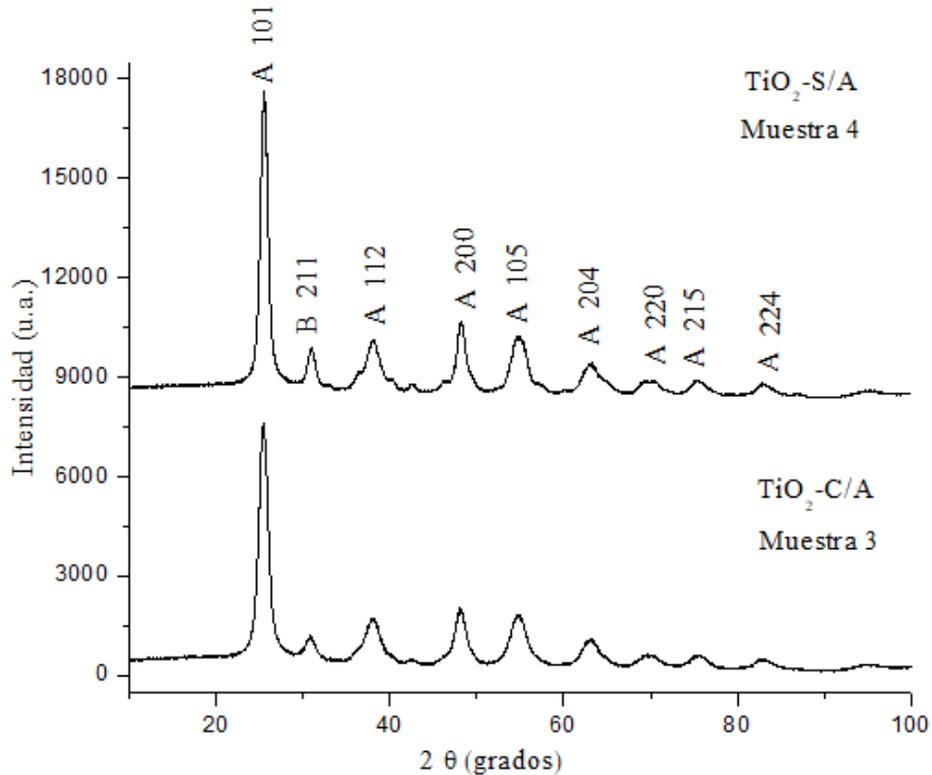


Figura 3.3 Difractogramas de rayos X de las muestras 3 y 4 sintetizadas en la segunda etapa.

Los resultados de caracterización del TiO₂ Degussa (Evonik) P25 presentados en la Figura 3.4 muestran que las fases encontradas son: la fase anatasa y la fase rutilo. La fase anatasa corresponde a los máximos de la posición 2θ: 25.23°, 37.69°, 47.91°, 53.91°, 55.03°, 62.63° y 68.75°, correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204) y (116) respectivamente, de acuerdo a la carta cristalográfica ICSD PDF 01-073-1764. La fase rutilo corresponde a los máximos de la posición 2θ: 27.35° correspondiente al plano (110), de acuerdo a la carta cristalográfica ICSD PDF 01-076-1935. Para el cálculo del tamaño de cristal se utilizó el software X'Pert High Score Plus, versión: 2.2a PANalytical B.V. 2006.

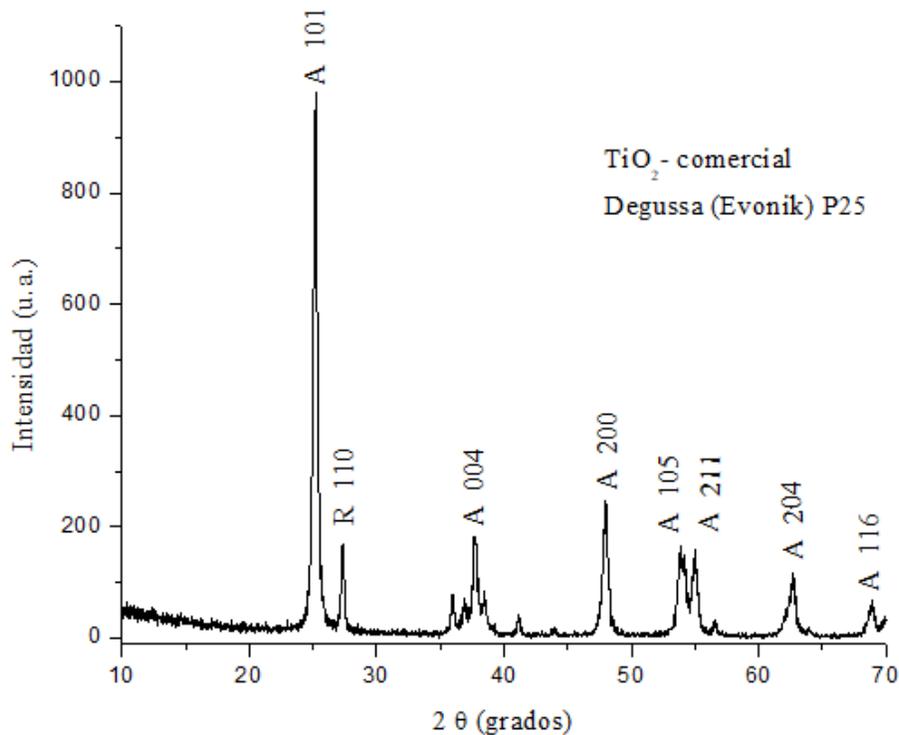


Figura 3.4 Difractograma del TiO₂ comercial Degussa (Evonik) P25

Los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se muestran en la Figura 3.5. A partir de esta técnica podemos obtener resultados como superficie específica (S_{BET} m^2g^{-1}), volumen total del poro (cm^3g^{-1}) y la distribución del tamaño de poro (micro, meso y macroporos).

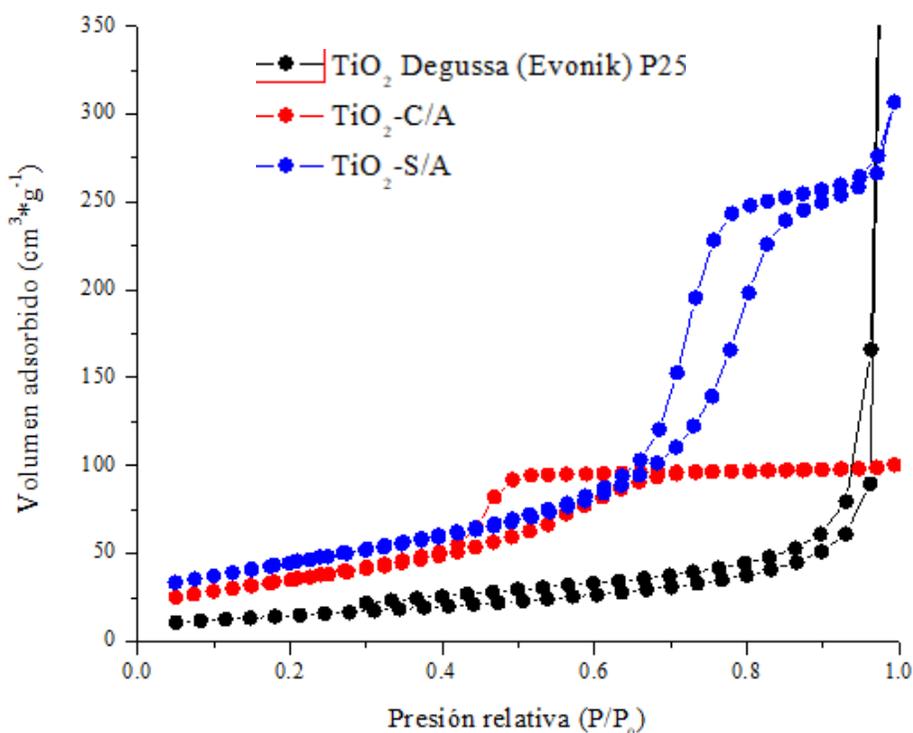


Figura 3.5 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para las muestras sintetizadas y la comercial.

Las muestras TiO₂-S/A y TiO₂-C/A corresponden a isothermas Tipo IV, según la IUPAC son características de solidos mesoporosos (2-50 nm). La formación de una estructura mesoporosa del TiO₂ se atribuye a la presencia de espacios intercristalinos debido a la agregación de los cristales primarios durante la etapa de calcinación, que conforman las partículas secundarias morfológicas de mayor tamaño (Rincón, 2004).

La muestra Degussa (Evonik) P25 muestra una isoterma Tipo III, con características de sistemas de fuerzas de adsorción en la monocapa relativamente pequeñas.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de Área BET, tamaño promedio de poro y volumen de poro. Asimismo se presentan los resultados del tamaño de cristal y porciento de fases de cada material.

De estos resultados se observa que la fase rutilo aparece solo en TiO₂ Degussa (Evonik) P25 y la superficie específica de ésta, es menor que las muestras sintetizadas, lo cual se atribuye al método de síntesis del TiO₂ Degussa (Evonik) P25. Otra diferencia relevante es que el



TiO₂ Degussa (Evonik) P25 presenta un porcentaje de 3.7% de rutilo, el cual se ha reportaron que no posee actividad fotocatalítica significativa. Para los materiales sintetizados, el área superficial es mayor a 100 m²/g y se mantiene en ambos casos un porcentaje mayor de fase anatasa, comparable a la primera síntesis, cabe mencionar que para el caso de las muestras sintetizadas no se encontró rastros de rutilo solo se identificaron trazas de brookita.

Tabla 3.2 Características estructurales de las muestras sintetizadas en la segunda etapa y TiO₂ Degussa (Evonik) P25.

Muestra	Fracción Anatasa (%)	Fracción Brookita (%)	Fracción Rutilo (%)	Tamaño de partícula (nm)	Superficie específica (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro (nm)
TiO ₂ -S/A	95	5	0	21	162.1	0.502	7.6
TiO ₂ -C/A	95.8	4.2	0	21	135.5	0.176	3.5
TiO ₂ -Degussa (Evonik) P25	96.3	0	3.7	23	54.0	1.220	2.7

En los espectros Raman de la Figura. 3.6 se pueden apreciar tres modos vibracionales característicos al TiO₂. En el TiO₂ Degussa (Evonik) P25 el primer pico y el de mayor intensidad está localizado a 139.632 cm⁻¹ junto con los picos de menor intensidad a 392.113 cm⁻¹, 511.212 cm⁻¹ y 634.357 cm⁻¹. Estos picos son atribuidos a la fase anatasa y el alargamiento del primer pico se atribuye a la fase rutilo.

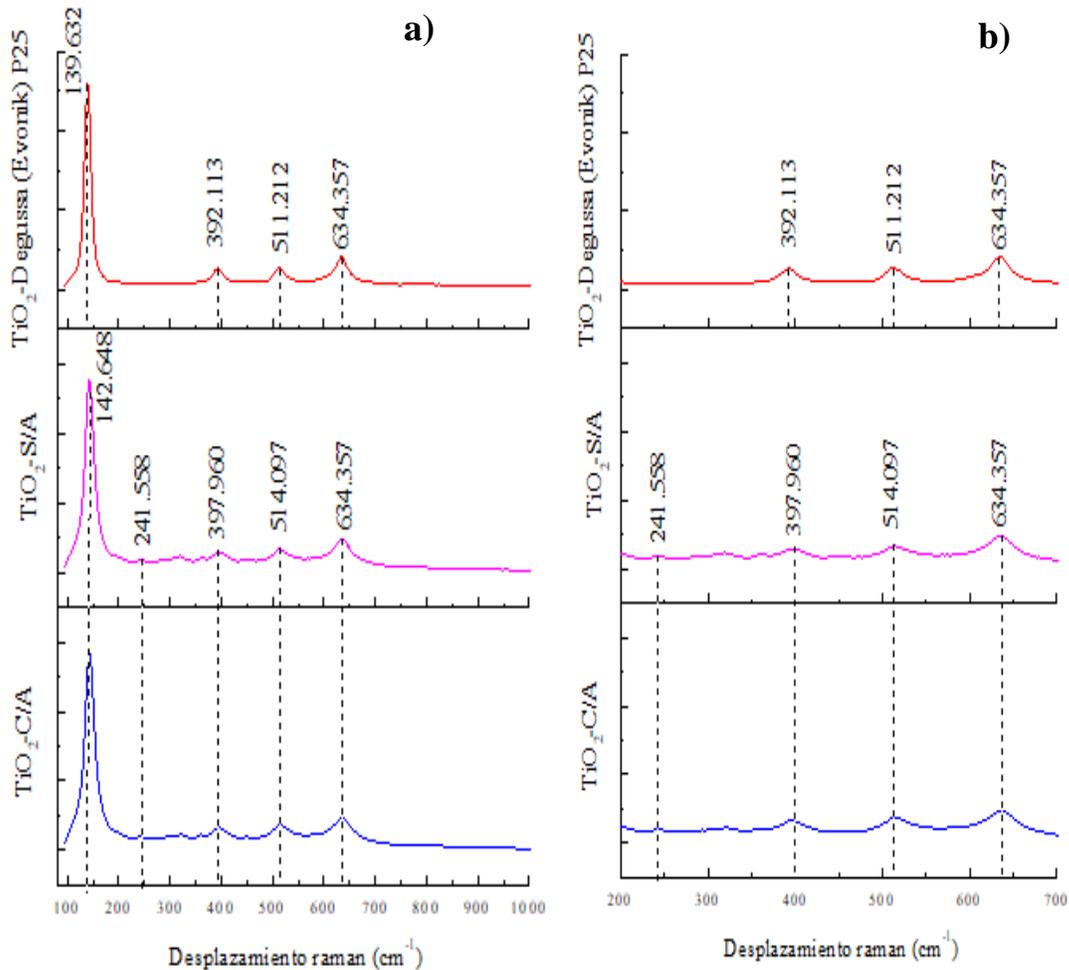


Figura 3.6 a) Espectros Raman de las muestras sintetizadas y del TiO₂ Degussa (Evonik) P25. b) Se presenta una ampliación del espectro de 200 a 700 cm⁻¹ para la identificación de los picos presentes.

Para los materiales sintetizados el primer pico está localizado en 142.6 junto con los picos de menor intensidad a 397.960 cm⁻¹, 514.097 cm⁻¹ y 634.357 cm⁻¹ que son atribuidos a la fase anatasa. Además se observa que comienza a crecer un pico ubicado en 241.558 cm⁻¹ el cual se relaciona con la fase brookita. Estos resultados se encuentran en concordancia con los espectros reportados por (Tompsett et al., 1995) para la anatasa y la brookita.

3.8 Espectroscopía UV-visible

En la Figura 3.7 se observa el estudio de absorción mediante espectroscopía ultravioleta visible realizado a las dos muestras sintetizadas una con ácido y otra sin ácido así como la comparación con la muestra comercial TiO₂ Degussa (Evonik) P25. En esta figura se observa un máximo de la banda de absorción para el TiO₂ sin ácido (TiO₂-S/A) en $\lambda=410$ nm, que corresponde a una energía de banda de 3.02 eV, mientras que para el TiO₂ con ácido (TiO₂-C/A) en $\lambda=425$ nm le corresponde una energía de banda de 2.91 eV y por último el TiO₂ Degussa (Evonik) P25 presenta un máximo de absorbancia en $\lambda=413$ nm con una energía de banda de 3.0 eV (determinado por la extrapolación del espectro UV hacia la línea base).

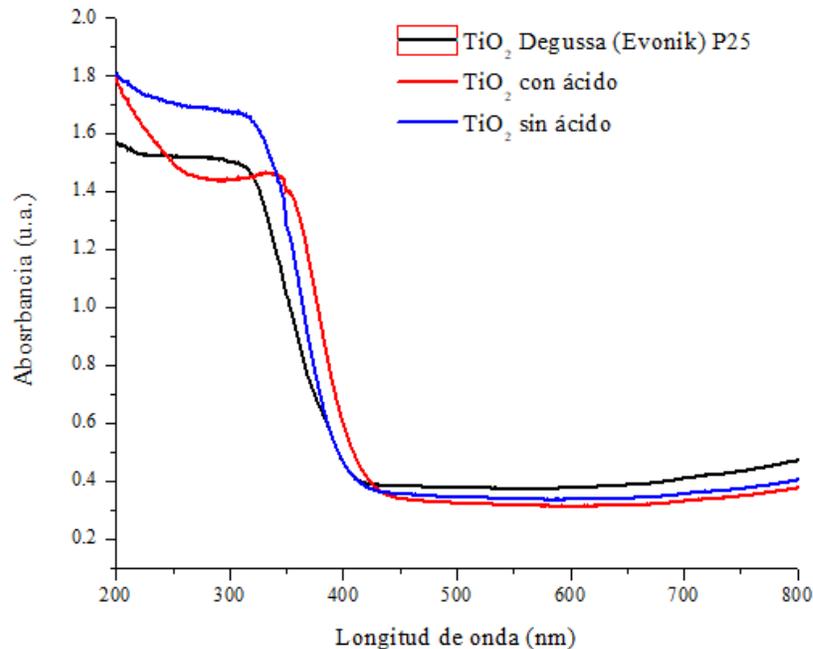


Figura 3.7 Espectro de absorción frente a la longitud de onda de los fotocatalizadores.

A partir de la transformación de los espectros de absorción UV-visible, en el modo de reflectancia difusa, mediante la teoría de *Kubelka-Munk* (la cual considera que tanto la banda de valencia como la de conducción presentan una función parabólica) se obtienen los espectros del coeficiente de absorbancia $F(R)^n$ en función de la energía del fotón para las muestras sintetizadas de TiO₂ y la muestra comercial (Figura 3.8). A partir de ésta se determina el *band gap* para transiciones permitidas para una transición directa $(F(R)h\nu)^2$. El

ancho del *band gap* se determina extrapolando el borde de la absorción hacia el eje de energía ($h\nu$).

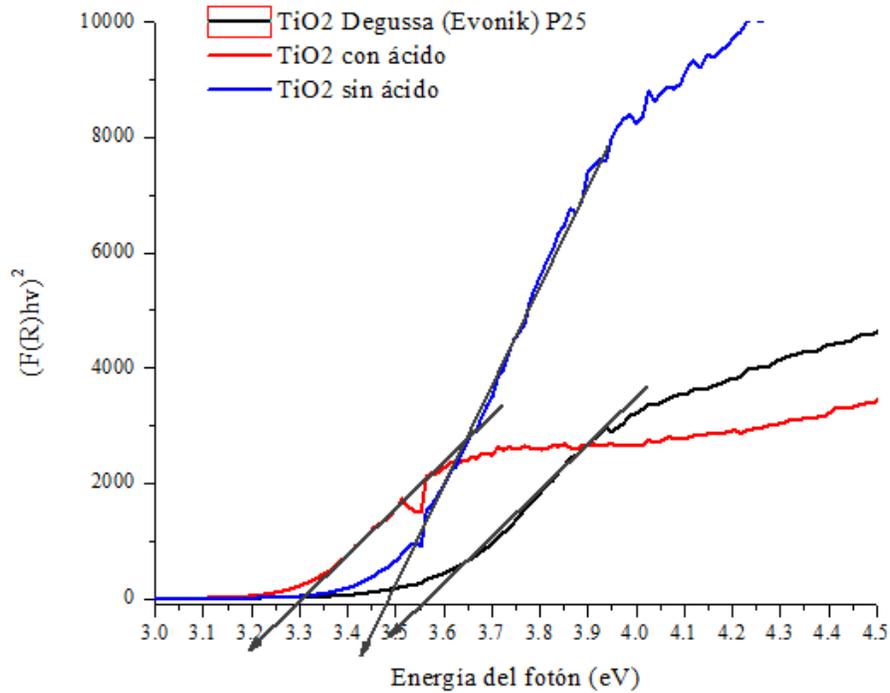


Figura 3.8 Grafica $(F(R)h\nu)^2$ vs energía del fotón (eV) para una transición directa.

La Tabla 3.3 muestra el *band gap* de las muestras sintetizadas y de la muestra de TiO_2 -Degussa P25 para una transición directa.

Tabla 3.3 Determinación del *band gap* de las muestras sintetizadas y del TiO_2 Degussa (Evonik) P25.

<i>band gap</i>	
TiO_2 -S/A	3.48 eV
TiO_2 -C/A	3.3 eV
TiO_2 -Degussa (Evonik) P25	3.55eV

3.9 Evaluación fotocatalítica de las muestras sintetizadas sin reducir

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo con las muestras $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ y $\text{TiO}_2\text{-C/A}$ calcinadas hasta 400°C , con el objetivo de correlacionar la actividad fotocatalítica, en función de los reactivos utilizados en cada método de síntesis. El fenol se utilizó como molécula modelo en una solución sintética. En la Figura 3.9 se muestra los espectros de absorción UV-visible del fenol a diferentes concentraciones y en la Figura 3.10 se observa su respectiva curva de calibración. Esta curva de calibración sirvió para monitorear la degradación del fenol durante la fotocatalisis con $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ y $\text{TiO}_2\text{-C/A}$.

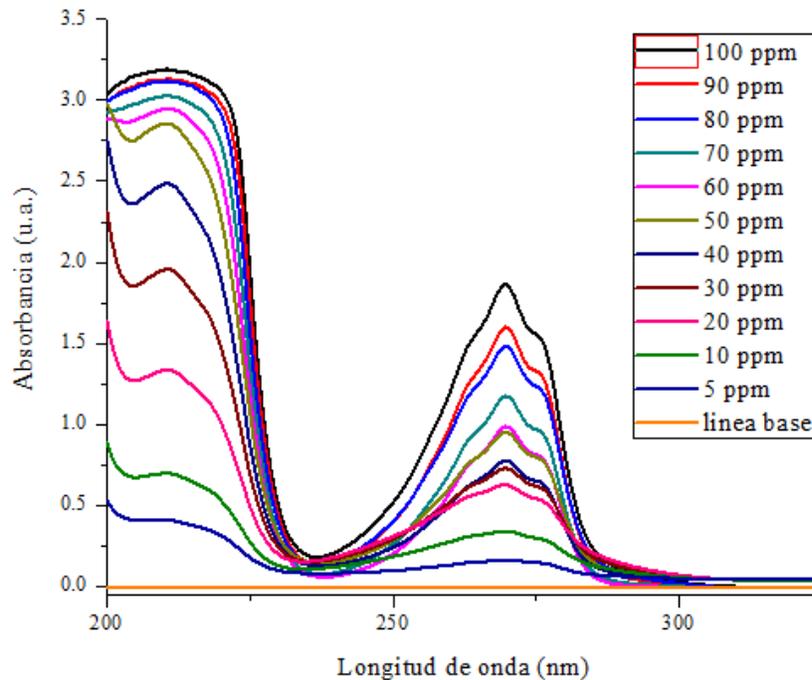


Figura 3.9 Cambios en la absorción del espectro UV a diferentes concentraciones de fenol.

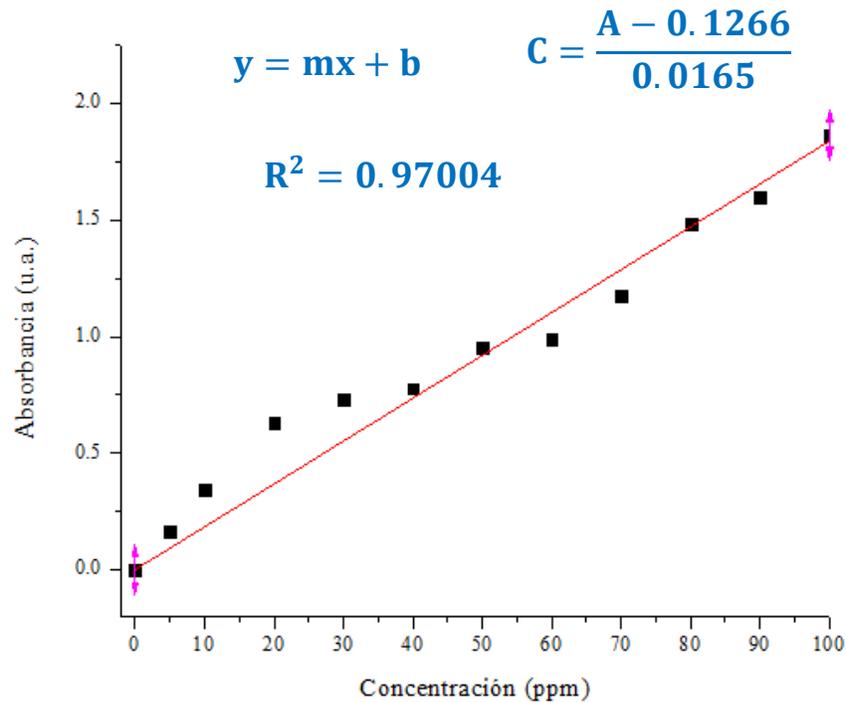


Figura 3.10 Curva de calibración derivada del espectro UV-visible del fenol.

3.10 Resultados de degradación del fenol con radiación ultravioleta

En la Figura 3.11 se muestra la degradación fotocatalítica de las muestras $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ a diferentes valores de pH en presencia de luz ultravioleta ($\lambda=365\text{nm}$). Para cuantificar el avance de la reacción se toman muestras de 3 ml a diferentes tiempos de reacción y se analizan mediante espectroscopia UV-visible. Al analizar conjuntamente el comportamiento de la concentración del fenol en función del tiempo de reacción, se determinó que las muestras $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ a pH6 y pH7 tienen mayor actividad fotocatalítica. La muestra a pH6 presenta una tendencia continua sin alcanzar un punto máximo obteniendo una conversión del 90% a 150 minutos; la muestra con pH7 alcanza un máximo aproximadamente a los 60 minutos con una conversión del 55%, y sigue degradando hasta los 150 minutos, obteniendo una conversión final de fenol del 75%.

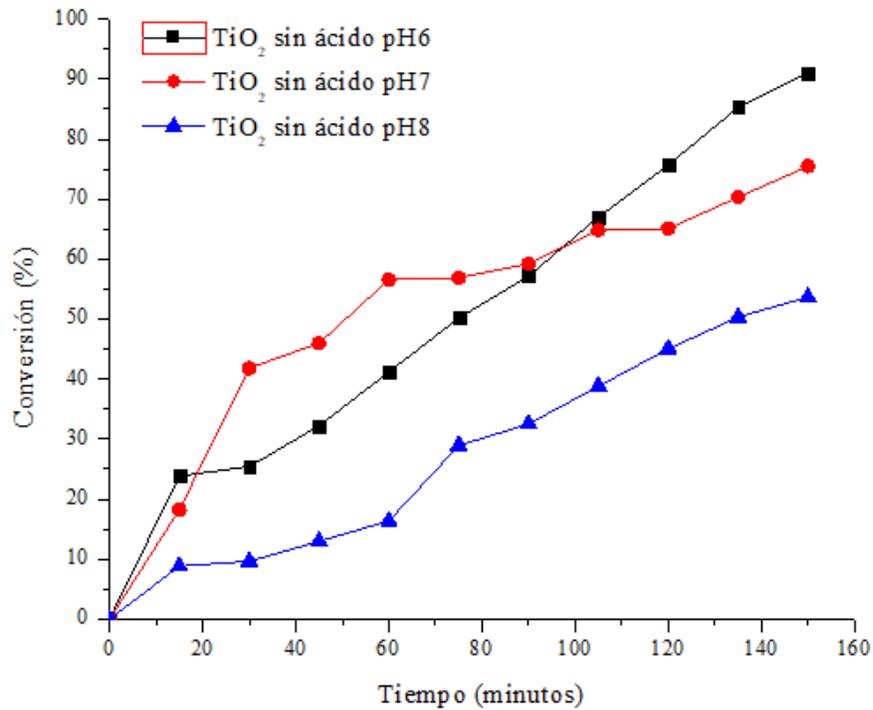


Figura 3.11 Actividad fotocatalítica del TiO₂-S/A en la degradación de fenol en presencia de luz ultravioleta.

Para el caso de las muestras TiO₂-C/A presentadas en la Figura 3.12, se utilizarán diferentes pH con la finalidad de observar que actividad fotocatalítica había en cada una de ellas, al observar la gráfica notamos que no hay cambios significativos en la variación del pH.

Ligeramente se observa que la muestra de TiO₂-C/A a pH 7 tiene mayor actividad fotocatalítica en comparación de las demás muestras, obteniendo una conversión del 42% en 150 minutos cabe mencionar que todas las muestras presentan un comportamiento lineal.

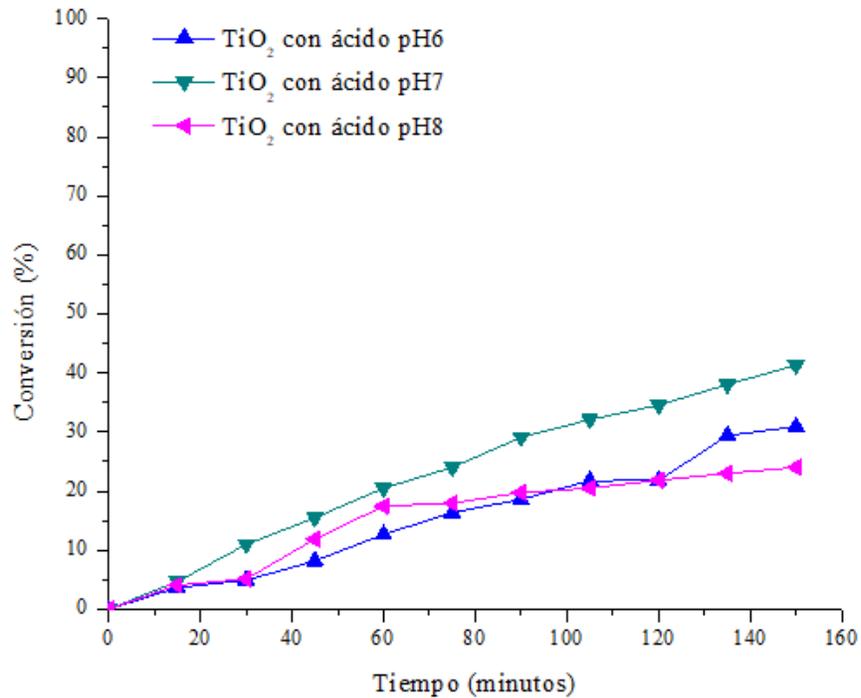


Figura 3.12 Actividad fotocatalítica del TiO₂-C/A en la degradación de fenol en presencia de luz ultravioleta

3.11 Degradación del fenol luz visible

En la Figura 3.13 se muestran las conversiones fotocatalíticas del fenol de la muestra TiO₂-S/A en presencia de luz visible ($\lambda=470\text{nm}$) variando el pH. Para cuantificar el avance de la reacción se tomaron muestras de 3ml a diferentes tiempos de reacción y se analizaron mediante espectroscopia UV-visible. Las condiciones donde se obtuvo la mayor conversión fotocatalítica en presencia de luz visible fue a pH 6 obteniendo una conversión del 55%, la tendencia de degradación alcanza un máximo a los 40 minutos manteniéndose a partir de este momento constante, es por esto que ya no es conveniente continuar con la reacción para así evitar gastos innecesarios como tiempo y energía.

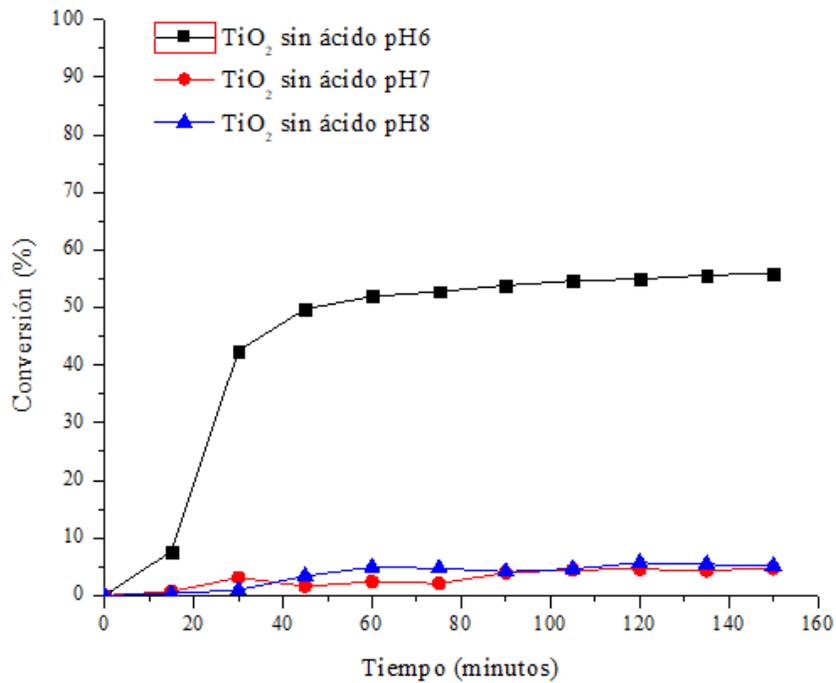


Figura 3.13 Actividad fotocatalítica del TiO₂-S/A en la degradación de fenol en presencia de luz visible.

La muestra TiO₂-C/A a pH 7 Figura 3.14 muestra un máximo en 90 minutos con una eficiencia del 65%, a partir de este punto la reacción empieza a mostrar un comportamiento con muy poca actividad fotocatalítica, casi constante obteniendo una conversión final del 72%.

Se observa otra muestra a pH8 con actividad fotocatalítica, la cual presenta una tendencia casi lineal llegando a un máximo a los 120 minutos con una conversión del 40% y a partir de este momento muestras una actividad constante.

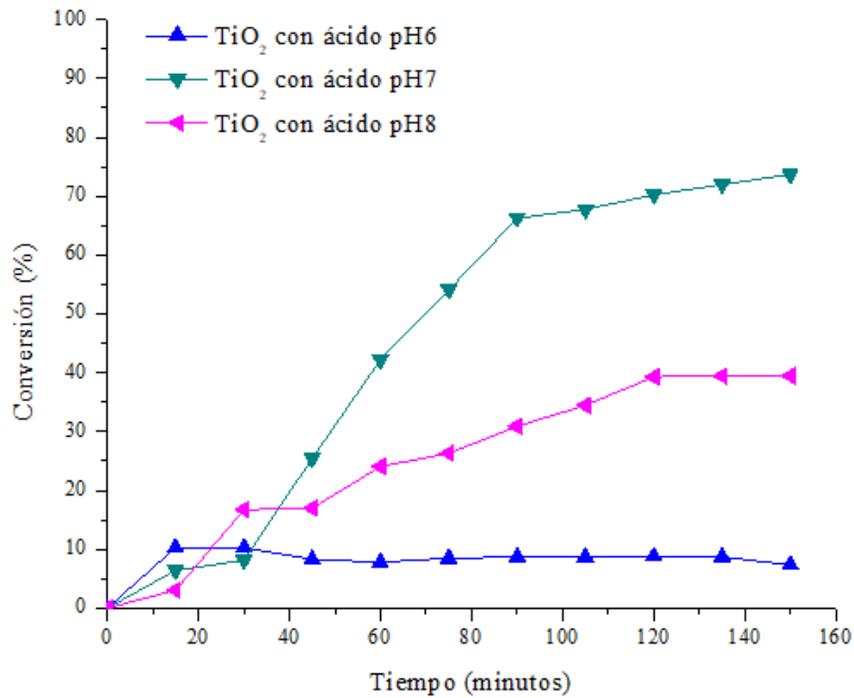


Figura 3.14 Actividad fotocatalítica del TiO₂-C/A en la degradación de fenol en presencia de luz visible.

Se sabe que para la titania comercial P25, ésta presenta un punto de carga cero a un valor de pH de 6.3 (Holmberg et al., 2013) y de ello se deriva que para pH alejados de este valor, por encima o por debajo disminuye el grado de adsorción del fenol debido a repulsiones electrostáticas. Probablemente la muestra de TiO₂ sintetizada sin la presencia de ácido tenga un punto de carga similar al de la P25. La muestra TiO₂-C/A fue menos activa en cada caso, quizás debido a la formación inicial de especies menos reactivas, aun a pH cercanos a 6.



3.12 Cinética de las reacciones

Se sabe que en varios procesos fotocatalíticos de degradación del fenol en presencia de TiO_2 a diferentes valores de pH así como concentraciones bajas, las cinéticas aparentes son de orden uno con respecto a la concentración del fenol. En otros casos, se ha reportado que siguen una expresión de ley de potencias, o del tipo siguiente:

$$r_F = -\frac{kKy}{1 + Ky}$$

Donde:

r_F es la rapidez de reacción del fenol

k coeficiente de rapidez de reacción superficial

K constante de adsorción de equilibrio

En esta última expresión se asume que la reacción se lleva a cabo en la superficie del fotocatalizador y no hay competencia por los sitios.

En el Apéndice A se describen los balances de materia para el sistema con cuatro modelos.

Para el caso de ley de potencias con orden 1 se asocia dicho modelo con concentraciones iniciales de fenol de 10^{-4} - 10^{-3} molar.

Dada la gama de variaciones en condiciones de operación y métodos de síntesis de los fotocatalizadores, es conveniente efectuar el análisis tomando en consideración en primer lugar las tendencias de la información de conversión del fenol con los modelos mencionados u otros que puedan validarse con la información experimental.

Utilizando la información de las Figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13 se realizó un análisis, primero por ley de potencias, encontrando en la mayoría de los casos un orden aparente de 0; en otros casos el orden uno o dos fue factible sin embargo se descartaron por no ajustarse a la mayoría de datos. El orden cero se ha reportado en estudios con concentraciones altas de fenol iniciales (50 a 200 mg/L), lo cual provoca la saturación del sólido fotocatalítico y por lo tanto hay independencia aparente de la concentración de fenol a medida que reacciona para degradarse. (Carbajo, 2013)

Sin embargo, se halló una desviación del orden cero para las muestras siguientes, principalmente:

- TiO₂-S/A pH 6 VIS
- TiO₂-S/A pH 7 UV
- TiO₂-C/A pH 7 UV
- TiO₂-C/A pH 8 VIS

Por lo cual se analizaron de nuevo los datos con el modelo 4.

En la Tabla 3.4. Se muestran los valores de las constantes para los modelos 1 y 4 para cada conjunto de datos experimentales.

Tabla 3.4 Parámetros de los modelos 1 y 4.

			TiO ₂ –C/A			TiO ₂ –S/A		
			pH=6	pH=7	pH=8	pH=6	pH=7	pH=8
UV	M1	<i>k</i>	0.0388	0.0501	0.0374	0.1060	--	0.0687
		<i>n</i>	0	0	0	0	--	0
	M2	<i>k</i>	0.0388	30.0228	32.1999	0.1425	116.9144	0.0687
		<i>K</i>	56.9868	1.2122e-4	6.7181e-5	0.3359	9.3423e-05	97.4819
VIS	M1	<i>k</i>	0.0168	0.0961	0.0741	0.1021	0.0060	0.0103
		<i>n</i>	0	0	0	0	0	0
	M2	<i>k</i>	12.7109	0.2091	60.3104	128.9209	0.0060	6.7400
		<i>K</i>	6.7418e-5	0.0885	6.5300e-5	6.4917e-05	45.2145	6.8394e-5

Modelo 1 (M1): *k* (min⁻¹); modelo 2 (M2): *k* (mg/L-min) y *K* (L/mg)

Utilizando luz UV como fuente de radiación, se observa que a pH6 los modelos 1 y 4 predicen valores semejantes de constantes de rapidez de reacción para el TiO₂ –C/A mientras que para la muestra TiO₂ –S/A el modelo 4 predice una constante ligeramente superior. El coeficiente de rapidez es mayor por más de tres veces para el catalizador sintetizado sin ácido.

Con luz visible, orden cero, la mayor constante de rapidez de reacción de nuevo es a pH de 6 para la TiO₂ –S/A siendo ahora más de 5 veces la de TiO₂ –C/A.

Empleando estos parámetros se realizó la comparación de los datos experimentales y los ajustados obteniéndose las Figuras 3.15 y 3.16, para las pruebas de fotodegradación del fenol con radiación UV y Visible, respectivamente.

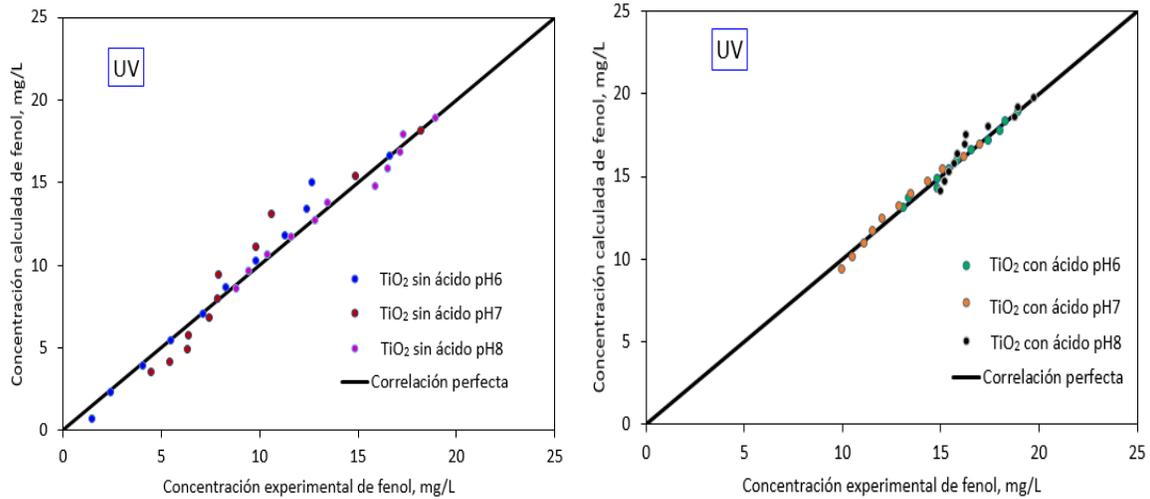


Figura 3.15 Comparación de la concentración experimental vs calculada utilizando los parámetros de la Tabla 3.5 y radiación UV.

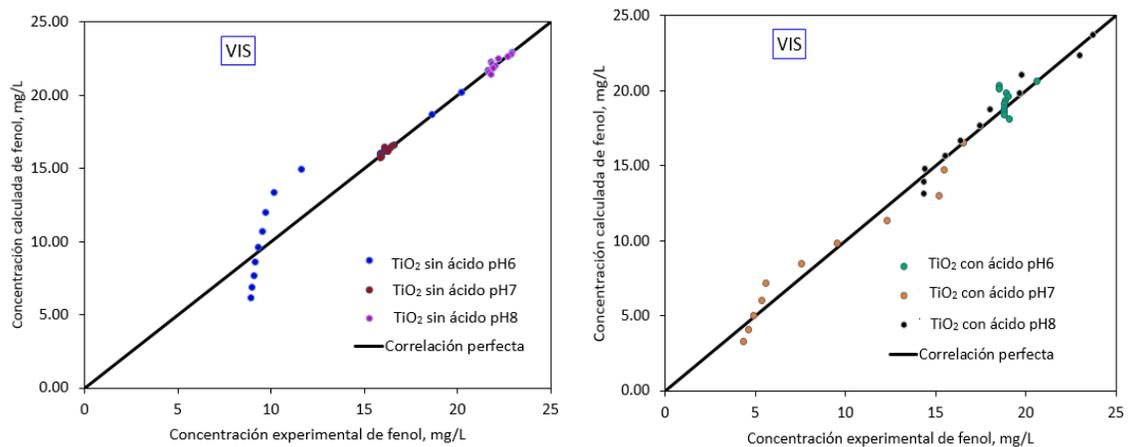


Figura 3.16 Comparación de la concentración experimental vs calculada utilizando los parámetros de la Tabla 3.5 y radiación Visible.

3.13 Reducción de $\text{TiO}_2\text{-S/A}$, $\text{TiO}_2\text{-C/A}$ y $\text{TiO}_2\text{-Degussa P25}$

Los materiales $\text{TiO}_2\text{-S/A}$, $\text{TiO}_2\text{-C/A}$ y TiO_2 Degussa (Evonik) P25 fueron analizadas en un equipo de TPR (Reducción a Temperatura Programada), cada muestra recibió un pretratamiento previo al tratamiento con la finalidad de retirar cualquier tipo de impureza que tuviera el material, el pretratamiento consistió en elevar la temperatura de temperatura ambiente hasta 200°C con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ y un flujo de Ar a 50 ml/min por una hora.

Una vez finalizado el pretratamiento descendió la temperatura a temperatura ambiente y se estabilizo el equipo por 15 minutos, finalizado el tiempo de estabilización comenzó el tratamiento en el cual fueron reducidas las muestras hasta 800°C por 1 hora, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, y un flujo de 50 ml/minuto de mezcla de gases H_2/Ar . La finalidad fue hacer un barrido de condiciones para determinar los intervalos de reducción de la titania, y apreciar el grado de cambio de fases del material respecto a las condiciones iniciales.

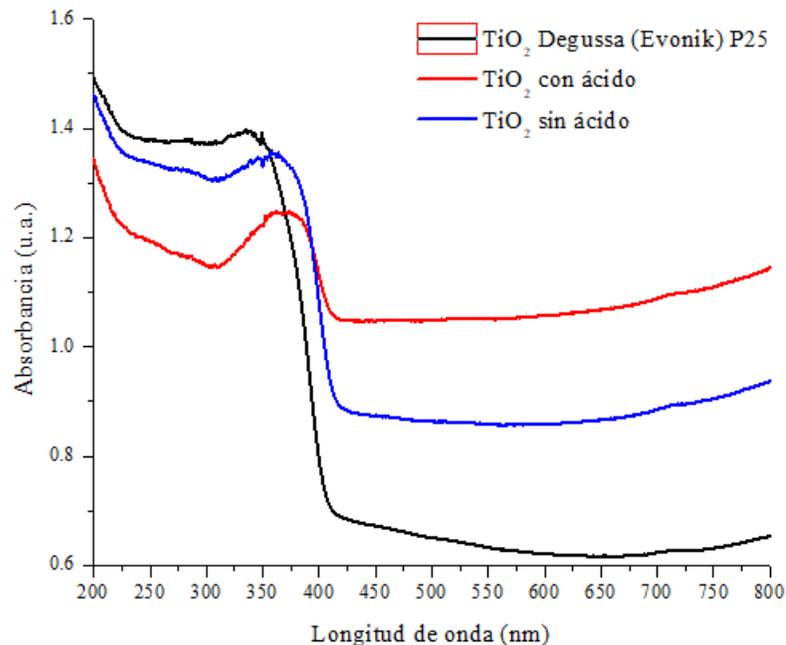


Figura 3.17 Espectro de absorción frente a la longitud de onda de los fotocatalizadores reducidos a 800°C .

En la Figura 3.17, se muestra la caracterización de espectroscopia visible por absorción de las muestras sintetizadas y la muestra comercial, todas reducidas a 800 ° C. En esta figura se observa un máximo de absorción en $\lambda=413$ nm para el TiO₂ Degussa (Evonik) P25, que corresponde a una energía de banda de 3.0 eV; mientras que para el TiO₂ con ácido (TiO₂-C/A) es de 2.66 eV que corresponde una longitud de onda en $\lambda=465$ nm y para el TiO₂ sin ácido (TiO₂-S/A) presenta un máximo de absorbancia en $\lambda=431$ nm con una energía de banda de 2.8 eV (determinado por la extrapolación del espectro UV hacia la línea base).

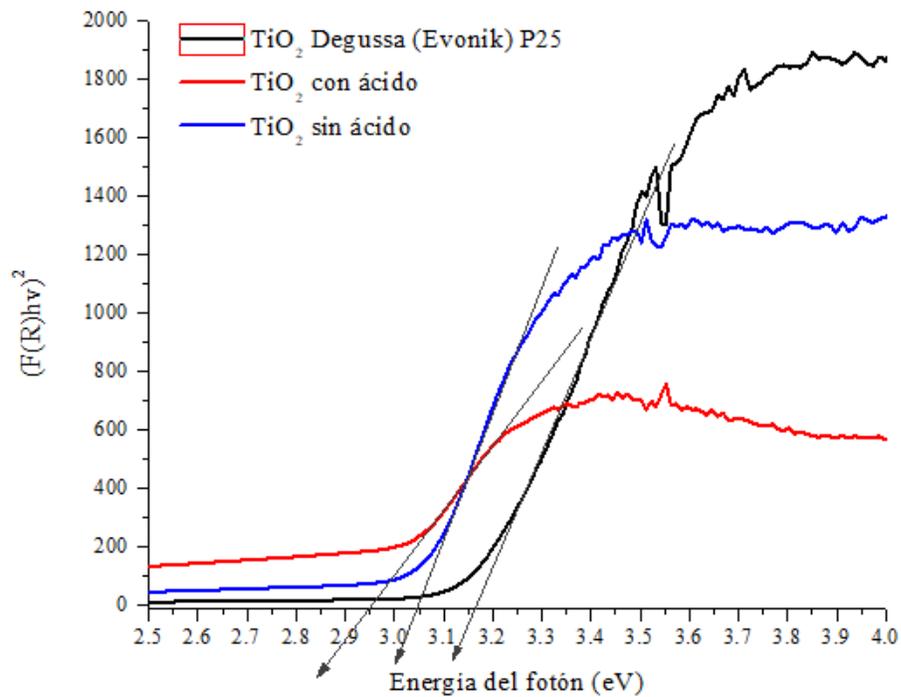


Figura 3.18 Grafica $(F(R)hv)^2$ vs energía del fotón (eV) para una transición directa para muestras reducidas a 800°C.

En la Figura 3.18 se muestra el espectro *Kubelka-Munk* para una transición directa de las muestras reducidas a 800°C la cual revela una reducción significativa en el *band gap* de las muestras sin reducir con las reducidas.



Tabla 3.5 Comparación del band gap de las muestras reducidas vs sin reducidas.

<i>band gap</i>	<i>Reducidas</i>	<i>Sin reducir</i>
TiO ₂ -S/A	3.05 eV	3.48 eV
TiO ₂ -C/A	2.95 eV	3.3 eV
TiO ₂ -Degussa (Evonik) P25	3.16eV	3.55 eV

En la Figura 3.19 se presentan los perfiles de TPR de los materiales sintetizados como de la muestra comercial, ambas muestras sintetizadas muestran una señal de consumo de H₂ alrededor de los 550°C, la muestra sin ácido presenta un mayor consumo de H₂ en comparación de la muestra sin ácido así como también de la muestra comercial que presenta un máximo de consumo en 450°C. La muestra con mayor consumo de hidrógeno nos indican que existe una mayor cantidad de oxígenos superficiales por lo cual el hidrógeno puede arrancar esos oxígenos de la superficie del fotocatalizador.

Asimismo se observan diferentes coloraciones de los polvos sometidos a reducción, debido al diferente grado de reducción para las muestras sintetizadas, aunque TiO₂ comercial no presente en apariencia cambio en su coloración. De igual manera esto representa un cambio significativo en el band gap para cada material como se muestra en la Tabla 3.5.

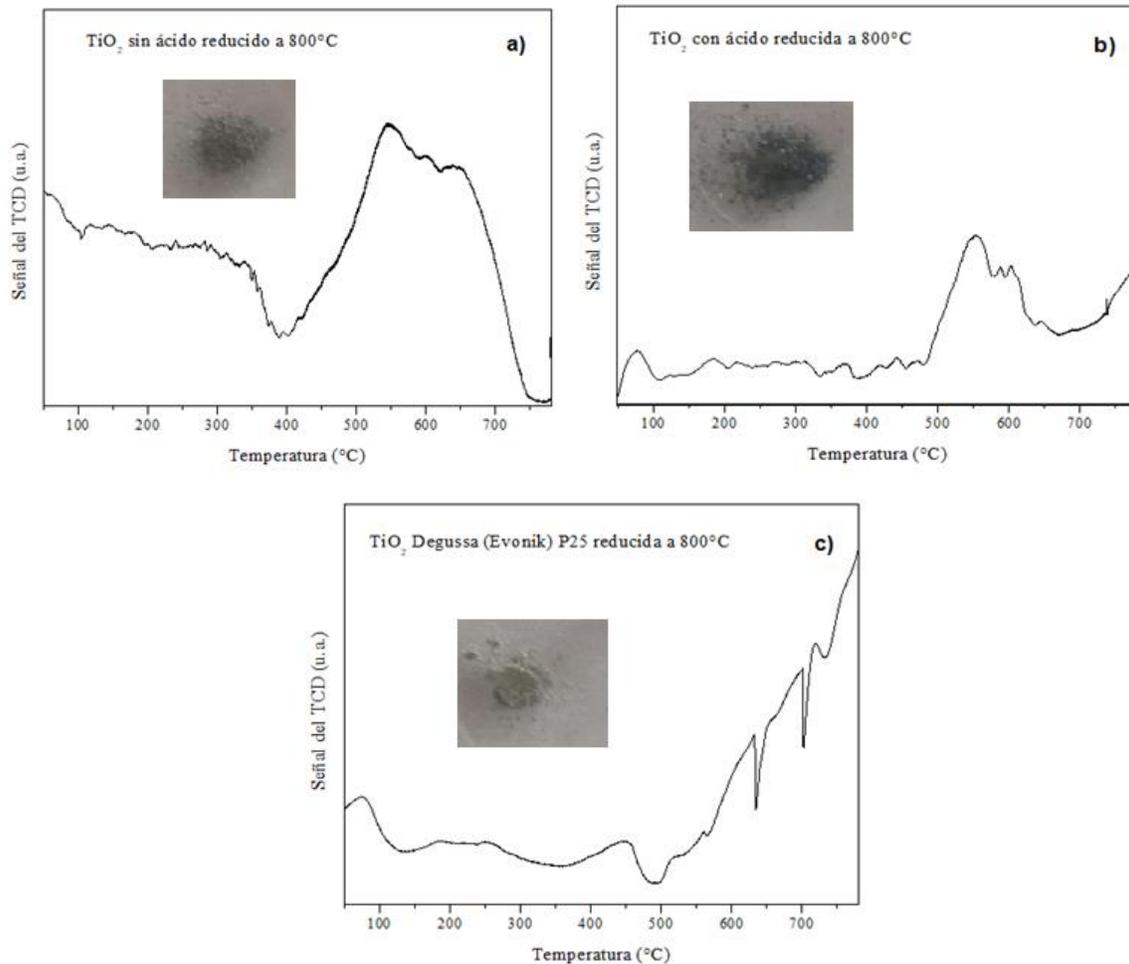


Figura 3.19 Perfiles de TPR a) TiO_2 sin ácido reducido b) TiO_2 con ácido reducida a 800°C y c) TiO_2 Degussa (Evonik) P25 reducida a 800°C para cada una de ellas se muestra la imagen de la coloración para cada material.

En la Figura 3.20 se muestra el espectro Raman de las muestras reducidas en función de la temperatura de reducción (800°C), donde se observa que la intensidad del pico 145.77 cm^{-1} del TiO_2 Degussa P25 y 142.71 cm^{-1} relacionado con la fase anatasa de los materiales sintetizados, disminuye su intensidad debido a la reducción a alta temperatura.

El pico ubicado en 244.59 cm^{-1} es de la fase brookita y los picos de mayor intensidad que predominan en las muestras están ubicados en 447.57 cm^{-1} , 438.85 cm^{-1} y 608.78 cm^{-1} están relacionados con la fase rutilo. De acuerdo con estas observaciones se verifica que al aumentar la temperatura existe un cambio de fase dentro del material, lo que indica una transición de la fase anatasa a la fase rutilo. (Toshiaki, 1980).

De igual manera en las tres muestras sobresalen dos picos en la posición 1341.00 cm^{-1} y 1606.42 cm^{-1} atribuidos al Carbono, podría ser que el método de calcinación no fue el adecuado para el material, por lo cual quedaron restos del precursor.

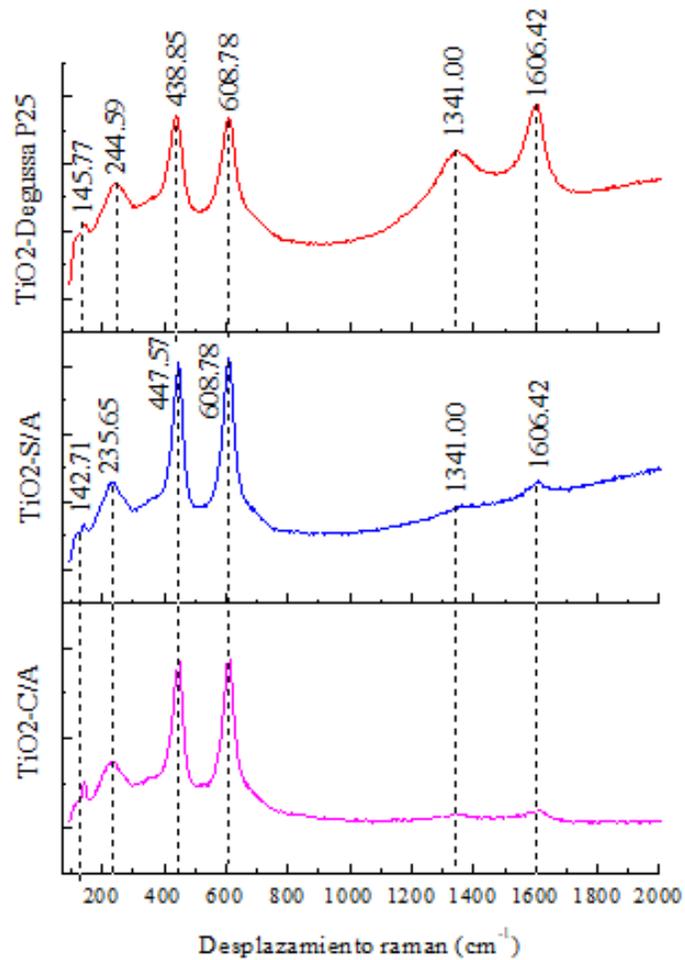


Figura 3.20 Espectro Raman de las muestras reducidas a 800°C .

3.14 Reducción de los materiales de TiO_2 a diferentes la temperaturas

Las muestras TiO_2 -S/A y TiO_2 -C/A fueron sometidas a reducción por 1 hora a diferentes temperaturas:

- i. 250°C
- ii. 350°C
- iii. 450°C
- iv. 550°C
- v. 650°C
- vi. 750°C

Las muestras fueron analizadas por un equipo de UV-vis para determinar la absorción que mostraba cada una de ellas como se muestra en la Figura 3.21 para las muestras sin ácido y en la Figura 3.22 para las muestras con ácido. En ambos casos las muestras que presentan una mayor absorción son las muestras reducidas a 250°C, 350°C y 450°C con un ligero desplazamiento hacia el espectro visible de acuerdo con los espectros de absorción mostrados en la Figura 3.17.

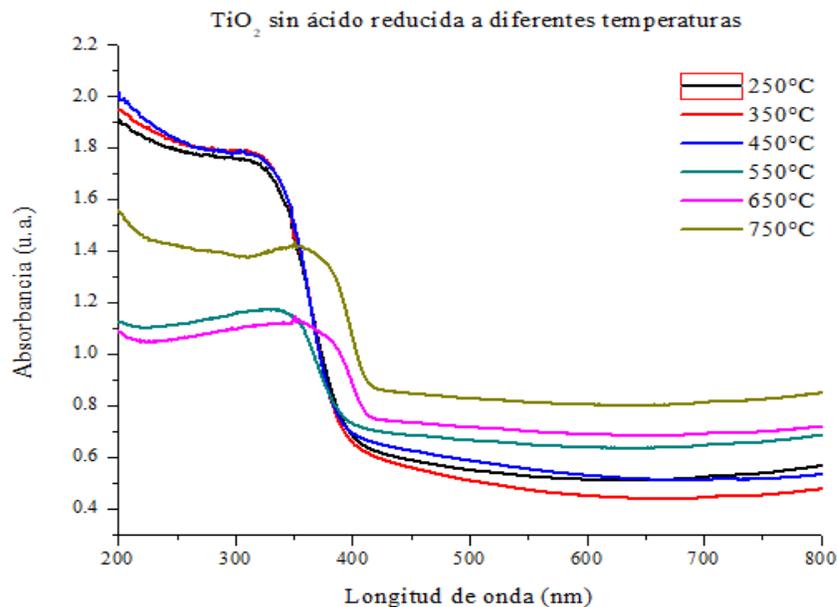


Figura 3.21 Espectro de absorción de TiO_2 -X-S/A las muestras reducidas a diferentes temperaturas.

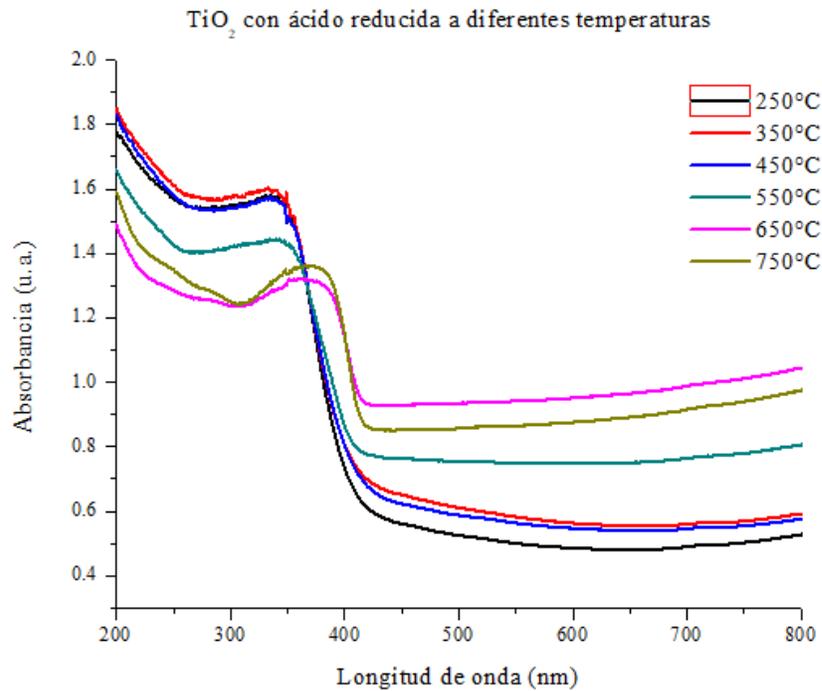


Figura 3.22 Espectro de absorción de TiO_{2-x}-C/A las muestras reducidas a diferentes temperaturas.

Se determinó el *band gap* para las muestras sometidas a reducción a diferentes temperaturas por el método de *Kubelka-Munk*, el cual se muestra asimismo en la Figura 3.23, 3.24 y 3.25 para una transición directa. Hay una tendencia hacia la disminución del *band gap* a medida que se utilizó mayor temperatura de reducción, aunque en ambos casos el valor mínimo del *band gap* fue de 2.88 y 2.9 eV para la muestra sin ácido y con ácido respectivamente.

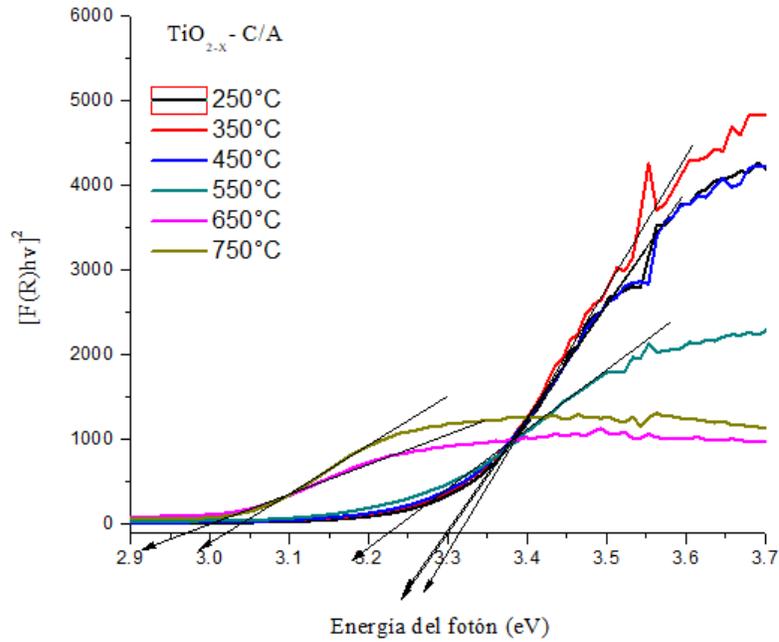


Figura 3.23 Espectro de absorción de $\text{TiO}_{2-x}\text{-C/A}$ las muestras reducidas a diferentes temperaturas.

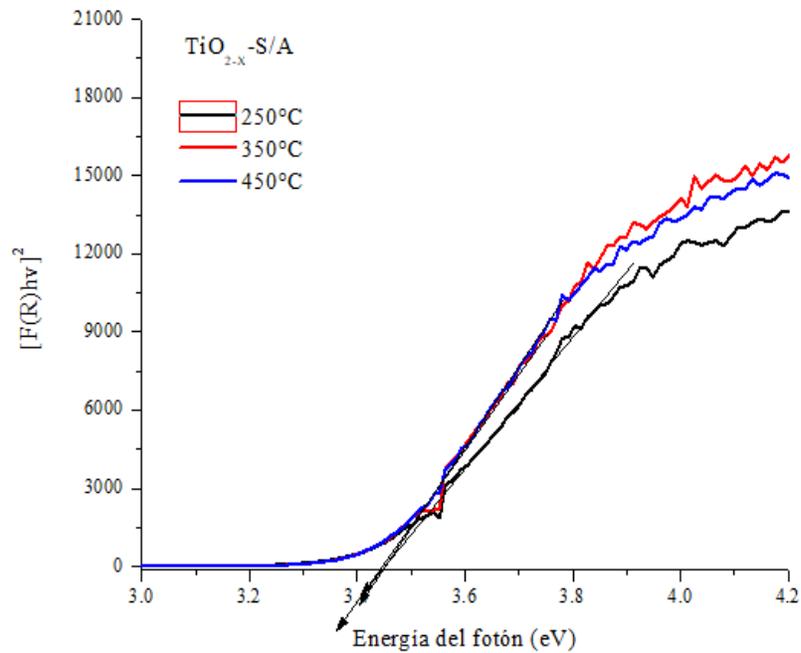


Figura 3.24 Espectro de absorción de $\text{TiO}_{2-x}\text{-S/A}$ las muestras reducidas a diferentes temperaturas.

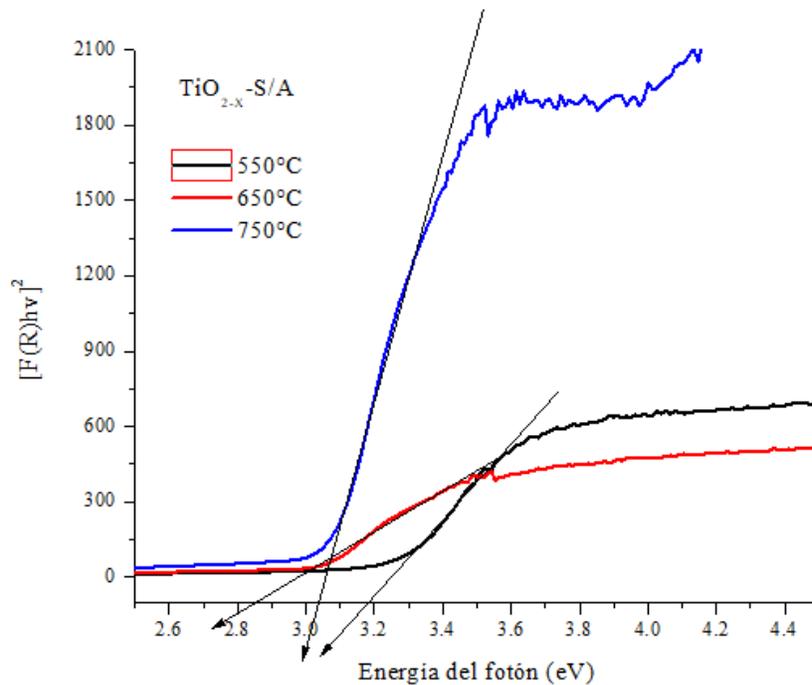


Figura 3.25 Espectro de absorción de $\text{TiO}_{2-x}\text{-C/A}$ las muestras reducidas a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.26 se observa el aspecto de cada una de las muestras con su respectivo valor de *band gap*. En las muestra de $\text{TiO}_2\text{-C/A}$ se observa más significativo el cambio de color en relación con las muestras S/A lo cual se atribuye al método de síntesis utilizado.

3.10 Raman de las muestras de TiO_{2-x} a diferentes temperaturas

Con la finalidad de investigar las posibles transformaciones de fases de las muestras calcinadas a 350-750°C de TiO_2 sintetizada, se realizaron mediciones de espectroscopia Raman. Los resultados se muestran en las Figuras 3.27 y 3.28.

Las bandas observadas en el espectro de Raman son atribuidas a la fase anatasa, brookita y rutilo. La fase anatasa incrementa su intensidad dentro de ambos materiales a medida que se redujo el material a mayor temperatura, lo cual podría deberse a un aumento en el ordenamiento de largo alcance.

Entre 250°C y 350°C se observa que los materiales se mantienen casi sin cambio en relación con la TiO_{2-x} respecto a sus fases.

TiO_{2-x}-S/A					
					
250°C	350°C	450°C	550°C	650°C	750°C
3.45 eV	3.45 eV	3.45 eV	3.2 eV	2.88 eV	3.04 eV
TiO_{2-x}-C/A					
					
250°C	350°C	450°C	550°C	650°C	750°C
3.3 eV	3.3 eV	3.3 eV	3.22 eV	2.9 eV	3.0 eV

Figura 3.26 Reducción de los materiales a diferentes temperaturas.

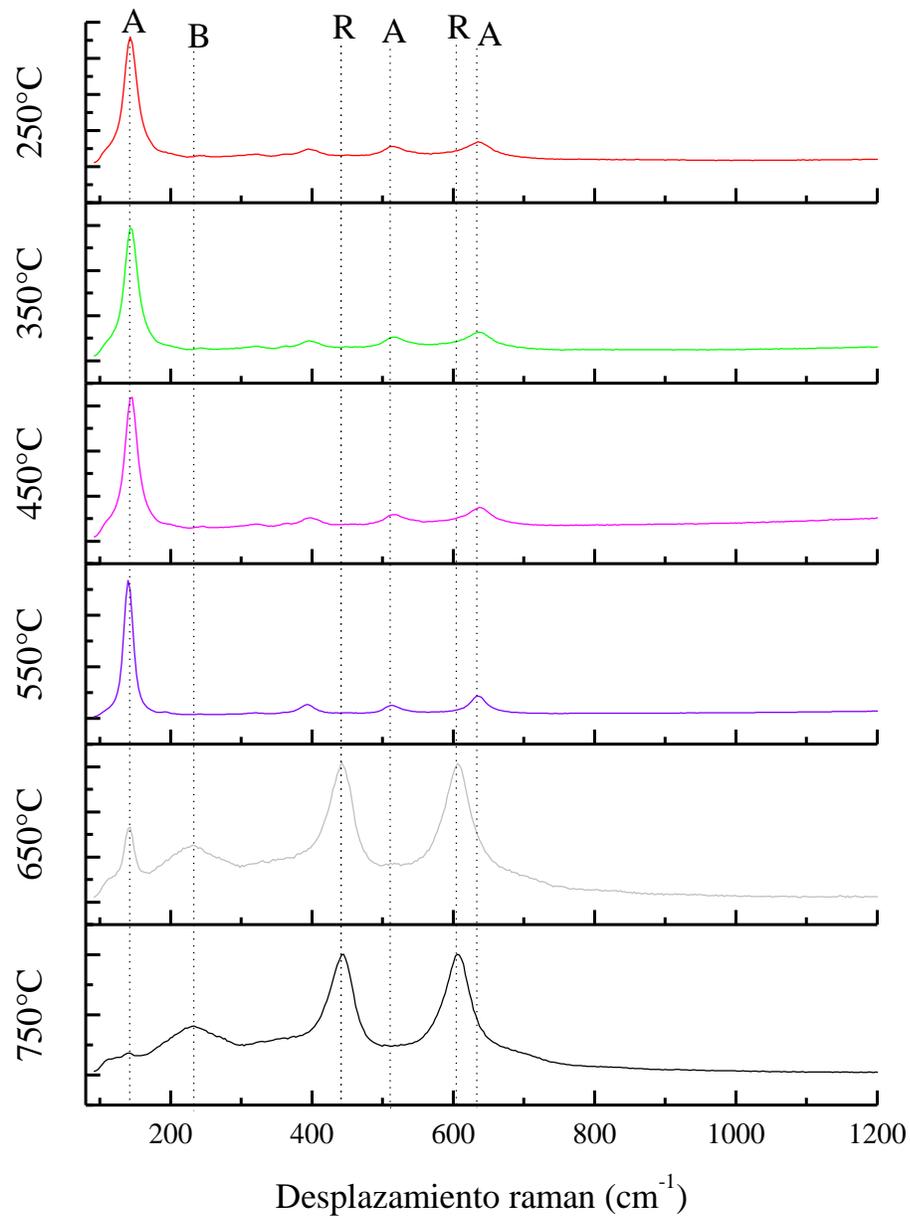


Figura 3.27 Espectroscopia Raman de los materiales de TiO_{2-x}S/A reducidos a diferentes temperaturas.

Entre 450°C y 550°C se observa un alargamiento en el pico principal atribuido a la fase anatasa; este alargamiento se debe al ordenamiento de largo alcance de los cristales.

Lo que indica la literatura es que, debido a la alta energía suministrada por la temperatura, el material busca la estabilidad aumentando el tamaño de cristal, lo cual conlleva a una transición de fase por parte del material. Entre 650°C y 750°C se observa la transición de la fase anatasa, a la fase rutilo debido al aumento de la temperatura de reducción.

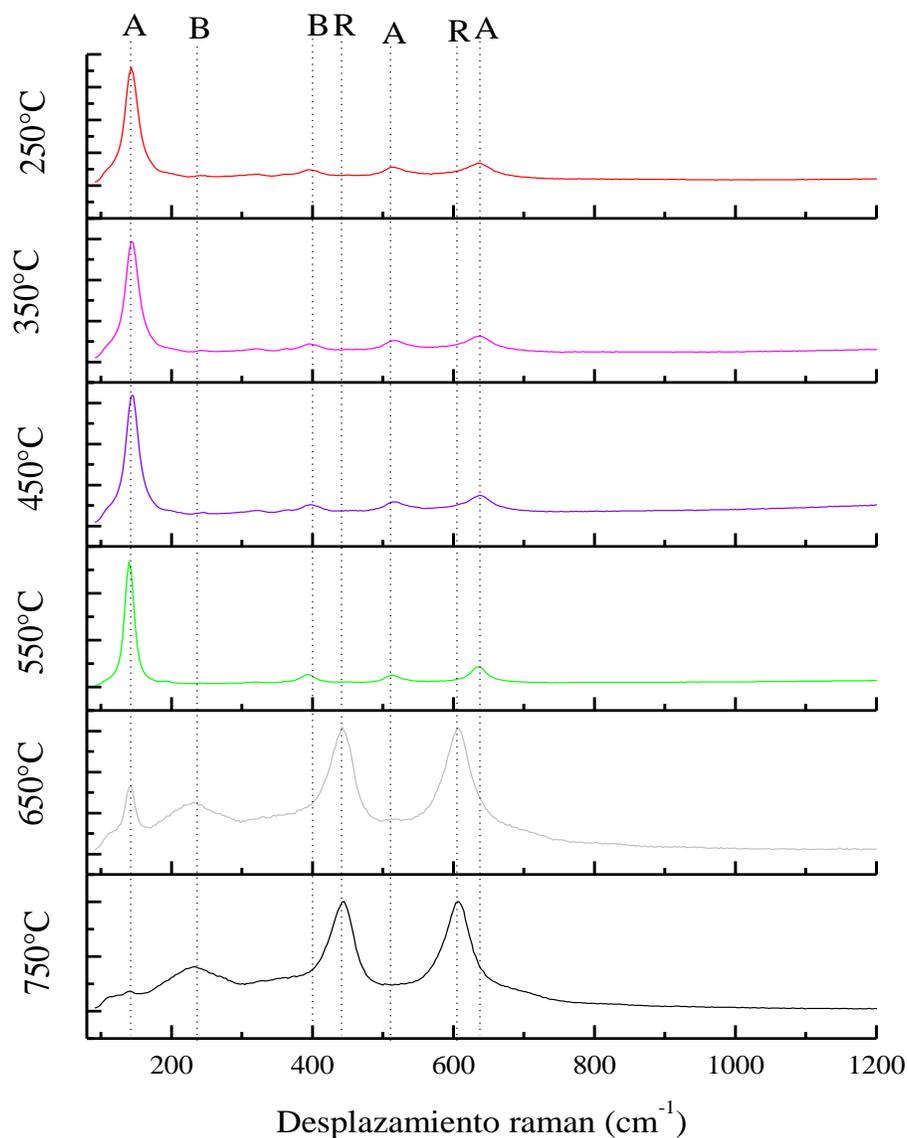


Figura 3.28 Espectroscopia Raman de los materiales de TiO_{2-x}-C/A a diferentes temperaturas.

3.11 Fotodegradación de fenol con materiales reducidos

Una vez obtenidos los materiales catalíticos reducidos, se evaluaron cada uno de ellos a las diferentes temperaturas de reducción, a pH 6 tomando como referencia las reacciones de fotodegradación con TiO_2 , en presencia de radiación Ultravioleta y Visible.

En la Figura 3.29 y 3.30 se muestran las evaluaciones fotocatalíticas realizadas para la muestra de TiO_2 -S/A reducida a diferentes temperaturas en presencia de luz visible y luz ultravioleta respectivamente. Las evaluaciones presentadas en la Figura 3.29 corresponden al material de TiO_2 -S/A en presencia de luz visible.

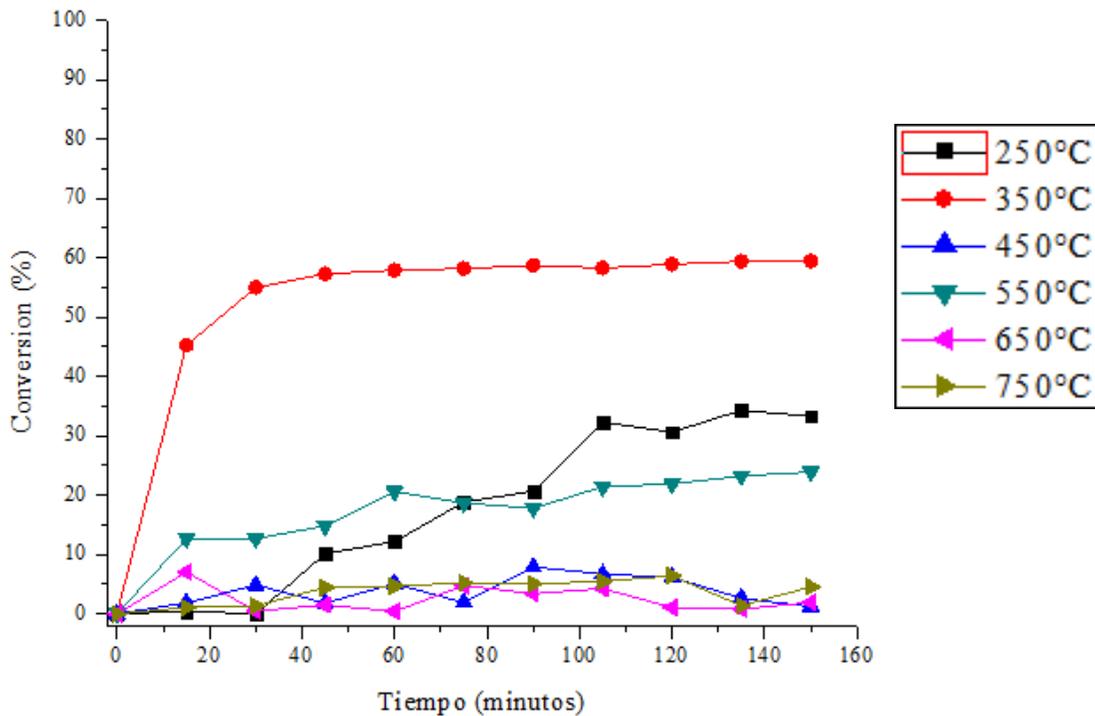


Figura 3.29 Actividad fotocatalítica de TiO_2 -x-S/A en presencia de luz visible

Este material se evaluó a las diferentes temperaturas de reducción presentadas en la Figura 3.26; la muestra reducida a 350°C presentó el mejor desempeño alcanzando una conversión del 59.4% a los 150 min aunque desde los 30 minutos el grado de desaparición del fenol fue similar.

Comparando el desempeño de la titania reducida con respecto a la muestra sin reducir, el mejor desempeño es solo ligeramente superior a esta última al mismo valor de pH. Se observa sin embargo un deterioro de las muestras reducidas a otras temperaturas. A mayores temperaturas de reducción, el deterioro en la promoción de la conversión del fenol es evidente, lo cual podría atribuirse a la disminución de la fase anatasa superficial.

En Figura 3.30 correspondiente al material $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ en presencia de luz ultravioleta se encontró una eficiencia del 99.1% en la degradación de fenol del polvo de $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ reducida a 350°C a 150 min. Las muestras reducidas a 250°C obtiene una eficiencia del 73.0%, 450°C alcanza una eficiencia del 92.9% y 550°C alcanza una eficiencia del 74.7% al máximo tiempo de operación. Debido a la transición de fase (como se muestra en la Figura 3.27) que existe por el aumento de temperatura en la reducción del material ($>550^\circ\text{C}$), se ve afectada la eficiencia fotocatalítica por la presencia de la fase rutilo aun con una coloración oscura en los materiales lo cual se refleja en el grado de conversión mostrada en esta figura.

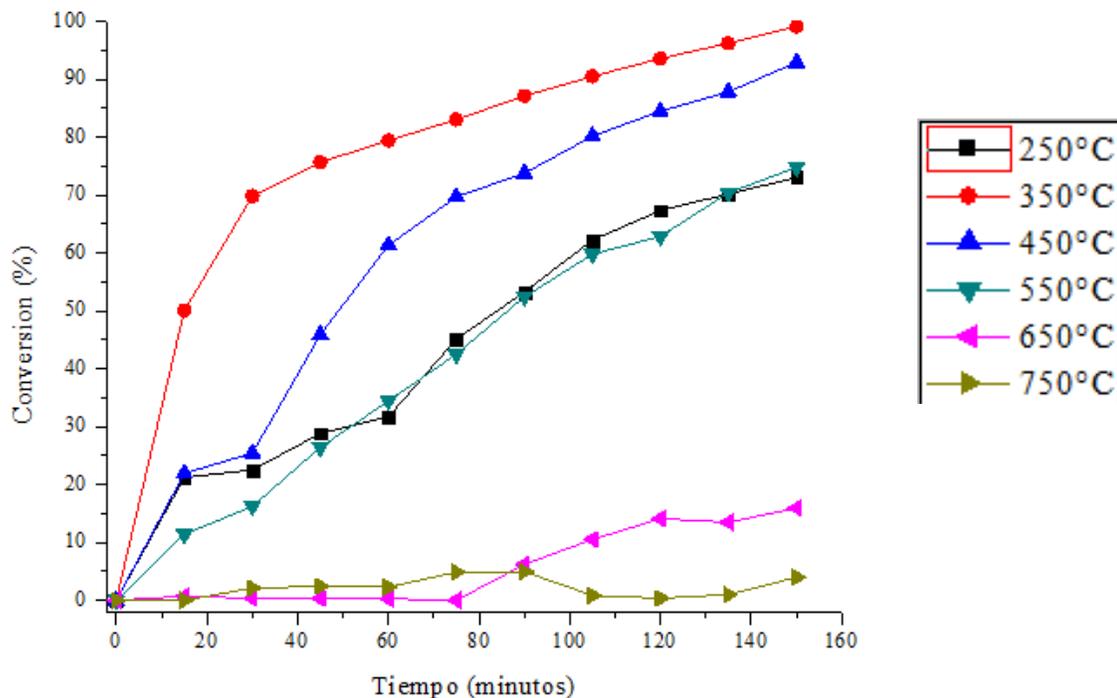


Figura 3.30 Actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2\text{-x-S/A}$ reducida en presencia de luz ultravioleta

Se observa asimismo un mejoramiento en la tasa de conversión del fenol con los materiales reducidos a 350°C y 450°C, comparado con el material base (sin reducir), debido a que a tiempos cortos se alcanzan mayores conversiones.

En la Figura 3.31 se muestra la gráfica de eficiencia fotocatalítica del material $\text{TiO}_2\text{-X-C/A}$ en presencia de luz visible, con $\text{pH}=6$, donde se observa una baja eficiencia por parte del material, similar a la mostrada en la Fig. 3.12, aunque con un deterioro adicional probablemente inducido por la transformación de fase de la titania debido a las temperaturas de reducción.

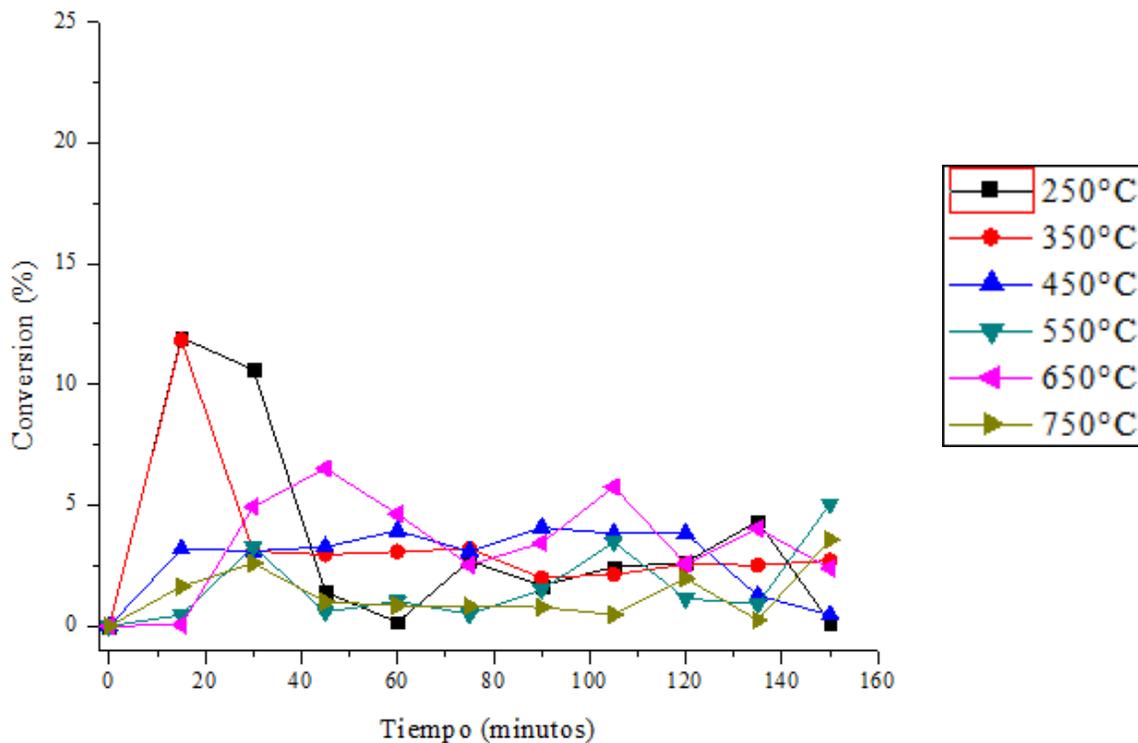


Figura 3.31 Actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2\text{-X-C/A}$ reducida en presencia de luz visible

La energía suministrada por la luz ultravioleta hacia el $\text{TiO}_2\text{-X-C/A}$, para este caso sí generaría el electrón par-hueco pero la eficiencia de degradación es baja (Figura 3.32), en comparación con las muestras de $\text{TiO}_2\text{-X-S/A}$ reducidas, como se mostró en la Figura 3.30.

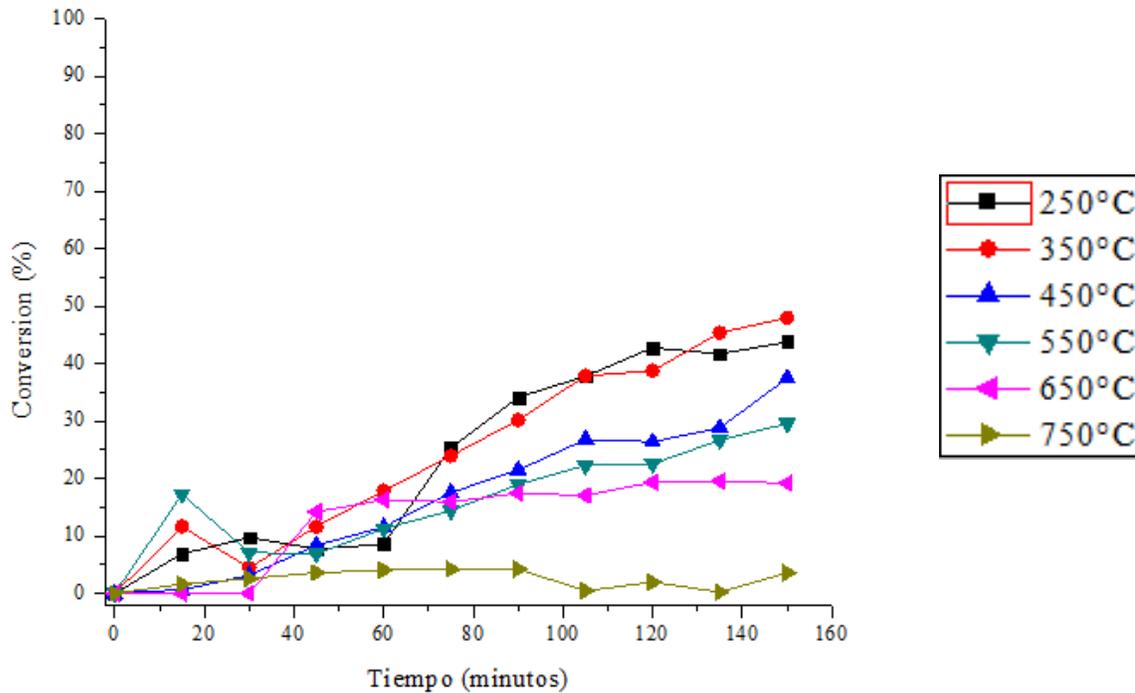


Figura 3.32 Actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_{2-x}\text{-C/A}$ reducida en presencia de luz ultravioleta.

Comparando la eficiencia del $\text{TiO}_2\text{-C/A}$ y $\text{TiO}_{2-x}\text{-C/A}$ en presencia de luz ultravioleta, la degradación del fenol fue menor con los materiales reducidos lo cual se puede atribuir a los cambios en la estructura superficial de las muestras, siendo éstas menos activas.

Utilizando el modelo cinético 4 se realizó la determinación de los parámetros para las muestras reducidas a 350°C ; los resultados correspondientes se muestran en la Figura 3.33. Los valores de los parámetros se muestran en la Tabla 3.6.

Se observa buena correspondencia entre el modelo y los datos experimentales excepto para el $\text{TiO}_{2-x}\text{S/A } 350^\circ\text{C Vis}$, que probablemente está dominado por la adsorción del fenol.

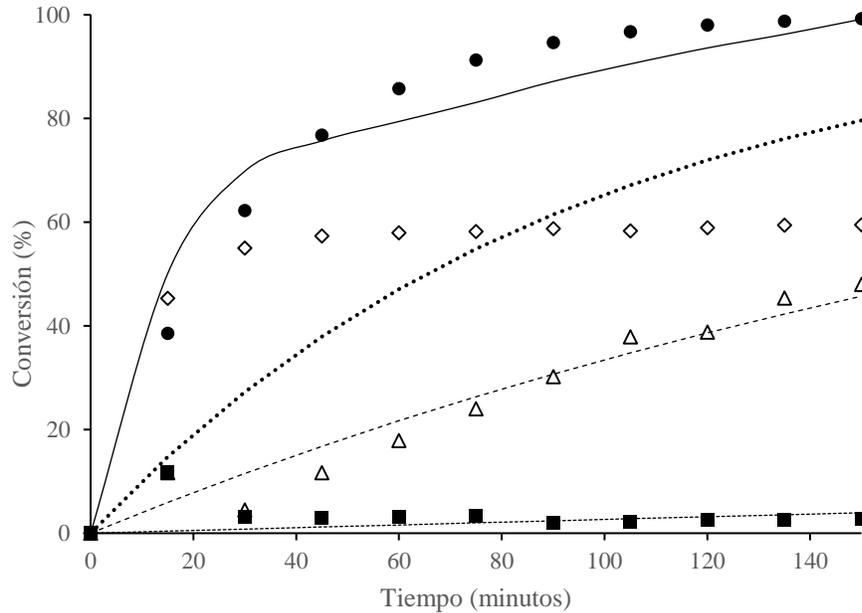


Figura 3.33 Comparación de la conversión simulada con el modelo 4 y los datos experimentales de conversión del fenol. Materiales catalíticos reducidos a 350°C.

Tabla 3.6 Constantes del modelo 4 para los materiales reducidos a 350°C

		TiO ₂ -S/A	TiO ₂ -C/A
UV	<i>k</i> (mg/L-min)	559.6925	75.7389
	<i>K</i> (L/mg)	0.00010	5.3800e-5
VIS	<i>k</i> (mg/L-min)	211.5088	66.2560
	<i>K</i> (L/mg)	5.0200e-5	3.7401e-6

3.12 Determinación del Carbón Orgánico Total (TOC)

En la figura 3.34 se determinó el porcentaje de mineralización que obtuvieron de algunas de las muestras calcinadas y reducidas a pH6 con mayor actividad fotocatalítica, de las cuales se determinó que la muestra de TiO₂ sin ácido calcinada a 400°C en presencia de radiación UV obtuvo una mineralización del 91% lo cual representa que la mayor parte de fenol se mineralizo a CO₂ y H₂O. Para las muestras reducidas, a pesar de que la muestra a 350°C presenta mayor actividad fotocatalítica es mayor el porcentaje de mineralización para la

muestra reducida sin ácido a 450°C en presencia de luz ultravioleta. En resumen la mayor parte de las muestras reducidas y calcinadas presento una mayor mineralización en presencia de luz ultravioleta.

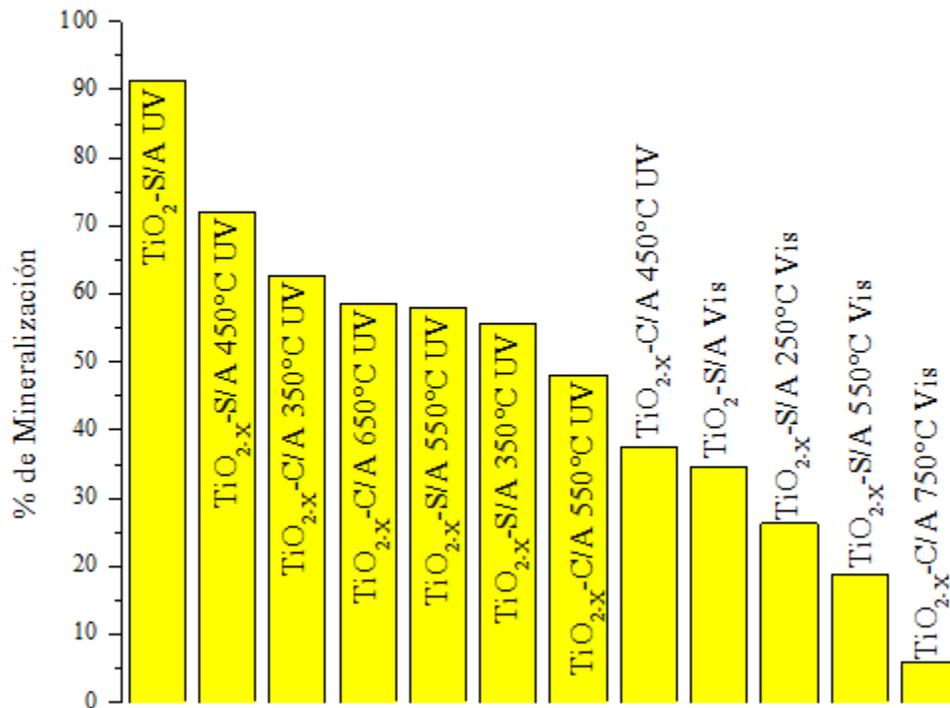


Figura 3.34 Porcentaje de mineralización de las muestras que presentaron actividad fotocatalítica tanto de las muestras reducidas como sin reducir.

3.13 Resultados de XPS

La Figura 3.35 muestra los espectros XPS para los materiales TiO₂-C/A y TiO₂-S/A y los mismos reducidos a 650° y 750°C. Las muestras sin reducir son muy similares entre sí en cuanto a posición de señales e intensidad, no así las muestras reducidas cuyas señales están ligeramente desplazadas debido a la contribución de nuevas señales.

En la Figura 3.36 se muestra la desconvolución del espectro de XPS para la muestra TiO₂-S/A. Se observa que los niveles de Ti 2p_{1/2} y Ti2p_{3/2} están en 458 y 463 eV y corresponden al Ti⁴⁺ en la fase anatasa TiO₂ (Sinhamahapatra, 2015).

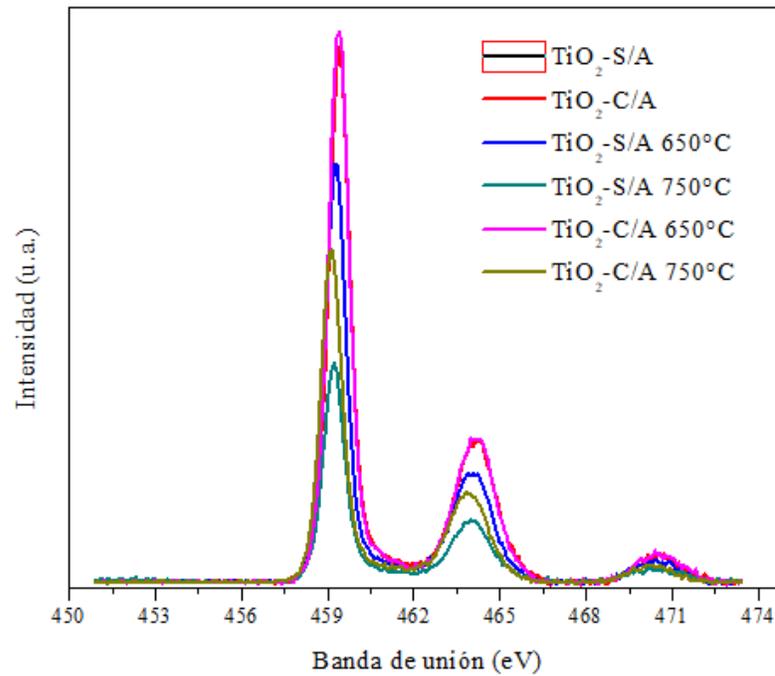


Figura 3.35 Espectro de XPS Ti de las 6 muestras analizadas.

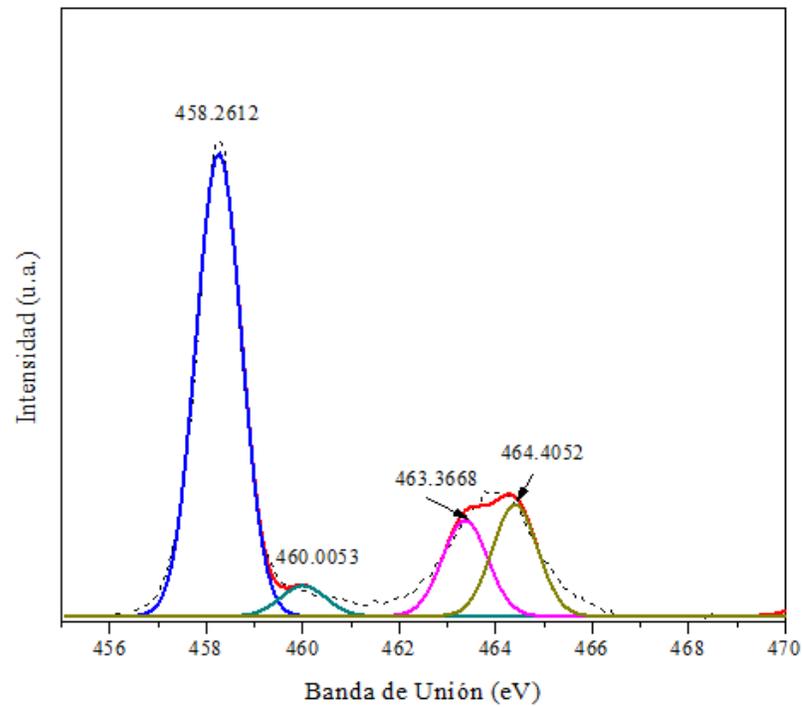


Figura 3.36 Espectro XPS Ti para $\text{TiO}_2\text{-S/A}$

Para las muestras sintetizadas sin ácido y reducidas a 650 y 750°C sus espectros y su desconvolución se muestran en las Figuras 3.37 y 3.38. La presencia de Ti^{4+} se muestra en los picos ~ 458 y ~ 464 eV. La evidencia de la formación de Ti^{3+} se puede observar en el pico de Ti $2p_{3/2}$ ubicado cerca de 457eV y $2p_{1/2}$ ubicado en el pico aproximadamente 463 eV (**Wang Bin, 2017**) en la muestra calcinada a 750°C.

En el caso de la muestra calcinada a 650°C no se obtuvo una buena resolución de la señal a 457 eV lo cual puede deberse a la menor concentración del Ti^{3+} , aunque hay una ligera diferencia en la señal cerca del este valor de energía de enlace con respecto a la muestra sin calcinar.

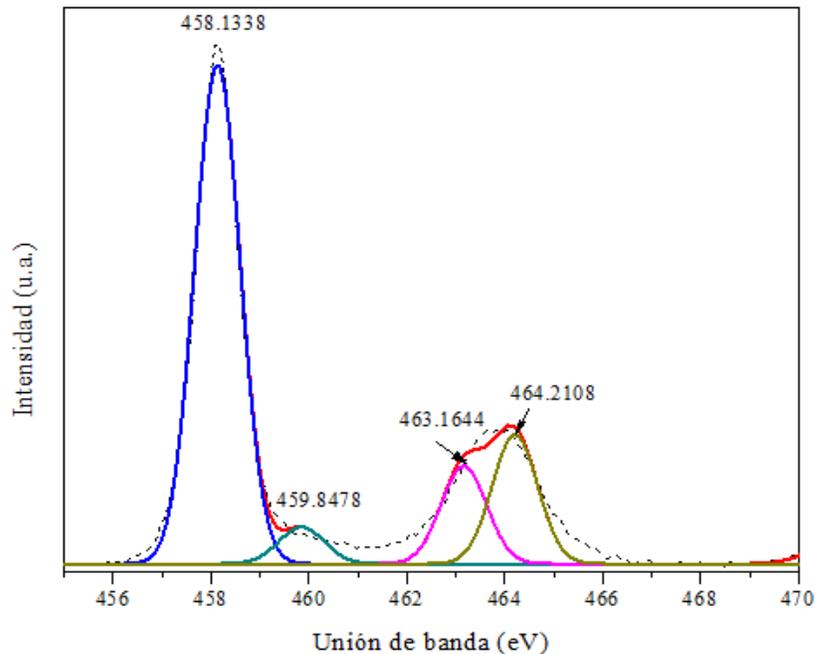


Figura 3.37 Espectro XPS Ti para TiO_2-x-S/A reducido a 650°C

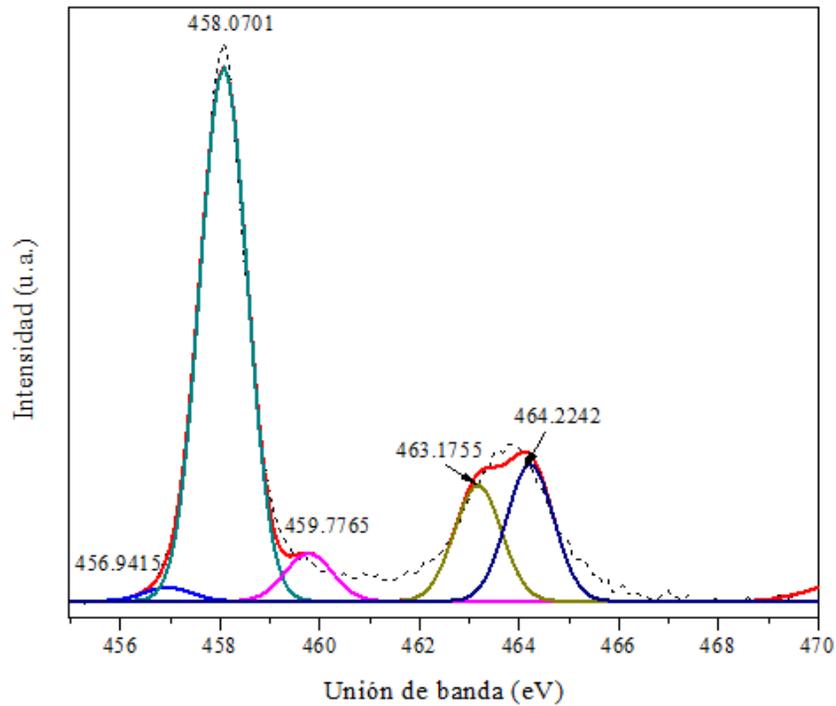


Figura 3.38 Espectro XPS Ti para $\text{TiO}_2\text{-x-S/A}$ reducido a 750°C

Los espectros del O1s para las muestras $\text{TiO}_2\text{-S/A}$ y calcinadas a 650 y 750°C se muestran en las Figuras 3.39 - 3.40 - 3.41. Las principales diferencias con la titania sin reducir son el crecimiento de la señal a *ca* 532 eV, siendo esta muy notoria para la muestra reducida a 750°C , lo cual confirma que los defectos del material en este último caso son mayores para la muestra sometida a reducción a 650°C .

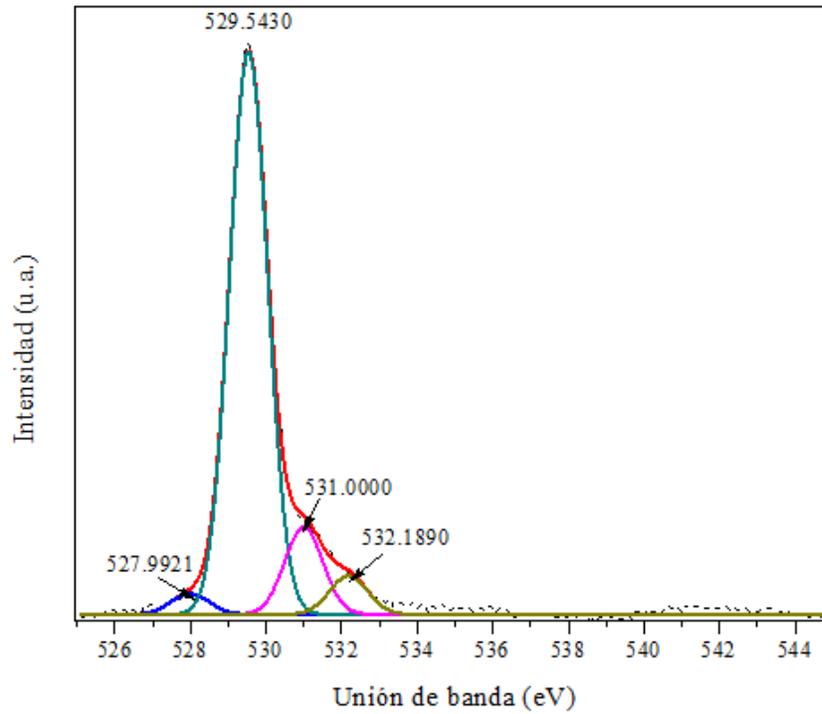


Figura 3.39 Espectro XPS O1s para TiO₂-S/A

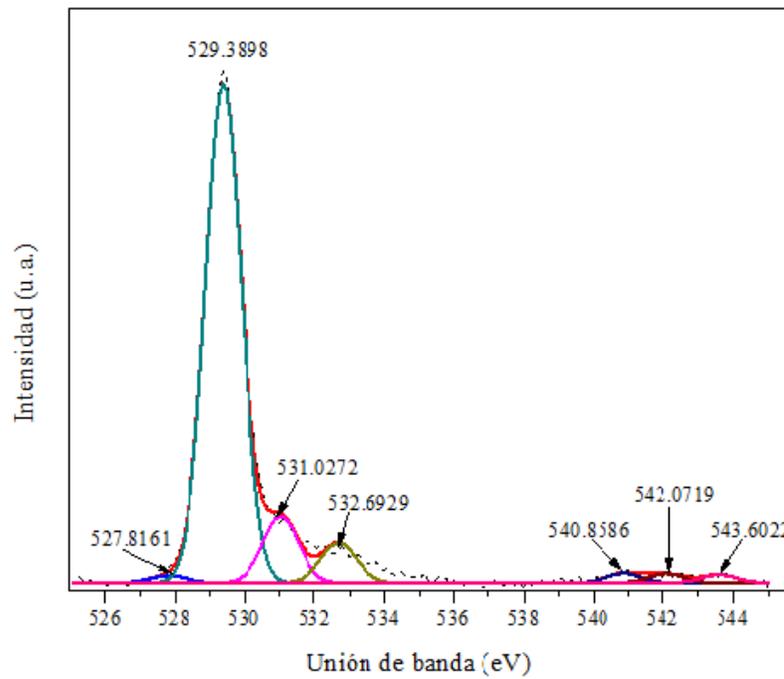


Figura 3.40 Espectro XPS O1s para TiO_{2-x}-S/A reducido 650°C

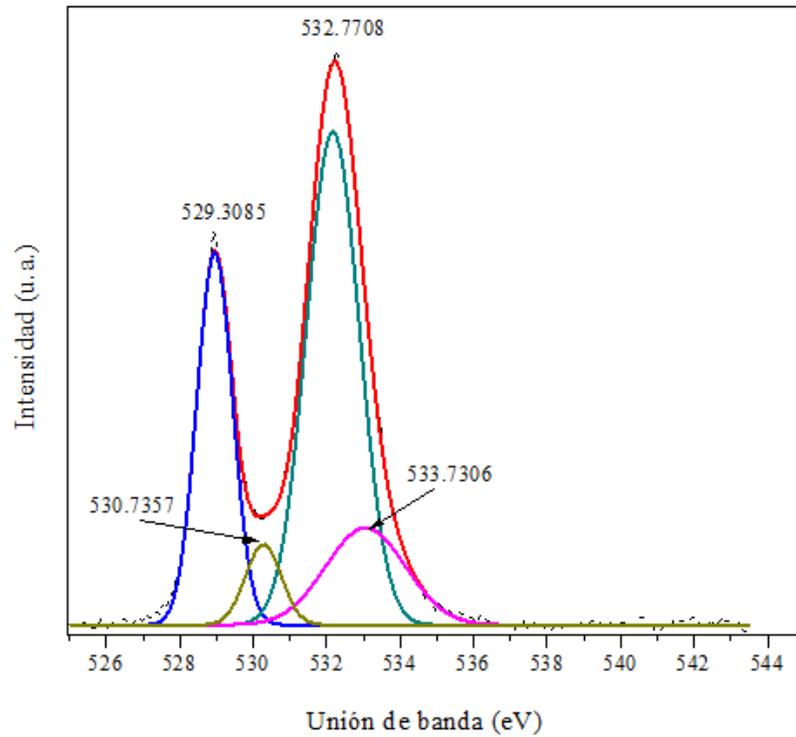


Figura 3.41 Espectro XPS O1s para $\text{TiO}_{2-x}\text{S}/\text{A}$ reducido a 750°C

Para la muestra de TiO_2 sintetizada en presencia de ácido, su espectro de XPS y desconvolución se muestra en la Figura 3.42. Se confirma que las posiciones de las señales en donde están los máximos coinciden con la muestra preparada sin ácido.

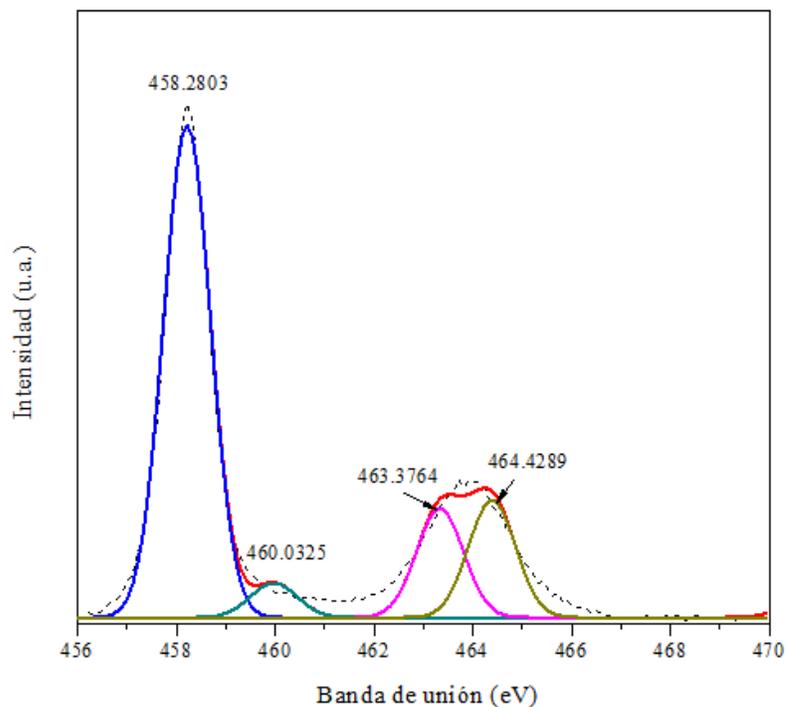


Figura 3.42 Espectro XPS Ti para TiO₂-C/A

De manera similar a las muestras anteriores, a 650°C no hay una señal fuerte a *ca* 457 eV, la cual si se observa con la muestra calcinada a 750°C. Estos resultados coinciden con los obtenidos de manera cualitativa mostrados en la Fig. 3.26.

Aunque la coloración fue más intensa para las muestras de titania preparada con ácido y reducida a 650-750°C, en los espectros de XPS para el Ti no se muestran diferencias significativas con las muestras reducidas a las mismas condiciones sin adición de ácido en su síntesis.

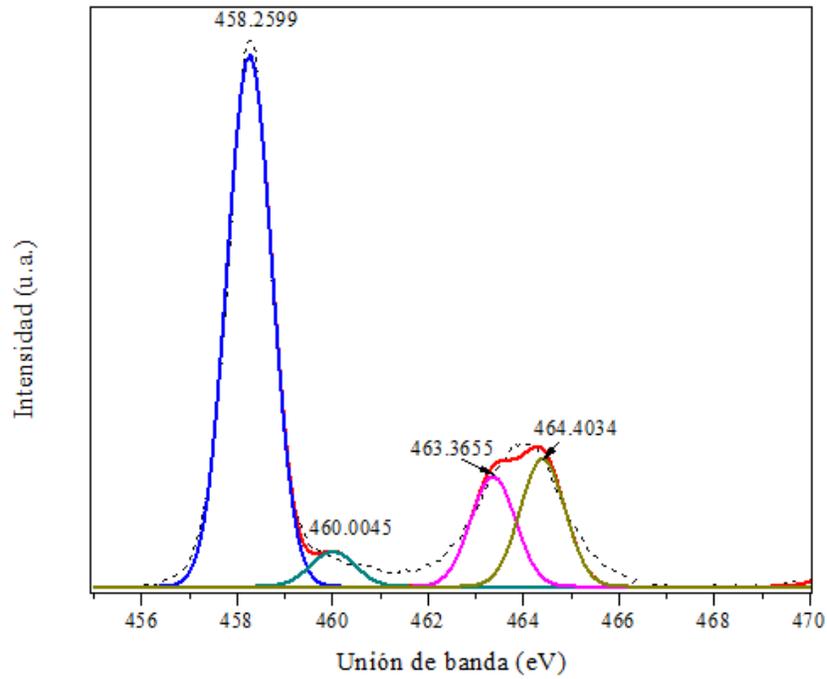


Figura 3.43 Espectro XPS Ti para TiO_{2-x}-C/A reducido a 650°C

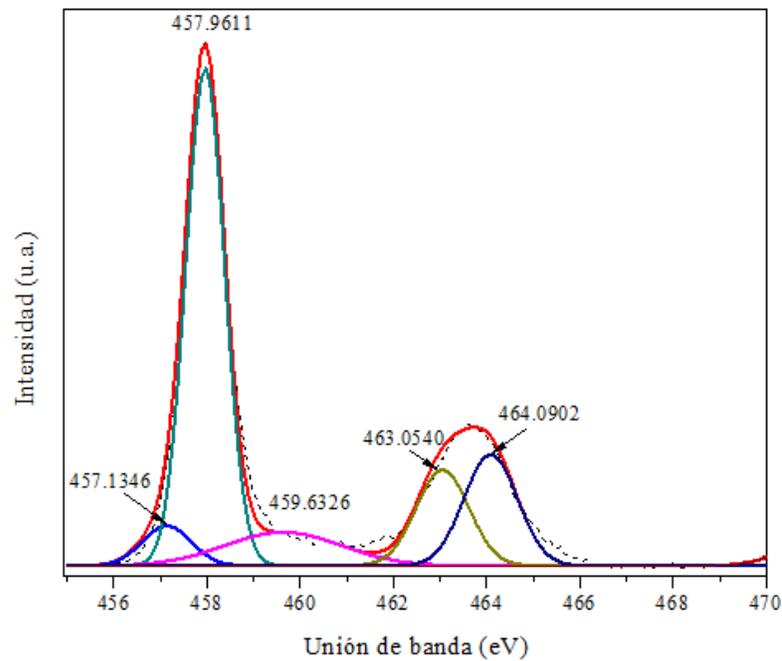


Figura 3.44 Espectro XPS Ti para TiO_{2-x}-C/A reducido a 750°C

Para la muestra $\text{TiO}_2\text{-C/A}$ se muestran los espectros y su desconvolución para el O1s en la Figura 3.45. Las Figuras 3.46 y 3.47 muestran las correspondientes señales de O1s para los materiales reducidos.

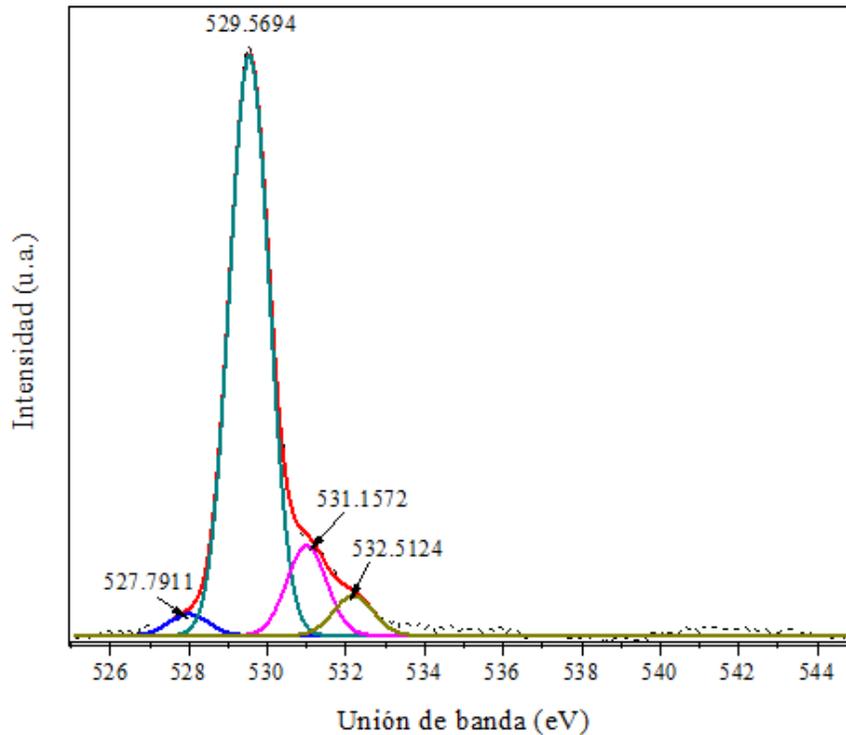


Figura 3.45 Espectro XPS O1s para $\text{TiO}_2\text{-C/A}$

Al igual de que las muestras reducidas $\text{TiO}_2\text{-S/A}$, las señales a aproximadamente 532 eV experimentan un crecimiento en intensidad comparadas con la señal a 529 eV aunque proporcionalmente menor comparadas con las señales de los polvos reducidos derivados de $\text{TiO}_2\text{-C/A}$. Ambas muestras, $\text{TiO}_{2-x}\text{-C/A}$ 650 y $\text{TiO}_{2-x}\text{-C/A}$ 750 presentan una intensidad similar de la señal a 532 eV.

Una nueva contribución a ~ 533.8 eV aparece en la muestra reducida a 750°C .

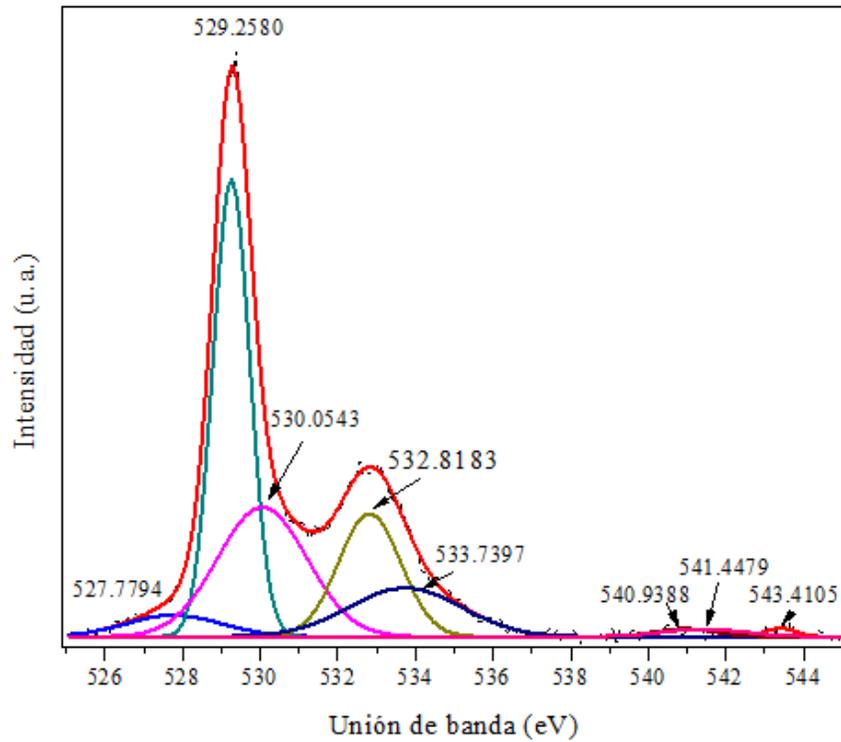


Figura 3.46 Espectro XPS O1s para $\text{TiO}_{2-x}\text{-C/A}$ reducido a 650°C

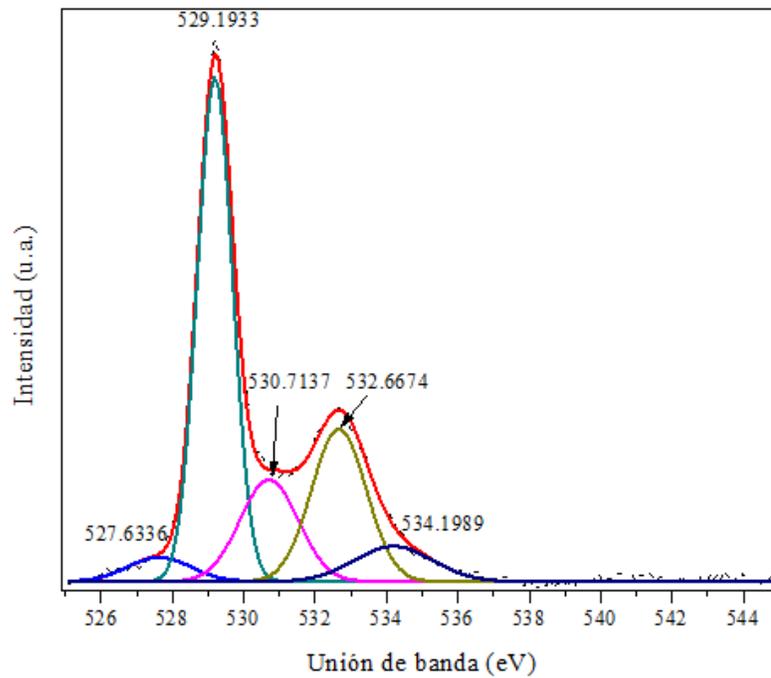


Figura 3.47 Espectro XPS O1s para $\text{TiO}_{2-x}\text{-C/A}$ reducido a 750°C



Basados en los resultados de XPS, se puede argumentar que uno de los motivos de la baja eficiencia del material $\text{TiO}_2\text{-x-C/A}$ para la degradación del fenol en presencia de luz visible puede ser debido a la reconfiguración que tiene el oxígeno dentro del TiO_2 , pues no se produce suficiente número de vacancias por un lado que compensen el deterioro de la fotoactividad debido a la transformación de fase anatasa a fase rutilo.



Conclusiones

- Se sintetizó TiO_2 (anatasa) empleando el método sol-gel (con y sin adición de ácido) y tratamiento oxidativo a 400°C , obteniéndose materiales con una superficie específica superior a los $100 \text{ m}^2/\text{g}$ con respecto a la reportada para la titania comercial Degussa (Evonik) P25, de alrededor de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Los materiales obtenidos se redujeron a diferentes temperaturas, $250\text{-}800^\circ\text{C}$ en flujo de H_2 , con lo cual se obtuvo la titania reducida (TiO_{2-x} , *black titania*) con un valor de la brecha energética de 2.8 eV, en comparación con un valor promedio de 3.2 eV para el $\text{TiO}_2\text{-P25}$.
- En las muestras reducidas se evidenció la presencia de especies de Ti^{3+} utilizando XPS, además de vacancias de oxígeno, con lo cual se confirmó la conversión de TiO_2 anatasa en titania negra, a temperaturas superiores a los 350°C .
- Se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales calcinados y reducidos en una solución sintética de fenol con una concentración de 20 ppm en un medio de reacción a pH 6. Los mejores resultados para las muestras calcinadas se obtuvieron con las sintetizadas sin ácido con una conversión del 90% en presencia de luz ultravioleta, mientras que en presencia de luz visible se obtuvo una conversión del 55%.
- En el caso de las muestras reducidas, la mayor actividad fotocatalítica se obtuvo con las tratadas a 350°C , 99% de conversión (luz UV) y 65 % conversión (luz visible). Al incrementar la temperatura de reducción entre $550\text{-}800^\circ\text{C}$, no se detectó actividad fotocatalítica, lo cual se explicó por la presencia únicamente de la fase rutilo en los fotocatalizadores utilizados.
- Los resultados obtenidos demostraron la posibilidad de optimizar la síntesis de titania reducida para mejorar sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas, texturales, y desarrollar un proceso de degradación de contaminantes utilizando luz solar. Lo anterior implica un estudio profundo con diferentes métodos de síntesis, bajo diferentes condiciones de operación que permitan obtener materiales con una mayor absorción de fotones en la región visible que mejore la difusión, transferencia y utilización de los portadores de carga en los procesos foto-redox.



Referencias

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Phenol (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1998.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Managing Hazardous Material Incidents, Phenol [en línea]. Fecha de publicación desconocida, actualizado julio de 2003 [citado Junio 9 de 2018]. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg115.html>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological [en línea]. Octubre de 2014 [citado Junio 09 de 2018]. Disponible en <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pdf>
- Amano F., M. Nakata, A. Yamamoto, and T. Tanaka. (2016). Effect of Ti^{3+} ions and conduction band electrons on photocatalytic and photoelectrochemical activity of rutile titania for water oxidation, *J Phys Chem C*, 120, 6467–6474.
- American Water Works Association y American Society of Civil Engineers, Water Treatment Plant Design, McGraw-Hill, Nueva York, (1998) <http://www.awwa.org/portals/0/files/publications/documents/toc/10009-5etoc.pdf>.
- Amita Verna, S.A. Agnihotry. Thermal treatment effect on nanostructured TiO_2 films using diethanolamine stabilized precursor gel. *Electrochemical. Acta* (52) 2701-2709. 2007
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51-59. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- Andronic L., Andrasi D., Enesca A., Visa M., Duta A., (2011). The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis. *J Sol-Gel Sci Technol.* 58:201-208.
- Andronic L., Perniu D., Duta A., (2013). Synergistic effect between TiO_2 sol-gel and Degussa P25 in dye photodegradation. *J Sol-Gel Sci Technol.* 66:472-480.
- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y (2001) Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 293:269–271



- Ávila-Zárraga JG. Síntesis fotoquímica mediante luz solar. *Química Verde*. (2009). Facultad de Química, UNAM, C.D. México,
- Bignozzi, C. A., & SpringerLink (Online service). (2011). *Photocatalysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Blanco J., S. Malato, C. A. Estrada Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover, T. Leal, Eliminación de fenol en aguas residuales. *Journal.8* (34) 873-973)
- Blesa, M.A. Ed. (2001). *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. La Plata, Argentina, CYTED.
- Bolton, I. R., Safarzadeh-Amiri, A., Cater, S. R. (1995). The detoxification of waste water streams using solar and artificial UV light sources, in: *Alternative Fuels and the Environment*. F. S. Sterret, ed., Lewish Publishers. Boca Raton, FL. 187-192.
- Borja, R.; Banks, C.J.; Maestro-Durán, R.; Alba, J. (1996). The effects of the most important constituents of olivemil wastewater on batch anaerobic methanogenesis. *Environmental Technology* 17, 167-174
- Carbajo J. (2013). *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂*. [Tesis Doctoral no publicada]. Madrid: Instituto de Catálisis y Petroquímica.
- Chang, R., *Química general*. 6a ed. 1998, México: Mc Graw Hill.
- Chatti, R., Rayalu, S., Dubey, N., Labhsetwar, N., Devotta, S. (2007). Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 180–190.
- Chen X., L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao. (2011). Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, *Science*, 331 (6018) 746–750.
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959. 10.1021/cr0500535



- Chen, X., Liu, L., & Huang, F. (2015). Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 44(7), 1861-1885. doi:10.1039/c4cs00330f
- Degrémont, S.A. & Lyonnaise des eaux-dumez (Research center : France) (1991). *Water treatment handbook* (6th English ed). Paris: Degrémont Lavoisier Publishing.
- Doménech X., W. F. Jardim, M. I. Litter. (2015). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. *Science* 4, 234-564.
- Dvoranov D. (2002) Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl Catal B Environ* 37(2):91–105. doi:10.1016/S09263373(01)00335-6
- Elvers B, Hawkins S y otros; Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Volumen 24; Quinta edición completamente revisada; Editorial VCH; New York, U.S.A.; 1989.
- Espinoza L. A. (2003). Estudio de las propiedades texturales del TiO₂ y el efecto de la adición de Lantano mediante la síntesis Sol-gel.
- Grabstanowicz L. R., S. Gao, T. Li et al. (2013). Facile oxidative conversion of TiH₂ to high-concentration Ti₃₊-self-doped rutile TiO₂ with visible-light photoactivity, *Inorganic Chemistry*, 52 (7) 3884–3890.
- Gregg S. J. and Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second Edition, Academic Press (1982).
- Guozhong Cao. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, properties & applications* Edit. Imperial College Press. Pp. 51-105. 2006.
- Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* 95(1):69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
- Holmberg, J. P., Ahlberg, E., Bergenholtz, J., Hassellöv, M., Abbas, Z. 2013. Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: Experimental and theoretical investigations. *Journal of colloid and interface science* 407, 168-176.
- Informe Estadísticas del agua en México, (edición 2011). Comisión Nacional del Agua (Conagua), Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), p 38: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGP-1-11-EAM2011.pdf>.



- Irving S.N., Lewis R.J. Dangerous properties of industrial materials. Seventh edition. Van Nostrand Reinhold, 1989.
- Jeffrey Brinker y George W. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing
Autores: C. Scherer Editorial: Academic Press, 1990.
- Jiang D, Wang W, Zheng Y, Zhang L. Enhanced photon-to-electron conversion and improved water resistance of hydrogenated ceria in photocatalytic oxidation at gas/solid interface. *Appl Catal B* 2016;191:86-93.
- Jiang, Y. Tang, Y. Qu et al. (2015). Thin carbon layer coated Ti^{3+} - TiO_2 nanocrystallites for visible-light driven photocatalysis, *Nanoscale*, 7 (11) 5035–5045.
- Kandiel T. A., L. Robben, and A. Alkaim. (2013). Brookite versus anatase TiO_2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 12 (4) 602–609.
- Khanam, R., Taparia, D., Mondal, B., & Mohanta, D. (2016). Black titania: Effect of hydrogenation on structural and thermal stability of nanotitania. *Applied Physics A*, 122(2), 1-7. doi:10.1007/s00339-016-9618-5
- Klein LC (1993) Sol-gel optical materials. *Ann Rev Mater Sci* 23(1):437–452. doi:10.1146/annurev.ms.23.080193.002253
- Lepcha, C. Maccato, A. Mettenbörger et al. (2015). Electrospun black titania nanofibers: influence of hydrogen plasma-induced disorder on the electronic structure and photoelectrochemical performance, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 18835–18842
- Leshuk T., R. Parviz, P. Everett, H. Krishnakumar, R. A. Varin, and F. Gu (2013). Photocatalytic activity of hydrogenated TiO_2 , *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (6) 1892– 1895, 2013.
- Li Y, Li X, Li J, Yin J. (2005). TiO_2 -coated active carbon composites with increased photocatalytic activity prepared by a properly controlled sol-gel method, *Materials Letters*, 59 (21) 2659–2663



- Ma Y., X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li. (2014). Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chemical Reviews*, 114 (19) 9987–10043.
- María L. R. Cervantes (2012). Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel. Master en ciencias y Tecnología Química. Facultad de ciencias.
- Matthews, R.W. (1993) Photocatalysis in water purification: Possibilities, problems and prospects, in *Photocatalytic purification and treatment of water and air*. Ollis, D., and AI-Ekabi. H., eds., Elsevier, 121-133.
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 108(1), 1-35. doi:10.1016/S1010-6030(97)00118-4
- Moran-Pineda, M., Castillo, S., López, T., Gómez, R., Cordero-Borboa, Novaro. (1999). Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Reduction of NO by CO on Alumina-Zirconia sol-gel Derived mixed Oxides, *Appl. Catal.* 21, 79-88.
- Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo et al. (2012). Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (18) 7600–7603.
- Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo et al. (2012). Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (18) 7600–7603.
- Nimlos, M., Jacoby, w., Blake, D., and Milne, T. (1993). Direct mass spectrometric studies of the destruction of hazardous wastes. 2-Gas phase photo-catalytic oxidation of trichloroethylene over TiO₂: Products and mechanisms, *Environ. Sci. & Technol*, 27(4):732-740.
- Norman C., Lawrence D., Stephen W. (1990). Introduction to infrared and raman spectroscopy. Academic Press.
- Ocsachoque M. A. (2012). Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis. Universidad Nacional de la Plata. Facultad de ciencias exactas. Departamento de química.



- Ollis, D.F., Ekabi, H.A. (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam.
- Pan X., M. Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y. J. Xu. (2013). Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications, *Nanoscale*, 5 (9) 3601– 3614.
- Pasqualli, M., Santarelli, F., Porter, I. F., and Yue, P. L. (1996). Radiative transfer in photocatalytic systems, *AIChE J.*, 42:532-537.
- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J.A., Domenech X., Peral J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Appl.Catal.B: Environ.*, 36, 63-74.
- Prousek J (1996). Advanced oxidation processes for water treatment photochem process. *Chem Listy* 90:307–315
- Rigby Sean P. and Fletcher Robin S. Experimental Evidence for Pore Blocking as the Mechanism for Nitrogen Sorption Hysteresis in a Mesoporous Material. *J. Phys. Chem. B*, 108 , 4690 (2004).
- Rodríguez, G. Agua y Metrópoli: logrando la sustentabilidad, PUEC, UNAM, México, 2003.
- Rouquerol F., Rouquerol J. and Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press (1999).
- Rubiano C., William A., Carmen E., Juan M. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medios acuosos. 8 (1) 2005.
- Sinhamahapatra, A., Jeon, J., & Yu, J. (2015). A new approach to prepare highly active and stable black titania for visible light-assisted hydrogen production. *Energy and Environmental Science*, 8(12), 3539-3544.
- Teng F., M. Li, C. Gao et al., (2014). Preparation of black TiO₂ by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149, 339–343.



- Tompsett G.A., Bowmaker G.A., Cooney R.P., Metson J.B., Rodgers K.A., Seakins J.M. (1995). The Raman Spectrum of Brookite, TiO_2 (Pbca, $Z=8$). *Journal of Raman Spectroscopy*, 26, 57-62
- Toshiaki Ohsaka. (1980). Temperature dependence of the Raman spectrum in anatasa TiO_2 . *Journal of the Physical Society of Japan*. 48, 1661-1668.
- U.S. Department of Health and Human Services. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS, online database). National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD. 1993.
- Wang Bin, Shen Shaohua Mao. Samuel S. (2017). Black TiO_2 for solar hydrogen conversion. *Journal Materiomics* 3, 96-11.
- Wang G., H. Wang, Y. Ling et al., (2011). Hydrogen-treated TiO_2 nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting, *Nano Letters*, 11 (7) 3026–3033.
- Wang L, Wang Y, Cheng Y, Liu Z, Guo Q, Ha MN, et al. Hydrogen-treated mesoporous WO_3 as a reducing agent of CO_2 to fuels (CH_4 and CH_3OH) with enhanced photothermal catalytic performance. *J Mater Chem A* 2016;4(14): 5314e22.
- Wang S, Chen D, Niu F, Zhang N, Qin L, Huang Y. Hydrogenation-induced surface oxygen vacancies in BiFeO_3 nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic performance. *J Alloys Compd* 2016;688(Part A):399e406.
- Wang Z., C. Yang, T. Lin et al. (2013). H-doped black titania with very high solar absorption and excellent photocatalysis enhanced by localized surface plasmon resonance, *Advanced Functional Materials*, 23, 5444–5450.
- Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K., & SpringerLink (Online service). (2011). *X-ray diffraction crystallography: Introduction, examples and solved problems*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Weyl W. A. and Forland T. (1950). Photochemistry of rutile, *Industrial and Engineering Chemistry*, 42 (2) 257– 263.
- Wilkins. F., Blake. D. (1994). Use solar energy to drive chemical processes, *Chem. Eng. Prog* 90: 41-49.



- Xia T., Y. Zhang, J. Murowchick, and X. Chen, “Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals: optical properties, surface disorder, oxygen vacancy, and photocatalytic activities,” *Catalysis Today*, vol. 225, pp. 2–9, 2014
- Xin, X., Xu, T., Yin, J., Wang, L., & Wang, C. (2015). Management on the location and concentration of Ti^{3+} in anatase TiO_2 for defects-induced visible-light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 354-362. 10.1016/j.apcatb.2015.04.016
- Xiong, L., Li, J., Yang, B., & Yu, Y. (2012). Ti^{3+} in the surface of titanium dioxide: Generation, properties and photocatalytic application. *Journal of Nanomaterials*, 1-13. doi:10.1155/2012/831524
- Xu Y, Schoonen MAA (2000). The absolute energy positions of conduction and valence band of selected semiconducting minerals. *Am Miner* 85:543–556
- Yan, X., Li, Y., & Xia, T. (2017). Black titanium dioxide nanomaterials in photocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 201710.1155/2017/8529851
- Zheng Z., B. Huang, J. Lu et al. (2012). Hydrogenated titania: synergy of surface modification and morphology improvement for enhanced photocatalytic activity, *Chemical Communications*, 48, 5733–5735.



ANEXO A

Modelos cinéticos

Modelo 1:

$$r_F = -k$$

Balance de materia (BM) del reactor:

$$\frac{dy}{dt} = -k$$

Resolviendo:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dy}{dt} = - \int_0^t k dz$$

Despejando CA:

$$C_A - C_{A0} = -kt$$

$$C_A = C_{A0} - kt$$

Modelo 2:

$$r_F = -ky$$

BM:

$$\frac{dy}{dt} = -ky$$

Resolviendo:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dy}{y} = - \int_0^t k dz$$

Despejando CA:

$$\ln(C_A/C_{A0}) = -kt$$

$$C_A = C_{A0}e^{-kt}$$

Modelo 3

$$r_F = -ky^n$$
$$\frac{dy}{dt} = -ky^n$$

Resolviendo:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dy}{y^n} = - \int_0^t k dz$$



$$\frac{1}{1-n} (C_A^{-n+1} - C_{A0}^{-n+1}) = -kt$$

Despejando C_A :

$$C_A^{-n+1} = C_{A0}^{-n+1} - kt(1-n)$$

Tomando raíces:

$$(C_A^{-n+1})^{\frac{1}{1-n}} = [C_{A0}^{-n+1} - kt(1-n)]^{\frac{1}{1-n}}$$

Finalmente

$$C_A = [C_{A0}^{-n+1} - kt(1-n)]^{\frac{1}{1-n}}$$

Modelo 4

$$r_F = -\frac{kKy}{1+Ky}$$

El balance de materia resulta:

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{kKy}{1+Ky}$$

Resolviendo la ecuación diferencial:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{\frac{dy}{dt}}{1+Ky} = -\int_0^t kdz$$

Realizando operaciones:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1+Ky}{Ky} dy = -kt$$

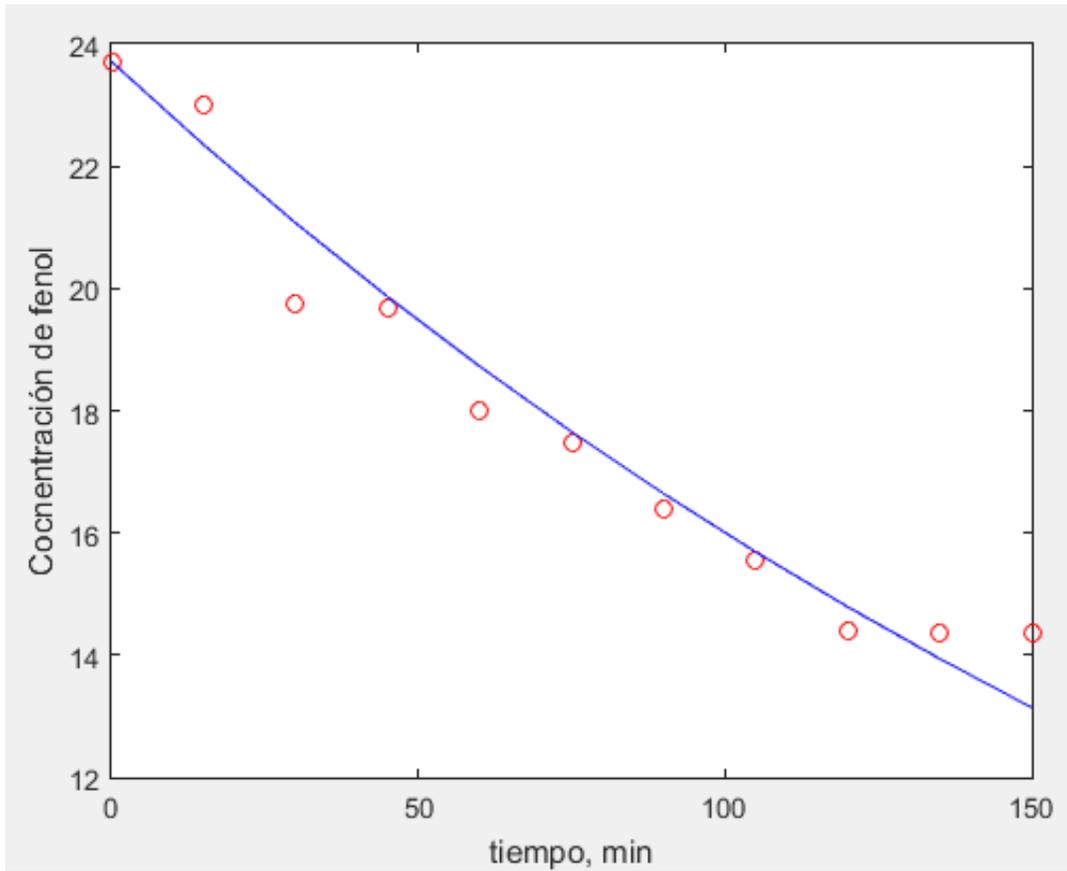
Evaluando la integral entre límites:

$$\frac{1}{K} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dy}{y} + \int_{C_{A0}}^{C_A} dy = -kt$$

Reacomodando:

$$\frac{1}{K} \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) + (C_A - C_{A0}) + kt = 0$$

En este caso, para cada conjunto de parámetros K , k estimados, es necesario resolver la ecuación anterior para hallar el valor de C_A , como se muestra en el programa cuyos resultados para un conjunto de datos está representado por la gráfica mostrada abajo:





%% DETERMINACIÓN DE K y k DEL MODELO 4

```
function regression
clc

k=0.0001;
K=25;
t=[0 15 30 45 60 75 90 105 120 135 150];
ye=[23.71115  22.98661  19.74273  19.67927  18.00539  17.47091  16.38012
15.53976  14.39218  14.36042  14.36042];
n=length(t);
x0=[k,K];
lb=[1e-8 1e-8];
ub=[2.5e3 1e2];
% for i=1:n
    [ksc] = fmincon(@(ks)fun(ks,ye,t),x0,[],[],[],[],lb,ub)
% end
[yc]=fun3(ksc,ye,t)
plot(t,ye,'or')
hold on
plot(t,yc,'-b')
hold off

bandera=10;
end

function [yc]=fun3(ks,ye,t)
k=ks(1);
K=ks(2);
CA0=ye(1);
n=length(ye);
yc(1)=ye(1);
for i=2:n
    tt=t(i);
    x0=15;
    yc(i) = fzero(@(z)err1(K,k,tt,CA0,z),x0);
end
end

function [sum]=fun(ks,ye,t)
k=ks(1);
K=ks(2);
CA0=ye(1);
n=length(ye);
yc(1)=ye(1);
```



```
for i=2:n
    tt=t(i);
    x0=15;
    yc(i) = fzero(@(z)err1(K,k,tt,CA0,z),x0);
end
sum=norm(ye-yc);
end
```

```
function [error]=err1(K,k,t,CA0,CAC)
error=1/K*log(CAC/CA0)+(CAC-CA0)+k*t;
end
```



Como producto de este trabajo, se asistió al International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering

Mazatlán, México
JUNE 10-13, 2018

IMCCRE 2018

International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering

The Organizing Committee of the

IMCCRE-2018

International-Mexican Congress on
Chemical Reaction Engineering

Certifies that

**M. C. LEÓN-AMBROCIO, I. ELIZALDE-MARTÍNEZ
AND M. ANGEL VALENZUELA-ZAPATA**

Contributed with the poster paper

**Effect of different synthesis conditions on TiO_2
specific surface area and crystal phases**




DR. JORGE ANCHEYTA
CHAIRMAN

