



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

---

---

---

**División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Departamento de Química**

**ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE  $TiO_2$  (P123) Y  $Fe-TiO_2$  (P123)  
DISPERSOS EN UNA MATRIZ DE SÍLICE PARA LA DEGRADACIÓN DE  
CONTAMINANTES AMBIENTALES BAJO LUZ UV Y VISIBLE**

Tesis para obtener el grado  
**Doctor en Ciencias (Química)**

Presenta: **M.C. Alberto Estrella González**

Asesor: **Dr. Maximiliano J. Asomoza Palacios**

Comité evaluador

*Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales (UAMI)*      *Dr. Rubén Arroyo Murillo (UAMI)*

*Dra. María Luisa Ojeda Ramírez (UG)*                      *Dr. Salvador Castillo Cervantes (IMP)*

*Dr. Juan Marcos Esparza Schulz*

Marzo de 2018

***A Paola, mi bebe, mi razón para ser una mejor persona !! TE QUIERO MOMOSITO !!.***

***A Sandra, gracias por aparecer en mi vida y quedarte en ella en los buenos y malos momentos todo este tiempo y lo que falta hermosa !! TE AMO !!***

***A las bebes (Lala y Gaby) por ser tan lindas conmigo y a Andrés, estoy muy feliz de ser parte de su vida y espero siempre poder serlo, aunque a veces sea difícil entenderme.***

***A mis hermanas Lety y Tere, gracias por todo su cariño, apoyo y por estar siempre para mí desde la partida de mamá, las quiero mucho.***

***A mis hermanos y hermanas, algunas veces juntos, otras separados, pero siempre unidos por el cariño que creció con nosotros durante tantos años, los quiero a todos.***

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Maximiliano Asomoza Palacios por el tiempo y la dedicación que permitió la consolidación de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado No. 313880 otorgada para estudios de Doctorado en Ciencias (Química).

A Eduardo un gran amigo durante este viaje que ha sido la maestría y el doctorado, gracias por todo, te aprecio mucho y valoro aún más.

A David y Diana, gracias por ser mis amigos y de mi familia, espero que siempre sea así.

A la banda (Ulises, Paco y Francisco) por ser mis amigos en las buenas y en las malas.

A los miembros del comité evaluador por su tiempo y las observaciones que ayudaron de manera importante a enriquecer el trabajo de investigación.

A los docentes del área de química UAMI (especialmente al Dr. Miguel Ángel García, Dr. Fernando Rojas y al Dr. Ricardo Gómez) fue enriquecedor compartir y trabajar con ustedes.

## INDICE

<b>RESUMEN</b>	8
<b>INTRODUCCIÓN</b>	9
<b>I. ANTECEDENTES TEÓRICOS</b>	13
Procesos de oxidación avanzada para la depuración de efluentes	13
Semiconductores.	15
Fotocatálisis heterogénea	17
Dióxido de titanio como fotocatalizador	19
Dióxido de titanio mesoporoso	21
Dióxido de titanio modificado con cationes Fe <sup>3+</sup>	23
Soportes fotocatalíticos	25
Métodos de preparación de fotocatalizadores de TiO <sub>2</sub>	27
Proceso Sol-Gel	27
<b>OBJETIVOS</b>	29
Objetivo general.	29
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	30
Parte experimental	30
Técnicas de caracterización	32
Actividad fotocatalítica (Fotoxidación de Rojo Congo y Rodamina B)	35
<b>III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON P-123 DISPERSOS EN UNA MATRIZ DE SiO<sub>2</sub></b>	37
<b>Resultados y discusión.</b>	37
Análisis térmico	37
Difracción de rayos X (DRX)	38
Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)	40
Área superficial específica (BET)	41
Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD).	42
Análisis de Espectroscopia Infraroja con transformada de Fourier (FTIR).	43
Microscopia electrónica de transmisión (MET) y mapeo elemental.	44
Mecanismo de degradación fotocatalítica de RC	51
<b>IV SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON P-123 DOPADO CON Fe<sup>3+</sup></b>	55

<b>Resultados y discusión.</b>	55
Difracción de rayos X	55
Fisorción de N <sub>2</sub>	57
Análisis MET	58
Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)	59
Análisis FTIR	61
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	62
Actividad fotocatalítica.	63
Efecto de la cantidad de catalizador.	63
Efecto del pH.	64
Efectos de la concentración inicial del contaminante.	65
Actividad fotocatalítica de los materiales xFeTi en la degradación de los colorantes	66
Mecanismos de degradación fotocatalítica	71
Estudios de reutilización	75
<b>V. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE Fe-TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON P-123 DISPERSOS EN MATRICES DE SiO<sub>2</sub></b>	76
<b>Resultados y discusión</b>	76
Difracción de rayos X	76
Fisorción de N <sub>2</sub> .	76
Análisis de Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	78
Espectroscopia FTIR	79
Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa.	80
Actividad fotocatalítica.	81
Mecanismo propuesto de actividad	84
<b>VI CONCLUSIONES</b>	87
<b>VII PERSPECTIVAS</b>	89
<b>VIII BIBLIOGRAFÍA</b>	90

## Abreviaturas

$e^-$	Electrón
$h^+$	Hueco
$e^-_{BC}$	Electrón en la banda de conducción
$h^+_{BV}$	Hueco en la banda de valencia
$\lambda$	Longitud de onda
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>BET</b>	Método de Brunauer-Emmett-Teller
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>COT</b>	Carbono orgánico total
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>EBC</b>	Energía de la BC
<b>EBV</b>	Energía de la BV
<b>EDS</b>	Energía dispersiva de rayos X
$E_F$	Energía del nivel de Fermi
$E_g$	Energía de banda prohibida (band gap)
<b>ERD</b>	Espectroscopia de reflectancia difusa
<b>FH</b>	Fotocatálisis heterogénea
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
<b>L-H</b>	Langmuir-Hinshelwood
<b>MEB</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>MET</b>	Microscopia electrónica de transmisión
<b>P123</b>	Director de estructura Pluronic 123
<b>P25</b>	TiO <sub>2</sub> Degussa P2
<b>POAs</b>	Procesos de oxidación avanzada

<b>RC</b>	Rojo congo
<b>RD B</b>	Rodamina B
<b>SBET</b>	Área BET
<b>SC</b>	Semiconductor
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UV-vis</b>	Espectroscopia UV-vis
<b>XPS</b>	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

## RESUMEN

---

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron via sol-gel óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe-TiO}_2$  (3,5 y 10 % w/w de Fe) modificados con Pluronic 123 (P123) como director de estructura. Los fotocatalizadores fueron incorporados en una matriz de  $\text{SiO}_2$  al 20 % en peso de cada fotocatalizador.

Los materiales se analizaron mediante fisisorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX), análisis térmicos (TGA/DSC), espectrofotometría UV-Vis (reflectancia difusa), espectroscopia infraroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de transmisión (MET-EDS). La evaluación de actividad se estudio en la reacción de fotodegradación de los colorantes Rojo Congo Y Rodamina B bajo iluminación de luz UV y visible.

La dispersión de los fotocatalizadores acoplados  $\text{TiO}_2$  (P123) y  $\text{Fe-TiO}_2$  (P123) en la matriz de  $\text{SiO}_2$  generan materiales con alta área expuesta, buena dispersión en la matriz de sílice. Los materiales  $\text{Fe-TiO}_2$ (P123) presentan mejores propiedades de absorción de radiación de luz visible comparados con los materiales sin Fe, esta característica les permite presentar actividad bajo luz visible y una menor tasa de recombinación de los pares fotogenerados  $e^-/h^+$ , lo que incrementa los tiempos de vida de las especies oxidantes para llevar a cabo las reacciones de fotodegradación de las moléculas modelo.

Los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2$ (P123) y  $\text{Fe-TiO}_2$ (P123) incorporados en la matriz de sílice degradaron los colorantes modelo Rojo Congo y Rodamina B requiriendo únicamente 1.5 veces el tiempo requerido por los materiales sin dispersar en la matriz de sílice utilizando luz visible simulada como fuente de iluminación.

Los resultados obtenidos muestran que los fotocatalizadores pueden ser aplicados en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando fuentes naturales de luz, con un mayor costo- beneficio final de los materiales al utilizar una menor cantidad de la fase activa del catalizador y los tiempos de recuperación al término de las reacciones.

## INTRODUCCIÓN

---

Los problemas ambientales relacionados a los desechos industriales son cada vez más complejos a causa de la creciente diversidad de productos industriales. En la actualidad grandes cantidades de desechos contaminantes son incorporados al medio ambiente, incrementando los problemas de salud. Los colorantes tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de eliminación clásicos no son útiles debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos.

La gran mayoría son muy solubles en agua, resistentes a la acción de productos químicos y poco biodegradables. Los métodos más deseables para tratar efluentes acuosos son aquellos capaces de mineralizar los contaminantes residuales o transformarlos en materiales inocuos al hombre y a la naturaleza a un bajo costo.

En años recientes los procesos de oxidación avanzada (POAs) se han propuesto como una alternativa a los métodos tradicionales.<sup>1</sup> Estos procesos se basan en la generación de especies muy reactivas como radicales hidroxilo, que oxidan una gran cantidad de contaminantes orgánicos rápidamente y sin selectividad. Entre los POAs, la fotocatalisis heterogénea asistida por semiconductores ha llamado la atención de numerosos investigadores debido a sus importantes aplicaciones.<sup>2-4</sup>

La fotocatalisis puede definirse como la aceleración de una reacción por la absorción, directa o indirecta, de energía radiante (visible o UV) por parte de un catalizador, ya sea por vía homogénea, o por vía heterogénea a través de materiales semiconductores. El proceso fotocatalítico ideal mediante iluminación con luz solar representa importantes ventajas desde el punto de vista del impacto ambiental de esta tecnología.

La aplicación comercial de los procesos fotocatalíticos está aún en desarrollo, especialmente en el ámbito de los procesos de desinfección, debido a los numerosos factores que todavía se encuentran en fase de estudio. Los sistemas de sólidos semiconductores que muestran alta actividad catalítica y fotocatalítica pueden reducirse a pocos óxidos entre los más frecuentemente citados se encuentra el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

El TiO<sub>2</sub> es el semiconductor más estudiado en fotocatalisis debido a su alta actividad, disponibilidad, bajo costo, estabilidad química y resistencia a la corrosión<sup>5,6</sup> y a sus propiedades físicas. Es el más eficiente bajo luz UV y puede llevar a la mineralización total de compuestos orgánicos llevándolos a CO<sub>2</sub> y agua.<sup>7</sup>

Dentro de los procesos de oxidación avanzada, el TiO<sub>2</sub> se presenta como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles y degradación de compuestos, entre otras aplicaciones.<sup>8</sup> Además de sus propiedades fotocatalíticas, sus características texturales y estructurales, desempeñan un papel importante dentro de cualquier proceso catalítico.<sup>9</sup> La eficiencia de las reacciones fotocatalíticas es inducida por el área superficial específica y en el caso del TiO<sub>2</sub>

por su fase cristalina anatasa.<sup>10,11</sup> En lo que respecta a sus propiedades catalíticas se ha utilizado en la producción de biodiesel alcanzando un área superficial de 133 m<sup>2</sup>/g y una distribución mesoporosa.<sup>12,13</sup>

El proceso fotocatalítico se inicia por la radiación incidente sobre los óxidos que conduce a la transferencia de electrones desde la banda de valencia llena a la banda de conducción vacía. Este proceso va acompañado de generación de los pares fotogenerados, el electrón negativo ( $e^-$ ) y hueco positivo ( $h^+$ ) en la superficie del fotocatalizador.<sup>14-17</sup> Estos portadores de carga pueden combinarse nuevamente entre sí o involucrarse en la mineralización de los contaminantes orgánicos sobre la superficie del catalizador a través de una serie de reacciones redox. Por otra parte, las posibles reacciones entre el hueco y los electrones con agua y el O<sub>2</sub> llevan a la formación de radicales hidroxilo, peróxido y superóxido que se consideran especies altamente reactivas en el proceso de fotodegradación.<sup>14,17</sup>

La rápida velocidad de recombinación de los portadores de carga, así como la corta longitud de onda para la fotoexcitación del TiO<sub>2</sub> se considera los principales obstáculos electrónicos que limitan las aplicaciones fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub> y restringen su reactividad únicamente a la región UV del espectro.

De entre todas las formas catalíticas del TiO<sub>2</sub>, el TiO<sub>2</sub> mesoporoso es de particular interés para muchos investigadores, debido a sus características excepcionales como bajo costo, ambientalmente sostenible, buena estabilidad química y térmica, y excelentes propiedades electrónicas y ópticas en comparación con el TiO<sub>2</sub> convencional.<sup>18</sup> Los canales del TiO<sub>2</sub> mesoporoso no sólo aumentan la densidad de sitios activos con alta accesibilidad, también facilitan la difusión de los reactivos y productos, debido a la gran área superficial que generalmente presentan estos materiales y el gran volumen de poro que proporcionan mayor capacidad para la adsorción de los contaminantes.<sup>19,20</sup>

La incorporación de elementos de transición es una de las técnicas más estudiadas para mejorar las características ópticas del TiO<sub>2</sub> al provocar un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) de la respuesta en la absorción del material hacia el visible y la disminución de la velocidad de recombinación del par  $e^-/h^+$ , lo que aumenta el tiempo de vida del catalizador para el proceso de la mineralización de los contaminantes ambientales.<sup>21,22</sup>

Existe un elevado número de publicaciones sobre la modificación de TiO<sub>2</sub> con metales de transición.<sup>23,24</sup> En particular, la modificación con Fe ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación que incluyen preparación, caracterización, propiedades espectroscópicas, dinámica de transferencia de carga y comportamiento fotocatalítico.<sup>21,25</sup> Ciertos sistemas químicos son inactivos frente a la fotocatálisis con TiO<sub>2</sub> bajo irradiación UV o presentan baja reactividad hacia la misma. Sin embargo, se ha encontrado que en algunos de ellos, pueden producirse reacciones fotocatalíticas con TiO<sub>2</sub> modificados con Fe. En general, se supone que la mayor fotoactividad de estos sistemas Fe-TiO<sub>2</sub> se debe fundamentalmente a que la presencia de Fe disminuye la velocidad de recombinación por atrapamiento de  $e^-$ , aumentando así los tiempos de vida de los  $h^+$ ,<sup>26-28</sup> y su probabilidad de reacción con las especies químicas presentes.<sup>27</sup>

La inclusión de  $\text{TiO}_2$  sobre diferentes sustratos es un área de investigación importante, con aplicaciones de tratamiento de aguas por fotocatalisis.<sup>29</sup> El objetivo principal es evitar las dificultades de separación sólido-líquido asociado con la forma en polvo de la mayoría de los catalizadores basados en  $\text{TiO}_2$ . Otras características y ventajas adicionales incluyen mayor área superficial específica, propiedades de adsorción superiores<sup>30,31</sup> y el aumento de los grupos hidroxilo superficiales o reducción de recombinación de carga, los cuales son alcanzables en mayor medida en los sistemas inmovilizados.<sup>32</sup>

Esta inmovilización de  $\text{TiO}_2$  se puede llevar a cabo sobre sustratos en forma de polvo, pellets suaves y películas delgadas<sup>33</sup> o sobre sustratos rígidos y con gran espesor. Algunos de los ejemplos recientes de sustratos de polvo y/o pellets incluyen carbón activado<sup>33,34</sup>, vermiculita (silicatos de magnesio-aluminio)<sup>35,36</sup>, y ceniza volcánica.<sup>37</sup> La inmovilización de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos rígidos se realiza principalmente en vidrio<sup>38,39</sup>. La sedimentación de estos sistemas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado puede ser más fácil que en sistemas de únicamente catalizador de  $\text{TiO}_2$  en suspensión, ya que las partículas son más pesadas.

El dióxido de silicio o sílice ( $\text{SiO}_2$ ) es un material presente naturalmente en muchos minerales. Algunas de las propiedades de la sílice la hacen un soporte adecuado para mejorar los procesos fotocatalíticos, la mayoría de ellas han sido ampliamente estudiadas debido a su gran cantidad de aplicaciones.

Entre estas propiedades se encuentran, ser un material químicamente inerte, con gran área superficial específica y transparente a la radiación UV, esto puede permitir la penetración de luz que puede resultar en un mejor rendimiento fotocatalítico, además debido a su gran superficie específica tiene buena capacidad para adsorber los compuestos orgánicos a degradar. Finalmente presenta una configuración física que favorece la separación sólido-líquido, para de este modo facilitar la recuperación y reuso del fotocatalizador en ciclos continuos de reacción.

Diversas técnicas de inmovilización se han empleado para lograr la inmovilización de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos en formas diversas, entre ellas podemos mencionar; deposición química de vapor,<sup>40</sup> recubrimiento por deslizamiento,<sup>41</sup> recubrimiento por inmersión,<sup>42</sup> electrospinning<sup>43</sup> y la evaporación giratoria. Como se mencionó anteriormente, los métodos de preparación de catalizadores tienen un efecto importante en las propiedades de los óxidos mezclados, uno de los más utilizados es el método sol-gel, tanto para obtener vidrios, cerámicas y catalizadores.<sup>24,44</sup> Este método ofrece importantes beneficios, como mantener alta pureza, permite controlar las características de porosidad, agregar los componentes en un solo paso y los precursores orgánicos son comercialmente accesibles.<sup>45</sup>

El presente estudio está enfocado a la preparación y caracterización de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , modificados con P123, soportadas y dispersadas en una matriz mesoporosa de  $\text{SiO}_2$ . La presencia de depósitos de óxidos metálicos como el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  y en el volumen del catalizador pueden ayudar de manera eficiente a la separación de los pares electrón-hueco atrayendo los electrones de la banda de conducción, aumentando el tiempo de recombinación de carga y por lo tanto una mejor eficiencia de las

partículas de  $\text{TiO}_2$  bajo luz visible. La dispersión de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe-TiO}_2$  en la matriz de un material de alta área específica como el  $\text{SiO}_2$  favorecerá la adsorción y la concentración de los contaminantes alrededor de los centros activos encargados de llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas.

Por otro lado la estructura física de la matriz de  $\text{SiO}_2$  como soporte-dispersante de los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe-TiO}_2$  facilitará la recuperación del catalizador en la etapa de separación líquido-sólida al evitar la formación de suspensiones acuosas que se producen al mezclar los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe-TiO}_2$  en agua como medio de reacción, de este modo el fotocatalizador puede ser reutilizado en el siguiente tratamiento en un menor tiempo. En este trabajo, los colorantes Rojo Congo y Rodamina B se eligieron como moléculas modelo de contaminantes orgánicos debido a su uso común en las industrias textiles y biomédicas <sup>46</sup>. Tanto el Rojo Congo como la Rodamina B son colorantes altamente solubles en agua, ampliamente utilizados como marcadores biológicos y para el teñido de textiles. Ambos se consideran cancerígenos en la naturaleza.<sup>46</sup>

## I. ANTECEDENTES TEÓRICOS

---

Procesos de oxidación avanzada para la depuración de efluentes.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs), han pasado de ser una investigación básica a escala de laboratorio a un proceso industrial en desarrollo y de grandes perspectivas en el campo de la depuración de aguas contaminadas por compuestos de alta toxicidad, o simplemente de difícil eliminación por otros procedimientos. Estos sistemas generalmente heterogéneos se basan en la adición de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, oxígeno y/u ozono a un efluente para su posterior irradiación mediante luz ultravioleta y con la presencia o no de algún agente catalítico. La mayoría de estos agentes reaccionan directamente con los contaminantes en el agua, el proceso es mucho más eficiente cuando estos agentes catalíticos absorben radiación ultravioleta y generan radicales altamente reactivos. Estos radicales constituyen un poderoso agente oxidante que virtualmente atacará con posterioridad cualquier compuesto orgánico.

En la Figura 1.1 se muestran los POAs más desarrollados o en fase de investigación. Las características más importantes de los procesos más estudiados se describen a continuación:

### 1. Tratamiento con peróxido de hidrógeno.

Este proceso se basa en la descomposición del peróxido de hidrógeno mediante un agente catalítico o por fotólisis y presenta la ventaja de una alta eficiencia en cuanto a que requiere cortos tiempos de reacción. Por otra parte, la fotólisis del peróxido de hidrógeno está prácticamente restringida al dominio espectral del ultravioleta de longitud de onda inferior a 280 nm. Sus inconvenientes se basan, por una parte, en el costo asociado al peróxido y por otra a que su uso está limitado a las aplicaciones de purificación de aguas potables.

### 2. Tratamientos con ozono.

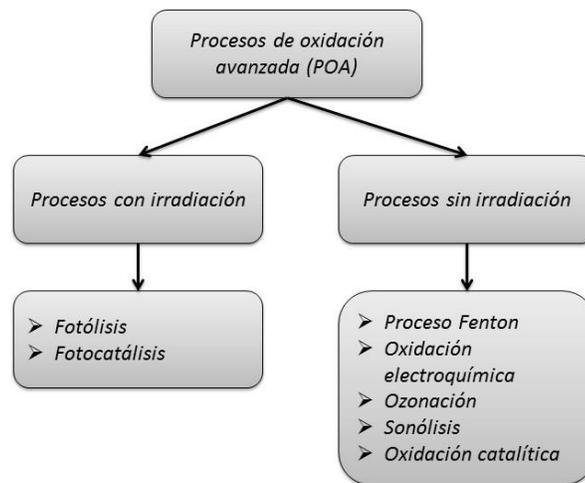
Otra posibilidad es la descomposición térmica mediante ozono con las mismas particularidades del caso anterior. Además, el tratamiento térmico precisa la adición de álcalis, lo que requiere un ajuste del pH después del tratamiento con los consiguientes efectos negativos en la salinidad en el caso de aplicaciones de purificación de aguas potables. Este proceso presenta una eficiencia intermedia.

### 3. Tratamientos electroquímicos.

La degradación electroquímica no pertenece al grupo de reacciones de oxidación mediante radicales, pero actualmente está siendo estudiada conjuntamente con las otras técnicas. Su principal inconveniente radica en que aunque todo proceso de degradación debe de llevar a la completa eliminación del contaminante, este no parece ser el caso de los procesos electroquímicos ya que solo algunos compuestos orgánicos pueden ser oxidados por esta técnica.

#### 4. Tratamientos con agentes catalíticos en presencia de luz ultravioleta.

Se emplea el rango espectral del ultravioleta comprendido entre los 315 y 380 nm, alcanzado el límite del visible en algunos sistemas, lo cual permite el uso de la radiación solar, a diferencia de otros procesos fotoquímicos que quedan reducidos al uso de luz ultravioleta artificial. El catalizador puede aumentar su eficiencia en la absorción fotónica mediante la presencia de compuestos "sensibilizadores", caso de los colorantes. Como ventaja, el tratamiento fotocatalítico no necesita de condiciones elevadas ni de presión ni de temperatura, lo que hace más fácil su implementación.



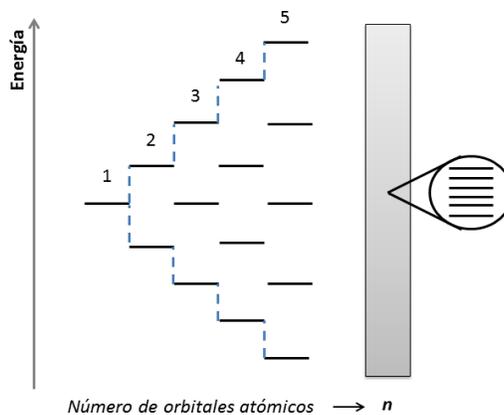
**Figura 1.1** *Procesos de oxidación avanzada heterogénea.*

Los procesos fotoquímicos en fase heterogénea, han sido protagonistas en los últimos años de una gran cantidad de estudios e investigaciones ya que han demostrado ser eficientes en diversas aplicaciones como eliminación de diversos productos contaminantes de frecuente presencia en las aguas, descomposición del agua para generación de H<sub>2</sub> y reacciones de síntesis selectiva.

Dentro de estos procesos encontramos la fotocatalisis heterogénea (FH).<sup>46</sup> Dado el papel central que tienen los sólidos semiconductores en dicha tecnología, antes de analizarla en detalle, se describen la estructura y las propiedades de dichos sólidos.

### Semiconductores.

Los semiconductores constituyen una gran variedad de materiales cuya conductividad eléctrica es marcadamente menor que los metales y aumenta con la temperatura. Sus propiedades y aplicaciones son particularmente importantes desde el punto de vista fotocatalítico. Las propiedades electrónicas de los sólidos se describen normalmente mediante el denominado “modelo de bandas”, en el cual un electrón es considerado moviéndose en el campo generado por los núcleos y por el resto de electrones. Cuando los átomos aislados se ensamblan para formar moléculas, sus orbitales atómicos dan lugar a la formación de orbitales moleculares. A medida que la atomicidad de la molécula aumenta, se incrementa el número de orbitales moleculares y de energías permitidas para los electrones que se ubican en ellos. La formación de una red cristalina tridimensional puede interpretarse como un caso límite de esta situación, en el cual el número de átomos que componen la “molécula” tiende a infinito. De esta forma, se origina una configuración electrónica con un gran número de estados deslocalizados con energías permitidas muy parecidas. Este alto grado de superposición de niveles energéticos da lugar a la formación de bandas continuas (Figura 1.2).



**Figura 1.2** Formación de los orbitales moleculares según la teoría de bandas.

Los orbitales enlazantes llenos forman la banda de valencia (BV), de menor energía, y los orbitales antienlazantes vacíos dan origen a la banda de conducción (BC), de mayor energía. Estas bandas están separadas por una región de energías prohibidas o banda prohibida, cuyo ancho es la diferencia de energía ( $E_g$ ) entre el mínimo de la BC ( $E_{BC}$ ) y el máximo de la BV ( $E_{BV}$ ). Este salto energético se denomina ancho interbanda o *band gap* (Fig. 1.3a).

$$E_g = E_{BC} - E_{BV} \tag{1.1}$$

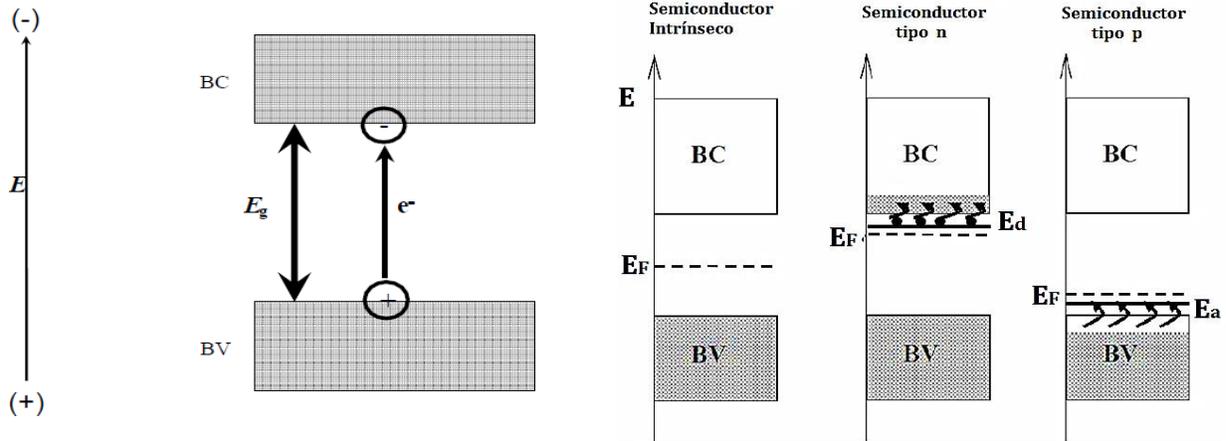
La posición de la energía de Fermi ( $E_F$ ) con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la  $E_g$ . Para los semiconductores el valor de la  $E_g$  es suficientemente pequeña como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la BV a la BC del semiconductor.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la BC parcialmente llena, mientras que en los semiconductores los portadores son los electrones en la BC y los huecos en la BV. Los electrones ( $e^-_{BC}$ ) y huecos ( $h^+_{BV}$ ) tienen cargas opuestas. A 0 K la densidad de portadores en la BV y en la BC es nula y el material es un aislante. Al aumentar la temperatura algunos electrones son excitados de la BV a la BC produciéndose simultáneamente un aumento de la concentración de electrones en la BC y de huecos en la BV (Fig. 1.3a).

Si a un semiconductor intrínseco (Fig. 1.3b), como el anterior, se le añade un pequeño porcentaje de impurezas, es decir, elementos trivalentes o pentavalentes, el semiconductor se denomina extrínseco, y se dice que está dopado. Los electrones en exceso de átomos donadores se ubican en estados localizados con energía ( $E_d$ ) próxima al fondo de la BC. Dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la BC. La presencia de estas impurezas donadoras aumenta la densidad de electrones en la BC. En estos semiconductores extrínsecos de **tipo n**, los portadores de carga son mayoritariamente electrones (Fig. 1.3b). Análogamente, las impurezas aceptoras, deficientes en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados, vacíos de energía ( $E_a$ ), próximos a la BV. En estos semiconductores extrínsecos de **tipo p**, los portadores de carga son mayoritariamente huecos (Fig. 1.3b).

La ausencia de un átomo en la red cristalina (vacancia) es uno de estos defectos. Varios óxidos y calcogenuros, como  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$  y  $CdS$ , son compuestos no estequiométricos, pero termodinámicamente estables, con deficiencia del anión. Esto provoca la existencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa se compensa con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. El  $TiO_2$ , por ejemplo, presenta vacancias de oxígeno que son compensadas por la reducción de un número equivalente de átomos de titanio al estado de oxidación  $Ti^{+3}$ . Estos iones de  $Ti^{+3}$  actúan como donadores de electrones, lo que convierte al  $TiO_2$  en un semiconductor de tipo n.

Para seleccionar un semiconductor para alguna aplicación específica, además de su  $E_g$  y la posición de su BV y BC también debe ser químicamente estable, no sufrir fotocorrosión y deben tener un mínimo impacto ambiental. También se deben de considerar otras características importantes que influyen en la promoción de su actividad fotocatalítica: estructura cristalina, tamaño de partícula, área específica, etc.



**Figura 1.3** (a) Representación esquemática del modelo de bandas de un SC y (b) Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para los semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.

### Fotocatálisis heterogénea

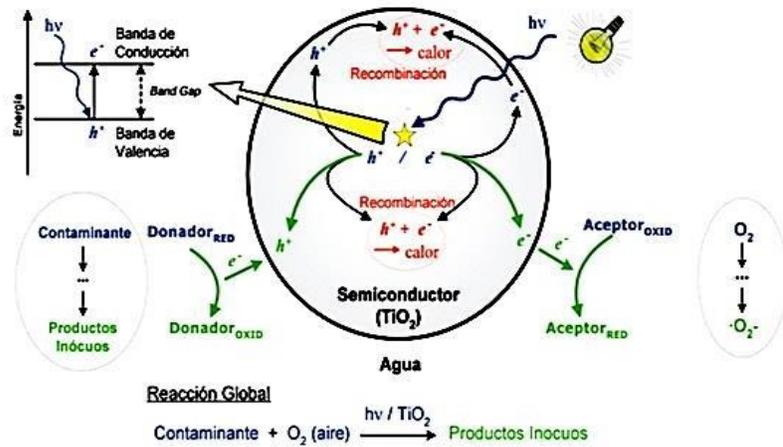
Dentro de los PAOs fotoquímicos, la *fotocatálisis heterogénea FH* es el proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido (el fotocatalizador, normalmente un SC). La FH es definida por la IUPAC <sup>46</sup> como “*el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación por acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador, habitualmente un semiconductor (SC)) que absorbe luz en forma directa o indirecta a través de un sensibilizador y está involucrado en la transformación química de los demás participantes de la reacción*”. Por su parte, el estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción, formando intermediarios reactivos y regenerándose después de cada ciclo de interacciones.

Las reacciones químicas que constituyen el proceso se desarrollan en la interfaz fotocatalizador-solución. El SC puede excitarse por absorción directa de los fotones de la fuente luminosa o en forma indirecta, a través de un sensibilizador. En este último caso, las que absorben la radiación son moléculas adsorbidas o unidas a la superficie del SC, generalmente colorantes, que, una vez excitadas, suministran electrones al fotocatalizador. La excitación directa es la que más se ha estudiado hasta el momento.

### Interacción del semiconductor con la radiación

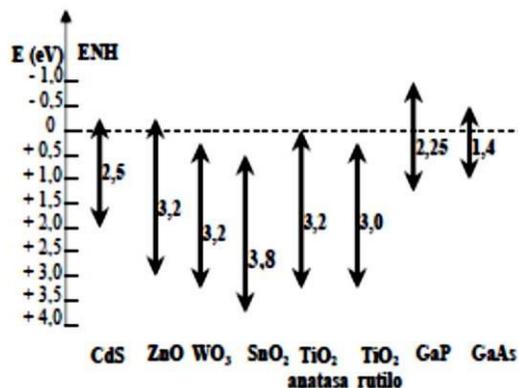
Por absorción de un fotón de energía igual o mayor que la de su  $E_g$ , un electrón de la BV de un SC es promovido a la BC con la generación simultánea de un hueco en la BV (fotoexcitación) (Fig. 1.4). El  $e^-$  y el  $h^+$  pueden recombinarse en la superficie o en el volumen del SC en unos pocos nanosegundos y la energía

almacenada en ellos se disipa como calor (recombinación no radiativa) o, en algunos casos, mediante la emisión de un fotón (recombinación radiativa).



**Figura 1.4** Procesos en la interfase SC-solución bajo irradiación: generación del par  $e^-/h^+$ , recombinación superficial y en el volumen, transferencia de electrones.

Desde el punto de vista fotocatalítico, la recombinación es siempre un proceso improductivo y debe disminuirse su probabilidad para permitir que el  $e^-$  y el  $h^+$  reaccionen con sustancias adsorbidas en la superficie del SC, originando así un proceso redox. Una de las metas de la mayoría de los trabajos de investigación desarrollados en los últimos tiempos en el campo de la fotocatalisis es tratar de disminuir esta recombinación, por ejemplo por la presencia de un campo eléctrico, de trampas, o de aceptores de  $e^-$  y/o  $h^+$ . Además si los átomos del SC cercanos a la superficie tienen orbitales y enlaces con propiedades diferentes a los del seno del SC; esto genera estados superficiales localizados, algunos con energías dentro del *band gap*, que pueden actuar en forma contrapuesta: como trampas para los portadores de carga, disminuyendo la recombinación y mejorando así las propiedades catalíticas del material, o como centros recombinación. Independientemente de la mayor o menor probabilidad de recombinación, la reacción sólo podrá producirse cuando los potenciales de reducción del donador y del aceptor se encuentren dentro de la región comprendida por la BC y la BV (Fig. 1.5).



**Figura 1.5** Posición relativa de los extremos de la BC y BV de varios SC en solución acuosa a valor de pH=1

Existe una gran variedad de materiales con propiedades adecuadas para actuar como fotocatalizadores, por ejemplo, los presentados en la Tabla 1.1. Estos materiales, además de tener bajo costo, tienen la ventaja de poder ser excitados con luz de longitudes de onda relativamente largas, lo que les permite absorber parte de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra ( $\lambda > 310$  nm), con todo lo que implica, desde el punto de vista económico y ambiental, la utilización de una fuente de energía como el sol.

**Tabla 1.1.** Energías de banda prohibida y posición de banda de algunos semiconductores utilizados en fotocátalisis.

Semiconductor	Eg(eV)	Eg(nm)
TiO <sub>2</sub>	3.2	380
SnO <sub>2</sub>	3.9	318
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336
WO <sub>3</sub>	2.8	443
CdS	2.5	497

### Dióxido de titanio como fotocatalizador

Para ser aplicado en FH, un SC debe cumplir con los siguientes requisitos: (a) ser fotoactivo y absorber luz visible o del UV-cercano, (b) ser inerte en el medio de reacción, tanto química como biológicamente, (c) no modificar su estructura física o química bajo irradiación luminosa a la longitud de onda de trabajo, es decir, ser fotoestable, y (d) ser económico. El TiO<sub>2</sub> satisface todos estos requisitos y por ello es el fotocatalizador más utilizado, sin embargo, presenta algunas desventajas que reducen su eficiencia en las reacciones, entre las más importantes destacan, la relativamente alta velocidad de recombinación del par  $e^-/h^+$  y su mínima capacidad de absorción en el espectro visible. Esto ha motivado el desarrollo de numerosos trabajos de

investigación con el objetivo de aumentar su eficiencia. Entre las estrategias estudiadas podemos mencionar las siguientes: (a) modificación de la superficie del TiO<sub>2</sub> por recubrimiento con metales de transición o nobles (por ej. Fe, Co, Cu, Au, Pt, etc.)<sup>47-49</sup> y con N<sub>2</sub>, C, S u otros no metales<sup>10,50,51</sup>, (b) por modificación con otro tipo de SC<sup>52</sup>, (c) por recubrimiento con colorantes para aumentar su absorción en el visible y mejorar el aprovechamiento del espectro solar<sup>53</sup> y (d) mediante la obtención de materiales con partículas de tamaño pequeño (nanométricas).<sup>54,55</sup>

El TiO<sub>2</sub> se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas conocidas: anatasa, rutilo, y brookita.<sup>8</sup> Se ha demostrado experimentalmente que la fase anatasa presenta más alta actividad fotocatalítica comparada con las otras dos fases cristalinas.<sup>56</sup> Cuando el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa es irradiado con luz ultravioleta ( $\lambda < 380$  nm) con energía mayor a la energía de banda prohibida del material ( $E_g = 3.2$  eV) visto como semiconductor, entonces ocurre una reacción fotocatalítica, generándose la descomposición de materiales orgánicos y obteniendo como productos finales agua, CO<sub>2</sub> y ácidos minerales (mineralización).<sup>57</sup> Debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y su estabilidad química, el TiO<sub>2</sub> tiene un amplio campo de aplicaciones, lo que ha motivado muchas de las investigaciones recientes.

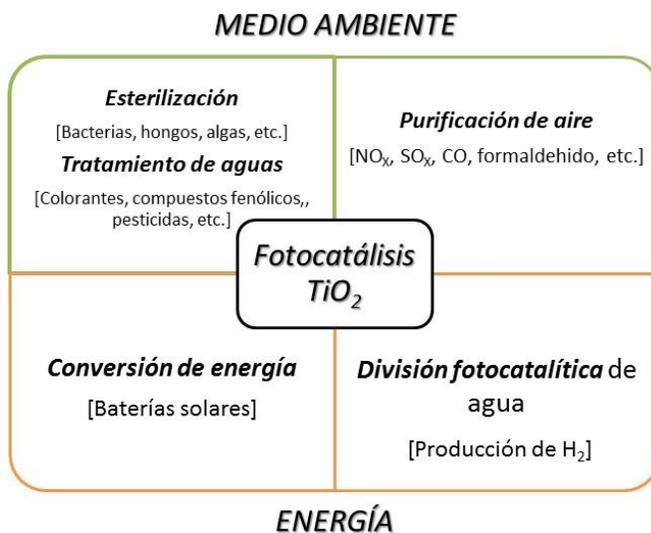
El TiO<sub>2</sub> es usado en fotocatálisis heterogénea, en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gases, como pigmento blanco (en pinturas y productos cosméticos) como recubrimiento protector a la corrosión, como recubrimiento óptico, en cerámicos y en dispositivos eléctricos y además juega un papel importante en implantes de hueso debido a que es un material biocompatible.<sup>58,59</sup> Algunas aplicaciones del TiO<sub>2</sub> y sus fases se presentan en la Tabla 1.2.

La fotoactividad del TiO<sub>2</sub> es una de las propiedades más atractiva tecnológicamente y es por eso que un mejor entendimiento de su actividad fotocatalítica es una de las principales líneas de investigación orientada a su utilización a una mayor escala tecnológica.

**Tabla 1.2** Aplicaciones del dióxido de titanio y sus fases.

Fase	Brookita	Anatasa	Rutilo
<b>Estructura cristalina</b>	Ortorrónica	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple
<b>Estabilidad (°C)</b>	< 400°C	300-700°C	500-1200°C
<b>Band gap (eV)</b>	-----	3.2 (indirecta)	3.0 (indirecta)
<b>Aplicaciones</b>	Microelectrónica	Fotocatálisis Bactericida Celdas solares Aislante y dieléctrico	Pigmentos Catalizador Joyería

La energía de banda prohibida de las fases cristalinas anatasa (3.23 eV) y rutilo (3.02 eV) del  $\text{TiO}_2$ , permite que se generen pares electrón/hueco en el semiconductor, lo que incrementa la facilidad para que se den reacciones de oxidación. Adicionalmente la fase cristalina anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas ( $T < 600\text{ }^\circ\text{C}$ ), lo que explica su mayor superficie para la adsorción de sustancias y la fotocatalisis. Las propiedades fotoeléctricas y fotoquímicas del  $\text{TiO}_2$  son otro punto de investigación activa. El trabajo inicial de Fujishima y Honda<sup>1</sup> sobre fotólisis de agua con electrodos de  $\text{TiO}_2$  ha estimulado muchos trabajos recientes, es así como una de las aplicaciones actualmente más investigadas de este material es su utilización para la degradación de moléculas orgánicas en el tratamiento de aguas residuales. Algunas de las principales aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  mediante procesos fotocatalíticos heterogéneos son presentadas en la Figura 1.6.



**Figura 1.6** Aplicaciones fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  en procesos de remediación ambiental y conversión de energía.

### Dióxido de titanio mesoporoso

Los más recientes estudios para mejorar las propiedades y la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  incluyen la síntesis de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso,<sup>13,32,60</sup> el uso de diferentes morfologías de  $\text{TiO}_2$  (nanocables, nanotubos, y nanoesferas),<sup>61-63</sup> la reducción de la aglomeración en polvos<sup>35</sup> y los tratamientos superficiales de  $\text{TiO}_2$ .<sup>64</sup> Los  $\text{TiO}_2$  mesoporosos son materiales que han mostrado propiedades para aplicaciones fotocatalíticas debido a que forman una red de partículas continua, que puede ser beneficioso en comparación con nanopartículas individuales separadas, en particular para la recuperación del catalizador. Las razones del bajo número de estudios realizados en  $\text{TiO}_2$  mesoporosos como un fotocatalizadores están probablemente relacionados con las dificultades experimentales para obtener un material ordenado.

Dos de los factores más importantes que afectan la actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> son su superficie específica en una estructura continua en lugar de partículas discretas y su cristalinidad. Esta continuidad se espera que contribuya a provocar que el electrón se transfiera dentro del material más fácilmente lo que resultara en una mayor actividad.

Para la síntesis de TiO<sub>2</sub> mesoporosos como fotocatalizadores activos se han explorado diferentes métodos; sol-gel, hidrotermal, sonoquímico, microondas y electrodeposición. En la última década TiO<sub>2</sub> mesoporosos<sup>65</sup> han sido sintetizados con o sin el uso de plantillas de tensoactivos orgánicos. Se han utilizado como plantillas agentes directores de estructura para la organización de la formación de redes de TiO<sub>2</sub> y de otras especies de óxidos mixtos en soluciones no acuosas.

Las plantillas orgánicas más utilizadas comúnmente son copolímero de tres bloques; Pluronic 123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) y Pluronic 127 (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>).<sup>12,66,67</sup>

**Tabla 1.3** *Rutas de síntesis, propiedades texturales de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mesoporosos y su aplicación en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.*

Ruta de Síntesis	Director de estructura	Fase cristalina	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	D <sub>poro</sub> (nm)	Contaminante modelo	Ref.
Sol -gel	CTAB	A	340	3.2	Rd6G	[71]
		A	281	5	MB, BR, MO	[75]
		A	232	4	2-prOH	[72]
	Tween 80	A	147	4	MB, <i>E.coli</i>	[76]
	P104	A	120	7-9	Ác.Esteárico	68
	P123	A + R	91.7	4.5	Fenol	[79,69,70]
A		175	6.7	CH <sub>3</sub> Br	69,70	
A + R		171	2.6	Benceno		
	PEO y PEG	Á	214	2.2	<i>E.coli</i>	[77]
Hidrotérmico	CTAB	A + B	71	2.5	RdB, Fenol	[78]
Electroquímico	TMAH	A	156	8	MB	[73]
Microondas	TDA	A	90.4	5	MB	[74]
Sonoquímico	P123	A + B	112	6.7	n-Pentano	[71,72][71,72]

Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), óxido de polietileno (PEO), Polietilenglicol (PEG), Hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), tetradecilamina (TDA), anatasa (A), rutilo (R), brukita (B), Rodamina 6G (Rd6G), Rodamina B (RdB), azul de metileno (MB), Rojo bromopirrol (BR), naranja de metilo (OM), 2-propanol(2-prOH), *Escherichia coli* (E.Coli).

Otros tensoactivos empleados para dirigir la formación de mesoporosa TiO<sub>2</sub> incluyen tetradecil fosfato y , dodecil fosfato, Tween 80,<sup>73</sup> tetradecilamina,<sup>74</sup> y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).<sup>75-77</sup>

Estos materiales han sido más ampliamente utilizados para fotodegradación de diversos contaminantes y agentes patógenos, como el azul de metileno (MB),<sup>78,79</sup> naranja de metilo (MO),<sup>80</sup> *Escherichia coli* (*E. coli*),<sup>81,82</sup> Rodamina B (RhB),<sup>83</sup> Rodamina 6G (Rh6G),<sup>76</sup> y Fenol<sup>84</sup> (ver Tabla 1.3). Fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> mesoporosos sintetizados mediante el uso de copolímeros tribloque F127, poliestireno y sílice<sup>85</sup> han sido reportados para la degradación eficiente de los contaminantes metanol, naranja de metilo y rodamina B respectivamente. Estos catalizadores mesoporosos sintetizados superaron a fotocatalizadores como el Degussa P25 y Hombicat UV-100<sup>86</sup> disponibles comercialmente en su actividad fotocatalítica. Generalmente la extracción con solventes o el tratamientos térmicos a baja temperatura se utilizan para eliminar los surfactantes usados en la preparación de TiO<sub>2</sub> mesoporoso. Sin embargo, el TiO<sub>2</sub> amorfo y semicristalino preparado de esa forma tiene una actividad fotocatalítica insignificante.<sup>67</sup>

Los tratamientos térmicos a altas temperaturas necesarios para alcanzar la fase más activa de TiO<sub>2</sub> (anatasa) generalmente inducen la recristalización de la estructura mesoporosa, así como una drástica disminución del área superficial debido a la sinterización del material y el crecimiento del cristal.<sup>87</sup> Entre los métodos más utilizados para evitar la sinterización de la estructura mesoporosa de TiO<sub>2</sub>, el dopaje con fósforo ha llamado la atención en los últimos años.<sup>87-89</sup> Kőrösi et al.,<sup>89</sup> fabricaron una serie de muestras de TiO<sub>2</sub> modificado con fosfato por el método sol-gel, describen que el fosfato superficial retrasa la formación de la fase anatasa, el crecimiento de los cristalitos y la transformación de la fase anatasa-rutilo. Lin et al.,<sup>90</sup> mostraron que el dopaje con fósforo puede inhibir eficazmente el crecimiento del grano y aumenta el área específica de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

La menor sinterización de la estructura mesoporosa en los materiales con fósforo, está relacionada con los grupos hidroxilo superficiales no condensados que pueden reaccionar con los iones fosfato, lo que conduce a la reticulación completa en el material. Esta estructura de red, que está firmemente unida a la superficie de los materiales mesoporosos, puede resistir eficazmente la contracción de los canales de poro durante el tratamiento térmico o hidrotérmico.<sup>67</sup>

#### Dióxido de titanio modificado con cationes Fe<sup>3+</sup>

Como se ha mencionado con anterioridad el TiO<sub>2</sub> presenta algunas desventajas que reducen la eficiencia de las reacciones, tales como la relativamente alta velocidad de recombinación de los pares  $e^-/h^+$  y la falta de absorción en el espectro visible, que limitan la fotocatalítico aplicaciones y restringir su reactividad a la región UV solamente. El aumento de la actividad fotocatalítica para el tratamiento de contaminantes en fase acuosa es tema de interés desde hace varios años y para su consecución se han empleado diversas estrategias entre las cuales deben destacarse dos:

a) el agregado de aceptores o donadores de electrones al sistema fotocatalítico a modo de disminuir la recombinación de  $e^-$  y  $h^+$ , proceso muy perjudicial para la fotocatalisis.

b) la modificación de la estructura y composición del catalizador y los caminos seguidos en este sentido ya han sido mencionados, entre ellos se encuentran, la modificación con metales y no metales, modificación con otros semiconductores, recubrimiento con colorantes para extender la utilización al espectro solar u obtención de muestras con partículas nanométricas.

La incorporación de elementos de transición es una manera adecuada para mejorar las características ópticas del  $TiO_2$  al provocar un desplazamiento batocrómico (desplazamiento hacia el rojo,  $\lambda=610$  nm) de la respuesta de la absorción y la prevención de la recombinación  $e^-/h^+$ , lo que aumenta el tiempo de vida del fotocatalizador para el proceso de mineralización.<sup>25,91</sup>

El uso de cationes de  $Fe^{3+}$  con una energía de banda prohibida  $E_g$  de 1.9 eV es uno de los candidatos más prometedores que puede efectivamente mejorar las características fotocatalíticas del dióxido de titanio debido a su configuración electrónica semi-llena y la similitud del radio iónico de  $Fe^{3+}$  (0.64 Å) con la de  $Ti^{4+}$  coordinado (0.68 Å).<sup>21</sup>

Varios autores afirman que la incorporación de  $Fe^{3+}$  en la estructura del  $TiO_2$  mejora las características fotocatalíticas del  $TiO_2$  mediante la reducción del band gap en alrededor de 2.0 eV y la ampliación de la respuesta a la fotoexcitación en la región visible.<sup>92,93</sup> Trabajos recientes se han dedicado a estudiar la influencia del óxido de hierro en las características físico-químicas y ópticas del  $TiO_2$  para su uso en la degradación de varios contaminantes orgánicos. Los resultados obtenidos indican que la existencia de una cantidad apropiada de hierro (III) (<10%) desplaza la reactividad fotocatalítica hacia una dirección más favorable,<sup>14,21,94</sup> esto puede deberse a que el  $Fe^{3+}$  reemplaza al  $Ti^{4+}$  en la red del  $TiO_2$  formando bandas localizadas cerca de la parte inferior de la BC y disminuye la energía de banda prohibida. La BC y la BV del  $TiO_2$  tienen un potencial eléctrico de -0.2 a -0.65 y 2.6 a 3.0 eV, respectivamente,<sup>95</sup> por lo tanto puede proporcionar electrones para la reducción de  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  mediante las reacciones mostradas a continuación;<sup>96</sup>



Esto permite que los electrones generados sobre la superficie del  $TiO_2$  por irradiación UV puedan ser atrapados por las dos semi-reacciones de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  y  $Fe^{2+}/Fe^0$ , lo que inhibe la recombinación del par  $e^-/h^+$ . Elghniji et al. sintetizaron  $TiO_2$  dopado con  $Fe^{3+}$  catalizado en medio ácido mediante un proceso sol-gel e indican que los iones  $Fe^{3+}$  pueden ser insertados con éxito en la red cristalina del  $TiO_2$  mediante la sustitución de  $Ti^{4+}$  que induce un desplazamiento al rojo del borde de absorción del  $TiO_2$  hacia la región visible.<sup>97</sup> Abbas et al, prepararon anatasa modificada con óxido de hierro por el método de intercambio de ligandos e

indican que la existencia de óxido férrico quimisorbida sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  mejora la respuesta fotocatalítica de las muestras bajo la luz ultravioleta y visible.<sup>98</sup> Además, indican que las especies de óxido de hierro superficiales rápidamente capturan los electrones excitados en la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  para suprimir la recombinación a través de las vacantes de oxígeno superficiales.<sup>99</sup>

Recientemente Sun et al, reportaron que la existencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en el seno de la partícula puede atrapar los electrones fotogenerados y transferirlos a las especies pre-adsorbidas para formar especies activas, mientras que la incorporación de los sitios de  $\text{Fe}^{3+}$  en la superficie de la muestra puede atrapar los huecos. Estos diferentes roles de  $\text{Fe}^{3+}$  aumenta la eficiencia de separación y transferencia de carga en los sistemas de  $\text{Fe-TiO}_2$  y aumentan la oxidación fotocatalítica de los contaminantes bajo irradiación de luz visible.<sup>92</sup>

### Soportes fotocatalíticos

El soporte tiene como función dispersar los diferentes componentes catalíticos depositados en él. Puede así mismo actuar como soporte diluyente y estabilizador de los componentes activos, también puede, en muchos casos, contribuir a la actividad catalítica. En esos casos puede presentar sus propios centros activos para la transformación de productos intermedios, como es el caso de catalizadores multifuncionales. También pueden modificar la estructura de los metales u óxidos activos depositados en su superficie, o puede reaccionar químicamente con dichos componentes activos.<sup>100</sup> El soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

Desde el punto de vista práctico, el soporte ideal para fotocatálisis debe satisfacer varios criterios:<sup>101</sup>

- (1) Fuerte adhesión entre el fotocatalizador y el soporte.
- (2) Mantener la actividad del fotocatalizador después del proceso de unión;
- (3) Ofrecer una alta superficie específica y
- (4) Tener una fuerte afinidad de adsorción hacia los contaminantes

Los soportes utilizados ampliamente incluyen vidrio, carbón activado, gel de sílice y materiales poliméricos. Muchos otros materiales poco comunes también han sido explorados. Estos incluyen piedra pómez, celulosa, acero, arcillas de alúmina, la arena de cuarzo y otros.<sup>35,102</sup> A continuación revisaremos brevemente los soportes comúnmente utilizados.

#### *Materiales de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ )*

Materiales de sílice tales como geles de sílice y óxidos mixtos de sílice-dióxido de titanio se han utilizado comúnmente como soporte para simplificar la separación del fotocatalizador después de la reacción en fase acuosa. La estructura porosa del soporte de sílice podría mejorar la actividad fotocatalítica y el rendimiento de  $\text{TiO}_2$ .<sup>29,103</sup> Chen et al.<sup>38</sup> informaron de que el gel de sílice tiene una gran área superficial específica, alta estabilidad térmica y buena capacidad de sedimentación. La gran superficie específica de la sílice puede

mejorar potencialmente la actividad fotocatalítica mediante la creación de más superficie de  $\text{TiO}_2$  fácilmente disponible para llevar a cabo las reacciones, así como mejorar las propiedades de adsorción hacia el sustrato a degradar.<sup>39</sup> Adicionalmente la transparencia de sílice permite la penetración de los fotones para que estos puedan alcanzar la superficie del catalizador. Por otro lado también observaron que el área superficial disminuyó linealmente con la temperatura de calcinación y con el aumento de la carga de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, una disminución lenta de superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  puede significar una buena deposición de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en la superficie del gel de sílice. Recientemente, sílices mesoporosas como SBA-15 y MCM-41 han sido utilizados como soporte para  $\text{TiO}_2$ .<sup>103,104</sup> Como estos materiales mesoporosos tienen mayor área de superficie activa, se espera que estos materiales puedan tener eficiencias fotocatalíticas mejoradas que el dióxido de titanio puro.

En la investigación realizada por López-Muñoz et al.,<sup>103</sup> dos tipos de materiales de sílice fueron elegidos como soportes,  $\text{SiO}_2$  amorfa y SBA-15. Los efectos estructurales de la sílice como soporte en la fotodegradación de compuestos de cianuro fueron investigados. Se reportó que la mayor degradación de compuestos de cianuro se logró mediante el uso del  $\text{TiO}_2$  soportado en SBA-15 comparado con el soportado sobre sílice amorfa. Por lo tanto, llegaron a la conclusión de que las propiedades texturales de los materiales soporte pueden influenciar fuertemente la actividad fotocatalítica del fotocatalizador inmovilizado.

#### *Vidrio*

Comúnmente, vidrio de borosilicato se utiliza como sustrato de recubrimiento porque puede mantener su estructura a una alta temperatura de calcinación y es altamente transparente.<sup>105</sup> Un gran número de materiales de vidrio son comúnmente utilizados en la fotodegradación de agua contaminada, entre ellos se encuentran placas, esferas o perlas, tubos de diferentes morfologías y anillos de vidrio.<sup>39,106</sup> Generalmente, la idoneidad efectiva de la forma/naturaleza del vidrio como un soporte de fotocatalizadores se determina por el tipo de fotorreactor utilizado en el proceso de fotodegradación.

#### *Carbón activado*

El carbón activado es un material extremadamente poroso y tiene una área superficial específica muy grande. Estas propiedades llevan a que se le considere un material con gran potencial en los procesos fotoquímicos. Como un soporte, el carbón activado puede aumentar la velocidad de fotodegradación al permitir que una cantidad creciente de sustrato pueda entrar en contacto con los centros activos de  $\text{TiO}_2$  a través de los medios de adsorción.<sup>33</sup>

Se ha reportado que el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) generado por el fotocatalizador no migra muy lejos de la centros activos del catalizador,<sup>107</sup> la investigación realizada por Matos et al.,<sup>108</sup> sobre los efectos sinérgicos indican que un aumento de la adsorción de los contaminantes en la fase de carbón activado seguido de cerca por una efectiva transferencia de  $\cdot\text{OH}$  induce un proceso de fotodegradación completa.

### *Materiales poliméricos*

Una amplia variedad de materiales poliméricos han sido probados como soportes, por ejemplo, películas de polietileno, perlas de poliestireno, botellas de polietileno, tubos de cloruro de polivinilo y placas de policarbonato.<sup>101</sup> Los materiales poliméricos son químicamente inertes, mecánicamente estables, baratos y fácilmente disponibles.<sup>62</sup> Adicionalmente el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> se puede recubrir fácilmente al someterse a un tratamiento térmico sencillo. El tereftalato de polietileno (PET) ha sido utilizado para exponer el agua potable a la luz solar para la desinfección con energía solar,<sup>109</sup> la oxidación solar y la eliminación de arsénico.<sup>110</sup>

### Métodos de preparación de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub>

Muchos métodos han sido reportados para la producción de nanopulvos de TiO<sub>2</sub>, entre ellos podemos mencionar; la descomposición química de vapor,<sup>14,40</sup> el método sol-gel,<sup>76,102</sup> ultrasonido, irradiación,<sup>111</sup> etc. La literatura reciente muestra que la técnica de sol-gel es el método más comúnmente utilizado para la preparación de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> ó TiO<sub>2</sub> dopados.<sup>29,112</sup> La ventaja de este método es que facilitan la síntesis de tamaño nanométrico de TiO<sub>2</sub> cristalizado en polvo de alta pureza a temperatura relativamente bajas.<sup>113</sup> Otros investigadores han utilizado variantes del método sol gel, como son; método sol-gel modificado,<sup>114</sup> método sol-gel asistida por ultrasonidos,<sup>115</sup> el método de aerogel,<sup>116</sup> métodos similar a sol-gel,<sup>117</sup> sol-gel con foto-descomposición reductiva,<sup>118</sup> y precipitación por sol gel.<sup>115</sup>

### Proceso Sol-Gel

Se le llama proceso sol-gel al proceso en el cual una solución se somete a una transición sol-gel.<sup>119,120</sup> Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nanómetros (10<sup>-9</sup> m). Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros del orden de sub-micrones ( $\ll 10^{-6}$  m), que atrapa e inmoviliza a una fase líquida, y cuyas cadenas poliméricas tienen una longitud promedio mayor que un micrómetro.

Es una vía de síntesis apropiada para la preparación de materiales, dado que brinda la posibilidad de obtener productos de alta pureza con propiedades específicas a bajas temperaturas. En la etapa inicial, el compuesto de partida participa en una serie de reacciones de hidrólisis y condensación que conducen a formar partículas (soles particulados) o polímeros (soles poliméricos), uniformemente distribuidos en el solvente. La mayoría de los geles óxidos de interés tecnológico son preparados por hidrólisis de alcóxidos, M(OR)<sub>n</sub>, y sus derivados, donde R es un grupo alquilo.

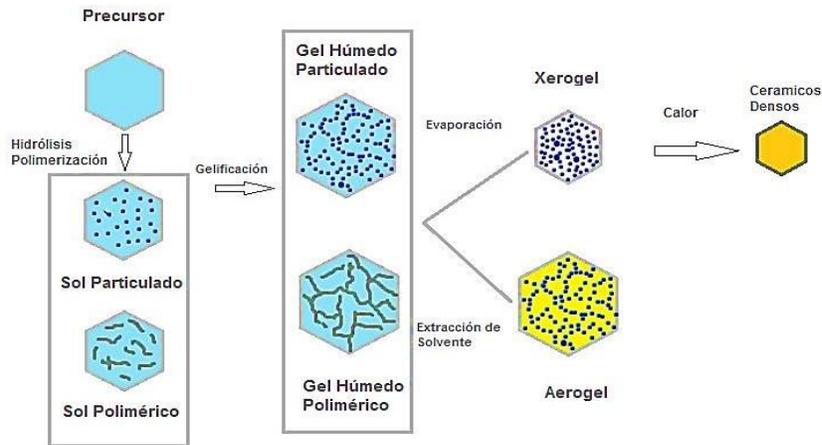
A partir de un mismo precursor, variando las condiciones de síntesis, se pueden obtener tanto geles particulados como poliméricos. En sistemas no acuosos, la solubilidad de la fase sólida es muy limitada y por

Lo tanto condensación es prácticamente irreversible. Las uniones entre estas partículas forman un entramado que se extiende por el medio líquido, dando lugar al gel, Figura 1.7.

Las reacciones de condensación que llevan a las partículas ocurren de manera tal que los enlaces M-O-M tienden a ser máximos, llevando a un mínimo de grupos hidroxilo ubicados en la superficie. El crecimiento de las partículas primarias ocurre mediante un proceso reversible, en el cual las partículas de menor tamaño, con mayor curvatura, se redisuelven y reprecipitan sobre las partículas de mayor tamaño, de menor curvatura.

A partir de este punto, la formación del gel depende de la relación entre la velocidad de las reacciones de crecimiento y de unión de partículas que varían marcadamente con el pH y la fuerza iónica.

La transición sol-gel o punto de gelificación es el momento en el cual las unidades están conectadas por condensación de polímeros o por agregación de partículas, formando un agregado de gran tamaño. En este esquema, el gel se forma cuando la conectividad entre unidades produce una trama elástica y con alta viscosidad, que no fluye.



**Figura 1.7** Representación esquemática de los pasos de procesos sol-gel.

En el punto de gelificación coexisten el agregado gigante con unidades más pequeñas en la fase sol y durante las primeras etapas de envejecimiento estas últimas se unen al agregado gigante, consolidándose más la estructura del gel.<sup>121</sup> Después de la transición sol-gel, la fase solvente es eliminada de los poros de la red interconectada. Si ésta es eliminada por secado convencional, tal como evaporación, el resultado es un xerogel, si es eliminada a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel.

Una propiedad única del proceso sol-gel es la habilidad para ir desde el precursor molecular al producto, permitiendo un mejor control de todo el proceso y la síntesis de una gran diversidad de materiales. Por tanto, el control real del proceso sol-gel requiere relacionar la reactividad química para la formación del gel y la morfología del producto obtenido. Es posible modificar el tamaño, estructura y propiedades de los materiales obtenidos modificando el pH, los precursores, el solvente, etc, de la solución.<sup>122</sup>

## OBJETIVOS

---

### Objetivo general.

Estudiar el efecto de la incorporación de fotocatalizadores  $\text{TiO}_2$  (P123) y  $\text{TiO}_2$  (P123)- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en una matriz de  $\text{SiO}_2$  mesoporosa y evaluar su desempeño en la fotodegradación de contaminantes ambientales bajo radiación UV y Visible.

### Objetivos Particulares.

- ❖ Síntesis de catalizadores  $\text{TiO}_2$  (P123) y  $\text{TiO}_2$  (P123)- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dispersos en una matriz de  $\text{SiO}_2$  utilizando el método sol- gel.
- ❖ Caracterización de los materiales mediante diferentes técnicas fisicoquímicas (fisorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX), análisis térmicos (ATG/DSC), espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (ERD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopia infraroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de transmisión (MET) y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).
- ❖ Evaluar la actividad fotocatalítica en las reacciones de fotodegradación de las moléculas modelo Rojo Congo y Rodamina B bajo radiación de luz UV y visible.
- ❖ Analizar los resultados de las técnicas de caracterización para determinar y correlacionar los factores que influyen en su actividad fotocatalítica.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### Parte experimental

#### *Materiales*

En este capítulo se describen los reactivos, materiales y las metodologías de síntesis utilizadas para la elaboración de los materiales. También se hace una descripción de las técnicas y los instrumentos utilizados para la caracterización físico-química aplicada para el estudio de los materiales. Finalmente se detalla la metodología utilizada para el seguimiento de la evaluación fotocatalítica durante el tratamiento de los contaminantes orgánicos en fase acuosa. Todos los reactivos y productos químicos utilizados en la síntesis de los materiales son de calidad analítica (Tabla 2.1). El TiO<sub>2</sub> Evonik-Degussa P25, se utilizó como se obtuvo del proveedor y agua desionizada Millipore.

**Tabla 2.1** *Materiales utilizados durante la síntesis de los materiales estudio.*

Reactivo	Proveedor	Pureza
n-Butóxido de titanio (IV) Ti(C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Ti)	Stream Chemicals	97%
Tetraetoxisilano (TEOS)	Stream Chemicals	99%
Nitrato de Hierro(Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	Sigma-Aldrich	98%
Pluronic 123 (PO <sub>20</sub> EO <sub>70</sub> PO <sub>20</sub> )	Sigma-Aldrich	99%
1-Butanol (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	J.T. Baker	99%
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	J.T. Baker	96%
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	J.T. Baker	70%
Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	J.T. Baker	85-87%
Hidróxido de amonio (NH <sub>4</sub> OH)	J.T. Baker	30%
Rojo Congo (Na <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> )	Sigma-Aldrich	98%
Rodamina B (C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> FO <sub>4</sub> )	Sigma-Aldrich	98%

#### *Síntesis de fotocatalizadores*

Preparación de TiO<sub>2</sub> mesoporoso.

Los materiales P/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> fueron sintetizados por el método sol- gel, utilizando un mecanismo de plantilla suave con Pluronic 123 como agente director de la estructura. Pluronic 123 (2g) fue disuelto en etanol absoluto (30 mL), a continuación se le añadió (30 mL) de n-butóxido titanio y la mezcla resultante se agitó

por 2 h. Se añadió ácido fosfórico (0.3 mL) a la solución para preparar muestras de  $\text{TiO}_2$  con una relación P/ $\text{TiO}_2$  de 0.2 (% peso) La suspensión resultante se agitó durante 2 h, seguido de la adición de agua desionizada (8 mL) y la agitación continuó durante otras 24 h. La síntesis de la material libre de fosfato se realizó como se describe sin la adición de ácido fosfórico. Las muestras preparadas se calcinaron a 400 °C durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. El material elaborado con ácido fosfórico se etiqueto como P/ $\text{TiO}_2$  y el material sin ácido fosfórico como  $\text{TiO}_2$ .

#### Incorporación de fotocatalizadores de P/ $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ en la matriz de sílice

Los fotocatalizadores obtenidos previamente P/ $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se incorporaron en una matriz de sílice con una relación de peso ( $\text{TiO}_2$ )/ ( $\text{SiO}_2$ ) de 15/85, respectivamente. En contenedores separados para cada material fotoactivo (P/ $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ), TEOS y etanol se mezclaron en relación molar 1: 4. La mezcla resultante se mantuvo en agitación durante 2 h, entonces, la masa necesaria de cada material previamente sintetizado es agregado, manteniendo la agitación constante por 1 h, al término se adiciona la cantidad de agua desionizada para lograr una relación final de TEOS, etanol y agua de 1:4:2.5, el pH de la solución se ajustó a 5 con  $\text{HNO}_3$ , finalmente, la temperatura se elevó a 60 °C mientras se mantenía el sistema en agitación por 12 h. Los materiales preparados se recuperaron por filtración, se lavan con agua desionizada, y secan a 70 °C, finalmente los materiales son calcinados a 400 °C por 4 h. Los materiales sintetizados se denotan como P/ $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ .

#### *Síntesis de Fe-TiO<sub>2</sub>*

3%Fe - dióxido de titanio-Pluronic 123.

Se mezclan cantidades estequiometrias de n-butóxido de titanio (IV), director de estructura Pluronic 123 y butanol en relación molar adecuado y en agitación constante a 70 °C durante 1 h. Se pesa la cantidad necesaria de nitrato de hierro y se agrega a la solución anterior. La hidrolisis se realiza adicionando lentamente agua desionizada, continuando la agitación hasta la formación del gel. Se aumenta la temperatura y agitación, dejando en añejamiento por 12 h. Los materiales se recuperan por filtración, se lavan con agua desionizada y etanol, se secan a 70 °C durante 12 h, y finalmente se calcinaron a 400 °C durante 4 h. La síntesis de los materiales con 5 y 10 % de Fe se realizó de manera similar a la descrita anteriormente.

Los materiales se denotaron como 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi donde; xFe denota el % de Fe en el material final y Ti, el dióxido de titanio.

Incorporación de fotocatalizadores FeTi (1, 3 y 5% de Fe) en la matriz de sílice.

Los fotocatalizadores obtenidos previamente  $x\text{FeTi}$  se incorporaron a la matriz de sílice en una relación de peso  $(\text{Fe-TiO}_2)/(\text{SiO}_2)$  de 20/80, respectivamente. La ruta es similar a la descrita anteriormente para los sistemas  $\text{P/TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

Los materiales fabricados se denotaron como  $3\text{FeTiSi}$ ,  $5\text{FeTiSi}$  y  $10\text{FeTiSi}$ . Como referencia se utilizó un fotocatalizador comercial (Degussa P-25). Así como pruebas de fotodegradación sin catalizador (fotólisis).

## Técnicas de caracterización

### *Difracción de rayos x (DRX).*

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la determinación de la estructura cristalina de materiales. Mediante esta es posible determinar todas las fases cristalinas presentes en una muestra de manera directa, comparando el difractograma de rayos X de dicha muestra con los difractogramas de patrones de composición conocida.

Los difractogramas obtenidos proporcionan la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X. Este análisis será de utilidad para identificar las fases presentes, además de conocer la estructura cristalina. Las reflexiones características de cada una de los compuestos presentes serán identificadas por comparación de las posiciones angulares de las líneas o picos mediante un software integrado al equipo.

Los experimentos de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Siemens D-500. La radiación monocromática empleada es  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  y con un filtro de Ni. El desarrollo consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos bajos en  $2\theta$  ( $5^\circ$ ), hasta valores altos ( $70\text{-}80^\circ$ ), con un paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo por paso de 3s.

### *Fisisorción de nitrógeno (Área superficial BET).*

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de la textura de sólidos. En la caracterización de la textura de un sólido los parámetros a determinar son: el área superficial (o superficie específica), el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros de las muestras mediante el estudio de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$ .

El área específica fue determinada en un equipo Micromeritics ASAP 2000, usando  $\text{N}_2$  como adsorbente a 77 K, empleando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La distribución de tamaño de poro se calculó por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de las isothermas de adsorción-desorción. Las muestras fueron evacuadas a  $200^\circ\text{C}$  durante 20 h, previamente a los pasos de la adsorción-desorción.

### *Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (ERD)*

La espectroscopia de UV-visible nos permitirá determinar los espectros de absorción aplicando la metodología de Kubelka-Munk para muestras sólidas con el fin de calcular los valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de los materiales puros o modificados. La función modificada de Kubelka-Munk para el cálculo de la  $E_g$  a partir de los espectros de absorción se utilizó suponiendo una transición indirecta para  $\text{TiO}_2$  como se ha informado en numerosos artículos.<sup>58,123</sup> Este método consiste en el gráfico de la función modificada de Kubelka-Munk  $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$  versus  $hv$ , donde  $F(R) = [(1 - R)^2 / (2R)]$  se calcula a partir de la reflectancia (definida como  $R = (1 - \text{Absorbancia})$ ) y  $hv$  es la energía del fotón en eV.<sup>123</sup> El valor de la  $E_g$  se calcula extrapolando la parte lineal de la función; la intersección con el eje x corresponde a la energía de banda prohibida. Esta energía determinará la región del espectro electromagnético en donde es activado el fotocatalizador para llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción, y por lo tanto que tipo energía de excitación es la adecuada, ya sea luz ultravioleta o visible.

Los valores de energía prohibida para los catalizadores se obtuvieron del espectro UV-Vis de reflectancia difusa (RD) con una extrapolación directa del espectro. Los experimentos de espectroscopia UV-Vis, se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100 marca Varian, en un rango de 200-600 nm equipado con una esfera integradora y  $\text{BaSO}_4$  como referencia.

### *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

Este método de caracterización de superficies es ampliamente utilizado, la técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica consiste en irradiar la superficie de un material con fotones provenientes de una fuente de rayos X en condiciones de ultra alto vacío.

La interacción de un fotón de rayos X (de energía  $hv$ ) con la superficie, causa que uno de los electrones de la capa K (capa interna) del átomo se desplace, con cierta energía cinética ( $E_k$ ). El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente, y su física básica se describe mediante la siguiente ecuación;

$$E_b = hv - E_k - W \quad (2.1)$$

Donde  $E_b$  es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $hv$  es la energía de la fuente de rayos X,  $E_k$  es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS y  $w$  es la función trabajo del espectrómetro y refleja un factor de corrección del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos .

Los estudios de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se realizaron en un equipo VG Scientific Microtech Multilab ESCA 2000 equipado con un analizador de electrones hemisférico y con fuente de rayos

X AlK<sub>α</sub> (hv=1486.6 eV). La posición de los picos de energía se calibro usando la energía de enlace del pico del carbono 1s a 284.50 eV.

#### *Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)*

La espectroscopia FTIR (por sus siglas en inglés) es una técnica basada en las vibraciones atómicas de una molécula al hacer pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinar qué cantidad de radiación es absorbida a cierta longitud de onda.

Los movimientos de las moléculas son de tres tipos: traslacional, rotacional y vibracional. El movimiento traslacional consiste en el desplazamiento del centro de masa de la molécula a través del espacio; por su parte, la rotación es el giro que puede realizar una molécula, respecto a su centro de masa, alrededor de ejes mutuamente perpendiculares; finalmente los movimientos vibracionales son el resultado de las oscilaciones de los átomos con respecto a sus posiciones de equilibrio.<sup>124</sup> Una molécula solo absorbe radiación cuando la frecuencia de la luz infrarroja incidente es igual a la frecuencia de los movimientos vibracionales, esto es cuando el movimiento de vibración de una pequeña parte de la molécula se incrementa mientras el resto no se altera. Una característica importante para que una molécula presente absorción en el infrarrojo es que durante la vibración un momento dipolar eléctrico de la molécula cambia. Las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud del enlace o en el ángulo del enlace de la molécula.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un equipo Perkin Elmer IR con módulo ATR en un intervalo de 4000 a 350 cm<sup>-1</sup> a una resolución de 7 cm<sup>-1</sup>.

#### *Análisis Térmicos (TGA/DSC)*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. El objetivo de esta técnica es estudiar la influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura y, en consecuencia, las propiedades de un material para determinar de esta forma el tratamiento más adecuado. Las diferencias de temperatura en la muestra con respecto a la sustancia de referencia se deben a transiciones entalpías endotérmicas o exotérmicas, reacciones tales como aquellas causadas por fusión, cambio de estructura cristalina, reacciones de disociación o descomposición, reacciones de oxidación y reducción entre otras.

El análisis termo gravimétrico (TGA) es una técnica muy utilizada para el estudio de estabilidad térmica. La mayor parte de los cambios físicos, químicos o fisicoquímicos que puede sufrir un sólido van asociados a variaciones de masa de la muestra, así pues cuantificando estas variaciones de masa se pueden analizar los cambios producidos en el sólido.

Los análisis TGA se realizaron en un analizador térmico Pyris Diamond TG-DTA Perkin Elmer en flujo de aire. Se analizaron las muestras frescas (60 °C) mediante un programa controlado de temperatura con una rampa de calentamiento de 20 °C/min desde temperatura ambiente, hasta los 900 °C.

#### *Microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)*

La microscopía electrónica de transmisión (MET) es una técnica que permite determinar la estructura interna de los materiales, inclusive biológicos. Los materiales para MET deben prepararse especialmente para transmitir los electrones a través de la muestra. La técnica consiste en un haz de electrones, el cual es transmitido a través de una muestra ultra delgada. Una imagen es formada a partir de la transmisión de electrones a través de la muestra, magnificada y enfocada por una lente objetivo y la imagen aparece en una pantalla fluorescente en la mayoría de los MET, en un monitor, en una capa de película fotográfica o por el sensor como en una cámara CCD. En las áreas más oscuras de la imagen, la muestra es más espesa o más densa que otras áreas. Puede obtenerse así una amplificación de 300.000 veces. El detector de energía dispersiva (EDS), permite coleccionar rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis de composición química e imágenes de distribución de elementos presentes en la muestra. La morfología de muestras se estudió por microscopía electrónica de transmisión empleando un equipo JEOL 2100F, equipado con espectrómetro de energía dispersiva de rayos X.

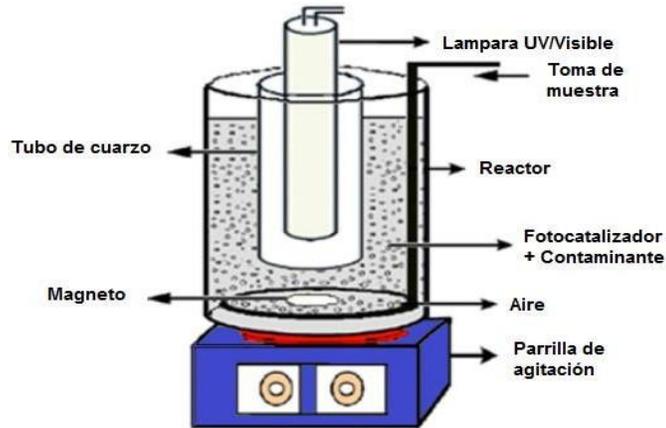
#### *Espectroscopia de fluorescencia*

Esta técnica es utilizada para determinar la formación de radicales hidroxilo, en la interfaz de la foto-iluminación semiconductor/agua. Para el procedimiento se utilizó la reacción de hidroxilación del ácido tereftálico, el cual reacciona con radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) para producir ácido 2-hidroxitereftálico, un compuesto altamente fluorescente.<sup>125</sup> El método se basa en el seguimiento de la señal a 425 nm del ácido 2-hidroxitereftálico, la intensidad fluorescente del ácido es proporcional a la cantidad de radicales  $\cdot\text{OH}$  generados en la superficie del fotocatalizador.<sup>125</sup> Los espectros de fluorescencia para los materiales fueron realizados en un espectrómetro de fluorescencia Mate FS-2 de la marca Scinco Lab.

#### **Actividad fotocatalítica (Fotooxidación de Rojo Congo y Rodamina B)**

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la degradación en disolución acuosa de dos colorantes, Rojo Congo (RC,  $\lambda = 496\text{nm}$ ) y Rodamina B (RD B,  $\lambda = 560\text{ nm}$ ). La evaluación de los materiales, se llevó a cabo en un reactor de vidrio con sistema de enfriamiento. El desarrollo de una prueba de reacción se describe a continuación; se adicionan 0.2L de solución (25 ppm RC y RD B) y 0.1 g del semiconductor en forma de polvo fino. El sistema se mantiene en agitación y flujo continuo de oxígeno. La suspensión se mantiene en la oscuridad durante 1 h para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción del

fotocatalizador. Los sistemas se irradiaron con dos tipos de fuentes de radiación luz UV y visible. En el caso de las reacciones con luz UV, el sistema fue irradiado con una lámpara de luz UV (lámpara Pen Ray,  $2\text{mW}/\text{cm}^2$ ,  $\lambda= 254\text{nm}$ ) y en el caso de las reacciones en el intervalo de luz visible se utilizó una lámpara de Xenón ( $\lambda= 380\text{nm}-700\text{nm}$ ,  $35\text{ W}$ ) colocadas en un tubo de cuarzo sumergido en la solución como se ilustra en la Figura 2.1.



**Figura 2.1** Sistema de reacción fotocatalítica.

El grado de fotodegradación de los contaminantes durante la reacción fue cuantificada analizando muestras tomadas cada 30 min en un tiempo de reacción total de 240 min, utilizando un espectrofotómetro de absorción UV-vis Varian-Cary 100, siguiendo la desaparición de la banda de absorción típica de cada contaminante (RC a 496 nm y RdB a 560 nm). El porcentaje de colorante degradado al término de cada periodo de tiempo se determinó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Colorante degradado} = (A_t/A_0) * 100 \quad (2.2)$$

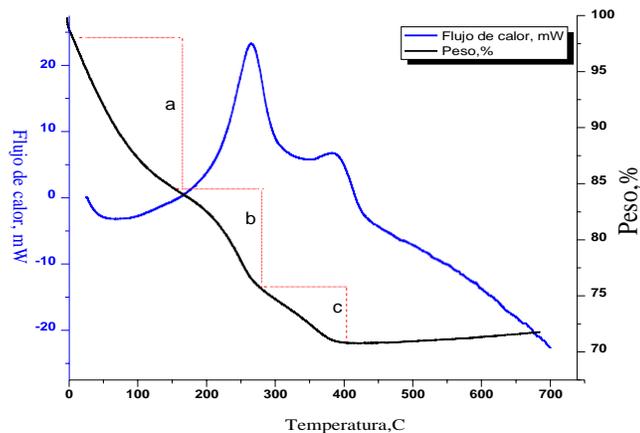
Donde;  $A_0$  representa la absorbancia de la solución inicial,  $A_t$  denota la absorbancia después del tiempo  $t$  y  $t$  es el tiempo de reacción. La concentración del colorante puede calcularse mediante la curva de calibración correspondiente representada gráficamente como la absorbancia frente a diferentes concentraciones conocidas de colorante. El grado de mineralización de la reacción se determinó mediante la prueba de carbono orgánico total no purgable (COT-NP). Finalmente la reciclabilidad de los materiales fue estudiada mediante la viabilidad de usos continuos en la descomposición del colorante modelo. Después de cada ciclo, el fotocatalizador fue recuperado por filtración, se lavó con agua destilada y después se secó en un horno de aire caliente a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar las especies orgánicas residuales adheridas en la superficie. El mismo catalizador se sumergió entonces en una nueva cantidad de solución del contaminante a la misma concentración para otro ciclo del experimento. El mismo procedimiento se siguió durante tres ciclos.

### III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON P-123 DISPERSOS EN UNA MATRIZ DE SiO<sub>2</sub>

#### Resultados y discusión.

##### Análisis térmico

Los resultados de los análisis térmicos, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el material TiO<sub>2</sub> antes de la calcinación son presentados en la Figura 3.1. La curva del material TiO<sub>2</sub> exhibió varias etapas de pérdida de peso.



**Figura 3.1** TGA/DSC de TiO<sub>2</sub> sin calcinar.

La primera etapa de pérdida de peso (a) mostrada en la curva TGA es de aproximadamente 15%, está se asocia con un proceso endotérmico entre 40 °C y 162 °C (curva DSC), ambos procesos se relacionan con la eliminación de agua absorbida y remanentes orgánicos de la síntesis. Durante la segunda etapa (b), es visible una pérdida de peso de aproximadamente 10 %, en el intervalo de 160 °C a 280 °C, en el mismo intervalo de temperatura se observa un pico exotérmico, éste fue asignado al proceso de la descomposición de la plantilla del director de estructura P123.

En la tercera etapa (c), la pérdida de peso se llevó a cabo entre 280 °C y 405 °C, con una pérdida de masa de 4%, el pico exotérmico asociado a esta pérdida correspondería al proceso de recristalización del TiO<sub>2</sub>.

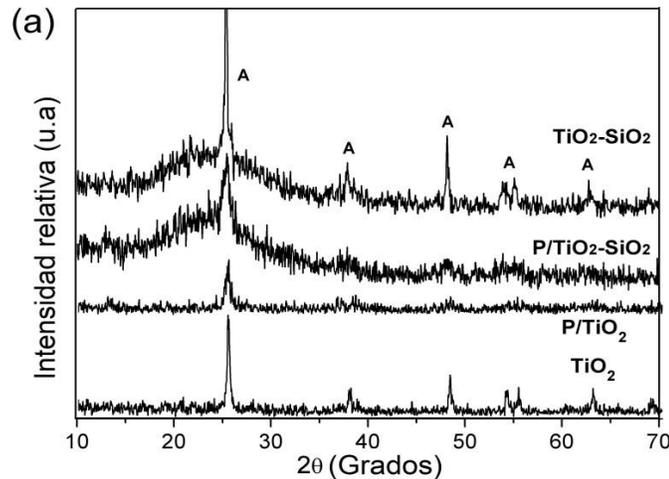
El resumen de la información obtenida mediante los análisis térmicos se presentan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Resumen de las etapas de descomposición térmica de TiO<sub>2</sub>**

Técnica	Características del Evento	Etapas a	Etapas b	Etapas c
<b>TGA</b>	Temperatura inicial (°C)	25	160	280
	Temperatura final (°C)	162	280	405
	Variación masa (%)	15.5	10	4.0
<b>DSC</b>	Temperatura inicial (°C)	25	175	350
	Temperatura final (°C)	158	296	425
	Temperatura (°C)	75	260	385
	Características del pico	Endo	Exo	Exo

### Difracción de rayos X (DRX)

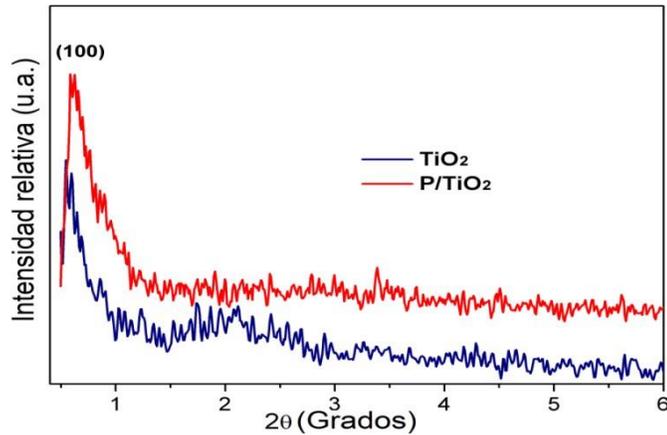
La Figura 3.2 muestra los difractogramas de TiO<sub>2</sub>, P/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Los patrones de difracción de RX de las muestras TiO<sub>2</sub> y P/TiO<sub>2</sub> sintetizadas con director de estructura P123 presentan los picos característicos de la fase anatasa (JCPDS, No. 21-1272) en ángulos 2θ de 25.4° (101), 37.8° (004), 48.1° (200), 54.5° (105) y 62.4° (204). El material sintetizado únicamente con director de estructura P123, presenta un pico principal intenso de la fase anatasa, lo cual está relacionado con la cristalinidad del material. Estos resultados concuerdan con trabajos reportados que muestran que la adición de director de estructura P123 tiene un impacto directo en la formación de la fase anatasa.<sup>67</sup> El difractograma del material de TiO<sub>2</sub> con adición de ácido fosfórico, P/TiO<sub>2</sub> muestra una menor intensidad del pico principal de la fase anatasa a ángulo 2θ de 25.4° y la anchura media del pico de difracción se amplía, indicando una menor cristalinidad del material y la formación de cristales de TiO<sub>2</sub> más pequeños. El tamaño medio de los cristalitas se calculó utilizando la ecuación de Scherrer<sup>126</sup> a partir de la ampliación de este pico, correspondiente al plano 101, los valores obtenidos fueron 11.4 y 9.1 nm para los materiales TiO<sub>2</sub> y P/TiO<sub>2</sub> respectivamente. Como puede observarse, el tamaño de cristalito disminuyó al incorporar los iones fosfato. Este resultado sugiere que la fosfatación inhibe en mayor grado el crecimiento de los cristalitas de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.2.** Difractogramas de rayos x de los materiales, a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{P/TiO}_2$ , c)  $\text{P/TiO}_2\text{-SiO}_2$  y d)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

Los difractogramas de los materiales modificados inmovilizados en sílice  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2\text{-SiO}_2$ , en el intervalo  $2\theta$  de  $10\text{-}35^\circ$  se observa la señal característica del  $\text{SiO}_2$  amorfo, en base al amplio patrón difuso del difractograma. Después de la inclusión de los materiales de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2$  los picos característicos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  son claramente observables, esto se atribuye a que los óxidos de  $\text{TiO}_2$  están distribuidos homogéneamente en todo el fotocatalizador, lo que puede aumentar el contacto y las interacciones con las moléculas del contaminante durante la reacción fotocatalítica, también sugiere un buen acoplamiento de los fotocatalizadores en el sustrato.

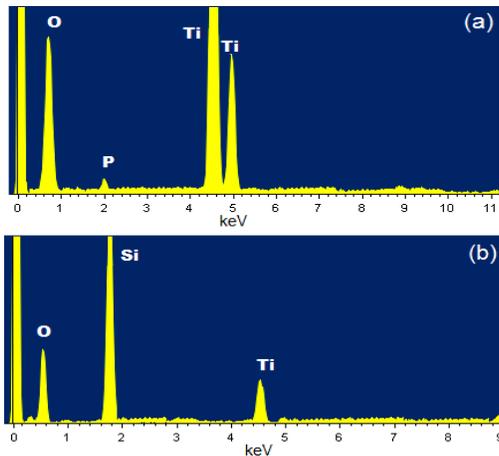
La Figura 3.3 muestra los difractogramas de ángulo bajo del  $\text{TiO}_2$  sintetizado con P123 y con P123-fosfato  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2$  respectivamente, podemos observar que los dos materiales presentan un pico muy intenso a ángulo  $2\theta = 0.92^\circ$  que corresponde al plano 100 en la región de ángulo bajo característica de los materiales mesoestructurados.<sup>76,67</sup> La intensidad de la reflexión 100 en el material  $\text{P/TiO}_2$  es mayor en comparación con el material  $\text{TiO}_2$ , dicho comportamiento está relacionado con un incremento del orden de los mesoporos,<sup>67</sup> esto puede estar relacionado con la incorporación de especies fosfato en la estructura del material  $\text{P/TiO}_2$  que sugiere una mayor estabilidad del material y que impiden una mayor pérdida de su mesoestructura. Adicionalmente los materiales que presentan mesoestructuras con un arreglo tipo agujeros de gusano a menudo muestran un pico de difracción de rayos X de ángulo bajo muy intenso en comparación con los otros picos de difracción, los canales de tipo agujero de gusano que son más o menos de diámetro regular pueden formar estructuras mesoporosas tridimensionales, sistemas de canales desordenados similares han sido observados en estructuras de  $\text{TiO}_2$  mesoporosas desordenados.<sup>127</sup>



**Figura 3.3.** Difractogramas a ángulo bajo de los materiales  $TiO_2$  y  $P/TiO_2$ .

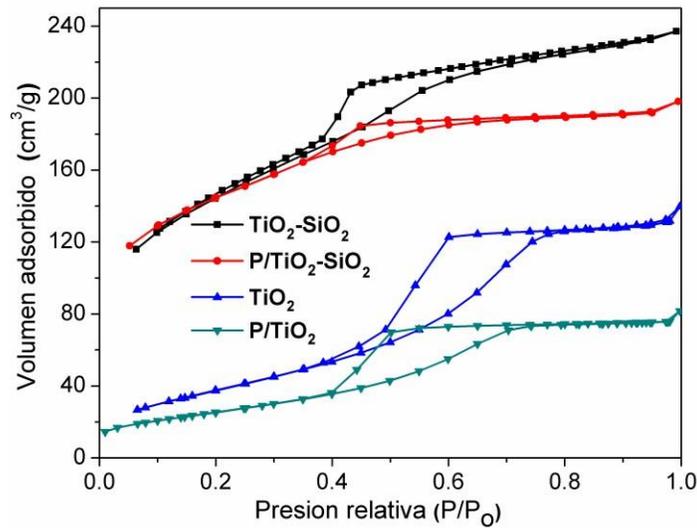
### Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

La Figura 3.4a muestra el espectro EDS del material  $P/TiO_2$ , se pueden observar las señales para el titanio (Ti), oxígeno (O) y fósforo (P) en 4.0, 0.2 y 2.1 keV respectivamente. Para los materiales inmovilizados en la matriz de  $SiO_2$ , el espectro del material  $TiO_2-Si$  (Figura 3.4b) presenta las señales de los elementos oxígeno (O), silicio (Si) y con menor intensidad en 4.5 keV una señal que se atribuye al titanio (Ti). La presencia de titanio en este material, sugiere que las nanopartículas que se observan en las imágenes de MET de la Figura 3.8, corresponden a nanopartículas de  $TiO_2$  incorporadas en una matriz de sílice; la señal del fósforo (P) relacionada con las especies fosfato presentes en el material queda superpuesta con la señal de las especies Si, por lo que no son observables.



**Figura 3.4** Espectros EDX de los materiales (a)  $P/TiO_2$  y (b)  $TiO_2-Si$

## Área superficial específica (BET)



**Figura 3.5** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de  $TiO_2$ ,  $P/TiO_2$ ,  $TiO_2-SiO_2$  y  $P/TiO_2-SiO_2$ .

La Figura 3.5 muestra las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los materiales  $TiO_2$ ,  $P/TiO_2$ ,  $TiO_2-SiO_2$ ,  $P/TiO_2-SiO_2$ . Todos los materiales presentan isotermas tipo IV y ciclos de histéresis a presiones relativas en el rango de  $0.4 < P/P_0 < 0.8$  de tipo H2 según la clasificación de la IUPAC.<sup>128</sup> Este tipo de isotermas están relacionadas con condensación capilar de  $N_2$  en los mesoporos y son características de materiales mesoporosos que presentan una meseta a presiones relativas altas, una rama de desorción de pendiente más pronunciada que la de adsorción y con forma característica de poros con cuellos estrechos y cuerpos muy anchos o poros con forma de “cuello de botella y buena conectividad entre ellos.

Las isotermas tipo IV de los materiales inmovilizados  $TiO_2-SiO_2$  y  $P/TiO_2-SiO_2$ , indican que los materiales preservan la estructura mesoporosa de los materiales  $TiO_2$ ,  $P/TiO_2$  sin inmovilizar. Los lazos de histéresis de los materiales  $TiO_2-SiO_2$ ,  $P/TiO_2-SiO_2$  se desplazan a presiones relativas menores, tal vez a consecuencia de la incorporación en la matriz de  $SiO_2$ , lo que indica que los poros en estas muestras son menos uniformes y más pequeños.

En la Tabla 3.2 se resumen los valores de área superficial específica (BET), diámetro de poro (BJH) y el volumen de poro de las muestras. El material sintetizado con ácido fosfórico presenta una mayor área superficial lo cual se atribuye a que la incorporación del anión fosfato permitió estabilizar la estructura mesoporosa del material  $P/TiO_2$ , evitando una mayor sinterización por efecto del tratamiento térmico. Las áreas superficiales específicas de los materiales fueron de 529 y 497  $m^2/g$  para los materiales  $TiO_2-SiO_2$  y  $P/TiO_2-SiO_2$  respectivamente, estos valores presentan un incremento de aproximadamente 4 veces comparados con el área mostrada por los materiales sin incluir en el  $SiO_2$ .

**Tabla 3.2** Resumen de las propiedades texturales de los materiales

Muestra	Área superficial Específica (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm) <sup>b</sup>
TiO <sub>2</sub>	112	0.44	7.7
P/TiO <sub>2</sub>	141	0.14	7.1
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	529	0.34	4.1
P/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	497	0.29	3.4
SiO <sub>2</sub>	927	1.48	6.2

<sup>a</sup> Calculado por el método BET

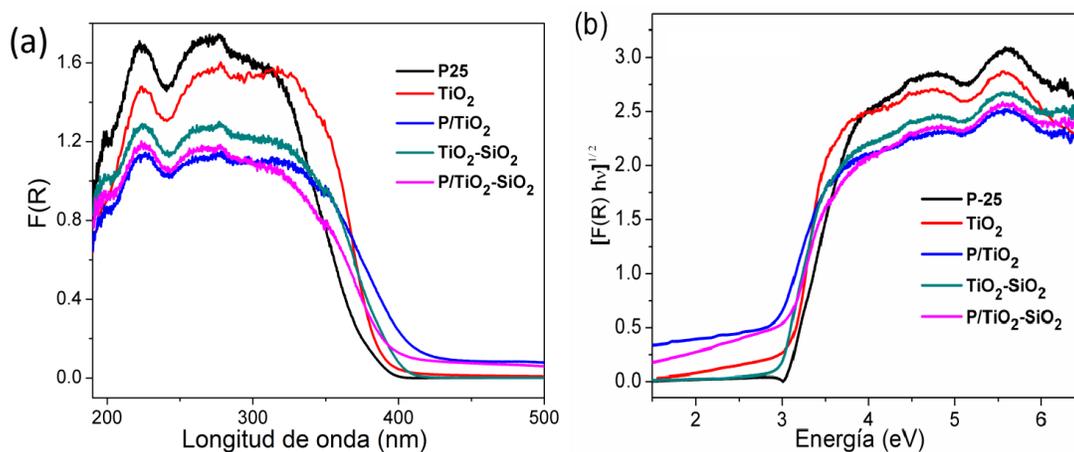
<sup>b</sup> Utilizando el método BJH, en la rama de desorción de la isoterma

Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD).

La Figura 3.6a muestra los espectros de absorción de los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>, P/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Los espectros de UV-vis de todos los materiales muestran un comportamiento característico de los óxidos con propiedades semiconductoras, el cual consiste en un ascenso en el borde de absorción a medida que aumenta la radiación.

La  $E_g$  de los materiales se determinó a partir de los espectros de absorción, asumiendo una transición indirecta para el TiO<sub>2</sub> como se ha reportado en numerosos artículos.<sup>58,123</sup> El valor de banda prohibida ( $E_g$ ) es evaluado por extrapolación de la parte lineal de la función: la intersección con el eje x corresponde a la energía de banda prohibida. Los fotocatalizadores presentaron valores de energía de banda prohibida de 3.02 eV y 2.84 eV para TiO<sub>2</sub> y P/TiO<sub>2</sub>, respectivamente (Fig. 3.6b), los cuales son menores a los que presenta el material de referencia P25 ( $E_g \approx 3.20$  eV).

El desplazamiento observado hacia menor energía en los fotocatalizadores incorporados en sílice, comparados con la referencia P25, puede ser efecto de la interacción fotocatalizador-matriz. De acuerdo con la Figura 3.6a un pico correspondiente a las especies Ti<sup>4+</sup> aislados que tienen máximos de absorción a aproximadamente 225 nm se observa en los espectros de los materiales. El pico de absorción de 200-260 nm se puede atribuir a el proceso de transferencia de carga que implica una transferencia de electrones de los iones O<sup>2-</sup> a Ti<sup>4+</sup> de la unidad de TiO<sub>2</sub> con coordinación tetraédrica que presentan los fotocatalizadores. Yamashita et al. reportaron que el TiO<sub>2</sub> con coordinación tetraédrica puede ser químicamente soportado en matrices de sílice y que tales materiales compuestos exhiben actividades fotocatalítica significativamente más grandes que los materiales sin soportar.<sup>129</sup>



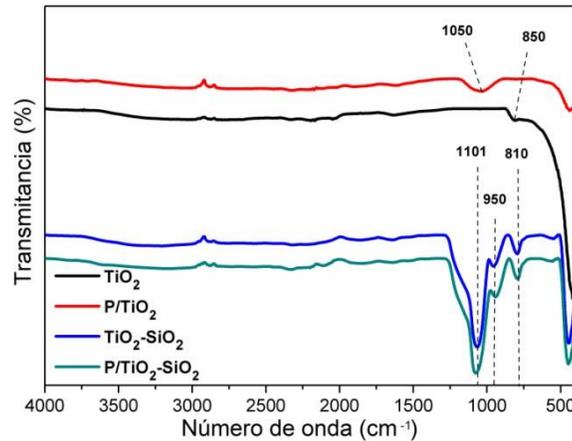
**Figure 3.6** (a) Espectros de reflectancia difusa y (b) espectros de la función Kubelka-Munk modificada de los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P/TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

El material  $\text{TiO}_2$  muestra un borde con una absorción de banda prohibida de alrededor de 400 nm, mientras que el material  $\text{P/TiO}_2$  mostró un hombro en el rango 410-430 nm, lo que refleja un pequeño desplazamiento en la absorción hacia la región visible del espectro. Este desplazamiento puede ser producto de un dopaje homogéneo de las especies de fósforo en el material  $\text{P/TiO}_2$ .<sup>67,89</sup> Los valores mostrados por los materiales sintetizados con 15% w/w de  $\text{TiO}_2$  fueron 3.16 eV y 3.04 eV para  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2\text{-SiO}_2$  respectivamente, este ligero desplazamiento observado hacia menor energía en los fotocatalizadores incorporados en sílice, comparados con la referencia P25, puede ser indicativo de la buena incorporación de los materiales  $\text{P/TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en el soporte de sílice.

Análisis de espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La Figura 3.7 muestra los espectros de FTIR de los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P/TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Se observa que los materiales  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2$ , presentan un pico en la región de baja energía  $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  relacionados con las vibraciones de tensión de Ti-O y enlaces Ti-O-Ti, típicas de dióxido de titanio. La presencia de los iones de  $\text{Ti}^{4+}$  en una coordinación tetraédrica de los espectros FTIR y los descritos en los espectros UV-vis de ERD se han reportado como muy eficaces en la adsorción de agua superficial.<sup>67</sup> Una señal localizada en  $1180\text{-}910\text{ cm}^{-1}$  se observa en el espectro del material  $\text{P/TiO}_2$ , pero no en el material  $\text{TiO}_2$ . Las señales en este intervalo son frecuencias características de grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , pero la ausencia de picos de especies fosforilo (P=O), en el intervalo  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  descarta la presencia de estas especies en la superficie del fotocatalizador  $\text{P/TiO}_2$ . El pico a  $850\text{ cm}^{-1}$  en el material  $\text{TiO}_2$  corresponde a la vibración de estiramiento Ti-O-Ti de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  en una coordinación octaédrica. La formación de especies Ti-O-P es característico de una señal a  $1125\text{ cm}^{-1}$ , la ausencia de esta señal puede ser evidencia que las especies fósforo se incorporaron en la estructura del  $\text{TiO}_2$  mesoporoso del material  $\text{P/TiO}_2$ .<sup>67</sup>

Respecto a los materiales  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2\text{-SiO}_2$ , la predominante señal en  $1101\text{ cm}^{-1}$  y el hombro a  $1193\text{ cm}^{-1}$  se asocian con vibraciones de estiramiento asimétricos de grupos siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ). La presencia de bandas a  $470$  y  $810\text{ cm}^{-1}$  es debida a la presencia de grupos simétricos siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ ). La existencia de una banda a  $950\text{ cm}^{-1}$  es asociada con grupos  $\text{Si-OH}$  y a la existencia de grupos silanol.<sup>124,130</sup>



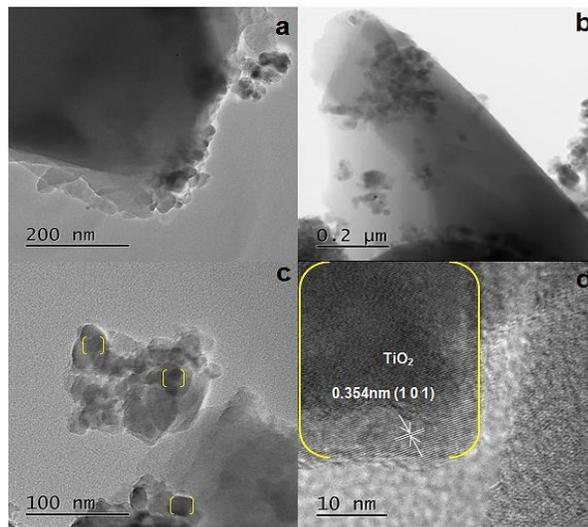
**Figura 3.7** Espectros FTIR de los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P/TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{P/TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

La adición de ácido fosfórico a la solución de los precursores del  $\text{TiO}_2$  durante la síntesis, permite que los iones de fosfato puedan reaccionar con los grupos OH en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , lo que resulta en la formación de enlaces con la superficie. La existencia de grupos  $\text{P-O-Ti}$ ,  $\text{P=O}$  y  $\text{P-OH}$  indicarían que estas especies pueden estar presente en la superficie del material como unidades de fosfato mono, bi y tridentados. Varios autores han informado sobre la formación de fuertes vínculos entre la forma bidentada de los fosfatos y la superficie de  $\text{TiO}_2$ .<sup>89,124</sup> Connor et al,<sup>124</sup> reportaron que las especies de fosfato se unen a  $\text{TiO}_2$  predominantemente en forma bidentada en condiciones neutras y ácidas en solución acuosa. El pH de la síntesis fue de 6.1, por lo tanto, la interacción en una forma de enlace bidentado a través de enlaces  $\text{P=O}$  es la más favorable en el material  $\text{P/TiO}_2$ .

Microscopía electrónica de transmisión (MET) y mapeo elemental.

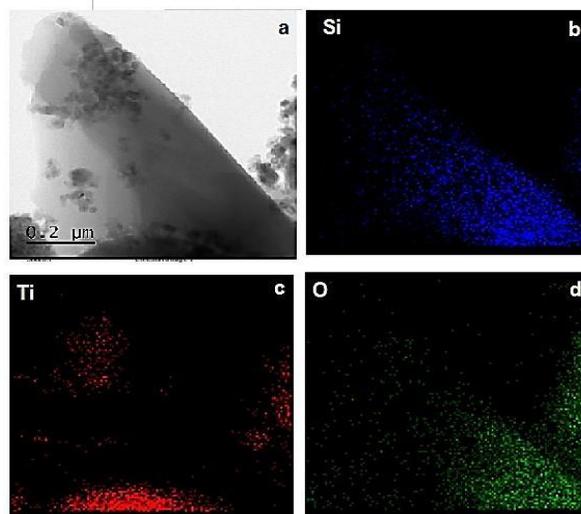
La Figura 3.8 muestra las imágenes de MET de los materiales de  $\text{TiO}_2$  incluidos en  $\text{SiO}_2$ , donde se observa la incorporación de  $\text{TiO}_2$  en la matriz. Las imágenes 3.8a y 3.8b muestran evidencias de dominios cristalinos no aglomerados de tamaño en el intervalo entre 10 a 20 nm. Estos cristallitos están rodeados por la matriz de  $\text{SiO}_2$  amorfa visualizado por zonas y manchas grises de bajo contraste. La Figura 3.8c muestra zonas cristalinas, las cuales pueden corresponder a la serie principal de las distancias interplanares cristalinas medidas a partir de imágenes MET-AR, (Fig. 3.8d) que resultan en:  $d=0.354\text{-}0.358\text{ nm}$ , valores que se ajustan al polimorfo de  $\text{TiO}_2$  de anatasa (101).<sup>44</sup> El tamaño de cristallito de los materiales estimados a partir de las

imágenes de MET concuerda con los tamaños calculados utilizando la ecuación de Scherrer, en los difractogramas de DRX.



**Figura 3.8** (a-c) Imágenes MET y (d) imagen MET-AR de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizado en el sustrato de  $\text{SiO}_2$ .

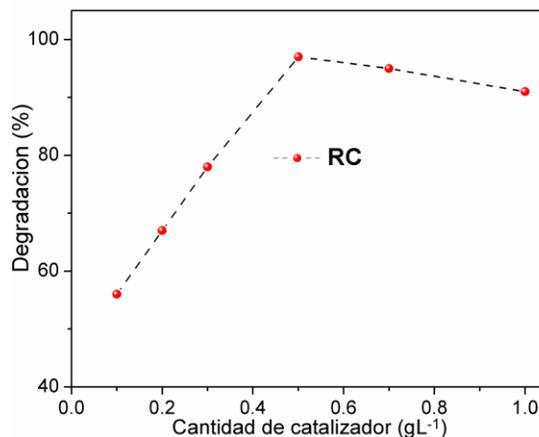
En la Figura 3.9 se observa la distribución de los elementos O, Ti, y Si del material  $\text{TiO}_2$ , podemos observar que el Ti se encuentra homogéneamente incorporado e uniformemente distribuido en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , lo cual sugiere que el método de síntesis evitó la aglomeración del  $\text{TiO}_2$  y permitió la incorporación del fotocatalizador en la matriz de sílice



**Figura 3.9** (a) Imagen de MET y (b-d) distribución de la composición química para Si, Ti y O mediante mapeo elemental superficial del material  $\text{TiO}_2$  incorporados en la matriz de sílice.

### Efecto de la masa de fotocatalizador

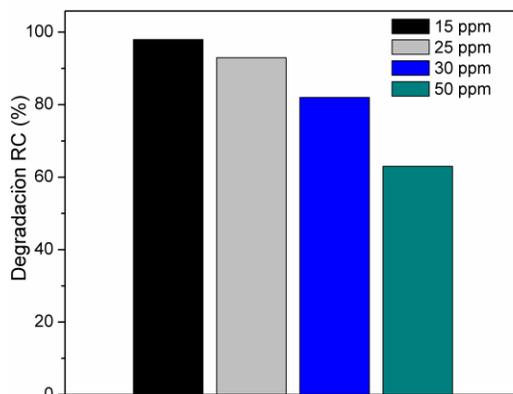
Se estudió el efecto de la variación de la masa de catalizador ( $0.1$  a  $1.0 \text{ gL}^{-1}$ ) con una concentración de colorante fijo de  $25 \text{ ppm}$ , los resultados se muestran en la Figura 3.10. Al aumentar la masa de catalizador de  $0.1$ - $0.5 \text{ gL}^{-1}$  se observa un incremento en la cantidad de colorante RC degradado alcanzando un  $96\%$  de degradación, por otro lado, una disminución en la degradación se observa cuando se utilizan cantidades superiores a  $0.5$  y hasta  $1 \text{ gL}^{-1}$  del material, el porcentaje de degradación de RC disminuye hasta un  $88\%$ . Cuando se utilizan cantidades bajas de catalizador ( $0.1 \text{ g} < m_{\text{cat}} < 0.5 \text{ g}$ ) la cantidad del catalizador no es suficiente para degradar las moléculas de RC y la reacción procede de forma similar a la ausencia de partículas de catalizador (fotólisis), por otro lado un incremento de la cantidad de catalizador ( $0.6 \text{ g} < m_{\text{cat}} < 1 \text{ g}$ ) provoca que la solución presente turbidez y no permite que la radiación UV alcance la superficie del catalizador en la solución. Una relación de  $0.5 \text{ gL}^{-1}$ , se considera óptima en comparación con las demás relaciones estudiadas. Por lo tanto, una relación de  $0.1 \text{ g}$  de fotocatalizador en  $200 \text{ mL}$  de solución de RC se ha establecido como el valor a utilizar para los experimentos fotocatalíticos posteriores.



**Figura 3.10** Efecto de la cantidad de masa de fotocatalizador en la adsorción de rojo congo.

La Figura 3.11 muestra la degradación de RC con diferentes concentraciones iniciales del colorante RC ( $15$ - $50 \text{ ppm}$ ), utilizando  $0.1 \text{ g}$  catalizador en  $0.2 \text{ L}$  de solución. El porcentaje de degradación de RC disminuye con el aumento en la concentración del colorante. Cuando la concentración inicial del RC aumentó de  $15$  a  $30 \text{ ppm}$  la degradación alcanzó valores de  $97\%$  a  $82\%$  respectivamente. Un incremento de  $30$  a  $50 \text{ ppm}$  en la concentración inicial del colorante, se vio reflejado en una notable disminución en la eficiencia de  $82\%$  a  $62\%$ . Esto puede atribuirse al incremento en la competencia por la superficie disponible del catalizador para la adsorción del colorante, ya que en altas concentraciones del contaminante, la superficie disponibles en el fotocatalizador disminuye.<sup>34</sup> Adicionalmente con el incremento en la concentración de RC ( $30$ - $50 \text{ ppm}$ ), la solución presenta un color muy intenso que puede interferir en una eficiente absorción de fotones por parte de

la superficie del catalizador. Adicionalmente a los resultados se determinó utilizar 25 ppm de RC debido que se encuentra dentro de los valores utilizados por diversos autores para la evaluar la actividad fotocatalítica de numerosos sistemas.<sup>131,132</sup> Finalmente se utilizará una relación de 0.1 g de catalizador por cada 0.2 L de solución con una concentración de 25 ppm de RC en los experimentos fotocatalíticos.

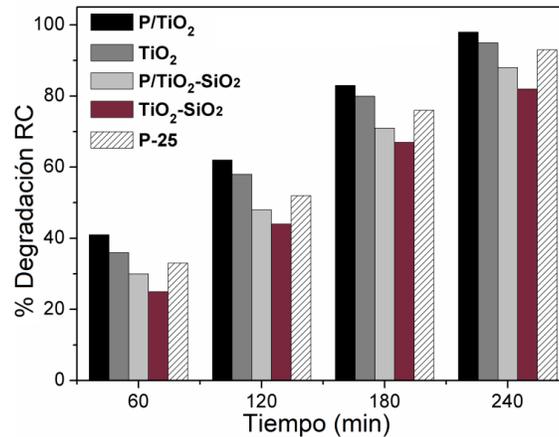


**Figura 3.11** Efecto de la concentración inicial de RC.

Antes de evaluar y comparar las actividades de los materiales, se realizaron experimentos de control. De los resultados se concluye que menos del 5% de colorante RC se degradó después de 4 h en ausencia del fotocatalizador únicamente mediante el uso de irradiación UV (fotólisis) y, por lo tanto, puede ser descartado en comparación con la degradación a través de la fotocatalisis. La actividad fotocatalítica del material Degussa P25 se midió bajo condiciones idénticas a los detallados en la sección experimental para comparar la actividad de nuestros materiales. La Figura 3.12 presenta la degradación comparativa de RC utilizando los materiales, cuando se exponen a la radiación, se observa que las muestras P/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y P-25 degradaron 98%, 95%, 88%, 82% y 93% de colorante RC, respectivamente. Entre todas las muestras, la máxima actividad fotocatalítica se observó con el fotocatalizador P/TiO<sub>2</sub>.

Los materiales incluidos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mostraron actividades fotocatalíticas similares que el TiO<sub>2</sub> comercial P-25. Esto puede estar relacionado a su gran área superficial que puede ofrecer mayor cantidad de sitios para interactuar con los grupos hidroxilo, generados durante la reacción y la facilidad de difusión de los reactantes en los mesoporos de los materiales TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Por otro lado los fotocatalizadores presentan un valor de  $E_g$  menor que la del TiO<sub>2</sub> comercial, comúnmente un menor valor de  $E_g$  está relacionado con una mayor habilidad redox<sup>133</sup>, como los materiales tienen valores de energía de banda prohibida más pequeña que la referencia P-25, su capacidad de oxidación puede incrementarse. Diversos autores han demostrado que la reacción oxidativa del RC está mediada vía radicales  $\cdot\text{OH}$ <sup>9,134</sup>, esta reacción procede cuando el agua adsorbida en la superficie y los grupos hidroxilo reaccionan con los huecos localizados próximos a la superficie del fotocatalizador y producen radicales hidroxilo, que son poderosos

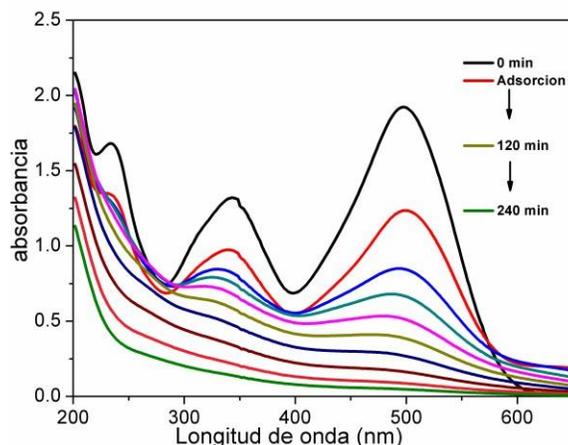
oxidantes en la degradación de contaminantes orgánicos<sup>133</sup>. Es importante observar que la alta actividad de los fotocatalizadores incorporados en la matriz de sílice que se muestra en la Figura 3.12 se alcanzó únicamente usando una relación final en peso de (TiO<sub>2</sub>)/(SiO<sub>2</sub>) de 15/85 en los materiales TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.12** Porcentajes de degradación de RC de los fotocatalizadores durante la irradiación con UV en solución acuosa.

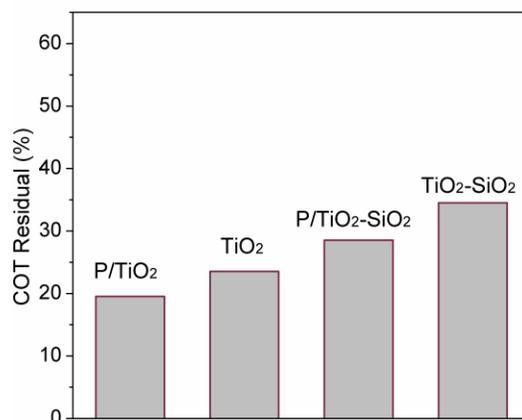
La Figura 3.13 presenta la evolución de los espectros de absorción UV-vis contra tiempo del material más activo, P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, se observa que el fotocatalizador presenta un alto grado de adsorción de RC a partir de la disminución en la intensidad del espectro en el pico característico a 498 nm bajo condiciones de oscuridad antes de la exposición a la radiación UV, el grado de adsorción de RC en las partículas de P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> fue de aproximadamente 25%, lo que es un indicio de la fuerte afinidad entre el colorante RC y las partículas del fotocatalizador. Dado que la preadsorción en la superficie de partículas de TiO<sub>2</sub> es un requisito previo para una fotodegradación eficiente de contaminantes bajo irradiación de luz, una mayor adsorción deberá mejorar la fotoactividad, por otro lado el incremento de la superficie del fotocatalizador una vez incluido en la matriz de SiO<sub>2</sub> aumentará el número de cationes metálicos de Ti<sup>4+</sup> en superficie, lo que resultara en el aumento de la adsorción de RC en la superficie del fotocatalizador.<sup>38</sup>

Como se observa en la Figura 3.13, la intensidad de la banda de absorción principal a 484 nm debida al cromóforo disminuyó rápidamente bajo irradiación de luz UV y desaparece el 98% después aproximadamente 4h, lo que indica la degradación de RC en presencia de las partículas de P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Al mismo tiempo, ninguna nueva banda de absorción apareció en la región entre 200-600 nm del espectro electromagnético. Esto indica que la fotodegradación de RC es llevada a cabo principalmente por la ruptura del grupo cromóforo responsable del color característico del colorante, y en consecuencia se descarta que solamente se lleve a cabo el fenómeno de absorción del colorante por el catalizador.



**Figura 3.13** Espectros de absorción UV-vis de la degradación del colorante RC en presencia del fotocatalizador P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

La Figura 3.14 muestra el porcentaje de remoción del carbono orgánico total (COT) con las muestras sintetizadas. Los materiales presentan la misma tendencia que en la degradación fotocatalítica (Fig. 3.12). El catalizador P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, presenta la menor cantidad de COT con un 18 % al término de 4 h de reacción, lo que indica la mineralización de la molécula de RC hasta las especies más sencillas (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) por acción del fotocatalizador, lo que confirma degradación del contaminante y descarta los fenómenos de absorción y decoloración de RC.



**Figura 3.14** Remoción de carbono orgánico total (COT) con irradiación UV en solución acuosa en presencia de los fotocatalizadores.

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) es el más ampliamente utilizado para las reacciones fotocatalíticas heterogéneas y se fundamenta en el carácter superficial de estos sistemas que convierte los fenómenos de adsorción en decisivos. La ecuación de velocidad del modelo tiene en cuenta la adsorción competitiva de todos los compuestos presentes en el medio de reacción, incluidos subproductos.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC+\sum_i K_i C_i} \quad (3.1)$$

Donde  $r$  es la velocidad de reacción,  $C$  es la concentración del contaminante a cualquier tiempo,  $C_i$  es la concentración del compuesto  $i$ ,  $n$  el número de compuestos que compiten por la adsorción,  $K$  la constante de velocidad de reacción y  $K$  y  $K_i$  la constante de adsorción del contaminante y del compuesto  $i$ . La ecuación 1 se puede simplificar para concentraciones del medio de reacción (reactantes) constantes y considerando la adsorción de los productos de reacción (intermediarios y finales) no competitiva o que su concentración es pequeña (ec. 3.2).

$$r = \frac{kKC}{1+KC} \quad (3.2)$$

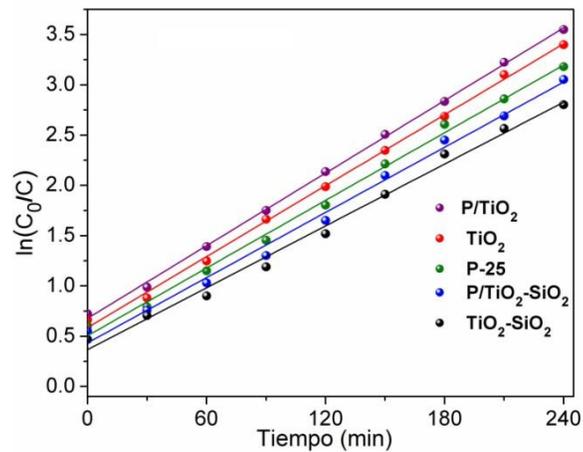
En principio la constante de adsorción  $K$  se puede determinar por medio de la isoterma de adsorción en la oscuridad, sin embargo la  $K$  obtenida de esta manera puede ser significativamente diferente a la obtenida a través de los datos cinéticos de los ensayos fotocatalíticos, de modo que este último es el método más adecuado para la obtención de las constante.

A bajas concentraciones de contaminante  $K$  y  $C$  ( $KC \ll 1$ ) es insignificante y la ecuación 2 se convierte en una expresión de velocidad de pseudo primer orden <sup>135</sup> como se indica a continuación;

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC = k_{app}C \quad (3.3)$$

Integrando la ecuación 3.4;

$$r = \ln \frac{C_0}{C} = k_{app}t \quad (3.4)$$



**Figura 3.15** Cinética de pseudo primer orden de degradación de RC.

La Figura 3.15 muestra que la degradación fotocatalítica del RC sigue una cinética de pseudo-primer orden. Una gráfica de  $\ln(C_0/C)$  en función del tiempo de reacción proporciona las constantes de velocidad aparentes ( $k_{app}$ ) para la degradación de RC a partir de la pendiente de la línea de ajuste de curvas y el punto

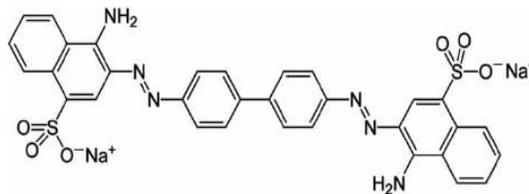
de intersección igual a cero, las constantes de velocidad aparentes calculadas son 0.0120, 0.0116, 0.0109, 0.0104, 0.0098  $\text{min}^{-1}$  para P/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P-25, P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, respectivamente.

### Mecanismo de degradación fotocatalítica de RC

El espectro de absorción de la solución original de RC se caracteriza por una banda en la región visible con un máximo de absorción a 496 nm y por otras dos bandas en la región ultravioleta situadas en 235 y 338 nm.

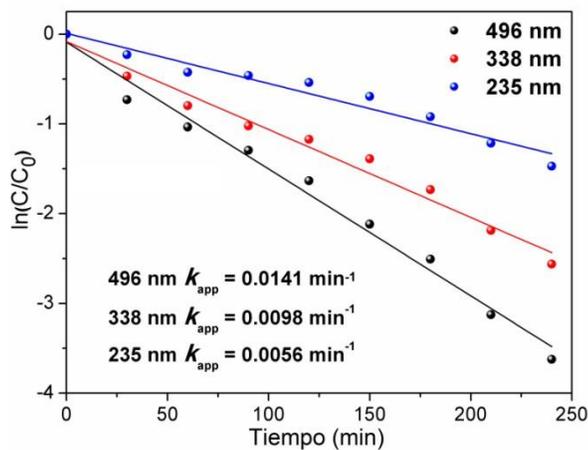
Los picos de absorbancia a 2

35 nm y 338 nm se atribuyen a las estructuras de anillos benceno y naftaleno respectivamente, mientras que el pico con absorbancia a 496 nm está relacionado con las transiciones  $\pi-\pi^*$  del grupo azo (-N=N) de la molécula de RC.<sup>133</sup> La estructura del colorante RC se muestra en la Figura 3.16.



**Figura 3.16** Estructura de colorante RC.

Durante todo el transcurso de la reacción de fotooxidación de RC, los valores de absorbancia disminuyen y no se observan más picos específicos que permanezcan a 496 nm después de 240 min de reacción, esto puede atribuirse al rompimiento de los enlaces azo por ataque de las especies generadas en el fotocatalizador.

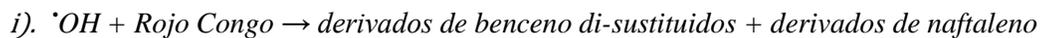


**Figura 3.17** Constantes de velocidad de los picos característicos de la degradación de RC durante el tiempo de irradiación con luz UV.

Adicionalmente el decaimiento de la absorbancia a 235 nm y 338 nm puede ser atribuido a la degradación de los grupos aromáticos en la molécula del RC y sus intermediarios. Las tasas de reducción de los tres picos de

absorción principales (235, 338 y 496 nm) en presencia del material compuesto bajo irradiación de luz UV se pueden comparar en términos de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden,<sup>36,136</sup> obtenidas de las pendientes de las gráficas en la Figura 3.17. La disminución en mayor grado ( $k_{app} = 0.0141 \text{ min}^{-1}$ ) de la banda visible se atribuye a la prioridad del rompimiento de los enlaces azo en la decoloración y la degradación fotocatalítica, resultando en la rápida desaparición de los cromóforos en la estructura del RC.

Los resultados indican que la ruptura de los enlaces -N=N- responsable de la coloración de los compuestos azoicos, fue el primer paso en el proceso fotooxidativo. Los valores de las  $k_{app}$  a 235 y 338 nm fueron  $0.0056 \text{ min}^{-1}$  y  $0.0098 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, los cuales indican que las estructuras aromáticas del RC también fueron eliminadas durante la reacción fotocatalítica, lo que está de acuerdo con los resultados mostrados en el estudio de carbono orgánico total (COT), que también mostró una disminución significativa de los grupos orgánicos. Por lo tanto, el proceso de decoloración es más rápido que la mineralización completa del colorante, lo cual es confirmado por Macías-Sánchez et al<sup>137</sup>. Recientemente, Chowdhury et al<sup>132</sup>, reportaron los productos intermedios de la degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando cromatografía de gases acoplado a un espectrógrafo de masas (GC-MS), ellos confirman la generación de derivados de benceno y naftaleno como productos intermedios, lo que concuerda con nuestros resultados obtenidos del estudio cinético. La degradación por etapas mediada por  $\cdot\text{OH}$  del colorante Rojo Congo se puede explicar de la siguiente manera:

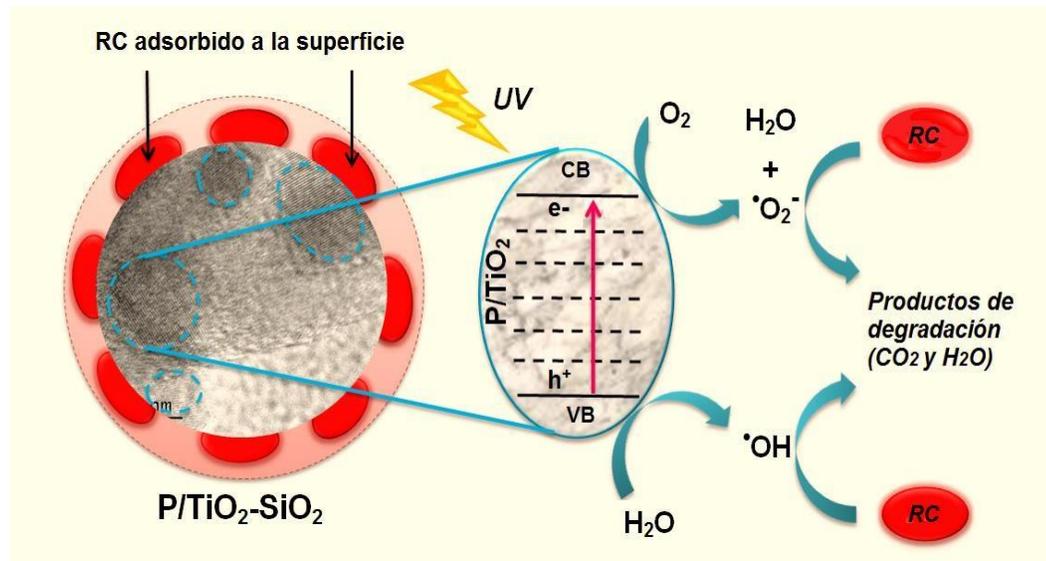


Se puede concluir que no sólo la decoloración sino también la degradación del colorante RC tuvieron lugar bajo la irradiación de luz ultravioleta utilizando los materiales de  $\text{TiO}_2$  incorporados en la matriz de  $\text{SiO}_2$ .

Mediante el método de síntesis utilizado, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  formadas previamente a incluirse en la matriz de  $\text{SiO}_2$  pueden formar un enlace covalente con la superficie de  $\text{Si}^{+4}$  a través de uno o varios puentes de oxígeno, después de la irradiación, un par electrón-hueco es generado, el electrón es atrapado en el centro del  $\text{Ti}^{+4}$ , mientras que el hueco puede escapar a la superficie del soporte.<sup>138</sup>

El soporte de  $\text{SiO}_2$  granular puede afectar tanto la conservación del hueco en la interfase y las pérdidas del fotones debidas a la absorción en el volumen del catalizador, casi todos los centros de  $\text{Ti}^{+4}$  de una nanopartícula están en su superficie o en la capa superficial lo que permite las reacciones de transferencia de carga de largo alcance con las moléculas del contaminante adsorbido. El fotocatalizador propuesto P/ $\text{TiO}_2$ -Si en este trabajo posee una estructura abierta con poros que no se han cerrado por las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  las cuales ya estaban preformadas a causa del tratamiento térmico antes de soportarlas en la matriz silíceo, lo

que puede explicar la baja movilidad de las partículas y su baja concentración en los poros. La síntesis del material basado en partículas sintetizadas con anterioridad y depositadas en la matriz de SiO<sub>2</sub> con una concentración relativamente baja, permite la cobertura de solo una pequeña parte de la superficie interna del soporte, como resultado las partículas no se agregan durante el proceso de síntesis, pero reaccionan con los grupos hidroxilo en la superficie de los poros. Estos factores pueden ser determinantes del aumento de la actividad observada. Una propuesta del modelo antes mencionado se presenta en la Figura 3.18.



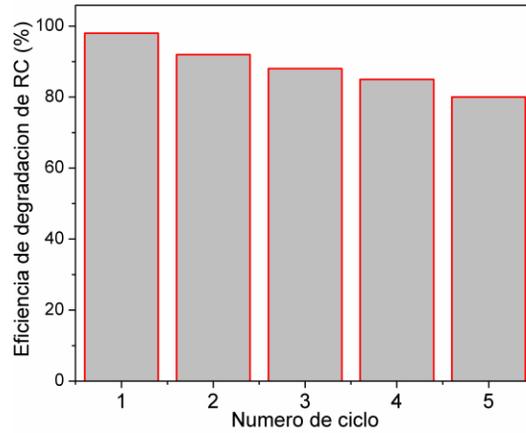
**Figura 3.18** Ilustración esquemática del mecanismo propuesto para la fotodegradación de RC mediante el modelo de electrón-hueco.

Por lo general, debido a los pequeños tamaños de las nanopartículas de los fotocatalizadores de tipo comercial (Degussa P25, Di≈10nm), estos tienden a agregarse para minimizar la energía superficial durante las reacciones fotocatalíticas y la interfaz de TiO<sub>2</sub> o la estructura compuesta pueden ser destruidas, seguido por una disminución de la actividad fotocatalítica

La capacidad de reutilizar el fotocatalizador P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> se evaluó mediante la realización de ciclos continuos en la fotodegradación de RC. Los experimentos se realizaron en pruebas consecutivas una vez que el catalizador se recupera por filtración y se coloca una nueva cantidad de solución de contaminante en el reactor. Es importante mencionar la ausencia de tratamientos posteriores como lavados o tratamientos térmicos para llevar a cabo la limpieza de sitios activos sobre la superficie del catalizador.

La Figura 3.19 muestra la prueba de reúso del fotocatalizador P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Se observa una degradación de 98% respecto a la concentración inicial del colorante RC (25 ppm) durante el primer ciclo de 4 h y la actividad fotocatalítica se conserva durante los siguientes usos alcanzando una degradación de 80% de RC después del quinto ciclo. La eficiencia de fotodegradación que se observa durante toda la prueba de reúso

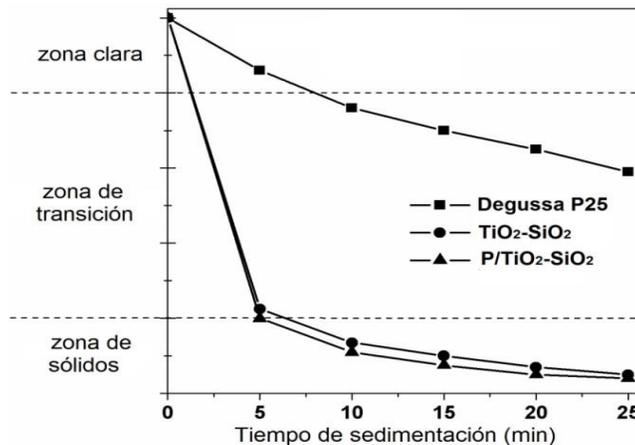
indica que el fotocatalizador P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> muestra estabilidad (sin agregación y conservando sus propiedades superficiales y de reactividad).



**Figura 3.19** Estudio de reusó del fotocatalizador P/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> bajo irradiación de luz UV.

El material compuesto formado por la dispersión del fotocatalizador en SiO<sub>2</sub> impide la agregación de los centros activos y el rompimiento de la estructura compuesta durante las reacciones catalíticas. El reuso y la actividad fotocatalítica, sugiere que los materiales de TiO<sub>2</sub> incorporado en SiO<sub>2</sub> tienen un gran potencial en aplicaciones fotocatalíticas.

La *Figura 3.20* muestra la prueba de sedimentación de partículas suspendidas de los fotocatalizadores con el 15% de P/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y el material de referencia P-25. Se observa que al detener la agitación de la suspensión en el sistema de reacción, los fotocatalizadores incorporados en la matriz de SiO<sub>2</sub>, sedimentan en un 90-95% después de 25 min de terminada la reacción, mientras que una gran cantidad del material P-25 continua aun en la suspensión. Esta característica de los materiales propuestos en este trabajo permite su reuso de manera más eficiente que los fotocatalizadores comerciales.



**Figura 3.20** Evolución de las partículas suspendidas durante la prueba de sedimentación.

## IV SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON P-123 DOPADO CON Fe<sup>3+</sup>

### Resultados y discusión.

#### Difracción de rayos X

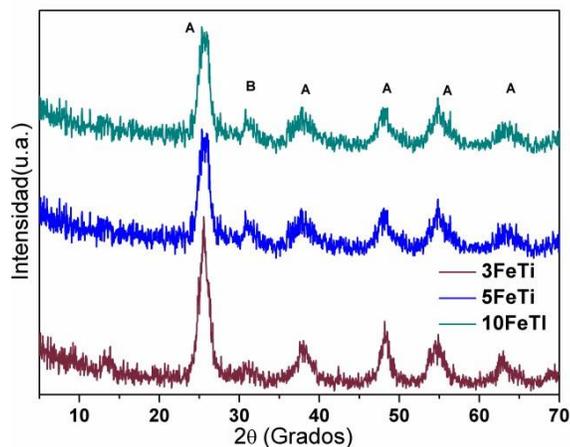
La Figura 4.1 presenta el patrón de difracción de rayos X de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi. Todas las muestras exhiben los picos cristalinos característicos de la fase anatasa (JCPDS no. 21-1272) del TiO<sub>2</sub> a valores en ángulos  $2\theta = 25.4^\circ, 37.6^\circ, 47.7^\circ, 54.3^\circ, 62.4^\circ, \text{ y } 69.8^\circ$ . La presencia de un pequeño pico en  $2\theta = 30.8^\circ$  (121) está relacionado con la existencia de una pequeña cantidad de brukita.

La intensidad del pico principal de la fase anatasa a  $25.4^\circ$  (101) en los difractogramas, disminuye con el aumento del contenido de Fe<sup>3+</sup>. Sin embargo, los picos asociados con la fase de óxido de hierro no son evidentes en ninguna de las muestras.

El TiO<sub>2</sub> existe principalmente en cuatro polimorfos en la naturaleza, anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brukita (ortorrómbica), y TiO<sub>2</sub> (B) (monoclínico)<sup>78</sup>. La fase anatasa se considera la fase más activa involucrada en la degradación fotocatalítica de varios colorantes nocivos debido a un pequeño tamaño de partícula y área superficial alta que presenta esta fase. Generalmente la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub> se desempeña mejor en experimentos fotocatalíticos en comparación con los sistemas de TiO<sub>2</sub> que contienen la fase rutilo.<sup>60</sup> El rendimiento superior de la anatasa sobre el rutilo en la fotocatalisis puede atribuirse a una serie de factores, como son; una mejor movilidad de los portadores de carga, mejores propiedades de difusión, un tamaño mayor de las partículas del rutilo y valores de  $E_g$  más altas.<sup>139</sup>

Como se ha señalado anteriormente, en los materiales con un contenido de Fe superior al 5% en TiO<sub>2</sub>, los picos de la anatasa del TiO<sub>2</sub> comienzan a disminuir, mientras que los picos para la fase rutilo comienzan a aparecer. Esta observación indica que en cierta cantidad específica, los iones Fe (III) tienen una influencia sustancial en la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> en los compuestos binarios TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la incorporación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en TiO<sub>2</sub> puede facilitar transformación de la fase anatasa-rutilo. Esta observación de la transformación anatasa-rutilo con aumento del contenido de dopante y los cambios acompañados son también observado en estudios anteriores. Fan et al,<sup>95</sup> indicaron que el TiO<sub>2</sub> dopado con bajos contenidos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1-1%P/P) está asociado con la formación de solamente la fase anatasa sin una notable influencia en el tamaño de los cristalitos. Adicionalmente como se mencionó anteriormente en el capítulo 3, estos resultados concuerdan con trabajos reportados que demuestran que la adición del director de estructura Pluronic P123 tiene un impacto directo en la formación de la fase anatasa, y la inhibición de la formación de la fase rutilo.

Dado que el radio iónico de  $\text{Fe}^{3+}$  (0.64 Å) es similar al iónico radio de  $\text{Ti}^{4+}$  (0.68 Å), la sustitución del hierro en la matriz de  $\text{TiO}_2$  no sólo es posible sino también predominantemente favorable.<sup>140</sup> Así, las deformaciones estructurales y la presencia de defectos en los cristales de  $\text{TiO}_2$  podrían haberse formado por la sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  que sustancialmente reduce la cristalinidad de  $\text{TiO}_2$ .<sup>141</sup> Huang et al,<sup>96</sup> indicaron que la incorporación de una pequeña cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  en la red de  $\text{TiO}_2$  puede atribuirse a las similitudes de radios iónicos de ambos  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , que es considerado un factor primordial en el aumento de la reactividad fotocatalítica de las muestras para la oxidación de acetona.

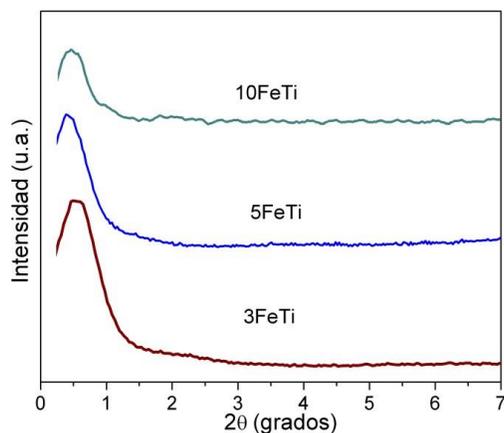


**Figura 4.1** Difractogramas de los fotocatalizadores 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi

La ausencia de picos de difracción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en los difractogramas de los compuestos con contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (<15%) puede deberse a la disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  en la red del dióxido de titanio.<sup>14,25</sup> La segunda posibilidad de ausencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es la difusión de parte de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$  como una solución sólida.<sup>93</sup>

Los tamaños de partícula estimados para todas las muestras se encuentran en la escala de dimensiones nanométricas y varían entre 6.0 y 6.8 nm (Tabla 4.1), no se observa una determinante influencia del contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en el control de tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$ . Aunque se debe mencionar que se detecta un ligero aumento en el material 5FeTi, con respecto al material 3FeTi de 6.0 a 6.8 nm y una reducción en el tamaño de partícula a 6.3 nm al aumentar el contenido de Fe a 10%.

La ligera variación en el tamaño de partícula puede estar relacionada con la naturaleza de las fases cristalinas existentes en las muestras de óxidos mixtos.

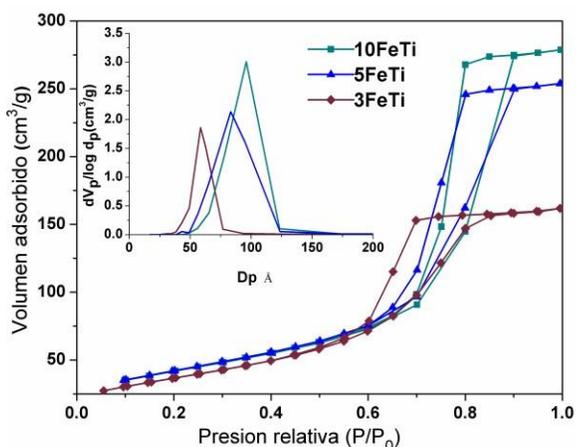


**Figura 4.2** Patrones de DRX de ángulo bajo de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi.

Los patrones de DRX de ángulo bajo de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi se presentan en la *Figura 4. 2*. En cada uno de los patrones, una intensa reflexión es evidente en ángulos  $2\theta$  entre  $0.5^\circ$  y  $1.0^\circ$ . Esta característica en los patrones de DRX prueba la existencia de estructura mesoporosa en todos los materiales.<sup>67,142</sup> La intensidad de las reflexiones del difractograma en el material 10FeTi comparada con los materiales 3FeTi y 5FeTi revelan que a medida que se incrementa la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  en los materiales, la disminución en la intensidad de las reflexiones características ilustran la disminución de una estructura mesoporosa y menos ordenada.

#### Fisorción de $\text{N}_2$

La *Figura 4.3* muestra las isothermas de nitrógeno de adsorción-desorción y las correspondientes curvas de distribución de tamaño de poro BJH de las muestras. Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se listan en la *Tabla 1*.



**Figura 4.3** Isothermas de adsorción –desorción y distribución de tamaño de poro promedio (recuadro) de materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi.

Las isothermas de todos los materiales fotocatalíticos 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi son de tipo IV con un bucle de histéresis de tipo H2. Este tipo de histéresis es indicativa de mesoporosidad, buena conectividad de los poros, y la presencia de poros con bocas estrechas (poros de botella de tinta). Sin embargo, aunque las isothermas son del mismo tipo y con el mismo bucle de histéresis, los materiales con 5 y 10 % de Fe presentan un aumento gradual en el volumen de nitrógeno adsorbido en la región de alta P/P<sub>0</sub>, lo que puede indicar la presencia de una pequeña cantidad de mesoporos más grandes y, posiblemente macroporos.

Picos centrados en 9.6 y 7.8 nm se observan en las curvas de distribución de tamaño de poro correspondiente (determinado por el método BJH de la rama de desorción de la isoterma) de las muestras conteniendo 5 y 10 % de Fe, respectivamente, estas distribuciones son más amplias que la distribución del tamaño de poro de 3FeTi (con centro en 5,7 nm), así mismo los tamaños medios de poros del dióxido de titanio con 5% y 10% de Fe son más grandes que el del material 3FeTi, lo que sugiere que hay una pequeña cantidad de mesoporos más grandes en el TiO<sub>2</sub> con alto contenido de Fe<sup>3+</sup>, que correspondería con sus isothermas. El área superficial específica de las muestras de 10FeTi y 5FeTi son 142 y 138 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente, estos valores de área son más grandes que la muestra conteniendo 3Fe (134 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), esta disminución del área específica puede ser un indicativo del efecto de la incorporación de iones de Fe<sup>3+</sup> en la red del dióxido de titanio.

El incremento en el área superficial específica y porosidad de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi en comparación con el TiO<sub>2</sub> puede ser útil para las aplicaciones fotocatalíticas del catalizador proporcionando una mayor superficie para la adsorción del sustrato a degradar y un mejor contacto en la interfase de los reactivos y la superficie del catalizador.

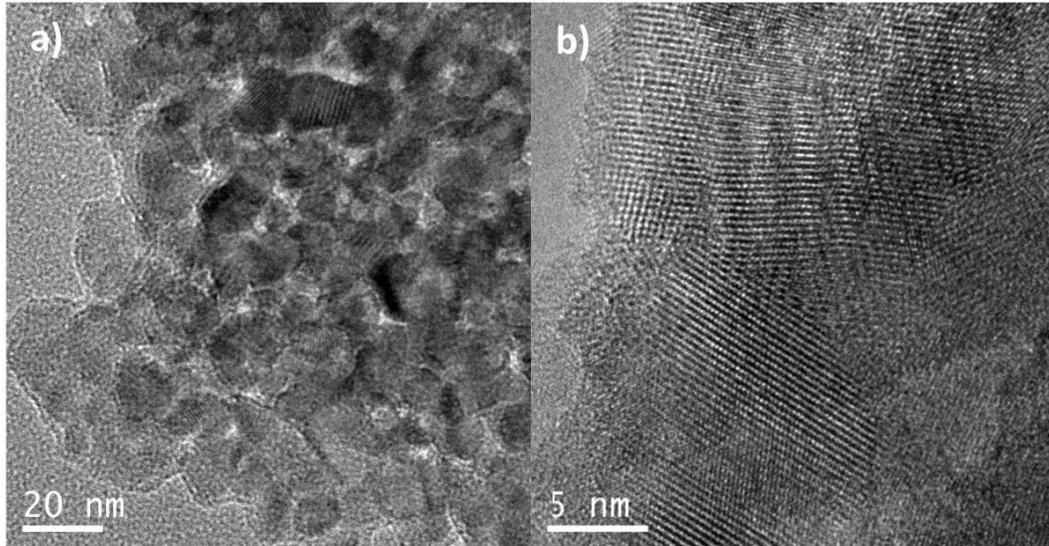
**Tabla 4.1** Resumen de las propiedades texturales de los materiales TiO<sub>2</sub>, 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen promedio de poro (cc/g)	Tamaño promedio de poro (nm)
3FeTi	6.0	134	0.25	7.47
5FeTi	6.3	138	0.43	12.5
10FeTi	6.8	142	0.21	11.1
TiO <sub>2</sub>	11.4	112	0.44	7.70

### Análisis MET

Esta técnica nos permitió realizar un análisis de la superficie del catalizador más detallado. La Figura 4.4 muestra las imágenes MET del material 5FeTi. En la imagen de la Figura 4.4a se observan partículas con forma esférica irregular individual, así como una gran cantidad de agregados con un tamaño de alrededor de 10-12 nm. En la imagen MET-AR (Figura 4.4b), podemos observar la existencia de zonas cristalinas que

muestra que las partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se distribuyeron uniformemente en la superficie de todo el material. También es un indicativo de la formación de heterouniones entre partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.4** (a). Imagen de MET y (b) imagen MET de alta resolución del semiconductor 5FeTi.

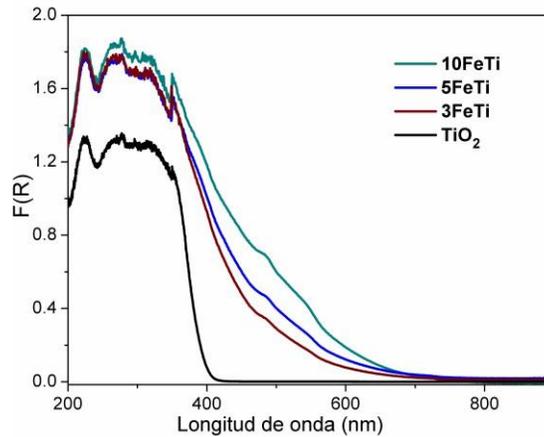
Como mostraron los espectros FTIR, el sólido 5FeTi presenta un buen grado de hidroxilación, permitiendo la formación de heterouniones, las que están relacionadas con una mejora en los procesos de separación y transferencia de los portadores de carga, inhibiendo la recombinación, lo que permite un mejor desempeño fotocatalítico de este tipo de materiales.<sup>143</sup>

#### Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)

Las propiedades ópticas de los fotocatalizadores se estudiaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (SRD). El gráfico de la función K-M modificada se construyó como se describió en el capítulo 3, a partir de  $(F(R)*hv)^{1/n}$  frente a  $hv$  para estimar la  $E_g$  de las muestras, utilizando el valor de la constante  $n$  de 1/2, 3/2 y 2 para la transición directa permitida, la transición directa prohibida o la transición indirecta respectivamente.<sup>144</sup> El valor de  $n = 1/2$  mejor define mejor a nuestros materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi.<sup>98</sup> Los espectros de ERD UV-vis de los materiales  $\text{TiO}_2$ , 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi se muestran en la *Figura 4.5*.

En los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi la absorción entre 400 nm a 700 nm aumenta gradualmente con el aumento en el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los espectros de absorbancia de los materiales exhiben dos picos de absorbancia, el primero a energías cercanas a 450 nm, y otro pico de menor intensidad se produce a longitudes de onda superiores a 650 nm. Todos los espectros de los materiales con  $\text{Fe}^{3+}$ , muestran

desplazamientos similares en la absorbancia a longitudes de onda en el rango de la luz visible. El pico correspondiente a la transferencia de carga de  $O^{2-} \rightarrow Ti^{+4}$  en la red de  $TiO_2$  se observa a 337 nm, mientras que el pico a 545 nm se puede atribuir a la transición d-d entre el estado fundamental y el estado excitado de  $Fe^{3+}$ .<sup>21,145</sup>



**Figura 4.5** Espectros de absorción de los catalizadores 3FeTi, 5FeTi, 10FeTi y del material TiO<sub>2</sub>.

La  $E_g$ , la cual se ha descrito con anterioridad como la diferencia entre la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía, es considerada un importante parámetro que describe la región de absorción de la muestra. Los valores de  $E_g$  estimados mediante la extrapolación de la porción lineal de la curva a  $[F(R) hv]^{1/2} = 0$ , son 2.48, 2.38, 2.19 y 3.02 para las muestras 3FeTi, 5FeTi, 10FeTi y TiO<sub>2</sub>, respectivamente, *Tabla 4.2*.

**Tabla 4.2** Propiedades ópticas de los fotocatalizadores 3FeTi, 5FeTi, 10FeTi y TiO<sub>2</sub>

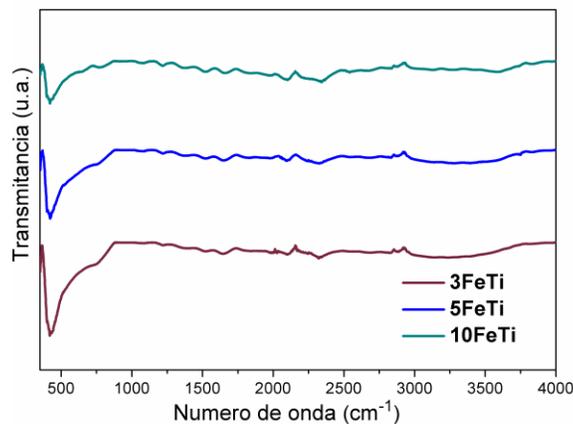
Muestra	$E_g$ (eV)	nm
3FeTi	2.48	498
5FeTi	2.38	520
10FeTi	2.19	566
TiO <sub>2</sub>	3.02	405

Los resultados indican que la incorporación de iones  $Fe^{3+}$  en la red de dióxido de titanio causa una notable reducción de la  $E_g$  que indujo un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) de la respuesta a la fotoexcitación de la muestra en la región visible. Este desplazamiento en los materiales 3FeTi, 5FeTi, 10FeTi se atribuye a los niveles de las impurezas creados por los iones  $Fe^{3+}$  dentro del band gap del TiO<sub>2</sub>. Debido a los diferentes estados de valencia de los iones  $Fe^{3+}$  en comparación con el ion de metal de la red de TiO<sub>2</sub> ( $Ti^{4+}$ ), se generan deficiencias de oxígeno en el TiO<sub>2</sub> dopado con  $Fe^{3+}$ , que posteriormente, crean niveles de

energía adicionales dentro del band gap del  $\text{TiO}_2$ . La mayoría de los niveles de energía de los metales de transición existen entre la banda de valencia y la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$ , por lo tanto, una posible transición electrónica del nivel de energía del  $\text{Fe}^{3+}$  a la banda de conducción del dióxido de titanio es considerada una razón principal para la reducción de la energía de banda prohibida y el desplazamiento de la respuesta de absorción a la región visible<sup>99</sup>.

El desplazamiento en la excitación del band gap a longitudes de onda más grandes en los materiales propios de estudio, pueden ser una confirmación de la incorporación de  $\text{Fe}^{3+}$  en la red del  $\text{TiO}_2$ . Los resultados experimentales de la respuesta a la absorción indican que la incorporación de diversos contenidos de óxido de hierro permitió fabricar fotocatalizadores activos en la región visible, los cuales pueden generar un gran número de huecos positivos y electrones negativos que son responsables del proceso de fotodegradación.

### Análisis FTIR

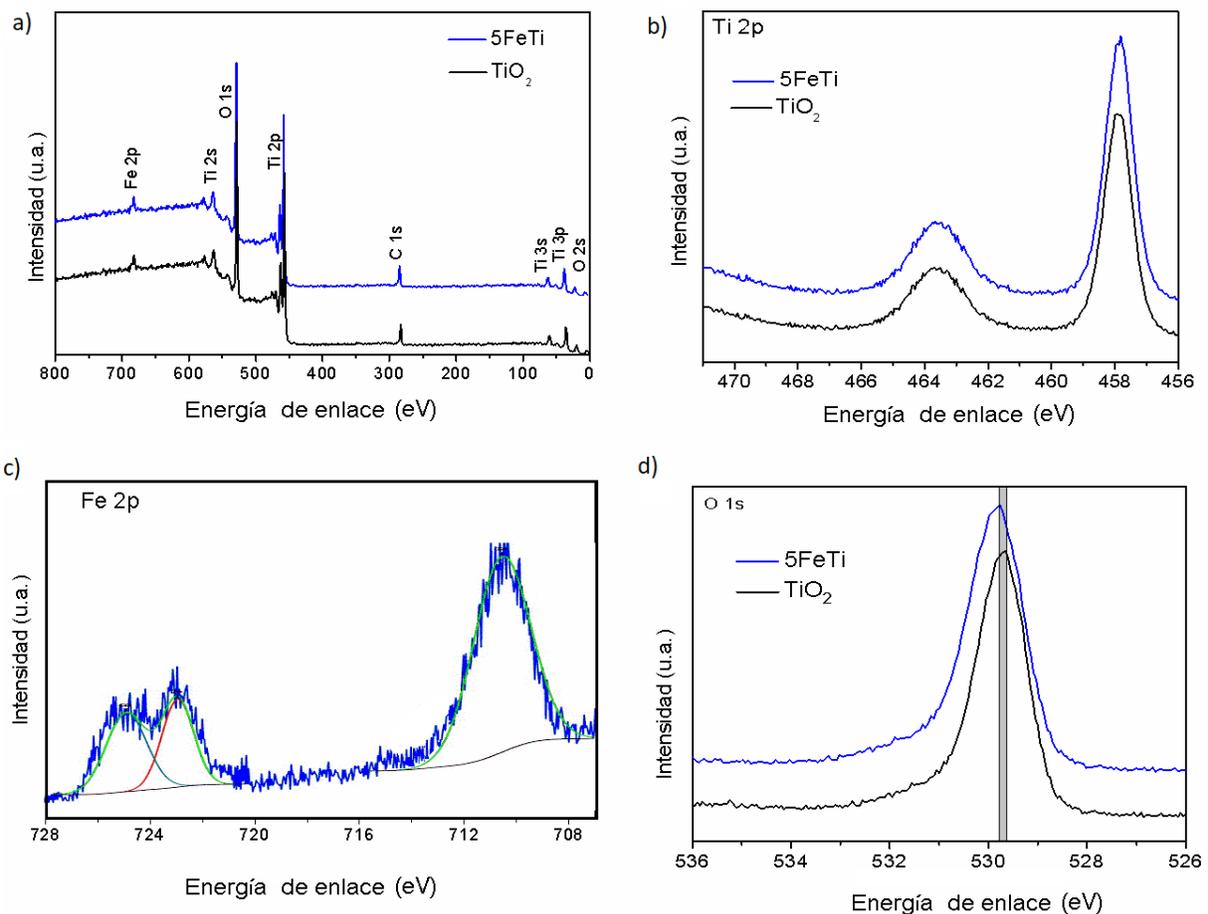


**Figura 4.6** Espectros FTIR de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi.

Los espectros de absorción FTIR de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi se muestran en la *Figura 4.6*. Los espectros de absorción son los característicos de  $\text{TiO}_2$  dopado con óxido de hierro descritos por diversos autores.<sup>14,21,146,147</sup>. Es bien conocido que los picos más importantes de materiales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  se observan por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  en número de onda. La presencia de una banda ancha de  $400$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de todos los materiales sintetizados, se puede asignar al solapamiento de los picos entre los enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$  y  $\text{Fe-O}$ , lo que indica la formación de un óxido mixto  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .<sup>147</sup> La amplia banda a  $750\text{ cm}^{-1}$  es característica del estiramiento  $\text{Ti-O}$ . Las amplias bandas que se extienden de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$  y  $\text{Ti-O}$ .<sup>146</sup> Los enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$  se observan a mayor número de onda que los enlaces  $\text{Ti-O}$ .<sup>146</sup> Los espectros FTIR de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro generalmente muestran vibración del grupo  $\text{Fe-O}$  en bandas con absorción en  $472\text{ cm}^{-1}$  y  $542\text{ cm}^{-1}$  por lo que tampoco son observables.<sup>93</sup> Los amplios picos

alrededor de  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  y los picos agudos a  $1630\text{ cm}^{-1}$  en todas las muestras están asociados con la vibración de estiramiento y flexión del agua superficial adsorbida y los grupos hidroxilo <sup>139</sup>. Los grupos hidroxilo superficiales juegan un papel importante en el proceso fotocatalítico, ya que estos grupos pueden ser atrapados por los huecos generados bajo irradiación de luz visible para formar radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), debido a esto se inhibe la recombinación de las especies fotogeneradas  $e^-/h^+$  y se generan una mayor cantidad de especies oxidantes que permiten aumentar la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos.<sup>23</sup>

### Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)



**Figura 4.7.** a) Espectros XPS de los materiales  $\text{TiO}_2$  y  $5\text{FeTi}$  y espectros XPS de alta resolución para: b)  $\text{Ti } 2p$ , c)  $\text{Fe } 2p$  y d)  $\text{O } 1s$ .

Las propiedades electrónicas de los materiales de  $\text{Fe-TiO}_2$  se estudiaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Los espectros se utilizaron para estudiar los enlaces químicos superficiales del material  $5\text{FeTi}$  que presentó la mejor actividad catalítica y el  $\text{TiO}_2$  de referencia. La Figura 4.7a representa las dos muestras estudiadas, en las cuales se observan la presencia de los elementos: titanio a  $458.7\text{ eV}$  ( $\text{Ti } 2p$ ),

oxígeno a 529.71 eV (O 1s) y carbono a 285.7 eV (C 1s), la presencia de este último se atribuye a carbono superficial adventicio. En el espectro del material 5FeTi, adicionalmente se observa un pico ubicado a 711.01 eV, correspondiente a la energía de enlace de Fe 2p del óxido de hierro.

La Figura 4.7b-d, presenta los espectros de alta resolución de Ti 2p, Fe 2p y O 1s del material 5FeTi.

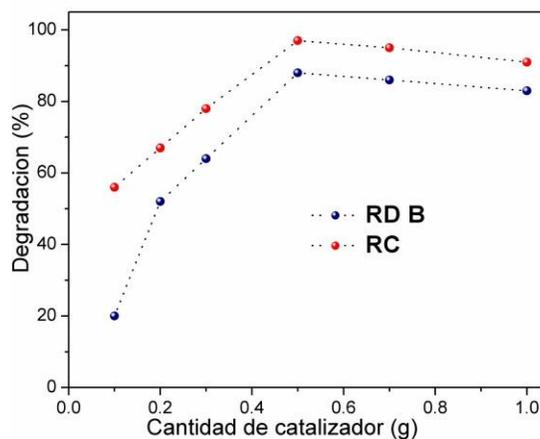
En el espectro Ti 2p Figura 4.7b, se observan dos componentes alrededor de 458.7 eV y 462.5 eV los cuales están relacionados a energías de enlace para Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub>, estas señales son características de iones Ti<sup>4+</sup> en la red de TiO<sub>2</sub>.<sup>148</sup> Los picos Fe 2p ubicadas en 724.6 y 711.0 eV, son consistentes con las energías de enlace 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub>, de la especie Fe<sup>3+</sup> respectivamente.<sup>145</sup> Esto muestra que el Fe<sup>3+</sup> es el estado de carga predominante de las especies de Fe dopado en la red de TiO<sub>2</sub>.

La región O1s de las muestras 5FeTi y TiO<sub>2</sub> muestra un pico centrados en 531.7eV (Fig. 4.7d), este pico se relacionan los grupos de Ti-O reticulados (en red). Los grupos reticulados de Ti-O en la muestra del material 5FeTi se desplazaron positivamente en la energía de enlace en 0.15 eV en comparación con el material TiO<sub>2</sub>. Este desplazamiento es inducido por la creación de los enlaces Ti-O-Fe y la interacción entre Fe<sup>3+</sup> y Ti<sup>4+</sup>.<sup>149</sup>

#### Actividad fotocatalítica.

Como se mencionó anteriormente diversos parámetros afectan la velocidad de degradación en procesos fotocatalíticos, a continuación se determinaron los más importantes para poder llevar a cabo los procesos de degradación fotocatalítica. Se investigó la fotodegradación de las moléculas de colorante en presencia del nanocompuesto 5FeTi considerando los diferentes parámetros como efecto de la carga del catalizador, concentración inicial del colorante y pH de reacción.

#### Efecto de la cantidad de catalizador.



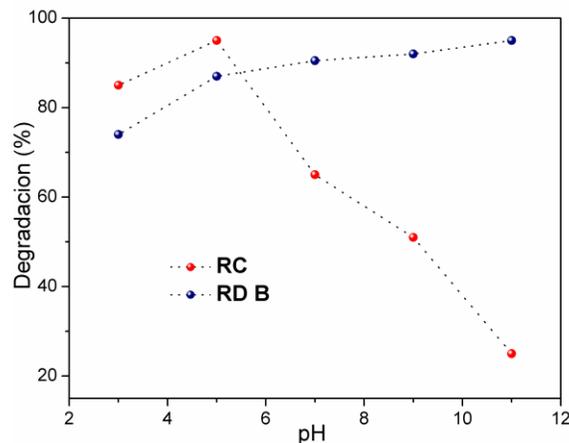
**Figura 4.8** Efecto de la variación de la concentración inicial de catalizador 5FeTi (25 ppm de RC y RD B, pH 5)

En los procesos fotocatalíticos debe determinarse la concentración óptima del catalizador, ya que es un factor importante que controla la tasa de degradación, así como para evitar el exceso de catalizador en suspensión y asegurar una eficiente absorción de fotones. Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo variando la cantidad de 5FeTi (0.1-1 g en 1L de solución de RC) con una concentración constante de colorante (25 ppm) y un tiempo de irradiación de 6 h. La Figura 4.8 muestra el porcentaje de degradación de RC y RD B. Los resultados muestran que con el aumento de la cantidad de catalizador de 0.1-0.5 g, el porcentaje de colorante degradado se incrementa y disminuye a medida que continuamos incrementando la cantidad de 0.6-1.0 g de catalizador. Se ha reportado que las reacciones fotocatalíticas heterogéneas muestran un aumento proporcional de la fotodegradación a medida que se incrementa la carga de catalizador.<sup>132</sup>

El incremento de actividad se debe al aumento del número de sitios de absorción de la molécula contaminante a medida que aumenta la cantidad de catalizador utilizado (0.1g <cat <0.5 g), adicionalmente, esto provoca un aumento en la adsorción de fotones así como de moléculas de colorante sobre la superficie del catalizador. Por el otro lado cuando la cantidad de carga del catalizador se incrementa (0.5g<cat <1 g) se produce una agregación del material por lo que el catalizador no puede dispersarse eficientemente y a su vez, la cantidad de degradación del colorante disminuye.

Adicionalmente se produce una deficiente dispersión de luz y una reducción de la penetración en la solución a medida que se incrementa la carga de fotocatalizador. Sobre la base de las observaciones, la carga del catalizador se mantuvo en 0.5 gL<sup>-1</sup> de catalizador en los experimentos de degradación para obtener el máximo rendimiento.

Efecto del pH.



**Figura 4.9.** Efecto de la variación del pH inicial (catalizador 5FeTi 0.5 gL<sup>-1</sup> y 25 ppm de RC y RD B)

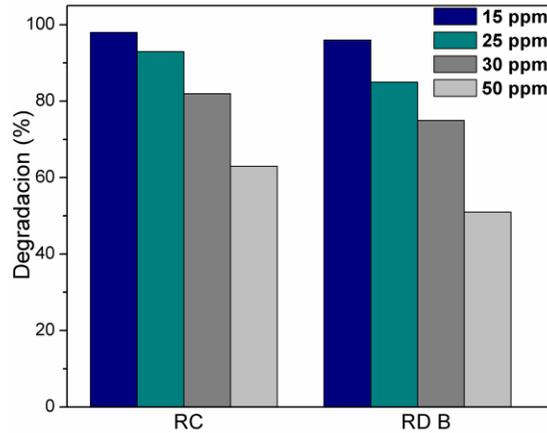
El pH es un parámetro muy importante que controla el grado de degradación de contaminantes por fotocatalisis. Los efectos del pH sobre la degradación de RC y RD B fueron estudiados usando 0.5 g de catalizador 5FeTi y una solución de 25 ppm de RC y RD B en el intervalo de pH de 4.0 a 11.0, ajustada mediante la adición de solución 0.1 M HNO<sub>3</sub> o NaOH. El gráfico de % de degradación frente al tiempo de irradiación de RC y RD B acuosos se presenta en la Figura 4.9. La eficiencia en la fotodegradación RC acuoso resultó ser más alta en medio ácido particularmente a pH 4-5. Este resultado es debido a que la superficie del material 5FeTi es positiva a este pH, indicado por los resultados de potencial zeta para materiales basados en TiO<sub>2</sub> dopados con Fe,<sup>150</sup> esto crea una fuerte interacción electrostática con los iones RC cargados negativamente. A pH > pH<sub>zpc</sub>, la superficie de 5FeTi está cargada negativamente, repeliendo los aniones de RC de la superficie del catalizador y correspondientemente, la degradación de RC disminuye.<sup>132</sup>

El pH de la solución también tiene un papel importante en la degradación de RD B. En el grafico podemos observar que la máxima degradación de RD B (94.7%) se lleva a cabo a pH 11, la eficiencia en la degradación se incrementa con el aumento del pH. El pH<sub>pzc</sub> del material 5FeTi es de ≈4.5-6.0, por debajo de pH 5.5, la carga superficial del nanocompuesto 5FeTI permanece positiva, lo que aumenta la disponibilidad de sitios activos en el fotocatalizador para la adsorción de las de colorantes aniónicos como el RC. Sin embargo, en las moléculas de colorantes catiónicos como el caso de la RD B, debido a la carga de superficie opuesta que presente en el catalizador y las moléculas de colorante a pH<sub>sol</sub> > pH<sub>zpc</sub>, la adsorción de las moléculas de colorante sobre el fotocatalizador se produce fácilmente. Adicionalmente a pH básico, los grupos hidroxilo superficiales son los principales responsables de la degradación de las moléculas de colorantes catiónicos, lo que aumenta la adsorción de las moléculas de colorante y se facilita el proceso de degradación.<sup>151</sup>

Efectos de la concentración inicial del contaminante.

Los efectos de la concentración inicial del colorante son muy importantes desde el punto de vista de la aplicación del proceso fotocatalítico. Este parámetro se investigó variando la concentración de moléculas de colorante de 15 ppm a 50 ppm a una concentración fija del fotocatalizador de 0.5 g y un pH 5, (Figura 4.10.) A la concentración de colorante de 15 ppm se alcanzó una degradación de 98 y 96 % de degradación de RC y RD B respectivamente. Sin embargo, la degradación disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de las moléculas de colorante hasta un 63 y 51 % con una concentración de 50 ppm de RC y RD B respectivamente. La eficiencia de degradación disminuyó con el aumento de la concentración de colorante debido a la menor disponibilidad de sitios activos en el fotocatalizador, la razón de estos cambios está relacionada a que cada vez más moléculas de colorante se adsorben sobre la superficie del catalizador 5FeTi cuando la concentración inicial de colorante se incrementa. La gran cantidad de moléculas de colorante

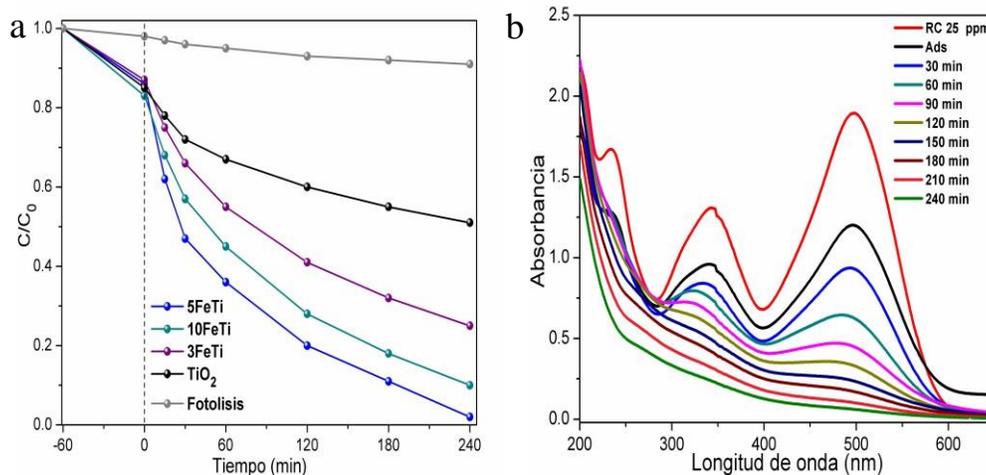
adsorbidas sobre los sitios del catalizador  $x\text{FeTi}$  causan un efecto inhibitor sobre la degradación fotocatalítica debido a la falta de contacto directo entre los huecos fotogenerados, el radical hidroxilo o los radicales superóxido y el sustrato a degradar disminuyendo la eficiencia de la reacción.



**Figura 4.10** Efecto de la variación de concentración inicial de RC y RD B (catalizador  $5\text{FeTi}$   $0.5\text{ gL}^{-1}$ , pH 5)

#### Actividad fotocatalítica de los materiales $x\text{FeTi}$ en la degradación de los colorantes

La Figura 4.11(a) presenta las curvas comparativas de degradación del RC utilizando los materiales nanoestructurados  $3\text{FeTi}$ ,  $5\text{FeTi}$ ,  $10\text{FeTi}$ , el material de referencia  $\text{TiO}_2$  y la prueba de fotólisis (ausencia de catalizador). Todos los materiales dopados con Fe exhiben una excelente actividad fotocatalítica hacia la degradación de RC con una eficiencia de degradación de 98%, 89% y 72% para  $5\text{FeTi}$ ,  $10\text{FeTi}$  y  $3\text{FeTi}$  respectivamente después de 240 min de iluminación.



**Figura 4.11(a)** Degradación fotocatalítica de RC en función del tiempo de radiación visible de los materiales  $3\text{FeTi}$ ,  $5\text{FeTi}$  y  $10\text{FeTi}$  y (b) Cambios espectrales UV-vis para la degradación de RC bajo irradiación de luz visible directa con  $5\text{FeTi}$ .

Como se puede observar la máxima degradación de RC se alcanzó para la reacción llevada a cabo en presencia del catalizador 5TiFe, mientras que el material 10TiFe fue el segundo mejor catalizador entre los sistemas preparados. Se determinó que el material con un 5% de dopaje de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{TiO}_2$  es el material catalítico óptimo entre todos los materiales.

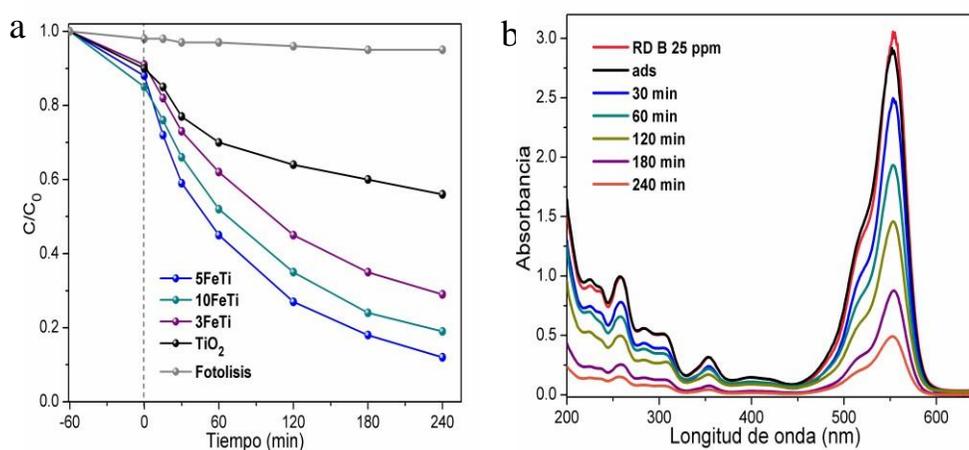
Este resultado es similar con lo reportado previamente que indica que el máximo rendimiento catalítico se alcanza con materiales que contienen 5-7% en peso de  $\text{Fe}^{3+}$  en sistemas  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>99</sup> Sin embargo, en el caso del material  $\text{TiO}_2$  solo se logra una eficiencia de degradación del colorante del 45% para las moléculas de colorante RC. Este desempeño fotocatalítico es debido a que como se mencionó anteriormente, el  $\text{TiO}_2$  de referencia es un titanio mesoporoso que presenta una  $E_g$  de 3.02 eV, lo que le permite utilizar una parte significativa del espectro visible en comparación con materiales comerciales como el Degussa P25, que debido al valor de su  $E_g$  se encuentra mayormente en la región UV. En ausencia de fotocatalizador (fotólisis), únicamente el 3% de las moléculas de RC fueron degradadas.

La Figura 4.11 (b) muestra los espectros de absorción de la RC en presencia del nanocompuesto 5FeTi bajo la irradiación solar directa a diferentes intervalos de tiempo. En los espectros de absorción UV-vis contra tiempo de la muestra 5FeTi, se observa que el fotocatalizador presenta buena capacidad de adsorción de RC evidenciado en la disminución en la intensidad del espectro bajo condiciones de oscuridad antes de la exposición a la luz visible, este comportamiento un indicio de la fuerte afinidad entre el colorante RC y las partículas del fotocatalizador. Como se ha mencionado anteriormente (Cap. 3), la preadsorción en la superficie de partículas de los fotocatalizadores es un requisito previo para la eficiente fotodegradación de contaminantes bajo irradiación de luz, una mayor adsorción deberá mejorar la fotoactividad. De la figura, es evidente que la intensidad de la banda de absorción principal a 494 nm debida al grupo cromóforo disminuyó rápidamente bajo irradiación de luz visible después aproximadamente 4h, lo que indica que existe una posible degradación de las moléculas de RC en presencia de las partículas del material 5FeTi. No se observa la aparición de ninguna nueva banda de absorción en los espectros, esto confirma la fotodegradación de RC a moléculas más simples por la ruptura del grupo cromóforo responsable del color característico del colorante, así como de los grupos aromáticos presentes en la molécula, lo que descarta que únicamente se lleve a cabo el fenómeno decoloración o blanqueamiento de las moléculas del colorante.<sup>141</sup>

La molécula de RD B presenta un comportamiento similar al de la molécula de RC. La fotodegradación de RD B sobre las muestras preparadas bajo la luz visible ( $\lambda > 400$  nm) se muestra en la Figura 4.12a. La fotodegradación de RD B bajo la luz visible sin un catalizador fue insignificante ( $\approx 3\%$ ). Podemos observar que la fotoactividad de las muestras está influida en gran medida del valor de la cantidad de Fe en los materiales. Con un aumento en la cantidad de Fe de 3-5%, se mejoró la fotoactividad de las muestras para la fotodegradación RD B presentando tasas de degradación de 70% y 87% para los materiales 3FeTi y 5FeTi

respectivamente. Cuando la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  aumentó a 10%, la fotoactividad de la muestra disminuyó a 80% en comparación con la muestra con 5% de Fe. Esto puede deberse al hecho de que cuando la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  es mayor que 10% en peso, la superficie de 10FeTi puede facilitar la formación de aglomerados de  $\text{FeTiO}_3$ , lo que dificulta la capacidad de absorción homogénea de radiación por parte del material 10FeTi. Además de que un exceso de  $\text{Fe}^{3+}$  evitó la formación de una cantidad óptima de heterouniones en el material. Todos los materiales preparados mostraron mejores desempeños en su fotoactividad para la degradación de RD B que la del material  $\text{TiO}_2$  que presentó un 40%. Al igual que con el colorante RC, la máxima fotoactividad fue observada para la muestra con 5% de Fe.

La evolución en los espectros UV-vis en función de tiempo de reacción para la fotodegradación de RD B sobre el material 5FeTi se muestra en la Figura 4.12b.



**Figura 4.12** (a) Degradación fotocatalítica de RD B en función del tiempo de radiación visible de los materiales 3FeTi, 5FeTi, 10FeTi y  $\text{TiO}_2$ , (b) Cambios espectrales UV visible para la degradación de RD B bajo irradiación de luz visible directa con el material 5FeTi.

La rodamina B (tetraetilada) muestra una banda de absorción principal a 553 nm. La irradiación visible en las suspensiones acuosas de RD B/catalizador dio como resultado una disminución mínima de la absorción.

Se ha reportado que la fotodegradación de RD B se lleva a cabo a través de dos procesos competitivos: la N-des-etilación y la destrucción de la estructura conjugada (rompimiento del grupo cromóforo y anillos aromáticos).<sup>152</sup>.

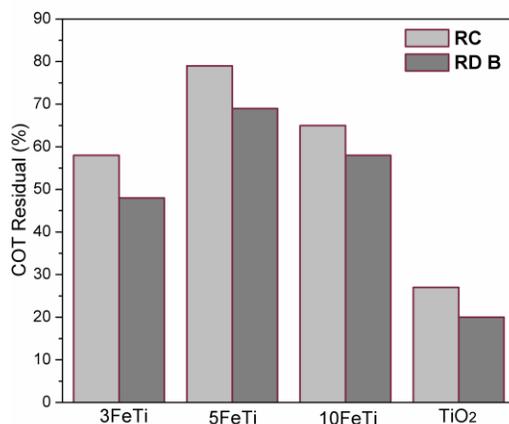
La N-des-etilación y N-des-alquilación son los mecanismos implicados en la síntesis de productos intermedios durante la degradación de los colorantes de trifenilmetano (es decir, RD B). La des-etilación de RD B produce productos intermedios como: N, N-dietil-N-etil-rodamina, N, N-dietil-rodamina, N-etil-N-etil-rodamina, N-etil-rodamina y la molécula de RD B totalmente des-etilada con bandas máximas de absorción a 541, 525, 529, 514 y 506 nm, respectivamente. Además de otros intermediarios moleculares pequeños ( $\approx 18$  compuestos) como etano-1,2- diol, ácido benzoico, ácido glutárico y ftalato de di-butilo.<sup>153</sup> En el caso de

rompimiento de la estructura conjugada, los productos intermedios de degradación pueden incluir ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos, aminas y/u otros compuestos de estos tipos que no absorben en la región visible y que no presenta picos de absorción adicionales en el intervalo de 400 - 650 nm.<sup>153</sup>

Los cambios espectrales de la Figura 4.12.(b) indican únicamente la disminución en la intensidad de la absorbancia en el pico a 548 nm con el tiempo de irradiación con luz visible, y sin desplazamientos hacia menores longitudes de onda, esto es evidencia de un proceso de fotodegradación de Rodamina B sin etapas de de-etilación y únicamente mediante rompimiento y degradación de los cromóforos aromáticos, por lo que se puede concluir que estos son los procesos dominantes en la reacción utilizando el material 5FeTi.

Adicionalmente han reportado que una evolución similar en los espectros de absorción de RD B como los mostrados en la Figura 4.12.(b) son resultado de un ataque a la estructura cromofórica de RD B por  $\cdot\text{OH}$  y no de un ataque de  $\cdot\text{OH}$  sobre los grupos etilo,<sup>154</sup> lo que provocaría la generación de las especies de rodamina B des-etilada mencionadas anteriormente.

La concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ , podría ser una de las principales causas de la variación en la actividad fotocatalítica y así mismo afecta la cristalinidad, el tamaño de partícula, la porosidad y las propiedades ópticas de los materiales compuestos.

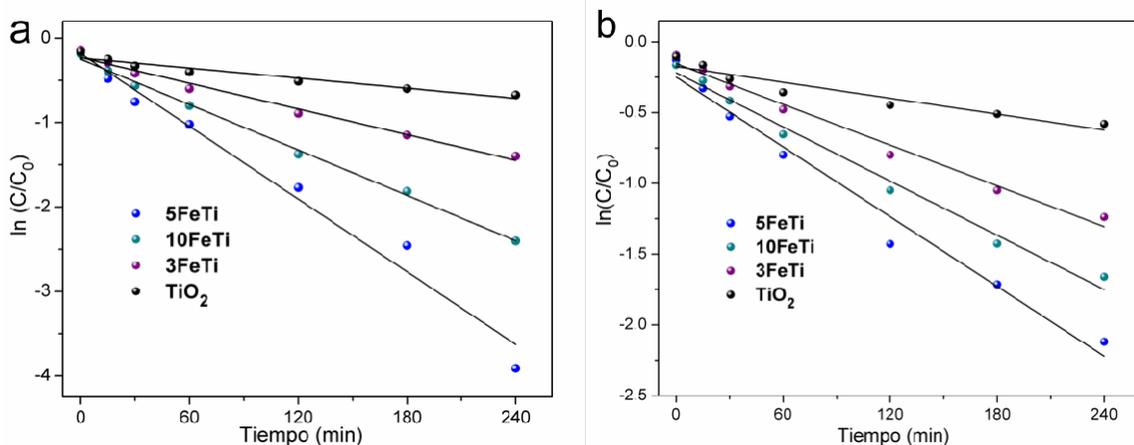


**Figura 4.13** COT residual de los materiales en la degradación de RC y RD B

La disminución en el COT de la solución refleja la mineralización de los colorantes. La Figura 4.13 muestra los valores del COT residual de los materiales 3FeTi, 5FeTi, 10FeTi y  $\text{TiO}_2$  en la degradación de las moléculas de estudio. El desempeño fue similar al mostrado por los materiales durante la fotodegradación bajo luz visible. Como se observa en la figura, el % de COT se mantuvo sustancialmente más alto después de la primera hora, lo que muestra que la RD B y el RC no están completamente mineralizados y se transforman en otros compuestos orgánicos no detectables por espectroscopia UV-vis. El material 5FeTi presentó los menores valores de COT residual en ambos casos, con 77% y 68% de mineralización de RC y RD B respectivamente al término de 4 h de reacción. En

comparación el material sin Fe únicamente presentó un 24% y 18 % de RC y RD B. Se puede deducir que para alcanzar una completa eliminación del COT en la reacción se requiere de mayores tiempos de irradiación de las muestras lo que eventualmente lo acercaría a cero.

Los estudios de RMN de los productos de la degradación fotocatalítica de RD B desarrollados por Li et al <sup>155</sup> mostraron la presencia de compuestos intermedios formados por la des-etilación y la destrucción del grupo cromóforo. Sin embargo, estos compuestos intermedios también se mineralizaron eventualmente, generando como productos finales de degradación CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.



**Fig. 4.14** Cinética de la fotodescomposición de (a) RC y (b) RD B sobre los materiales bajo luz visible.

La Figura 4.14 a-b muestra los gráficos del tiempo de reacción frente a los logaritmos de concentración relativa en solución de los colorantes RC y RD B (en C/C<sub>0</sub>) para los catalizadores sintetizados. Las tendencias muestran una correlación lineal entre ln C/C<sub>0</sub> y el tiempo de reacción para todos los experimentos. La linealidad observada significa que la degradación del colorante de prueba siguen la cinética de pseudo primer orden, representada por la ecuación de L-H.<sup>132</sup>

La constante de velocidad cambia para cada muestra lo que indica que la actividad fotocatalítica depende fuertemente de las características estructurales y químicas de las muestras. Las constantes de los materiales que contienen 10% y 3% de óxido de hierro son menores que el catalizador que contiene 5% de óxido de hierro.

**Tabla 4.3** Parámetros cinéticos calculados para todas las materiales 3FeTi, 5FeTi, 10FeTi y TiO<sub>2</sub> en la degradación de RC y RD B.

Material	RC			RD B		
	k*10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	k*10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>
3FeTi	5.08	136	0.983	4.80	144	0.983
5FeTi	14.35	48	0.975	8.22	84	0.976
10FeTi	8.96	77	0.997	6.38	108	0.987
TiO <sub>2</sub>	1.99	348	0.987	1.87	370	0.978

Los parámetros cinéticos (la constante de velocidad fotocatalítica, el tiempo de vida media y el coeficiente de regresión lineal) calculados para las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 4.3. Todos los materiales presentaron mayores tasas de degradación que el material  $\text{TiO}_2$  de referencia.

Entre todas las muestras preparadas el material 5TiFe exhibió las constantes de velocidad más grandes ( $k$ ) con valores de  $14.35 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$  y  $8.22 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$  para la degradación de RC y RD B respectivamente. Estos valores mostrados por el material 5TiFe son 7.2 y 4.4 más grandes que los mostrados por el material  $\text{TiO}_2$  en la degradación de RC y RD B respectivamente.

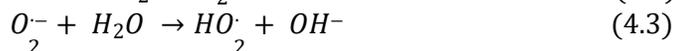
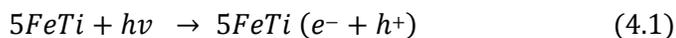
### Mecanismos de degradación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi para la degradación de los colorantes RD B y RC bajo irradiación de luz visible parece tener diferentes factores que contribuyen al incremento de su actividad comparada con el material de referencia sin Fe ( $\text{TiO}_2$ ). Un menor valor en la  $E_g$  de los materiales es responsable de la alta actividad fotocatalítica mostrada bajo luz visible. Debido a esta razón, el material 5FeTi (3.27 eV) muestra mejores propiedades fotocatalíticas que el material 3FeTi (3.41 eV) bajo irradiación visible. El incremento en el área superficial específica y una estructura mesoporosa aumentan la oportunidad de que los colorantes orgánicos se encuentren localizados más cercanos a los poros del material y con mayor facilidad entren en contacto directo con la superficie de las nanopartículas y por lo tanto, pueden degradarse más moléculas de colorante.

En la degradación fotocatalítica de colorantes inducida por irradiación de luz visible mediante semiconductores binarios, se ha reportado que los mecanismos fotocatalíticos tienen lugar mediante dos vías, en las cuales intervienen la generación de especies reactivas como  $\cdot\text{OH}$  y  $\text{O}_2\cdot^-$ .<sup>132</sup>

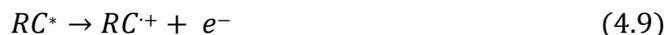
*i*). En primer lugar, una serie de reacciones tiene lugar en el siguiente patrón secuencial (ecuaciones (1.1) - (4.7)). El proceso de excitación electrónica se inicia con la absorción de fotones con energía igual o mayor que la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor 5FeTi. Los electrones son primero excitados de la banda de valencia a la banda de conducción generando vacancias electrónicas ( $h^+$ ) en la banda de valencia. (4.1) Los electrones fotogenerados reaccionan con el oxígeno disuelto para generar aniones radicales superóxido, ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) que finalmente producen radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) a través de la formación de radicales hidropéroxido ( $\text{HO}_2\cdot$ ) (ec.(4.2) - (4.5)).<sup>156</sup> Al mismo tiempo, los huecos quedan atrapados por los iones hidroxilo (o moléculas de agua) en la superficie del catalizador para producir radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), que

juegan un papel clave en la descomposición de colorantes orgánicos (4.6) y (4.7). El mecanismo fotocatalítico descrito para el material 5FeTi se resume de la siguiente manera:



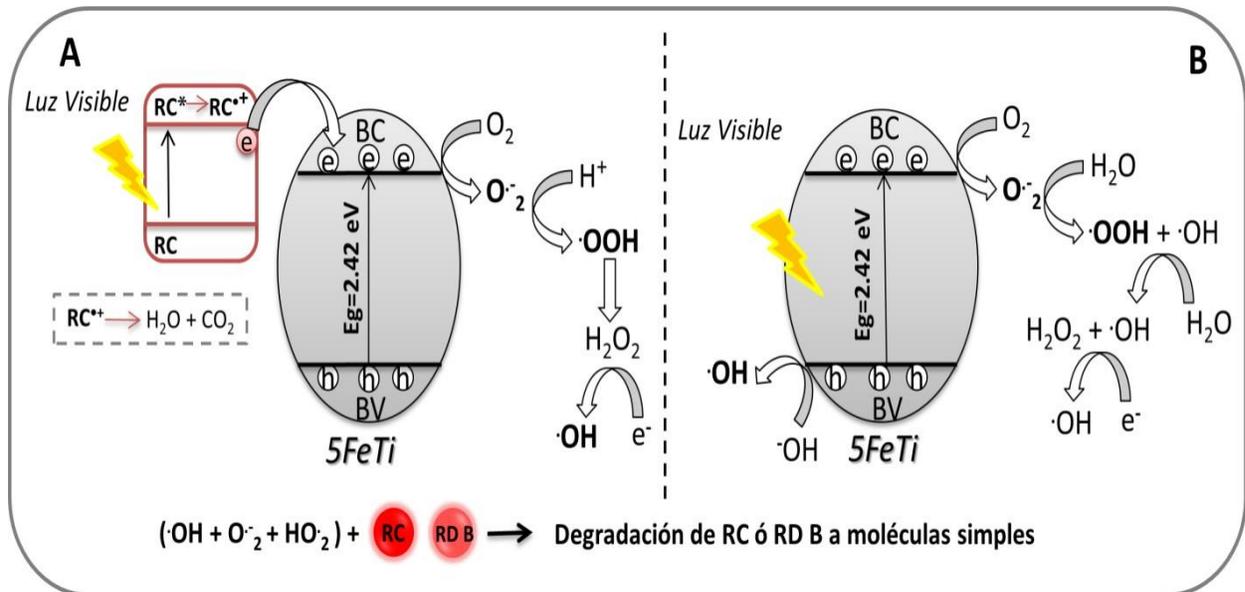
ii). La segunda vía tiene lugar a través de la fotosensibilización del colorante (RC o RD B) en presencia de luz visible.<sup>157</sup> En este proceso, las moléculas de colorante actúan como sensibilizadores mediante la absorción de la luz visible para producir un estado excitado del colorante (4.8), que se transforma en un siguiente paso en un colorante en forma de radical con la liberación de electrones (4.9). Los radicales de colorante así generados forman productos intermedios como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (4.10).

Los electrones liberados se transfieren a la banda de conducción del fotocatalizador 5FeTi (4.11) donde son atrapados por el O<sub>2</sub> para formar especies O<sub>2</sub><sup>-</sup> como se muestra (4.12), produciendo también especies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (4.13). La transferencia de electrones desde la molécula de colorante excitada a la banda de conducción de xFeTi es muy rápida (en el rango de decenas de femtosegundos). El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> genera posteriormente radicales OH<sup>·</sup> (4.14) que degradan la molécula compleja del colorante a moléculas simples (4.15).



El mejor desempeño fotocatalítico de materiales activos bajo la luz visible en la degradación de colorantes orgánicos, comparados con otro tipo de moléculas orgánicas podría atribuirse a la combinación de fotocatalisis y fenómenos de fotosensibilización.

El mecanismo completo tomando considerando las dos vías se describe en la Figura 4.15.



**Figura 4.15** Ilustración esquemática de los mecanismos de fotodegradación de colorantes por medio del material 5FeTi (A) por fotosensibilización del colorante en presencia de especies reactivas y (B) por modelo de conducción de cargas fotogeneradas electrón-hueco.

Dado que la degradación de los colorantes en efluentes contaminados utilizando luz UV no es un enfoque sustentable; el material 5FeTi podría usarse ampliamente utilizando luz visible (radiación solar). Adicionalmente los materiales utilizados para la fabricación de estos fotocatalizadores son de bajo costo, estables, no tóxicos y fácilmente reproducibles y pueden usarse de manera eficiente para el tratamiento de aguas residuales en la industria.

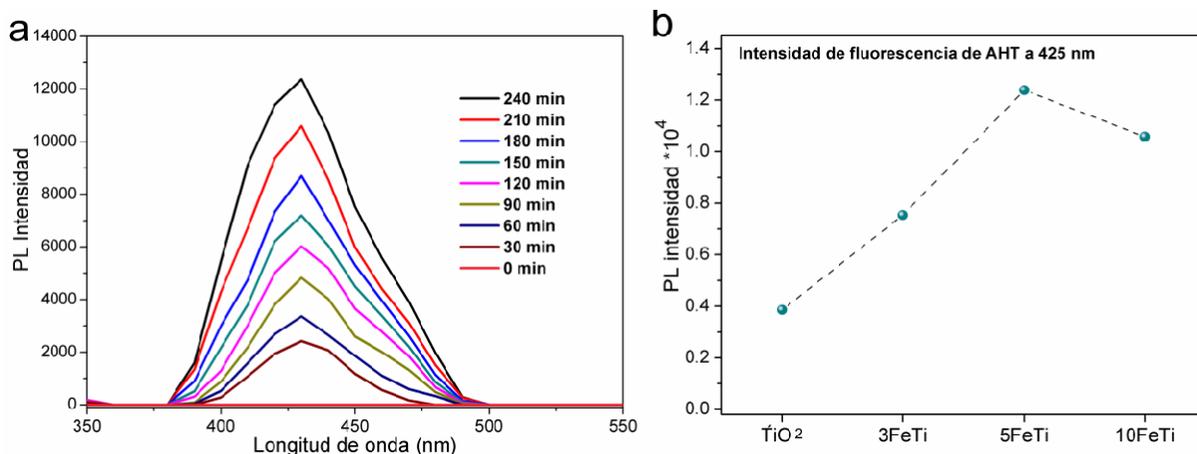
El mecanismo fotocatalítico propuesto en la Figura 4.15 puede confirmarse mediante la detección de las especies activas radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ).

#### Análisis de radicales hidroxilo

Los  $\cdot\text{OH}$  se detectaron mediante la técnica de fotoluminiscencia (PL) usando ácido tereftálico (AT) como molécula sonda. El ácido tereftálico reacciona fácilmente con  $\cdot\text{OH}$  para producir una especie altamente

fluorescente, el ácido 2-hidroxitereftálico (AHT), que presenta una señal de PL a 425 nm. Esta técnica se ha utilizado ampliamente en fotoquímica para la detección de especies  $\cdot\text{OH}$  generados en disolución.<sup>158</sup> El procedimiento experimental para la detección de esta especie fue similar al utilizado en las pruebas de actividad fotocatalítica, reemplazando la molécula de prueba RC por una solución  $5 \times 10^{-4}$  M de ácido tereftálico con una concentración de  $2 \times 10^{-3}$  M de NaOH.<sup>159</sup> A intervalos periódicos de tiempo de irradiación, una muestra de la solución de reacción se usó para medir el aumento de la intensidad de PL del ácido 2-hidroxitereftálico generado a 425 nm.

La Figura 4.16. (a) muestra la variación de los espectros de PL con el tiempo de irradiación de luz visible para el material 5FeTi. Generalmente la intensidad en la señal de PL a 425 nm es proporcional a la cantidad de especies hidroxilo generadas. Se observa un aumento gradual en la intensidad de PL a 425 nm con el aumento del tiempo de irradiación, lo que sugiere que la fluorescencia está generada por las reacciones químicas entre el ácido tereftálico y los  $\cdot\text{OH}$  formados durante las reacciones, producto de la iluminación. Estos resultados confirman que los  $\cdot\text{OH}$  son producidos y que participan activamente en las reacciones de fotodegradación de los contaminantes RC y RD B.



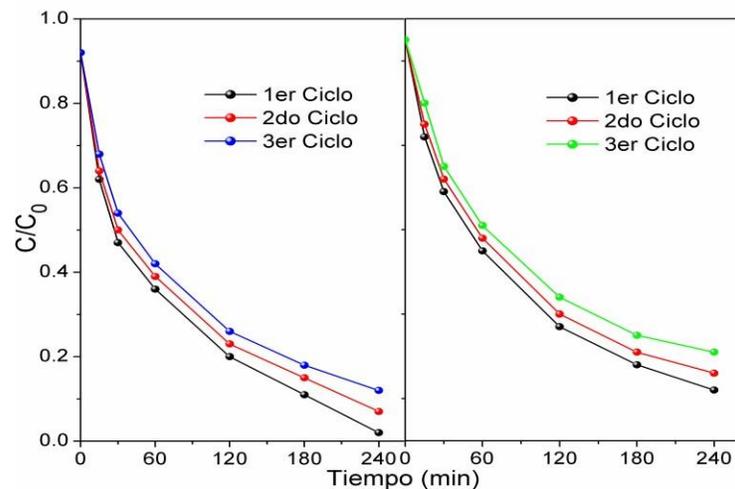
**Figura 4.16.** (a) Cambios espectrales de fluorescencia medidos durante la iluminación del material 5FeTi en una solución básica de ácido tereftálico (excitación a 315 nm) y (b) intensidad de fluorescencia a 425 nm para AHT (ácido -2-hidroxitereftálico) generada por los materiales TiO<sub>2</sub> y la serie xFeTi.

La Figura 4.16. (b) presenta los cambios en los espectros de PL de los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>, 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi en la solución acuosa de ácido tereftálico bajo iluminación de luz visible. Se observa que la cantidad de radicales  $\cdot\text{OH}$  producido en la muestra 5FeTi es mayor que los producidos por los otros materiales. El orden de generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  fue 5FeTi > 10FeTi > 3FeTi > TiO<sub>2</sub>. El orden seguido en la detección de  $\cdot\text{OH}$  está de acuerdo con las velocidades de degradación presentadas por los materiales durante las pruebas fotocatalíticas, sin embargo, no se observa aumento de fluorescencia en presencia de luz visible y ausencia del material 5FeTi (fotólisis). Esto sugiere que la señal de fluorescencia solo es causada

por la reacción del ácido tereftálico con los  $\cdot\text{OH}$  formados en la interfase de los materiales  $x\text{FeTi-SiO}_2$  durante la irradiación con luz visible. En general, cuanto mayor es la velocidad de formación de radicales  $\cdot\text{OH}$ , mayor es la eficiencia de separación de los pares de  $e^-/h^+$ . Por lo tanto, la actividad fotocatalítica tiene una correlación positiva con la tasa de formación de radicales  $\text{OH}$ . Los resultados de detección de especies reactivas  $\cdot\text{OH}$  confirman que el dopado del  $\text{TiO}_2$  con  $\text{Fe}^{3+}$  y su inclusión en una matriz de  $\text{SiO}_2$  son estrategias que permiten una menor tasa de recombinación de especies fotogeneradas, así como una mayor y más eficiente generación de especies activas  $\cdot\text{OH}$  que permitieron un mejor desempeño fotocatalítico comparado con los materiales de referencia  $\text{TiO}_2$ .

### Estudios de reutilización

La reutilización del catalizador en aplicaciones fotocatalíticas de suma importancia, ya que puede contribuir a la reducción del costo total del tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes. Con este propósito se realizaron tres ciclos consecutivos de degradación fotocatalítica del colorante utilizando el mismo catalizador una vez recuperado y utilizando una solución fresca de los colorantes. Los resultados de los experimentos de reciclaje realizado con el material 5FeTi para la fotodegradación de RC y RD B se muestran en la Figura 4.17 (a-b), respectivamente. Se puede concluir que no se presentó una pérdida significativa en la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras, incluso después del tercer ciclo. En el caso del colorante RC la degradación se mantuvo en un 85% después del tercer ciclo y para la RD B en un 78%. Además, la integridad estructural de los materiales se conservó después de los tres ciclos de reacciones fotocatalíticas, lo que indica su alta estabilidad.

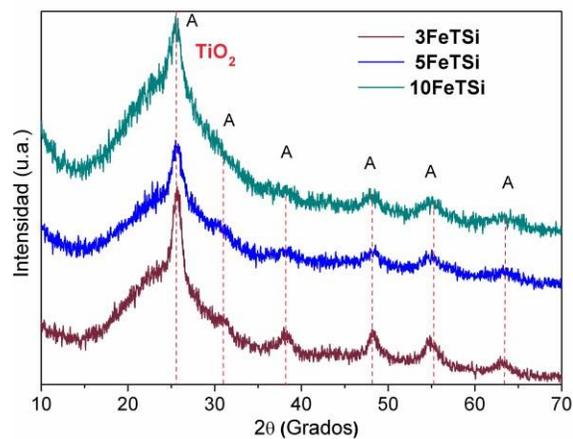


**Figura 4.17** Actividad fotocatalítica reciclando el fotocatalizador tres veces para la degradación de (a) RC y (b) para la RD B.

## V. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE Fe-TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON P-123 DISPERSOS EN MATRICES DE SiO<sub>2</sub>

### Resultados y discusión

#### Difracción de rayos X



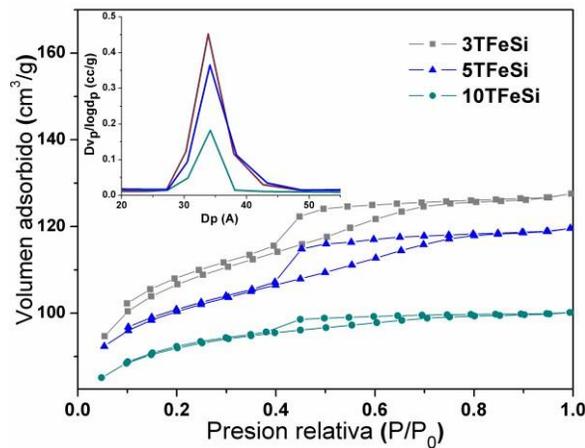
**Figura 5.1** Difractogramas de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi incluidos en la matriz de SiO<sub>2</sub>

La Figura 5.1 presenta las difractogramas de los materiales  $x\text{FeTi}$  incluidos en la matriz de SiO<sub>2</sub>. Todos los materiales muestran un patrón típico de sílice amorfa a aproximadamente 20-30°. Los patrones de rayos x de todos los materiales obtenidos muestran picos relacionados con la estructura de la fase anatasa, específicamente, se observaron los picos asignados a la anatasa en torno a 25°, 32°, 38°, 48°, 55° y 63°, estos picos son ligeramente menos intensos en los materiales 5FeTiSi y 10FeTiSi incluidos en la matriz de SiO<sub>2</sub>, este resultado verifica que las nanopartículas de los catalizadores FeTi de los materiales preparados existen como dominios cristalinos separados, incluidos en la matriz de sílice amorfa.<sup>160</sup>

#### Fisorción de N<sub>2</sub>.

Para investigar la estructura porosa de los nuevos materiales 3FeTiSi, 5FeTiSi y 10FeTiSi se llevaron a cabo pruebas de fisorción de nitrógeno. Las isothermas de adsorción-desorción y las distribuciones de tamaño de poro (BJH) obtenidas de las ramas de desorción de las isothermas para los materiales sintetizados se muestran en la *Figura 5.2*. Los datos de textura obtenidos se muestran en la Tabla 5.1. Todos los materiales sintetizados muestran isothermas de tipo IV. Con respecto al ciclo de histéresis, presentan un bucle triangular,

clasificado como tipo H2. Este ciclo es propio de materiales mesoporosos caracterizados por presentar una meseta a presiones relativas altas, y una rama de desorción de pendiente más pronunciada que la de adsorción. Los materiales con histéresis H2 se caracterizan por presentar una estructura similar a partículas esféricas, uniformidad de tamaño de poro y buena conectividad entre poros. Estos perfiles de isoterma, por lo tanto, sugieren que todos los materiales 3FeTiSi, 5FeTiSi y 10FeTiSi están compuestos por una red de partículas de sílice y las partículas de los materiales Fe-TiO<sub>2</sub> se encuentran integradas dentro de esta red. Anteriormente Phino et al, obtuvieron morfologías similares que consisten en una dispersión de partículas de TiO<sub>2</sub> dentro de una matriz regular de partículas de sílice con morfología uniforme.<sup>161</sup>



**Figura 5.2.** *Isotermas de e adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los materiales 3FeTiSi, 5FeTiSi y 10FeTiSi*

De la Tabla 5.1 podemos observar que los materiales presentan un área superficial específica superior a los materiales sin inmovilizar, estas variaciones pueden ser resultado a la gran contribución a el área superficial específica total final que proporciona la matriz de SiO<sub>2</sub> en los materiales incluidos. Las variaciones en el área específica no puede estar relacionada con la carga de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi ya que todos los materiales contienen la misma carga (20% xFeTi en SiO<sub>2</sub>). Estas variaciones pueden estar relacionadas con los tamaños de las partículas, ya que a medida que la partícula del fotocatalizador incluido es mayor, contribuye en menor medida al área total mostrada por el material resultante.

La distribución del tamaño de los poros en todos los fotocatalizadores no presenta diferencias significativas. Una posible explicación es que las nanopartículas de los materiales Fe-TiO<sub>2</sub> están homogéneamente dispersas en la matriz de sílice. El incremento en el tamaño de poro de los materiales 3FeTiSi y 5FeTiSi respecto al material 10FeTiSi, puede deberse al mayor grado de agregación de las partículas 3FeTi y 5FeTi, lo que promueve la creación de espacios de poros más grandes dentro de la red de gel. El tamaño de estos poros medido mediante la fisorción N<sub>2</sub> para todos los materiales fue alrededor de 22 nm. Se puede esperar que estos espacios puedan ser fácilmente ocupados por las partículas de sílice creadas durante la transición

del sol-gel. De forma similar, Zelenak et al,<sup>162</sup> reportó que se crea un espacio interpartícula entre las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> integradas en una matriz de sílice mediante método sol gel.

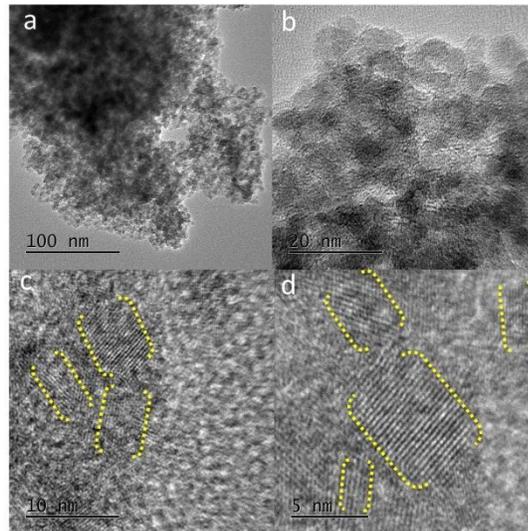
La mejora en el área superficial y la porosidad de los materiales compuestos xFeTiSi en comparación con los catalizadores xFeTi puros pueden ser propiedades de bastante utilidad en las aplicaciones fotocatalíticas al proporcionar un mejor contacto entre los reactivos y la superficie del fotocatalizador, ya que una innumerable cantidad de reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo en la superficie de los catalizadores.

**Tabla 5.1.** Parámetros texturales obtenidos de las isotermas de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi en - SiO<sub>2</sub>.

Fotocatalizador	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>Poros</sub> (nm)	V <sub>Poros</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
3FeTiSi	349	22.57	0.1973
5FeTiSi	327	22.62	0.1850
10FeTiSi	298	20.76	0.1549

### Análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La distribución y morfología del material 5FeTi en la matriz de SiO<sub>2</sub> se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Se elige este material al ser el más activo de todos los materiales en las pruebas de actividad. La Figura 5.3 muestra imágenes representativas de los materiales, adquiridas en los modos MET (5.3a, b) y MET-AR (5.3c, d).



2222

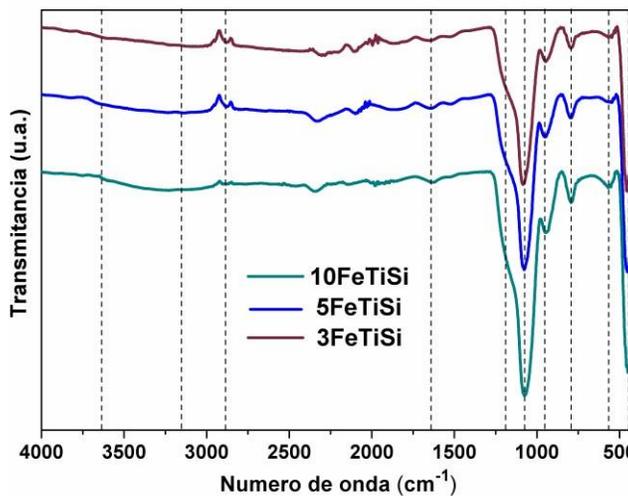
**Figura 5.3.** Imágenes MET (a, b) y MET-AR (c, d) del material 5FeTiSi.

La Figuras 5.3a muestran que los materiales 5FeTiSi está constituido principalmente de agregados de nanopartículas esféricas de forma irregular con diferentes tamaños de aproximadamente entre 6-12 nm.

Estas partículas se encuentran incluidas dentro de la mesoestructura  $\text{SiO}_2$  (Figura 5.3b) lo que nos permite confirmar la inclusión de las partículas de los materiales  $5\text{FeTi}$  en la matriz de  $\text{SiO}_2$ .

En las Figura 5.3.(c-d) las nanopartículas individuales de  $5\text{FeTi}$  se pueden observar perfectamente como inclusiones en la matriz mesoporosa de  $\text{SiO}_2$ . De los resultados podemos mencionar tres características importantes de los materiales fabricados : **a**). La existencia de zonas claramente distintas y separados que representan dominios correspondientes a  $5\text{FeTi}$  y  $\text{SiO}_2$  ; **b**). El material  $5\text{FeTi}$  presenta una configuración cristalina debido a la separación visible de la red presente en la estructura del material, mientras que el  $\text{SiO}_2$  presenta una configuración amorfa en ausencia de esta separación entre zonas ; y **c**). La homogeneidad en el tamaño de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y en su distribución en los fotocatalizadores, son claramente visibles en las imágenes.

### Espectroscopia FTIR



**Figura 5.4.** Espectros FTIR de los materiales  $3\text{FeTiSi}$ ,  $5\text{FeTiSi}$  y  $10\text{FeTiSi}$ .

Los espectros de FTIR de los materiales  $3\text{FeTiSi}$ ,  $5\text{FeTiSi}$  y  $10\text{FeTiSi}$  se presentan en la *Figura 5.4*. Todos los materiales presentan dos picos típicos de los grupos siloxanos, ubicados a 795 y 1045  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a vibraciones de flexión y de estiramiento, respectivamente.<sup>130</sup> Cada espectro también muestra un pico adyacente a la vibración de estiramiento, ubicado a 1161  $\text{cm}^{-1}$ . Esta doble banda (1045-1161  $\text{cm}^{-1}$ ) está asociada a cadenas de siloxanos de alto peso molecular.<sup>163</sup> Esto demuestra que la transición del sol-gel fue efectiva y, en consecuencia, se ha creado una red de polímero de sílice de alto peso molecular. Zelenak et al,<sup>162</sup> atribuyeron las diferencias en intensidad alrededor de 620  $\text{cm}^{-1}$  a las vibraciones en la fase volumétrica del  $\text{TiO}_2$  y la carga de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  integradas en la matriz de sílice. El pico a 970  $\text{cm}^{-1}$  que se muestra en el espectro de los fotocatalizadores se puede atribuir a la vibración de estiramiento de los grupos

Si-OH.<sup>130</sup> Adicionalmente la amplia banda mostrada para geles de sílice a 3250-3650 cm<sup>-1</sup> también está asociada a grupos silanol unidos por hidrógeno con agua molecular absorbida, que se detecta junto con cualquier enlace -OH, esta señal muestra poca intensidad en los espectros.

Otra contribución a la intensidad del pico de 970 cm<sup>-1</sup> podría estar relacionada con las vibraciones de Ti-O-Si, también se ha reportado que la absorción en esta zona resulta de las contribuciones de Ti-O-Si y Si-O.<sup>164</sup> Sin embargo, las imágenes MET (Fig. 5.3) confirman que las partículas de FeTiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> se mantienen en dominios separados en los materiales 3FeTiSi, 5FeTiSi y 10FeTiSi, en consecuencia, no se ha producido una incorporación de Ti en la red de sílice. Por lo tanto, la interacción producida entre TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> corresponde a los enlaces físicos de van der Waals en lugar de los enlaces Ti-O-Si unidos químicamente.<sup>165</sup> La banda a 2890 cm<sup>-1</sup> se puede relacionar con el estiramiento simétrico de grupos -CH<sub>3</sub> asociados con grupos etoxi de oligómeros no hidrolizados presentes en el material. Este pico puede confirmar lo descrito por Innocenzi et al,<sup>166</sup> que afirman que las partículas de TiO<sub>2</sub> previamente sintetizadas en soluciones sol gel, ejercen un efecto supresor sobre la hidrólisis y la condensación de la sílice y en consecuencia, están presentes más oligómeros no hidrolizados, en materiales sintetizados mediante la ruta química sol-gel.

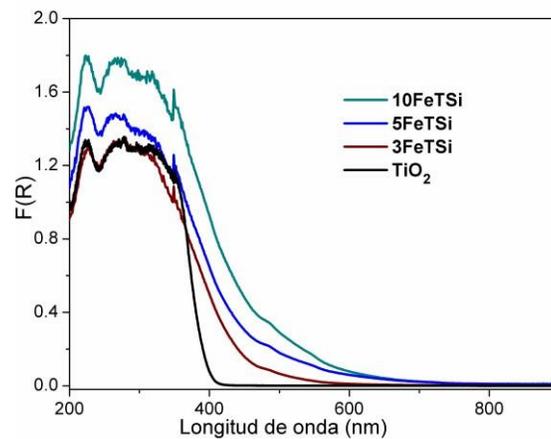
#### Espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa.

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa fueron obtenidos para todos los fotocatalizadores con el objeto de evaluar el intervalo de absorción de los materiales xFeTi integrados en la matriz de sílice, los resultados se muestran en la Figura 5.5. Todos los fotocatalizadores FeTiSi muestran absorción en el rango visible del espectro ( $\lambda > 400$  nm), aunque en menor grado que los materiales sin incluir. Al comparar todos los espectros con los previamente obtenidos para las nanopartículas de los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi podemos corroborar que no hay un cambio significativo de absorción después de la inclusión en la matriz de sílice.

Los valores de los bordes de absorción son 525 nm, 537 nm, 564 nm para 3FeTiSi, 5FeTiSi y 10FeTiSi respectivamente. Esto significa que la inclusión de nanopartículas de FeTi en una matriz de sílice permite que los materiales continúen presentando características que les permitan al ser irradiados exhibir actividad similar que los materiales xFeTi, esto es debido a que las bandas de absorción son intrínsecamente inherentes a la presencia de las nanopartículas de xFeTi y no fueron alteradas por la presencia de dominios de sílice en el sólido, ya que los enlaces de Ti-O-Si correspondientes a un óxido verdaderamente mezclado no se encuentran presentes en el material debido al método de síntesis utilizado.<sup>160</sup>

Este resultado confirma que los óxidos de SiO<sub>2</sub> y los materiales xFeTi están presentes en dominios separados en los nanocompuestos estudiados, como ya observamos en el estudio de MET (Fig. 4.3). Como se mencionó anteriormente, una extrapolación de la región lineal de un gráfico de la ecuación K-M modificada nos da el

valor de la  $E_g$ . Los valores de  $E_g$ , estimados son 2.37, 2.31 y 2.20 eV para las muestras conteniendo 20% de los fotocatalizadores 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi incluidos en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , respectivamente.



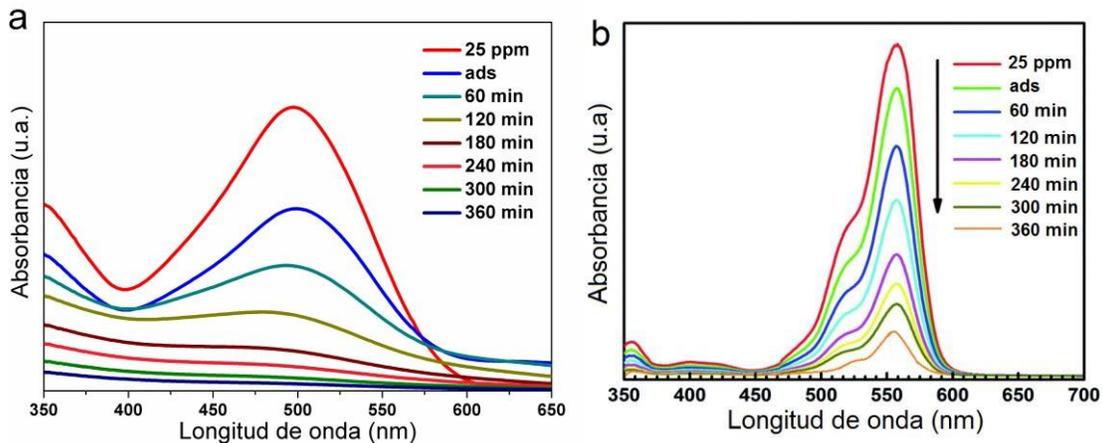
**Figura 5.5** Espectros UV vis de reflectancia difusa para todos los materiales  $\text{TiO}_2$ , 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi incluidos en  $\text{SiO}_2$

#### Actividad fotocatalítica.

La adsorción de RC y RD B en la superficie del catalizador antes del inicio de la fotorreacción se observó agitando la dispersión de fotocatalizador en ambos colorantes durante 60 min. Los valores observados en los espectros de degradación mostraron que los materiales ricos en sílice mostraron gran capacidad de adsorción. El material 3FeTiSi mostró el valor más alto de adsorción del colorante RC, adsorbiendo  $\approx 25.5\%$  de colorante, mientras que el material 5FeTiSi adsorbió  $\approx 22.7\%$  (Figura 5.6a) y 10FeTi-Si adsorbió  $\approx 19.2\%$  del colorante RC. El fotocatalizador más activo 5FeTiSi no mostró la mejor adsorción entre todos los materiales. Este comportamiento sugiere que los materiales que muestran una mejor adsorción no muestran necesariamente la mejor actividad fotoquímica.

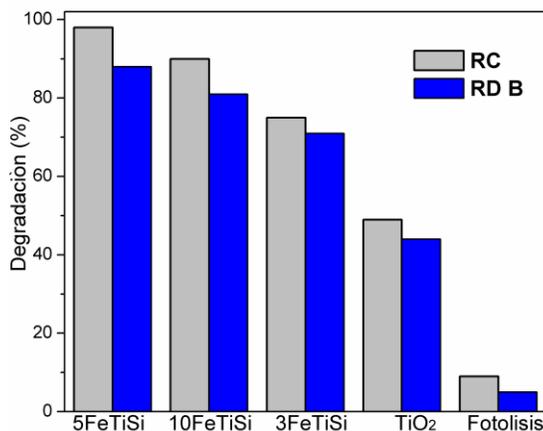
En el caso de la RD B, todos los materiales presentaron menores valores de adsorción del colorante comparado con el del RC. El material que mostro la mejor adsorción fue el material con el 5FeTi incluido en la matriz de sílice con  $\approx 15\%$  (Fig.5.6b) después los materiales 3FeTiSi y 10FeTiSi con 13% y 12% respectivamente.

En esta molécula el mejor desempeño fotocatalítico y la mayor cantidad de colorante adsorbido fueron mostrados por el mismo material, 5FeTiSi.



**Figura 5.6** Espectros de absorción en función del tiempo con el material 5FeTiSi bajo iluminación de luz visible para las moléculas (a) RC y (b) RD B

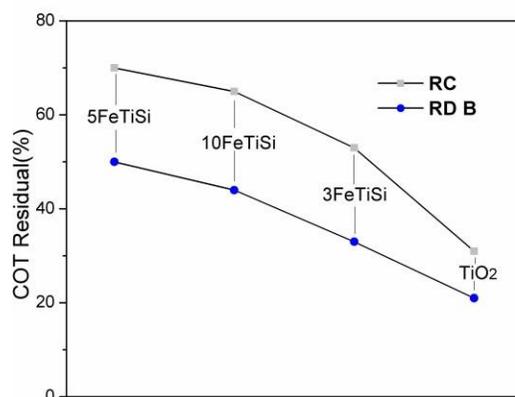
Los porcentajes de degradación fotocatalítica de RC y RD B realizados por las muestras sintetizadas se muestran en la Figura 5.7. Se observa que los materiales probados mostraron una excelente actividad fotocatalítica en el tiempo de 360 min en presencia de luz visible. El material 5FeTiSi mostró la mayor actividad, con una eliminación casi completa en ambos contaminantes con un 98% de RC y 91% de RD B. En comparación tanto RC, como RD B fueron degradados en menor proporción en el mismo tiempo de irradiación en presencia de TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador. El orden de degradación presentados por los materiales para ambos colorantes fue 5FeTiSi > 10FeTiSi > 3FeTiSi > TiO<sub>2</sub>.



**Figura 5.7** Porcentajes de degradación de RC y RD B mediante luz visible utilizando los materiales TiO<sub>2</sub>, 3FeTiSi, 5FeTiSi y 10FeTiSi.

Como se mostró anteriormente en los estudios de ERD, el nivel de incorporación de Fe<sup>3+</sup> en la red de TiO<sub>2</sub> es importante para que los materiales presenten una mayor absorción de la luz en la región visible. Sin embargo, al aumentar la cantidad de Fe<sup>3+</sup> hasta 10% en peso, la tasa de degradación disminuyó, esto se atribuye a la presencia de un alto porcentaje de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> libre en lugar de la incorporación en la red de TiO<sub>2</sub>.

Para determinar que la disminución en la concentración se debe a la fotocatalisis en lugar de la adsorción física, también se realizaron los análisis de carbono orgánico total (COT), que como se sabe es un parámetro relevante para la determinación general de la contaminación orgánica de efluentes y aguas residuales. Como se muestra en la Figura 5.8 la descomposición de RC y RD B con el fotocatalizador más activo 5FeTiSi bajo luz visible alcanzó el 69 % para RC y un 71 % para la RD B que es mucho menor que la de la fotocatalisis, esto es normal, ya que generalmente el porcentaje de fotodegradación y el de eliminación de COT no muestran los mismos valores. Las tasa de eliminación de COT de los materiales 10FeTiSi y 3FeTiSi siguieron la misma tendencia que en la fotodegradación. El desempeño de los materiales incluidos en la matriz de SiO<sub>2</sub> en la eliminación de COT indica que los fotocatalizadores tienen un enorme potencial en la fotodegradación de contaminantes ambientales, como los colorantes estudiados en este trabajo, hacia especies de bajo peso molecular como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (mineralización).



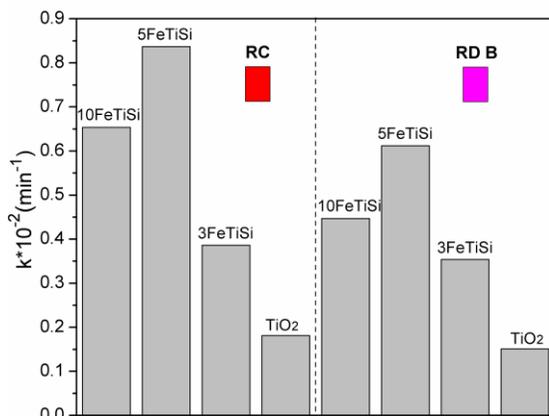
**Figura 5.8** Curvas de remoción COT de los materiales TiO<sub>2</sub>, 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi incluidos en SiO<sub>2</sub>

Con el fin de evaluar los índices de degradación de manera cuantitativa, calculamos las constantes cinéticas de pseudo primer orden para procesar los datos de absorbancia durante la degradación, el procedimiento utilizado fue similar al realizado en los capítulos 3 y 4. Los valores calculados se muestran en la Tabla 5.2 presenta la constante de velocidad de pseudo primer orden ( $k_{app}$ ), el tiempo de reacción de la semireacción ( $t_{1/2}$ ) y el coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ) para todos los fotocatalizadores bajo irradiación de luz visible.

**Tabla 5.2** Parámetros cinéticos de los materiales TiO<sub>2</sub>, 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi incluidos en SiO<sub>2</sub>

Fotocatalizador	RC			RD B		
	K*10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	K*10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>
3FeTiSi	3.86	179	0.998	3.54	195	0.997
5FeTiSi	8.37	83	0.985	6.12	113	0.977
10FeTiSi	6.54	105	0.994	4.47	155	0.978
TiO <sub>2</sub>	1.81	382	0.978	1.51	458	0.992

De la Figura 5.9 podemos comprobar que el material 5FeTiSi presentó la constante de velocidad de degradación más alta con un valor de  $8.37 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$ , casi cinco veces que la que presentó el  $\text{TiO}_2$  ( $1.81 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ) para la degradación de RC, mientras que para la RD B, la constante de velocidad se calculó en  $6.12 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$ , cuatro veces mayor que la que exhibió el  $\text{TiO}_2$  ( $1.51 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ).



**Figure 5.9** Constantes cinéticas para la fotodegradación de RC Y RD B bajo luz visible utilizando los materiales 3FeTi, 5FeTi y 10FeTi incluidos en SiO<sub>2</sub>

Las variaciones en las constantes de velocidad entre los diferentes compuestos demuestran el impacto de varios parámetros fisicoquímicos sobre el rendimiento fotocatalítico del material 5FeTiSi que presentó la constante de velocidad más alta.

Se ha informado un mecanismo para explicar el aumento de la actividad en los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  observando que cuando se agregan cantidades apropiadas de sílice y óxido de hierro, <sup>14,96</sup> como en los materiales Fe-TiO<sub>2</sub>-Si, la matriz de sílice no solo actúa como un soporte para adsorber moléculas de colorante y, por lo tanto, para aumentar la concentración de colorante cerca de los sitios de Fe-TiO<sub>2</sub> fotocatalíticamente activos, sino que también actúa como una barrera electrónica para inhibir la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  fotogenerados durante la reacción fotocatalítica.

Se ha reportado la eficiente degradación de colorantes como azul de metileno, rojo congo, naranja de metilo, rodamina 6G y verde de malaquita utilizando materiales compuestos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  bajo UV y luz visible. <sup>167</sup>. Algunos de los materiales anteriores están dopados con elementos como N, P, Au, Ce, Ag, etc.

### Mecanismo propuesto de actividad

La actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos de Fe-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> está estrechamente relacionada con sus propiedades estructurales, como la cristalinidad y el tamaño de cristalitas del material xFeTi, la composición cristalina, el área superficial específica, la distribución del tamaño de partícula, la porosidad, la  $E_g$ , los grupos hidroxilo superficiales y la dispersión de Fe-TiO<sub>2</sub>.

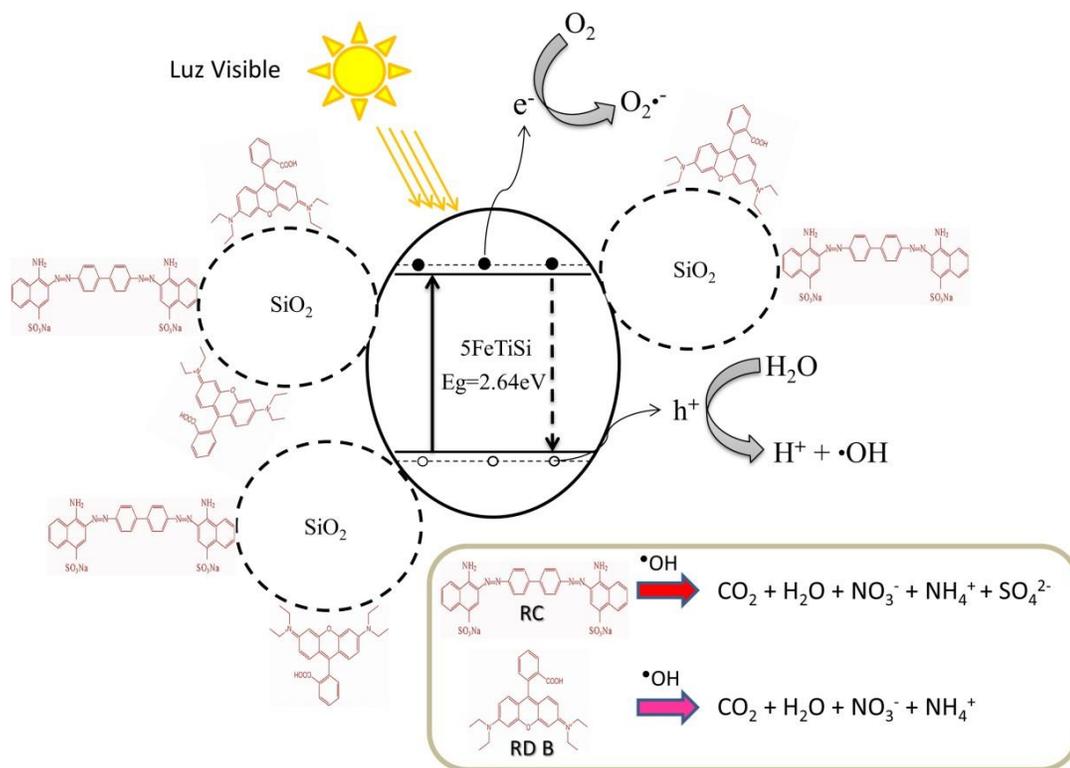
El uso de un soporte de sílice de alta área superficial proporciona un medio para obtener un material con buena dispersión del fotocatalizador que se utilizará como la fase activa, en este caso Fe-TiO<sub>2</sub>. Además el soporte de sílice aumenta la naturaleza hidrófoba del óxido mixto, esto ayudará a adsorber una gran cantidad de contaminante orgánico y lo concentrará cerca de los centros activos de Fe-TiO<sub>2</sub>.

El tamaño de partícula o cristalito del catalizador también es un factor en la degradación, ya que las partículas más pequeñas en general muestran una actividad fotocatalítica mejorada, como es el caso de la anatasa. Esto se debe a una disminución en la tasa de recombinación de los portadores de carga  $e^-/h^+$  en las partículas de TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, a tamaños de partícula muy pequeños, aumenta la recombinación de los portadores de carga superficial y por lo tanto, la actividad fotocatalítica resultante disminuirá. Además, la cristalinidad y la naturaleza (fase) del catalizador son factores importantes que afectan profundamente la actividad fotocatalítica. Las mezclas de óxidos altamente ordenados muestran actividades mejoradas. Esto se debe a que los materiales amorfos en general contienen un mayor número de defectos que mejoran la recombinación de electrones. Adicionalmente del tamaño de partícula, la actividad fotocatalítica también depende de la cantidad de catalizador depositado o incluido en el soporte. La actividad fotocatalítica generalmente es máxima en una carga óptima de TiO<sub>2</sub>. En cantidades muy grandes de catalizador se forman agregados más grandes de TiO<sub>2</sub> que ocluyen los poros y limitan la difusión de las moléculas reaccionantes y por lo tanto, la actividad fotocatalítica se reduce.

El radical  $\bullet\text{OH}$  es una especie importante en los procesos de degradación y la tasa de degradación depende tanto de la probabilidad de formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  en la superficie del catalizador como de su reactividad con los contaminantes. Por lo tanto, la mejora en la actividad se basará en la probabilidad de la reacción entre el contaminante y estas especies oxidantes.

Basados en las propiedades mencionadas, podemos proponer un mecanismo para explicar la función del soporte de sílice y el fotocatalizador de 5FeTi en el aumento de actividad fotocatalítica de los materiales compuestos Fe-TiO<sub>2</sub>-Si para la degradación de los contaminantes RC y RD B desarrollados en este capítulo.

El SiO<sub>2</sub> contribuye de tres formas diferentes en la mejora de la actividad de los materiales compuestos: A). Dispersar las partículas de 5FeTi y aumentar efectivamente el área superficial del catalizador compuesto 5FeTiSi, B). Mejorar la adsorción y facilitar la transferencia de las moléculas orgánicas a los sitios activos del catalizador y C). Inhibir la velocidad de recombinación de los portadores de carga fotogenerados al permitir que las partículas del catalizador 5FeTi se encuentren más dispersas y su probabilidad de recombinación disminuya.



**Figura 5.10** Mecanismo de degradación fotocatalítica de RC y RD B sobre los materiales compuestos  $5\text{FeTiSi}$  (20% de  $5\text{FeTi}/\text{SiO}_2$ ) bajo iluminación de luz visible.

La Figura 5.10 muestra el diagrama esquemático del posible mecanismo de reacción. Bajo irradiación de luz visible, las moléculas de RC y RD B adsorbidas en la superficie actúan como fotosensibilizadores, produciendo electrones fotogenerados que mediante una secuencia de pasos detallados en el Capítulo. 3 se transfieren a la banda de conducción del material  $5\text{FeTi}$  incluido en la matriz de sílice. A continuación en la superficie de la partícula  $5\text{FeTiO}_2$  se puede facilitar el flujo de carga acumulada ( $e^-$ ) y reaccionar con el  $\text{O}_2$  molecular unido a la superficie para producir radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , que mediante una secuencia de reacciones producen especies  $\text{HOO}^{\bullet}$  y  $\bullet\text{OH}$ . Entonces, las moléculas de RC y RD B podrían degradarse fácilmente por esos radicales altamente reactivos.

## VI CONCLUSIONES

---

Materiales basados en de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  se sintetizaron mediante el método Sol-Gel y se probaron como fotocatalizadores para una aplicación ambiental relevante como la degradación de contaminantes orgánicos en solución bajo iluminación de luz UV.

La caracterización estructural y morfológica de los materiales  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  permite concluir que se obtuvieron los materiales con dominios cristalinos claramente distinguibles, y un alto grado de dispersión de la fase activa. Estas características en un solo material garantizan una separación rápida y directa, así como la reutilización del fotocatalizador al final de la reacción, superando así uno de los mayores inconvenientes para el uso práctico de  $\text{TiO}_2$  en forma de polvo en la remediación ambiental. Adicionalmente la estructura porosa proporciona una buena dispersión y buen acceso de las moléculas contaminantes hacia los dominios activos de  $\text{TiO}_2$  en la matriz de sílice. Estas características les permiten exhibir una excelente actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánica con actividades comparables con materiales de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 y con cantidades de 20% de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{SiO}_2$ .

Se sintetizaron materiales  $\text{Fe-TiO}_2\text{-SiO}_2$  con actividad a luz visible mediante el método Sol-Gel.

En los sistemas  $\text{Fe-TiO}_2\text{-SiO}_2$  la adición de una cantidad apropiada de Fe (3-5%) en la red del  $\text{TiO}_2$  permite que el material base pueda ser excitado para adsorber en la región visible del espectro electromagnético. El incremento en la actividad de los materiales  $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$  se debe a la creación de estados energéticos en la red del  $\text{TiO}_2$ , lo que genera una reducción de la energía de banda prohibida de los materiales FeTi.

La actividad fotocatalítica de los materiales dopados con iones  $\text{Fe}^{3+}$  fue mayor que la de los materiales sin dopar en la degradación de contaminantes ambientales. La incorporación de los materiales FeTi en la matriz de  $\text{SiO}_2$  generó materiales compuestos  $\text{Fe-TiO}_2\text{-SiO}_2$  con un incremento sustancial en las propiedades de absorción y por consiguiente una mejorada actividad fotocatalítica bajo iluminación de luz visible.

La actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos de  $\text{Fe-TiO}_2\text{-SiO}_2$  está estrechamente relacionada con sus propiedades estructurales, como la cristalinidad y el tamaño de cristalitas de los materiales FeTi, la composición cristalina, el área superficial específica, la porosidad, la  $E_g$ , los grupos hidroxilo superficiales y la dispersión en la matriz de  $\text{SiO}_2$  de los materiales  $\text{Fe-TiO}_2$ .

El uso de un soporte de sílice de alta área superficial proporciona un medio para obtener un material con buena dispersión del fotocatalizador que se utilizará como la fase activa, en este caso Fe-TiO<sub>2</sub>. Además el soporte de sílice aumenta la naturaleza hidrófoba del óxido mixto, esto permitió adsorber una gran cantidad de contaminante orgánico y concentrarlo cerca de los centros activos de Fe-TiO<sub>2</sub>.

El tamaño de cristalito del catalizador también es un factor en la degradación, ya que las partículas más pequeñas en general muestran una actividad fotocatalítica mejorada, como es el caso de la anatasa. Esto se debe a una disminución en la tasa de recombinación de los portadores de carga  $e^-/h^+$  en las partículas de TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, a tamaños de partícula muy pequeños, aumenta la recombinación de los portadores de carga superficial y por lo tanto, la actividad fotocatalítica resultante disminuirá. Adicionalmente la cristalinidad y la fase del catalizador son factores importantes que afectan profundamente la actividad fotocatalítica. Las mezclas de óxido ordenados muestran actividades mejoradas. Esto se debe a que los materiales amorfos en general contienen un mayor número de defectos que mejoran la recombinación de electrones

Además que el uso de menores cantidades de fase activa es un factor muy importante a tomar en cuenta para la degradación de grandes volúmenes de agua contaminada, ya que impacta directamente en el costo final del proceso. Finalmente los resultados de este trabajo muestran que los materiales incluidos en la matriz de SiO<sub>2</sub> presentaron buena capacidad de fotoactividad, sedimentación, recuperación y reciclaje en ciclos sucesivos de reacción, factores que son de gran importancia para el uso de sistemas fotocatalíticos a gran escala sistemas.

## VII PERSPECTIVAS

---

De los resultados del presente trabajo de investigación podemos mencionar temas pendientes de abordar, dada la inmensa cantidad de información que se obtiene cuando se trabaja en temas de remediación ambiental. A continuación mencionare algunos de estos temas que por necesidad de un mayor tiempo de investigación o por falta de infraestructura se abordarán más adelante.

- ❖ Diseñar un reactor fotocatalítico para probar los fotocatalizadores bajo luz solar natural.
- ❖ Utilizar diferentes metales con características similares al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (CuO,  $\text{MnO}_2$ , CoO, etc.) para utilizarlos como agentes dopantes del  $\text{TiO}_2$  y brindarle mejores propiedades bajo luz visible.
- ❖ Utilizar efluentes directos de las fuentes de contaminación (industrias textiles) para que los resultados a obtener se apeguen lo más posible a la realidad y brindar una solución factible del problema que se está abordando.
- ❖ Utilizar precursores más económicos y accesibles de las materiales a utilizar para la fabricación de los fotocatalizadores para utilizar cantidades más acorde con las dimensiones de los efluentes a descontaminar.
- ❖ Explorar las metodologías más adecuadas para inmovilizar en diferentes sustratos (vidrio, cerámicos, polímeros, etc.) el material más activo (5FeTi) para su utilización en reactores de tipo lecho fijo y flujo continuo.
- ❖ Explorar la descontaminación (fotodegradación) de otro tipo de compuestos (compuestos clorados, fenoles, pesticidas, medicamentos, etc.) utilizando los materiales investigados en este estudio y los que resultan de las perspectivas.

## VIII BIBLIOGRAFÍA

---

- (1) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (2) Han, W.; Liu, P.; Yuan, R.; Wang, J.; Li, Z.; Zhuang, J.; Fu, X. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 6888.
- (3) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 69.
- (4) Madhusudan Reddy, K.; Manorama, S. V.; Ramachandra Reddy, A. *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *78*, 239.
- (5) Pekakis, P. A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D. *Water Research* **2006**, *40*, 1276.
- (6) Almquist, C. B.; Biswas, P. *Journal of Catalysis* **2002**, *212*, 145.
- (7) Styliidi, M.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *40*, 271.
- (8) Mo, S.-D.; Ching, W. Y. *Physical Review B* **1995**, *51*, 13023.
- (9) Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, *39*, 75.
- (10) Colón, G.; Hidalgo, M. C.; Navío, J. A. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *45*, 39.
- (11) Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *162*, 317.
- (12) Yoshitake, H.; Sugihara, T.; Tatsumi, T. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 1023.
- (13) Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 493.
- (14) Zhang, X.; Lei, L. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 2406.
- (15) Nassoko, D.; Li, Y.-F.; Wang, H.; Li, J.-L.; Li, Y.-Z.; Yu, Y. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *540*, 228.
- (16) Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2008**, *9*, 1.
- (17) Yu, H.-F.; Zhang, Z.-W.; Hu, F.-C. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *465*, 484.
- (18) Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Scolan, E.; Louis, A.; Albouy, P.-A.; Sanchez, C. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25*, 156.
- (19) Calleja, G.; Serrano, D. P.; Sanz, R.; Pizarro, P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 429.
- (20) Wang, W.; Lu, C.; Ni, Y.; Peng, F.; Xu, Z. *Applied Surface Science* **2013**, *265*, 438.
- (21) Asiltürk, M.; Sayilkan, F.; Arpaç, E. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2009**, *203*, 64.
- (22) Tatlıdil, İ.; Bacaksız, E.; Buruk, C. K.; Breen, C.; Sökmen, M. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *517*, 80.
- (23) Sakthivel, S.; Shankar, M. V.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Bahnemann, D. W.; Murugesan, V. *Water Research* **2004**, *38*, 3001.
- (24) Ahmed, M. A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *238*, 63.
- (25) Chen, X.-q.; Yang, J.-y.; Zhang, J.-s. *Journal of Central South University of Technology* **2004**, *11*, 161.
- (26) Sritharan, T.; Murali, S.; Hing, P. *Materials Letters* **2001**, *51*, 455.
- (27) Guosheng, W.; Jiali, W.; Samantha, N.; Aicheng, C. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 085701.
- (28) Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W.; Robben, L.; Yarovyı, V.; Wark, M. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 108.
- (29) Shan, A. Y.; Ghazi, T. I. M.; Rashid, S. A. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *389*, 1.
- (30) Ren, Y.; Ma, Z.; Bruce, P. G. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4909.
- (31) Zhao, Z.; Sun, Z.; Zhao, H.; Zheng, M.; Du, P.; Zhao, J.; Fan, H. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 21965.
- (32) Yue, Y.; Gao, Z. *Chemical Communications* **2000**, 1755.
- (33) Zhu, B.; Zou, L. *Journal of Environmental Management* **2009**, *90*, 3217.

- (34) Senthilkumaar, S.; Varadarajan, P. R.; Porkodi, K.; Subbhuraam, C. V. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *284*, 78.
- (35) Jin, L.; Dai, B. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 3386.
- (36) Iida, Y.; Kozuka, T.; Tuziuti, T.; Yasui, K. *Ultrasonics* **2004**, *42*, 635.
- (37) Ashkarran, A. A.; Fakhari, M.; Hamidinezhad, H.; Haddadi, H.; Nourani, M. R. *Journal of Materials Research and Technology* **2015**, *4*, 126.
- (38) Chen, Y.; Wang, K.; Lou, L. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *163*, 281.
- (39) Li, Y.; Kim, S.-J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 12309.
- (40) Simpson, D. J.; Thilagam, A.; Cavallaro, G. P.; Kaplun, K.; Gerson, A. R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 21132.
- (41) Levchuk, I.; Guillard, C.; Dappozze, F.; Parola, S.; Leonard, D.; Sillanpää, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, *328*, 16.
- (42) Stathatos, E.; Papoulis, D.; Aggelopoulos, C. A.; Panagiotaras, D.; Nikolopoulou, A. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *211–212*, 68.
- (43) Ding, B.; Wang, M.; Wang, X.; Yu, J.; Sun, G. *Materials Today* **2010**, *13*, 16.
- (44) Pucher, P.; Benmami, M.; Azouani, R.; Krammer, G.; Chhor, K.; Bocquet, J. F.; Kanaev, A. V. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *332*, 297.
- (45) Owens, G. J.; Singh, R. K.; Foroutan, F.; Alqaysi, M.; Han, C.-M.; Mahapatra, C.; Kim, H.-W.; Knowles, J. C. *Progress in Materials Science* **2016**, *77*, 1.
- (46) Silvia E. Braslavsky, A. M. B., Alberto E. Cassano, Alexei V. Emeline, Marta I. Litter, Leonardo Palmisano, Valentin N. Parmon and Nick Serpone *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 931.
- (47) Abdulla-Al-Mamun, M.; Kusumoto, Y.; Zannat, T.; Islam, M. S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 21026.
- (48) Hufschmidt, D.; Bahnemann, D.; Testa, J. J.; Emilio, C. A.; Litter, M. I. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, *148*, 223.
- (49) Woo, S. H.; Kim, W. W.; Kim, S. J.; Rhee, C. K. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *449–451*, 1151.
- (50) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269.
- (51) Bianco, R.; Hynes, J. T. *Theoretical Chemistry Accounts* **2004**, *111*, 182.
- (52) Bessekhoud, Y.; Robert, D.; Weber, J. V. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *163*, 569.
- (53) Abe, R.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Chemical Physics Letters* **2002**, *362*, 441.
- (54) Wahj, R. K.; Yu, W. W.; Liu, Y.; Mejia, M. L.; Falkner, J. C.; Nolte, W.; Colvin, V. L. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *242*, 48.
- (55) Wu, W.; Cai, Y. W.; Chen, J. F.; Shen, S. L.; Martin, A.; Wen, L. X. *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 5845.
- (56) Chiu, S.-M.; Chen, Z.-S.; Yang, K.-Y.; Hsu, Y.-L.; Gan, D. *Journal of Materials Processing Technology* **2007**, *192*, 60.
- (57) Denny, F.; Scott, J.; Chiang, K.; Teoh, W. Y.; Amal, R. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *263*, 93.
- (58) Nadtochenko, V.; Denisov, N.; Gorenberg, A.; Kozlov, Y.; Chubukov, P.; Rengifo, J. A.; Pulgarin, C.; Kiwi, J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *91*, 460.
- (59) Lak, A.; Simchi, A.; Nemati, Z. A. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2012**, *23*, 361.
- (60) Zhang, Q.; Gao, L.; Guo, J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *26*, 207.
- (61) Zhang, X.; Pan, J. H.; Du, A. J.; Fu, W.; Sun, D. D.; Leckie, J. O. *Water Research* **2009**, *43*, 1179.
- (62) Zhang, X.; Wang, D. K.; Lopez, D. R. S.; Diniz da Costa, J. C. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *236*, 314.
- (63) Zhang, A.; Zhou, M.; Han, L.; Zhou, Q. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *186*, 1374.

- (64) Pettit, S. L.; McCane, C. H.; Wolan, J. T.; Kuhn, J. N. *Catalysis Letters* **2013**, *143*, 772.
- (65) Han, F.; Kambala, V. S. R.; Srinivasan, M.; Rajarathnam, D.; Naidu, R. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *359*, 25.
- (66) Lannoy, A.; Bleta, R.; Machut, C.; Monflier, E.; Ponchel, A. *RSC Advances* **2014**, *4*, 40061.
- (67) Yu, J. C.; Zhang, L.; Zheng, Z.; Zhao, J. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2280.
- (68) Wang, K.; Yao, B.; Morris, M. A.; Holmes, J. D. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4825.
- (69) Wang, X.; Yu, J. C.; Hou, Y.; Fu, X. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 99.
- (70) Shiraishi, Y.; Saito, N.; Hirai, T. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12820.
- (71) Yu, J. C.; Zhang, L.; Yu, J. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4647.
- (72) Yu, J.; Zhou, M.; Cheng, B.; Zhao, X. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *246*, 176.
- (73) Wetchakun, N.; Wanwaen, P.; Phanichphant, S.; Wetchakun, K. *RSC Advances* **2017**, *7*, 13911.
- (74) Chandra, D.; Bhaumik, A. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *112*, 533.
- (75) Gajjela, S. R.; Ananthanarayanan, K.; Yap, C.; Gratzel, M.; Balaya, P. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 838.
- (76) Beyers, E.; Cool, P.; Vansant, E. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 10081.
- (77) Yu, J.; Zhang, L.; Cheng, B.; Su, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 10582.
- (78) Tian, G.; Fu, H.; Jing, L.; Xin, B.; Pan, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 3083.
- (79) Zhan, S.; Chen, D.; Jiao, X.; Tao, C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 11199.
- (80) Wessels, K.; Minnermann, M.; Rathousky, J.; Wark, M.; Oekermann, T. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 15122.
- (81) Choi, H.; Sofranko, A. C.; Dionysiou, D. D. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1067.
- (82) Kim, D. S.; Kwak, S.-Y. *Environmental science & technology* **2008**, *43*, 148.
- (83) Xu, H.; Zhang, L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1785.
- (84) Chen, L.; Yao, B.; Cao, Y.; Fan, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 11849.
- (85) Joo, J. B.; Zhang, Q.; Dahl, M.; Lee, I.; Goebel, J.; Zaera, F.; Yin, Y. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6321.
- (86) Xuan, S.; Jiang, W.; Gong, X.; Hu, Y.; Chen, Z. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *113*, 553.
- (87) Wang, Z.-C.; Shui, H.-F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *263*, 20.
- (88) Shi, Q.; Yang, D.; Jiang, Z.; Li, J. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2006**, *43*, 44.
- (89) Kőrösi, L.; Dékány, I. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *280*, 146.
- (90) Lin, L.; Lin, W.; Xie, J. L.; Zhu, Y. X.; Zhao, B. Y.; Xie, Y. C. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *75*, 52.
- (91) Emilio, C. A.; Litter, M. I.; Kunst, M.; Bouchard, M.; Colbeau-Justin, C. *Langmuir* **2006**, *22*, 3606.
- (92) Sun, S.; Ding, J.; Bao, J.; Gao, C.; Qi, Z.; Yang, X.; He, B.; Li, C. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 5031.
- (93) Ghorai, T. K.; Chakraborty, M.; Pramanik, P. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 8158.
- (94) Chen, H.; Zhang, Z.; Yang, Z.; Yang, Q.; Li, B.; Bai, Z. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *273*, 481.
- (95) Fan, L.; Dongmei, J.; Xueming, M. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *470*, 375.
- (96) Huang, C.; Hsieh, W.-P.; Pan, J. R.; Chang, S.-M. *Separation and purification technology* **2007**, *58*, 152.
- (97) Elghniji, K.; Atyaoui, A.; Livraghi, S.; Bousselmi, L.; Giamello, E.; Ksibi, M. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *541*, 421.
- (98) Abbas, N.; Shao, G. N.; Haider, M. S.; Imran, S. M.; Park, S. S.; Kim, H. T. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *39*, 112.
- (99) Ahmed, M. A.; El-Katori, E. E.; Gharni, Z. H. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *553*, 19.
- (100) Bocanegra, S. A.; Castro, A. A.; Scelza, O. A.; de Miguel, S. R. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *333*, 49.
- (101) Fabiyi, M. E.; Skelton, R. L. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *132*, 121.
- (102) Chen, Y.; Dionysiou, D. D. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62*, 255.
- (103) López-Muñoz, M.-J.; van Grieken, R.; Aguado, J.; Marugán, J. *Catalysis Today* **2005**, *101*, 307.

- (104) Ding, Z.; Hu, X.; Lu, G. Q.; Yue, P.-L.; Greenfield, P. F. *Langmuir* **2000**, *16*, 6216.
- (105) Gelover, S.; Mondragón, P.; Jiménez, A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *165*, 241.
- (106) Mansilla, H.; Bravo, C.; Ferreyra, R.; Litter, M.; Jardim, W.; Lizama, C.; Freer, J.; Fernandez, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *181*, 188.
- (107) Minero, C.; Catozzo, F.; Pelizzetti, E. *Langmuir* **1992**, *8*, 481.
- (108) Matos, J.; Laine, J.; Herrmann, J.-M.; Uzcategui, D.; Brito, J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *70*, 461.
- (109) Hug, S. J.; Canonica, L.; Wegelin, M.; Gechter, D.; Von Gunten, U. *Environmental science & technology* **2001**, *35*, 2114.
- (110) Guan, X.; Du, J.; Meng, X.; Sun, Y.; Sun, B.; Hu, Q. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *215*, 1.
- (111) Peng, F.; Cai, L.; Yu, H.; Wang, H.; Yang, J. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181*, 130.
- (112) Madhavan, J.; Maruthamuthu, P.; Murugesan, S.; Anandan, S. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *83*, 8.
- (113) Peng, F.; Cai, L.; Huang, L.; Yu, H.; Wang, H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, *69*, 1657.
- (114) Bettinelli, M.; Dallacasa, V.; Falcomer, D.; Fornasiero, P.; Gombac, V.; Montini, T.; Romano, L.; Speghini, A. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *146*, 529.
- (115) Sun, J.; Qiao, L.; Sun, S.; Wang, G. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *155*, 312.
- (116) Horikawa, T.; Katoh, M.; Tomida, T. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *110*, 397.
- (117) Chen, L.-C.; Huang, C.-M.; Tsai, F.-R. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *265*, 133.
- (118) Huang, M.; Xu, C.; Wu, Z.; Huang, Y.; Lin, J.; Wu, J. *Dyes and Pigments* **2008**, *77*, 327.
- (119) Hench, L. L.; West, J. K. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33.
- (120) Morales, B. A.; Novaro, O.; Lopez, T.; Sanchez, E.; Gomez, R. *Journal of materials research* **1995**, *10*, 2788.
- (121) Rajendar, V.; Shilpa Chakra, C. H.; Rajitha, B.; Venkateswara Rao, K.; Park, S.-H. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2017**, *28*, 3394.
- (122) Pierre, A.; Kluwer, Dordrecht: 1998.
- (123) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. *physica status solidi (b)* **1966**, *15*, 627.
- (124) McQuillan, P. A. C. a. A. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2916.
- (125) Khanchandani, S.; Kundu, S.; Patra, A.; Ganguli, A. K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 5558.
- (126) Ahmad Monshi, M. R. F., Mohammad Reza Monshi *World Journal of Nano Science and Engineering* **2012**, *2*, 154.
- (127) C. Yu, J.; Zhang, L.; Yu, J. *New Journal of Chemistry* **2002**, *26*, 416.
- (128) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark Alexander, V.; Olivier James, P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing Kenneth, S. W. In *Pure and Applied Chemistry* 2015; Vol. 87, p 1051.
- (129) Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Harada, M.; Stewart, G.; Fox, M. A.; Anpo, M. *Journal of Catalysis* **1996**, *158*, 97.
- (130) Rahman, I. A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Chee, C. K. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *114*, 328.
- (131) Oda, A.; Kadhum, S.; Farhood, A.; Alkadhum, H. *J Thermodyn Catal* **2014**, *5*, 2.
- (132) Chowdhury, P. R.; Bhattacharyya, K. G. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 6809.
- (133) Wang, J.; Li, R.; Zhang, Z.; Sun, W.; Xu, R.; Xie, Y.; Xing, Z.; Zhang, X. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *334*, 227.
- (134) Zhu, H.; Jiang, R.; Xiao, L.; Chang, Y.; Guan, Y.; Li, X.; Zeng, G. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *169*, 933.

- (135) Lin, Y.; Ferronato, C.; Deng, N.; Wu, F.; Chovelon, J.-M. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *88*, 32.
- (136) Ince, N. H.; Tezcanlı, G. *Dyes and Pigments* **2001**, *49*, 145.
- (137) Macías-Sánchez, J.; Hinojosa-Reyes, L.; Guzmán-Mar, J. L.; Peralta-Hernández, J. M.; Hernández-Ramírez, A. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2011**, *10*, 332.
- (138) Benmami, M.; Chhor, K.; Kanaev, A. V. *Chemical Physics Letters* **2006**, *422*, 552.
- (139) Ding, Z.; Lu, G. Q.; Greenfield, P. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 4815.
- (140) Ghorai, T. K.; Chakraborty, M.; Pramanik, P. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 8158.
- (141) Hung, W.-H.; Chien, T.-M.; Tseng, C.-M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 12676.
- (142) Calleja, G.; Serrano, D. P.; Sanz, R.; Pizarro, P.; García, A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 2485.
- (143) Kaur, N.; Shahi, S. K.; Singh, V. *RSC Advances* **2015**, *5*, 61623.
- (144) Ohtani, B. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2010**, *11*, 157.
- (145) Yamashita, T.; Hayes, P. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 2441.
- (146) Vasconcelos, D. C. L.; Costa, V. C.; Nunes, E. H. M.; Sabioni, A. C. S.; Gasparon, M.; Vasconcelos, W. L. **2011**.
- (147) Wang, T.; Yang, G.; Liu, J.; Yang, B.; Ding, S.; Yan, Z.; Xiao, T. *Applied Surface Science* **2014**, *311*, 314.
- (148) Palanisamy, B.; Babu, C.; Sundaravel, B.; Anandan, S.; Murugesan, V. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *252*, 233.
- (149) Chen, B.; Haring, A. J.; Beach, J. A.; Li, M.; Doucette, G. S.; Morris, A. J.; Moore, R. B.; Priya, S. *RSC Advances* **2014**, *4*, 18033.
- (150) Di Paola, A.; Marci, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Uosaki, K.; Ikeda, S.; Ohtani, B. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 637.
- (151) Lu, C.; Wu, Y.; Mai, F.; Chung, W.; Wu, C.; Lin, W.; Chen, C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *310*, 159.
- (152) Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 5845.
- (153) Chen, F.; Zhao, J.; Hidaka, H. *International Journal of Photoenergy* **2003**, *5*, 209.
- (154) Wei, T.-Y.; Wang, Y.-Y.; Wan, C.-C. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1990**, *55*, 115.
- (155) Li, X.; Liu, H.; Li, F.; Mak, C. *Journal of environmental science and health, Part A* **2002**, *37*, 55.
- (156) Meng, F.; Li, J.; Cushing, S. K.; Zhi, M.; Wu, N. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 10286.
- (157) Liu, S.; Tang, Z.-R.; Sun, Y.; Colmenares, J. C.; Xu, Y.-J. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 5053.
- (158) Yu, J.; Xiang, Q.; Ran, J.; Mann, S. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 872.
- (159) Yu, J.; Wang, B. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *94*, 295.
- (160) Alvaro, M.; Carbonell, E.; Fornés, V.; García, H. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 200.
- (161) Pinho, L.; Mosquera, M. J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 22851.
- (162) Zeleňák, V.; Hornebecq, V.; Mornet, S.; Schäfer, O.; Llewellyn, P. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 3184.
- (163) Pinho, L.; Rojas, M.; Mosquera, M. J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *178*, 144.
- (164) Mirabedini, A.; Mirabedini, S. M.; Babalou, A. A.; Pazokifard, S. *Progress in Organic Coatings* **2011**, *72*, 453.
- (165) Gao, X.; Wachs, I. E. *Catalysis Today* **1999**, *51*, 233.
- (166) Innocenzi, P. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *316*, 309.
- (167) Dang, T. M. D.; Le, D. D.; Chau, V. T.; Dang, M. C. *Advances in natural sciences: Nanoscience and nanotechnology* **2010**, *1*, 015004.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00143

Matrícula: 210383151

Actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  (P125) y  $\text{Fe-TiO}_2$  (P125) dispersos en una matriz de sílice para la degradación de contaminantes ambientales bajo luz UV y visible.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 14:00 horas del día 16 del mes de marzo del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES
- DR. RUBEN ARROYO MURILLO
- DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ
- DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES
- DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

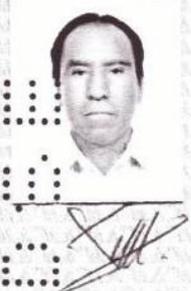
DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ALBERTO ESTRELLA GONZALEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

*APROBAR*

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ALBERTO ESTRELLA GONZALEZ  
ALUMNO

REVISÓ



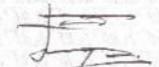
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE



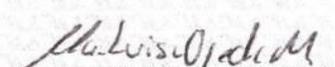
DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES

VOCAL



DR. RUBEN ARROYO MURILLO

VOCAL



DRA. MARIA LUISA OJEDA MARTINEZ

VOCAL

CANCELADO

DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES

SECRETARIO



DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ