

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

División de Ciencias Básicas e Ingenierías

Unidad Iztapalapa



“Degradación fotocatalítica de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 4-clorofenol y fenol en medio acuoso utilizando materiales de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ”

Tesis que presenta

Q. Israel Rangel Vázquez

Para la obtención del grado

Doctor en Ciencias (Química)

Asesor(a) de Tesis: Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Maximiliano Joel Asomoza Palacios

Secretario: Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Vocal: Dra. María Elena Manríquez Ramírez

Vocal: Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Vocal: Dra. Esthela Ramos Ramírez

Ciudad de México, 19 de Julio de 2019.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

División de Ciencias Básicas e Ingenierías

Unidad Iztapalapa



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

“Degradación fotocatalítica de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 4-clorofenol y fenol en medio acuoso utilizando materiales de TiO_2 y TiO_2-SnO_2 ”

Tesis que presenta

Q. Israel Rangel Vázquez

Para obtener el grado

Doctor en Ciencias (Química)

Asesor(a) de Tesis: Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes

Gloria A. del Angel m.

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Maximiliano Joel Asomoza Palacios

Max Asomoza

Secretario: Dr. Juan Marcos Esparza Schulz

Juan Marcos Esparza Schulz

Vocal: Dra. María Elena Manríquez Ramírez

FE
Manriquez

Vocal: Dr. Miguel Ángel García Sánchez

Vocal: Dra. Esthela Ramos Ramírez

Esthela R. Ramos

Ciudad de México, 19 de Julio de 2019.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00152

Matrícula: 207100196

Degradación fotocatalítica de ácido 2,4-diclorofenocacético, 4-clorofenol y fenol en medio acuoso utilizando materiales de TiO_2 y TiO_2-SnO_2 .

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 19 del mes de julio del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS
DR. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ
DRA ESTHELA RAMOS RAMIREZ
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ
DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ



Israel Rangel Vazquez

ISRAEL RANGEL VAZQUEZ
ALUMNO

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: ISRAEL RANGEL VAZQUEZ

y de acuerdo con el artículo 79 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.

REVISÓ

[Signature]
MTRA. ROSALBA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]
DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

[Signature]
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

[Signature]
DR. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ

VOCAL

[Signature]
DRA ESTHELA RAMOS RAMIREZ

VOCAL

[Signature]
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

SECRETARIO

[Signature]
DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

Dedicatoria

*Dedico este trabajo principalmente a **Dios**, por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional.*

***A mis padres** Jesús Rangel y Gregoria Vázquez quienes con su amor, cariño, apoyo incondicional y paciencia me ayudaron a concluir esta meta.*

***A mi esposa** Marina Villeda, gracias por tu amor incondicional, compañía, respeto, apoyo y respaldo, que me ayudaron a concluir esta meta. Te amo amor mío.*

***A mi hija** Aide Citlalli Rangel, mi pequeña traviesa, luz de mi vida y la mayor bendición que tengo en esta vida. Te amo mi flaquita.*

***A mis hermanos** Claudia y Jesús, gracias por su amor, apoyo y motivación.*

***A mis sobrinos** Diego, Miguel, Santiago y Danae, Todo el amor y bendiciones para mis hijos adoptivos.*

***A mis cuñados** Amado y María José gracias por el apoyo y motivación.*

***A mis abuelos** Aurelio*, Efrén*, Juana* y Virginia Dámaso por enseñarme los buenos principios y por los padres que tengo.*

***A mi Familia** Rangel Dámaso en general; Filemón, Mario*, Víctor, Daniel, Carmen, Leonila, Elia, Patricia, y mis primos Ausencio, Merry y Sharon, gracias por el apoyo.*

***A mi Familia** Vázquez en general tíos y primos (Gato MIX*), los tengo presentes a cada uno de ustedes y gracias por el apoyo.*

***A la familia Villeda**, gracias todos los integrantes que la conforman: suegros (Vicente y Senorina), cuñados (Alfredo, Graciela, Julia, Alicia, Vicente), concuños (Jorge y Alejandro que siempre celebramos mi cumpleaños) y sobrinos (David, Vicente y Eduardo), gracias por todo el apoyo brindado en todo este tiempo.*

Agradecimientos

Profundamente a la Dra. Gloria A. Del Ángel Montes por aceptarme y permitirme ser parte de su grupo de trabajo, además tener la dedicación, paciencia, comentarios y el apoyo durante estos años para realizar el presente trabajo de investigación doctoral bajo su dirección.

A mi amigo y colega, Lázaro Huerta por todo el trabajo y el análisis realizado en las mediciones y deconvoluciones XPS y Raman.

Al Dr. Federico González por todo el apoyo en las mediciones de DRX, refinamiento-Rietveld y fluorescencia.

A mis sinodales; Dr. Joel Maximiliano Asomoza, Dr. Miguel Ángel García, Dra. María Elena Manríquez, Dra. Esthela Ramos y Dr. Juan Marcos Esparza. Por su tiempo, dedicación y sugerencias para mejorar esta tesis doctoral.

A CONACYT por la beca otorgada durante mi estancia en la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa.

A mis compañeros y amigos: Omar Cruz (huesitos), Menandro Camarillo, Juan Carlos Piña (cuñado), Miguel Hurtado, Daniel Becerra, Ponciano, Ana Yamahura, David (hermano), Alex Piedras, Armin, Osiris, y Obdulía.

A mis colegas (compañeros y amigos): Dra. Claudia Martínez, Dr. Carlos Guzmán, Dr. Juan Manuel Padilla, Dra. Marina Caballero, Dra. María Antonia Lunagómez, Dr. Adrián Cervantes y Dra. Verónica Melchor.

Índice

Índice de figuras

Índice de tablas

Abreviaturas

Resumen

Capítulo 1

1. Introducción	2
2. Antecedentes	8
1.1 Hipótesis.....	21
1.2 Objetivo General.	21
1.3 Objetivos particulares.	21
3. Parte Experimental	24
3.1 Materiales y reactivos	24
3.2 Metodología.....	24
3.2.1 Síntesis de los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$	24
3.3 Técnicas de Caracterización	26
3.3.1 Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial.	26
3.3.2 Calcinación de las muestras.	26
3.3.3 Difracción de rayos-X.	26
3.3.4 Refinamiento Rietveld.....	27
3.3.5 Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X (EFRX).....	27
3.3.6 Espectroscopia Raman.	28
3.3.7 Fisorción de Nitrógeno.	28
3.3.8 Espectroscopia UV-Visible.....	28
3.3.9 Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier-Piridina (EIRTF-piridina)...	29
3.3.10 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (MEB y EED-RX).	29
3.3.11 Microscopia electrónica de transmisión y microscopia electrónica de alta resolución (MET y METAR).....	29
3.4 Actividad catalítica.	30
3.4.1 Evaluación fotocatalítica seguida por espectroscopia UV-Vis	30
3.4.2 Evaluación de la reacción fotocatalítica por Carbón Orgánico Total (COT).	31

3.4.3	Evaluación de los fotocatalizadores por Espectroscopia de Fluorescencia.	32
-------	-------------------------------------------------------------------------------	----

4. Caracterización de los fotocatalizadores utilizando *tert*-butóxido de estaño.

4.1	Análisis Termogravimétrico y diferencial (ATG y ATD).	35
4.2	Difracción de Rayos-X-Refinamiento Rietveld	37
4.3	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (EFRX).	41
4.4	Espectroscopia Raman.	44
4.5	Propiedades Texturales.	45
4.6	Espectroscopia UV-Vis (Reflectancia Difusa).	47
4.7	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier-Piridina (EIRTF-piridina).	48
4.8	Microscopía electrónica de barrido (MEB).	49
4.8.1	Espectroscopia de Energía dispersiva de rayos-X (EDS).	49
4.9	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	51
4.9.1	Microscopia Electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)	52
4.10	Actividad Catalítica	53
4.10.1	Masa catalizador	53
4.10.2	Degradación fotocatalítica de 2,4 D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético)	54
4.10.3	Detección de radicales hidroxilo (\bullet OH) por Espectroscopia de Fluorescencia.	57
4.11	Mecanismo de Reacción	58
4.12	Conclusiones parciales.	60

5. Caracterización de fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ utilizado $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5.1	Análisis termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (ATG-ATD)	63
5.2	Difracción de Rayos-X (Refinamiento Rietveld).	64
5.3	Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos-X (EFRX)	67
5.4	Espectroscopia Raman.	71
5.5	Adsorción de N_2 . Áreas BET	72
5.6	Uv-Vis (reflectancia difusa).	74
5.7	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier-Piridina (EITF-piridina).	75
5.8	Microscopia electrónica de barrido-Mapeo (MEB-EDS).	76
5.8.1	Microscopia Electrónica de transmisión de alta resolución (METAR).	78
5.9	Actividad Fotocatalítica	79
5.9.1	Masa del catalizador	79

5.9.2	Fotodegradación de 4-clorofenol.....	80
5.9.3	Degradación de fenol	84
5.10	Detección de radicales hidroxilo (\bullet OH) por Espectroscopia de Fluorescencia.	86
5.11	Mecanismo de degradación.....	88
5.12	Conclusiones particulares.	90
6. Caracterización de fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ utilizando el precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.		
6.1	Análisis termogravimétrico - Análisis Térmico diferencial (ATG-ATD).....	93
6.2	Difracción de Rayos-X.....	94
6.3	Refinamiento Rietveld.....	95
6.4	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.	97
6.5	Espectroscopia Raman.	101
6.6	Área BET.	102
6.7	Espectroscopia de UV-Vis (Reflectancia difusa).....	104
6.8	Espectroscopia Infrarroja con Piridina.	105
6.9	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-Mapeo).....	106
6.10	Actividad Catalítica.....	107
6.11	Detección de radicales hidroxilo (\bullet OH) por Espectroscopia de Fluorescencia.	114
6.12	Mecanismo de reacción.	116
6.13	Conclusiones parciales.	118
6.14	Conclusiones generales.....	119
7.	Perspectivas.....	121
8.	Bibliografía.....	122

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama del proceso fotocatalítico de una partícula semiconductor (TiO_2).	9
Figura 2. Representación convencional de la estructura de bandas de energía de un sólido en la separación interatómica de equilibrio a) y b) energía de los electrones en función de la separación interatómica para un grupo de átomos.	11
Figura 3. Estructura de bandas electrónicas en sólidos a 0 K para: a) metales, b) semiconductores y c) aislantes.	12
Figura 4. Representación del enlace intrínseco de silicio a) antes de la excitación y b) después de la excitación por medio de un campo eléctrico.	14
Figura 5. Representación del enlace en semiconductores extrínsecos en la red de silicio a) tipo n y b) representación de la estructura de bandas por dopaje con impurezas pentavalentes, donde BC y BV corresponde a la banda de conducción y banda de valencia.	15
Figura 6. Representación del enlace en semiconductores extrínsecos en la red de silicio a) tipo p y b) estructura de bandas por el dopaje con impurezas trivalentes.	16
Figura 7. Diferentes fases cristalinas de TiO_2 , donde cada inciso corresponde: a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.	19
Figura 8. ATG-ATD de los fotocatalizadores sintetizados por el método sol-gel, donde: a) Sn0T, b) Sn1T y c) Sn5T.	36
Figura 9. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras calcinadas a 400 °C, a) Sn0T, b) Sn01T, c) Sn05T, d) Sn1T, e) Sn3T, f) Sn5T y g) Sn100T. * Representa la cristalización y segregación de la fase casiterita de SnO_2 en f) Sn5T.	37
Figura 10. Patrón de difracción de Rayos-X experimental (puntos) y calculado por refinamiento Rietveld (línea continua roja) del fotocatalizador Sn1T. La línea debajo de ellos corresponde a la diferencia entre ambos y las líneas verticales representan las reflexiones de Bragg de la fase brookita l) y a la fase anatasa ll) de TiO_2	38
Figura 11. Espectros de barrido completo (XPS survey) de las muestras Sn0T, Sn1T y Sn100T, donde cada elemento se representa titanio (Ti), oxígeno (O), carbono (C) y estaño (Sn).	41
Figura 12. Deconvolución de los espectros de alta resolución del elemento Ti 2p l) y Sn3d ll) para los fotocatalizadores sintetizados Sn0T, Sn1T, Sn3T, Sn5T y Sn100T.	42
Figura 13. Espectros Raman de los fotocatalizadores de TiO_2 y TiO_2 dopado con estaño calcinados a 400 °C, donde a) en el intervalo de 120-180 cm^{-1} y b) entre 180-800 cm^{-1}	44
Figura 14. Isotermas de adsorción-desorción para los diferentes fotocatalizadores, a) Sn0T y Sn100T y b) Sn0T, Sn01T, Sn1T, Sn3T y Sn5T.	46
Figura 15. Espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores calcinados a 400 °C.	48
Figura 16. Espectros de IRTF-piridina (termodesorción) de los fotocatalizadores Sn0T a) y Sn1T b).	48
Figura 17. MEB y análisis de EDS-mapeo del fotocatalizador Sn0T a) y Sn1T b), la simbología utilizada corresponde a los siguientes elementos de la siguiente manera: titanio (Ti), oxígeno (O) y estaño (Sn).	50
Figura 18. Distribución de tamaño de partícula de los fotocatalizadores a) Sn0T y b) Sn1T y Imágenes MET de c) Sn0T y d) Sn1T.	51
Figura 19. Microscopía electrónica de transmisión del fotocatalizador Sn1T con sus respectivas FFT a), b), c), d), e) y f) de cada zona estudiada.	52
Figura 20. Efecto de la masa del fotocatalizador Sn1T en la degradación de 2,4-D.	53
Figura 21. Espectro de UV-Vis de la degradación de 2,4-D utilizando a) Sn1T.	54
Figura 22. El inciso a) Cinética de pseudo-primer orden en la degradación de 2, 4-D para los materiales sintetizados y b) COT a 3 horas de reacción.	56

Figura 23. Espectros de fluorescencia del ácido tereftálico con diferente tiempo de irradiación con luz UV, a) fotólisis, b) T y c) Sn1T.....	58
Figura 24. Representación del posible mecanismo de degradación del 2,4 D utilizando el material Sn1T.....	60
Figura 25. Análisis termogravimétrico (ATG) y Análisis térmicodiferencial (ATD) de los fotocatalizadores de a) Sn0T2 y b) Sn1T2.....	64
Figura 26. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados calculados por Refinamiento Rietveld. En la parte superior se puede observar las marcas con los incisos a) y b) corresponden a la fase cristalina brookita y anatasa, y en la parte inferior inciso c) corresponde a la fase casiterita de SnO ₂	65
Figura 27. Espectros survey (XPS) de los fotocatalizadores Sn0T2, Sn1T2, Sn5T2 y Sn100T2.....	67
Figura 28. Espectros de alta resolución de los elementos Ti 2p (a) y Sn 3d (b) de los fotocatalizadores SnXT2, donde X=0, 1, 5 y 100%mol de estaño.....	68
Figura 29. Espectros Raman de los fotocatalizadores TiO ₂ y TiO ₂ -dopados con estaño; a) Sn0T2, b) Sn1T2, c) Sn3T2, d) Sn5T2.....	72
Figura 30. Isotermas de adsorción y desorción de los materiales Sn0T2 y Sn100T2 inciso a) y SnXT2 donde X=1, 3, 5% mol de estaño inciso b).....	73
Figura 31. Espectros de reflectancia difusa (Uv-Vis) de los diferentes catalizadores sintetizados, a) Sn0T, b) Sn1T2, c) Sn3T2, d) Sn5T2 y e) Sn100T2.....	75
Figura 32. Espectros de termodesorción de EITF-piridina para puro Sn0T2 a) y b) Sn1T2 de temperatura ambiente a 300 °C, donde L representa sitios ácidos de Lewis.....	76
Figura 33. MEB-mapeo de cada uno de los elementos del material Sn1T2, donde O es oxígeno, Ti titanio y Sn estaño.....	77
Figura 34. Espectro de MEB-EDS en diferentes zonas analizadas del fotocatalizador Sn1T2.....	78
Figura 35. METAR y sus respectivas METAR-FFT de las zonas analizadas del fotocatalizador de Sn1T2.....	78
Figura 36. Efecto de la masa de catalizador Sn1T2 en la degradación de 4-clorofenol a 3 horas de reacción.....	79
Figura 37. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 4-clorofenol a) Sn0T2 y b) Sn1T2.....	81
Figura 38. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 4-clorofenol durante 180 minutos de reacción, a) degradación seguida por espectrofotometría UV-Vis y b) cinética de degradación.....	82
Figura 39. Porcentaje de abatimiento del carbón orgánico total (Mineralización (%)) en la degradación de 4-clorofenol a 3 horas de reacción.....	82
Figura 40. Espectros UV-Vis de la degradación de 50 ppm de fenol utilizando los fotocatalizadores a) Sn0T2 y b) Sn1T2 con respecto al tiempo, donde HidroQ simboliza el subproducto hidroquinona.....	85
Figura 41. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 50 ppm de fenol, a) descomposición seguida por UV-Vis y b) cinética de pseudo primer-orden para los fotocatalizadores.....	85
Figura 42. Porcentaje de mineralización seguido por carbón orgánico total (%COT) en la degradación de fenol a 6 horas de reacción.....	86
Figura 43. Detección de radicales (\bullet OH) por medio de fluorescencia utilizando ácido tereftálico e NaOH, irradiado a diferentes tiempos con luz UV y medido con una longitud de excitación ($\lambda=315$ nm), donde a) fotólisis, b) Sn0T2 y c) Sn1T2.....	87
Figura 44. Posible mecanismo de transferencia electrónica para el catalizador más activo (Sn1T2) en la descomposición de 4-clorofenol y fenol.....	90
Figura 45. Análisis de ATG-ATD de los catalizadores de Sn0T4 a) y Sn1T4 b).....	93
Figura 46. Patrones de DRX de los catalizadores de TiO ₂ (Sn0T4), SnO ₂ (Sn100T4) y TiO ₂ -dopado con diferente %mol de estaño (SnXT4, X=1, 3, 5% mol de estaño) y calcinados a 400 °C, donde A corresponde al patrón de difracción de anatasa A, B brookita, R rutilo y C casiterita.....	94

Figura 47. Refinamiento Rietveld del catalizador Sn3T4, los puntos y la línea solida corresponden a los datos experimentales y al teórico respectivamente. La línea solida corresponde a la diferencia entre ambos. Las líneas verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de Anatasa (A), Brookita (B) y Rutilo (R).	95
Figura 48. Espectros de barrido completo (EFRX) para los catalizadores de Sn0T4, Sn100T4 y Sn1T4, donde titanio es (Ti), estaño (Sn), oxígeno (O) y carbono (C).	97
Figura 49. Deconvolución de espectros de alta resolución correspondientes a Ti 2p de los catalizadores a) Sn0T4, b) Sn1T4, c) Sn3T4 y d) Sn5T4 y los incisos e) Sn1T4, f) Sn3T4, g) Sn5T4 y h) Sn100T4 corresponden a Sn 3d.	98
Figura 50. Espectroscopia Raman de los fotocatalizadores SnXT4.	102
Figura 51. Isotermas de adsorción.-desorción de N2 de los fotocatalizadores SnXT	103
Figura 52. Espectros Uv-Vis de reflectancia difusa (I y II) de los fotocatalizadores SnXT4, donde: a) Sn0T4, b) Sn1T4, c) Sn3T4, d) Sn5T4 y e) Sn100T4.	104
Figura 53. Espectros de termodesorción IRTF-piridina de los fotocatalizadores, a) Sn1T4 y b) Sn5T4 de temperatura ambiente a 300 °C.	105
Figura 54. MEB-Mapeo del fotocatalizador Sn1T4, donde Oxígeno es (O), Titanio (Ti) y Estaño (Sn).	106
Figura 55. Espectros de Uv-Vis de la concentración relativa en función del tiempo de la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol a) Sn0T4 y b) Sn1T4.	108
Figura 56. Concentración relativa y cinética de pseudo primer orden en la degradación de 4-clorofenol a y b) a 3 horas de reacción utilizando los fotocatalizadores SnXT4.	109
Figura 57. Porcentaje de Mineralización utilizando los fotocatalizadores SnXT4 en la degradación de 4-clorofenol.	110
Figura 58. Espectros UV-Vis de la concentración relativa en función del tiempo en la degradación fotocatalítica de fenol a 6 horas de reacción utilizando los fotocatalizadores a) Sn0T4 y b) Sn1T4.	111
Figura 59. Concentración relativa y cinética de pseudo primer orden en la degradación de fenol a 6 horas de reacción utilizando los fotocatalizadores a) Sn0T y b) Sn1T4.	113
Figura 60. Porcentaje de abatimiento del carbón orgánico total (mineralización) utilizando los fotocatalizadores SnXT4 en la degradación de 50 ppm de fenol a 6 horas de reacción	114
Figura 61. Espectros de fluorescencia del ácido tereftálico en distintos medios de reacción; a) ausencia de fotocatalizador (solo luz UV), b) Sn0T4 y c) Sn1T4.	115
Figura 62. Mecanismo de reacción para la degradación de 4-clorofenol y fenol utilizando el fotocatalizador Sn1T4.	117

Índice de tablas

Tabla 1: Valores de (banda prohibida E_g de algunos semiconductores	13
Tabla 2. Muestras sintetizadas por el método sol-gel con diferente %mol, precursor de estaño y la simbología utilizada en este texto.	25
Tabla 3. Parámetros de red, composición de fases cristalinas y tamaño de cristal de los fotocatalizadores SnXT en función del contenido de estaño caracterizados por DRX-Refinamiento Rietveld.....	39
Tabla 4. Energías de enlace (eV) y abundancia relativa para cada una de las especies de Ti 2p, O 1s, y Sn 3d en los fotocatalizadores de TiO ₂ , SnO ₂ y TiO ₂ dopado en función del contenido de estaño.	43
Tabla 5. Propiedades texturales, banda prohibida (E_g) y cálculo de acidez por adsorción de piridina (calculada a 150 °C) de los fotocatalizadores calcinados a 400 °C.	47
Tabla 6. Parámetros cinéticos de la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) utilizando fotocatalizadores de TiO ₂ y TiO ₂ dopado con diferente %mol de estaño.....	55
Tabla 7. Parámetros de red, tamaño de cristal y composición de fases (% peso) de los materiales SnOT ₂ , Sn100T ₂ y SnXT ₂ donde X=1, 3 y 5%mol de estaño.....	66
Tabla 8. Energías de enlace de cada una de las especies de Ti 2p, O 1s y Sn 3d para los materiales de SnOT ₂ , Sn100T ₂ y SnXT, donde X= 1, 3 y 5 %mol de estaño.....	70
Tabla 9. Propiedades Texturales, Área BET, E_g y acidez total de los fotocatalizadores puros SnOT ₂ , Sn100T ₂ y SnXT ₂ donde X=1, 3 y 5% mol de estaño.....	73
Tabla 10. COT, constante de velocidad (K_{app}), tiempo de vida media, (C%) conversión de degradación y coeficiente de correlación de la fotodegradación de 40 ppm de 4-clorofenol y 50 ppm de fenol utilizando los materiales SnXT ₂ , donde X=0, 1, 3, 5 y 100%mol de estaño.....	83
Tabla 11. Parámetros de red, tamaño de partícula y la composición de fase relativa de los catalizadores calcinados TiO ₂ , SnO ₂ y TiO ₂ dopadas con estaño (precursor SnCl ₄ 5H ₂ O) calcinados a 400 °C por 4 horas.	96
Tabla 12. Análisis de superficie de los espectros der EFRX de los catalizadores de SnOT ₄ , Sn100T ₄ y SnXT ₄ donde X=1, 3, 5 %mol de estaño.....	100
Tabla 13. Área superficial, tamaño de poro, volumen de poro, band gap y acidez total de los fotocatalizadores SnXT ₄ calcinados a 400 °C.	105
Tabla 14. Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de los materiales SnXT ₄ con distinto contenido %mol de estaño en la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol y fenol.....	111

Abreviaturas

e^-	Electrón	h^+	Hueco
BV	Banda de valencia	BC	Banda de conducción
ENH	Electrodo normal de hidrogeno	E^0	Potencial estándar
ATG (TGA)	Análisis Termogravimétrico	ATD (DTA)	Análisis Térmico diferencial
DRX	Difracción de rayos-X	a, b y c	Parámetros de red
EFRX (XPS)	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X	EITF-Piridina (FTIR-Piridina)	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier-Piridina
E_g	Ancho de banda prohibida	λ	Longitud de onda
MEB (SEM)	Microscopia Electrónica de Barrido	MET (TEM)	Microscopia Electrónica de Transmisión
METAR (HRTEM)	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	TFF-METAR (HRTEM-FFT)	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución-Transformada de Fourier
K_{app}	Constante cinética aparente	$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
%C	% Conversión del contaminante	%D	% Degradación del contaminante
COT (TOC)	Carbón orgánico Total	$h\nu$	Energía del fotón
POA's	Proceso de Oxidación Avanzados		

Resumen

Los tratamientos al degradar* contaminantes orgánicos en aguas residuales producidos para la elaboración de fármacos, cosméticos, colorantes sintéticos, petroquímicos, pesticidas y fungicidas, como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 4-clorofenol y fenol han sido insuficientes para su total eliminación en medio acuoso. En este trabajo de tesis se presenta el estudio de la eliminación de estos contaminantes utilizando fotocatalizadores de TiO_2 dopado con SnO_2 obteniendo resultados importantes.

En el presente trabajo se sintetizaron distintos fotocatalizadores de dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de estaño (SnO_2) y TiO_2 dopados con diferentes concentraciones molares (%mol) de SnO_2 , utilizando diferentes precursores (alcóxido y cloruros de estaño) mediante el método sol-gel. Las propiedades químicas, estructurales, texturales, morfológicas y ópticas de los múltiples fotocatalizadores antes mencionados fueron caracterizados por diferentes técnicas: Análisis termogravimétrico, Análisis térmico diferencial, Difracción de rayos-X, Refinamiento Rietveld, Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X, Espectroscopia Raman, Fisorción de N_2 , Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier-Piridina, Espectroscopia de Reflectancia difusa (UV-Vis), Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

En la primera parte de este trabajo se describe la síntesis de los distintos materiales de TiO_2 dopado con 0.1, 0.5, 1, 3 y 5% mol de estaño utilizando *tert*-butóxido de estaño (IV) como fuente de estaño (Sn^{4+}) y las referencias puras de TiO_2 y SnO_2 . La información obtenida, mediante las técnicas de caracterización en muestras dopadas, exhibieron que las propiedades de TiO_2 se perturban por la adición de Sn^{4+} . La evaluación fotocatalítica es determinada por medio de la mineralización de 2,4-D bajo luz UV. El fotocatalizador que exhibió la mejor actividad catalítica fue el que contiene 1% mol de estaño comparado con 0.1, 0.5, 3 y 5% mol de estaño y las referencias de TiO_2 y SnO_2 .

En la segunda y tercera parte del trabajo se muestran los resultados de los fotocatalizadores de TiO_2 dopados con 1, 3 y 5% mol de SnO_2 utilizando dos distintos precursores ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) que proporcionan iones estaño con distinto estado de oxidación (Sn^{2+} y Sn^{4+}). Las muestras de TiO_2 dopadas con Sn^{2+} y Sn^{4+} , presentaron modificaciones con respecto a

*Degradar: Trasformar una sustancia compleja en otra u otras de estructura más sencilla.

nuestra referencia de TiO_2 . La evaluación fotocatalítica de ambas series de fotocatalizadores se realizó mediante la mineralización de 4-clorofenol y fenol bajo luz UV. Ambas series muestran que el fotocatalizador más activo, en la mineralización de los contaminantes antes mencionados, es el que contiene 1% mol comparado con 3 y 5% mol (Sn^{2+} y Sn^{4+}) y con las referencias de TiO_2 y SnO_2 .

Todas las reacciones en los distintos sistemas fueron seguidas por medio de espectroscopia UV-Vis y por carbón orgánico total (COT). Los resultados obtenidos de la caracterización en los distintos sistemas fueron propuestos los posibles mecanismos de reacción por el cual se degradan los contaminantes orgánicos utilizando la muestra más activa.

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

Desde el siglo XIX, la contaminación ambiental ha provocado problemas ambientales severos a nivel mundial en países industrializados así como en los países en vías de desarrollo. Como sabemos el agua es un importante líquido para que subsista la vida, sin ella los seres vivos de ninguna especie sobreviven en el planeta. Por otro lado en el siglo XX, la población que se ha triplicado y el uso de agua dulce se han incrementado 6 veces. Se espera que la población mundial incremente en un 50% en los próximos años. Esto traerá consigo una creciente demanda de agua, lo que provocará graves consecuencias sobre el medio ambiente [1]. Por ello, la protección del medio ambiente y la remediación de la contaminación del agua son las principales inquietudes en todo el mundo.

Entre los principales contaminantes del agua se encuentran compuestos inorgánicos y orgánicos. Dentro de los contaminantes orgánicos, los compuestos fenólicos (derivados de los hidrocarburos aromáticos) son los principales precursores en la fabricación de pesticidas, herbicidas, fungicidas, solventes, colorantes y productos farmacéuticos [2–7]. Sin embargo, los desechos que son generados en su producción no son tratados y son vertidos a las aguas residuales. La mayoría de estos compuestos no son biodegradables, son tóxicos para los seres humanos y otros organismos vivos, aun cuando estén presentes en concentraciones bajas en los ríos, lagos, y mantos acuíferos.

Los contaminantes orgánicos son tratados por métodos convencionales por procesos biológicos, físicos y químicos, sin embargo, estos métodos son poco eficaces, ya que son lentos o no destructivos para algunos o la mayoría de los contaminantes recalcitrantes. Además, las implementaciones a gran escala de estos métodos tienen limitaciones o son caros. Por lo anterior, los científicos han sido motivados a desarrollar métodos eficientes, amigables para el tratamiento y el manejo de agua contaminada [8].

Dentro de los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA's), este concepto fue propuesto por W. Glaze, J. Kang, H. Douglas [9]. Ellos definieron los POA's como un proceso en el cual se involucra la generación de especies oxidantes altamente reactivas capaces de atacar y degradar sustancias orgánicas. En este proceso la especie generada es el radical ($\bullet\text{OH}$) que es extremadamente reactivo ($E^0=2.80\text{ V}$) y que es el responsable de la degradación de los

contaminantes encontrados en aguas residuales. Estos radicales ($\bullet\text{OH}$) atacan a las moléculas orgánicas rápidamente y no son selectivos. Los POA's son métodos versátiles debido a que pueden generar $\bullet\text{OH}$ por varias alternativas e intermediarios menos tóxicos durante la degradación de contaminantes orgánicos.

La clasificación de los POA's se divide en dos grupos: los fotoquímicos y los no fotoquímicos, dentro los fotoquímicos se encuentra específicamente la fotocatalisis (reacción fotocatalítica heterogénea), que es un método prometedor, limpio, económico y tiene un enorme potencial en el control de contaminantes en agua. La fotocatalisis se considera como la catálisis de una reacción fotoquímica en superficie, generalmente usando un semiconductor (fotocatalizador). Esta reacción se inicia cuando un electrón fotoexcitado se promueve de la banda de valencia (BV) llena a la banda de conducción (BC) vacía a medida que la energía del fotón absorbido, $h\nu$, es igual o mayor que el ancho de banda prohibida (band gap E_g) del semiconductor. Esto deja un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción, llamados portadores de carga o par electrón-hueco (e^- y h^+). En base a lo anterior, el fotocatalizador deberá cumplir ciertos aspectos como: I) no deberá participar directamente en la reacción o ser consumido y II) proporcionar otras rutas de mecanismo a partir de las fotoreacciones existentes e incrementar la velocidad de reacción de la degradación de contaminantes orgánicos [2–6,8–10] .

En el mismo contexto, el semiconductor que cumple ampliamente los requisitos anteriores es el TiO_2 . Este semiconductor es ampliamente utilizado debido a sus ventajas como son: la abundancia en la que se encuentra, bajo costo, alta estabilidad química y estabilidad fotoquímica, fuerte capacidad oxidativa, no es tóxico y es compatible con el medio ambiente [10]. Sin embargo, el uso de TiO_2 como fotocatalizador tiene la desventaja de exhibir una rápida recombinación del par fotogenerado electrón-hueco y esto implica la reducción de la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Sin embargo, hoy en día los investigadores han implementado diferentes estrategias para retardar la velocidad de recombinación del electrón-hueco y mejorar la eficiencia fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos. Dentro de las alternativas se encuentra; el dopaje con los elementos como Sn, Fe, Al, Ce, Mn, Zn, W, Mo, Sc, V, Co, Gd

[11–20], no metales P, F, C, y N [16,21–23], impregnado con metales preciosos Pt, Au y Ag [24–26] y acoplado con otro semiconductor para la formación de heteroestructuras SiO₂, SnO₂, ZnO y WO₃.

Generalmente, al dopar* el TiO₂ con iones metálicos puede resultar en la generación de un nivel de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia de TiO₂, haciendo así que la energía de transición de la banda de valencia al nivel energético del dopante o del nivel energético del dopante a la banda de conducción sea mucho menor que la transición de la banda de valencia a la banda de conducción de TiO₂. En otras palabras el dopaje con estaño puede tener el efecto de inducir la modificación de la estructura electrónica de TiO₂ a través de la introducción de niveles de energía en la banda prohibida (band gap) que reduce la energía de banda prohibida y puede provocar una disminución en la velocidad de recombinación de los electrones, actuando como trampa de electrones, ambos efectos mencionados anteriormente pueden mejorar la actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos.

Otra ventaja al dopar el TiO₂ con estaño es que los radios iónicos de Ti⁴⁺ (0.605 Å) y Sn⁴⁺ (0.690 Å) son muy similares, por lo que la sustitución de Ti⁴⁺ por Sn⁴⁺ se ve favorecida en la red de TiO₂. Sin embargo, en la literatura se reporta que al introducir Sn⁴⁺ en la red de TiO₂ se presenta una complejidad estructural ya que en algunos casos se presenta una mezcla de fases cristalinas. Lo que trae como consecuencia que la ubicación y el desempeño del ion Sn⁴⁺ en la red de TiO₂ sea difícil de entender debido a que se modifica el tamaño de cristal, composición de fases, propiedades texturales y propiedades ópticas, y la actividad catalítica dependiendo de los precursores y del método de síntesis para los fotocatalizadores [18,27–33].

Uno de los métodos más utilizados en la síntesis de materiales, es el método sol-gel por ser un método sencillo y la síntesis se realiza a baja temperatura, la formación de un material totalmente homogéneo y permite obtener mejores características del óxido obtenido (área superficial, mayor homogeneidad y pureza) comparado con los métodos tradicionales de síntesis de óxidos.

*Dopar. Es un proceso intencional de agregar impurezas a un semiconductor puro con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas.

Por ello, en este trabajo de tesis se sintetizaron fotocatalizadores de TiO_2 dopado con diferente concentración molar (%mol) de estaño y las referencias de TiO_2 y SnO_2 por el método sol-gel partiendo de diferentes concentraciones, precursores de estaño y las mismas condiciones de preparación. En la primera parte se utilizó un *tert*-butóxido de estaño (IV) con diferentes %mol de iones Sn^{4+} y fue probado en la degradación fotocatalítica del 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), esto fue con el propósito de ver la influencia del contenido de estaño en las propiedades fisicoquímicas de los diferentes materiales de TiO_2 dopado con estaño en el proceso de degradación del contaminante utilizando una fuente de luz UV.

En la segunda y tercera parte del presente trabajo se utilizaron dos distintos precursores ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de estaño con los mismos %mol de estaño, ésto es con el fin de ver la influencia del %mol de estaño y del tipo de precursor en las propiedades estructurales, texturales, ópticas y en la degradación fotocatalítica de dos contaminantes tóxicos como el 4-clorofenol y fenol bajo una fuente de luz UV.

En este trabajo, todos los fotocatalizadores sintetizados de TiO_2 dopados con distinto concentración molar (%mol) utilizando distintos precursores además de las referencias de TiO_2 y SnO_2 fueron caracterizados por las distintas técnicas de análisis estructural, textural, óptico y son evaluados en la oxidación fotocatalítica de 2,4-D, 4-clorofenol y fenol.

Capítulo 2

Antecedentes

2. Antecedentes

Principio Fotocatalítico.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso químico que puede ser aplicado a una gran variedad de reacciones, como: síntesis orgánica, producción de hidrógeno, fotoreducciones, transferencia de hidrógeno, oxidaciones parciales o totales, deshidrogenación, intercambio isotópico O^{18} - O^{16} y alcanos con deuterio, desinfección y terapias anti-cáncer, desintoxicación de agua y la remoción de contaminantes en fase gaseosa, etc. Por las distintas aplicaciones antes mencionadas, la fotocatalisis heterogénea, es considerada como un proceso de oxidación avanzada (POA'S), principalmente para el tratamiento de purificación de agua y aire [34,35].

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gas, fases orgánicas puras o soluciones acuosas. El proceso catalítico heterogéneo global lo conforman 5 pasos independientes y son descritos a continuación:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador
- 2) Adsorción de al menos un reactivo
- 3) Reacción de la fase adsorbida
- 4) Desorción de los productos
- 5) Eliminación de los productos en la región de la interfase

La diferencia con la catálisis heterogénea convencional con la fotocatalítica es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por la activación fotónica por la adsorción de luz. Para que se realice la fotoactivación del catalizador este debe de ser un semiconductor y adsorber fotones con una energía mayor o igual a la diferencia de energía entre su banda de valencia y su banda de conducción (ancho de banda prohibida E_g). La fotocatalisis ocurre cuando un semiconductor (óxidos o sulfuros) es fotoactivado con la absorción de fotones, el proceso antes mencionado se puede representar en la Figura 1. En dicho proceso de activación del semiconductor, se forma simultáneamente el par electrón-hueco (e^-/h^+) en la partícula del semiconductor [34–36]. El electrón fotogenerado emigra de

la banda de valencia a la banda de conducción y el hueco fotogenerado en la banda de valencia (ver Figura 1).

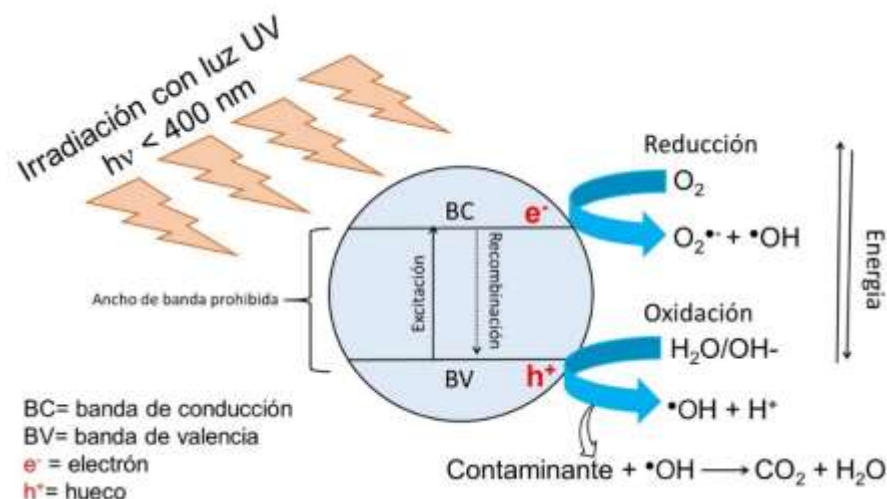
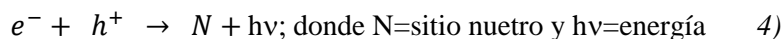
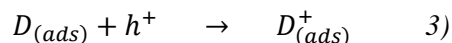
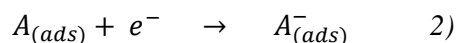


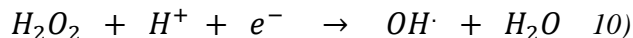
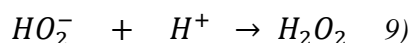
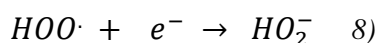
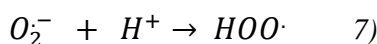
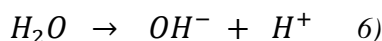
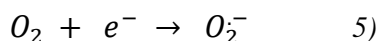
Figura 1. Diagrama del proceso fotocatalítico de una partícula semiconductor (TiO₂).

Cada una de las especies fotogeneradas migran desde el seno del semiconductor (TiO₂) hasta la superficie del mismo. Sin embargo, también ocurre rápidamente el proceso de recombinación del electrón-hueco el cual se lleva a cabo en nanosegundos y se realiza de dos formas en el seno (recombinación en el volumen) y en la superficie del semiconductor. La fotoeficiencia es reducida por el proceso de la recombinación del electrón-hueco y puede reflejarse en forma de luz o calor (reacción 4). Al mismo tiempo, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), espontáneamente se produce la adsorción y de acuerdo con el potencial redox (nivel de energía) de cada adsorbato, ocurre una transferencia de electrones hacia las moléculas del aceptor (A ecuación 2)), mientras que en el hueco positivo es trasferido a moléculas donantes (D ecuación 3)), como se muestra en las siguientes reacciones:

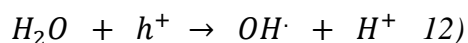
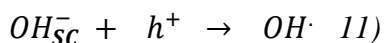


Cada ion formado posteriormente reacciona para formar los productos intermedarios y finales, como consecuencia de las reacciones (1-3). La exitación por fotones al catalizador, es el paso principal para la activación del sistema fotocatalítico en su totalidad.

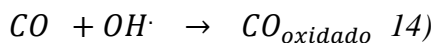
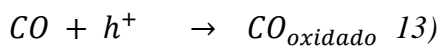
Dado que las reacciones de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (CO's) en agua se realizan con oxígeno y de acuerdo a la Figura 1, se puede observar que la especie de O_2 es reducido por la transferencia del electrón localizado en la superficie del semiconductor y forma el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Posteriormente, la especie superóxido puede ser protonado y forma la especie el radical hidroperoxil (HO_2^{\bullet}), esta misma especie puede reducirse por un electrón más, protonarse y forma la especie de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La especie H_2O_2 puede protonarse, reducirse por un electrón y genera el radical hidroxilo ($\bullet OH$). Las especies mencionadas anteriormente se pueden representar en las siguientes reacciones (5-10):



La producción de los radicales $\bullet OH$ se forman mediante dos alternativas, la primera mediante los grupos hidroxilo en la superficie del semiconductor (OH_{SC}^-) que reaccionan con los fotohuecos (h^+) y mediante la reacción del agua que es adsorbida en la superficie del fotocatalizador y reaccionan con los fotohuecos como se representa en las siguientes reacciones:



Sin embargo; el proceso fotocatalítico en la degradación de los CO's puede darse con la reacción de los fotohuecos. Esta especie tiene un gran potencial para oxidar especies orgánicas directamente o por medio de los radicales $\bullet OH$, que es la especie predominante en solución acuosa, como se representa en las siguientes reacciones:



Teoría de bandas en sólidos.

Los materiales sólidos están formados por un conjunto de átomos, si éstos se aproximan unos a otros sufren una alteración por los electrones y núcleos de los átomos vecinos, esta influencia es tal que cada estado atómico se divide en una serie de estados electrónicos distintos pero muy cercanos en el sólido, y forman lo que se denomina una banda de energía de electrones (ver Fig.2a). El grado de división depende de la separación interatómica y comienza con los niveles electrónicos superiores. Además dentro de las bandas los estados son discretos y la diferencia de energía entre ellos es muy pequeña. En la separación de equilibrio no ocurre la generación de bandas en los niveles energéticos cercanos al núcleo, esto trae como consecuencia que se generen intervalos prohibidos entre las bandas de energía adyacentes y que la energía localizada en el intervalo en la banda, no esté disponible para que los electrones la ocupen (ver Fig. 2b).

Por lo anterior, el número de estados dentro de cada una de las bandas debe ser igual al número total de estados que contribuyen los átomos. Las propiedades eléctricas del sólido son una consecuencia de la estructura de bandas electrónicas más exteriores y la manera como esté ocupado por los electrones.

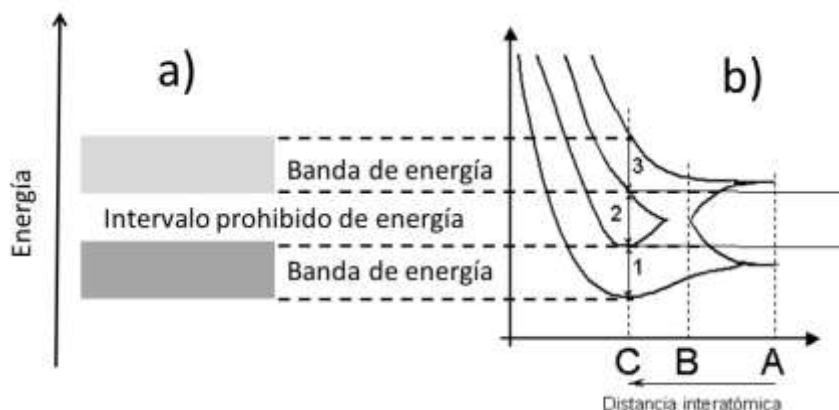


Figura 2. Representación convencional de la estructura de bandas de energía de un sólido en la separación interatómica de equilibrio a) y b) energía de los electrones en función de la separación interatómica para un grupo de átomos.

La energía correspondiente al estado de mayor energía a la temperatura de 0 K se le denomina nivel de Fermi (E_f). En general, de acuerdo a su conductividad eléctrica los sólidos se pueden clasificar en tres diferentes formas: conductor, aislante y semiconductor.

Los conductores generalmente son metales, este tipo de materiales tienen una estructura electrónica que les facilita conducir la corriente eléctrica a temperatura ambiente y tiene una resistencia muy baja. La estructura de la banda de valencia y de conducción para este tipo de materiales se superponen y su nivel de Fermi queda por debajo del nivel máximo de energía (Fig. 3a). Los electrones de conducción son los que promueven de la banda de valencia a la de conducción generalmente aplicando un campo eléctrico, estos tienen una mayor movilidad en la banda de conducción lo que da origen a la corriente eléctrica.

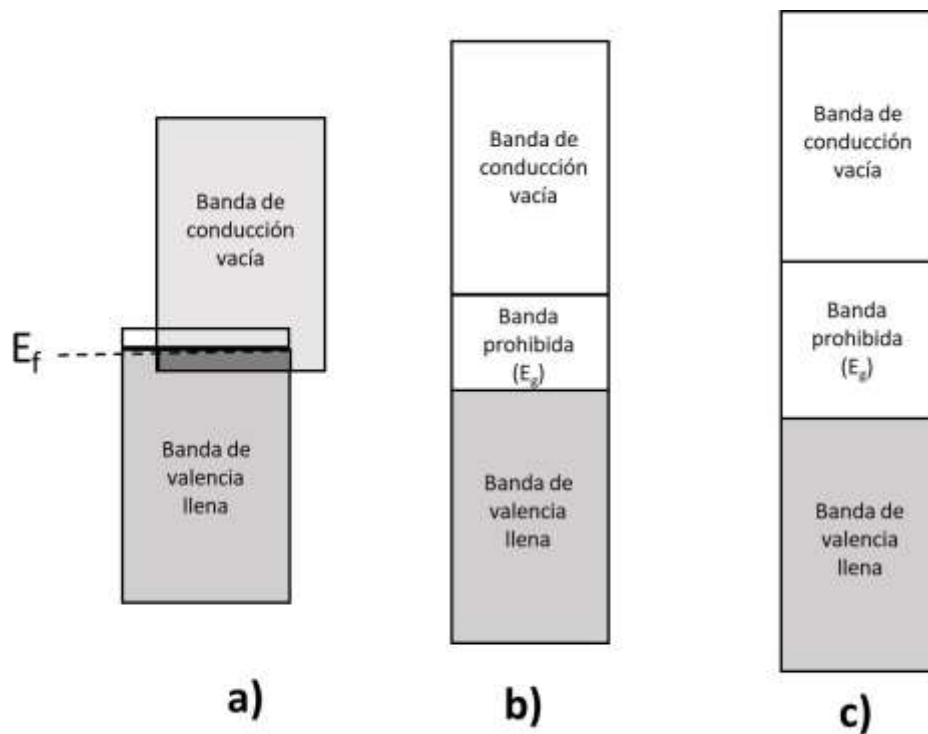


Figura 3. Estructura de bandas electrónicas en sólidos a 0 K para: a) metales, b) semiconductores y c) aislantes.

Aislantes. Este tipo de materiales tienen una resistencia alta que no es factible la conducción a través de ellos. Debido a que no hay estados energéticos contiguos por encima de la banda de valencia y se encuentra un intervalo prohibido de energía (band gap E_g) muy ancho y su conductividad eléctrica es menor a cualquier temperatura. El nivel de Fermi se encuentra aproximadamente a la mitad entre la banda de conducción y banda de valencia llena.

Un semiconductor es una sustancia con una conductividad eléctrica que se incrementa con el aumento de la temperatura. A temperatura ambiente, las conductividades de los semiconductores suelen ser intermedias entre de los metales y la de los aislantes. Cada sólido

puede por tener dos bandas energéticas: una banda de valencia, que posee una energía baja y está completamente llena de electrones (por lo menos a 0K) y la banda de conducción, de alta energía (vacía a 0K). La distancia energética entre ambas puede localizarse en un intervalo de 0.7-3.5 eV para semiconductores y es llamada banda prohibida o band gap (E_g), en la Tabla 1 se muestran algunos valores de E_g para algunos semiconductores.

Tabla 1: Valores de banda prohibida de algunos semiconductores

Semiconductor	E_g (eV)
Si	1.1
Fe ₂ O ₃	2.3
CdS	2.5
WO ₃	2.8
TiO ₂ (<i>rutilo</i>)	3.0
TiO ₂ (<i>anatasa</i>)	3.2
ZnO	3.2
SnO ₂	3.6

Los materiales semiconductores se dividen en dos grupos:

Semiconductores intrínsecos. La conductividad eléctrica en estos materiales depende de la estructura propia del material puro. La distancia entre la banda de conducción y la banda de valencia es estrecha (alrededor de 2 eV), al proporcionar energía que supere el ancho de banda prohibida, algunos electrones pasan a poblar la banda de conducción vacía, esto provoca que en la banda de valencia sea generando un hueco positivo (ver Fig. 4a-b). Sin embargo, en la estructura cristalina, la generación del hueco es remplazada por otro electrón de valencia y por lo tanto el hueco es generado en otra posición, esta misma situación continuamente se repite, por lo que se considera que el electrón y el hueco migran en direcciones opuestas en el semiconductor.

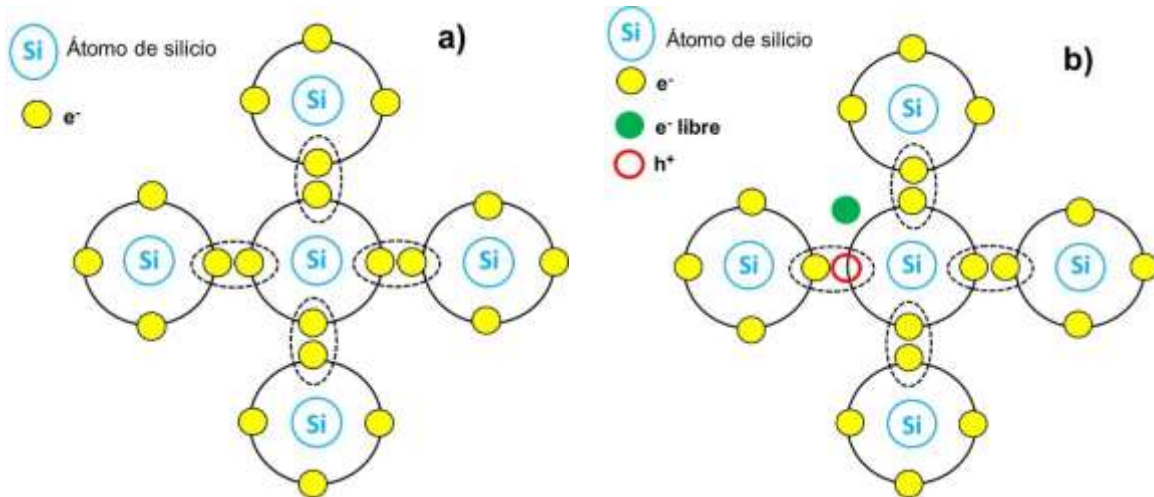


Figura 4. Representación del enlace intrínseco de silicio a) antes de la excitación y b) después de la excitación por medio de un campo eléctrico.

Semiconductores extrínsecos. Es un semiconductor debido a la presencia de impurezas agregadas de manera intencional. El número de electrones transportados podrá incrementarse si se pueden introducir átomos con más electrones que el elemento que constituye la red por medio del proceso llamado dopado. Los semiconductores extrínsecos se conforman de dos maneras tipo n y tipo p

Extrínsecos tipo n.

Este tipo de materiales es formado cuando se agrega una impureza a la estructura de un semiconductor, esto repercute en la estructura de bandas y en su resistividad. Este proceso de agregar impurezas es llamado dopaje. Para mostrar un ejemplo de un semiconductor extrínseco tipo n, se considera el átomo de silicio, el cual tiene 4 enlaces covalentes y 4 átomos vecinos de silicio (ver Fig. 4a). Ahora, al incorporar a la red de silicio un átomo (impureza) con una valencia M^{5+} , entonces la impureza es enlazada a los 4 átomos vecinos de silicio, por lo que un electrón faltante (no enlazado) está débilmente enlazado débilmente a la impureza (ver Fig.5a). Por cada uno de los electrones no enlazados genera un nivel energético que se localiza en el ancho de banda prohibida y por debajo de la banda de conducción. La energía necesaria para excitar el electrón en el estado energético (impureza) a la banda de conducción, debe ser igual a la energía del enlace. Por lo que en cada proceso de excitación la impureza dona un electrón el cual es transferido a la banda de conducción, a este tipo de impureza es considerada como un donador (ver Fig.5b). Para este caso los

electrones son transferidos de los niveles energéticos de la impureza donadora a la banda de conducción y los huecos no son generados en la banda de valencia.

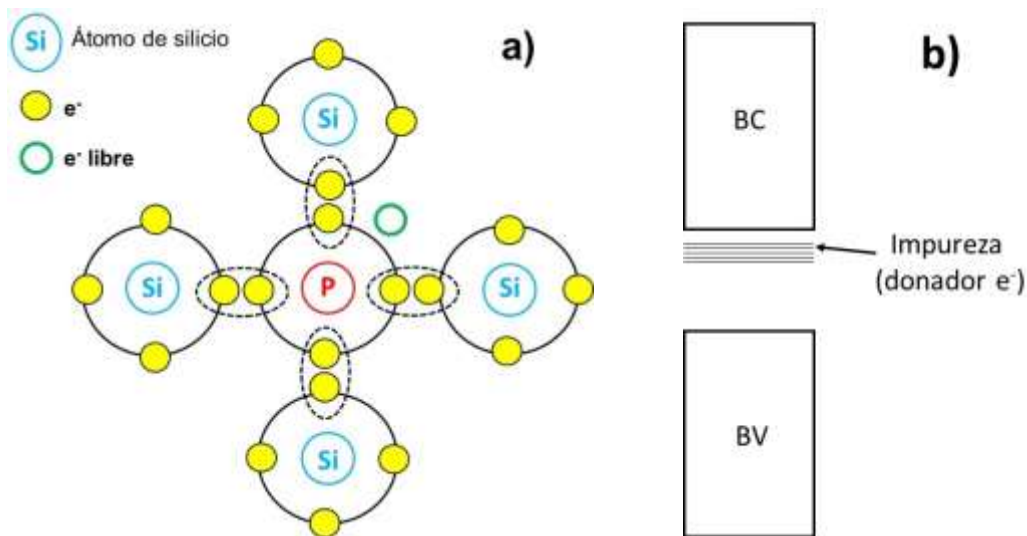


Figura 5. Representación del enlace en semiconductores extrínsecos en la red de silicio a) tipo n y b) representación de la estructura de bandas por dopaje con impurezas pentavalentes, donde BC y BV corresponde a la banda de conducción y banda de valencia.

Extrínsecos tipo p.

Para este tipo de materiales, de manera similar se toma como base al silicio, pero ahora se realiza el dopado con un metal trivalente (M^{3+}), en este caso el silicio es enlazado con la impureza trivalente, sin embargo; la impureza está deficiente de un electrón, por lo que el hueco es anclado débilmente a la especie trivalente (ver Fig. 6a). Aplicando la teoría de bandas, la impureza trivalente genera niveles energéticos dentro del ancho de banda prohibida y ligeramente por arriba de la BV (ver Fig. 6b). Al realizar la excitación térmica en el semiconductor extrínseco este promueve un electrón de la BV a los niveles energéticos producidos por la impureza trivalente y el hueco es promovido a la BV, por lo que se dice que ambas especies intercambian sus posiciones. Este tipo de impurezas se denominan aceptores de electrones, porque son capaz de aceptar un electrón proveniente de la BV. El nivel de Fermi para estos materiales se encuentra dentro del ancho de banda prohibida y por encima de los niveles energéticos aceptores producidos por la impureza. La razón del porque tipo p, es debido a que los huecos son la principal especie y se encuentran en mayor concentración que los electrones y son los responsables de la conducción eléctrica.

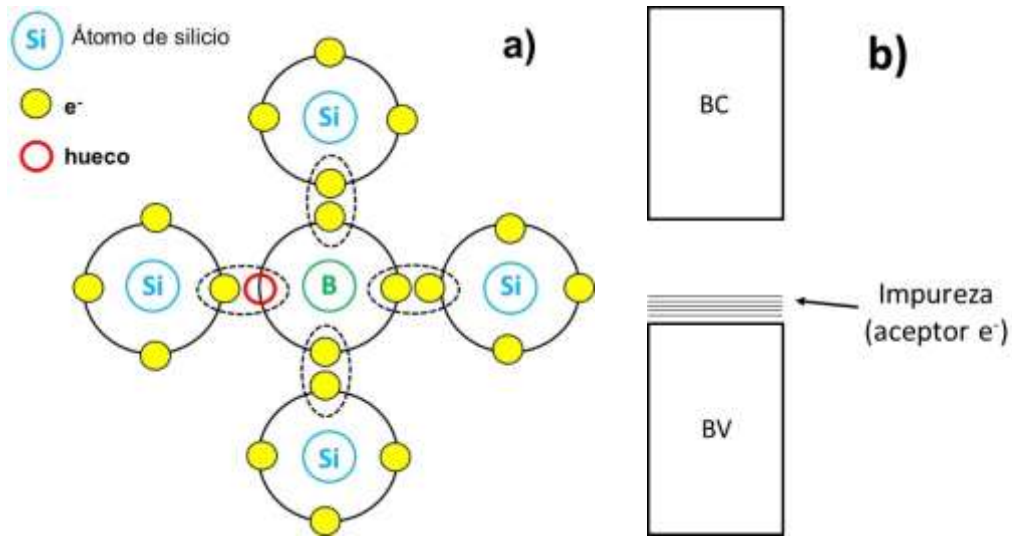


Figura 6. Representación del enlace en semiconductores extrínsecos en la red de silicio a) tipo p y b) estructura de bandas por el dopaje con impurezas trivalentes.

Los semiconductores que pierden oxígeno se denominan tipo n, entre ellos están TiO_2 , ZnO , MoO_3 y Nb_2O_5 . Una de las aplicaciones ambientales de los semiconductores de tipo n es la fotocatalisis, la cual se emplea para la degradación de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales.

Entre los semiconductores el más empleado para la degradación de desechos en aguas residuales es el TiO_2 en su fase *anatasa* por las propiedades de un buen fotocatalizador mencionados anteriormente.

Métodos de preparación de los materiales.

Existen varios tipos de métodos de preparación para los diferentes óxidos como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , etc... a continuación se mencionan algunas desventajas de estos métodos:

- Ruta vía solución: Se emplea en la síntesis de películas delgadas, el proceso es en fase líquida, pues tiene la ventaja de controlar la estequiometría, materiales homogéneos y la formación de materiales complejos. Sin embargo, tiene la desventaja de que los precursores son caros, el tiempo de síntesis es largo y la principal impureza es el carbono [37].
- Métodos de (co)-precipitación: Estos implican la precipitación de hidróxidos por la adición de soluciones básicas como (NaOH, NH_4OH , urea) a un material puro,

seguido de un tratamiento de calcinación para obtener sólidos cristalinos. La desventaja es éste método es debido a que no se tiene un buen control en la precipitación, a menudo provoca la formación de partículas de mayor tamaño [32].

- Método Sol-gel. Este método es usado para la síntesis de películas, polvos y membranas. Dos tipos de rutas son conocidas: la ruta no utilizando alcóxidos y la ruta usando alcóxidos. Dependiendo de la aplicación, estos óxidos pueden obtenerse con ciertas propiedades físicas o químicas. Este método tiene muchas ventajas sobre otras técnicas de preparación como: pureza, materiales homogéneos, facilidad y flexibilidad de introducir dopantes, síntesis sencilla, puede obtener un control en la estequiometría y la composición de fases [32,38].
- Método de micro-emulsión. Este es particularmente utilizado para la síntesis de nanopartículas [39].
- Síntesis por combustión. Este proceso envuelve un rápido calentamiento de la solución o compuesto conteniendo mezclas o grupos redox. Durante la combustión, la temperatura llega alrededor de 650 °C en un periodo corto (1-2 minutos) obteniendo un material cristalino, éste no es factible si es que nos interesara una sola fase cristalina [40].
- Síntesis electroquímica. Esta técnica puede utilizarse al preparar películas delgadas como: epitaxiales, súper redes, puntos cuánticos y nanoporos, pero presenta la desventaja que si utilizan sales inorgánicas de titanio en soluciones acuosas estas tienen alta tendencia a hidrolizarse [41].

De los métodos antes mencionados el más utilizado es sol-gel, dadas las ventajas que este posee sobre otras técnicas de síntesis de óxidos.

Ventajas y propiedades cristalinas de Dióxido de Titanio (TiO₂) y Dióxido de Estaño (SnO₂).

Dióxido de Titanio.

En la última década, el semiconductor de dióxido de titanio (TiO₂ llamado titania) ha generado mucho la atención entre los investigadores por las diversas aplicaciones y por tener las peculiaridades siguientes: es químicamente inerte, barato en su producción y exhibe una actividad fotocatalítica en presencia de luz ($\lambda \leq 400$ nm) con una energía igual o mayor al ancho de su banda prohibida. El TiO₂ es considerado como un material biológicamente inactivo para los seres humanos y animales debido a que este material es inerte en el entorno químico y fotoestable a largo plazo, por las propiedades antes mencionadas hace que el TiO₂ sea un compuesto muy interesante en diversas aplicaciones en productos comerciales.

Por ejemplo, la administración de alimentos y medicamentos del gobierno de los Estados Unidos permite hasta el 1% de TiO₂ como ingrediente inerte en los productos alimenticios, aún no se conocen los efectos a largo plazo en la salud [42]. Sin embargo, los estudios toxicidad determinaron que existe un riesgo al inhalar partículas de TiO₂ (inflamación y posible asma) que también está relacionada con la enfermedad de Crohn (enfermedad granulomatosa crónica del tracto gastrointestinal) por ingestión que se ha clasificado como cancerígeno [43,44]. Lo descrito anteriormente ocurre cuando el ser humano se encuentra expuesto por un lapso prolongado y una ingestión de grandes cantidades de TiO₂, Sin embargo, en los productos alimenticios donde es utilizado TiO₂ la proporción debe no ser mayor al 1%.

Las distintas aplicaciones donde se utiliza TiO₂ es para la fabricación de drogas hasta la elaboración de donas, de cosméticos hasta catalizadores, pinturas hasta productos farmacéuticos y de protectores solares hasta celdas solares, se utiliza también como desecante o abrillantador, papel, cerámica, recubrimiento de electrodos de titanio, sensores, es por ello que el TiO₂ se ha clasificado como uno de los óxidos metálicos más utilizados por el ser humano por las diversas aplicaciones mencionadas anteriormente. Sin embargo, la más sobresaliente de las aplicaciones de TiO₂ es el campo de la química, especialmente en fotocátalisis desde que Fujishima y Honda fueron los pioneros en el trabajo de la producción

de hidrógeno en 1972 y desde entonces se ha incrementado el interés del TiO_2 como fotocatalizador [10,31,35,45,46]. El TiO_2 tiene tres estructuras cristalinas: *anatasa*, *brookita* y *rutilo* (ver Fig.7) [47] y la fase de *anatasa* es más activa como fotocatalizador y es menos estable termodinámicamente que la fase *rutilo*.

Las fases cristalinas *brookita* y *anatasa* son meta-estables a baja temperatura, cabe mencionar que en la mayoría de los casos la temperatura de calcinación donde predomina la fase *anatasa* es de 300 a 600 °C y que, generalmente, por arriba de esta temperatura predomina la fase *rutilo* [48].

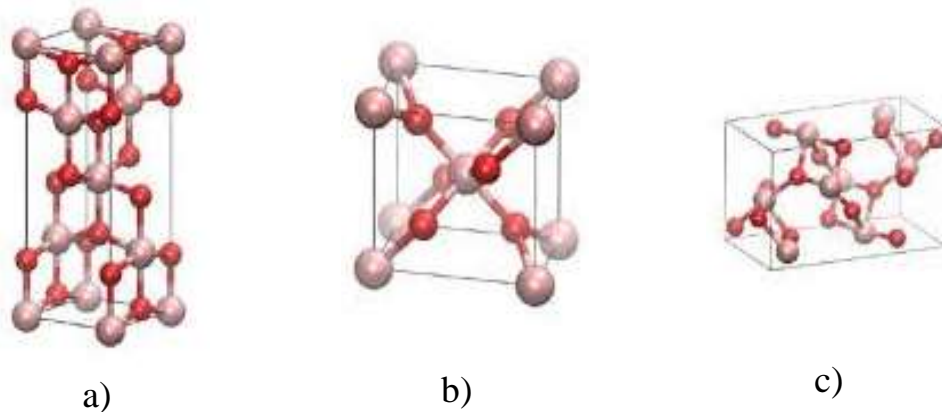


Figura 7. Diferentes fases cristalinas de TiO_2 , donde cada inciso corresponde: a) *anatasa*, b) *rutilo* y c) *brookita*.

La *anatasa* y *rutilo* forman un arreglo tetragonal, mientras que la *brookita* forma un arreglo ortorrómbico. La unidad estructural para los tres arreglos cristalinos es un octaedro (TiO_6) y la variedad en cada una de las estructuras se debe al arreglo de los octaedros. El TiO_2 es un semiconductor de tipo n por sus deficiencias de oxígeno y sus valores de banda prohibida de *anatasa*, *rutilo* y *brookita* son 3.2 eV, 3.0 eV y 3.4 eV.

Dióxido de estaño (SnO₂).

El dióxido de estaño (SnO₂) es semiconductor de tipo n, tiene una estructura cristalina tipo *rutilo* (casiterita) y un ancho de banda prohibida (band gap) de 3.6 eV a temperatura ambiente. Este semiconductor tienen un potencial de oxidación muy alto por los huecos (h⁺) fotogenerados (3.21 V vs ENH (Electrono Normal de Hidrógeno)) y potencial muy bajo de reducción por los electrones (e⁻) fotogenerados (-0.39 V vs ENH), lo que podría ser útil para satisfacer algunas reacciones de oxidación y reducción [49,50].

El SnO₂ es bien conocido debido a las características únicas como; alta transparencia óptica, conductividad eléctrica, alta fotosensibilidad, alta estabilidad química y térmica, una buena disponibilidad, bajo costo y no tóxico. Debido a sus propiedades ópticas, propiedades eléctricas, estabilidad química y mecánica el SnO₂, es utilizado en las diversas aplicaciones en la fabricación de sensores de gas, electrodos conductores transparentes, transistores, como soporte en catálisis o como fotocatalizador por su alta estabilidad química y a su resistencia a en medios ácidos o alcalinos [51,52].

Las características mencionadas anteriormente de SnO₂ son las principales razones para que este semiconductor es utilizado como soporte catalítico o que el ion estaño pueda ser utilizado como un dopante en otra matriz como por ejemplo TiO₂. El TiO₂ y SnO₂ tienen similitudes en la estructura tetragonal (tipo *rutilo*), propiedades electrónicas y radios iónicos similares. El ion estaño cuando se combina con TiO₂ este puede sustituir átomos de Ti (titanio) en la estructura cristalina de TiO₂ formando fácilmente una solución sólida provocando una reducción del ancho de banda prohibida y una disminución en la velocidad de recombinación de electrones y huecos, lo que beneficia con el mejoramiento en la actividad fotocatalítica [32,53–56].

1.1 Hipótesis.

Se espera que la modificación de TiO_2 por el dopaje con estaño retarde la recombinación de los portadores de carga electrón y hueco (e^- y h^+) mejorando las propiedades fotocatalíticas de los materiales para su aplicación en la mineralización de compuestos recalcitrantes como: 2,4-D, 4-clorofenol y fenol

1.2 Objetivo General.

Estudiar los efectos de adicionar átomos de estaño a TiO_2 a diferentes concentraciones utilizando distintas sales precursoras (*tert*-butóxido de estaño (IV), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en la preparación de los fotocatalizadores para la mineralización fotocatalítica de compuestos orgánicos recalcitrantes empleando una fuente de luz UV.

1.3 Objetivos particulares.

- Obtener fotocatalizadores de TiO_2 dopados con distinta relación molar (% mol) de estaño y las referencias de TiO_2 , SnO_2 utilizando el método sol-gel.
- Estudiar el efecto de la sal precursora (*tert*-butóxido de estaño (IV), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en las propiedades fisicoquímicas de los fotocatalizadores.
- Caracterizar las propiedades estructurales, texturales y ópticas de los distintos fotocatalizadores de TiO_2 dopados con diferente precursor de estaño y sus respectivas referencias.
- Determinar los factores que influyen en la actividad fotocatalítica en la mineralización de los compuestos recalcitrantes como: el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 4-clorofenol y fenol en medio acuoso.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

3. Parte Experimental

3.1 Materiales y reactivos

La síntesis de los fotocatalizadores fue realizada por el método sol-gel, los precursores que fueron utilizados son los siguientes: como precursor de TiO_2 isopropóxido de titanio (IV) $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, alcohol isopropílico $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, ácido nítrico (HNO_3 0.01 M), *tert*-butóxido de estaño (IV) ($\text{Sn}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y agua bidestilada.

3.2 Metodología.

El método de preparación para TiO_2 puro fue realizado en una atmosfera de nitrógeno de la siguiente manera: en un matraz de tres bocas de 500 ml se introdujo el isopropanol y el isopropóxido de titanio (IV) en una relación 4:1, el pH de esta mezcla fue ajustado con ácido nítrico a $\text{pH} \approx 3$ y se dejó agitando para obtener una mezcla homogénea. Posteriormente esta solución se dejó en reflujo por 24 horas con agitación. Posteriormente en un segundo matraz se mezcló agua y alcohol isopropílico con una relación de 1:4. Esta solución fue agregada gota a gota al matraz antes mencionado por medio de un matraz de adición, terminando la adición de la segunda mezcla se dejó en reflujo por un lapso de 24 horas. Posteriormente el líquido fue extraído por medio de un rotavapor Buchi a una temperatura de 50°C , el material obtenido fue secado en una estufa por un lapso de 12 horas a una temperatura de 120°C , después el material fue molido, guardado y posteriormente fue realizada su respectiva calcinación, para este material como referencia su simbología es Sn0T , Sn0T2 y Sn0T4 .

3.2.1 Síntesis de los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$.

3.2.1.1 Precursor *tert*-butóxido de estaño.

El método de preparación para TiO_2 dopado con estaño es realizado similarmente en atmosfera de nitrógeno, de la manera siguiente: en un matraz de tres bocas de 500 ml se introduce la relación (4:1:X) de isopropanol, isopropóxido de titanio (IV) y se incorporan las diferentes relaciones molares (donde X corresponde a la %mol de estaño) 0, 0.01, 0.05, 1, 3 y 5 %mol que fueron calculadas de alcóxido de estaño (IV) y su simbología correspondiente es SnXT . El pH de esta solución fue ajustado con ácido nítrico a un $\text{pH} \approx 3$ y se dejó agitando para que la mezcla fuera homogénea. Posteriormente esta solución se deja en reflujo por 24 horas en agitación. Para la obtención de estos materiales fue el mismo procedimiento antes

descrito en cuanto a los tiempos y a las relaciones de alcohol/agua (4:1), extracción del solvente, tiempo de secado, molienda y envasado.

3.2.1.2 Precursor utilizado $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

El método de preparación para $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ con diferente precursor de estaño fue realizado por separado y de la manera siguiente: en un matraz de tres bocas de 500 ml con agitación fue introducida la relación (4:1) de isopropanol, isopropóxido de titanio (IV) manteniendo en agitación. Adicionalmente fue preparada una solución de isopropanol que contiene los diferentes contenidos de 1, 3 y 5 %mol del precursor de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (la cantidad de isopropanol utilizada debe conservarse en la relación antes mencionada), esta solución fue agregada gota a gota a la mezcla que contiene el precursor de titanio hasta lograr una solución homogénea. Una vez terminada la adición de la sal precursora se ajusta a un $\text{pH} \approx 3$ con ácido nítrico y se deja agitando. Posteriormente se deja en reflujo por 24 horas con agitación. Por último, para la obtención de estos materiales se siguió el mismo procedimiento antes detallado, con los tiempos y a las relaciones de alcohol/agua (4:1), extracción del solvente y los respectivos lavados para la eliminación de los cloros de la sal precursora, tiempo de secado, molienda y envasado. Las diferentes concentraciones molares de (%mol) estaño y la nomenclatura utilizada de los distintos materiales sintetizados es SnXT_2 y SnXT_4 para cada uno de los precursores y se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Muestras sintetizadas por el método sol-gel con diferente %mol, precursor de estaño y la simbología utilizada en este texto.

Precursor <i>tert</i> -butóxido de estaño		Precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
% mol	Símbolo	% mol	Símbolo	% mol	Símbolo
0	Sn0T	0	Sn0T2	0	Sn0T4
0.01	Sn01T	1	Sn1T2	1	Sn1T4
0.05	Sn05T	3	Sn3T2	3	Sn3T4
1	Sn1T	5	Sn5T2	5	Sn5T4
3	Sn3T	-	-	-	-
5	Sn5T	-	-	-	-
100	Sn100T	100	Sn100T2	100	Sn100T4

Posteriormente, después de sintetizarlos se procede a tratarlos térmicamente. Una de las técnicas que da información para tratar las muestras térmicamente es el Análisis Termogravimétrico (ATG) y ATD (Análisis Térmico Diferencial).

3.3 Técnicas de Caracterización

3.3.1 Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial.

El análisis de los materiales sintetizados por medio de ATG-ATD fueron realizados en atmósfera de aire, utilizando un equipo Perkin Elmer Diamond Thermogravimeter team model-2200, en un intervalo de 25-900 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y 20 mg de muestra. La información que se obtiene de este análisis es principalmente la determinación del intervalo de temperaturas a la cual se realizará la calcinación de las distintas muestras sintetizadas.

3.3.2 Calcinación de las muestras.

A partir de la información que fue obtenida de los perfiles de ATG-ATD, se procedió a calcinar todos los materiales en flujo de aire (60 ml/min) empleando un reactor de cuarzo con cama de vidrio poroso, la velocidad de calentamiento utilizada fue de 2 °C/min y manteniendo el material a 400 °C durante 4 horas para su posterior caracterización estructural, textural y su actividad catalítica.

3.3.3 Difracción de rayos-X.

Para el análisis de la estructura cristalina de los materiales calcinados a 400 °C se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (DRX) y fue realizado en un difractómetro Bruker D8-Advance con un monocromador de Cu K α con una longitud de ($\lambda=0,154056$ nm). La intensidad de la difracción como función del ángulo 2θ fue medida entre 20° y 100° con un paso de 0.020415°, por 95 s por punto. Los patrones de difracción fueron contrastados con las respectivas tarjetas cristalográficas indexadas por ICDD (International Centre for Diffraction Data) por sus siglas en inglés para cada una de las fases cristalográficas presentes en los materiales estudiados. Para TiO₂ las correspondientes tarjetas son las siguientes: (fase *anatasa* JCPDS PDF 21-1272 Quality: Star (*), fase *rutilo* JCPDS PDF 21-1276 Quality: Start (*), fase *brookita* JCPDS PDF 29-1360 y la fase SnO₂ (casiterita) JCPDS PDF 03-0649 Quality: Star (*).

Esta técnica nos ayuda identificar las distintas fases cristalinas obtenidas después del tratamiento térmico y son comparadas con las tarjetas cristalográficas indexadas en la base de datos de International Centre for Diffraction Data en sus siglas en inglés (ICDD).

3.3.4 Refinamiento Rietveld.

La técnica de difracción de rayos-X es una gran herramienta para la caracterización de materiales cristalinos por sus aplicaciones en el análisis cualitativos, cuantitativos de fases y la determinación de la estructura cristalina. El método Rietveld es una técnica que consiste en ajustar teóricamente los parámetros de red, tensiones de la red y el modelaje de los patrones de difracción de DRX experimentales. Para el refinamiento de la estructura cristalina por el método Rietveld son utilizados los patrones de difracción. En dicho proceso los parámetros de red son modelados y ajustados en un proceso iterativo hasta que convergen los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico, para esta parte del trabajo se implementó en el código TOPAS, versión 4.2. Éste análisis es utilizado para calcular los parámetros de red, composición de fases (si hay mezclas) y tamaño de cristal en estructuras cristalinas al ser perturbada por dopar con pequeñas cantidades de impurezas a la matriz del semiconductor puro.

3.3.5 Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos-X (EFRX).

Para el análisis químico de los fotocatalizadores se utilizó la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X, (X-Ray Photoelectron Spectroscopy por sus siglas en inglés XPS). En un sistema de ultra alto vacío (UHV) de Physical Electronics, Scanning XPS microprobe PHI 5000 Versa Probe II, con un detector analizador de 16 canales con una fuente de rayos X monocromática de Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) a 25 W. El espectro XPS se obtuvo a 45° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) de $E_0 = 115.70$ eV para espectro de barrido completo y $E_0 = 20$ eV para espectros de alta resolución. Se erosionó la superficie de la muestra con Ar⁺ con 1 kV de energía durante 4 min, con corriente de haz 500 nA en 9 mm² y con una densidad de carga de 55.6 nA mm⁻². La presión se mantuvo durante la medición, en 4×10^{-8} Pa. La posición en energía se calibró con el orbital de Ag 3d_{5/2} en la posición de 368.20 eV con una resolución (FWHM) de 0.56 eV, Au 4f_{7/2} en 84.00 eV y C 1s en 284.50 eV. Los espectros se analizaron y deconvolucionaron con el software SDP v 4:1. El resultado obtenido al utilizar esta técnica de caracterización es la identificación de los distintos átomos que contienen nuestros materiales sintetizados, así

como el entorno y estado químico, energía de enlace, abundancia relativa y composición atómica de los distintos átomos que lo contienen.

3.3.6 Espectroscopia Raman.

Los espectros de Raman fueron obtenidos en el intervalo de 100-3500 cm^{-1} usando un Raman DRX Thermo Scientific Microscope equipado con una fuente laser de Nd:YVO₄DPSS. La línea de excitación del láser fue a 532 nm y la potencia del láser fue de 10 mW. Ésta técnica de caracterización es complementaria a difracción de rayos-x, ya que presenta y relaciona los modos de vibración característicos de cada estructura cristalina identificada en cada una de las muestras de los materiales sintetizados.

3.3.7 Fisisorción de Nitrógeno.

Las isothermas de adsorción-desorción fueron realizadas con nitrógeno líquido a -196 °C (77 K), las muestras fueron desgasificada y tratadas térmicamente a 250°C por un tiempo de 12 horas en un equipo Quantachrome Autosorb 3B. Para calcular el área específica se utilizó el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) y para la distribución de tamaño de poro se utilizó el método de BJH (Barrett, Joyner y Halenda). Éste análisis permite conocer las propiedades de textura de los distintos materiales sintetizados (diámetro de poro, distribución de tamaño de poro, tipo de isothermas y área superficial específica).

3.3.8 Espectroscopia UV-Visible.

Los espectros de reflectancia difusa de los sólidos fueron obtenidos con un espectrofotómetro UV-Vis Varian modelo Cary 100 equipada con una esfera de integración en el intervalo de longitudes de onda (200-800 nm) a temperatura ambiente y como referencia fue utilizado el BaSO₄. El ancho de banda prohibida (band gap E_g) de los sólidos fue calculado a partir de los datos de reflectancia difusa utilizando la teoría de Kubelka-Munk modificada ($(F(R)_x/h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$). Las propiedades ópticas de los distintos materiales son realizadas mediante la medición de los espectros de reflectancia difusa, la cual da información del ancho de banda prohibida que está relacionada con el borde de absorción y la generación del par electrón-hueco.

3.3.9 Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier-Piridina (EIRTF-piridina).

El estudio de IRTF-piridina fue realizado en un espectrofotómetro Nicolet modelo 170-SX. Los diferentes fotocatalizadores en polvo se prensan para la obtención de una oblea transparente, la cual es introducida en una celda de vidrio equipada con ventanas de CaF_2 junto con una línea de vacío (1×10^{-3} Torr). Las muestras fueron tratadas a vacío a 380°C por un lapso de 30 minutos con el propósito de limpiar la superficie. Las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente, posteriormente la piridina es introducida a la celda para alcanzar el equilibrio de adsorción. El exceso de piridina es evacuada a la misma temperatura. Posteriormente, la piridina es desorbida de temperatura ambiente a 380°C , los espectros fueron recolectados en intervalos de temperatura de 50°C . La utilización de esta técnica de caracterización permite obtener información del tipo de acidez y la cuantificación de sitios que posee cada uno de los materiales que son clasificados en dos tipos de acidez: Lewis y Brönsted.

3.3.10 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (MEB y EED-RX).

El análisis de EDX-Mapeo fue realizado un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta resolución modelo HRSEM-7600F marca JEOL, con aceleración de 15 KV y con una fuente de emisión de campo. El análisis elemental y mapeo se realizó con un detector Oxford INCA 20 mm^2 . Los polvos se depositaron en cinta de carbono en el portamuestras. La caracterización mediante esta técnica de análisis tiene la intención de conocer morfología de las distintas partículas procedentes después de la calcinación en los distintos materiales, así como también la composición elemental y porcentaje en peso (%peso) de cada uno de los átomos que lo conforman.

3.3.11 Microscopia electrónica de transmisión y microscopia electrónica de alta resolución (MET y METAR)

3.3.11.1 Microscopia electrónica de Transmisión (MET).

Los estudios de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución fueron realizados en un equipo HRTEM 2100F marca JEOL utilizando una fuente de iluminación de campo y una aceleración de 200 KV. Las muestras fueron dispersas ultrasónicamente en butanol y una gota de la suspensión resultante fue depositada sobre una rejilla de cobre recubierto con una

capa delgada de carbón amorfo. Para determinar la distribución del tamaño de partícula d_s para los fotocatalizadores Sn0T y Sn1T fue utilizando la siguiente ecuación $d_s = \frac{\sum ni di^3}{ni di^2}$ donde di , es el diámetro medido directamente de la micrografía MET y ni es el número de partículas medidas con el mismo diámetro di . El análisis se realizó utilizando el programa Comptage V2 y el conteo de al menos 150 partículas para tener una buena aproximación del tamaño de partícula promedio. La intención al utilizar esta técnica de caracterización es obtener la distribución promedio del tamaño de las partículas después del tratamiento térmico de cada material sintetizado.

3.3.11.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

Las microscopias electrónicas de transmisión de alta resolución (METAR) fue medida en un equipo JEOL modelo 2010F equipado con una fuente de emisión de campo y una aceleración de 200 KV. Las muestras fueron dispersas ultrasónicamente en butanol luego una gota de la suspensión resultante fue depositada sobre una rejilla de cobre recubierto con una capa delgada de carbón amorfo. La medición de los planos cristalográficos fue utilizando el programa DigitalMicrograph by the Gatan Software team. Esta técnica de caracterización nos permite medir los parámetros de red de una estructura cristalina, una vez realizado lo anterior se puede decir que fase cristalina tiene el pequeño cristal visto en METAR y que está directamente relacionado con lo observado en el patrón de difracción de DRX.

3.4 Actividad catalítica.

3.4.1 Evaluación fotocatalítica seguida por espectroscopia UV-Vis

En el sistema de reacción para la degradación fotocatalítica de los contaminantes 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), 4-clorofenol y fenol fueron realizadas a temperatura ambiente (25 °C) y utilizando los siguientes aditamentos externos: parrilla de agitación, barra magnética, recirculador de agua a temperatura ambiente, soporte universal, bomba de aire marca BOYU modelo-4000B con un flujo de 60 ml/min y una lámpara de luz UV marca Pen-Ray con una longitud de onda de 254 nm, cuya emisión fue de 2.4 mW/cm². Para llevar a cabo la reacción fotocatalítica fue previamente pesado por separado la cantidad necesaria de contaminante, la cual fue disuelta en agua y posteriormente fue aforada a un litro para obtener una concentración de 40 ppm de 2,4-D, 40 ppm 4-clorofenol y 50 ppm de fenol. Posteriormente se pone a burbujear la solución por un lapso de 4 horas como mínimo para

alcanzar la concentración de 5mg/L de oxígeno disuelto, el cual fue medido en un equipo Orion Star A213 marca Thermo Scientific

Posteriormente fueron tomados 200 ml de la solución burbujeada y fueron depositados en el reactor de vidrio tipo batch enchaquetado para la recirculación de agua, se pesaron 200 mg del fotocatalizador en estudio, el sistema se pone en agitación constante de 700 rpm, fue introducida la lámpara UV la cual está enchaquetada con un tubo de cuarzo, y al mismo tiempo la solución es aireada con el flujo de 60 ml/min para el proceso de degradación.

Para llevar a cabo la reacción de fotodegradación la solución antes mencionada se deja por un lapso de 1 hora en ausencia de luz UV para lograr el equilibrio de adsorción-desorción de la molécula en estudio, a este tiempo se le denomina la hora cero y fue tomada la primera alícuota (5 ml), en el cual fue utilizado un filtro de 0.45 μm de naylon acoplado a una jeringa para observar si hay absorción de la molécula en la superficie del fotocatalizador. Posteriormente se enciende la lámpara UV y comienza el proceso de irradiación. La reacción fue monitoreada por un lapso de 3 horas tomando alícuotas cada 30 min cuyo volumen fue de 3 ml y a cada hora el volumen fue de 5 ml. La reacción fue seguida por un espectrofotómetro UV-Vis Cary 60 marca Agilent Technologies con una velocidad de barrido de 300 nm/min. La concentración del contaminante con respecto al tiempo fue determinada utilizando las respectivas curvas de calibración para cada uno de los compuestos orgánicos y la ecuación de Lamber-Beer al fijar la banda de absorción característica del 2,4-D ($\lambda=282$ nm), 4-clorofenol ($\lambda=278$ nm) y fenol ($\lambda=270$ nm). La espectroscopia UV-Vis se utiliza para seguir la disminución (degradación) o conservación (no hay degradación) del borde de absorción a longitudes de onda características para cada uno de los contaminantes orgánicos con respecto al tiempo de irradiación.

3.4.2 Evaluación de la reacción fotocatalítica por Carbón Orgánico Total (COT).

La reacción también fue seguida mediante la medición del carbón orgánico total utilizando un analizador Shimadzu TOC-VCSN a los diferentes tiempos en la cual se adquieren las alícuotas de las distintas reacciones. La evaluación del contenido total de carbono del compuesto orgánico se sigue a intervalos de tiempo de 30 minutos, y el propósito es degradar el compuesto orgánico a moléculas más sencillas (agua y CO_2).

3.4.3 Evaluación de los fotocatalizadores por Espectroscopia de Fluorescencia.

El procedimiento experimental se realizó a temperatura ambiente de la siguiente manera: se pesaron 0.200 g del fotocatalizador sintetizado en estudio y fueron adicionados por separado a 200 ml de 5×10^{-4} M de ácido tereftálico (Aldrich 98%) en una solución de 2×10^{-3} M de NaOH (Baker 97%). La solución fue agitada continuamente, el sistema de reacción fue irradiado con luz UV por 1 hora. Las muestras que se tomaron fueron al tiempo 0, 15, 30, 45 y 60 minutos se filtran utilizando una membrana de 0.45 μm . Los espectros de fluorescencia de la reacción de la hidroxilación del ácido tereftálico, ácido 2-hidroxitereftálico, a los diferentes tiempos fueron obtenidos a 25 °C en un fluorómetro K2 de ISS (Champaign, IL, USA), con una longitud de onda de emisión de 425 nm por la excitación con longitud de onda de 315 nm. Como una prueba adicional se realizaron mediciones de fluorescencia de la solución de ácido tereftálico irradiada con luz UV en ausencia del fotocatalizador a los mismos tiempos. El experimento tiene el propósito de observar la producción de la especie fotogenerada (radicales OH^{\bullet}) al ser irradiada con una fuente de luz UV mediante la reacción con la molécula sonda. La generación del subproducto bajo esas condiciones está correlacionada con la producción de radicales (OH^{\bullet}) y esto es comparable con la degradación del contaminante orgánico en fase acuosa.

Capítulo 4

Caracterización de
fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$
utilizando
tert-butóxido de estaño (IV)

4. Caracterización de los fotocatalizadores utilizando *tert*-butóxido de estaño.

4.1 Análisis Termogravimétrico y diferencial (ATG y ATD).

La caracterización de los fotocatalizadores Sn0T, Sn1T y Sn5T por medio de análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial fueron realizados en el intervalo de temperatura de 25°C-990°C (ver Figura 8). La pérdida de peso para todos los procesos exotérmicos y endotérmicos involucrados que fue de 13%, 17% y 29% para las muestras en ese orden con respecto al valor de partida originalmente. En la Figura 8, se muestran las curvas de pérdida de peso para cada una de las muestras analizadas y se observa que no hay pérdidas de peso por arriba de 500 ° C. La asignación de los dos picos endotérmicos que exhiben los tres fotocatalizadores (Sn0T, Sn1T y S55T) se encuentran en el intervalo de 27-192 °C, 27-153 °C y 27-160°C, ambos picos endotérmicos son asociados a la pérdida de alcohol residual, agua fisisorbida y agua estructural [57,58].

El análisis de la curva de ATD se pueden observar tres picos exotérmicos para todas las muestras. Los picos exotérmicos para la muestra de Sn0T se pueden observar en las distintas temperaturas en 274 °C, 377 °C y 464 °C, en Sn1T los tres picos se encuentran en 236 °C, 367 °C y 459 °C y por último para la muestra Sn5T se localizan en 238 °C, 374 °C y 454 °C. El primer pico exotérmico es asociado a la combustión de materia orgánica remanente del gel, el segundo pico es atribuido a la eliminación de grupos hidroxilo del material [59] y a la transición del material amorfo a la fase cristalina *anatasa* [60] y el último es atribuido a la transición de fase *anatasa* a *rutilo* [61]. La pérdida de peso por debajo de 500 °C fue continua para todos los materiales, este fenómeno es característico de los materiales homogéneos obtenidos por el método sol-gel y es asociado a la pérdida de grupos hidroxilos de superficie [62].

La síntesis del material de referencia de Sn100T fue sintetizado por el mismo método sol-gel y es caracterizado con el análisis ATG/ATD a las mismas condiciones, esto fue realizado para descartar que el pico exotérmico asociado al proceso de cristalización de SnO₂ (gráfico no incluido) esté traslapado en el intervalo de temperaturas para los dos primeros picos exotérmicos en las muestras Sn1T y Sn5T. El análisis presentó un pico exotérmico en 335 °C y se observó que ya no hay pérdida de peso con el incremento de la temperatura, por lo

que el pico exotérmico fue atribuido a la cristalización de SnO₂, el pico coincide con lo ya reportado en la literatura [61]. El efecto de incorporar SnO₂ en diferente proporción provoca dos efectos en los fotocatalizadores, el primero es la disminución de la temperatura de cristalización de fase amorfa a la fase *anatasa* y el segundo es la aceleración de la transformación cristalina de fase *anatasa* a fase *rutilo* [61]. La información obtenida de los análisis ATG/ATD de SnO₂T (puro) y TiO₂ dopado con estaño fue determinante para que los diferentes materiales se calcinaran a 400 °C.

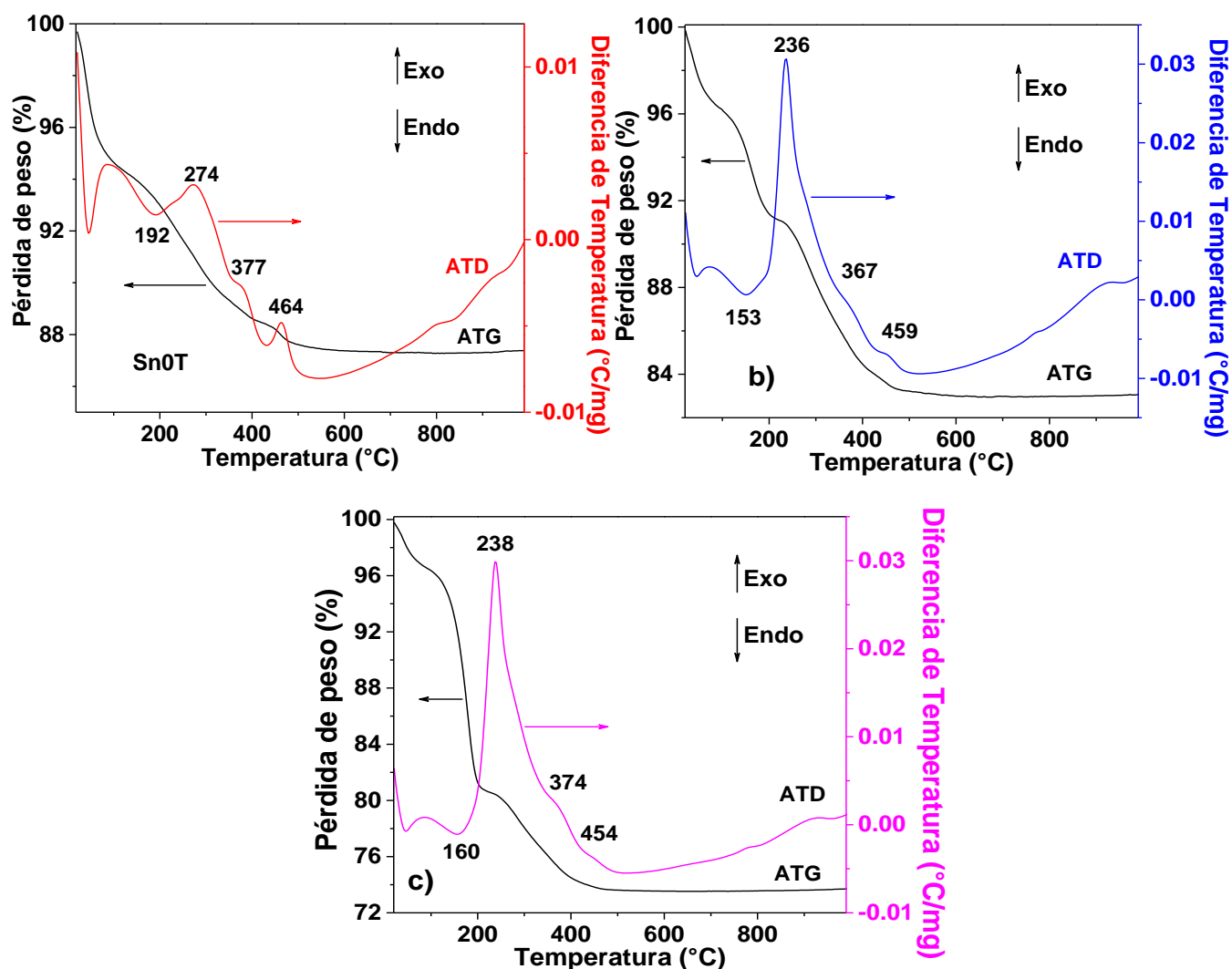


Figura 8. ATG-ATD de los fotocatalizadores sintetizados por el método sol-gel, donde: a) SnO₂T, b) Sn1T y c) Sn5T

4.2 Difracción de Rayos-X-Refinamiento Rietveld

Los materiales sintetizados por el método sol-gel se calcinaron a 400 °C para después ser caracterizados por difracción de rayos-X (DRX); y así obtener información sobre su estructura. En la Figura 9, se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los materiales puros Sn0T, Sn100T y de TiO₂ dopado con diferente contenido de estaño (SnXT), los cuales fueron calcinados a 400 °C durante 4 horas con flujo de aire y una velocidad de calentamiento de 2°C/min. La información obtenida del patrón de difracción de la muestra Sn0T por DRX, se observaron únicamente las señales en 25.28°, 36.94°, 37.80°, 38.57°, 48.05°, 53.89°, 55.06°, 62.12°, 62.69°, 68.76°, 70.31°, 75.03° y 82.66° en 2θ, estas señales son asociadas a TiO₂ en su fase cristalina *anatasa* (JCPDS PDF 21-1272 Quality: Star (*)). El material Sn100T muestra las señales características más intensas de la fase *casiterita* (SnO₂) cuyos ángulos en 2θ se encuentran en 26.59°, 33.88°, 37.95°, 51.78°, 54.76°, 61.89 y 65.98° de acuerdo a la tarjeta indexada (JCPDS PDF 003-0649 Quality: Star (*)). En las muestras dopadas con diferente % mol de estaño, se puede observar la cristalización de la fase *brookita* de TiO₂ de acuerdo a la tarjeta indexada (JCPDS PDF 29-1360 Quality: Star (*)), como se observa en la Figura 9.

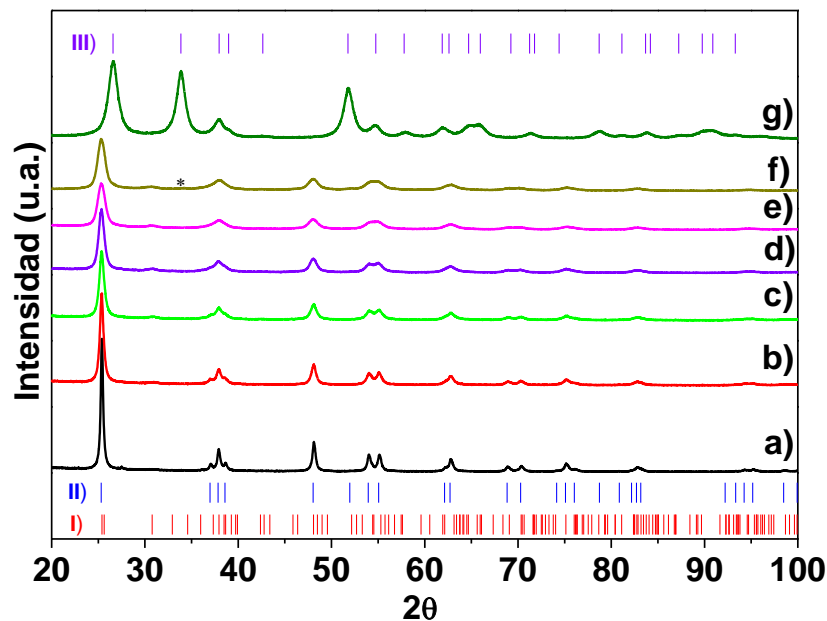


Figura 9. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras calcinadas a 400 °C, a) Sn0T, b) Sn01T, c) Sn05T, d) Sn1T, e) Sn3T, f) Sn5T y g) Sn100T. * Representa la cristalización y segregación de la fase *casiterita* de SnO₂ en f) Sn5T.

La cristalografía de las fase cristalina *anatasa* y *brookita* fueron identificadas por DRX en los fotocatalizadores y éstas fases son bien conocidas en la literatura [63,64]. Las marcas verticales dentro de la Figura 9 en la parte inferior corresponden a las reflexiones de Bragg de la fase cristalina *brookita* (I), *anatasa* (II) de TiO_2 y por último en la parte superior corresponde a (*casiterita*) SnO_2 (III).

Los patrones de difracción fueron refinados por el método Rietveld (ver Figura 9); este tipo de análisis fue realizado para estudiar el efecto del ion Sn^{4+} en las propiedades del cristal de ambas fases cristalinas, de este estudio se obtiene información sobre los parámetros de red, tamaño del cristal y las concentraciones relativas de *anatasa* y *brookita* en las muestras dopadas. Los valores iniciales de las coordenadas relativas para la *brookita* son reportadas por Meagher y Lager [64]. Para mostrar la similitud entre el difractograma de rayos-X experimental y los datos calculados, se muestra el grafico típico de refinamiento Rietveld en la Figura 10, el cual corresponde a la muestra dopada con el 1% mol de estaño (Sn1T).

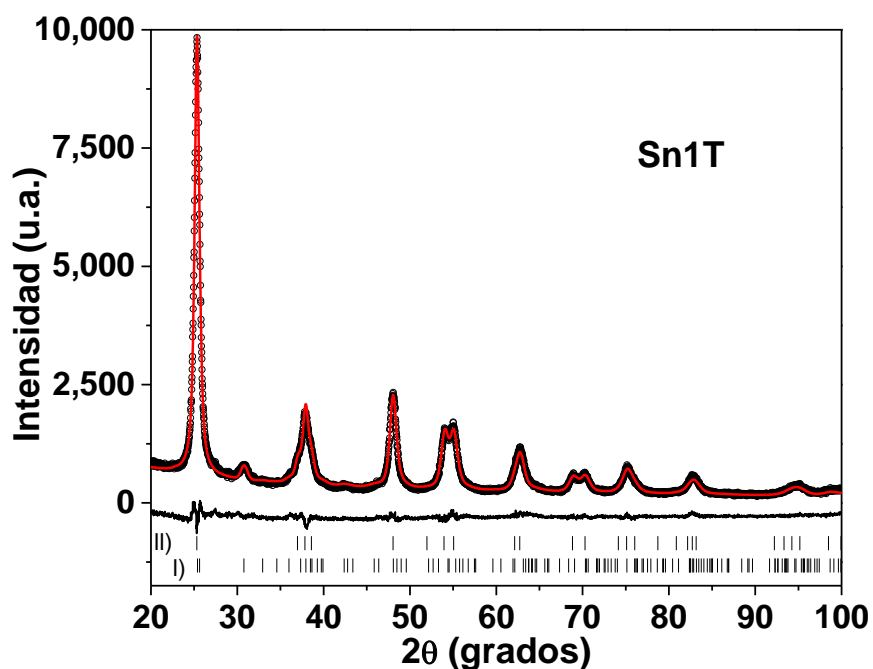


Figura 10. Patrón de difracción de Rayos-X experimental (puntos) y calculado por refinamiento Rietveld (línea continua roja) del fotocatalizador Sn1T. La línea debajo de ellos corresponde a la diferencia entre ambos y las líneas verticales representan las reflexiones de Bragg de la fase *brookita* I) y la fase *anatasa* II) de TiO_2 .

En la Tabla 3, se muestran los parámetros de red, tamaño del cristal y composición de la fase *anatasa* y *brookita*. Las cuantificaciones fueron obtenidas del refinamiento Rietveld en función de la concentración molar de estaño (Sn^{4+}) y se pueden ver a continuación.

Tabla 3. Parámetros de red, composición de fases cristalinas y tamaño de cristal de los fotocatalizadores SnXT en función de la concentración molar de estaño caracterizados por DRX-Refinamiento Rietveld

Muestra	<i>Anatasa</i>			<i>Brookita</i> ^a	
	Parámetros		Tamaño	Tamaño	Concentración de
	celda unitaria (nm)		cristal	cristal	relativa de fase
	<i>a</i>	<i>c</i>	(nm)	(nm)	(% peso)
Sn0T	0.378502 (12)*	0.950208 (35)	28.1(2)	-	-
Sn01T	0.378637 (19)	0.949578 (55)	23.5(2)	17.2(17)	4.12(1)
Sn05T	0.378628 (27)	0.949274 (80)	19.5(2)	14.9(11)	7.9(4)
Sn1T	0.378660 (33)	0.949151 (98)	17.2(2)	14.0(9)	9.3(4)
Sn3T	0.378780 (12)	0.948840 (39)	13.2(2)	11.2(5)	10.7(3)

(*) Los números entre paréntesis representan su desviación estándar respectiva.

^a Parámetros de red de *brookita* consideradas constantes $a=0.9174$, $b=0.5449$ y $c=0.5138$ nm.

Los datos que se muestran en la Tabla 3, muestran la incorporación de estaño a TiO_2 . El incremento de la cantidad de estaño se ve reflejado en la modificación del tamaño de cristal de *anatasa* (la cual se ve afectada con una reducción del 50% comparado con el tamaño del no dopado) y al mismo tiempo se puede observar que hay un incremento en la concentración en peso de la fase *brookita*. La disminución del tamaño del cristal con respecto al aumento de la concentración de estaño puede ser asociada a la diferencia del radio iónico de Ti^{4+} y Sn^{4+} . La estructura basada en coordinación 6, la presentan la fase *anatasa* y *brookita*; los radios iónicos asociados a Ti^{4+} y Sn^{4+} son 0.605 Å y 0.690 Å respectivamente [64–66]. La diferencia entre el tamaño del radio iónico es alrededor del 14%, esta diferencia en tamaño puede generar una perturbación en la estructura de *anatasa*, como se puede observar en la Tabla 3 con la inhibición del crecimiento de los cristales. El mismo efecto sucede en la fase

brookita con el aumento de la concentración de estaño, el cual inhibe el crecimiento de los cristales (ver Tabla 3). Sin embargo, mediante el análisis de DRX la muestra que contiene el 5% mol de estaño presenta segregación de SnO₂, esto indica que es límite de solubilidad del ion Sn⁴⁺ para que este se incorpore a la estructura de TiO₂ (ver Figura 9). En la Tabla 3, se puede observar que hay un incremento en los parámetros de red de *anatasa*, para la muestra sin dopar tiene el valor del parámetro de celda $a=0.378502$ (12) nm y para la muestra dopada con el 3% mol el parámetro de celda $a=0.378780$ (12) nm, esto es una evidencia de que el ion Sn⁴⁺ es más grande y es incorporado, al menos parcialmente, a la estructura cristalina de *anatasa*. El análisis de la incorporación del ion Sn⁴⁺ a la estructura cristalina de *brookita* no fue realizada debido a que bastantes reflexiones de Bragg se traslapan con las de *anatasa*. Otra razón es por tener menor concentración de fase y al tamaño pequeño del cristal, lo que produce picos de difracción menos intensos y amplios. Todos estos factores antes mencionados hacen complicado el tener una tendencia considerable en los parámetros de reticulares de la *brookita* para cualquier cantidad incorporada de Sn⁴⁺. En este trabajo, los parámetros de red de la *brookita* se modelaron como constantes como se ha reportado de acuerdo a la literatura [64].

El efecto al incorporar el ion Sn⁴⁺ a la estructura cristalina de TiO₂ es la producción de la fase *brookita* y el aumento de la concentración relativa (% peso) con el aumento del % moles de Sn⁴⁺. La razón por la cual la fase *brookita* fue favorecida es probablemente por la sustitución de Sn⁴⁺ por Ti⁴⁺ en las diferentes especies de titanio tetraédrico [TiO₄] y titanio octaédrico [TiO₆], esta sustitución modifica la energía de distorsión de la red [67]. Por último, en la muestra de TiO₂ dopada con el 5% mol de estaño (Sn⁴⁺) su señal no se alcanza a observar en el difractograma, por lo que el pico característico muestra una señal relativamente débil, por lo que la mayor parte de Sn⁴⁺ se incorpora en la red de TiO₂ y el resto forma especies aisladas segregadas de SnO₂ en la superficie de TiO₂.

4.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (EFRX).

La caracterización química de la superficie de los diferentes materiales fue determinada por la técnica de Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X (sus siglas en ingles XPS). Los espectros de barrido completo (survey) de los materiales Sn0T, Sn1T y Sn100T se muestran en la Figura 11, donde se observan todos los orbitales que contiene los espectros de los elementos; titanio (Ti 2p), oxígeno (O 1s), carbono (C 1s) y estaño (Sn 3d) [30,66,68].

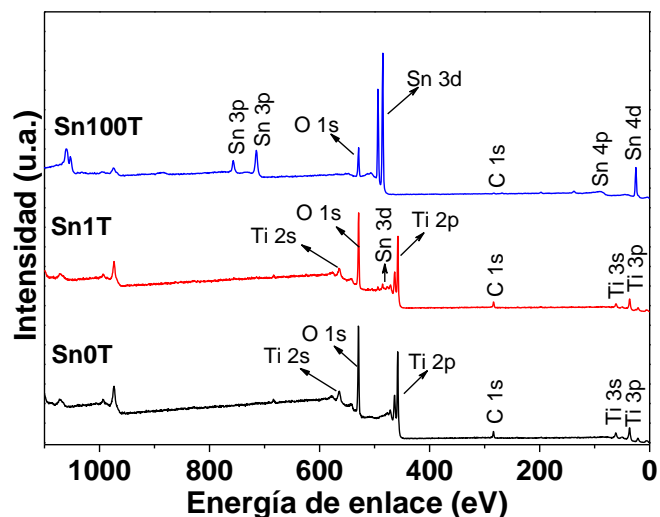
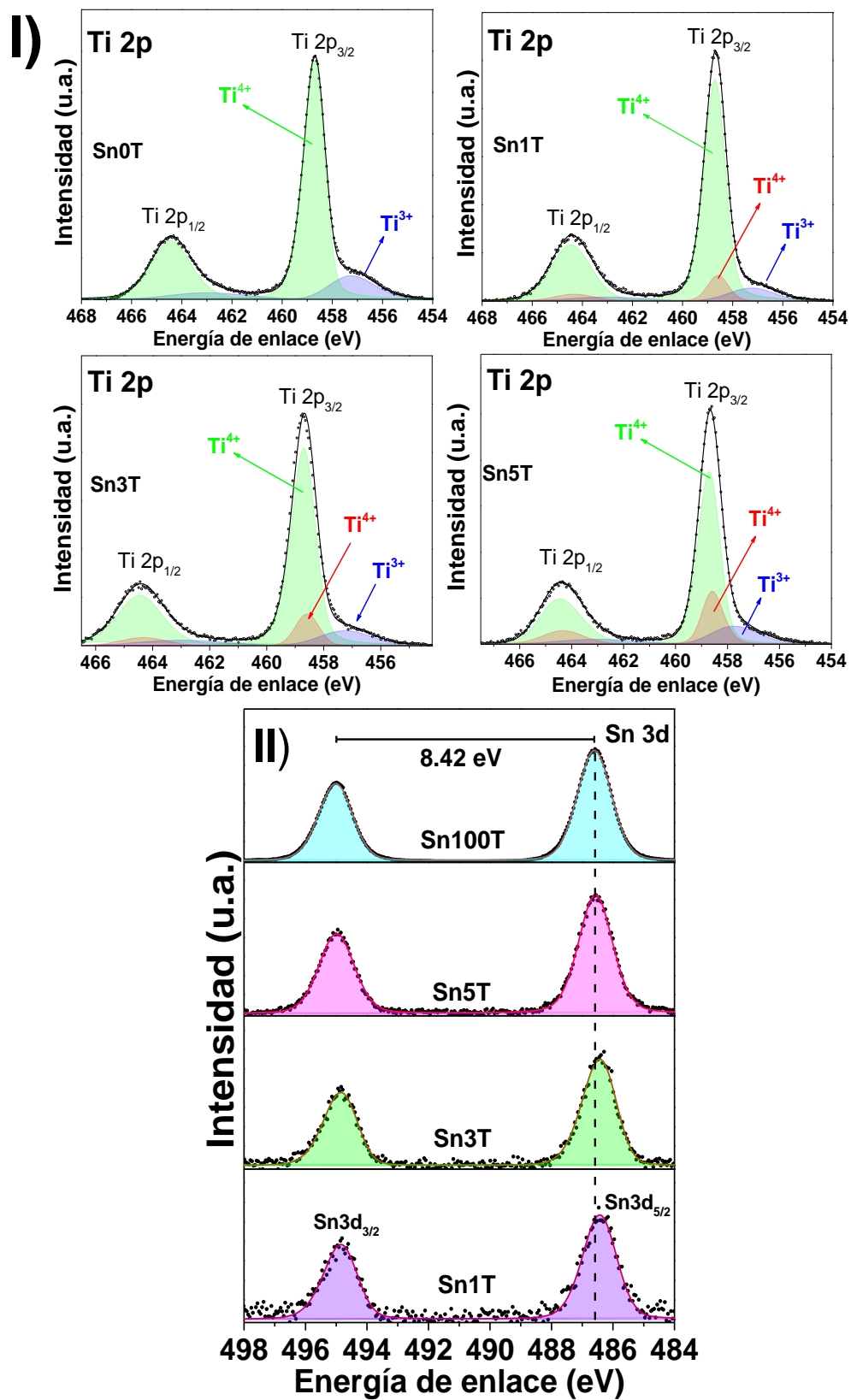


Figura 11. Espectros de barrido completo (XPS survey) de las muestras Sn0T, Sn1T y Sn100T, donde cada elemento se representa titanio (Ti), oxígeno (O), carbono (C) y estaño (Sn)

La calibración fue realizada con el pico de carbono (C 1s) con una energía enlace localizada en 284.50 eV. Los espectros de alta resolución en la región de Ti 2p y Sn 3d para las muestras de referencia y las dopadas con estaño se muestran en la Figura 12. En la Figura 12-1), se observan los espectros de alta resolución en la región de Ti 2p de las muestras mencionadas anteriormente y además presentan dos picos asimétricos correspondientes al acoplamiento spin-orbita de Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2}. La diferencia energética entre ambos picos Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} es 5.75 eV. Por medio de la deconvolución del espectro de alta resolución de Ti 2p_{3/2} en la muestra Sn0T se observan dos contribuciones, éstas contribuciones son asociados a diferentes estados de oxidación cuyas energías de enlace se sitúan en 458.70 eV y 457.24 eV (ver Tabla 4). La primera energía de enlace corresponde a la presencia del estado químico Ti⁴⁺ en la estructura de TiO₂, sin embargo; varios autores reportan diferentes energías de enlace para este estado químico [30,68,69], por lo que en este trabajo asociaremos la energía de enlace obtenida de la deconvolución para la fase *anatasa* de TiO₂, que es la más abundante determinada por difracción de rayos-X.



La segunda contribución a menor energía de enlace 427.24 eV corresponde a Ti_2O_3 cuando titanio tiene valencia Ti^{3+} (ver Tabla 4). La reducción de titanio se produce porque TiO_2 es afectado cuando cambian sus condiciones de entorno, como someter la muestra a presiones de ultra alto vacío y por la erosión con un haz de iones Ar^+ para minimizar la cantidad de carbono en la superficie del material (Ver detalles en Capítulo 3). La abundancia relativa de cada una de las especies fue determinado mediante el análisis de deconvolución (Tabla 4). Para los materiales dopados con diferente concentración de estaño se puede observar que existe una tercera contribución ($Ti\ 2p_{3/2}$) con una energía de enlace localizada en 458.58 eV, este puede ser asociado a Ti^{4+} en la red de TiO_2 en fase *brookita* y su respectiva abundancia relativa se observa en la Tabla 4.

Tabla 4. Energías de enlace (eV) y abundancia relativa para cada una de las especies de Ti 2p, O 1s, y Sn 3d en los fotocatalizadores de TiO_2 , SnO_2 y TiO_2 dopado en función del contenido de estaño.

Muestra	TiO_2		Ti_2O_3	Oxígeno		SnO_2	
	<i>Anatasa</i>	<i>Brookita</i>	$Ti2p_{3/2}$	O 1s		Sn 3d	
	$Ti2p_{3/2}$	$Ti2p_{3/2}$		Ti-O _{red}	Ti-OH _{sup}	Sn3d _{5/2}	Sn3d _{3/2}
	eV						
Sn0T	458.70 (84.4) ^a	-	457.24 (15.6)	529.99 (91.2)	531.31 (8.8)		
Sn01T	458.70 (83.2)	458.58 (4.3)	457.24 (12.5)	530.05 (90.8)	531.50 (10.6)	486.50 (60.0)	494.92 (40.0)
Sn05T	458.70 (82.8)	458.58 (8)	457.24 (9.2)	530.02 (92.4)	531.61 (7.6)	486.49 (66.4)	494.91 (33.6)
Sn1T	458.70 (82)	458.58 (9)	457.24 (9)	529.95 (93.6)	531.34 (6.4)	486.43 (58.3)	494.85 (41.7)
Sn3T	458.70 (77.7)	458.58 (10.6)	457.24 (11.7)	530.08 (92.5)	531.31 (7.5)	486.43 (59.5)	494.85 (40.5)
Sn5T	458.70 (66.8)	458.58 (19.9)	457.24 (13.3)	530.00 (86.5)	531.25 (13.5)	486.57 (59.4)	494.99 (40.6)
Sn100T	-	-	-	530.50* (92.1)	531.92* (7.9)	486.60 (59.19)	495.02 (40.9)

()^a El número entre paréntesis corresponde a la abundancia relativa obtenida del análisis de deconvolución de los espectros de alta resolución para cada elemento Ti 2p, O 1s y Sn 3d.

()* Corresponde a la energía de enlace de oxígeno (O 1s) de SnO_2 .

La energía de enlace de Ti_2O_3 en todas las muestras son 457.24 eV y 462.99 eV para el doblete spin-orbita de $Ti\ 2p_{3/2}$ and $Ti\ 2p_{1/2}$, respectivamente.

En la Figura 12-II, se muestra el espectro de alta resolución de Sn 3d. En este espectro se observaron dos picos asociados al acoplamiento spin-orbita de Sn 3d_{5/2} y Sn3d_{3/2} con una diferencia $\Delta E=8.42$ eV. La energía de enlace del pico central asociado a Sn 3d_{5/2} de Sn100T

tiene el valor de 486.60 eV de acuerdo a nuestra medición y en la literatura se ha reportado en 486.5 eV para SnO₂ y Sn_{metálico} una energía de 485.00 eV [68,70] por lo que hay una ligera diferencia con nuestro resultado experimental. Para los diferentes fotocatalizadores dopados con estaño, el pico central de Sn 3d_{5/2} se desplaza a menor energía, esto demuestra que el ion Sn⁴⁺ fue incorporado a la red de TiO₂ (ver Figura 12-1 y Tabla 4). Por otro lado, el fotocatalizador Sn5T se desplaza hacía el valor de referencia, esto es indicativo de que la concentración del dopaje de Sn⁴⁺ fue incorporada parcialmente a la red de TiO₂, por lo que este se segrega cristalizando como una especie aislada de SnO₂, este hecho fue detectado por RDX-Rietveld. Las energías de enlace obtenidas de la deconvolución del espectro de alta resolución de O 1s (no mostrado), se obtienen dos energías de enlace asociadas a oxígeno en la red (Ti-O_{red}) y especies de Ti-OH_{sup} en la superficie del material que son atribuidas al agua fisisorbida como lo han reportado varios autores [66,68,70]. Sus valores respectivos se reportan en la Tabla 4.

4.4 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman fue utilizada como una técnica de caracterización adicional para determinar la influencia del contenido de estaño en la composición de las fases cristalinas en TiO₂. Los espectros Raman de los fotocatalizadores sintetizados (no incluido el SnO₂) se pueden observar en la Figura 13 a) y b).

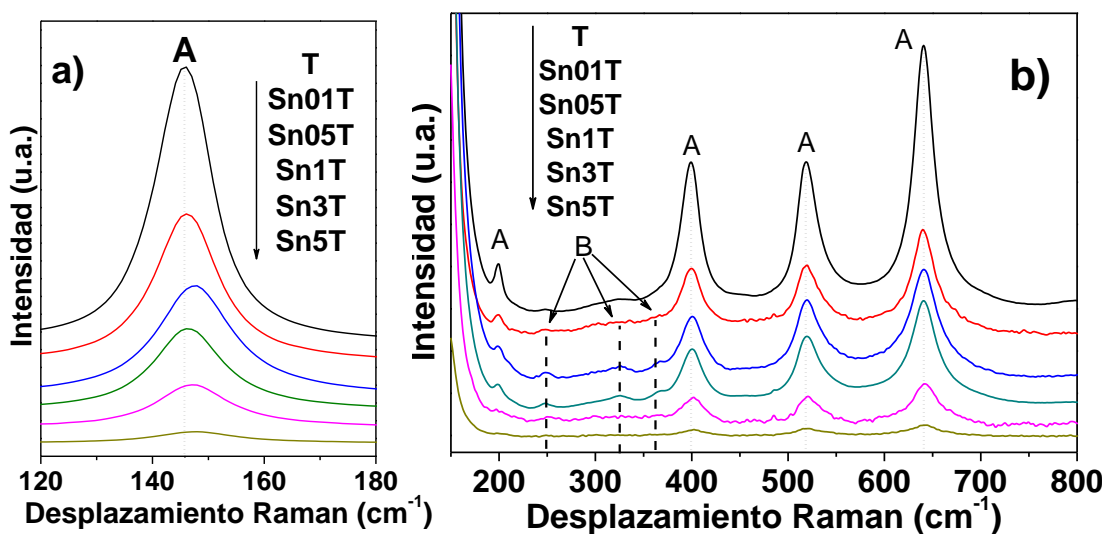


Figura 13. Espectros Raman de los fotocatalizadores de TiO₂ y TiO₂ dopado con estaño calcinados a 400 °C, donde a) en el intervalo de 120-180 cm⁻¹ y b) entre 180-800 cm⁻¹.

Los espectros muestran modos vibracionales bien definidos y claramente localizados en: 143 cm^{-1} (E_g), 198 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 518 cm^{-1} (B_{1g} y A_{1g}) y 640 cm^{-1} (E_g), estos corresponden a los seis modos fundamentales (E_g , B_{1g} y A_{1g}) e indican la presencia de la fase *anatasa* [66,68,70–72] y es señalada como A en la Figura 13-a) y b). En la misma Figura 13-b) se pueden observar otros modos vibracionales fundamentales con una intensidad muy baja localizados en 250 cm^{-1} , 325 cm^{-1} y 366 cm^{-1} ; estos modos vibracionales corresponden a la fase *brookita* (denotada como B) de TiO_2 [66,68,70,73].

En la Figura 13-b), no fueron detectados los modos de vibración fundamentales localizados en 490 cm^{-1} , 574 cm^{-1} , 636 cm^{-1} y 776 cm^{-1} que corresponden a la segregación de SnO_2 en los fotocatalizadores, este hecho es corroborado por RDX-Rietveld. El efecto de dopar a TiO_2 con estaño por debajo del 3% mol causa la coexistencia de *anatasa* y *brookita* y la inhibición del crecimiento del cristal. Sin embargo, al incrementar la concentración al 5% mol, que es el valor máximo debido a que una fracción se incorpora a la red y existe la segregación de partículas de SnO_2 en la superficie de TiO_2 , esto es consistente por los resultados obtenidos de RDX-Rietveld y XPS.

4.5 Propiedades Texturales.

Las isothermas de adsorción-desorción de los diferentes materiales calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K (ver Figura 14 a y b)). Las isothermas de adsorción-desorción de los fotocatalizadores dopados con estaño se pueden observar en la Figura 14-b). Los materiales antes mencionados presentan isothermas de tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC para materiales mesoporosos [74]. El ciclo de histéresis que presentan los materiales antes mencionados son del tipo H1, este ciclo es característico en materiales mesoporosos [75]. Para los materiales de referencia Sn0T (TiO_2) y Sn100T (SnO_2) muestran isothermas del tipo IV (ver Figura 14-a)), sin embargo, el tipo de histéresis asignado es H3 (consiste en poros entre placas en la región de los mesoporos) y H1 respectivamente. Las propiedades texturales de los distintos fotocatalizadores se pueden observar en la Tabla 5.

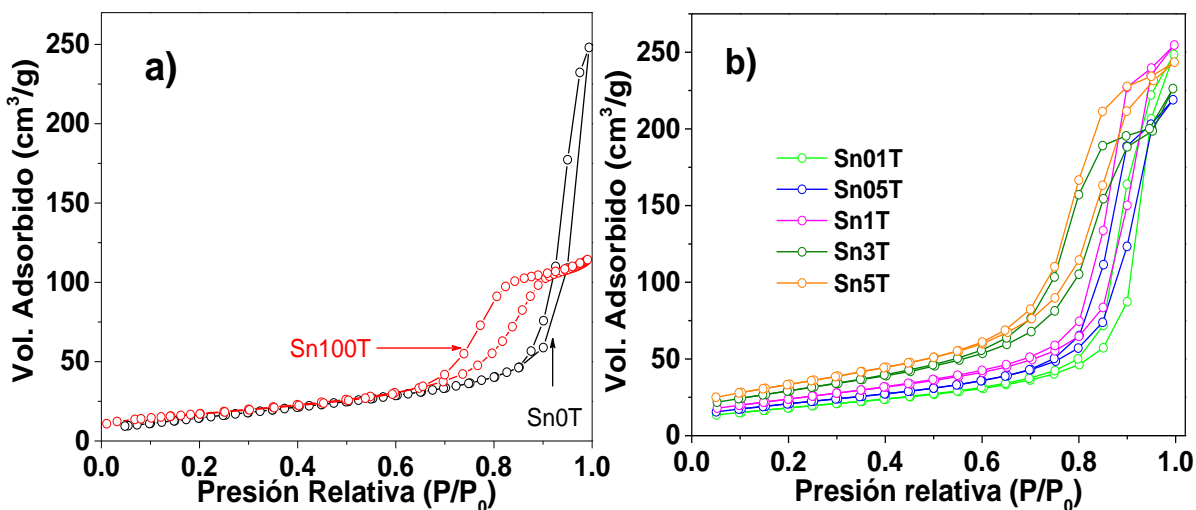


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción para los diferentes fotocatalizadores, a) Sn0T y Sn100T y b) Sn01T, Sn05T, Sn1T, Sn3T y Sn5T.

Los resultados muestran que al incorporar distinto % mol de estaño el área superficial se ve modificada con el incremento del área en el intervalo de $66\text{-}120\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ comparada con respecto a Sn0T ($59\text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Este aumento del área superficial otros autores lo han observado por la adición de estaño en diferentes porcentajes a TiO_2 [76,77]. Una evidencia del aumento del área superficial por la incorporación de diferente contenido de estaño a TiO_2 , es la reducción del tamaño de cristal de ambas fases (*anatasa* y *brookita*), lo anterior es confirmado por DRX. El volumen de poro para las muestras por debajo del 1% mol de estaño no sufre un cambio significativo y por arriba del 1% mol sufre un ligero cambio en el volumen de poro. El diámetro promedio de poro (moda) para Sn0T (TiO_2) fue de 34 nm y para las muestras dopadas con 1% mol y 5 %mol fue de 17.8 y 9.5 nm, esta disminución es correlacionada con la disminución del tamaño del cristal de los fotocatalizadores.

Tabla 5. Propiedades texturales, banda prohibida (E_g) y cálculo de acidez por adsorción de piridina (calculada a 150 °C) de los fotocatalizadores calcinados a 400 °C.

Muestra	Área BET (m^2g^{-1})	Vol. Poro (cm^3g^{-1})	Diámetro poro (nm)	E_g (eV)	Acidez total ($\mu\text{molg}^{-1}\text{cat}$)
Sn0T	59	0.384	35.0	3.22	99
Sn01T	55	0.384	17.8	3.20	94
Sn05T	75	0.383	17.3	3.18	134
Sn1T	87	0.393	17.3	3.21	177
Sn3T	106	0.350	9.4	3.19	154
Sn5T	120	0.376	9.5	3.16	129
Sn100T	57	0.110	8.0	3.6	-

4.6 Espectroscopia UV-Vis (Reflectancia Difusa)

La Figura 15 muestra los espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores sintetizados, en este gráfico se puede observar que de acuerdo a la estructura de bandas de TiO_2 su absorción en el UV es atribuido principalmente a la transiciones electrónicas de la banda de valencia del orbital de O^{2-} a la banda de conducción del orbital de Ti^{4+} ($O\ 2p \rightarrow Ti\ 3d$) [68]. El cálculo de la banda prohibida (E_g) de los fotocatalizadores se muestra en la Tabla 5, donde podemos observar que los valores de banda prohibida de los materiales de TiO_2 -dopados con distinta concentración molar (%mol) de estaño se encuentran en el intervalo de 3.21-3.16 eV comparado con la referencia de Sn0T con un valor de 3.22 eV y 3.6 eV para Sn100T (no mostrado). La incorporación de diferente contenido de estaño a TiO_2 modifica las propiedades ópticas ocurriendo un ligero desplazamiento hacia la región del rojo [31,66]. La posible razón del desplazamiento puede ser por incremento de la cantidad de *brookita* [31], que fue detectada por XPS, Raman, DRX y cuantificada por el refinamiento Rietveld ó por la disminución del tamaño de partícula por la incorporación de diferente contenido de estaño.

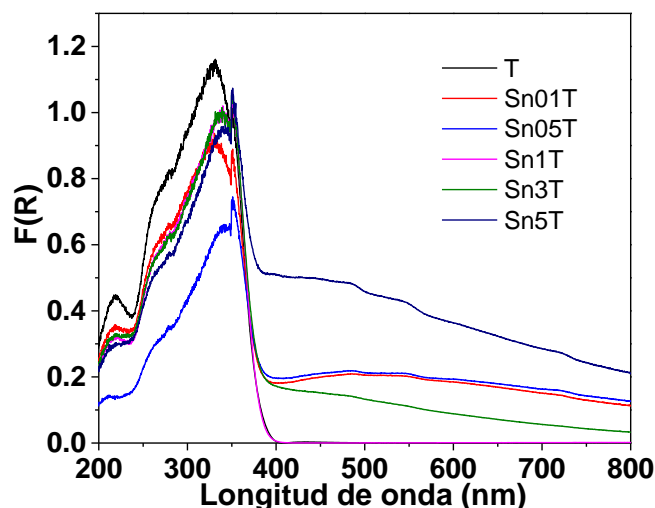


Figura 15. Espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores calcinados a 400 °C.

4.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier-Piridina (EIRTF-piridina).

La determinación de las propiedades ácidas de los diferentes fotocatalizadores calcinados a 400 °C, se realizó por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con la adsorción de piridina como molécula sonda (EIRTF-piridina) y la cuantificación de los sitios ácidos y el tipo de acidez que pudieran presentar los diferentes materiales en estudio. En la Figura 16, se pueden observar los espectros de termodesorción obtenidos de EIRTF-piridina de Sn0T y Sn1T a las distintas temperaturas de tratamiento.

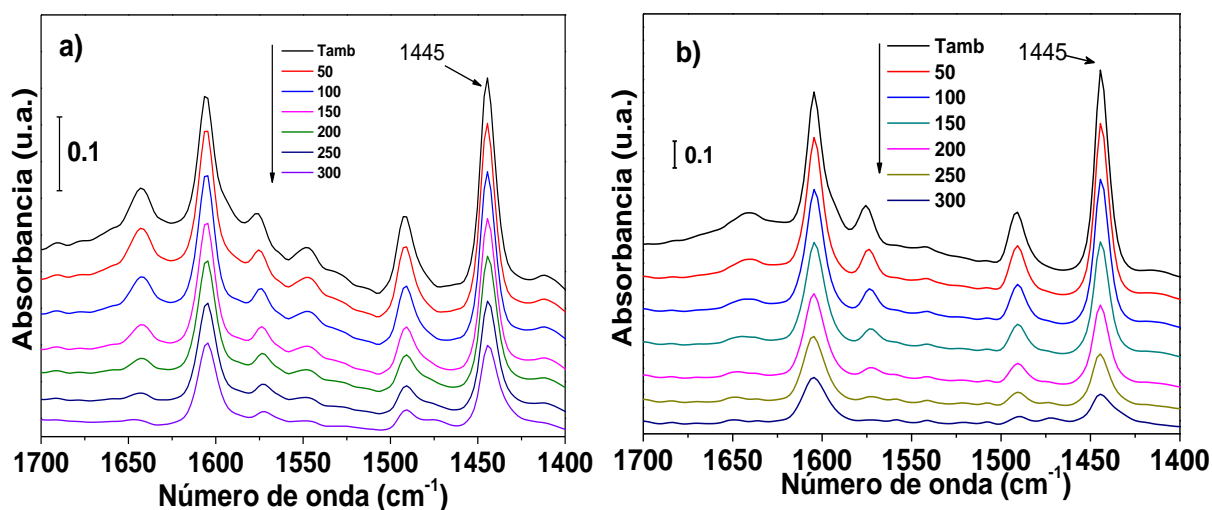


Figura 16. Espectros de IRTF-piridina (termodesorción) de los fotocatalizadores Sn0T a) y Sn1T b).

Los sitios ácidos de tipo Lewis se presentan en 1445, 1490, 1575, 1606 cm^{-1} y los Brönsted se localizan en 1640 y 1540 cm^{-1} que son característicos del ion piridonio de piridina en este tipo de sitio [78,79]. El tipo de acidez que presentó el fotocatalizador Sn0T (TiO_2) es tipo Lewis y Brönsted (ver Figura 16a). En la literatura se ha reportado, que la acidez de tipo Lewis esta correlacionada con los grupos hidroxilo superficiales en TiO_2 [13]. Sin embargo, al incorporar distinto contenido de estaño a TiO_2 el tipo de acidez que prevalece es de tipo Lewis, como se muestra para el fotocatalizador Sn1T (ver Figura 16b). La cuantificación de los sitios ácidos fue calculada de acuerdo al método propuesto por Emeis [80]. Los valores obtenidos de la acidez total cuantificada son reportados a 150 °C para cada uno de los fotocatalizadores y se muestran en la Tabla 5.

La incorporación de diferente concentración (% mol) de estaño a TiO_2 incrementa la acidez en el intervalo de 129-177 $\mu\text{molg}^{-1}_{\text{cat}}$ comparados con el fotocatalizador Sn0T (99 $\mu\text{molg}^{-1}_{\text{cat}}$). Este aumento de acidez puede ser asociado a que el ion estaño se encuentra incorporado en la red cristalina de TiO_2 provocando que tenga una mayor cantidad de hidroxilos en superficie.

4.8 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El estudio de microscopía electrónica de barrido para los fotocatalizadores Sn0T y Sn1T se pueden observar en la Figura 17. Las imágenes muestran que ambos fotocatalizadores tienen distintas morfologías, con cristales grandes para el fotocatalizador Sn0T (Figura 17a) y para el Sn1T (Figura 17b) y muestran pequeñas placas no uniformes y cristales de diferentes tamaños.

4.8.1 Espectroscopia de Energía dispersiva de rayos-X (EDS).

El análisis y el mapeo elemental nos permite identificar cada uno de elementos, en este caso para la muestra de Sn0T fueron identificados titanio (Ti) y oxígeno (O) como se puede observar en la Figura 17-a. Para el fotocatalizador Sn1T se identificaron los elementos titanio (Ti), oxígeno (O) y estaño (Sn) como se puede observar en la Figura 17-b). El análisis elemental de estaño (Sn^{4+}) en fotocatalizador Sn1T se puede observar que el ion está totalmente disperso de manera uniforme y no forma agregados de SnO_2 , este hecho fue corroborado por DRX. La composición elemental de cada uno de los elementos se puede observar en la Figura 17a) y b).

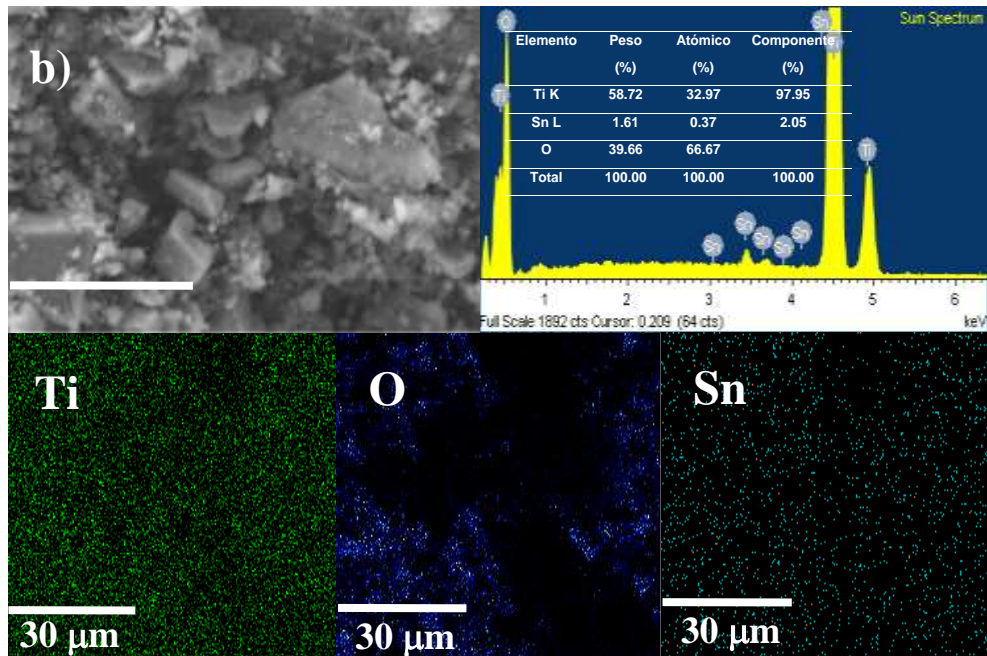
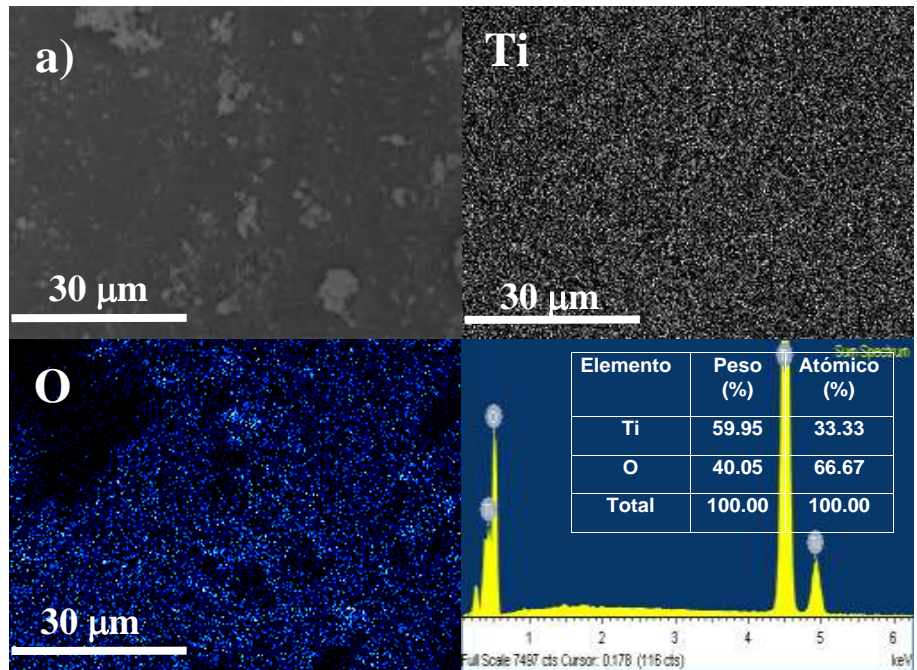


Figura 17. MEB y análisis de EDS-mapeo del fotocatalizador Sn0T a) y Sn1T b), la simbología utilizada corresponde a los siguientes elementos de la siguiente manera: titanio (Ti), oxígeno (O) y estaño (Sn).

4.9 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El propósito de utilizar esta técnica fue determinar la distribución del tamaño de partícula y el tamaño promedio de partícula a partir de las imágenes de MET de los fotocatalizadores seleccionados Sn0T y Sn1T (ver Figura 18c y d). El tamaño de partícula promedio para Sn0T y Sn1T fue de 28.4 y 13.5 nm (ver Figura 18-a y 18-b). Las partículas sintetizadas por el método sol-gel son muy similares, pero de diferente tamaño. Sin embargo, esta técnica de caracterización no puede distinguir las fases cristalinas (*anatasa* y *brookita*) detectadas por DRX-Refinamiento Rietveld, Raman y EFRX (XPS). La distribución del tamaño de nanopartículas del material Sn0T se puede observar que tiene partículas en el intervalo entre 15-40 nm, mientras que el material Sn1T el intervalo de las partículas se encuentra entre 8-20 nm. Estos resultados muestran que al dopar con 1% mol de estaño a TiO_2 , tal ion inhibe el crecimiento del cristal y a mayor concentración de estaño, el tamaño de partícula es menor. Lo anterior es consistente con los resultados de DRX-Refinamiento Rietveld.

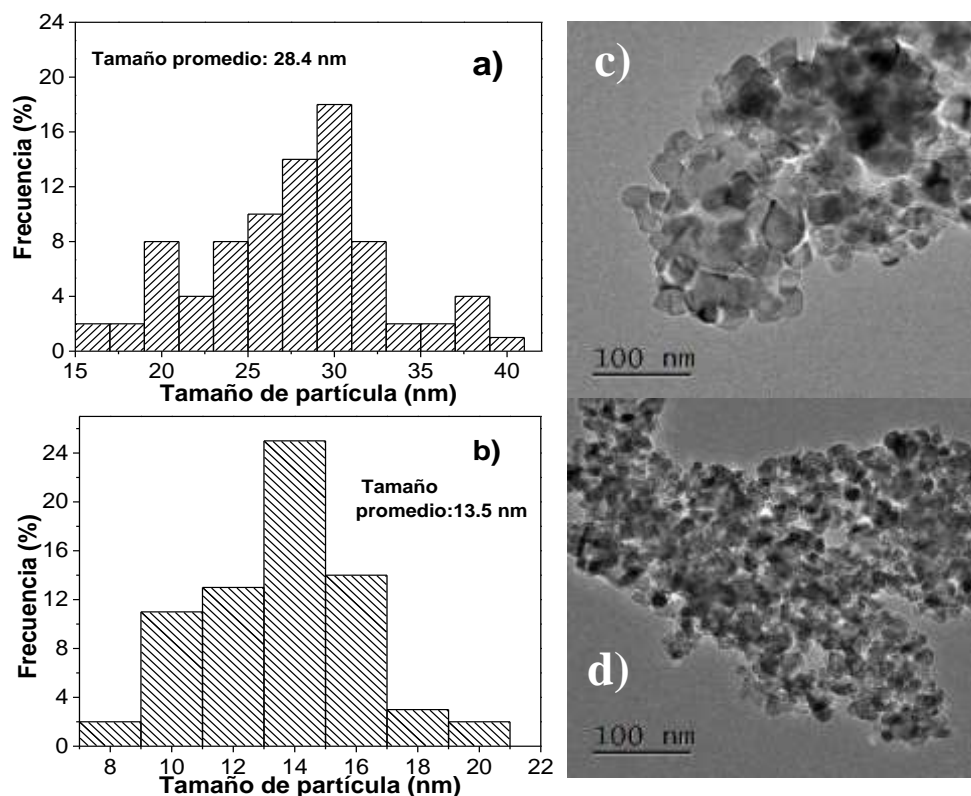


Figura 18. Distribución de tamaño de partícula de los fotocatalizadores a) Sn0T y b) Sn1T e Imágenes MET de c) Sn0T y d) Sn1T.

4.9.1 Microscopia Electrónica de transmisión de alta resolución (METAR)

Para demostrar que no se encuentra segregado el SnO₂ en el fotocatalizador se escogió el Sn1T y fue caracterizado por METAR. Para el fotocatalizador Sn1T fueron seleccionadas 6 zonas distintas y se aplicó la transformada de Fourier (TF) a cada una de ellas, como se puede observar en la Figura 19. Las TF-METAR de cada una de las zonas analizadas fueron encontrada la distancia interplanar aproximadamente de 3.53 Å, esta distancia corresponde al plano cristalográfico de (101) de la fase cristalina *anatasa* con un número de tarjeta JCPDS 21-1272 Quality: Star (*). La asignación de las restantes distancias interplanares 1.52, 1.82, 1.85, 1.98, 2.41, 2.47 y 2.51 Å corresponden a los planos cristalográficos (052), (212), (132), (032), (201) y (012) de la fase cristalina *brookita* con número de tarjeta 29-1360 Quality: Star (*). Por esta técnica se corrobora de la nula segregación de SnO₂ como fue observado previamente por DRX-Rietveld, Raman y EFRX.

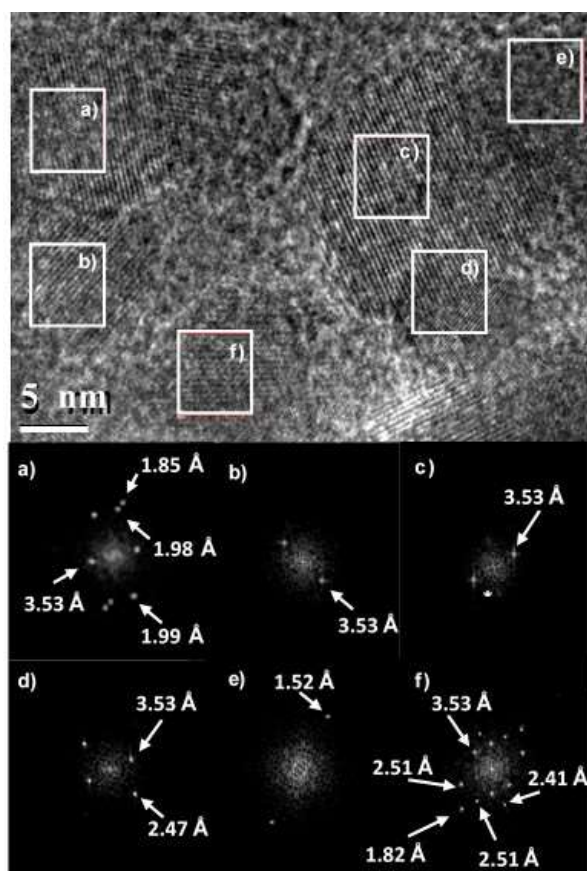


Figura 19. Microscopia electrónica de transmisión del fotocatalizador Sn1T con sus respectivas FFT a), b), c), d), e) y f) de cada zona estudiada.

4.10 Actividad Catalítica

4.10.1 Masa catalizador

Se estudió el efecto de la masa del fotocatalizador Sn1T con el fin de encontrar las condiciones óptimas de la reacción fotocatalítica, para ello se estudió la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) con una concentración de 40 ppm, variando la masa del fotocatalizador (50, 100, 150, 200 y 300 mg) y con un tiempo de irradiación de 3 horas.

Las reacciones fotocatalíticas fueron descritas en la sección experimental y los resultados de la optimización de la masa del catalizador para la degradación del 2,4-D se muestran en la Figura 20. El efecto de la masa de catalizador en la reacción antes mencionada se observó; que a masas menores la cinética de degradación fotocatalítica disminuye comparada con la masa óptima encontrada, este efecto puede atribuirse a la mínima interacción de la luz con el material en el medio de reacción, provocando una pérdida de radiación de luz ultravioleta a través del medio de reacción y por las paredes del reactor de vidrio. Sin embargo, a mayor cantidad de catalizador se puede observar que la cinética de degradación disminuye comparada con la cantidad óptima, esto puede atribuirse a que la solución se vuelve turbia, esto promueve que la radiación UV solo interactúe con las partículas más cercanas a la fuente de luz y con las demás partículas en el medio se realice el efecto pantalla minimizando la interacción con las partículas más alejadas a la fuente de irradiación, llevando así a un descenso de la cinética de degradación.

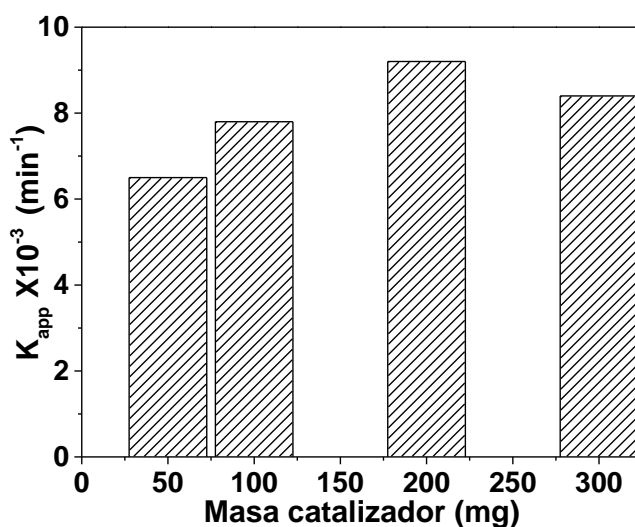


Figura 20. Efecto de la masa del fotocatalizador Sn1T en la degradación de 2,4-D.

4.10.2 Degradación fotocatalítica de 2,4 D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético)

El 2,4 D es el herbicida comúnmente utilizado en nuestro país y en los Estados Unidos. Este compuesto orgánico se ha utilizado ampliamente en la agricultura y en el desarrollo urbano e industrial. Sin embargo, este compuesto es peligroso para los seres vivos en general, ya que su biodegradabilidad es completamente baja, por lo tanto este compuesto es un contaminante para las aguas subterráneas y los efluentes de aguas superficiales. El agua contaminada es difícil de remediar por métodos convencionales, es por ello que en este estudio se degradaron 40 ppm del contaminante 2,4 D por medio de la fotocatálisis que es un proceso avanzado de oxidación (PAO's). La fotodegradación del contaminante fue realizada como se describe en la parte experimental en el apartado de la reacción fotocatalítica. La reacción de degradación fue monitoreada por espectroscopia UV-Vis aplicando la ley de Lamber-Beer (a una fija $\lambda=282$ nm) a los diferentes tiempos de reacción para los distintos fotocatalizadores sintetizados. A continuación se muestran los espectros de adsorción UV-Vis de la fotodegradación a diferentes intervalos de tiempo utilizando el fotocatalizador Sn1T (ver Figura 21a).

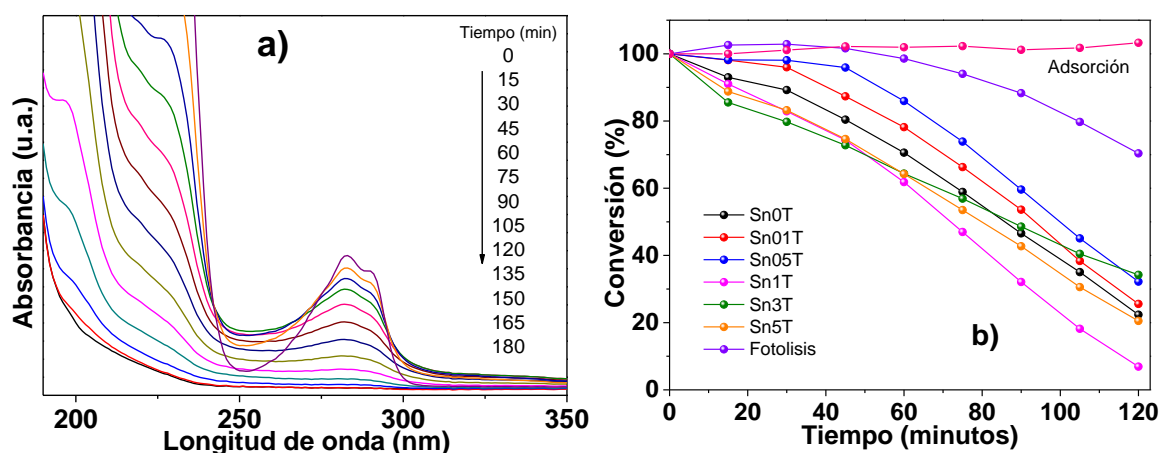


Figura 21. Espectro de UV-Vis de la degradación de 2,4-D utilizando a) Sn1T

La prueba de adsorción del 2,4-D fue realizada durante 4 horas (no mostrada completa) con el fotocatalizador Sn1T y la conversión se mantiene constante. Para esquematizar solo se muestra un lapso de 2 horas de adsorción en la Figura 21-b), donde se puede observar que no hay un cambio en la conversión.

La degradación de 2,4-D en ausencia de catalizador y en presencia de luz UV únicamente se puede observar una degradación de 25% durante 2 horas. En la reacción fotocatalítica con el fotocatalizador Sn1T y suministrando luz UV, se puede observar en la Figura 21-a) que sus señales características disminuyen en intensidad al transcurrir la reacción, esto muestra que está sucediendo el proceso de degradación del contaminante.

En la figura 21-b), se muestra el porcentaje de degradación de los distintos fotocatalizadores sintetizados y sus respectivas conversiones para la degradación fotocatalítica del 2,4-D, ver Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros cinéticos de la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) utilizando fotocatalizadores de TiO₂ y TiO₂ dopado con diferente % mol de estaño.

	$K_{app} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	COT ^a	%C ^b
T	9.4	73	77	77
Sn01T	8.1	85	66	74
Sn05T	7.4	93	69	67
Sn1T	16.8	41	81	93
Sn3T	8.3	83	63	65
Sn5T	10.5	65	70	79
Fotólisis	-	-	20	-

^a Carbón orgánico total (COT) después de 3 horas de reacción fotocatalítica.

^b Porcentaje de conversión a 180 minutos de reacción.

La degradación del 2,4-D utilizando el fotocatalizador Sn0T fue de 77% y al dopar TiO₂ con 1% mol de estaño la conversión fue del 93 %. El mejoramiento de la degradación puede ser atribuido a que coexistencia de la mezcla de *anatasa* y *brookita* con la cantidad optima y con un tamaño de cristal específico, ya que no hay una correlación congruente entre la modificación del ancho de banda prohibida, área superficial con el % de degradación. Mientras que a mayor contenido de estaño se puede observar que cambia la proporción de la mezcla de fases y el tamaño del cristal disminuye, esto trae como consecuencia una disminución en el porcentaje de degradación.

La Figura 22b, se muestra el porcentaje de carbono orgánico total al finalizar 3 horas de reacción y los valores obtenidos fueron 77, 81 y 70 % para los materiales Sn0T, Sn1T y Sn5T respectivamente.

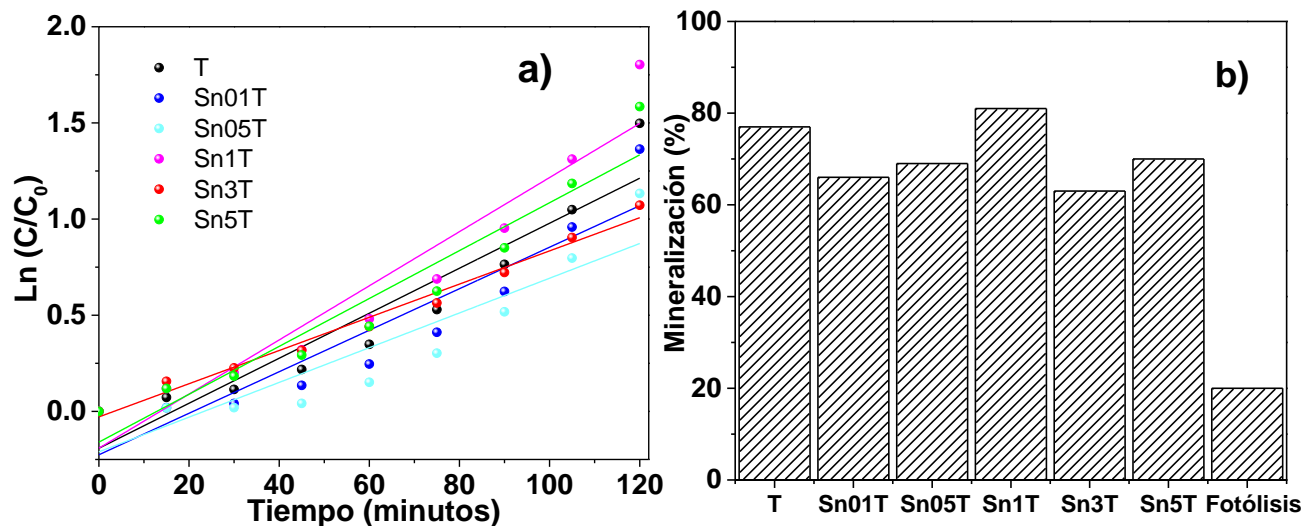


Figura 22. El inciso a) Cinética de pseudo-primero orden en la degradación de 2, 4-D para los materiales sintetizados y b) COT a 3 horas de reacción.

La cinética de degradación fotocatalítica del 2,4-D en fase acuosa sigue una cinética de pseudo primer orden. El cálculo de la constante de velocidad aparente fue determinada mediante la pendiente de la gráfica de $\ln(C/C_0)$ contra tiempo, el tiempo de vida media fue calculada mediante la ecuación $t_{1/2} = \ln 2/k$. La concentración inicial fue nombrada C_0 y la concentración a los diferentes tiempos fue denominada C y por ultimo k es la constante de velocidad de degradación de pseudo primer orden. Los resultados de los parámetros cinéticos son reportados en la Tabla 6. En la tabla anterior se muestra que los fotocatalizadores siguen en orden decreciente en la actividad fotocatalítica, $Sn1T > Sn5T > T > Sn3T > Sn01T > Sn05T$, este comportamiento puede ser correlacionado a la coexistencia de la mezcla de fases y al tamaño del cristal que pudieran influir en el proceso de degradación del contaminante. Los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) fueron calculados y presentaron valores en el intervalo de 43-91 min como se puede ver en la Tabla 6. El comportamiento en el material Sn1T puede atribuirse a la coexistencia de las cantidades apropiadas de *anatasa* y *brookita* con un tamaño de partícula específico. Al tener estas dos fases cristalinas puede reducirse la recombinación de portadores de carga (e^- y h^+) y mejorar la actividad fotocatalítica [81]. Por otro, lado la sustitución del ion Sn^{4+} por Ti^{4+} en la red de TiO_2 provoca una distorsión en la red que

conduce a tener defectos estructurales en la superficie dando como resultado cationes superficiales insaturados [30] y grupos hidroxilo superficiales. Los sitios insaturados favorecen la adsorción de la molécula orgánica en los defectos estructurales superficiales de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, donde la molécula orgánica es oxidada por los huecos fotogenerados en la banda de valencia. Se debería esperar que el aumento del área superficial específica en las muestras dopadas con un mayor contenido de estaño deberían tener más sitios insaturados y mejorar la actividad catalítica. Sin embargo, esto no se ve reflejado en las muestras con alto contenido de estaño, esto es un indicio que la reacción requiere un tipo de sitio específico o que los niveles energéticos generados por dopar con estaño a esas concentraciones aceleran el proceso de recombinación electrón-hueco.

4.10.3 Detección de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) por Espectroscopia de Fluorescencia.

Para comprobar si el mecanismo de degradación del contaminante se lleva a cabo por radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), fue necesario detectar esta especie por medio de espectroscopia de fluorescencia utilizando el ácido tereftálico (ATF) como molécula sonda. Los $\bullet\text{OH}$ son muy activos y tienen un potencial oxidativo de 2.8 eV. Esta especie es generada en la superficie del fotocatalizador y principalmente realiza la oxidación de las moléculas orgánicas en medio acuoso. El ácido tereftálico no es una molécula fluorescente, sin embargo, cuando reacciona o atrapa un radical hidroxilo se forma el ácido 2-hidroxitereftálico (AHTF) el cual es fluorescente y es determinado por espectroscopia de fluorescencia [82–84]. La realización de esta método propuesto por Ishibashi et. al. [82] se describe en la parte experimental de la sección anterior para todos los fotocatalizadores sintetizados. El estudio de la producción de los radicales ($\bullet\text{OH}$) fue realizado en el material que exhibió la mayor actividad fotocatalítica (Sn1T), el material de referencia y por último en ausencia de fotocatalizador (fotólisis). En la Figura 23, se muestran los espectros de fluorescencia a los diferentes tiempos de irradiación con luz UV mencionadas anteriormente. Los espectros exhiben una banda de emisión en 425 nm, esta banda es asociada a la formación de AHTF. Los espectros mostrados en la Figura 23 para los tres catalizadores presentan un incremento en la intensidad de la banda de emisión en 425 nm al transcurrir el tiempo de reacción. Sin embargo, la intensidad para los catalizadores de Sn0T y Sn1T es casi el doble comparada con la fotólisis. La intensidad de la banda de emisión a 425 nm para los

catalizadores Sn0T y Sn1T es muy similar, lo que indica que en ambos casos pudiera ser que la cantidad producida de radicales hidroxilo sea similar, sin embargo, la cantidad de 1%mol de estaño pudiera generar niveles energéticos por debajo de la banda de conducción de TiO₂ que funcione como trampa de electrones retardando la recombinación del electrón-hueco.

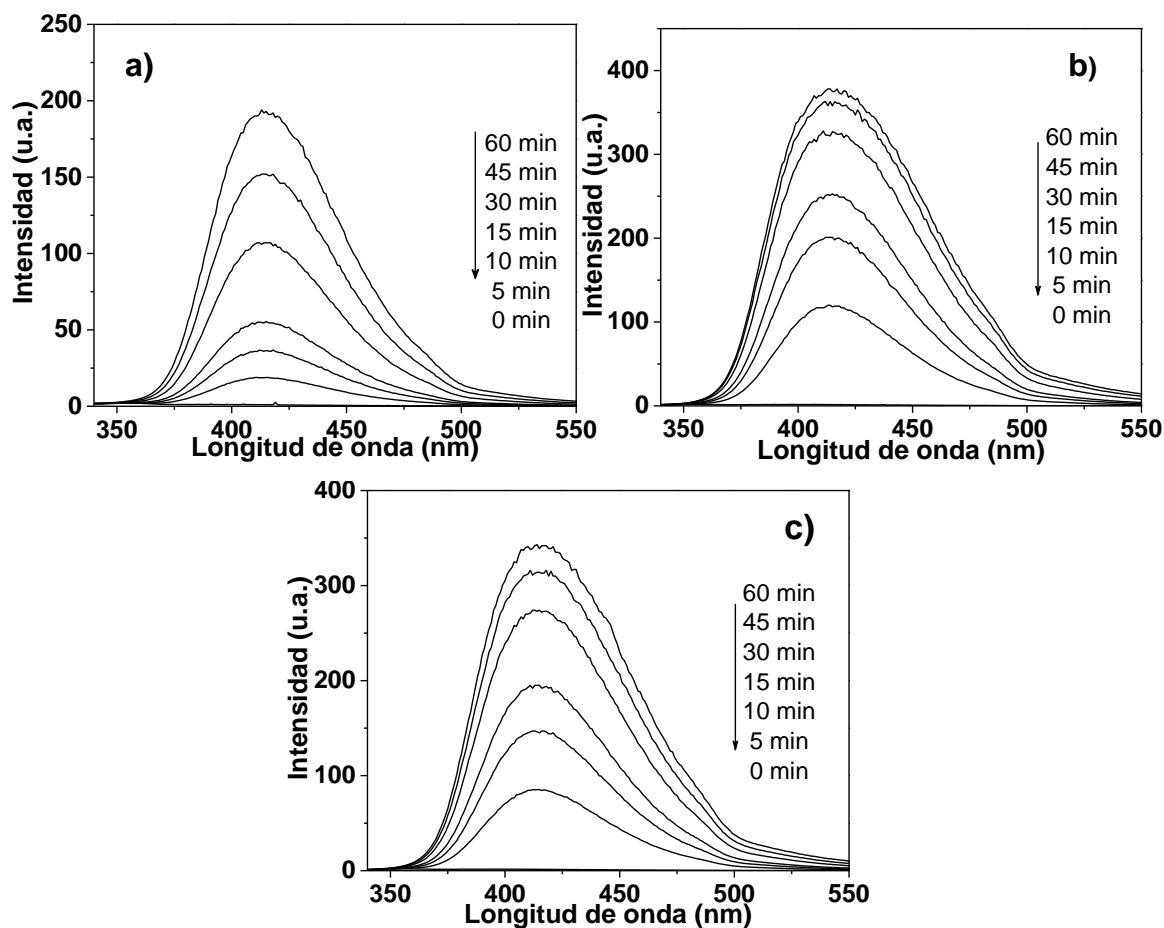


Figura 23. Espectros de fluorescencia del ácido tereftálico con diferente tiempo de irradiación con luz UV, a) fotólisis, b) T y c) Sn1T.

4.11 Mecanismo de Reacción

Los resultados presentados anteriormente nos permiten proponer un posible mecanismo por el cual se realiza la degradación de 2,4-D utilizado el catalizador Sn1T el cual presento la mejor actividad. Cuando el catalizador se pone en contacto con la solución del contaminante y posteriormente es irradiado con luz UV, en el semiconductor se produce el par electrón-hueco, estas especies son responsables de los procesos de reducción y oxidación. El electrón fotogenerado emigra a la banda de conducción (BC) y el hueco

permanece en la banda de valencia (BV), sin embargo, al dopar con el 1% mol de estaño genera niveles energéticos por debajo de la banda de conducción de TiO_2 , estos niveles funcionan como trampa de electrones y retardan la recombinación electrón-hueco, por esa razón mejora la actividad catalítica en la degradación del 2,4-D.

Otro factor que puede ayudar a retardar la recombinación electrón-hueco es el efecto sinérgico de tener dos fases cristalinas de TiO_2 ; *anatasa* y *brookita*. La *anatasa* tiene un valor de energía prohibida aproximadamente de 3.2 eV y la *brookita* tiene valores entre 3.1-3.4 eV, el cálculo del ancho de banda prohibida para el material Sn1T es 3.21 eV. En la Figura 24, se muestra el posible mecanismo de degradación y puede ser atribuido al efecto sinérgico (una heterounion multifases de tipo II) de la mezcla de fases *anatasa* y *brookita* que fue detectada por RDX-Rietveld, en el cual ambas fases tienen un ancho de banda prohibida de 3.21 eV. La banda de conducción (BC) de *brookita* queda por arriba de la BC de *anatasa* y la BV de *anatasa* queda por debajo de la BV de *brookita*, cuando el material es irradiado los electrones pasan a la banda de conducción y los huecos se van a la banda de valencia (BV) en cada una de las fases *anatasa* y *brookita*. Pero dos factores retardan la recombinación del electrón-hueco, la primera es que al dopar con 1%mol de estaño, se producen subniveles energéticos por debajo de la banda de conducción de *anatasa* y tienen la función de trampa de electrones y segundo que debido a la coexistencia de *anatasa* y *brookita*, se forma una unión entre ellas y hay una migración de los electrones de la BC de *brookita* a la BC de *anatasa* y los huecos son transferidos de la BV de *anatasa* a la BV de *brookita*. Ambos factores retardan la recombinación del electrón-hueco y así mejora la actividad fotocatalítica a pesa de que en la muestra de referencia y el catalizador produzcan aparentemente la misma concentración de radicales hidroxilo.

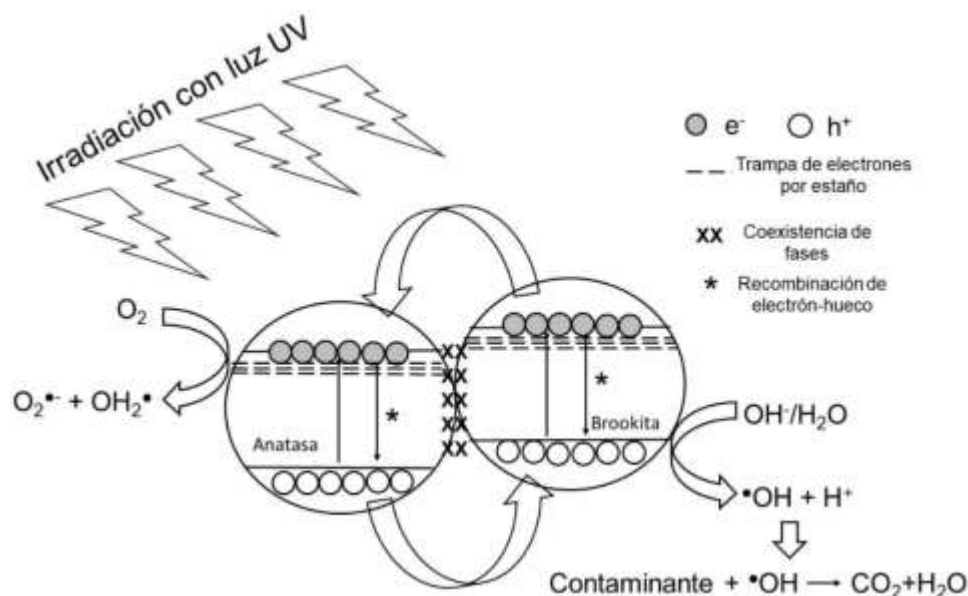


Figura 24. Representación del posible mecanismo de degradación del 2,4 D con el fotocatalizador Sn1T

4.12 Conclusiones parciales.

Los catalizadores de TiO₂ y TiO₂ dopado con diferente % mol de estaño fueron sintetizados por el método sol-gel. La caracterización de los distintos catalizadores por diferentes técnicas de análisis mostraron que al dopar a TiO₂ con el ion estaño (Sn⁴⁺) por debajo del 3% mol modifica la estructura cristalina de TiO₂ (presenta una mezcla de *anatasa* y *brookita*) y por arriba del 3% mol se segrega el SnO₂. También se puede observar que al incrementar el % mol de estaño tiene el efecto de inhibir el tamaño de partícula de *anatasa* y *brookita*. Las propiedades texturales, ópticas y acidas de los catalizadores fueron modificadas al dopar TiO₂ con diferente % mol de estaño. El material más activo en la degradación del 2,4-D fue el catalizador Sn1T, La máxima actividad fue atribuida al que el ion estaño crea subniveles energéticos por debajo de la banda de conducción de *anatasa* y al efecto sinérgico que forman *anatasa* y *brookita* en las proporciones adecuadas, estos factores retardan la recombinación electrón-hueco y favorecen la separación de cargas mejorando la actividad catalítica en la degradación del 2,4-D, logrando una degradación máxima del 93% y una mineralización del 81%, para el fotocatalizador (Sn1T) mas activo

Capítulo 5

Caracterización de
fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$
utilizando $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5. Caracterización de fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ utilizado $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5.1 Análisis termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (ATG-ATD)

El análisis de los perfiles de los fotocatalizadores Sn0T2 y Sn1T2 caracterizados por ATG-ATD se muestran en la Figura 25-a) y b). En la Figura 25-a), se puede observar el ATG las pérdidas de peso en el intervalo de temperatura de 25-200 °C, 200-430°C y 430-550 °C. La primera pérdida fue atribuida a la evaporación de solvente (propanol), eliminación de agua y es correlacionado con el pico endotérmico en el intervalo de temperatura antes mencionada [33]. La segunda pérdida fue correlacionada a la combustión de materia orgánica, a la eliminación de grupos hidroxilos estructurales [62], la descomposición de los iones nitratos [85] y a la transformación de material amorfo y a la cristalización de TiO_2 en fase *anatasa*, lo cual fue correlacionado con los dos primeros picos exotérmicos en el intervalo de 200-430 °C [85]. La última pérdida de peso alrededor del 10% en el intervalo de 430-550 °C es asociado al pico exotérmico y es atribuido a la transformación de fase *anatasa* a la fase *rutilo* de TiO_2 [70]. Para el fotocatalizador Sn1T2 se muestra en la Figura 25-b), el cual muestra un pico endotérmico en el intervalo de 25-200 °C, cual es atribuido a la eliminación del solvente y a la eliminación de agua que es correlacionado con el pico endotérmico en el intervalo de temperatura. La pérdida de peso entre 200-550 °C esta correlacionada de la siguiente manera: a la temperatura de 222 °C se presenta un pico exotérmico correlacionado a la combustión de materia orgánica [86]. Los otros dos picos exotérmicos están correlacionados a la deshidroxilación, descomposición de iones cloruro e iones nitrato [18], y a la cristalización del material amorfo a la fase cristalina de *anatasa* de TiO_2 . El último fue asociado a la transición de *anatasa* a *rutilo* en el intervalo de 448-516 °C, por lo que al incorporar estaño a TiO_2 este acelera el proceso de cristalización de la fase *anatasa* a *rutilo* comparado con el TiO_2 puro [86]. Con este análisis se determinó la temperatura de calcinación de 400 °C de todos los materiales por 4 horas y con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

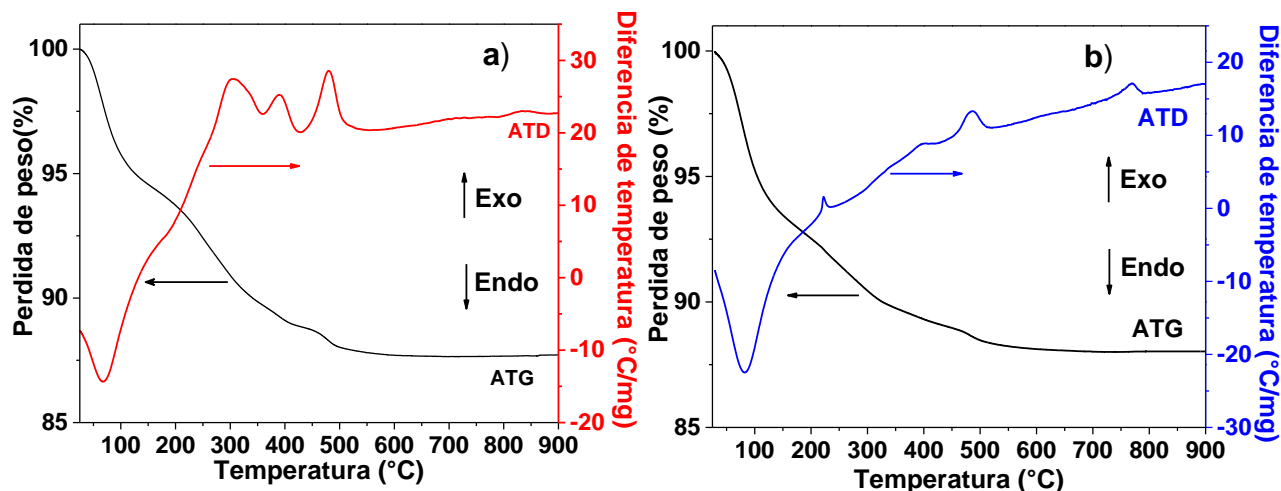


Figura 25. Análisis termogravimétrico (ATG) y Análisis térmico diferencial (ATD) de los fotocatalizadores de a) Sn0T2 y b) Sn1T2.

5.2 Difracción de Rayos-X (Refinamiento Rietveld).

Para los patrones de difracción de los materiales calcinados a 400 °C de Sn0T2, Sn100T2 puros y TiO₂ dopado con los diferentes %mol de estaño se muestra en la Figura 26. Para los materiales de referencia Sn0T2 y Sn100T2 puros, solo fueron observados los planos cristalográficos correspondientes a TiO₂ en fase cristalográfica de *anatasa* cuya tarjeta indexada fue JCPDS PDF 21-1272 Quality: Star (*) [87,88] y los planos característicos de la fase cristalina casiterita (SnO₂) con la tarjeta JCPDS PDF 04-003-0649 Quality: Star (*). Para los materiales dopados con diferente %mol de estaño, muestran los planos cristalográficos correspondientes a la fase *anatasa* (JCPDS 21-1272 Quality: Star (*)) y *brookita* (JCPDS PDF 29-1360 Quality: Star (*)) de TiO₂ [88], y no fueron observados los planos cristalográficos característicos de SnO₂, es por ello de que no hay segregación de la fase de SnO₂ en los materiales de TiO₂ dopados con estaño, por lo consecuente el ion estaño podría estar incorporado en la red cristalina de TiO₂. En la misma Figura 26 se pueden observar en la parte superior los incisos a) y b), estas corresponden a las reflexiones de Bragg de las tarjetas cristalográficas indexadas de *brookita* y *anatasa* y por último en la parte inferior el inciso c) corresponde a las reflexiones de Bragg de la fase casiterita (SnO₂).

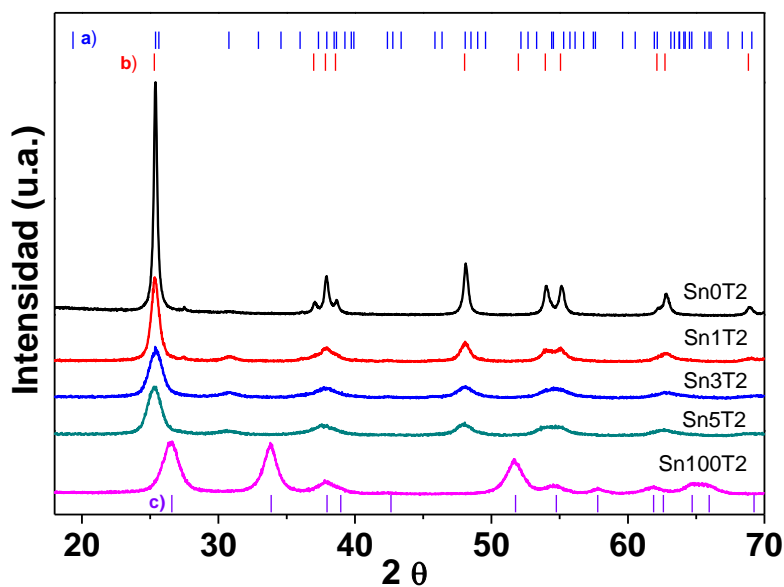


Figura 26. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales sintetizados calculados por Refinamiento Rietveld. En la parte superior se puede observar las marcas con los incisos a) y b) corresponden a la fase cristalina *brookita* y *anatasa*, y en la parte inferior inciso c) corresponde a la fase casiterita de SnO₂.

Para corroborar que el ion estaño está incorporado dentro de la estructura cristalina de TiO₂ fue utilizado el refinamiento Rietveld. Para ello se pueden encontrar detalles de cómo fue procede a modelar las simetrías cristalinas de *anatasa*, *brookita* y *rutilo*, en el trabajo citado [88].

En la Tabla 7, se muestran los parámetros de red; tamaño de cristal y la composición (% peso) de las diferentes fases detectadas por el refinamiento Rietveld de las muestras de TiO₂ dopadas con estaño. De los datos de la Tabla 7, es posible elucidar algunos hallazgos importantes en los materiales sintetizados. La incorporación de Sn²⁺ de la solución precursora da como resultado la coexistencia de fases de *anatasa* y *brookita*. Para la concentración de 1% mol de estaño (Sn²⁺), la fase *anatasa* representa aproximadamente el 76% en peso y para las muestras del 3% y 5% mol representa el 65.4% y 66.8% en peso. Es interesante notar que al incorporar el ion estaño (Sn²⁺), el tamaño de partícula disminuye y los parámetros de red *a* y *c* de la fase *anatasa* se ven modificados a medida que aumenta la concentración de estaño (Sn²⁺). Este hecho es consistente con la incorporación de estaño que se encuentra probablemente como Sn⁴⁺ en la estructura cristalina de *anatasa* debido al radio iónico es más grande de Sn⁴⁺ que el Ti⁴⁺ y no como Sn²⁺, ya que al calcinarlo en atmósfera de aire este es oxidado a Sn⁴⁺ [89]. De acuerdo con Shannon en VI-coordinación, que es la coordinación

de cationes en la estructura cristalina de *anatasa*, los radios iónicos de Sn^{4+} y Ti^{4+} son 0.60 Å y 0.605 Å, respectivamente [18,65]. Por otro lado, Sn^{2+} parece tener una solubilidad más baja en la estructura cristalina de *brookita*. Después de un aumento en el parámetro de red a entre la muestra dopada al 1% mol y 3% mol, ya no hay cambio en la incertidumbre de análisis de Rietveld en el parámetro de red a al incrementar Sn^{2+} a 5% mol. Consecutivamente se realizó el análisis Rietveld de solo SnO_2 , los parámetros de red obtenidos para las constantes de red cristalina de casiterita fueron, $a=0.47461$ (7)⁺ y $c=0.31909$ (6)⁺ Å y el tamaño del cristal calculado fue de 8 (1)⁺ nm.

Tabla 7. Parámetros de red, tamaño de cristal y composición de fases (% peso) de los materiales Sn0T2, Sn100T2 y SnXT2 donde X=1, 3 y 5% mol de estaño.

Muestra	<i>Anatasa</i>				<i>Brookita</i>			Tamaño del cristal (nm)	Conc (%)*
	Parámetros de celda (nm)		Tamaño del cristal (nm)	Conc. (%)*	Parámetros de celda (nm)				
	a	c			a	b	c		
Sn0T2	0.37850 (12) ⁺	0.95020 (35)	28.1 (2)	100	-	-	-		
Sn1T2	0.37872 (2)	0.94972 (7)	18.8 (1)	75.3 (3)	0.9174	0.5449	0.5138	9.2(2)	22.6(3)
Sn3T2	0.37880 (4)	0.94947 (14)	12.9 (2)	61.6 (5)	0.9174	0.5449	0.5138	6.2(1)	38.4(5)
Sn5T2	0.37916 (4)	0.95256 (14)	12.4 (2)	61.9 (7)	0.9174	0.5449	0.5138	5.1(1)	38.1(7)

El paréntesis ()⁺ en el texto y en la tabla 7, representa la desviación estándar y corresponde a la variación en el último dígito de los valores en los parámetros de la celda unitaria a , b y c .

Conc (%)*, Representa la concentración de fase relativa para cada una de las fases mostradas en la tabla 7.

5.3 Espectroscopia de fotoelectrónica de rayos-X (EFRX)

La espectroscopia fotoelectrones de rayos X (por sus siglas en ingles XPS) se utilizó para el estudio de los estados químicos y la banda de valencia de las muestras Sn1T2 y Sn5T2 y óxidos de referencia: Sn0T2 y Sn100T2. La Figura 27, muestra los espectros XPS de barrido completo de los fotocatalizadores de TiO₂ (Sn0T2), SnO₂ (Sn100T2), y las muestras TiO₂-dopados con 1 y 5% mol de estaño. En los espectros de barrido completo (survey) se observan únicamente los elementos de Ti, O y Sn para los fotocatalizadores de Sn1T2 y Sn5T2. El tratamiento de las muestras mediante Ar⁺ a 1 kV por 4 minutos de la superficie fue suficiente para disminuir la señal de carbón, en todas las muestras, el orbital C 1s tiene BE (energía de enlace) = 284.5 eV.

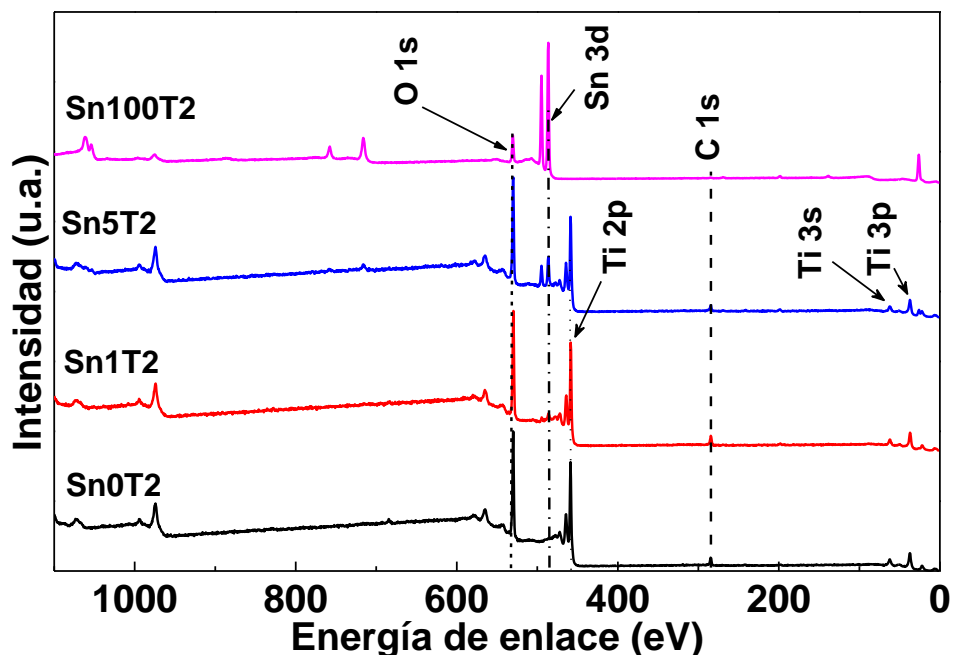


Figura 27. Espectros survey (XPS) de los fotocatalizadores Sn0T2, Sn1T2, Sn5T2 y Sn100T2

La Figura 28-a y b, muestra los espectros XPS de alta resolución de los orbitales de Ti 2p, O 1s y Sn 3d de los fotocatalizadores de referencia Sn0T2, Sn100T2 y SnXT2 donde X=1, 5 % mol. En la Figura 28-a, se muestra el espectro de alta resolución de Ti 2p de las muestras Sn0T2, Sn1T2 y Sn5T2; el análisis de deconvolución determinó que hay dos estados de oxidación de titanio correspondiente a Ti³⁺ y Ti⁴⁺; la proporción de Ti³⁺ cercana a 10% es producto por la reducción de Ti⁴⁺ debido a la alta reactividad química del óxido de titanio bajo condiciones de alto vacío, erosión iónica del decapado y a las condiciones de preparación de las muestras [90]. Los estados de oxidación de Ti⁴⁺ corresponden a las fases de *brookita* (estructura

ortorrómbica) y *anatasa* (estructura octaédrica) y su contribución al orbital de Ti 2p. Las energías de enlace del orbital Ti 2p_{3/2} del acoplamiento espín-orbita para Sn0T2 se observan en 458.70 eV para Ti⁴⁺ de TiO₂ (fase *anatasa*) y 457.24 eV para Ti³⁺ de Ti₂O₃.

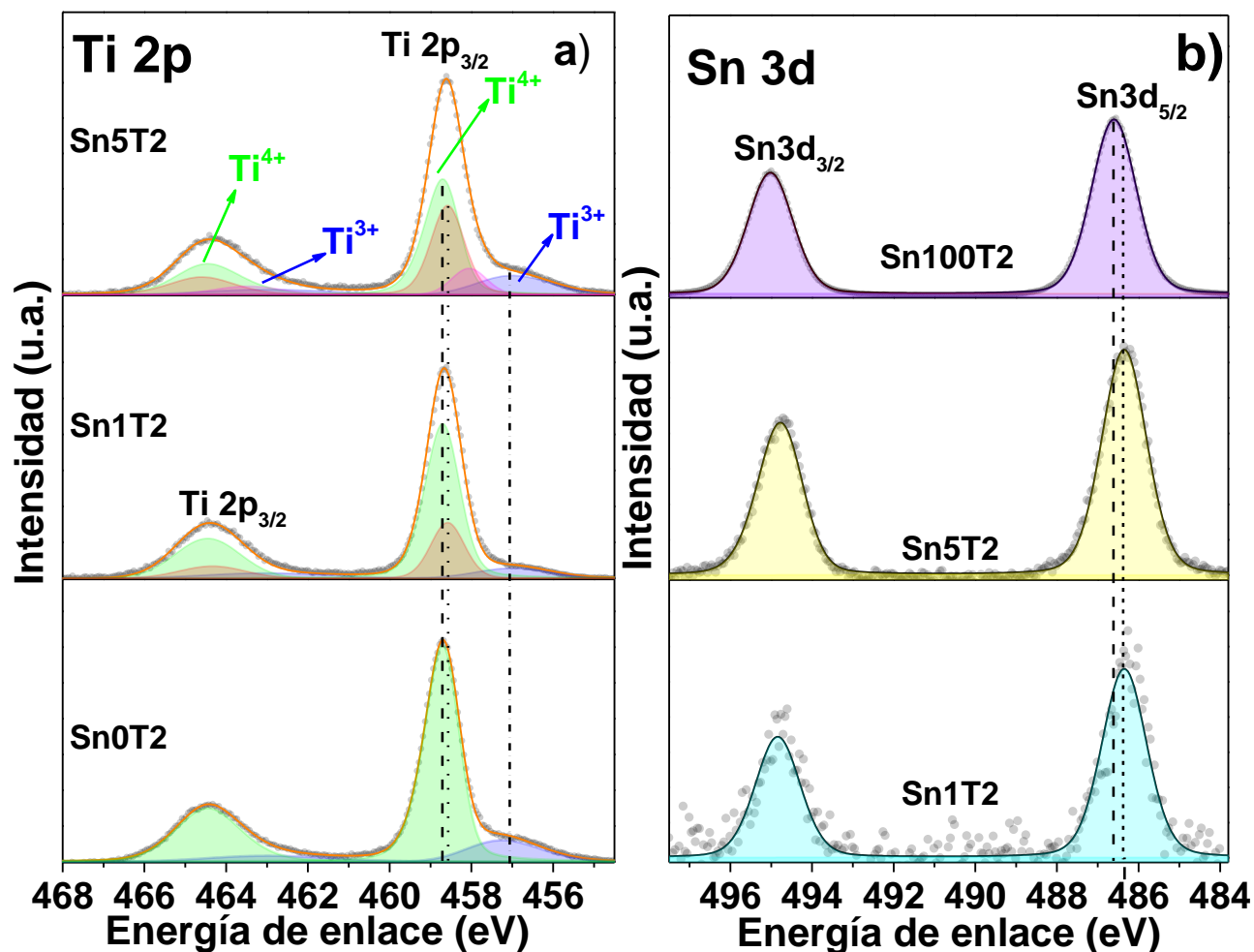


Figura 28. Espectros de alta resolución de los elementos Ti 2p (a) y Sn 3d (b) de los fotocatalizadores SnXT2, donde X=0, 1, 5 y 100% mol de estaño.

En la literatura varios autores reportan energías de enlace para el doblete de Ti 2p (2p_{3/2} y 2p_{1/2}) de TiO₂ modificado con iones como estaño, tungsteno, molibdeno y fierro, las cuales son asociadas a la especie de Ti⁴⁺ en la red de TiO₂, por ejemplo; Solís-Casados et. al. [33] señala que las posiciones se encuentran en 458.7 y 464.6 eV, $\Delta E = 5.9$ eV; Xin et. al. [91] menciona que los picos máximos se encuentran centrados en 458.7 y 463.3 eV, $\Delta E = 4.6$ eV; Bhang et. al. [40] asocia las posiciones en 458.56 y 464.64 eV, $\Delta E = 6.08$ eV; Avilés-García et. al. [15] encuentra que las posiciones en 458.1 y 463.8 eV, $\Delta E = 5.7$ eV; y por último Khan et. al. [92] señala que las posiciones del doblete están en 458.9 y 464.7 eV, $\Delta E = 5.8$;

respectivamente. Los autores mencionados no toman en cuenta que la distancia de los picos centrales del doblete del orbital Ti 2p se modifican cuando; 1) La fase cristalina Ti^{4+} no es sólo una, 2) Ocurren efectos de simetría y resolución debido al paso de energía (CAE) en la adquisición del espectro y 3) la presencia de vacancias. Nuestros datos están basados en las energías de enlace obtenidas experimentalmente y corregida con los valores del doblete del orbital Ti 2p de *anatasa* de acuerdo a nuestra calibración y resolución de los espectros. La separación entre el pico central del doblete Ti $2p_{3/2}$ y Ti $2p_{1/2}$ de todos los materiales que contienen titanio es $\Delta E = 5.75$ eV de acuerdo a la referencia de TiO_2 (*anatasa*); la energía de separación de los dobletes de Ti 2p es fija para cada estado de oxidación y cada fase cristalina de TiO_2 (*anatasa*, *rutilo* y *brookita*). Las energías de enlace de Ti $2p_{3/2}$ para la fase *anatasa* es 458.70 eV y para la fase *brookita* 458.58 eV. Los valores reportados en la literatura se basan en el estado metálico o natural del elemento pero deben corregirse con materiales de referencia en el mismo equipo de medición [93]. La Tabla 8 muestra todos los valores de energías de enlace obtenidos en los análisis de deconvolución de los fotocatalizadores. Siguiendo con el orbital Ti $2p_{3/2}$ de la Figura 28-a, vemos que en las muestras TiO_2 -dopadas con 1 y 5 % mol de estaño se observa que al incorporar el dopante aparecen distintas fases de estructura de óxido de titanio de Ti^{4+} con las energías de enlace una en 458.70 eV y en 458.58 eV para Ti $2p_{3/2}$ correspondientes a *anatasa* y *brookita*, respectivamente; se puede observar también, otra contribución localizada en 457.24 eV, la cual corresponde a Ti^{3+} (ver Tabla 8).

En la Figura 28-b), se muestra el espectro de alta resolución del orbital Sn 3d, se observan los dobletes del orbital Sn $3d_{5/2}$ y Sn $3d_{3/2}$ con energías de enlace en 486.35 eV y 494.84 eV de los fotocatalizadores que contienen 1 y 5 % mol de estaño. En el fotocatalizador Sn100T2 el orbital de Sn $3d_{5/2}$ tiene una energía de enlace en 486.60 eV correspondiente a SnO_2 [53], no fue encontrada ninguna otra contribución de Sn metálico con una BE de 484.6 eV o SnO. La ΔE de Sn $3d_{5/2}$ y Sn $3d_{3/2}$ es 8.40 eV. La energía de enlace en los fotocatalizadores Sn1T2 y Sn5T2 (ver Tabla 8) se desplaza a menor energía de enlace respecto a Sn100T2, quedando Sn $3d_{5/2}$ en 486.35 eV, lo cual nos indica que el ion estaño Sn^{4+} se encuentra incorporado a la red cristalina de TiO_2 [11,33,53,62,76], esto también es sustentado y se observa en RDX-Rietveld donde los parámetros de red son modificados con la incorporación de estaño en la red de TiO_2 .

En el espectro del orbital O 1s en el cual no podemos distinguir como tal, sino que se conserva la posición con una energía de enlace de TiO₂ con ligero desplazamiento a baja energía (ver Tabla 8) y el pico asimétrico puede ser asociado a oxígeno en la red de TiO₂ (O_{red}) a baja energía y la otra puede ser asociado a la especie Ti-OH (O_{OH} superficie) que es atribuida al agua quimisorbida, como lo han reportado varios autores [11,15,33,70,76].

Tabla 8. Energías de enlace de cada una de las especies de Ti 2p, O 1s y Sn 3d para los materiales de Sn0T2, Sn100T2 y SnXT, donde X= 1, 3 y 5 % mol de estaño.

	TiO ₂		Ti ₂ O ₃	Oxígeno		SnO ₂	
	Ti ⁴⁺		Ti ³⁺	O 1s		Sn ⁴⁺	
Muestra	<i>Anatasa</i>	<i>Brookita</i>					
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{3/2}	O _{red}	O _{OHsup}	Sn 3d _{5/2}	Sn 3d _{3/2}
	(eV)						
Sn0T2	458.70 (84.5)*	-	457.24 (15.5)	529.98 (90)	531.30 (10)	-	-
Sn1T2	458.70 (67.7)	458.58 (21.7)	457.24 (10.6)	529.94 (91.7)	531.34 (8.3)	486.35 (61.0)	494.84 (39.0)
Sn5T2	458.70 (45.8)	458.58 (30.8)	457.24 (13.5)	529.93 (87.7)	531.33 (12.3)	486.35 (59.8)	494.84 (40.2)
Sn100T2	-	-	-	530.50 (91.5)	531.92 (8.5)	486.60 (59.0)	495.02 (41.0)

()* Es el porcentaje de abundancia relativa de cada una de las especies obtenidas de la deconvolución de los espectros de alta resolución por EFRX (XPS).

La energía de enlace de Ti₂O₃ en todas las muestras son 457.24 y 462.99 eV para el doblete spin-orbita de Ti2p_{3/2} y Ti2p_{1/2}, respectivamente. La muestra Sn5T2 contiene TiO_x, el doblete Ti 2p_{3/2} está localizado en 458.06 eV (6.2%)* y Ti2p_{1/2} en 463.46 eV (3.7%)*.

5.4 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es utilizada para evaluar las posibles fases presentes en los fotocatalizadores de Sn0T2, Sn100T2 y SnXT2 con diferente %mol de estaño (1, 3 y 5%) sintetizados en este trabajo. En la Figura 29, se pueden observar las frecuencias y sus correspondientes modos vibracionales bien establecidos en todas las muestras caracterizadas (excepto en Sn100 no mostrado), en 145 (E_g), 398 (B_{1g}), 519 (A_{1g}), y 641 cm^{-1} (E_g), las cuales son asociadas a los picos principales de la fase *anatasa* (marcada como A) de TiO_2 [18,70,76]. Sin embargo, para las muestras Sn1T2, Sn3T2 y Sn5T2 (ver Figura 29) también fueron observados los modos de vibración bien definidos en 245, 322 y 364 cm^{-1} , estas señales son asociadas a la fase *brookita* (marcada como B) de TiO_2 [73], de estos resultados fue observado una coexistencia de fases en los materiales Sn1T2, Sn3T2 y Sn5T2 y es consistente por los resultados obtenidos en DRX-Rietveld y XPS. Los principales modos de vibración para Sn100T2 (SnO_2) (no mostrado en Figura 29) son 490, 574, 636 y 776 cm^{-1} [18,76,94] no fueron detectados en las muestras de TiO_2 dopadas con estaño, lo que indica que este óxido cristalino no se encuentra segregado o como una especie aislada en el sistema en estudio y es corroborado por DRX-Rietveld y XPS. En el recuadro insertado en la Figura 29, fue observada la intensidad del pico en 145 cm^{-1} disminuye y el pico se hacía más ancho con el incremento del contenido de estaño, este efecto podría ser adjudicado a que los átomos de estaño distorsionan la red Ti-O-Ti [33] y la disminución del tamaño del cristal, el cual es evidenciado por difracción de Rayos-X-Refinamiento Rietveld. En el mismo recuadro fue observado que para la muestra Sn1T2 el pico en 145 cm^{-1} se desplaza a 143 cm^{-1} , lo cual indica que es debido a la incorporación de Sn^{4+} a la red cristalina de TiO_2 como lo ha reportado algunos autores [18]. Sin embargo, para las muestras con mayor contenido de estaño (Sn3T2 y Sn5T2) se desplazan hacia mayor número de onda 148 y 151 cm^{-1} lo cual puede ser que el Sn^{4+} este incorporado en la red cristalina de *brookita* ya que el pico bien definido se localiza en 153 cm^{-1} [20] y esto es corroborado por DRX-Rietveld y XPS, donde se muestra que la cantidad de *brookita* se incrementa con la adición de estaño y sus parámetros de red se modifican al adicionarlo en diferente contenido.

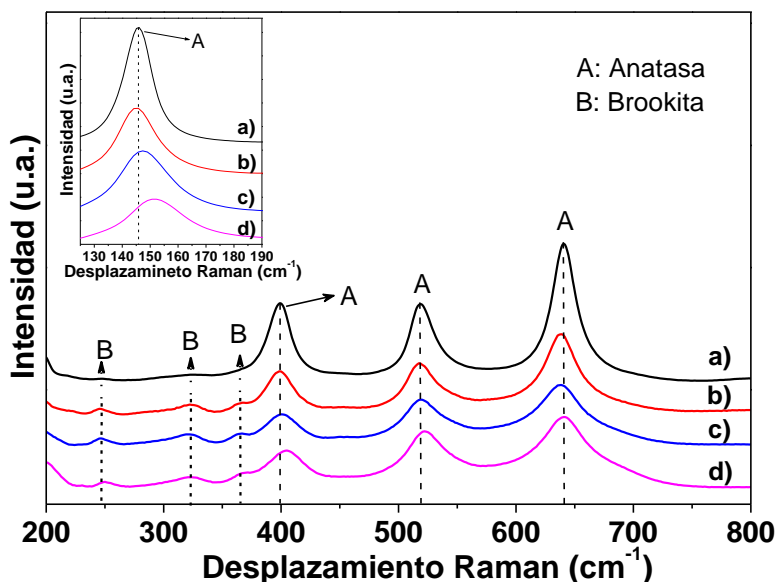


Figura 29. Espectros Raman de los fotocatalizadores TiO₂ y TiO₂-dopados con estaño; a) Sn0T2, b) Sn1T2, c) Sn3T2, d) Sn5T2.

5.5 Adsorción de N₂. Áreas BET.

Las propiedades texturales de los fotocatalizadores Sn0T2, Sn100T2 y TiO₂-dopado con estaño se muestran en la Tabla 9 y sus respectivas isothermas de adsorción-desorción se pueden observar en la Figura 30. Las áreas superficiales BET de las muestras Sn0T2 y Sn100T2 (ver Figura 30-a)) como referencias fue de 42 y 91 m²g⁻¹, sin embargo; al incorporar el ion estaño a TiO₂, este modifica el área superficial incrementándola y cuyos valores se encuentran en el intervalo de 73-94 m²g⁻¹ (ver Tabla 9). Las isothermas de adsorción-desorción para las muestras (ver Figura 30-b)) son clasificadas de acuerdo a la IUPAC como tipo IV [74,95], que es característico de los materiales mesoporosos en el intervalo de 2-50 nm. Por otro lado, el tipo de histéresis para Sn0T2 y Sn100T2 son del tipo H3 y H1 asignados para poros (del intervalo de los mesoporos), para el material Sn1T2 el tipo de histéresis es tipo H1 característico de poros ordenados y para los materiales Sn3T2 y Sn5T2 el tipo de histéresis es de tipo H2 donde existen fenómenos de condensación retrasada y bloqueo de poros [96]. Por lo que al incorporar estaño a TiO₂ este cambia sus propiedades texturales con la disminución del diámetro de poro y el volumen de poro.

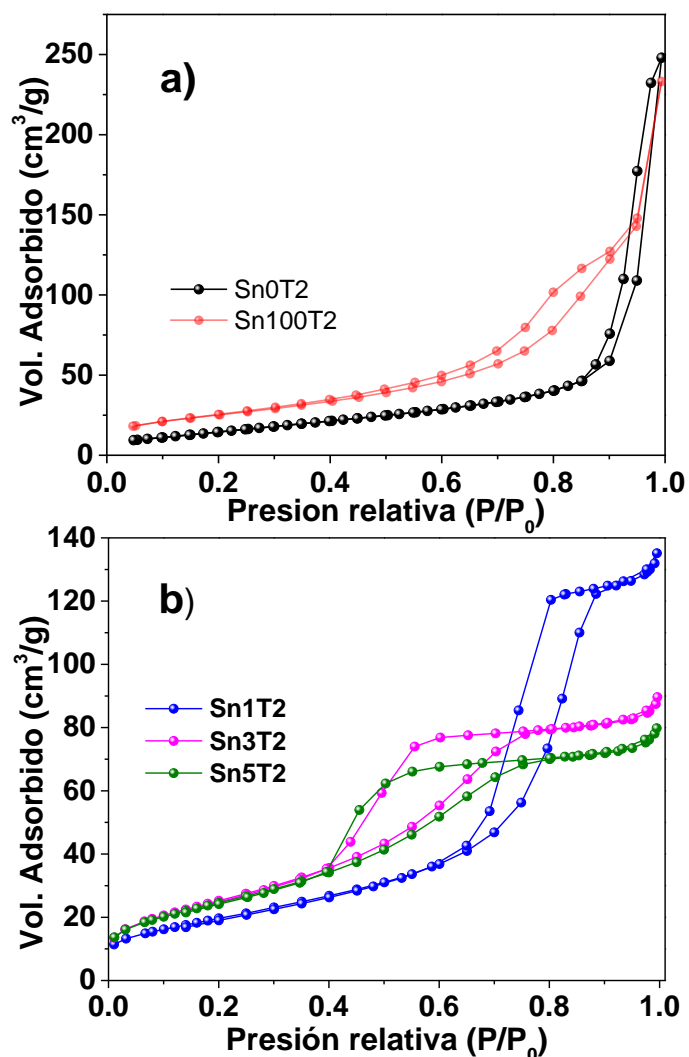


Figura 30. Isothermas de adsorción y desorción de los materiales SnO₂T₂ y Sn100T₂ inciso a) y SnXT₂ dónde X=1, 3, 5% mol de estaño inciso b).

Tabla 9. Propiedades Texturales, Área BET, Banda Prohibida (E_g) y acidez total de los fotocatalizadores puros SnO₂T₂, Sn100T₂ y SnXT₂ donde X=1, 3 y 5% mol de estaño.

Muestras	Área BET (m ² g ⁻¹)	Diámetro poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	E_g (eV)	Acidez Total (μmolg ⁻¹ _{cat})
SnO ₂ T ₂	42	35.0	0.384	3.15	154
Sn1T ₂	73	9.4	0.211	2.97	223
Sn3T ₂	94	6.1	0.140	2.93	200
Sn5T ₂	91	4.9	0.130	2.90	187
Sn100T ₂	90	10.4	0.360	3.60	130

5.6 Uv-Vis (reflectancia difusa).

Los espectros de absorción (Uv-Vis reflectancia difusa) de los fotocatalizadores sintetizados se observan en la Figura 31, la determinación del *band gap* de los materiales es crucial y puede considerarse como un factor que puede influir en la actividad catalítica. Los espectros de reflectancia difusa fueron transformadas utilizando el método de Kubelka-Munk (K-M). Para determinar el *band gap* de los materiales fue construido el gráfico $Tauc [(K-M hv)^n vs energía (hv)]$. Se ha reportado en la literatura que el semiconductor de TiO_2 tiene una transición indirecta, donde el valor de $n=1/2$ [11,18,33,39]. El cálculo de las energías de *band gap* de los materiales fue determinada mediante el ajuste de la parte lineal del espectro en la gráfica $Tauc$ con la intersección con el eje de las abscisas (hv) (ver gráfico insertado en Figura 31). El cálculo del *band gap* de los materiales se puede observar en la Tabla 9, el valor de puro $Sn0T2$ fue de 3.12 eV para la fase *anatasa*. En la literatura el valor del *band gap* puede ser muy diverso si se considera una transición indirecta o directa para el semiconductor de TiO_2 en fase *anatasa*, por ejemplo; Fresno et. al. [39] consideran una transición indirecta obteniendo el valor de 2.94 eV y con una directa 3.19 eV, Marzec et al [97] reporta con una transición indirecta el valor de 3.18 eV y Majrik et. al [54] reportan el *band gap* en el intervalo de 3.0-3.1 eV y otros autores generalmente utilizan preferentemente el *band gap* para TiO_2 en fase *anatasa* de 3.2 eV. Por lo que el valor calculado se encuentra en el intervalo reportado en la literatura para TiO_2 en su fase *anatasa*. Por otro lado el valor calculado del *band gap* para $Sn100T2$ fue de 3.6 eV y concuerda con el valor reportado en la literatura [97,98].

Por otro lado al incorporar diferente contenido de estaño a TiO_2 se puede observar que el *band gap* de los fotocatalizadores fueron modificados y se encuentran en el intervalo de 2.90-2.97 eV (ver Tabla 9). La disminución del *band gap* se debe a un ligero desplazamiento hacia el rojo en la región visible (mayor longitud de onda) y puede ser atribuido: 1) a la transición de transferencia de carga de los electrones del ion estaño (Sn^{4+}) y la banda de conducción del TiO_2 como se ha reportado en la literatura [55,99,100] y II) otra posible causa del desplazamiento puede ser que el ion estaño (Sn^{4+}) interactúe con ambas fases cristalinas (*anatasa* y *brookita*) creando subniveles de energía por debajo de ambas bandas de conducción y III) la disminución del tamaño de cristal como se ha reportado previamente [88].

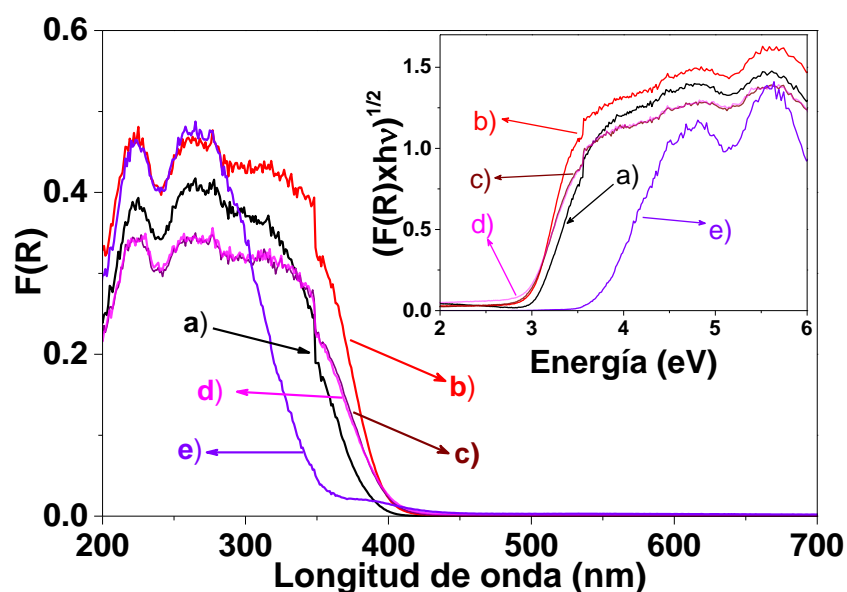


Figura 31. Espectros de reflectancia difusa (Uv-Vis) de los diferentes catalizadores sintetizados, a) Sn0T2, b) Sn1T2, c) Sn3T2, d) Sn5T2 y e) Sn100T2.

5.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier-Piridina (EITF-piridina).

El análisis de las propiedades ácidas de los fotocatalizadores fue determinada por medio de la adsorción de piridina como molécula sonda y es seguida por espectroscopia infrarroja (EITF-piridina). En la Figura 32, se muestran los espectros de termodesorción de EITF-piridina en función de la temperatura para los fotocatalizadores Sn0T2 y Sn1T2. La piridina adsorbida en la superficie del sólido debe ser proporcional al número de sitios ácidos, dicha adsorción de la molécula sonda presenta bandas características con una longitud de onda determinada en dos tipos de sitios ácidos: Brösted y Lewis. Los sitios de tipo Lewis son localizados en las bandas 1445 , 1490 , 1575 y 1606 cm^{-1} y los Brönsted se sitúan en las bandas a 1640 y 1540 cm^{-1} que son característicos del ion piridonio de piridina en este tipo de sitio [78,79]. En general, la desorción de piridina a diferentes temperaturas de los materiales dopados con estaño y TiO_2 puro, solo exhiben el sitio ácido de tipo Lewis (L) como se resume en la Figura 32 para los fotocatalizadores de Sn0T2 (Figura 32-a) y Sn1T2 (Figura 32-b).

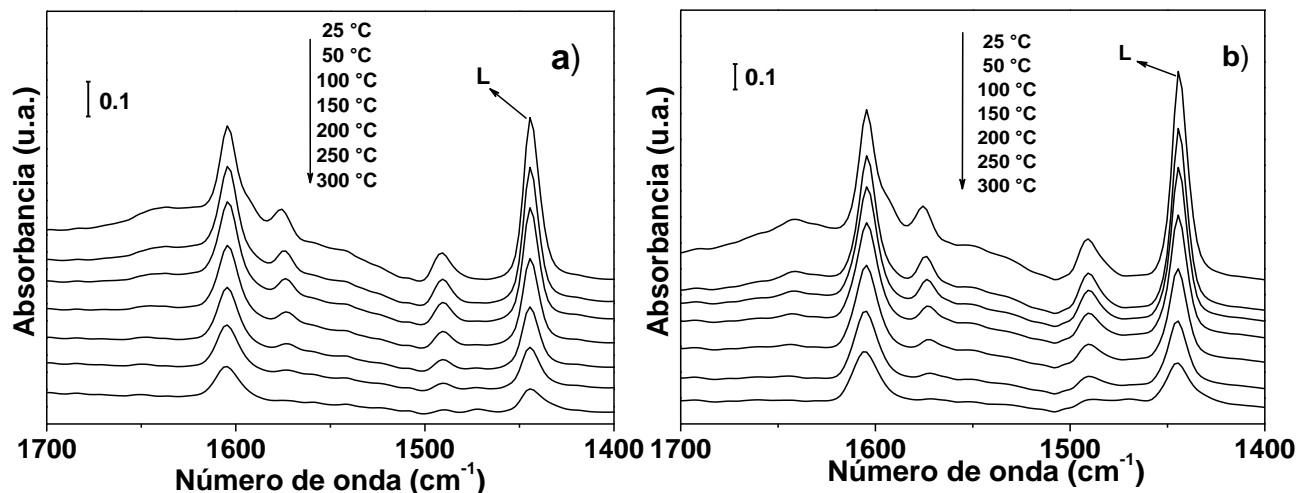


Figura 32. Espectros de termodesorción de EITF-piridina para puro Sn0T2 a) y b) Sn1T2 a temperatura ambiente a 300 °C, donde L representa sitios ácidos de Lewis.

Para la cuantificación de los sitios ácidos de Lewis de los diferentes catalizadores de TiO₂ dopado con estaño y Sn0T2 en función de la temperatura, fue realizada por la metodología propuesta por Emeis C. A. [80]. En la Tabla 9, se muestra la cuantificación de la acidez de tipo Lewis para los diferentes catalizadores a la temperatura de 150 °C, los resultados obtenidos para TiO₂ (Sn0T2) y SnO₂ (Sn100T2) poseen una acidez de 154 y 130 $\mu\text{molg}^{-1}_{\text{cat}}$ respectivamente. Por otro lado la adición de estaño tiene el efecto de incrementar la acidez (ver Tabla 9) de los materiales con respecto a los óxidos puros y los valores obtenidos se encuentran en el intervalo de 187-223 $\mu\text{molg}^{-1}_{\text{g}_{\text{cat}}}$. Por lo que este puede ser atribuido a que el ion estaño (Sn⁴⁺) está modificando sus propiedades químicas en la red cristalina de TiO₂ (distorsión de la red) provocando la generación de más sitios ácidos de Lewis comparados con las referencias de Sn0T2 y Sn100T2. La distorsión de la red fue confirmada por DRX-refinamiento Rietveld y Espectroscopia Raman.

5.8 Microscopia electrónica de barrido-Mapeo (MEB-EDS).

La imagen de MEB y los espectros de EDX de cada uno de los elementos que lo conforman de la muestra Sn1T2 se exhiben en la Figura 33. La composición elemental de cada uno de los elementos O (oxígeno), Ti (titanio) y Sn (estaño) de la muestra mencionada anteriormente se presentan en la parte superior derecha de la Figura 33, también fue observado en las imágenes de MEB-Mapeo que la especie de estaño fue incorporada en la matriz de TiO₂ y de la nula segregación de partículas de SnO₂ sobre la superficie de TiO₂,

este hecho fue justificado por RDX-Rietveld y Espectroscopia Raman. En otra región en la misma muestra se le efectuó el estudio de composición elemental por EDS en cinco zonas diferentes para obtener una mejor descripción para cada uno de los elementos como se muestra en la Figura 34, en la cual se puede observar que la composición de cada uno de ellos fue variable dependiendo de la zona donde fueron realizados los espectros EDS. La información sobresaliente de los espectros realizados fue la obtención del valor promedio con su respectiva desviación estándar para cada uno de los elementos de la muestra Sn1T2, en ambos casos anteriores los valores de composición atómica del elemento de estaño están por debajo del valor real teórico, lo que indica que el contenido de estaño está incorporado totalmente en la matriz de TiO₂.

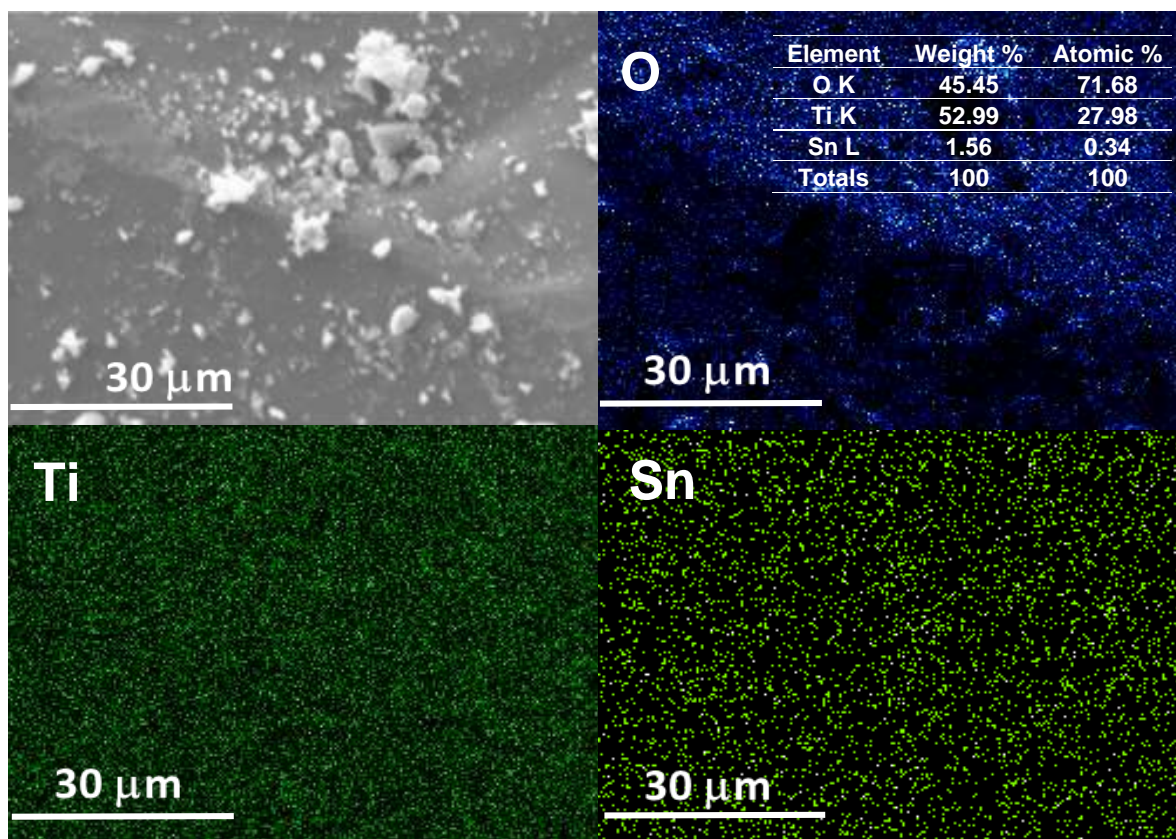


Figura 33. MEB-mapeo de cada uno de los elementos del material Sn1T2, donde O es oxígeno, Ti titanio y Sn estaño.

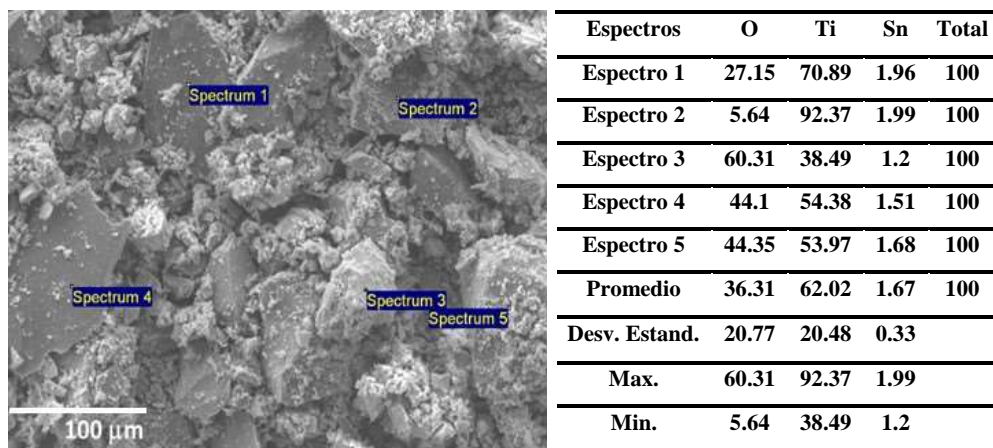


Figura 34. Espectro de MEB-EDS en diferentes zonas analizadas del fotocatalizador Sn1T2.

5.8.1 Microscopia Electrónica de transmisión de alta resolución (METAR).

En la Figura 35, se muestra en la parte izquierda la micrografía de METAR con sus respectivas zonas analizadas a), b), c) y d) del fotocatalizador Sn1T2.

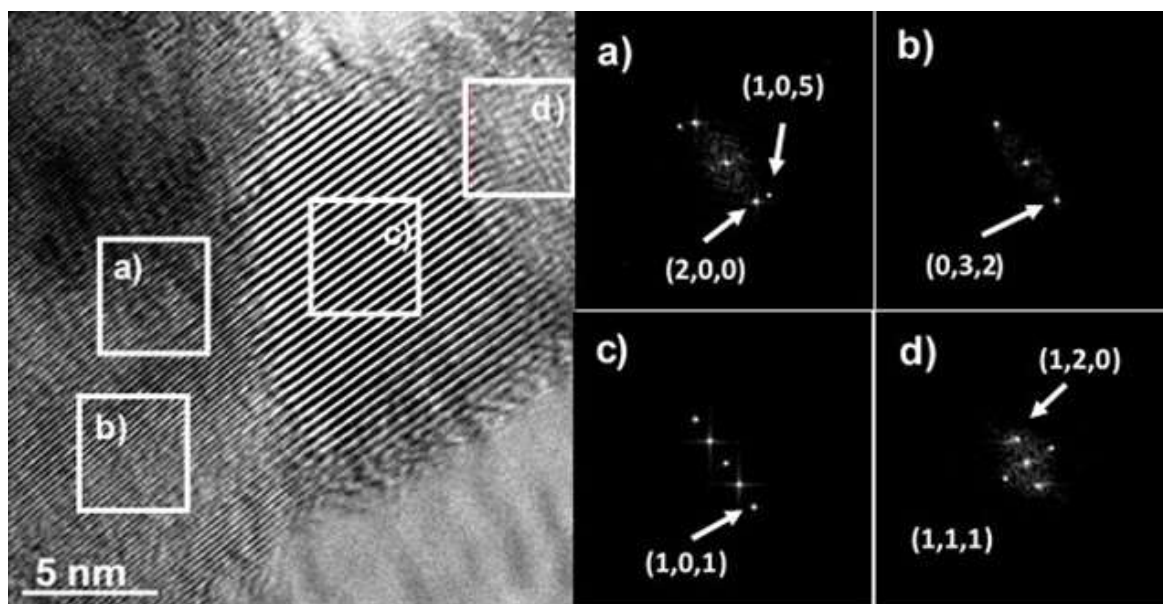


Figura 35. METAR y sus respectivas METAR-FFT de las zonas analizadas del fotocatalizador de Sn1T2

En la parte derecha de la Figura 35, se muestran las METAR-FFT (Transformada de Fourier) de las zonas a), b), c) y d) del mismo fotocatalizador Sn1T2. Los planos (105), (200) y (101) corresponden a las distancias interplanares 1.71, 1.90 y 3.53 Å que corresponden a la fase *anatasa* con número de tarjeta JCPDS PDF 21-1272 Quality:Star (*). Los planos (032), (111)

y (120) corresponden a las distancias interplanares 1.97, 3.49 y 3.51 de la fase *brookita* con número de tarjeta JCPDS PDF 29-1360 Quality:Start (*). No fue detectada la segregación (cristalización) de partículas de SnO₂, por lo que el ion estaño reside dentro de la estructura de *anatasa* y *brookita*, ambas fases coexisten y forman una heterounion entre ellas.

5.9 Actividad Fotocatalítica.

5.9.1 Masa del catalizador

En la Figura 36, muestra el efecto de la masa del catalizador en la degradación de 40 ppm de 4-clorofenol como molécula prueba, dichos experimentos fueron realizados en un reactor de vidrio con agitación con un volumen de 200 ml, flujo de aire y con una fuente de irradiación $\lambda=254$ nm por un lapso de 3 horas de reacción.

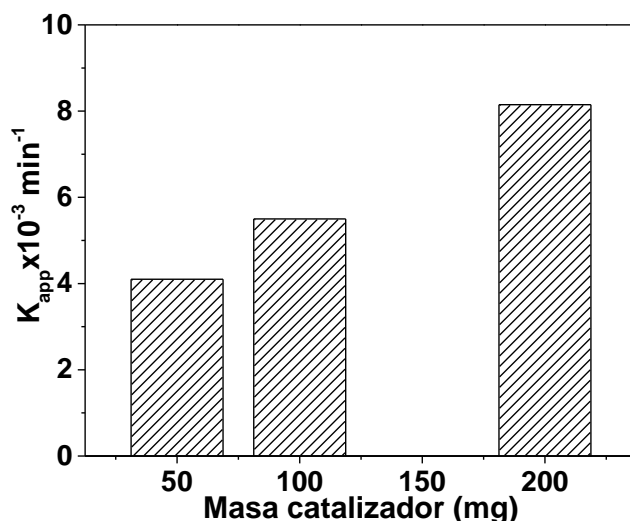


Figura 36. Efecto de la masa de catalizador Sn1T2 en la degradación de 4-clorofenol a 3 horas de reacción.

En la Figura 36, se puede observar que al incrementar la cantidad de catalizadora 200 mg aumenta el proceso de degradación, sin embargo a menor cantidad de catalizador, se puede observar que no es favorecido el proceso de degradación, debido a la pobre absorción de luz por parte del catalizador, en este caso la irradiación se pierde en el medio acuoso y por las paredes del reactor de vidrio. Por lo tanto, la cantidad óptima de catalizador Sn1T2 para degradar el 4-clorofenol fueron 200 mg, ya que tiene una mejor actividad catalítica en la degradación del contaminante en estudio.

5.9.2 Fotodegradación de 4-clorofenol

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados y calcinados a 400 °C fue realizada mediante la degradación fotocatalítica en medio acuoso de las moléculas prueba; 4-clorofenol (40 ppm, $\lambda=278$) utilizando como fuente de irradiación luz UV. La concentración de las moléculas prueba según el caso, fue monitoreado a diferentes tiempos de irradiación por medio de espectrofotometría UV-Vis aplicando la ley de Lamber-Beer. La degradación del 4-clorofenol en ausencia de catalizador y luz UV no fue observada. Los espectros de absorbancia Uv-Vis de la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol se pueden observar en la Figura 37-a,b) a los diferentes tiempos de irradiación hasta concluir 3 horas de reacción fotocatalítica. Antes de iniciar la degradación del contaminante los fotocatalizadores fueron dejados en agitación alrededor de una hora para permitir la adsorción-desorción del contaminante en el catalizador. Para la reacción fotocatalítica del 4-clorofenol fue observado que en la hora de adsorción sin luz UV los materiales Sn0T2, Sn1T2, Sn3T2 y Sn5T2 adsorben aproximadamente entre 18-22% del contaminante y Sn100T2 absorbe aproximadamente el 3% del contaminante (Figura 38a).

Los espectros de absorción de la degradación de 4-clorofenol utilizando los fotocatalizadores se observan en la Figura 37a y b), y muestra que al incidir luz UV en ambos catalizadores la intensidad de la absorbancia presenta un incremento para ciertos tiempos antes de iniciar la degradación, Este comportamiento, en el cual la concentración del contaminante aparente es mayor a la de partida (después de la adsorción) se denomina periodo de fotoinducción, este periodo lo han reportado comúnmente en reacciones de hidroxilación en las cuales los radicales libres se ven involucrados [101,102]. También se puede observar (ver Figura 37a) y b)) en ambos materiales que la banda de absorción después de la irradiación presenta un desplazamiento hacia el rojo (desplazamiento batocrómico) formando una nueva banda de absorción, esta banda puede atribuirse a la formación de un intermediario con un cromoforo diferente, como hidroquinona ($\lambda=285$ nm) [15,22] o a la formación del ion fenolato ($\lambda=287$ nm).

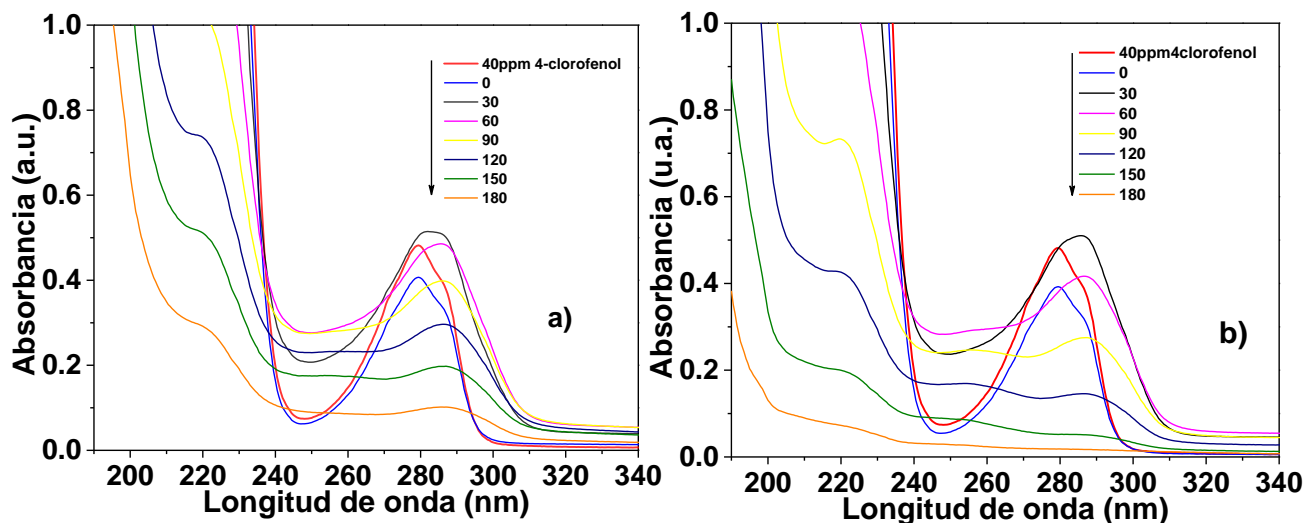


Figura 37. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 4-clorofenol a) Sn0T2 y b) Sn1T2

En el mismo gráfico fue observado que las transiciones del grupo aromático $\pi \rightarrow \pi^*$ en el intervalo de 190-240 nm utilizando el fotocatalizador Sn1T2, disminuye la intensidad al transcurrir el tiempo de irradiación (90 min) comparado con la muestra de referencia donde se mantiene (Sn0T2). La reacción fotocatalítica en presencia de Sn0T2 y Sn1T2 (ver Figura 37-a, b) muestran una banda en el intervalo de 250-310 nm, la cual disminuye considerablemente con respecto al tiempo de irradiación en Sn1T2 hasta lograr tener casi la degradación total del 4-clorofenol. Esta banda localizada en el intervalo mencionado anteriormente fue asociada a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y al rompimiento del enlace de C-Cl el cual es muy reactivo. En la Figura 38a, se puede observar para los materiales de referencia y los materiales dopados con estaño en la degradación del 4-clorofenol, presentan el mismo comportamiento de fotoinducción a los 30 minutos de irradiación. Sin embargo, a la hora de irradiación (ver Figura 38a) los materiales dopados presentan degradación del contaminante alrededor del 12% para Sn5T2, 5% Sn1T2 y 3% Sn0T2 y para los materiales de referencia presentan aún el proceso de fotoinducción a 1 hora de irradiación.

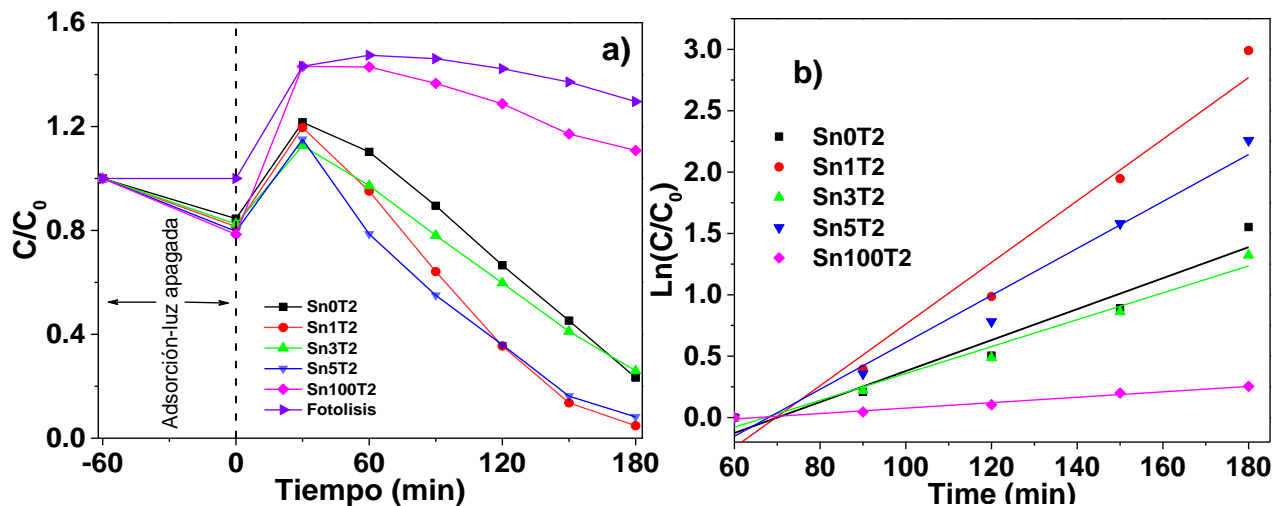


Figura 38. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 4-clorofenol durante 180 minutos de reacción, a) degradación seguida por espectrofotometría UV-Vis y b) cinética de degradación.

Posteriormente, la degradación de 4-clorofenol fue también seguida mediante COT (carbón orgánico total ver Figura 39) y se reporta a 180 minutos de reacción. En la Tabla 10, se muestran los valores obtenidos mediante el análisis de COT y muestra que el material más activo fue el Sn1T2 mineralizando el 91% comparado con la referencia Sn0T2 mineralizando el 71% del contaminante a 3 horas de reacción. Los catalizadores Sn3T, Sn5T y Sn100T2 el COT fue 66.4, 76.0 y 20.7 % de mineralización del contaminante, por lo que al incorporar mayor cantidad de estaño este inhibe la fotoactividad comparado con Sn1T2. Los resultados de la degradación y los parámetros cinéticos de 4-clorofenol, utilizando los materiales SnXT2 donde X=1, 3, 5 % mol de estaño, TiO_2 (Sn0T2) y SnO_2 (Sn100T2) puros, se puede observar en la Tabla 10.

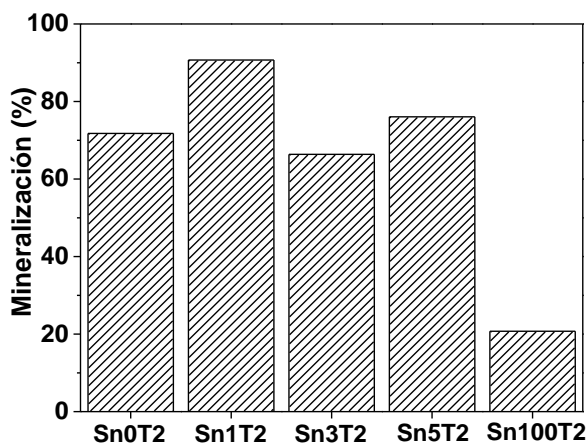


Figura 39. Porcentaje de abatimiento del carbón orgánico total (Mineralización (%)) en la degradación de 4-clorofenol a 3 horas de reacción

Tabla 10. COT, constante de velocidad (K_{app}), tiempo de vida media, (C%) conversión de degradación y coeficiente de correlación de la fotodegradación de 40 ppm de 4-clorofenol y 50 ppm de fenol utilizando los materiales SnXT2, donde X=0, 1, 3, 5 y 100% mol de estaño.

Muestra	4-clorofenol					fenol				
	^a COT %	^b $K_{app} \times 10^{-3}$ min ⁻¹	^c $t_{1/2}$ min ⁻¹	^d C %	R ²	^e COT %	^f $K_{app} \times 10^{-3}$ min ⁻¹	^g $t_{1/2}$ (min)	^h C %	R ²
Sn0T2	71.2	12.62	54.9	76.6	0.99	62	5.09	136.17	76.9	0.98
Sn1T2	91.0	25.11	27.6	95.4	0.98	87	8.84	78.41	94.0	0.97
Sn3T2	66.4	10.95	63.3	74.7	0.99	54	3.85	180.03	72.3	0.97
Sn5T2	76.0	19.13	36.2	90.5	0.98	83	8.38	82.71	90.0	0.96
Sn100T2	20.7	2.21	313.6	12.0	0.98	15	0.35	-	13.0	0.93

^a COT= Carbón orgánico total de 4-clorofenol a 180 minutos.

^b K_{app} = Constante de velocidad aparente calculada a 180 min.

^c $t_{1/2}$ = Tiempo de vida media de 4-clorofenol calculado a 180 minutos.

^d C= Conversión % a 180 minutos.

^e TOC= Carbón orgánico total de fenol a 360 minutos.

^f K_{app} = Constante de velocidad aparente calculada a 360 minutos.

^g $t_{1/2}$ = Tiempo de vida media de fenol calculado a 360 minutos de reacción.

^h C= Conversión % a 360 minutos.

La degradación del 4-clorofenol se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden (ver Figura 38b)), mostrando que el material Sn1T tiene una mayor constante de velocidad aparente (K_{app}) del doble con respecto a la referencia de Sn0T2 y a mayor contenido de estaño Sn3T2 y Sn5T2 se encuentran por debajo del material más activo. Las conversiones a 180 minutos de reacción están en el orden decreciente como sigue; 95.4, 90.5, 76.6, 74.7 y 12.0 % para los catalizadores Sn1T2, Sn5T2, Sn0T2, Sn3T2 y Sn100T2. El tiempo de vida media de los fotocatalizadores SnXT2 se pueden observar en la Tabla 10 y se observa que el menor tiempo corresponde al que tiene mejor actividad catalítica (Sn1T2).

5.9.3 Degradación de fenol

Los espectros UV-vis de la degradación de 50 ppm de fenol utilizando los materiales de Sn0T2 y Sn1T2 se pueden observar en la Figura 40-a y b). Para el material Sn0T2 (Figura 41a) se puede observar que el contaminante fue adsorbido un 15% y 9% Sn1T2C1 (Figura 41a)) durante el equilibrio de adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador en ausencia de luz UV. Transcurrido el tiempo de adsorción, la fuente de luz UV es encendida y después de una hora de irradiación el fotocatalizador Sn0T2 presenta el proceso de fotoinducción como fue observado similarmente en la degradación de 4-clorofenol y presenta una nueva banda que es atribuida a la generación de hidroquinona (287 nm) como intermediario. Para el fotocatalizador Sn1T2, después del proceso de adsorción y posteriormente 1 hora de irradiación no ocurre el proceso de fotoinducción, sin embargo sucede el proceso de degradación por la disminución ligeramente de la absorbancia para este tiempo de irradiación y produciendo hidroquinona (285 nm) como intermediario. Al transcurrir el tiempo de irradiación utilizando el material Sn0T2 se puede observar que la degradación del contaminante fue alrededor del 76.9% aproximadamente comparado con el material Sn1T2, el cual degrado el 95% a 6 horas de reacción (ver Figura 41a). La constante de velocidad que presentaron los distintos fotocatalizadores fue en orden decreciente como sigue; Sn1T2, Sn5T2, Sn0T2, Sn3T2 y Sn100T2. El tiempo de vida media de Sn1T2 (78.4 min) es casi la mitad del tiempo de vida media del fotocatalizador de referencia Sn0T2 (136.1 min), al compararlo con Sn5T2 (82.7 min) es muy cercano y con Sn3T2 es menor (180 min), por lo que el fotocatalizador Sn1T2 es más activo al mineralizar 50 ppm de fenol en medio acuoso. Similarmente la degradación fue seguida por COT a 6 horas de reacción como se puede observar en la Figura 42, el material más activo fue el Sn1T2 mineralizando el 87% comparado con el fotocatalizador de referencia con el 62% del contaminante. Los resultados de la degradación y los parámetros cinéticos de fenol se muestran en la Tabla 10. Los datos experimentales de la degradación de fenol se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden (ver Figura 41b), con conversiones del 76.9%, 94.0%, 72.3%, 90.0% y 13.0% para los materiales Sn0T2, Sn1T2, Sn3T2, Sn5T2 y Sn100T2, respectivamente. En la Tabla 10 se muestran los coeficientes de correlación del ajuste lineal para cada uno de los fotocatalizadores en la mineralización de 50 ppm de fenol en medio acuoso.

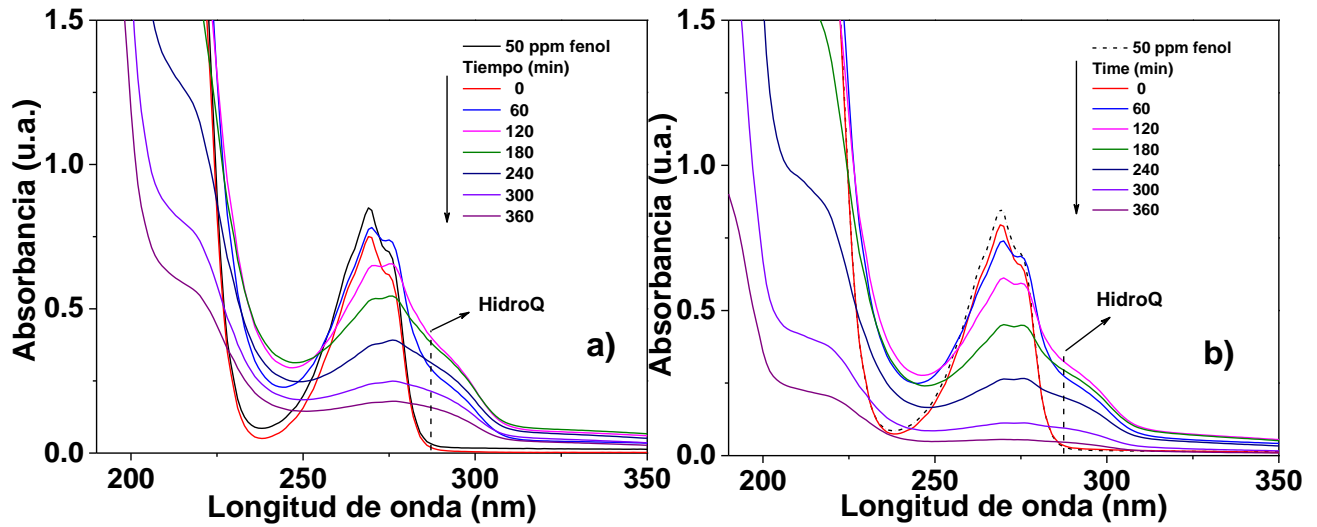


Figura 40. Espectros UV-Vis de la degradación de 50 ppm de fenol utilizando los fotocatalizadores a) Sn0T2 y b) Sn1T2 con respecto al tiempo, donde HidroQ simboliza el subproducto hidroquinona.

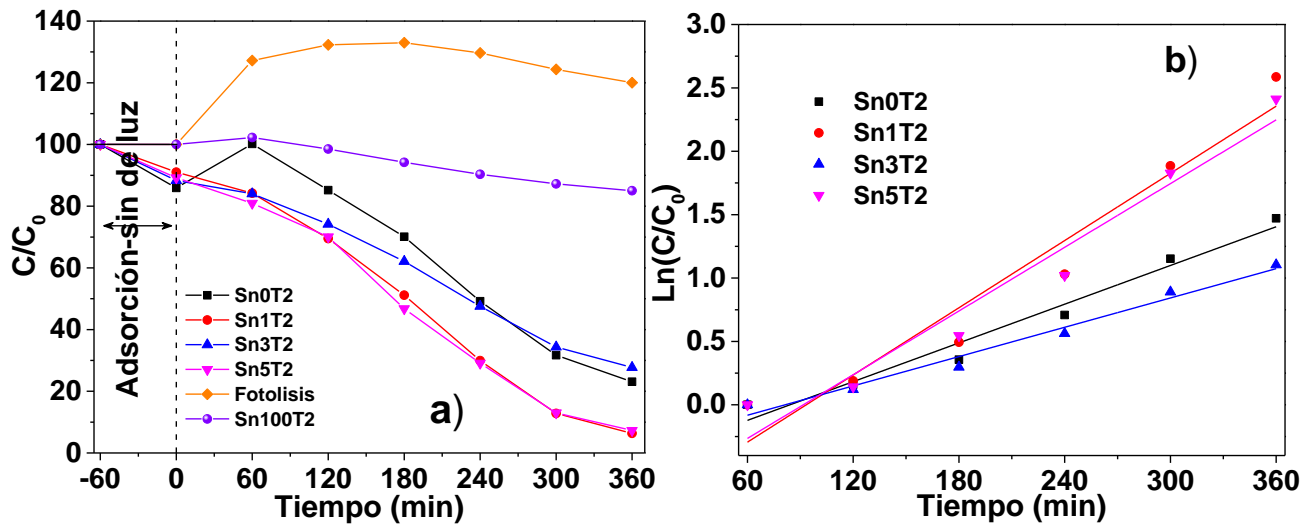


Figura 41. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 50 ppm de fenol, a) descomposición seguida por UV-Vis y b) cinética de pseudo primer-orden para los fotocatalizadores.

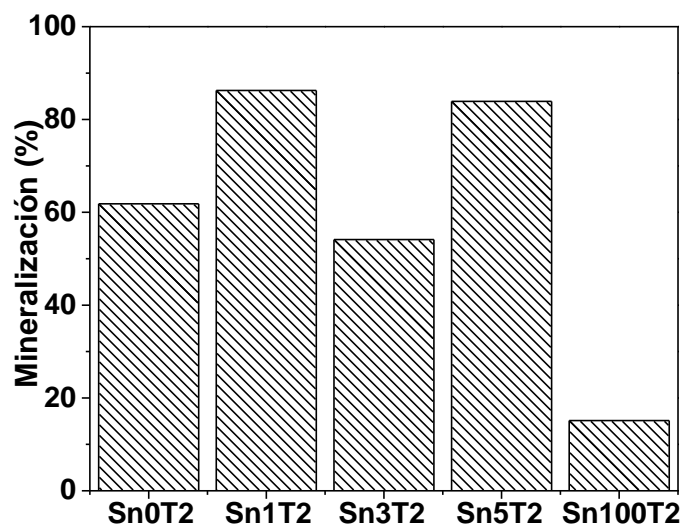


Figura 42. Porcentaje de mineralización seguido por carbón orgánico total (%COT) en la degradación de fenol a 6 horas de reacción.

5.10 Detección de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) por Espectroscopia de Fluorescencia.

La principal especie involucrada en la degradación o descomposición de compuestos orgánicos en el proceso fotocatalítico es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), debido a que esta especie tiene un potencial oxidativo de 2.80 eV (V vs ENH). Los radicales hidroxilo fotogenerados durante el proceso fotocatalítico en medio acuoso provienen de dos posibles rutas; I) los OH- (hidroxilos) unidos a la superficie del catalizador y II) provienen de los huecos fotogenerados en la banda de valencia del catalizador por adsorción de agua, en nuestro caso TiO_2 . Para verificar si los radicales hidroxilos fotogenerados en la superficie del catalizador son responsables en el mecanismo de degradación de 4-clorofenol y fenol, se comprueba mediante la producción de radicales hidroxilo en el proceso fotocatalítico. La detección de radicales hidroxilo en el proceso fotocatalítico es compleja durante el periodo de irradiación con una fuente de luz UV, sin embargo, en la literatura Ishibashi et. al [82] plantea un método sencillo para detectar esta especie.

La metodología consiste en el uso de una molécula sonda como el ácido tereftálico que funciona como una trampa de radicales hidroxilo. El ácido tereftálico no es fluorescente pero al atrapar radicales produce el ácido 2-hidroxitereftálico que posee fluorescencia y tiene una longitud de emisión en 425 nm. En la Figura 43, se observan los gráficos de fluorescencia; sin catalizador a), referencia de Sn0T2 b) y el catalizador más activo Sn1T2 c); donde muestra

la intensidad de fluorescencia tiene un máximo en 425 nm que corresponde a la formación del ácido 2-hidroxitereftálico. La concentración del ácido 2-hidroxitereftálico es directamente proporcional a la concentración de los radicales hidroxilos fotogenerados en el proceso de fotooxidación, por lo tanto, la cinética en el proceso de fotodegradación de radicales hidroxilo es de orden cero en el intervalo de tiempo estudiado [103].

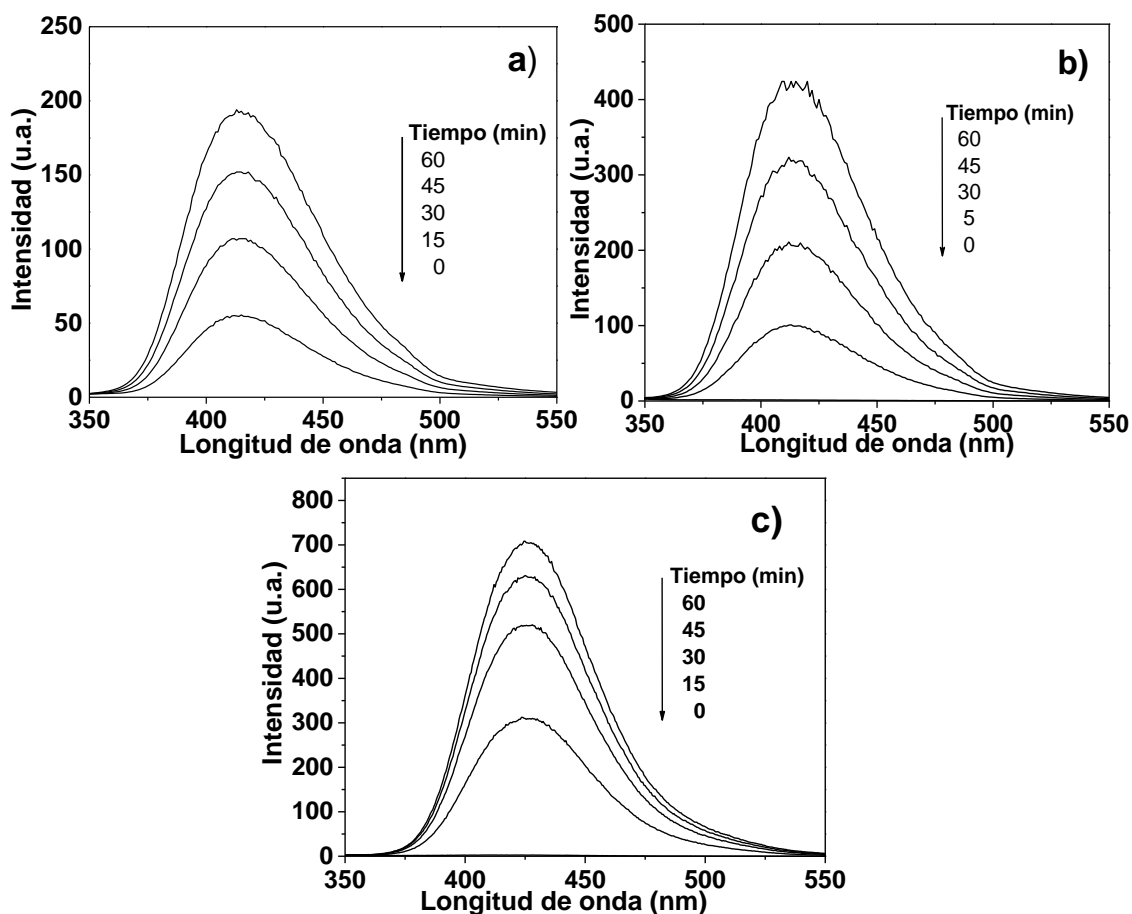


Figura 43. Detección de radicales ($\bullet\text{OH}$) por medio de fluorescencia utilizando ácido tereftálico e NaOH, irradiado a diferentes tiempos con luz UV y medido con una longitud de excitación ($\lambda=315$ nm), donde a) fotólisis, b) Sn0T2 y c) Sn1T2.

En la Figura 43, se muestran los resultados que se obtuvieron en las pruebas realizadas durante una hora de irradiación UV en la detección de radicales hidroxilo: a) sin catalizador, b) Sn0T2 y c) Sn1T2. La detección de radicales en las muestras anteriores sigue el orden descendente; Sn1T2 > Sn0T2 > sin catalizador. Por lo anterior, la incorporación de estaño a la red de TiO_2 favorece la separación de cargas fotogeneradas e^- y h^+ en el proceso fotocatalítico, de tal manera que favorece el incremento de radicales hidroxilo en la superficie

del catalizador mejorando la actividad fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol y fenol.

5.11 Mecanismo de degradación.

Los resultados anteriores nos pueden ayudar a explicar el posible mecanismo por el cual se lleva a cabo la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol y fenol. Cuando el material SnO₂ (solo fase *anatasa*) es irradiado con luz UV se generan los transportadores de carga, el electrón emigra a la banda de conducción (BC) y el hueco a la banda de valencia (BV), estas especies emigran a la superficie del semiconductor. En la BC se lleva a cabo una reducción del O₂ adsorbido en la superficie del catalizador formando la especie O₂^{•-} y H₂O₂. En la BV se produce el proceso de oxidación en el cual, los huecos fotogenerados producen radicales hidroxilo de formas diferentes; 1) la reacción con H₂O adsorbida, 2) la adsorción de O₂ en la superficie del catalizador. Sin embargo, en este proceso descrito anteriormente de recombinación electrón-hueco es muy rápida en SnO₂ y Sn₁₀₀T₂, por lo que disminuye la actividad catalítica en la degradación de 4-clorofenol y fenol. Sin embargo, para los materiales TiO₂-dopados con estaño irradiados con una fuente de luz UV se ha reportado en la literatura que; la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) de SnO₂ (3.6 eV) se encuentran por debajo de la BC y BV de TiO₂ (3.15 eV). Esta diferencia entre las BC y BV provocan una movilidad de electrones de la BC de TiO₂ a BC de SnO₂ y los huecos son transferidos de la BV de SnO₂ a la BV de TiO₂ [27,28,40,55,77]. Otra alternativa puede ser que la incorporación de Sn⁴⁺ a la red de TiO₂ añade nuevos niveles energéticos por debajo de la BC que actúan como, trampa de electrones provocando la separación del electrón-hueco, inhibiendo la recombinación y mejorando la degradación fotocatalítica. En nuestro trabajo, la cantidad óptima fue el 1% mol de estaño, ya que fue el material el más activo (Sn1T2) en la degradación de los compuestos mencionados anteriormente. El aumento de la fotoactividad en el material más activo puede ser atribuida; 1) la coexistencia de fases con una relación determinada y 2) la estructura electrónica. En la muestra Sn1T2 coexisten dos fases cristalinas de TiO₂ que fueron detectadas por RDX-Rietveld y las concentraciones relativas fueron 75.9% y 22.1% para *anatasa* y *brookita*. En la Tabla 10, se puede observar que al incorporar 1% mol de estaño a la estructura de TiO₂ es la cantidad óptima, ya que muestra un mejor desempeño en la fotoactividad en la degradación de los contaminantes comparado con TiO₂ puro (Sn0T2).

El band gap (E_g) de la fase *brookita* fue consultado en la literatura y tiene un valor de 3.4 eV y para *anatasa* tiene el valor calculado fue de 3.15 eV. La colocación de la BC de *anatasa* está por debajo de *brookita* y la BV *anatasa* está por debajo de *brookita*. La unión entre las interfaces produce una heterounion en el material Sn1T2, cuando este material es irradiado con luz UV, fotogenera el par electrón-hueco en la fase *anatasa*, el electrón emigra a la BC y el hueco se mantiene en BV, sin embargo; el electrón interacciona con los niveles energéticos generados por dopante y el hueco se desplaza a la BV de *brookita*. El proceso antes descrito ocurre también al irradiar *brookita*, el electrón fotogenerado emigra a la BC de *anatasa* y este mismo electrón interacciona con los niveles energéticos generados por la incorporación de estaño como se observa en la Figura 44. Para los huecos fotogenerados ocurre el proceso inverso, emigran de *anatasa* a *brookita*. Los electrones fotogenerados se acumulan en BC de *anatasa*, donde se lleva a cabo la reacción de $O_2/O_2^{\bullet-}$ H_2O_2 y los huecos se acumulan en la BV de *brookita* donde ocurre la generación de la especie $\bullet OH/H_2O$ y $\bullet OH/OH^-$ como se puede ilustrar en la Figura 44. Para la muestra Sn1T2, como se mencionó anteriormente es la concentración optima de dopante, debido a que favorece la separación de cargas y los niveles energéticos funcionan como trampa de electrones, estos factores retardan la recombinación electrón-hueco y mejoran la actividad fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol y fenol. Para los materiales con mayor contenido de estaño (3 y 5% mol) se producen una mayor cantidad de niveles energéticos favoreciendo la recombinación del electrón-hueco y esto trae una disminución de la actividad catalítica en el proceso de degradación de 4-clorofenol y fenol como se observa en la Tabla 10.

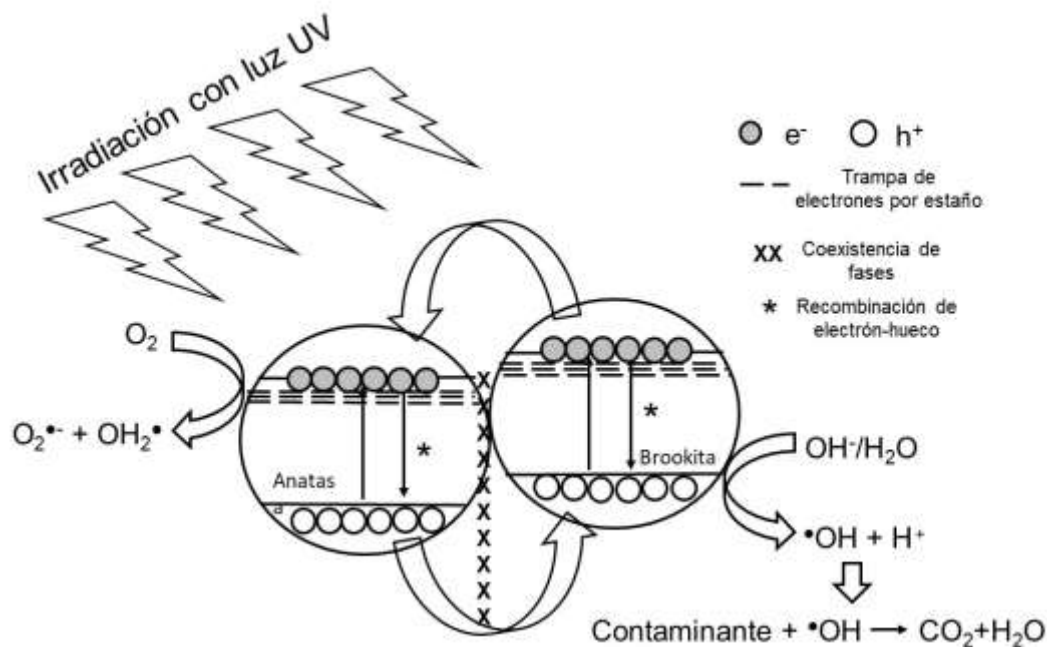


Figura 44. Posible mecanismo de transferencia electrónica para el catalizador más activo (Sn1T2) en la descomposición de 4-clorofenol y fenol.

5.12 Conclusiones particulares.

En esta parte del trabajo se sintetizaron por el método sol-gel los materiales de SnO₂ y TiO₂ dopado con diferente %mol de estaño. La incorporación de estaño a la red cristalina de TiO₂ tiene 3 efectos, 1) el ion estaño es incorporado a la red de TiO₂, 2) provoca que coexistan las estructuras de *anatasa* y *brookita* y 3) la disminución del tamaño del cristal a mayor contenido de estaño. Mediante la espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X fue corroborado de la incorporación de estaño a la red de TiO₂ y fueron asignadas las energías de enlace de acuerdo a la deconvolución de los espectros de alta resolución para la fase *anatasa* en 458.70 eV y para *brookita* en 458.58 eV. La incorporación de distinto %mol de estaño modifica el área superficial, band gap (E_g) y las propiedades acidas. En la fotodegradación de las dos moléculas el 4-clorofenol y fenol el fotocatalizador más eficiente es el que contiene 1% mol (Sn1T2), ya que el 1% mol de estaño genera niveles energéticos que funcionan como trampa de electrones y por la coexistencia de *anatasa* y *brookita*, ambos factores permiten que el proceso de recombinación electrón-hueco se retrase y se incremente la actividad fotocatalítica.

Capítulo 6

Caracterización de
fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$
utilizando $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

6. Caracterización de fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ utilizando el precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

6.1 Análisis termogravimétrico - Análisis Térmico diferencial (ATG-ATD).

En la figura 45a) y b), se muestra el análisis simultáneo de ATG-ATD de los catalizadores Sn0T4 y Sn1T4. El análisis ATG para el catalizador Sn0T4 (Figura 45a)), se puede revisar en la anterior sección para su asignación de los picos endotérmicos y exotérmicos en los intervalos de temperatura antes asignados. En la figura 45b), se muestra el análisis simultáneo ATG-ATD del catalizador Sn1T4 donde se observa un pico endotérmico en el intervalo de temperatura entre 30-200 °C con una pérdida del 8%, el cual es asignado a la eliminación de solvente y agua [33]. Posteriormente, se observan cuatro picos exotérmicos en distinto intervalo de temperaturas; el primero es correlacionado a la combustión de materia orgánica entre 200-250 °C [86]. El segundo pico exotérmico es atribuido a la pérdida de iones cloruros, nitratos y la deshidroxilación del catalizador [85,104]. El tercer pico alrededor de 370-450 °C puede ser atribuido a la transformación de material amorfo a la cristalización de la fase *anatasa* de TiO_2 [12,70,86] y por último en el intervalo de temperatura por arriba de 450-520 °C es atribuido a la pérdida de hidroxilos fuertemente enlazados en superficie del material y por arriba de esta temperatura se encuentra la transición de la fase *anatasa* a *rutilo* de TiO_2 [70,86]. La pérdidas de peso globales para ambos catalizadores fue del 12.4 % y 13.2 % para Sn0T4 y Sn1T4 respectivamente. Los catalizadores fueron calcinados a 400 °C durante 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

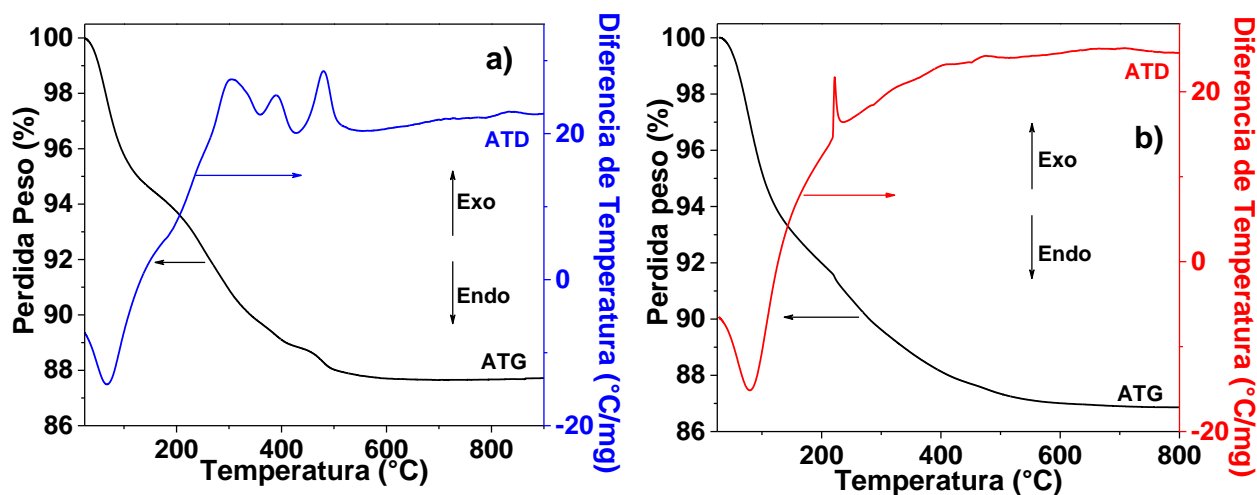


Figura 45. Análisis de ATG-ATD de los catalizadores de Sn0T4 a) y Sn1T4 b).

6.2 Difracción de Rayos-X.

En la Figura 46, se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores Sn0T4 (TiO₂), Sn100T4 (SnO₂) y de los TiO₂-dopados con diferente contenido de estaño SnXT4, donde X=1, 3, y 5 % mol de estaño que fueron sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 400 °C durante 4 horas. Los picos de difracción correspondientes para nuestra referencia de Sn0T4 (TiO₂) puro fueron localizados en 25.3°, 36.9°, 37.8°, 48.1°, 53.8°, 55.0° y 62.1° de acuerdo a la tarjeta JCPDS PDF 21-1272 Quality: Star (*) [66,69,88,105] la cual corresponde a la fase *anatasa* de TiO₂ y no presenta ninguna otra fase. Para la referencia de Sn100T4 se muestran los picos en 26.5°, 33.8°, 37.9°, 38.9°, 51.7°, 54.7°, 57.8°, 61.8° y 65.9° que son característicos de la fase *casiterita* de SnO₂ cuya tarjeta JCPDS PDF 04-003-0649 Quality: Star (*) [31,40,88,97]. Al dopar con 1 y 3% mol de estaño a TiO₂ se puede observar que prevalecen las señales de la fase *anatasa* y se presentan nuevas señales en el patrón de difracción localizados en 27.4°, 36.0°, 41.2°, 44.0°, 54.3°, 56.6°, 62.7°, 64.0° y 69.0° que es asociada a la fase de *rutilo* de TiO₂ con su correspondiente tarjeta de difracción JCPDS PDF 21-1276 Quality: Star (*) [66,69,105] y en 25.3°, 25.6°, 30.8°, 36.2°, 48.0°, 55.2° que es asociada a la fase *brookita* de TiO₂ cuya tarjeta de difracción es JCPDS PDF 29-1360 Quality: Star (*) [39,66,88]. Al aumentar en 5% mol de estaño solo se presenta la fase de *brookita* y *rutilo*.

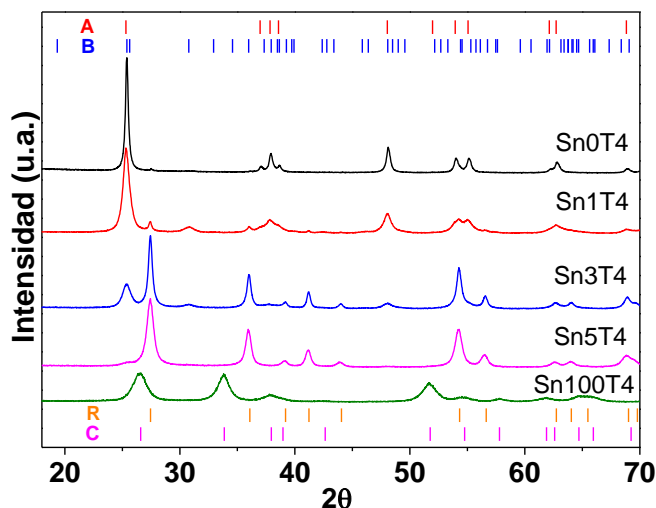


Figura 46. Patrones de DRX de los catalizadores de TiO₂ (Sn0T4), SnO₂ (Sn100T4) y TiO₂-dopado con diferente % mol de estaño (SnXT4, X=1, 3, 5% mol de estaño) y calcinados a 400 °C, donde A corresponde al patrón de difracción de *anatasa*, B *brookita*, R *rutilo* y C *casiterita*.

En el interior de la Figura 46, se muestran las marcas verticales correspondientes a las señales de Bragg características para cada una de las fases que se encontraron y la simbología utilizada fue: para *anatasa* A y B *brookita* en la parte superior, R *rutilo* y C para *casiterita* en la parte inferior. La cristalografía de cada una de las fases cristalinas fue mencionada en anteriores secciones. Adicionalmente se le realizó Refinamiento Rietveld a los materiales de referencia y TiO₂ dopados con diferente concentración (% mol) de estaño como se muestra en la sección siguiente.

6.3 Refinamiento Rietveld.

La Figura 46, se muestra los patrones de difracción de los catalizadores de referencia y de TiO₂ dopado con diferente % mol de estaño que fueron utilizados para el refinamiento Rietveld para entender el efecto de la adición de estaño con diferente concentración (% mol) de estaño a TiO₂ en los parámetros de red, tamaño de cristal y composición de fases (% peso). Los detalles del refinamiento Rietveld del modelaje de la simetría cristalina de *anatasa*, *brookita* y *rutilo* fueron consultados en la literatura [88]. En nuestro caso por tener mezcla de fases se le realizó un típico refinamiento Rietveld al catalizador Sn3T4 y muestra una buena similitud entre el patrón de difracción experimental y el calculado como se muestra en la Figura 47. Las líneas verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de cada uno de los patrones de difracción cuya simbología fue utilizada en la sección anterior.

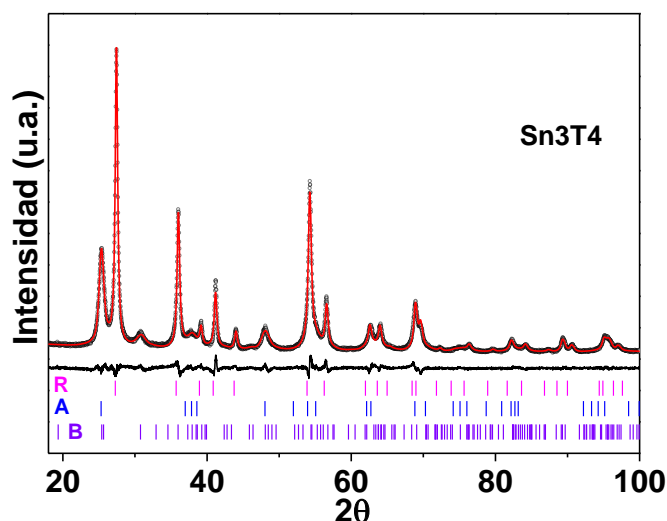


Figura 47. Refinamiento Rietveld del catalizador Sn3T4, los puntos y la línea sólida corresponden a los datos experimentales y al teórico respectivamente. La línea sólida corresponde a la diferencia entre ambos. Las líneas verticales corresponden a las reflexiones de Bragg de *anatasa* (A), *brookita* (B) y *rutilo* (R).

En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld para los distintos catalizadores en función el contenido de estaño. Los parámetros de red y tamaño del cristal de Sn100T4 (SnO₂) en fase *casiterita* que fueron obtenidos del refinamiento Rietveld son: $a=0.47488$ (23), $c=0.31942$ (17) y 5 (1) nm.

Tabla 11. Parámetros de red, tamaño de partícula y la composición de fase relativa de los catalizadores calcinados TiO₂, SnO₂ y TiO₂ dopadas con estaño (precursor SnCl₄·5H₂O) calcinados a 400 °C.

Muestra	<i>Anatasa</i>				<i>Brookita</i>				
	Parámetros celda (nm)		Tamaño cristal (nm)	^a Conc.	Parámetros celda (nm)			Tamaño cristal (nm)	^a Conc.
	<i>a</i>	<i>c</i>			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Sn0T4	0.37850 (12)*	0.95020(35)	28.1(2)	100	-	-	-	-	-
Sn1T4	0.37894(2)	0.95027(7)	17.5(1)	67.3(3)	0.9187(5)	0.5439(3)	0.5183 (2)	8.7(1)	26.3(3)
Sn3T4	0.37887(5)	0.95121(31)	17.0(1)	15.8(4)	0.9078(9)	0.5416(5)	0.5280(5)	6.0(1)	21.0(5)
Sn5T4	0.37910(3)	0.95180(23)	16.0(3)	1.2(2)	0.9261(30)	0.5288(18)	0.5238(14)	3.4(2)	11.7(6)

Muestra	<i>Rutilo</i>			
	Parámetros celda (nm)		Tamaño cristal (nm)	^a Conc.
	<i>a</i>	<i>c</i>		
Sn0T4	-	-	-	-
Sn1T4	0.46032(4)	0.29678(5)	28.5(6)	6.4(2)
Sn3T4	0.46016(2)	0.29684(1)	24.0(1)	63.2(5)
Sn5T4	0.46060(2)	0.29730(2)	15.6(1)	87.1(6)

El paréntesis en el texto () * representa la desviación estándar y corresponde a la variación en el último dígito de los valores de los parámetros *a*, *b* y *c*.

^aConc. Representa la concentración relativa de fase (Peso (%)) para cada una de las fases cristalinas presentes.

Los resultados obtenidos del refinamiento pueden verse que existen cambios sobresalientes al dopar con estaño a TiO₂. El efecto de incorporar estaño a TiO₂ provoca la disminución del tamaño del cristal de *anatasa* en el intervalo de 17.5-16 nm, *brookita* 8.7-3.4 nm y 28-15 nm para *rutilo* comparado con un tamaño de 28.1 nm para TiO₂ puro y respecto a la composición de *anatasa* (67%, 15.8% y 1%) y *brookita* (26%, 21 % y 11%) disminuyen en los catalizadores con 1 y 3% mol de estaño y con 5% mol la concentración de *rutilo* aumenta hasta un 87%. Estos cambios pueden ser asociados a que el ion Sn⁴⁺ substituye a Ti⁴⁺ en la red

crystalina de TiO_2 , debido a sus radios iónicos muy similares (Sn^{4+} es de 0.690 \AA y Ti^{4+} es 0.605 \AA) [40,65,66,76,88,94,106]. Otra probable razón es que el SnO_2 cristaliza en forma isoestructural tipo *rutilo* (casiterita) y promueve la transformación de *anatasa* a *rutilo* a bajas temperaturas y ambas fases pueden coexistir, este mismo efecto se ha reportado previamente en la literatura con distintos métodos de preparación [40,66,76,94]. Los valores de los parámetros de celda de *anatasa*, *brookita* y *rutilo* se pueden observar en la Tabla 11. La incorporación de distinto %mol de estaño provoca una distorsión de la red de TiO_2 , por lo que se modifican los parámetros de red en los catalizadores de TiO_2 dopados con estaño en las diferentes fases analizadas. Otra técnica que fue utilizada para corroborar que Sn^{4+} está sustituyendo Ti^{4+} en la red de TiO_2 fue la Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos-X.

6.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X.

En la Figura 48, se muestran los espectros de barrido completo obtenidos por medio de espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X de los fotocatalizadores Sn0T4 (TiO_2), Sn1T4 y Sn100T4 (SnO_2). En los espectros de barrido completo (survey) de los catalizadores mencionados anteriormente se observan los elementos de titanio (Ti 2p), estaño (Sn 3d), oxígeno (O 1s) y carbono (C 1s) este último es atribuido el carbono adsorbido en la superficie [53,92]. La calibración se realizó con respecto al pico de C 1s con una BE localizada en 284.5 eV .

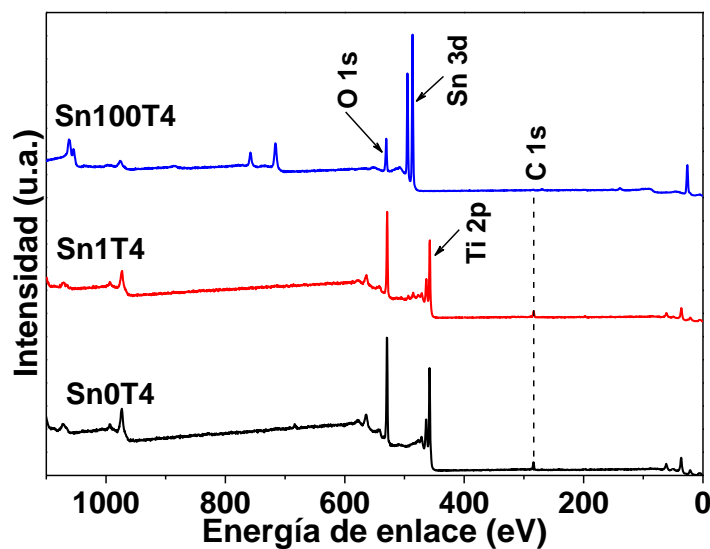


Figura 48. Espectros de barrido completo (EFRX) para los catalizadores de Sn0T4, Sn100T4 y Sn1T4, donde titanio es (Ti), estaño (Sn), oxígeno (O) y carbono (C).

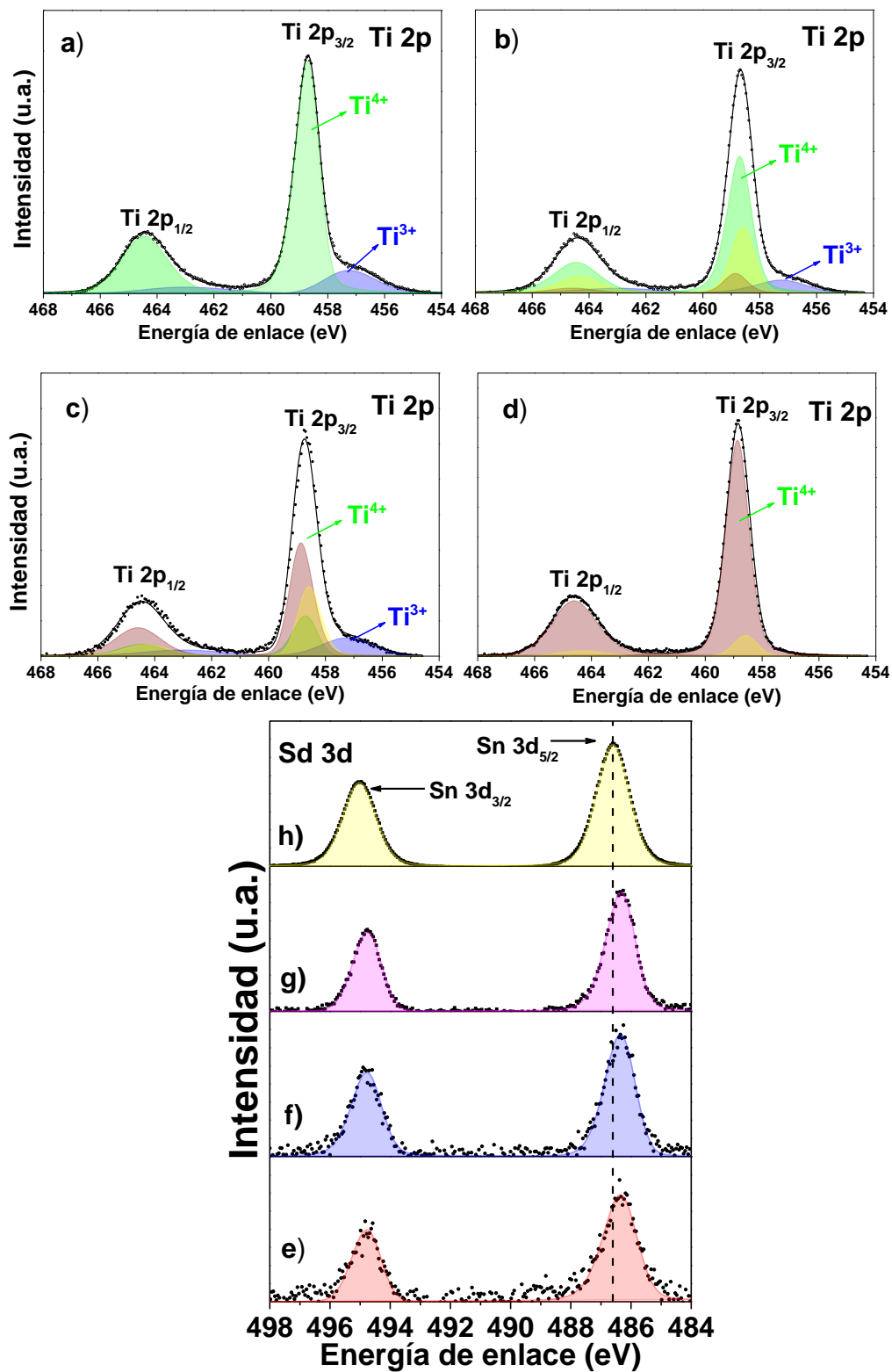


Figura 49. Deconvolución de espectros de alta resolución correspondientes a Ti 2p de los catalizadores a) Sn0T4, b) Sn1T4, c) Sn3T4 y d) Sn5T4 y los incisos e) Sn1T4, f) Sn3T4, g) Sn5T4 y h) Sn100T4 corresponden a Sn 3d.

En la Figura 49, se muestran los espectros de alta resolución del acoplamiento spin-orbita de Ti 2p y Sn 3d de los fotocatalizadores analizados por EFRX. En la Figura 49 a-d), se muestran las deconvoluciones de los espectros de alta resolución de Ti 2p de los fotocatalizadores. El análisis determinó que existen dos estados de oxidación correspondientes a titanio Ti^{4+} y Ti^{3+} . El estado de oxidación de Ti^{3+} en la proporción en el intervalo entre 15.9%-11.7% (ver Tabla 12) es debido a la reactividad de Ti^{4+} bajo las condiciones de trabajo como ya se mencionó anteriormente por la preparación de las muestras [90]. La energía de enlace del acoplamiento spin-orbita de Ti $2p_{3/2}$ en el catalizador Sn0T4 (TiO_2) en fase *anatasa* es localizada en 458.70 eV y para el estado de Ti^{3+} en 457.24 eV que es asociada a Ti_2O_3 . En la literatura se reportan distintas energías de enlace para el acoplamiento spin-orbita de Ti $2p_{3/2}$ y Ti $2p_{1/2}$ para el estado de oxidación Ti^{4+} en la red de TiO_2 dopado con estaño, por ejemplo; D. Solís-Casados reporta una energía de 458.7 eV y 464.6 eV para el acoplamiento spin orbita de Ti $2p_{3/2}$ y Ti $2p_{1/2}$ para la fase *anatasa* en el catalizador de TiO_2 puro con una diferencia de energía $\Delta E=5.9$ eV, sin embargo, la muestra tiene mezcla de *anatasa* y *rutilo* [33], G. N. Shao et. al. menciona que en 457.9 eV y 463.7 eV está correlacionados para Ti^{4+} y tienen una diferencia $\Delta E=5.8$ eV [11], N. P. Tangle menciona que la presencia de Ti^{4+} se localiza en 458.2 eV y 464.0 eV con una diferencia $\Delta E=5.8$ eV [89], V. Stengl asocia el acoplamiento spin-orbita de Ti^{4+} en las posiciones 459.0 eV [66], K. Majrik en 458.9 eV la cual, es adjudicado al estado Ti^{4+} de TiO_2 [54] y B.K. Kaleji encuentra la energía de enlace en 458.5 eV y 464.6 eV que es asociada de manera similar a titanio en su estado químico de Ti^{4+} su $\Delta E=6.1$ [70]. Esta diferencia entre los valores a la asignación del estado químico de titanio (Ti^{4+}) puede ser debido a factores que no fueron considerados como: tener varias fases cristalinas de TiO_2 , efectos de simetría y resolución debido al paso de energía en la adquisición del espectro y las vacancias en el material. El análisis de los espectros se procedió de acuerdo a nuestra calibración tomando como referencia nuestras energías de enlace experimentales y corrigiéndolas respecto al doblete de Ti 2p de *anatasa* y a la resolución de los espectros. La diferencia entre el doblete de Ti $2p_{3/2}$ y Ti $2p_{1/2}$ es $\Delta E=5.75$ eV, esta separación es fija para cada estado de oxidación y cada fase obtenida (*anatasa*, *brookita* y *rutilo*). La deconvolucion del espectro de alta resolución de Ti 2p de los fotocatalizadores SnXT4 se observó que el pico central Ti^{4+} se descompone en tres picos; estos picos son asociados de acuerdo a la energía de enlace para cada fase cristalina: *anatasa* (458.70 eV), *brookita* (458.58 eV) y

rutilo (458.86 eV) de TiO₂. El efecto de incorporar estaño en los fotocatalizadores Sn1T4, Sn3T4 y Sn5T4 son dos: I) provoca la aceleración de cristalización de la fase *rutilo* en un 7.9% a bajo contenido y a mayor contenido se encuentra en 92.2 % y II) la disminución de la fase *brookita* y la eliminación de la fase *anatasa* a mayor contenido de estaño, por lo que el ion estaño preferentemente se incorpora a la fase *rutilo* que en *brookita*, debido a la similitud entre sus estructuras cristalinas.

En la tabla 12, se muestran los resultados de la deconvolución de los espectros de alta resolución de los fotocatalizadores con sus respectivas energías de enlace para cada uno de los elementos que contienen Ti 2p, Sn 3d y O 1s.

Tabla 12. Análisis de superficie de los espectros der EFRX de los catalizadores de Sn0T4, Sn100T4 y SnXT4 donde X=1, 3, 5 %mol de estaño.

Muestra	Titanio			Oxígeno		Estaño	
	Ti 2p _{3/2}			O 1s	Sn 3d	Sn 3d _{5/2}	Sn 3d _{3/2}
	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺					
	eV						
	<i>Anatasa</i>	<i>Brookita</i>	<i>Rutilo</i>	O _{Red}	OH _{Sup}		
Sn0T4	458.7 (84.4)*	-	-	457.24 (15.6)	529.99 (91.2)	531.31 (8.8)	-
Sn1T4	458.7 (54.8)	458.58 (25.6)	458.86 (7.9)	457.24 (11.7)	529.99 (89.4)	531.39 (10.6)	486.35 (66)
Sn3T4	458.7 (16.7)	458.58 (23.5)	458.86 (43.9)	457.24 (15.9)	530.04 (89.6)	531.46 (10.4)	486.35 (58.3)
Sn5T4	458.7 -	458.58 (7.9)	458.86 (92.2)	457.24 -	530.04 (90)	531.52 (10)	486.33 (62.4)
Sn100T4	-	-	-	-	530.5 (83.7)	531.89 (16.3)	486.60 (59.3)
							494.78 (34)
							494.78 (41.7)
							494.76 (37.6)
							495.03 (40.7)

()* Los valores corresponden a la abundancia relativa de cada una de las especies obtenidas mediante la deconvolución de cada espectro de alta resolución Ti 2p, O 1s y Sn 3d de los fotocatalizadores SnXT4, donde X corresponde a 0, 1, 3, 5 y 100% mol de estaño.

En la Figura 49e-h), se muestran los espectros de alta resolución deconvolucionados de Sn 3d para los fotocatalizadores SnXT4. En el mismo gráfico se observa, que la energía de enlace asociada al acoplamiento spin-orbita Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} de la referencia SnO₂ (Sn100T4) son localizados en 486.60 y 495.03 eV (ver Tabla 12) y con un $\Delta E=8.43$ eV, y no muestra ninguna otra contribución de SnO y estaño metálico [30,40,68]. Al incorporarlo en diferente % mol de estaño a TiO₂, el doblete correspondiente a Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} sufren un desplazamiento a baja energía (ver Tabla 12). El corrimiento indica que el ion Sn⁴⁺ está incorporado dentro de la red estructural de TiO₂, esto es evidenciado por la distorsión de la red cristalina de las diferentes fases cristalinas de TiO₂ que fueron encontradas mediante el análisis DRX-Refinamiento-Rietveld. El análisis de deconvolución de los espectros de alta resolución de O 1s (no mostrados) se observó un pico asimétrico pronunciado, el cual se fragmenta en dos picos cuyas energías de enlace son asociadas a la especie de oxígeno en la red y a la especie OH⁻ que es atribuida al agua químisorbida en superficie (ver Tabla 12).

6.5 Espectroscopia Raman.

La Figura 50 muestra los espectros de la caracterización por espectroscopia Raman de los fotocatalizadores SnXT4. El espectro raman (ver Figura 50) de Sn0T4 (TiO₂) muestra los picos localizados en 145 (E_g), 199 (E_g), 398 (B_{1g}), 518 (A_{1g}+B_{1g}) y 641 (E_g) cm⁻¹ que corresponden a los modos vibraciones fundamentales de la estructura de *anatasa* (marcada como A) [32,68,70,88]. Los espectros Raman de los fotocatalizadores con la adición de diferente contenido de estaño muestran, que Sn⁴⁺ influye en el proceso de cristalización de las diferentes fases de TiO₂: *anatasa*, *brookita* y *rutilo*. La muestra Sn1T4 (ver Figura 50) conserva los modos vibracionales de *anatasa*, asimismo se exhiben los modos de vibración definidos ubicados en 247 (A_{1g}), 323 (B_{1g}), 364 (B_{2g}) cm⁻¹ que corresponden a la fase *brookita* (marcada como B) [39,66,88]. Para los fotocatalizadores Sn3T4 y Sn5T4 presentan los modos de vibración mencionados anteriormente correspondientes a la fase *brookita*, sin embargo; en estas muestras presentan modos de vibración bien definidos localizados en 438 cm⁻¹ y 611 cm⁻¹ (ver Figura 50), estos picos se encuentran desplazados comparados con los valores reportados en la literatura asociados a la fase de *rutilo* ubicados en 447 cm⁻¹ (E_g) y 612 cm⁻¹ (A_{1g}) (marcado como R), esta evidencia sugiere que los iones Sn⁴⁺ se encuentran dentro de la red de TiO₂ [54,66,76,94]. En Sn5T4 los modos de vibración asociados a *anatasa* dejan de observarse, por lo que al incrementar la proporción del ion Sn⁴⁺ en 5% mol, provoca

la rápida transformación de la estructura *anatasa* a *rutilo* a baja temperatura. Los principales modos de vibración de Sn100T4 (no mostrado en Figura 50) localizados en 490, 574, 636 y 776 cm^{-1} no fueron detectados en los fotocatalizadores SnXT4, por lo anterior; no se encuentra segregado el SnO_2 este hecho es verificado por DRX-Refinamiento Rietveld y EFRX. Este resultado comprueba que el ion Sn^{4+} se encuentra localizado dentro de la estructura cristalina de TiO_2 y es corroborado por DRX-Refinamiento Rietveld y EFRX.

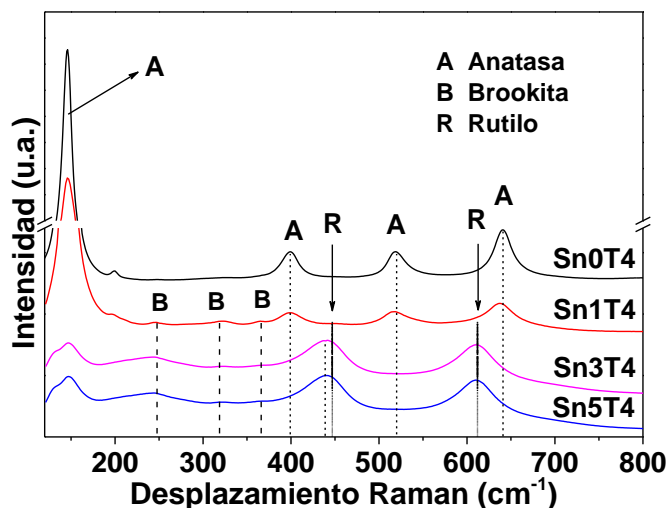


Figura 50. Espectroscopia Raman de los fotocatalizadores SnXT4.

6.6 Área BET.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los fotocatalizadores de referencia Sn0T4 y Sn100T4 y los modificados SnXT4 con distinto %mol de estaño que fueron calcinados a 400 $^{\circ}\text{C}$ se muestran en la Figura 51a. El material de referencia Sn0T4 presenta un tipo de isoterma de tipo III presenta de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [74] y el bucle de histéresis es de tipo H3 y tiene poros entre placas en la región de los mesoporos. Para Sn100T4 presenta el tipo de isoterma de tipo IV con un bucle de histéresis de tipo H1 [107] en el intervalo de presión relativa de 0.45-0.92, este tipo de histéresis se exhiben mesoporos con poros cilíndricos uniformes, ambas referencias adsorben mayor cantidad de nitrógeno comparadas con los fotocatalizadores SnXT4. Para los fotocatalizadores SnXT4 se pueden observar en la Figura 51b, en los cuales se observó que el material Sn1T adsorbe mayor cantidad de nitrógeno que Sn3T4 y Sn5T, el tipo de isothermas que poseen son similares y son del tipo IV. Para estos materiales la interacción entre el adsorbato y el

absorbente presentan interacciones débiles. El tipo de bucle de histéresis es tipo H1 en el intervalo de presión relativa en 0.42-0.90 y puede ser asociado a mesoporos uniformes ordenados.

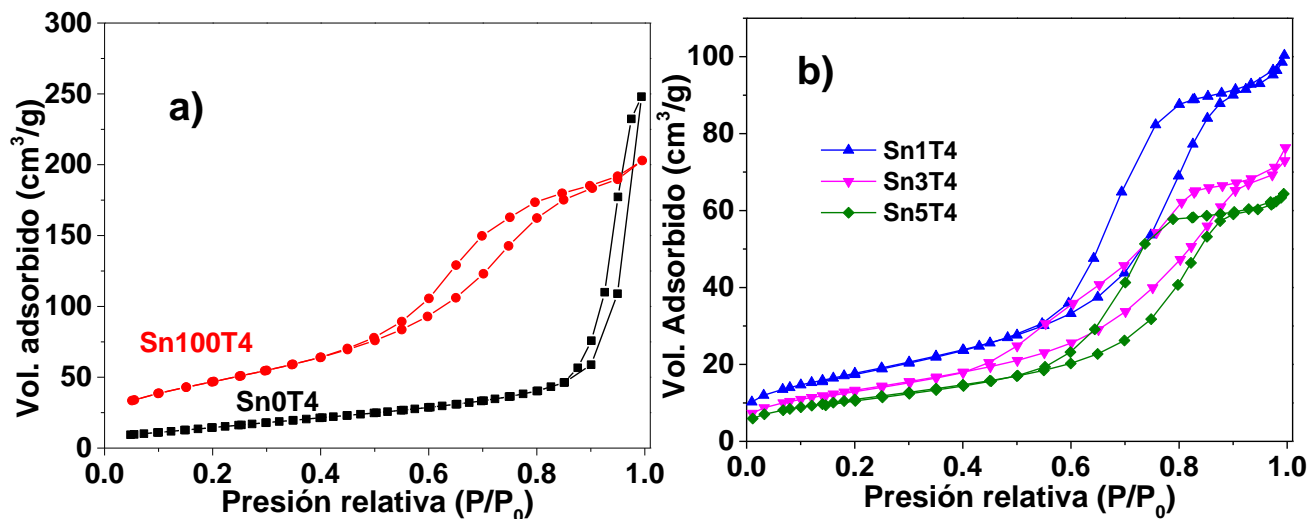


Figura 51. Isothermas de adsorción.-desorción de N₂ de los fotocatalizadores SnXT

Los valores del área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de los diferentes fotocatalizadores se muestran en la Tabla 13. Las referencias Sn0T4 y Sn100T4 muestran un área de 42.5 y 172.9 m²·g⁻¹. Para las muestras modificadas con estaño el área se ve modificada con un incremento en las muestras Sn1T4 y Sn3T4 comparado con la referencia de Sn0T4, este mismo efecto se ha observado en la literatura [68,76]. El material que presentó una disminución del área superficial fue el Sn5T probablemente por tener la mínima proporción de la fase *anatasa* y tener la coexistencia de la fase *rutilo* (mayor proporción) y *brookita* con un determinado tamaño de cristal.

El volumen de poro y el tamaño de poro de los fotocatalizadores SnXT4 se puede observar que son menores con respecto a las referencias, debido al contenido de estaño y a la incorporación de estaño en la red de TiO₂ en sus diferentes fases cristalinas presentes en los diferentes fotocatalizadores.

6.7 Espectroscopia de UV-Vis (Reflectancia difusa).

La Figura 52 I-II, muestra los espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores de referencia Sn0T4, Sn100T4 y SnXT4 con diferente %mol de estaño. Los espectros Uv-Vis de las referencias Sn0T4 se muestra en la Figura 43-I, donde se puede observar que tiene una absorción entre 200-400 nm que corresponden a la transferencia de electrones del oxígeno a un orbital desocupado de la red de TiO₂ (Ti⁴⁺) y una transferencia de carga de O²⁻ (2p) → Ti⁴⁺ (3d) en la simetría tetraédrica de TiO₂ [14,108]. Para las muestras dopadas con diferente contenido de estaño se puede observar que hay un desplazamiento hacia el rojo (región visible) comparados con la referencia Sn0T4. Para el cálculo de la energía prohibida (E_g) de los distintos fotocatalizadores se utilizó el gráfico (ver Figura 52-II) Tauc ($[F(R) \times hv]^{1/2}$ vs E (hv)) para una transición indirecta. Los valores del band gap de los distintos fotocatalizadores fue determinada por el ajuste lineal de la gráfica Tauc con la intersección del eje de las abscisas (hv). Los E_g para las referencias Sn0T4 y Sn100T4 tienen un valor de 3.15 eV y 3.61 eV [31,38]. Sin embargo; al incorporar diferente %mol de estaño a TiO₂; los valores (ver Tabla 13) se encuentran en 3.02, 2.93 y 2.92 eV para Sn1T4, Sn3T4 y Sn5T4, respectivamente. La disminución del E_g por la incorporación de estaño por diferente %mol puede asociarse a la coexistencia de las fases cristalinas *anatasa*, *brookita* y *rutilo* y algunos autores asocian que con el incremento del dopaje con el ion Sn⁴⁺ el band gap disminuye y que puede ser atribuido a la transformación de la fase *anatasa* a *rutilo* [40,66,76,94].

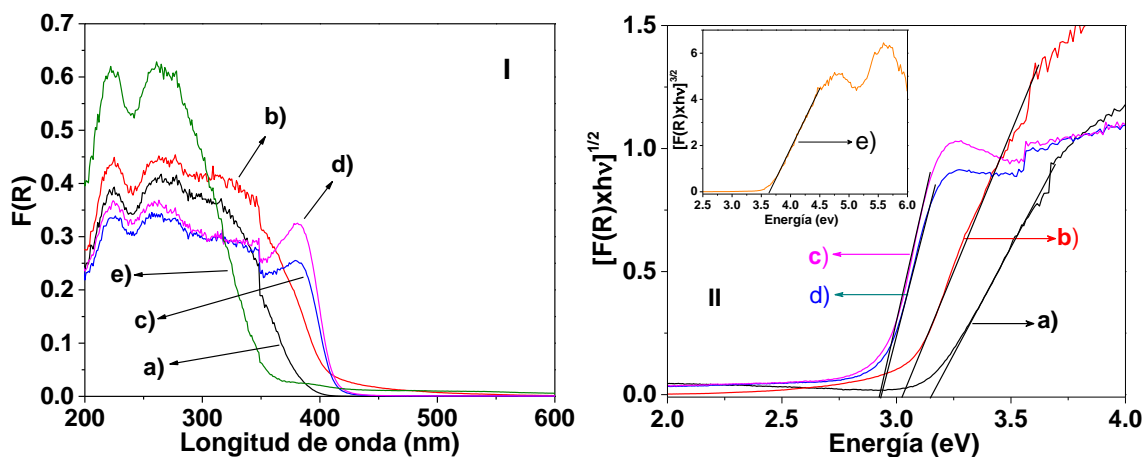


Figura 52. Espectros Uv-Vis de reflectancia difusa (I y II) de los fotocatalizadores SnXT4, donde: a) Sn0T4, b) Sn1T4, c) Sn3T4, d) Sn5T4 y e) Sn100T4.

Tabla 13. Área superficial, tamaño de poro, volumen de poro, band gap y acidez total de los fotocatalizadores SnXT4 calcinados a 400 °C.

Muestra	Área BET (m ² g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Band gap (eV)	Acidez Total (μmolg ⁻¹ _{cat})
Sn0T4	42.5	15.2	0.323	3.15	154
Sn1T4	64.9	4.6	0.149	3.02	106
Sn3T4	49.1	4.5	0.110	2.93	76
Sn5T4	40.5	4.7	0.096	2.91	60
Sn100T4	172.9	7.2	0.313	3.61	-

6.8 Espectroscopia Infrarroja con Piridina.

Los espectros de termodesorción de IRTF-piridina de los fotocatalizadores Sn1T4 y Sn5T4 de temperatura ambiente a 300 °C se muestran en la Figura 53a y b. Los modos de vibración de piridina adsorbida en la superficie de un material presenta bandas bien características en 1444, 1490, 1575 y 1605 cm⁻¹, estos modos pertenecen al tipo de acidez Lewis y las bandas localizadas en 1640 y 1540 cm⁻¹ pertenecen al sitio de tipo Brönsted. El espectro IRTF de la referencia Sn0T4 (no mostrado) presenta solo sitios ácidos de tipo Lewis y no muestra los sitios Brönsted. La desorción de piridina con respecto a la temperatura de los fotocatalizadores Sn1T4, Sn3T4 (no mostrado) y Sn5T4 exhiben solo acidez de tipo Lewis (ver Figura 53a y b) [79].

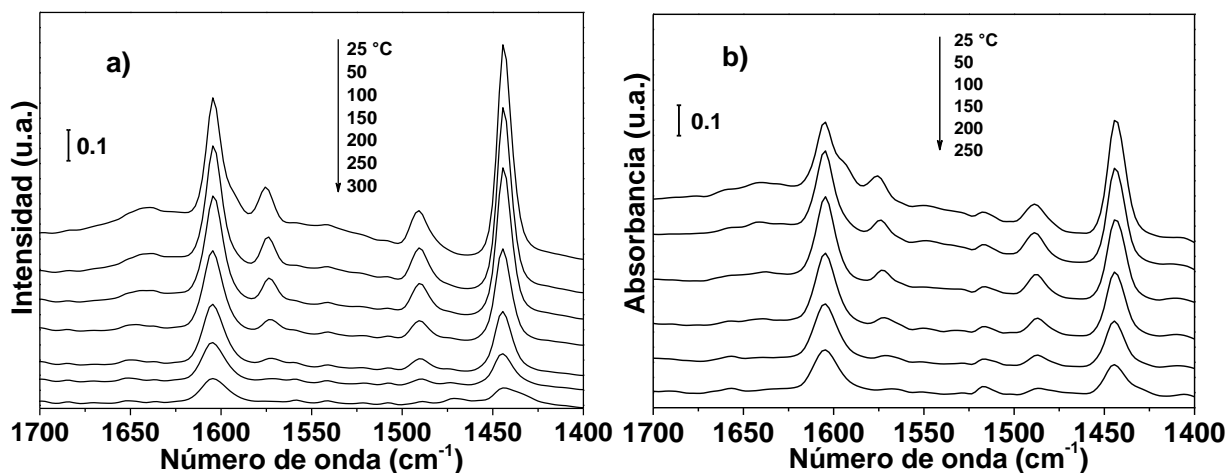


Figura 53. Espectros de termodesorción IRTF-piridina de los fotocatalizadores, a) Sn1T4 y b) Sn5T4 de temperatura ambiente a 300 °C.

La cuantificación de piridina adsorbida fue realizado mediante el método propuesto por C. A. Emeis [80]. Los resultados de la cuantificación son reportados a 150 °C y se muestran en la Tabla 13. La acidez de tipo Lewis para la referencia de Sn0T4 tiene un valor de $154 \mu\text{molg}^{-1}_{\text{cat}}$ y para los fotocatalizadores SnXT4 se observó que la acidez Lewis disminuye en función del contenido de estaño y sus respectivos valores se encuentran en el intervalo de 106-60 $\mu\text{molg}^{-1}_{\text{cat}}$. La disminución de las propiedades acidas en los fotocatalizadores SnXT4 puede ser debido al aumento de la cantidad de la fase cristalina de *rutilo* y esta fase sea menos acida que la fase *anatasa* o que la mezcla de *anatasa* y *brookita*.

6.9 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-Mapeo)

La morfología del fotocatalizador Sn1T4 presenta una morfología no homogénea (ver Figura 54) en sus partículas, y se puede observar en el mapeo para cada una de las zonas corresponden al elemento; O (oxígeno), Ti (titanio) y Sn (estaño). El análisis del mapeo se puede observar que no hay segregación de Sn100T4, por lo que el 1%mol de estaño está dentro de la red cristalina de *anatasa*, este hecho es verificado por DRX-Refinamiento Rietveld, EFRX y Raman.

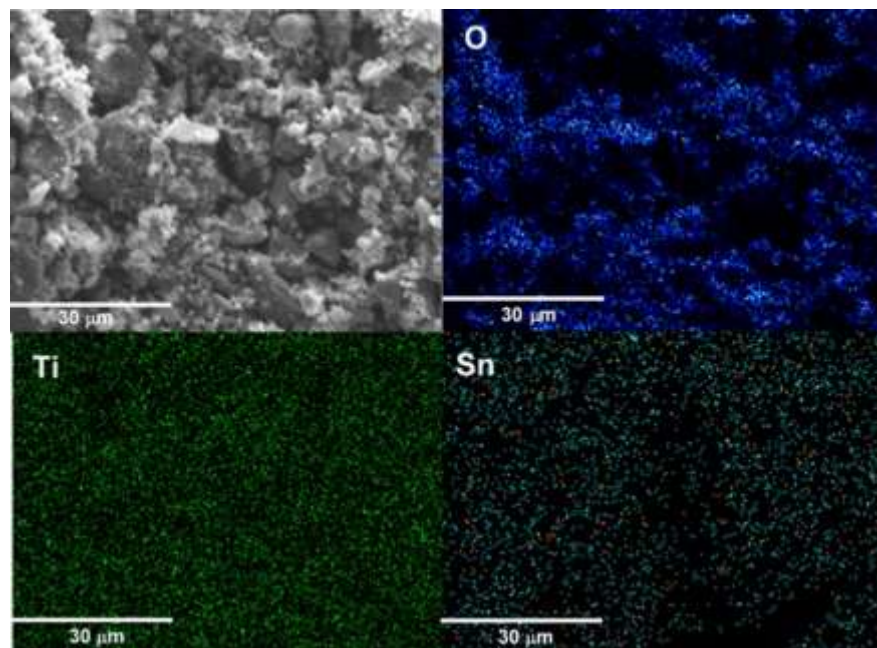


Figura 54. MEB-Mapeo del fotocatalizador Sn1T4, donde Oxígeno es (O), Titanio (Ti) y Estaño (Sn).

6.10 Actividad Catalítica.

La degradación fotocatalítica de los fotocatalizadores SnXT4 fue realizada mediante la degradación de dos moléculas prueba que se encuentran comúnmente en aguas residuales y son compuestos recalcitrantes: el 4-clorofenol (40 ppm $\lambda = 278$) y fenol (50 ppm $\lambda = 270$ nm), la fuente de irradiación utilizada fue luz UV. La concentración de cada una de las moléculas fue monitoreada a diferentes tiempos de irradiación por medio de espectroscopia Uv-Vis siguiendo la ley de Lambert-Beer y mediante al análisis COT (carbón orgánico total). Los experimentos fueron realizados por separado, las alícuotas de 5 ml fueron tomadas cada 30 min hasta finalizar la reacción a 180 min para 4-clorofenol y cada hora para fenol hasta llegar a 6 horas de reacción. Las reacciones de degradación se llevaron a cabo en flujo de aire (60 ml/min), agitación magnética continua y la cantidad de catalizador utilizado para ambas reacciones de degradación fue 0.200 g. Antes de comenzar la reacción de degradación en ambos casos el contaminante y el fotocatalizador se dejan por un lapso de 1 hora en ausencia de luz para permitir el proceso de adsorción-desorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador.

La Figura 55 muestra los espectros Uv-Vis de concentración relativa en función del tiempo de irradiación de la degradación fotocatalítica de 40 ppm de 4-clorofenol utilizando los fotocatalizadores Sn0T4 y Sn1T4. Posteriormente, se realizó por separado la degradación de los contaminantes sin fotocatalizador, fue seguida de manera similar por espectroscopia Uv-Vis y COT (no mostrados) a los mismos tiempos de irradiación, en ambos casos mostraron que no hay degradación del 4-clorofenol y fenol.

En la Figura 55a y b, se muestra el espectro de Uv-Vis de 4-clorofenol como referencia, dicho espectro presenta bandas de absorción bien definidas en 224 y 278 nm [109]. En el gráfico (Fig. 56a) de la degradación del 4-clorofenol en función del tiempo se puede observar el proceso de adsorción de los materiales que adsorben un 15% Sn0T4, 22% Sn1T4, 18% Sn3T4, 20% Sn5T4 y 17% Sn100T4 del contaminante en la superficie de cada uno de los fotocatalizadores respectivamente después de 1 hora.

Una vez encendida la fuente de irradiación utilizando los fotocatalizadores SnXT4, de manera representativa solo se muestra el Sn0T4 y el Sn1T4. Se puede observar notables cambios en los espectros de Uv-Vis (Figura 55a y b) mientras la reacción avanza en los picos localizados en $\lambda = 224, 250$ y 278 nm, el primero se observa que la intensidad de los picos en

224 y 278 nm disminuyen considerablemente al incrementar el tiempo de irradiación, segundo; paralelamente incrementa la absorbancia en 250 nm, y es atribuido a la formación de intermediarios como benzoquinonas e hidroquinonas, por último el pico de absorción en 278 nm se desplaza con un comportamiento batocrómico a 285 nm, esta absorción es correlacionada a la generación de intermediarios como las hidroquinonas ó al ion fenolato [110,111]. En el mismo gráfico no se observó el desvanecimiento de las bandas en el intervalo 190-240 nm asociadas a las transiciones de los grupos aromáticos $\pi \rightarrow \pi^*$ y la banda en el intervalo 250-310 nm asociada a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del enlace C-Cl [22,101] disminuyen pero no lo suficiente para garantizar la degradación del contaminante. Los fotocatalizadores SnXT4 presentaron similarmente las bandas de absorción en 250 nm y el comportamiento batocrómico que el fotocatalizador Sn1T4, ya que se generan las especies intermediarias como la hidroquinona, benzoquinona y el ion fenolato [110,112].

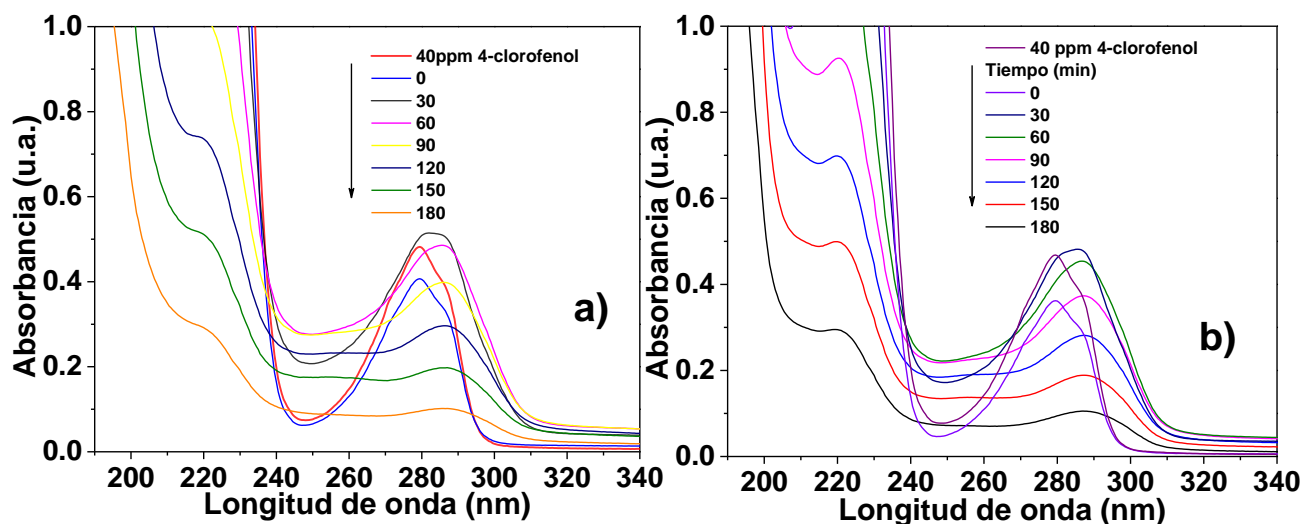


Figura 55. Espectros de Uv-Vis de la concentración relativa en función del tiempo de la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol a) Sn0T4 y b) Sn1T4.

En la Figura 56a muestra la concentración relativa de 40 ppm de 4-clorofenol utilizando los fotocatalizadores SnXT4. De acuerdo a la Figura 56a, se puede observar que el material más activo fue el Sn1T4 degradando el 81% y los demás muestras 45% Sn3T4, 22% Sn5T, 0% Sn100T4 y 77% Sn0T4. Claramente el sólido Sn1T4 presenta una mayor actividad fotocatalítica comparado con las muestras con mayor contenido de estaño y las respectivas referencias.

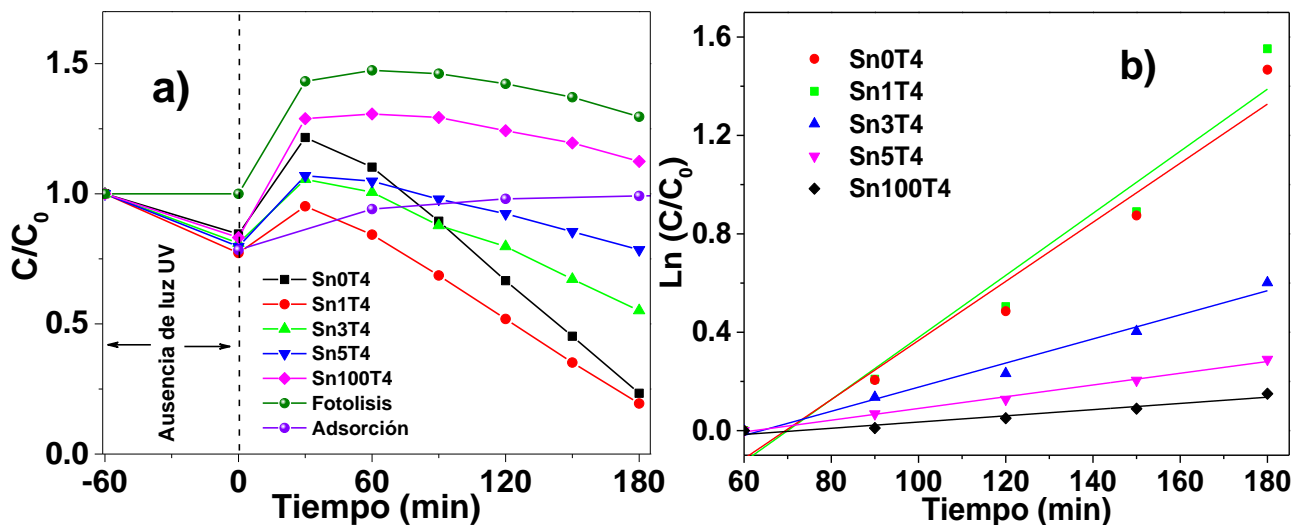


Figura 56. Concentración relativa y cinética de pseudo primer orden en la degradación de 4-clorofenol a y b) a 3 horas de reacción utilizando los fotocatalizadores SnXT4.

El aumento de la actividad puede ser asociado a que el 1% mol es la óptimo para retardar la recombinación del electrón-hueco. El proceso de retardar la recombinación del electro-hueco puede ser asociado a la coexistencia y unión de tres fases cristalinas *anatasa*, *brookita* y *rutilo* con cierta proporción (% peso), un determinado tamaño de cristal y un área superficial mayor comparado con las demás muestras. Sin embargo, para las muestras con mayor contenido de estaño la proporción de *rutilo* aumenta y la fase *anatasa* disminuye hasta 2% (Sn5T4), el band gap disminuye, las propiedades acidas disminuyen y el áreas BET disminuye, por lo que esta es una evidencia de que la fase *rutilo* influye favoreciendo la recombinación del electrón-hueco en el proceso fotocatalítico y no es fotoactiva en esas determinadas proporciones para degradar el 4-clorofenol bajo luz UV.

Posteriormente, la reacción de degradación utilizando los fotocatalizadores SnXT similarmente fue seguida mediante la determinación de carbono orgánico total (COT (% ver Tabla 14) a los diferentes tiempos de irradiación hasta 3 horas de reacción para 4-clorofenol y este se muestra en la Figura 57a. Los resultados obtenidos mediante % COT muestran que el fotocatalizador Sn1T4 degrada el 73 %, Sn3T4 45%, Sn5T4 30% y Sn0T4 66% del contaminante a 3 horas de reacción, estos resultados concuerdan con lo observado por medio de espectroscopia Uv-Vis para el material más activo y para los fotocatalizadores que contienen mayor contenido de estaño (inhiben el proceso fotocatalítico).

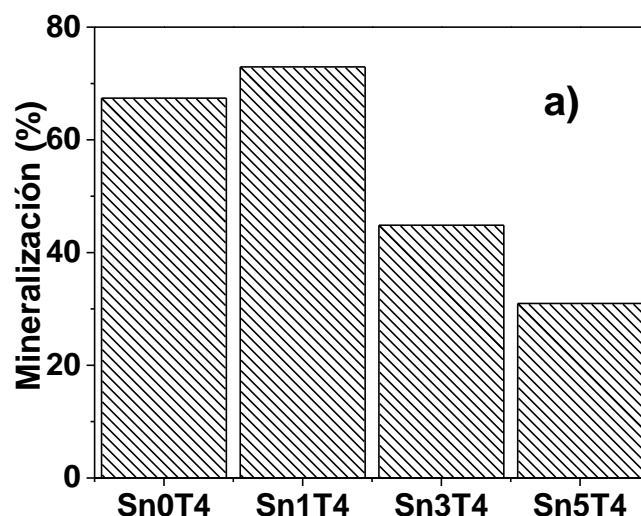


Figura 57. Porcentaje de Mineralización utilizando los fotocatalizadores SnXT4 en la degradación de 4-clorofenol.

La cinética del proceso de degradación del 4-clorofenol utilizando los fotocatalizadores SnXT4 se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden, para este caso la ley de velocidad es $\ln(C/C_0) = K_{app} * t$ y el tiempo de vida media se calcula mediante $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_{app}}$, donde C_0 y C es la concentración (mg/L) al $t=0$ y al tiempo t (min) y K_{app} es la constante de velocidad de degradación de pseudo primer orden (min^{-1}). El cálculo de la constante de velocidad se obtiene a partir del gráfico de concentración con respecto al tiempo de reacción, ya que la pendiente de la recta es proporcional a la constante de velocidad. Los parámetros cinéticos como la constante de velocidad, tiempo de vida media, %Conversión, COT (%) y coeficiente de regresión lineal se muestran en la Tabla 14. De los resultados mostrados en la Tabla 14, se puede observar que el catalizador más activo es Sn1T4 comparado con Sn3T4, Sn5T4 y ligeramente con Sn0T4. La disminución de la constante de velocidad a mayor contenido de estaño puede ser debido a que la fase de *rutilo* se desplace a la región visible (desplazamiento hacia el azul) y no se realice la degradación del 4-clorofenol bajo luz UV.

Tabla 14. Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de los materiales SnXT4 con distinto contenido % mol de estaño en la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol y fenol.

Muestra	4-clorofenol				Fenol					
	^a COT (%)	^b K _{app} X10 ⁻³ (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	^c C (%)	R ²	^d COT (%)	^e K _{app} X10 ⁻³ (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	^f C (%)	R ²
Sn0T4	66	12.6	55	76	0.95	61	5.1	135.9	83	0.97
Sn1T4	73	13.2	52	80	0.95	84	7.8	88.8	92	0.95
Sn3T4	45	4.9	141	44	0.98	45	2.9	239.0	59	0.95
Sn5T4	30	2.4	288	21	0.99	25	0.6	1155.2	24	0.93
Sn100T4	-	1.3	533	-	0.95	-	-	-	-	-

^a COT = Abatimiento de Carbón orgánico total calculado a 180 minutos.

^B K_{app}= constante aparente a 180 minutos.

^C C = % de Conversión a 180 minutos.

^d COT = Carbón orgánico total calculado a 360 minutos.

^e K_{app}= constante aparente a 360 minutos.

^f C = % de Conversión a 360 minutos.

La degradación de fenol se estudió de manera similar como en el caso anterior de la degradación del 4-clorofenol, para ello se monitoreo la concentración a los diferentes tiempos de irradiación hasta 6 horas de reacción, fue seguida por medio de UV-Vis y empleando la ley de Lambert-Beer en la degradación de 50 ppm de fenol utilizando los materiales Sn0T4 y Sn1T4 (ver Figura 58a y b).

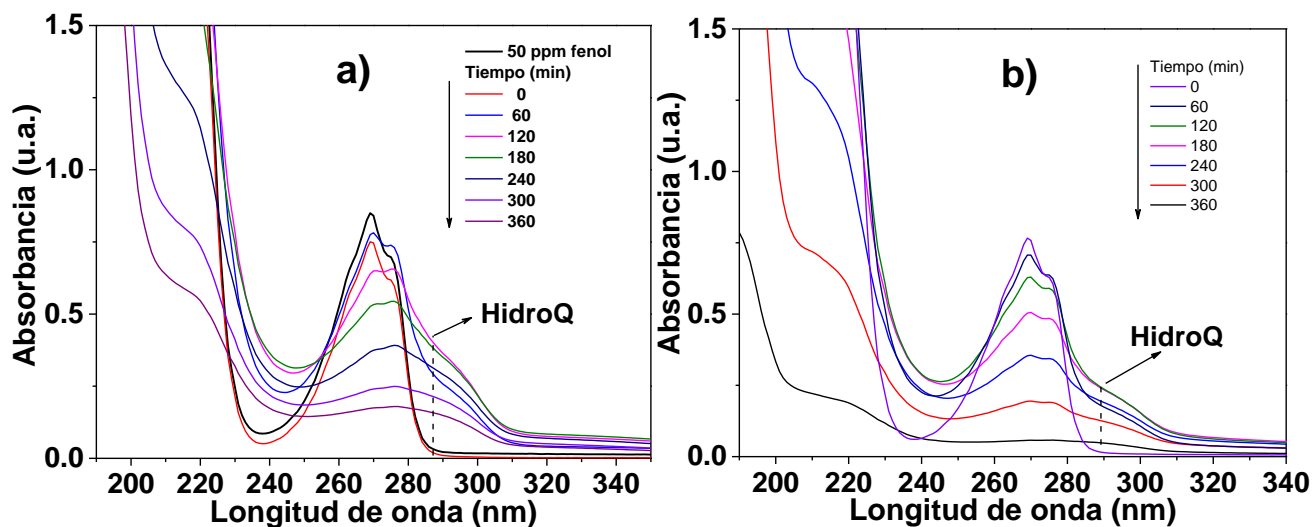


Figura 58. Espectros UV-Vis de la concentración relativa en función del tiempo en la degradación fotocatalítica de fenol a 6 horas de reacción utilizando los fotocatalizadores a) Sn0T4 y b) Sn1T4.

Para efectos ilustrativos solo se muestran los espectros de UV-Vis de los materiales Sn0T4 y Sn1T4 (Fig. 58a y b), en este sentido los materiales que contienen mayor contenido de estaño (3 y 5% mol) sus bandas de absorción en 210 y 270 nm no disminuyen sucesivamente al transcurrir la reacción fotocatalítica comparado con el espectro UV-Vis de absorción de Sn1T4 (Figura 58-b)). Los espectros de absorción UV-Vis a los diferentes tiempos de reacción de la degradación de 50 ppm de fenol utilizando los fotocatalizadores Sn0T4 y Sn1T4 se pueden observar en la Figura 58. En los espectros de absorción se observaron las bandas características de fenol en 210 y 270 nm, la primera banda es atribuida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático y la segunda es la señal es asociada a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del grupo C-OH.

A medida que avanza el tiempo de reacción se puede observar que las bandas de absorción mencionadas anteriormente decrecen para ambos fotocatalizadores, sin embargo, la eliminación prácticamente de la banda en 270 nm y el decaimiento de la otra banda en 210 nm utilizando Sn1T4, es más rápido que en el material de referencia Sn0T4. También en ambas Figuras 58-a) y b), se puede observar que en el proceso de degradación seguido mediante UV-Vis se observa que hay un borde aproximadamente en 285 nm y que alrededor de 250 nm se incrementa la intensidad, lo anterior puede ser asociado a la formación de intermediarios como hidroquinona, benzoquinona, catecol y hidroxiquinonas [5,113,114] producido por la reacción con radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ generados en la superficie del semiconductor (Sn1T4).

En la Figura 59-a) se reporta la concentración relativa con respecto al tiempo de irradiación del fenol utilizando los diferentes fotocatalizadores SnXT4. De la Figura 59-a), se puede observar que los materiales después de 1 hora de adsorción en ausencia de luz adsorben el fenol en un 15 % Sn0T4, 13% Sn1T4, 14% Sn3T4 y 10% Sn5T4 y posteriormente se lleva a cabo la degradación de fenol. Los porcentajes de conversión (ver Tabla 14) del contaminante en cada uno de los materiales en estudio fueron los siguientes: 83% Sn0T4, 92% Sn1T4, 59% Sn3T4 y 24% Sn5T4, por lo anterior se puede observar que el material Sn1T4 es el más activo a las mismas condiciones y tiempo de reacción. Los materiales con mayor contenido de estaño (3 y 5% mol) tienen una menor degradación comparado con Sn0T4 y Sn1T4.

La degradación fotocatalítica del contaminante se ajustó una cinética de pseudo primer orden como se puede ver en la Figura 59-b). Los respectivos parámetros cinéticos se obtienen de la

concentración relativa en función del tiempo de reacción (gráfica antes mencionada) se pueden observar en la Tabla 14. Los parámetros cinéticos confirman que el material más activo es Sn1T4 ya que logra degradar el 92% del contaminante a 6 horas de reacción con una concentración de 50 ppm de fenol comparado con la referencia (Sn0T4) que degrada el 83%, Sn3T 59% y Sn5T4 24%. La constante de velocidad para los materiales en estudio fue de forma descendente 0.0078, 0.0051, 0.0029y 0.0006 min^{-1} , esto muestra que el material más activo es Sn1T4 comparado con los demás materiales para la degradación de 50 ppm de fenol. El tiempo de vida media de los fotocatalizadores va en el orden creciente 88.8, 135.9, 239.0 y 1155.2 minutos para los materiales Sn1T4, Sn0T4, Sn3T4 y Sn5T4, de los anterior el que muestra mejor actividad es el Sn1T4 con un tiempo de vida de 88.8 minutos. Conforme a los resultados experimentales el 1%mol de estaño es la cantidad óptima la cual modifica las propiedades del fotocatalizador mejorando las propiedades fotocatalíticas y velocidad de reacción al degradar fenol.

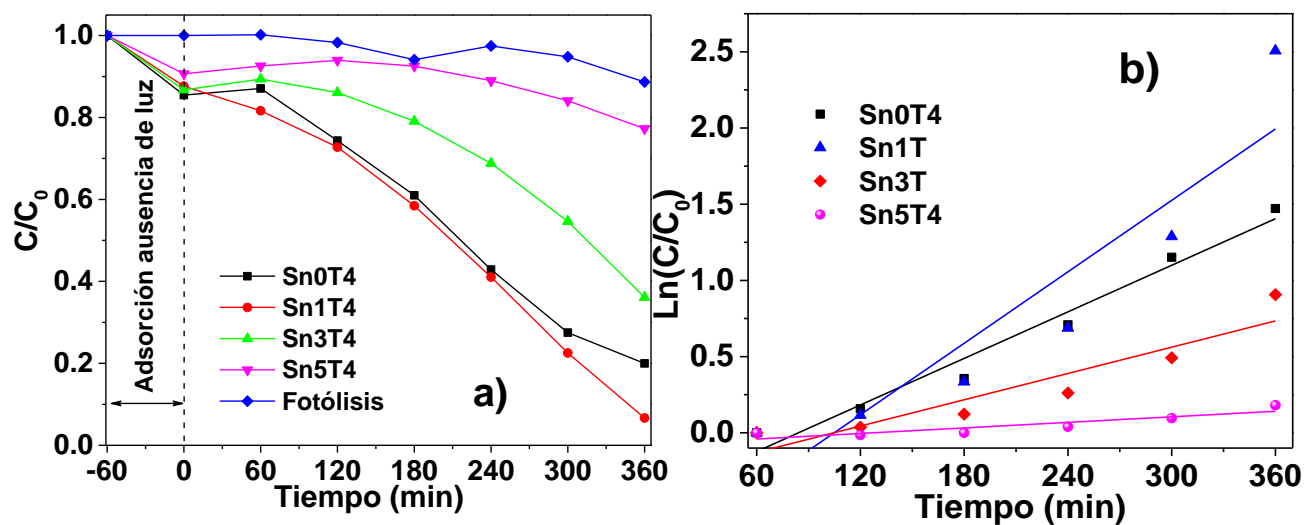


Figura 59. Concentración relativa y cinética de pseudo primer orden en la degradación de fenol a 6 horas de reacción utilizando los fotocatalizadores a) Sn0T y b) Sn1T4.

Al mismo tiempo, la degradación fotocatalítica es seguida durante 6 horas de reacción mediante medidas de abatimiento COT (ver Figura 60), donde se obtienen los distintos valores de COT (%) de los diferentes materiales; 61% Sn0T4, 84 % Sn1T4, 45 % Sn3T4 y 25% Sn5T4. Por lo anterior se puede observar que la mineralización del contaminante utilizando Sn1T4 es superior con respecto a la referencia Sn0T4, y a mayor contenido de estaño tiene un efecto contrario al producir intermediarios hidroxilados en lugar de realizarse la mineralización del contaminante.

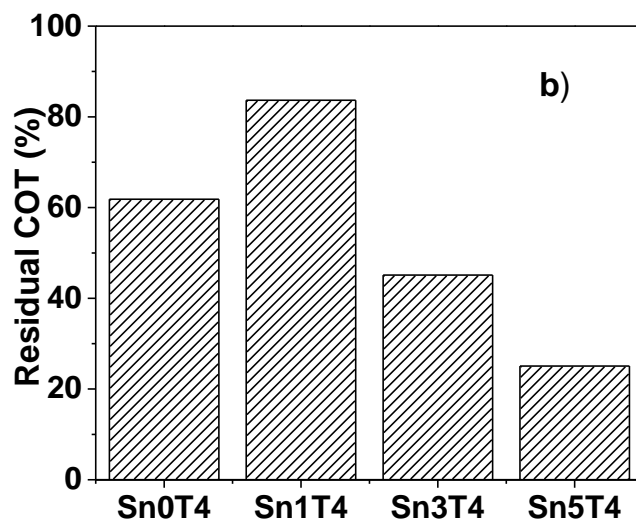


Figura 60. Porcentaje de abatimiento del carbón orgánico total (mineralización) utilizando los fotocatalizadores SnXT4 en la degradación de 50 ppm de fenol a 6 horas de reacción

6.11 Detección de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) por Espectroscopia de Fluorescencia.

Para determinar el posible mecanismo por el cual se lleva a cabo la fotodegradación de las moléculas prueba, fue realizado mediante el seguimiento de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) por espectroscopia de fluorescencia, ya que esta especie es considerada la principal especie activa en los procesos de degradación debido a su fuerte potencial oxidativo.

Para ello, se utilizó el método propuesto por Ishibashi et. al. [82], en este método se utiliza el ácido tereftálico (ATF) como molécula sonda debido a que no presenta fluorescencia, esta molécula sonda al reaccionar con los $\bullet\text{OH}$ producidos en la reacción fotocatalítica produce el ácido 2-hidroxitereftálico (AHTF) que posee fluorescencia y es fácil de determinar por medio de espectroscopia de fluorescencia.

La realización del experimento es realizado a las mismas condiciones de reacción (tiempo de irradiación, masa catalizador 0.200 mg, agitación y flujo de aire) con la referencia Sn0T4 (Fig. 61-b)), el material más activo (Fig. 61-c)) y en ausencia de fotocatalizador (solo luz UV Fig. 61-a)). Los diferentes materiales se ponen en contacto con una solución cuyas concentraciones de ATF e NaOH fueron ya mencionadas en la parte experimental.

El resultado experimental de la producción de $\bullet\text{OH}$ se pueden observar en la Figura 61. Los espectros de fluorescencia de los distintos experimentos de la Figura anterior, se puede observar que todos presentan una sola banda en 425 nm que es correlacionado a la fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico. La intensidad de la banda en 425 nm para los

tres experimentos se incrementa con el tiempo de irradiación, sin embargo; el que tiene la mayor intensidad es el Sn1T4 (Fig. 61-c)), esta es una evidencia que el que genera una mayor cantidad de $\bullet\text{OH}$ es el material más activo bajo las condiciones antes descritas en la parte experimental. Por lo anterior, puede ser que el dopar con 1% mol de estaño a TiO_2 sea la cantidad optima y este favorezca retardar la recombinación de las especies fotogeneradas (electrón-hueco) y así ayude a la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ (h^+ y agua) en la superficie del semiconductor Sn1T4.

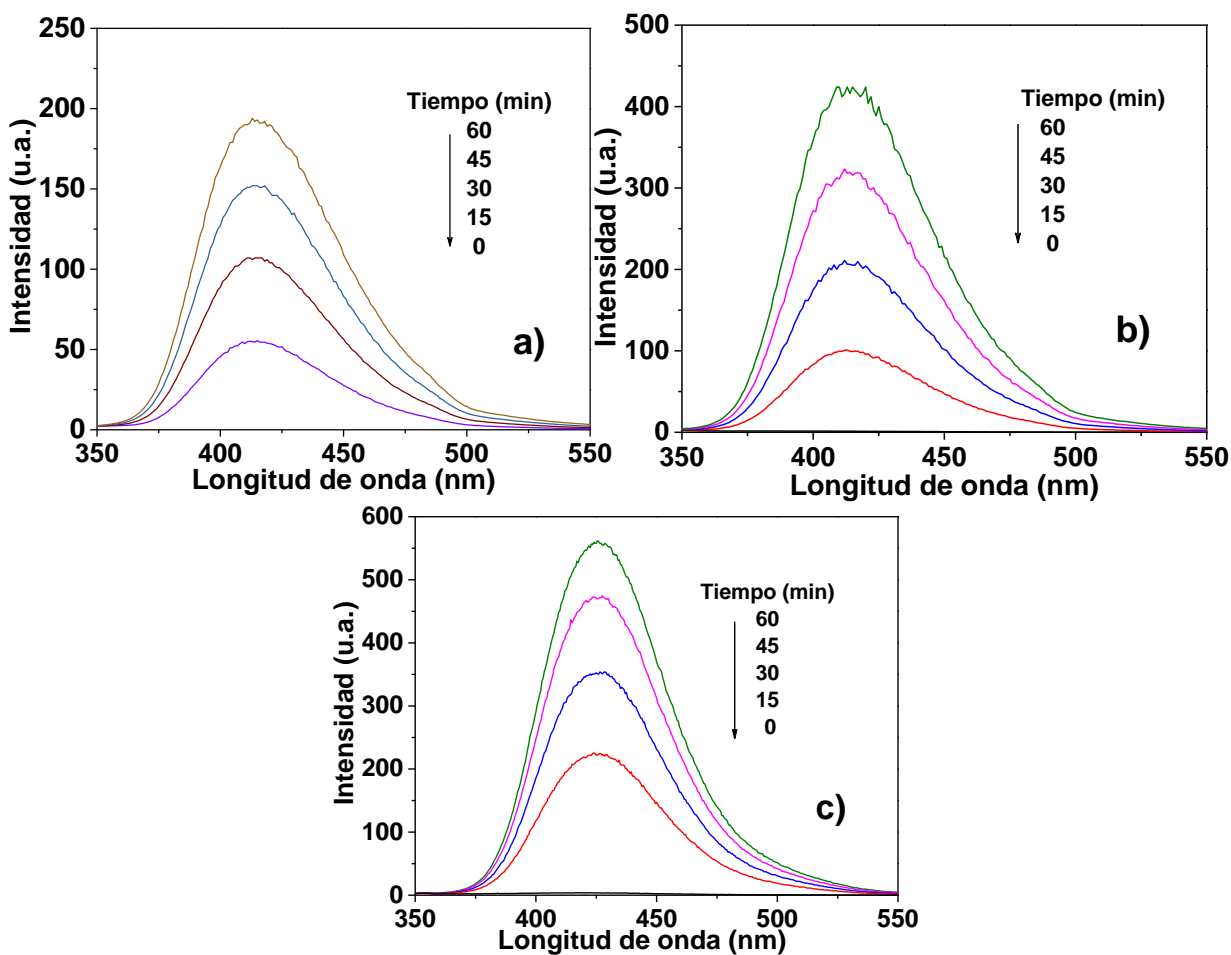


Figura 61. Espectros de fluorescencia del ácido tereftálico en distintos medios de reacción; a) ausencia de fotocatalizador (solo luz UV), b) Sn0T4 y c) Sn1T4.

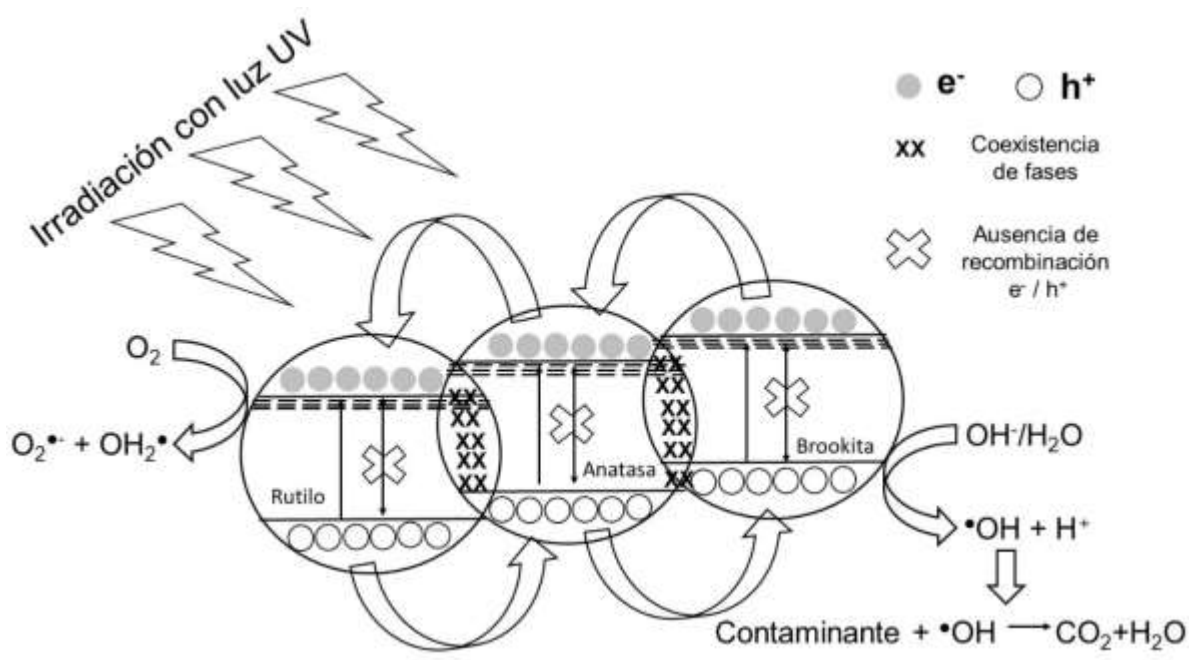
6.12 Mecanismo de reacción.

Las distintas caracterizaciones antes observadas nos pueden ayudar con el posible mecanismo de reacción por el cual se realiza la degradación de las dos moléculas recalcitrantes como el 4-clorofenol y fenol. Para el fotocatalizador Sn0T4 (*anatasa*) al irradiarlo con luz UV, se generan los transportadores de carga el electrón (e^-) migra a la banda de conducción (BC) y hueco (h^+) en la banda de valencia (BV). Ambas especies fotogeneradas migran a la superficie del semiconductor y cada una de las especies por separado ocasionan el proceso de reducción (BC por el e^-) y oxidación (BV por el h^+). Los huecos fotogenerados en la banda de valencia pueden reaccionar con el agua ó con los iones hidroxil, ambos producen radicales hidroxilo ($\bullet OH$) y los electrones en la banda de conducción reducen el O_2 adsorbido al anión superóxido ($O_2^{\bullet -}$) y H_2O_2 . Sin embargo, las cargas generadas e^- y h^+ no son estables y tienden a recombinarse, lo anterior trae como consecuencia que la actividad fotocatalítica en la degradación del contaminante disminuya utilizando Sn0T4. Para los materiales con distinto %mol de estaño se puede observar que tiene dos efectos importantes: el primero que el 1% mol de estaño tiene una mayor actividad fotocatalítica en la degradación de las dos moléculas prueba 4-clorofenol y fenol y la segunda es que a mayor contenido de estaño la actividad catalítica disminuye comparado con la referencia Sn0T4. Para el caso de 1%mol de estaño puede ser atribuido a que el estaño está incorporado en la red de TiO_2 y éste influya en la obtención de las fases cristalinas en cierta proporción, área específica, tamaño de partícula y una estructura porosa determinada que ayuden a retardar la recombinación del electrón y hueco. Sin embargo, a mayor contenido de estaño baja la actividad fotocatalítica de las muestras Sn3T4 y Sn5T4, puede ser debido a la disminución de la proporción (%peso) de *anatasa* y el aumento de la proporción de *rutilo*, la cual induce a tener un mínimo contacto entre las tres fases cristalina de TiO_2 .

La incorporación de 1% mol de estaño modifica las propiedades del semiconductor de TiO_2 y se obtiene una mezcla fases *anatasa*, *brookita* y *rutilo*. La banda de conducción de *anatasa* está por arriba de la banda de conducción de *rutilo* y por debajo de la banda de conducción de *brookita*. La banda de valencia de *rutilo* está debajo de la banda de valencia de *anatasa* y la de *anatasa* está debajo de la de *brookita*. La unión de las interfaces produce un efecto sinérgico en la transferencia del electrón-hueco cuando es irradiada con una fuente de luz UV. Cuando el material Sn1T4 es irradiado se produce el par electrón-hueco en las fases

coexistentes, por lo anterior, el movimiento de los electrones (e^-) en la banda de conducción ocurre una transferencia de *brookita* a *anatasa* y de *anatasa* a *rutilo* y en el caso de los huecos fotogenerados ocurre el caso contrario mostrando una acumulación de huecos en la banda de valencia de *brookita* este hecho es benéfico por retardar la recombinación del e^- y h^+ (ver Figura 62). Además se corrobora por medio de DRX-Rietveld, Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X y Raman que el ion estaño se encuentra dentro de la estructura de TiO_2 y el ion funciona como una trampa de electrones por lo que retarda la recombinación del e^- y h^+ . La incorporación de estaño en una concentración (% mol) mayor provoca la cristalización de la fase de *rutilo* y la disminución de *anatasa*, lo anterior provoca que la fotoactividad disminuya comparado con respecto a la referencia y al material más activo.

Figura 62. Mecanismo de reacción para la degradación de 4-clorofenol y fenol utilizando el fotocatalizador Sn1T4.



6.13 Conclusiones parciales.

En esta parte del trabajo se sintetizaron fotocatalizadores de referencia Sn0T4, Sn100T4 y los dopados con diferentes %mol de estaño (SnXT4 donde X=1, 3 y 5 %mol de estaño) por medio del proceso sol-gel que es un método de síntesis sencillo y fácil de preparar. La incorporación de estaño a TiO₂ provoca los siguientes efectos: 1) disminución del tamaño del cristal en función del contenido de estaño, 2) la coexistencia y concentración de fases cristalinas por la sustitución de Sn⁴⁺ a Ti⁴⁺ en la red cristalina de TiO₂, 3) la asignación de energías de enlace para cada una de las fases coexistentes de TiO₂ en cada uno de los fotocatalizadores, 4) la modificación del área superficial con el contenido de estaño, presentando la mayor área superficial el material Sn1T4, 5) la incorporación de estaño en la red de TiO₂ disminuye el ancho de banda prohibida (band gap E_g) comparado con la referencia Sn0T4 y las propiedades acidas disminuyen en función del contenido de estaño. Respecto a la actividad fotocatalítica para la mineralización de 4-clorofenol y fenol se observó un efecto benéfico con la incorporación de 1%mol de estaño a TiO₂, debido a que se obtiene una proporción óptima de cada una de las fases cristalinas (efecto sinérgico), tamaño del cristal, área superficial bien definida, creando subniveles energético por debajo de la banda de conducción para cada una de las fases y al mismo tiempo funciona como una trampa de e⁻ y h⁺ (retarda recombinación). Se logró una degradación de 4-clorofenol del 80%, con una mineralización del 73% y para fenol 92% de degradación y 84% de mineralización para el fotocatalizador S1T4, el más activo en ambos casos. Sin embargo, es perjudicial a mayores %mol de estaño (3 y 5%mol) por el aumento de la concentración de *rutilo* favoreciendo la recombinación e⁻/h⁺ y no es posible que sea fotoactivo bajo luz UV para la degradación de 4-clorfenol y fenol.

6.14 Conclusiones generales.

La preparación de los materiales de TiO_2 dopados con distintas sales precursoras y las referencias: *tert*-butóxido de estaño, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 y SnO_2 fueron sintetizados por el método sol-gel. Los distintos precursores de estaño antes mencionados fueron incorporados a TiO_2 con el objetivo de ver el efecto del precursor en las propiedades estructurales, texturales, ópticas y la fotoactividad de los distintos fotocatalizadores para la mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes.

Los resultados de difracción de rayos-X-Refinamiento Rietveld proporcionaron información estructural de los distintos materiales y se observó que el contenido de estaño influye directamente en los sólidos sintetizados, al presentar cambios en los parámetros de red, disminución de tamaño de cristal y la concentración de fases cristalinas comparada con la referencia de TiO_2 . En todos los sistemas de TiO_2 dopados con estaño coexiste la mezcla *anatasa* y *brookita*, sin embargo, al utilizar $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ favorece la producción de *rutilo* a concentraciones (1% mol) y baja temperatura comparado con los otros precursores.

La caracterización por la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X (EFRX) se observaron picos que son atribuidas a energías de enlace de Ti $2p_{3/2}$ para la fase *anatasa*, *brookita* y *rutilo* de acuerdo al análisis, calibración y deconvolución para cada espectro de alta resolución. La energía de enlace de estaño ($\text{Sn}3d_{5/2}$) fue modificada al incorporarse a TiO_2 ya se desplaza a baja energía en los distintos fotocatalizadores de TiO_2 dopados, lo que indica que el estaño es incorporado a la estructura de TiO_2 , este hecho es corroborado por el cambio en los parámetros de celda de TiO_2 obtenidos por refinamiento Rietveld.

Los resultados de Espectroscopia Raman mostraron los modos de vibración de *anatasa* y *brookita* cuando se usa *tert*-butóxido de estaño (IV) y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, utilizando $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se observa principalmente los modos de vibración de la fase *rutilo*, estos resultados fueron corroborados por difracción de rayos-X. En general, las propiedades texturales de los distintos fotocatalizadores de TiO_2 dopados utilizando diferente precursor, se observó que modifica el tipo de isoterma, histéresis y aumenta el área superficial comparado con las referencias TiO_2 y SnO_2 .

Los espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores sintetizados fueron modificados con un desplazamiento hacia la región visible utilizando $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursores y no hay corrimiento del espectro de absorción utilizando *tert*-butóxido de estaño comparado con la referencia de TiO_2 . El desplazamiento puede ser atribuido a la disminución del tamaño del cristal, la

incorporación de estaño dentro de la estructura de TiO_2 y por tener determinadas mezcla de fases cristalinas de TiO_2 .

La acidez Lewis de los fotocatalizadores es afectada por el tipo de precursor, debido a la obtención de mezcla de fases cristalinas ya corroborado por DRX y Espectroscopia Raman. La mayor acidez la presentó el fotocatalizador con 1% mol de estaño, sin embargo, la fase *rutilo* presente los fotocatalizadores tiene el efecto de disminuir la acidez debido a que este puede depositarse sobre los sitios ácidos generados en la mezcla de *anatasa* y *brookita*.

Los resultados obtenidos de MEB-Mapeo y METAR del fotocatalizador con 1%mol de estaño, se observó que el estaño está totalmente disperso en TiO_2 y no forma cúmulos de SnO_2 y en las micrografías únicamente se identificó la fase *anatasa* y *brookita* y no fue detectado SnO_2 .

Los resultados de actividad fotocatalítica de 4-clorofenol y fenol no pueden compararse con el sistema utilizando *tert*-butóxido de estaño debido a que no fue realizada la mineralización con estos compuestos orgánicos.

La degradación fotocatalítica de 2,4-D utilizando los materiales de TiO_2 dopados con estaño (*tert*-butóxido), el 1%mol de estaño presentó mayor fotoactividad a 180 minutos de reacción comparado con los demás fotocatalizadores y las referencias de TiO_2 y SnO_2 . La actividad fue atribuida al tamaño de cristal específico, composición de fases cristalinas, área superficial específica, ancho de banda prohibida (E_g), mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis, el cual adsorbe fuertemente al contaminante beneficiando la mineralización del contaminante y que el 1%mol es la concentración óptima para retardar el proceso de recombinación e^-/h^+ en el proceso de mineralización.

En la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol y fenol utilizando precursores de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se observó que el fotocatalizador más fotoactivo en ambos casos fue el que contiene 1%mol de estaño. Sin embargo, la incorporación de estaño utilizando $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presenta mejores fotoactividades que $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La incorporación de diferente estado de valencia de estaño (Sn^{2+} y Sn^{4+}) provoca cambios considerables en el tamaño de cristal, composición de fases cristalinas (*anatasa*, *brookita* y *rutilo*), área superficial, ancho de banda prohibida y la disminución de acidez de tipo Lewis ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) provocando la adsorción del contaminante no sea fuerte y la recombinación e^-/h^+ sea mucho más rápida comparada con la referencia de TiO_2 .

7. Perspectivas

Identificar los subproductos de las distintas reacciones de degradación en este trabajo de tesis por medio de cromatografía de gases (CG) o por cromatografía de líquidos (HPLC) y así proponer un mecanismo de reacción para cada uno de los sistemas estudiados en este trabajo.

Sintetizar y caracterizar referencias de *brookita* y *rutilo* por el método sol-gel, y doparlas con el 1% mol de estaño y observar el comportamiento fotocatalítico en la degradación de las moléculas 2,4-D, 4-clorofenol y fenol a las mismas condiciones de reacción que se utilizaron en este trabajo de tesis y determinar los factores que determinan la actividad fotocatalítica.

Calcinar por debajo de 400 °C las diferentes muestras sintetizadas con los distintos precursores de estaño para ver el efecto de composiciones de fases cristalinas, propiedades ópticas y propiedades de textura en la actividad fotocatalítica para la mineralización de los distintos contaminantes utilizados en este trabajo.

Determinar en las distintas muestras sintetizadas el contenido real (%mol) utilizando la técnica de absorción atómica o ICP preparadas con los distintos precursores de estaño.

Modificar el pH en los distintos sistemas estudiados, trabajar con otra fuente de irradiación (luz visible) para mineralizar los contaminantes degradados y degradar otras moléculas orgánicas como colorantes o fármacos.

Caracterizar las distintas muestras sintetizadas de diferentes precursores de estaño por las técnicas electroquímicas, para determinar el proceso de transferencia de carga en el material más activo, menos activo y verificar el mecanismo propuesto para cada uno de los sistemas estudiados en este trabajo.

Utilizar los fotocatalizadores sintetizados para la producción de hidrógeno bajo una fuente de luz UV ó Visible, así mismo determinar el efecto del contenido de estaño y el tipo de precursor en la actividad catalítica.

Impregnar un metal noble, un óxido metal o un no metálico y probarlos en la degradación de contaminantes, colorantes y la producción de hidrogeno bajo una fuente de luz UV y luz visible.

8. Bibliografía

- [1] FORO MUNDIAL DEL AGUA | World Water Council, (n.d.). <http://www.worldwatercouncil.org/es/foro-mundial-del-agua> (accessed May 11, 2018).
- [2] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 588–606. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.115.
- [3] W. Gwenzi, N. Chaukura, Organic contaminants in African aquatic systems: Current knowledge, health risks, and future research directions, *Sci. Total Environ.* 619–620 (2018) 1493–1514. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.121.
- [4] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2014) 3–27. doi:10.1016/j.watres.2014.08.053.
- [5] E.E. Bamuza-pemu, E.M.N. Chirwa, Profile of Aromatic Intermediates of Titanium Dioxide Mediated Degradation of Phenol, 35 (2013) 1333–1338. doi:10.3303/CET1335222.
- [6] A.O. Olaniran, E.O. Igbinosa, Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes, *Chemosphere.* 83 (2011) 1297–1306. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.04.009.
- [7] C. Descorme, Catalytic wastewater treatment: Oxidation and reduction processes. Recent studies on chlorophenols, *Catal. Today.* 297 (2017) 324–334. doi:10.1016/j.cattod.2017.03.039.
- [8] B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, S.P. Gumfekar, Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 109 (2016) 178–189. doi:10.1016/j.cep.2016.08.016.
- [9] W.H. Glaze, J. Kang, H. Douglas, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*, (2008) 335–352.
- [10] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surface Science Reports TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, 63 (2008) 515–582. doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
- [11] G.N. Shao, S.M. Imran, N. Abbas, H.T. Kim, Sol-gel synthesis of less expensive mesoporous titania-tin dioxide systems: Investigation of the influence of tin dioxide on the phase structure, morphology and optical properties, *Mater. Res. Bull.* 88 (2017) 281–290. doi:10.1016/j.materresbull.2017.01.001.
- [12] W.C. Hung, Y.C. Chen, H. Chu, T.K. Tseng, Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2205–2213. doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.079.
- [13] C.S. Yang, Y.J. Wang, M.S. Shih, Y.T. Chang, C.C. Hon, Photocatalytic performance of alumina-incorporated titania composite nanoparticles: Surface area and crystallinity, *Appl. Catal. A Gen.* 364 (2009) 182–190. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.052.
- [14] G. López-Granada, J.D.O. Barceinas-Sánchez, R. López, R. Gómez, High temperature

stability of anatase in titania-alumina semiconductors with enhanced photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 83–92. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.060.

- [15] O. Avilés-García, J. Espino-Valencia, R. Romero, J.L. Rico-Cerda, M. Arroyo-Albiter, R. Natividad, W and Mo doped TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activity, *Fuel*. 198 (2017) 31–41. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.005.
- [16] S.M. Adyani, M. Ghorbani, A comparative study of physicochemical and photocatalytic properties of visible light responsive Fe, Gd and P single and tri-doped TiO₂ nanomaterials, *J. Rare Earths*. 36 (2018) 72–85. doi:10.1016/j.jre.2017.06.012.
- [17] M. Isleyen, E.S. Ilkme, G. Selda, P. Soylu, V₂O₅-TiO₂ heterostructural semiconductors: Synthesis and photocatalytic elimination of organic contaminant, 34 (2017) 1786–1792. doi:10.1007/s11814-017-0065-6.
- [18] A.K. Tripathi, M.C. Mathpal, P. Kumar, M.K. Singh, M.A.G. Soler, A. Agarwal, Structural, optical and photoconductivity of Sn and Mn doped TiO₂ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 37–47. doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.218.
- [19] H.Zhan, F.Xiao, D.Wang, B.Liu, F.Su, *Accepuscript*, (2015). doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.069.
- [20] G.S. Pozan, A. Kambur, Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO-TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol degradation, *Chemosphere*. 105 (2014) 152–159. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.022.
- [21] H. Cao, S. Huang, Y. Yu, Y. Yan, Y. Lv, Y. Cao, Synthesis of TiO₂-N/SnO₂ heterostructure photocatalyst and its photocatalytic mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 486 (2017) 176–183. doi:10.1016/j.jcis.2016.09.072.
- [22] C. Castañeda, F. Tzompantzi, R. Gómez, H. Rojas, Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol on in situ phosphated sol-gel TiO₂, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 2170–2178. doi:10.1002/jctb.4943.
- [23] D. Srujana, C. Sailu, A study on heterogeneous photocatalytic degradation of various organic compounds using N-TiO₂ under UV-light irradiation, in: *AIP Conf. Proc.*, 2018: p. 020106. doi:10.1063/1.5032068.
- [24] K. Wang, N. Lu, C. Chu, T. Feng, C. Kung, W. Tu, Y. Yeh, J.S. Francisco, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Robust sensitizer-assisted platinumized titanium dioxide in photocatalytic removal of 4-chlorophenol in water: Light tunable sensitizer, *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* 358 (2018) 100–110. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.02.031.
- [25] S. Yamazaki, Y. Fujiwara, S. Yabuno, K. Adachi, K. Honda, Synthesis of porous platinum-ion-doped titanium dioxide and the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 121–122 (2012) 148–153. doi:10.1016/j.apcatb.2012.03.026.
- [26] A. Shojaie, M. Fattahi, S. Jorfi, B. Ghasemi, Hydrothermal synthesis of Fe-TiO₂-Ag nanosphere for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP): Investigating the effect of hydrothermal temperature and time as well as calcination temperature, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 456–4572. doi:10.1016/j.jece.2017.07.024.

- [27] L. Wu, H. Yan, X. Li, X. Wang, Characterization and photocatalytic properties of SnO₂-TiO₂ nanocomposites prepared through gaseous detonation method, *Ceram. Int.* 43 (2017) 1517–1521. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.124.
- [28] R. Bargougui, A. Pichavant, J.-F. Hochepped, M.-H. Berger, A. Gadri, S. Ammar, Synthesis and characterization of SnO₂, TiO₂ and Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ nanoparticles as efficient materials for photocatalytic activity, *Opt. Mater. (Amst.)* 58 (2016) 253–259. doi:10.1016/j.optmat.2016.05.026.
- [29] S. Mehrnaz, P. Kongsong, A. Taleb, N. Dokhane, L. Sikong, Large scale and facile synthesis of Sn doped TiO₂ aggregates using hydrothermal synthesis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 189 (2019) 254–262. doi:10.1016/j.solmat.2017.06.048.
- [30] Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, P. Yue, C.W. Bay, H. Kong, Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺, *New J. Chem.* 28 (2004) 218–222.
- [31] A. Kusior, J. Klich-Kafel, A. Trenczek-Zajac, K. Swierczek, M. Radecka, K. Zakrzewska, TiO₂-SnO₂ nanomaterials for gas sensing and photocatalysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2285–2290. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.022.
- [32] M. Huang, S. Yu, B. Li, D. Lihui, F. Zhang, M. Fan, L. Wang, J. Yu, C. Deng, Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO₂-doped TiO₂ photocatalysts, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13305–13312. doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.043.
- [33] D.A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, L.M. Gómez-Oliván, E. Haro-Poniatowski, T. Klimova, Photodegradation of pharmaceutical drugs using Sn-modified TiO₂ powders under visible light irradiation, *Fuel.* 198 (2017) 3–10. doi:10.1016/j.fuel.2017.01.059.
- [34] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Top. Catal.* 34 (2005) 49–65. doi:10.1007/s11244-005-3788-2.
- [35] U. Ibrahim, A. Halim, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, 9 (2008) 1–12. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [36] J.M. Herrmann, Fundamentals and misconceptions in photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216 (2010) 85–93. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.05.015.
- [37] Z. Wan, G.F. Huang, W.Q. Huang, C. Jiao, X.G. Yan, Z.M. Yang, Q. Zhang, The enhanced photocatalytic activity of Ti³⁺ self-doped TiO₂ by a reduction method, *Mater. Lett.* (2014). doi:10.1016/j.matlet.2014.01.181.
- [38] M. Aziz, S. Saber Abbas, W.R. Wan Baharom, Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method, *Mater. Lett.* 91 (2013) 31–34. doi:10.1016/j.matlet.2012.09.079.
- [39] F. Fresno, D. Tudela, J.M. Coronado, J. Soria, Synthesis of Ti_{1-x}Sn_xO₂ nanosized photocatalysts in reverse microemulsions, *Catal. Today.* 143 (2009) 230–236. doi:10.1016/j.cattod.2008.10.024.
- [40] P.D. Bhangé, S.V. Awate, R.S. Gholap, G.S. Gokavi, D.S. Bhangé, Photocatalytic degradation of methylene blue on Sn-doped titania nanoparticles synthesized by solution combustion route, *Mater. Res. Bull.* 76 (2016) 264–272. doi:10.1016/j.materresbull.2015.12.041.

- [41] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [42] T. Dioxide, *TiO₂ Nanostructures: Recent Physical Chemistry Advances*, (2012) 11849–11851. doi:10.1021/jz1007966.(3).
- [43] C.C. for O.H. and S. Government of Canada, CCOHS: Key Topics, (n.d.). <https://www.ccohs.ca/headlines/text186.html> (accessed September 13, 2018).
- [44] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. Von Goetz, Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 2242–2250. doi:10.1021/es204168d.
- [45] H. Wang, T. Lin, G. Zhu, H. Yin, X. Lü, Y. Li, F. Huang, Colored titania nanocrystals and excellent photocatalysis for water cleaning, *Catal. Commun.* 60 (2015) 55–59. doi:10.1016/j.catcom.2014.11.004.
- [46] S.J. Ki, K.J. Jeon, Y.K. Park, S. Jeong, H. Lee, S.C. Jung, Improving removal of 4-chlorophenol using a TiO₂ photocatalytic system with microwave and ultraviolet radiation, *Catal. Today.* 293–294 (2017) 15–22. doi:10.1016/j.cattod.2016.12.023.
- [47] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol - Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts, (2009) 16151–16157.
- [48] Y. Hu, H. Tsai, C. Huang, Effect of brookite phase on the anatase – rutile transition in titania nanoparticles, 23 (2003) 691–696.
- [49] P.J. Sefhra, P. Baraneedharan, M. Sivakumar, T.D. Thangadurai, K. Nehru, Size controlled synthesis of SnO₂ and its electrostatic self- assembly over reduced graphene oxide for photocatalyst and supercapacitor application, *Mater. Res. Bull.* 106 (2018) 103–112. doi:10.1016/j.materresbull.2018.05.038.
- [50] X. Xie, Y. Li, Y. Yang, C. Chen, Q. Zhang, Applied Surface Science UV–Vis–IR driven thermocatalytic activity of OMS-2/SnO₂ nanocomposite significantly enhanced by novel photoactivation and synergetic, *Appl. Surf. Sci.* 462 (2018) 590–597. doi:10.1016/j.apsusc.2018.08.129.
- [51] W. Ben, H. Othmen, A. Hamdi, A. Addad, B. Sieber, H. Elhouichet, S. Szunerits, R. Boukherroub, Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry Fe-doped SnO₂ decorated reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 367 (2018) 145–155. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.08.016.
- [52] G. Murtaza, H. Hanif, H.S. Ali, M. Yaseen, N.R. Khalid, Journal of Environmental Chemical Engineering Effect of La on structural and photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles under UV irradiation, 5 (2017) 3844–3851. doi:10.1016/j.jece.2017.07.043.
- [53] Y. Cao, T. He, L. Zhao, E. Wang, W. Yang, Y. Cao, Structure and Phase Transition Behavior of Sn⁴⁺-Doped TiO₂ Nanoparticles, (2009) 18121–18124.
- [54] K. Majrik, E. Tálas, Z. Pászti, I. Sajó, J. Mihály, L. Korecz, E. Drotár, A. Tompos, Enhanced activity of sol–gel prepared SnO_x–TiO₂ in photocatalytic methanol reforming, *Appl. Catal. A*

Gen. 466 (2013) 169–178. doi:10.1016/j.apcata.2013.06.047.

- [55] Y.F. Tu, S.Y. Huang, J.P. Sang, X.W. Zou, Synthesis and photocatalytic properties of Sn-doped TiO₂ nanotube arrays, *J. Alloys Compd.* 482 (2009) 382–387. doi:10.1016/j.jallcom.2009.04.027.
- [56] X. Zhou, J. Lu, L. Li, Z. Wang, Preparation of crystalline Sn-Doped TiO₂ and its application in visible-light photocatalysis, *J. Nanomater.* (2011). doi:10.1155/2011/432947.
- [57] M.M. Viana, V.F. Soares, N.D.S. Mohallem, Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2047–2053. doi:10.1016/j.ceramint.2010.04.006.
- [58] M.M. Oliveira, D.C. Schnitzler, A.J.G. Zarbin, (Ti,Sn)O₂ mixed oxides nanoparticles obtained by the sol-gel route, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1903–1909. doi:10.1021/cm0210344.
- [59] G. Rangel-Porras, E. Ramos-Ramírez, L.M. Torres-Guerra, Mesoporous characteristics of crystalline indium-titania synthesized by the sol-gel route, *J. Porous Mater.* 17 (2010) 69–78. doi:10.1007/s10934-009-9265-8.
- [60] S. Mahanty, S. Roy, S. Sen, Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films, *J. Cryst. Growth.* 261 (2004) 77–81. doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.09.023.
- [61] Z.M. Shi, L. Yan, L.N. Jin, X.M. Lu, G. Zhao, The phase transformation behaviors of Sn²⁺-doped Titania gels, *J. Non. Cryst. Solids.* 353 (2007) 2171–2178. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.048.
- [62] L. Todan, T. Dascalescu, S. Preda, C. Andronescu, C. Munteanu, D.C. Culita, A. Rusu, R. State, M. Zaharescu, Porous nanosized oxide powders in the MgO-TiO₂ binary system obtained by sol-gel method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15693–15701. doi:10.1016/j.ceramint.2014.07.092.
- [63] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio, F. Pedraza, Local order in titania polymorphs, *Int. J. Hydrogen Energy.* 26 (2001) 1279–1287. doi:10.1016/S0360-3199(01)00063-5.
- [64] E.P. Meagher, G.A. Lager, Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature, *Can. Mineral.* 17 (1979) 77–85. doi:10.1103/PhysRevB.76.235307.
- [65] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [66] V. Štengl, T.M. Grygar, J. Henych, M. Kormunda, Hydrogen peroxide route to Sn-doped titania photocatalysts, *Chem. Cent. J.* 6 (2012) 1–18. doi:10.1186/1752-153X-6-113.
- [67] L.H. Edelson, A.M. Glaeser, Role of Particle Substructure in the Sintering of Monosized Titania, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 225–235. doi:10.1111/j.1151-2916.1988.tb05852.x.
- [68] Y. Zhao, J. Liu, L. Shi, S. Yuan, J. Fang, Z. Wang, M. Zhang, Solvothermal preparation of Sn⁴⁺ doped anatase TiO₂ nanocrystals from peroxo-metal-complex and their photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 436–443. doi:10.1016/j.apcatb.2011.02.007.
- [69] B. Koozegar Kaleji, Comparison of optical and structural properties of nanostructure TiO₂

- thin film doped by Sn and Nb, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 67 (2013) 312–320. doi:10.1007/s10971-013-3082-x.
- [70] B.K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, Nanocrystalline sol–gel TiO₂–SnO₂ coatings: Preparation, characterization and photo-catalytic performance, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 362–369. doi:10.1016/j.materresbull.2011.11.002.
- [71] T. Ohsaka, Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO₂, *J. Phys. Soc. Japan.* 48 (1980) 1661–1668. doi:10.1143/JPSJ.48.1661.
- [72] M.C. Mathpal, A.K. Tripathi, M.K. Singh, S.P. Gairola, S.N. Pandey, A. Agarwal, Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 555 (2013) 182–186. doi:10.1016/j.cplett.2012.10.082.
- [73] G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers, J.M. Seakins, The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8), *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 57–62. doi:10.1002/jrs.1250260110.
- [74] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [75] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Adsorption Isotherms, in: 2004: pp. 11–14. doi:10.1007/978-1-4020-2303-3_3.
- [76] Y. Zhao, J. Liu, L. Shi, S. Yuan, J. Fang, Z. Wang, M. Zhang, Surfactant-free synthesis uniform Ti_{1-x}Sn_xO₂ nanocrystal colloids and their photocatalytic performance, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 68–76. doi:10.1016/j.apcatb.2010.07.013.
- [77] M.F. Abdel-Messih, M.A. Ahmed, A.S. El-Sayed, Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel mesoporous SnO₂–TiO₂ nano mixed oxides prepared by sol–gel method, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 260 (2013) 1–8. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.03.011.
- [78] M.I. Zaki, M. a. Hasan, F. a. Al-Sagheer, L. Pasupulety, In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂–Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 190 (2001) 261–274. doi:10.1016/S0927-7757(01)00690-2.
- [79] G. Busca, Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catal. Today.* 41 (1998) 191–206. doi:10.1016/S0920-5861(98)00049-2.
- [80] C.A. Emeis, Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354. doi:10.1006/jcat.1993.1145.
- [81] S.H.I. Lei, W. Duan, Highly active mixed-phase TiO₂ photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity, 20 (2008) 1263–1267. doi:10.1016/S1001-0742(08)62219-6.
- [82] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 207–210. doi:10.1016/S1388-2481(00)00006-0.

- [83] T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka, Photocatalytic reactivity for $O_2^{\cdot-}$ -and OH^{\cdot} radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition, *Appl. Catal. A Gen.* 325 (2007) 105–111. doi:10.1016/j.apcata.2007.03.015.
- [84] F.E. Oropeza, B. Mei, I. Sinev, A.E. Becerikli, M. Muhler, J. Strunk, Effect of Sn surface states on the photocatalytic activity of anatase TiO_2 , *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 51–59. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.043.
- [85] W.-C. Hung, S.-H. Fu, J.-J. Tseng, H. Chu, T.-H. Ko, Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO_2 prepared by the sol–gel method, *Chemosphere.* 66 (2007) 2142–2151. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.09.037.
- [86] Z.M. Shi, L. Yan, L.N. Jin, X.M. Lu, G. Zhao, The phase transformation behaviors of Sn^{2+} -doped Titania gels, *J. Non. Cryst. Solids.* 353 (2007) 2171–2178. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.048.
- [87] J. Du, G. Zhao, H. Pang, Y. Qian, H. Liu, D.J. Kang, A template method for synthesis of porous Sn-doped TiO_2 monolith and its enhanced photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 93 (2013) 419–422. doi:10.1016/j.matlet.2012.11.134.
- [88] I. Rangel-Vázquez, G. Del Angel, V. Bertin, F. González, A. Vázquez-Zavala, A. Arrieta, J.M. Padilla, A. Barrera, E. Ramos-Ramirez, Synthesis and characterization of Sn doped TiO_2 photocatalysts: Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *J. Alloys Compd.* 643 (2015) S144–S149. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.065.
- [89] N.P. Tangale, P.S. Niphadkar, V. Samuel, S.S. Deshpande, P.N. Joshi, S.V. Awate, Synthesis of Sn-containing anatase (TiO_2) by sol-gel method and their performance in catalytic water splitting under visible light as a function of tin content, *Mater. Lett.* 171 (2016) 50–54. doi:10.1016/j.matlet.2016.02.055.
- [90] M. Zhang, Q. Pei, W. Chen, L. Liu, T. He, P. Chen, Room temperature synthesis of reduced TiO_2 and its application as a support for catalytic hydrogenation, *RSC Adv.* 7 (2017) 4306–4311. doi:10.1039/C6RA26667C.
- [91] X. Xin, T. Xu, J. Yin, L. Wang, C. Wang, Management on the location and concentration of Ti^{3+} in anatase TiO_2 for defects-induced visible-light photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 176–177 (2015) 354–362. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.016.
- [92] H. Khan, I.K. Swati, Fe $3+$ -doped Anatase TiO_2 with d–d Transition, Oxygen Vacancies and Ti^{3+} Centers: Synthesis, Characterization, UV–vis Photocatalytic and Mechanistic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6619–6633. doi:10.1021/acs.iecr.6b01104.
- [93] J.C. Fuggle, N. Mårtensson, Core-level binding energies in metals, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 21 (1980) 275–281. doi:10.1016/0368-2048(80)85056-0.
- [94] M. Huang, J. Yu, B. Li, C. Deng, L. Wang, W. Wu, L. Dong, F. Zhang, M. Fan, Intergrowth and coexistence effects of TiO_2 – SnO_2 nanocomposite with excellent photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 629 (2015) 55–61. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.225.
- [95] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Adsorption Isotherms, in: 2004: pp. 11–14. doi:10.1007/978-1-4020-2303-3_3.
- [96] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the

- determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. doi:10.1351/pac198557040603.
- [97] A. Marzec, M. Radecka, W. Maziarz, A. Kusior, Z. Pędzich, Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline TiO₂, SnO₂ and their composites obtained by the sol–gel method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2981–2989. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.046.
- [98] K. Wongsaprom, R.A. Bornphotsawatkun, E. Swatsitang, Synthesis and characterization of tin oxide (SnO₂) nanocrystalline powders by a simple modified sol-gel route, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 114 (2014) 373–379. doi:10.1007/s00339-013-8197-y.
- [99] E. Arpaç, F. Sayilkan, M. Asiltürk, P. Tatar, N. Kiraz, H. Sayilkan, Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO₂ nanostructured thin films under UV and vis-lights, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 69–74. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.057.
- [100] X. Li, R. Xiong, G. Wei, Preparation and photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO₂, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 587–591. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.069.
- [101] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, Applied Catalysis B : Environmental Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides, "Applied Catal. B, Environ. 102 (2011) 276–285. doi:10.1016/j.apcatb.2010.12.009.
- [102] S. Rengaraj, X.Z. Li, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension, *J. Mol. Catal. A Chem.* 243 (2006) 60–67. doi:10.1016/j.molcata.2005.08.010.
- [103] V.R. de Mendonça, O.F. Lopes, R.P. Fregonesi, T.R. Giraldo, C. Ribeiro, TiO₂-SnO₂ heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 182–191. doi:10.1016/j.apsusc.2014.01.157.
- [104] A.K. Tripathi, M.C. Mathpal, P. Kumar, M.K. Singh, M.A.G. Soler, A. Agarwal, Structural, optical and photoconductivity of Sn and Mn doped TiO₂ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 37–47. doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.218.
- [105] S. Herna, Characterization and Photocatalytic Performance of Tin Oxide, (2009) 1249–1252.
- [106] A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, Effect of Sn doping on the structural, optical and electrical properties of TiO₂ films prepared by spray pyrolysis, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 76 (2016) 35–46. doi:10.1016/j.physe.2015.09.048.
- [107] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Adsorption Isotherms, in: Springer, Dordrecht, 2004: pp. 11–14. doi:10.1007/978-1-4020-2303-3_3.
- [108] D.I. Petkowicz, S.B.C. Pergher, C.D.S. da Silva, Z.N. da Rocha, J.H.Z. dos Santos, Catalytic photodegradation of dyes by in situ zeolite-supported titania, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 505–512. doi:10.1016/j.cej.2010.01.039.
- [109] S.J. Ki, K.J. Jeon, Y.K. Park, S. Jeong, H. Lee, S.C. Jung, Improving removal of 4-chlorophenol using a TiO₂ photocatalytic system with microwave and ultraviolet radiation, *Catal. Today.* 293–294 (2017) 15–22. doi:10.1016/j.cattod.2016.12.023.
- [110] K. Bustos-Ramírez, C.E. Barrera-Díaz, M. De Icaza-Herrera, A.L. Martínez-Hernández, R.

Natividad-Rangel, C. Velasco-Santos, 4-Chlorophenol Removal From Water Using Graphite and Graphene Oxides As Photocatalysts, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 13 (2015) 0–10. doi:10.1186/s40201-015-0184-0.

- [111] A.M. Abeish, H.M. Ang, H. Znad, Solar photocatalytic degradation of chlorophenols mixture (4-CP and 2,4-DCP): Mechanism and kinetic modelling, *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 50 (2015) 125–134. doi:10.1080/10934529.2015.975045.
- [112] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study, *Appl. Catal. B Environ.* 82 (2008) 37–49. doi:10.1016/j.apcatb.2008.01.003.
- [113] C. Chiou, C. Wu, R. Juang, Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process, *139 (2008) 322–329.* doi:10.1016/j.cej.2007.08.002.
- [114] E. Grabowska, J. Reszczyńska, A. Zaleska, Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review, *Water Res.* 46 (2012) 5453–5471. doi:10.1016/j.watres.2012.07.048.