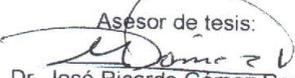
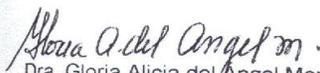


**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS
DE DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO CON ANIONES
FOSFATO (PO_4^{3-}) Y FLUORURO (F^-) EN REACCIONES
DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE
COMPUESTOS ORGÁNICOS**

Tesis que presenta:
Claudia Patricia Castañeda Martínez
Para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias Químicas

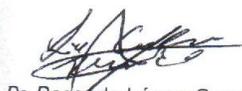
Asesor de tesis:

Dr. José Ricardo Gómez Romero


Dra. Gloria Alicia del Angel Montes (UAM-I)


Dr. Maximiliano Asomoza Palacios (UAM-I)


Dr. Rubén Arroyo Murillo (UAM-I)


Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos (UAEM)


Dr. Rosendo López González (UJAT)

Ciudad de México, Noviembre 25 de 2016

A mi padre Nelson y a mi mamacita Graciélita (†)

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de realizar los proyectos que deseo.

A los Estados Unidos Mexicanos y en su nombre al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de posgrado No. 287123 otorgada para estudios de Doctorado en Ciencias (Química).

Al Dr. José Ricardo Gómez Romero por su asesoría, confianza y apoyo durante cada una de las etapas de este proceso.

Al Dr. Francisco Javier Tzompanzti Morales por su colaboración y orientación durante mi estancia en el grupo de investigación Ecocatálisis.

A los miembros del comité evaluador por su tiempo y por cada observación que enriquecieron de manera importante mi trabajo de investigación.

Al apoyo financiero concedido por el proyecto Sep-Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 103.5/15/14156.

Un agradecimiento especial a mi madre, hermanos, sobrinos, a mi novio y a mi familia en general, por su apoyo, cariño e impulso para materializar este proyecto.

A los integrantes del grupo de Ecocatálisis, fue un gusto conocerlos y compartir con ustedes.

CONTENIDO

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
OBJETIVOS	11
HIPÓTESIS	12
1. INTRODUCCIÓN	14
2. ANTECEDENTES	17
2.1 Fotocatálisis heterogénea	17
2.2 Materiales semiconductores	19
2.2.1 <i>Semiconductores intrínsecos y extrínsecos</i>	20
2.3 Dióxido de titanio (TiO ₂)	22
2.4 Dióxido de titanio modificado con aniones	24
2.5 Método sol-gel	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
3.1 Síntesis de los materiales	29
3.1.1 <i>Dióxido de titanio (TiO₂)</i>	29
3.1.2 <i>Dióxido de titanio modificado con aniones fosfato (PO₄³⁻)</i>	29
3.1.3 <i>Dióxido de titanio modificado con aniones fluoruro (F)</i>	29
3.2 Caracterización de los materiales	29
3.2.1 <i>Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X</i>	29
3.2.2 <i>Difracción de rayos X</i>	30
3.2.3 <i>Fisisorción de nitrógeno</i>	31
3.2.4 <i>Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis</i>	34
3.2.5 <i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier</i>	35
3.2.6 <i>Análisis térmico</i>	35
3.2.7 <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i>	36
3.2.8 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	37
3.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica	38
3.3.1 <i>Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol (4-CF) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCF)</i>	38
3.3.2 <i>Estudio de espectroscopía de fluorescencia para la detección de radicales hidroxilo (OH)</i>	39
3.3.3 <i>Reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol (4-NF) en presencia de Na₂SO₃ (agente de sacrificio)</i>	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1 Fotocatalizadores de TiO ₂ fosfatados empelados en la oxidación de 4-CF y 2,4-DCF	43
4.1.1 <i>Caracterización de los materiales TiO₂ y TiO₂ fosfatados (PTi)</i>	43
❖ <i>Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX):</i>	43
❖ <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	43
❖ <i>Propiedades texturales</i>	45
❖ <i>Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis</i>	48
❖ <i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier</i>	50
❖ <i>Análisis térmico</i>	51
❖ <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	53
4.1.2 <i>Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol (4-CF) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCF)</i>	54
❖ <i>Optimización de la masa de fotocatalizador y de la temperatura de calcinación para las pruebas fotocatalíticas:</i>	54
❖ <i>Degradación de 4-clorofenol</i>	55

❖ <i>Degradación de 2,4-diclorofenol</i>	60
❖ <i>Análisis comparativo de la degradación los compuestos clorofenólicos estudiados:</i>	63
❖ <i>Estudio de espectroscopía de fluorescencia para la detección de radicales hidroxilo (OH):</i>	64
❖ <i>Mecanismo de reacción</i>	65
❖ <i>Reutilización del fotocatalizador PTi1</i>	66
4.2 <i>Fotocatalizadores de TiO₂ fluorados empleados en la reducción de 4-NF</i>	68
4.2.1 <i>Caracterización de los materiales TiO₂ y TiO₂ fluorados (TiF)</i>	68
❖ <i>Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)</i>	68
❖ <i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	68
❖ <i>Propiedades texturales</i>	70
❖ <i>Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis</i>	72
❖ <i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier</i>	73
❖ <i>Análisis térmico</i>	74
❖ <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	75
4.2.2 <i>Reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol (4-NF)</i>	77
❖ <i>Determinación del contenido óptimo del agente de sacrificio Na₂SO₃ para la fotoreducción de 4-NF</i>	77
❖ <i>Determinación del contenido óptimo de fotocatalizador para la fotoreducción de 4-NF</i>	79
❖ <i>Reducción de 4-nitrofenol empleando los fotocatalizadores TiO₂ y TiO₂ fluorados (TiF)</i>	80
❖ <i>Mecanismo de reacción</i>	83
❖ <i>Reutilización del fotocatalizador TiF1</i>	84
5. CONCLUSIONES	87
6. PERSPECTIVAS	89
7. REFERENCIAS	90
8. ANEXOS	97

INDICE DE FIGURAS

2. ANTECEDENTES

Figura 2.1 Procesos fotocatalítico en materiales semiconductores	18
Figura 2.2 Estructuras posibles de las bandas de estados electrónicos en metales, aislantes y semiconductores a 0 K	20
Figura 2.3 Semiconductores extrínsecos tipo n y tipo p	21
Figura 2.4 Estructuras cristalinas de los polimorfos principales del TiO ₂	22
Figura 2.5 Potenciales redox de algunos semiconductores	23
Figura 2.6 Posible orientación de los orbitales moleculares del TiO ₂	23
Figura 2.7 Opciones del proceso sol-gel	27

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 3.1 Difracción de rayos X producida por un cristal	30
Figura 3.2 a) Tipos de isotermas de adsorción y b) Tipos de bucles de histéresis	32
Figura 3.3 Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida	34
Figura 3.4 Tipos de vibraciones moleculares a) Estiramiento y b) Torsión	35
Figura 3.5 Principio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	37
Figura 3.6 Sistema para la realización de las reacciones de degradación fotocatalítica	38
Figura 3.7 Formación del ácido 2-hidroxitereftálico desde ácido tereftálico en presencia de radicales hidroxilo.	40

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Fotocatalizadores de TiO₂ fosfatados empleados en la oxidación de 4-CF y 2,4-DCF

Figura 4.1 Espectros EDX de los fotocatalizadores TiO ₂ , PTi1 y PTi5 calcinados a 400 °C	43
Figura 4.2 a) Patrones de difracción de rayos X de los materiales TiO ₂ y PTi calcinados a 400°C; b) Ampliación del plano de mayor intensidad (1 0 1)	44
Figura 4.3 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales TiO ₂ y PTi calcinados a 400°C	46
Figura 4.4 Distribución promedio de tamaño de poro de los materiales TiO ₂ y TiO ₂ fosfatado calcinados a 400°C	47
Figura 4.5 Análisis fractal por el método de Frenkel-Halsey-Hill para los fotocatalizadores a) TiO ₂ y b) PTi5	47
Figura 4.6 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales TiO ₂ y PTi calcinados a 400°C	48
Figura 4.7 Espectros Kubelka-Munk modificados para el cálculo de E _g de los materiales estudiados	49
Figura 4.8 a) Espectros infrarrojos de los materiales TiO ₂ y PTi calcinados a 400°C, b) ampliación de los espectros infrarrojo	50
Figura 4.9 Espectros infrarrojos de los materiales TiO ₂ y PTi después de las reacciones de fotodegradación	51
Figura 4.10 TGA y DSC de los fotocatalizadores a) TiO ₂ , b) PTi1 y c) PTi3	52
Figura 4.11 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) TiO ₂ , b) PTi0.5, c) PTi1, d) PTi3 y e) PTi5	53
Figura 4.12 Efecto de la masa del fotocatalizador PTi1 en la degradación de 4-clorofenol	54

Figura 4.13 Efecto de la temperatura de calcinación del fotocatalizador PTi1 en la degradación de 4-clorofenol	55
Figura 4.14 Espectros de absorción UV de la degradación de 4-CF usando el fotocatalizador PTi1	56
Figura 4.15 Espectros de absorción UV de la prueba de fotólisis de la solución de 4-CF en condiciones aeróbicas	57
Figura 4.16 Porcentajes de degradación de 4-CF usando los fotocatalizadores estudiados después de 3 horas de reacción	57
Figura 4.17 Porcentaje de Carbono Orgánico Total (COT) residual en la solución posterior a 3 horas de reacción fotocatalítica	59
Figura 4.18 Cinética de orden cero para la fotodegradación de 4-CF empleando los materiales estudiados	59
Figura 4.19 Espectros de absorción UV de la degradación de 2,4-DCF usando el fotocatalizador PTi1	60
Figura 4.20 Porcentajes de degradación de 2,4-DCF usando los fotocatalizadores estudiados después de 3 horas de reacción	61
Figura 4.21 Porcentaje de Carbono Orgánico Total (COT) residual en la solución posterior a 3 horas de reacción fotocatalítica	62
Figura 4.22 Cinética de orden cero para la fotodegradación de 2,4-DCF empleando los materiales estudiados	62
Figura 4.23 Espectros de fluorescencia del ácido tereftálico a) fotólisis, b) TiO ₂ , c) PTi1 y d) perfil de la velocidad lineal de la formación de los radicales [•] OH	65
Figura 4.24 Ilustración acerca del papel de los fosfatos anclados en la superficie de TiO ₂ en el proceso fotocatalítico de degradación	66
Figura 4.25 Estudio del reciclaje del fotocatalizador PTi1 en la degradación de 4-CF y 2,4-DCF	66

4.2 Fotocatalizadores de TiO₂ fluorados empleados en la reducción de 4-NF

Figura 4.26 Espectros EDX de a) TiO ₂ y b) TiF1 calcinadas a 400 °C	68
Figura 4.27 a) Patrones de difracción de rayos X de TiO ₂ and TiO ₂ fluoradas calcinadas a 400°C y b) Ampliación del plano de mayor intensidad (1 0 1)	69
Figura 4.28 a) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y b) Distribución de tamaño de poro de TiO ₂ y TiO ₂ fluoradas calcinadas a 400 °C	70
Figura 4.29 Análisis fractal por el método de Frenkel-Halsey-Hill para los fotocatalizadores a) TiO ₂ y b) TiF5.	71
Figura 4.30 a) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de TiO ₂ y TiO ₂ fluoradas calcinadas a 400 °C, b) Espectros Kubelka-Munk modificados para el cálculo de Eg de los materiales estudiados	72
Figura 4.31 a) Espectros infrarrojos de los materiales TiO ₂ y TiF calcinados a 400°C, b) ampliación de los espectros infrarrojo	73
Figura 4.32 TGA y DSC de los fotocatalizadores a) TiO ₂ , b) TiF1 y c) TiF3	74
Figura 4.33 a) Espectros XPS de TiO ₂ y TiF1, espectros XPS de alta resolución de b) Ti2p, c) O1s y d) F1s del fotocatalizador TiF1 calcinado a 400 °C	76
Figura 4.34 Espectros de absorción UV-Vis de 4-NF en ausencia y presencia de Na ₂ SO ₃	77
Figura 4.35 Espectros de absorción de la fotoreducción de 4-NF usando a) 50 mg, b) 100 mg, c) 200 mg y d) 300 mg de Na ₂ SO ₃ empleando el fotocatalizador TiF1	78
Figura 4.36 Constantes de velocidad en función del contenido de Na ₂ SO ₃ en la	79

reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol usando el fotocatalizador TiF1	
Figura 4.37 Efecto de la masa del fotocatalizador TiF1 en la fotoreducción de 4-nitrofenol en presencia de Na_2SO_3	80
Figura 4.38 Espectros de absorción UV-Vis de la fotoreducción de 4-nitrofenol en presencia de Na_2SO_3 usando el fotocatalizador TiF1	81
Figura 4.39 Variación de la concentración relativa (C/C_0) de 4-nitrofenolato en función del tiempo de reacción	81
Figura 4.40 Cinética de orden cero para la fotoreducción de 4-NF en presencia del Na_2SO_3	82
Figura 4.41 Ilustración explicativa del papel de la fluoración del TiO_2 en la fotoreducción de 4-nitrophenol en presencia de Na_2SO_3	84
Figura 4.42 Estudio del reciclaje del fotocatalizador TiF1 en la fotoreducción de 4-NF en presencia de Na_2SO_3	85

INDICE DE TABLAS

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1 Parámetros estructurales de las muestras TiO ₂ and TiO ₂ fosfatadas calcinadas a 400°C	45
Tabla 4.2 Propiedades texturales de las muestras TiO ₂ and PTi calcinadas a 400°C	46
Tabla 4.3 Valores de energía de banda prohibida de las muestras TiO ₂ y TiO ₂ fosfatadas calcinadas a 400 °C	49
Tabla 4.4 Tamaños de partícula de las muestras TiO ₂ y TiO ₂ fosfatadas calcinadas a 400 °C calculados por MEB	53
Tabla 4.5 Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol	60
Tabla 4.6. Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol	63
Tabla 4.7. Parámetros estructurales de las muestras TiO ₂ and TiO ₂ fluoradas calcinadas a 400°C	70
Tabla 4.8. Propiedades texturales de las muestras TiO ₂ y TiO ₂ fluoradas calcinadas a 400°C	71
Tabla 4.9 Valores de energía de banda prohibida de las muestras TiO ₂ y TiO ₂ fluoradas calcinadas a 400 °C	72
Tabla 4.10 Parámetros cinéticos para la reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol en presencia de Na ₂ SO ₃	83

RESUMEN

El presente trabajo de investigación describe la síntesis de materiales de dióxido de titanio modificados por fosfatación y fluoración *in-situ* vía el método sol-gel. Los sólidos se prepararon variando el contenido de iones fosfato y fluoruro, obteniéndose muestras al 0.5, 1, 3 y 5% en peso, con el fin de determinar la influencia del porcentaje del anión sobre la actividad fotocatalítica.

Inicialmente, los materiales se caracterizaron por diversas técnicas con el propósito de estudiar sus propiedades estructurales, texturales, ópticas, morfológicas. En este sentido, los sólidos se analizaron por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, reflectancia difusa, infrarroja y fotoelectrónica de rayos X, así como por difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, análisis térmico y microscopía electrónica de barrido.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales fosfatados se realizó durante la degradación de los contaminantes clorofenólicos, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol bajo irradiación de luz ultravioleta. Los resultados mostraron que la fosfatación del TiO_2 con contenidos bajos del anión mejora de manera importante el comportamiento fotocatalítico del semiconductor. Por otra parte, se determinó que la velocidad de degradación de los contaminantes incrementa con el número de sustituyentes cloruro en el anillo aromático. Finalmente, se obtuvo una eficiencia alta en la fotodegradación de las moléculas orgánicas después de los experimentos de reciclaje del material fotocatalítico, indicando la estabilidad de los iones fosfato en el semiconductor.

Con relación a los sólidos fluorados, la actividad fotocatalítica se determinó en la reducción de la molécula 4-nitrofenol en presencia de sulfito de sodio como agente de sacrificio. Las reacciones de reducción se realizaron empleando luz ultravioleta y se estableció que la modificación del semiconductor con un contenido de iones fluoruro bajo ejerce un efecto positivo en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . Así mismo, los resultados del reciclaje fotocatalítico indicaron un grado aceptable de retención de la actividad en este tipo de reacciones.

Palabras clave: Método sol-gel, TiO_2 fosfatada, TiO_2 fluorada, fotocatalisis, fotodegradación, fotoreducción, 4-CF, 2,4-DCF y 4-NF.

ABSTRACT

The following doctoral thesis describes the synthesis of the samples of phosphated and fluorinated TiO₂ using the conventional sol-gel method. In this way, the solids were prepared with different content of phosphate and fluorine (0.5, 1, 3 and 5 wt%) and their photoactivity was evaluated in the degradation and reduction of some organic pollutants.

In a first step, the materials were characterized by several technical and the structural, textural and optical properties were identified. Thus, the solids were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy; diffuse reflectance, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, nitrogen physisorption, thermal analysis and scanning microscopy.

The photocatalytic behavior of the phosphated materials was studied in the degradation of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol under UV light irradiation. The results showed that the phosphatation of the TiO₂ with low anion content enhances the photoactivity of the semiconductor. Moreover, the degradation rate of the pollutants increases with the number of chloride substituents in the aromatic ring. Finally, an important efficiency in the recycling experiment was obtained indicating the stability of the phosphates ions in the surface of the semiconductor.

Relative to fluorinated materials, their photoactivity was evaluated in the reduction of the 4-nitrophenol molecule in presence of sodium sulfite as a sacrifice agent. The reduction reactions were realized using UV light and the results evidenced that the modification of the TiO₂ semiconductor with low fluoride percentage favors a positive effect in the photocatalytic properties of the TiO₂. Besides, the reuse experiment showed an acceptable grade of retention of the activity in this type of reactions.

Keywords: Sol-gel method, phosphated TiO₂, fluorinated TiO₂, photocatalysis, photodegradation, photoreduction, 4-CP, 2,4-DCP and 4-NP.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el comportamiento fotocatalítico del dióxido de titanio modificado con aniones fosfato (PO_4^{3-}) y fluoruro (F^-) en procesos de oxidación y reducción de compuestos orgánicos.

Objetivos Específicos

- Sintetizar materiales de dióxido de titanio modificados con aniones fosfato (PO_4^{3-}) y fluoruro (F^-) empleando el método de síntesis sol-gel.
- Caracterizar estructural, textural y ópticamente los fotocatalizadores de dióxido de titanio modificados con aniones fosfato (PO_4^{3-}) y fluoruro (F^-).
- Estudiar el efecto del contenido del anión (fosfato y fluoruro) sobre el comportamiento fotocatalítico del TiO_2 en reacciones de oxidación y reducción de compuestos orgánicos.
- Determinar el efecto de las propiedades estructurales, texturales y ópticas de los fotocatalizadores de dióxido de titanio fosfatados y fluorados en las reacciones de oxidación y reducción de compuestos orgánicos, respectivamente.

HIPÓTESIS

La modificación *in-situ* del TiO_2 con aniones fosfato y fluoruro vía el método sol-gel, podrían mejorar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor, para su empleo en reacciones de oxidación y reducción de compuestos contaminantes orgánicos prioritarios.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Una amplia variedad de contaminantes orgánicos persistentes, son introducidos en los sistemas acuáticos a partir de fuentes distintas tales como los efluentes industriales, la escorrentía agrícola y los derrames químicos, constituyendo así un problema ecológico importante [1]. Estos contaminantes incluyen pesticidas, solventes, detergentes, fungicidas, colorantes, entre otros, cuya estabilidad química junto con la resistencia a los procesos de biodegradación y la alta solubilidad en agua, los hace competentes para penetrar los suelos y llegar a las aguas subterráneas.

En este sentido, una cantidad numerosa de investigaciones se ha centrado en la eliminación de este tipo de contaminantes, a partir de la aplicación de metodologías fundadas en la oxidación química o fotoquímica de las moléculas; tecnologías ampliamente conocidas como procesos de oxidación avanzada [2-7].

Glaze y colaboradores [8], definieron los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs Advanced Oxidation Processes por sus siglas en inglés) como la metodología que involucra la generación de especies altamente oxidantes como los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ ($E^{\circ}=2.8\text{ V}$), capaces de atacar y degradar las sustancias orgánicas hasta causar cambios importantes en su estructura química, en condiciones suaves de presión y temperatura.

En función del empleo de radiación de luz, los AOPs se pueden clasificar en procesos no fotoquímicos (Ozonización, procesos Fenton, Oxidación electroquímica, etc.) y fotoquímicos (UV/H₂O₂, UV/O₃, Foto-Fenton y fotocatalisis) [9]. Específicamente, los procesos fotocatalíticos constituyen una de las metodologías más utilizadas para la remoción de compuestos contaminantes, debido a su escasa o nula selectividad, siendo aptos para el tratamiento de muestras complejas.

Como tal, la fotocatalisis heterogénea involucra el empleo de un material sólido, generalmente un semiconductor (fotocatalizador), que al ser activado por la absorción de radiación de luz y estar en contacto con la sustancia contaminante, acelera el proceso de degradación de la molécula hasta su mineralización, es decir hasta la formación de CO₂ y H₂O, manteniéndose estables las propiedades del material durante la reacción.

El dióxido de titanio (TiO₂) es considerado como uno de los semiconductores ideales en fotocatalisis, debido a sus propiedades químicas y físicas, como estabilidad química, no toxicidad y resistencia a la corrosión, que lo convierten en un prospecto interesante en procesos de purificación ambiental [10]. Sus aplicaciones incluyen su uso como soporte catalítico [11], fotocatalizador [12,13], sensor de gas [14], en producción de hidrógeno [15,16], electrodos en celdas solares [17], entre otras. Como fotocatalizador, sus propiedades dependen del tamaño de partícula, área superficial, porosidad, presencia de grupos ácidos o básicos, intensidad de la luz y naturaleza de las sustancias a degradar [18,19].

De la variedad de técnicas empleadas para la síntesis del TiO₂, el método sol-gel resulta ser un procedimiento interesante, debido a que favorece el control de parámetros texturales, estructurales y ópticos como las áreas superficiales, el tamaño de cristalito, el contenido de las fases cristalinas y el valor de energía de banda prohibida del semiconductor [20].

Ahora bien, la optimización de las propiedades del dióxido de titanio se puede lograr a través de la modificación del material con elementos metálicos y no metálicos. Sin embargo, es preferencial la modificación con aniones que con iones catiónicos, debido a que tienden a formar menos centros

de recombinación en la superficie del sólido, aumentando con ello la eficiencia fotocatalítica del semiconductor. Muchos autores han reportado el dopado de TiO_2 con aniones no metálicos como N, S y P [21-24] mostrando actividades fotocatalíticas superiores a las del TiO_2 de referencia y a la de Degussa P-25 comercial, en reacciones de degradación de compuestos orgánicos.

Así mismo, la modificación superficial del TiO_2 con óxidos aniónicos como PO_4^{3-} y SO_4^{2-} también ha sido una alternativa para mejorar el comportamiento fotocatalítico del semiconductor. Básicamente, estas especies comparten características comunes como la fuerte adsorción sobre la superficie del TiO_2 , carga negativa alta y la habilidad para formar enlaces hidrógeno. Dichas propiedades, podrían ser las responsables de un aumento en las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio.

En particular, en el presente trabajo se planteó como una primera parte, el estudio de las propiedades del TiO_2 fosfatado *in-situ* vía el método sol-gel, en la degradación de dos compuestos clorofenólicos, con el fin de determinar además, la influencia del número de cloruros sustituyentes en el anillo aromático sobre la velocidad de degradación del contaminante.

En un segundo apartado, se profundizó en el estudio del comportamiento fotocatalítico de materiales de TiO_2 fluorados, en la reacción de fotoreducción del contaminante 4-nitrofenol en presencia de sulfito de sodio como agente de sacrificio. El producto de la reducción fotocatalítica de esta molécula es el compuesto 4-aminofenol un intermediario importante en la industria química. Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, este tipo de materiales no se han estudiado en reacciones de reducción fotocatalítica.

En ambos casos, se determinaron las propiedades texturales, estructurales y ópticas de los materiales modificados con el fin de realizar una comparación con el TiO_2 sol-gel de referencia y evaluar además la influencia de tales características sobre la actividad fotocatalítica en las reacciones de oxidación y reducción mencionadas anteriormente.

Tanto los fotocatalizadores de TiO_2 fosfatados como fluorados, resultan ser materiales interesantes para la descomposición y reducción de contaminantes clasificados como prioritarios, que se encuentran presentes en sistemas acuáticos producto de las actividades industriales.

2. ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea constituye un proceso químico que puede ser aplicado a una gran variedad de reacciones como oxidaciones totales, transferencia de hidrógeno, deshidrogenación, deposición de metales, detoxificación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, entre otras. Con relación a las dos últimas aplicaciones mencionadas, la fotocatálisis heterogénea es considerada como un proceso de oxidación avanzada idóneo para el tratamiento y purificación de agua y aire.

Las reacciones fotocatalíticas pueden llevarse a cabo en fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o soluciones acuosas. Básicamente el proceso se realiza en los 5 pasos principales que se mencionan a continuación [25]:

1. Transferencia de los reactantes desde la fase de fluido a la superficie
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos
3. Reacción en la fase adsorbida
4. Desorción de los productos de reacción
5. Remoción de los productos desde la interfase

Como tal, la diferencia entre la catálisis convencional y el proceso fotocatalítico radica en la forma de activación del catalizador, de esta manera, la activación térmica se reemplaza por una activación vía absorción de fotones. Esta activación fotónica requiere el empleo de un material semiconductor como fotocatalizador y de una radiación de luz con una longitud de onda mayor al ancho de banda prohibida del material, que corresponde a la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del semiconductor [26].

Frecuentemente, la fotocatálisis puede explicarse mediante una representación esquemática de las estructuras electrónicas de los materiales semiconductores, como el que ilustra en la figura 2.1. La fotoactivación del semiconductor permite la promoción de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, con la generación simultánea de un hueco fotogenerado en la banda de valencia. El par electrón-hueco puede recombinarse en el orden de los nanosegundos, ya sea en el seno de la partícula, conocida como recombinación en el volumen o a nivel de la superficie. Teniendo en cuenta, que en el proceso fotocatalítico la recombinación de los portadores de carga resulta ser un aspecto negativo, es necesario disminuir su probabilidad de ocurrencia a través de la adición de especies aceptores (*A*) y donadores (*D*) de electrones de acuerdo a su potencial redox.

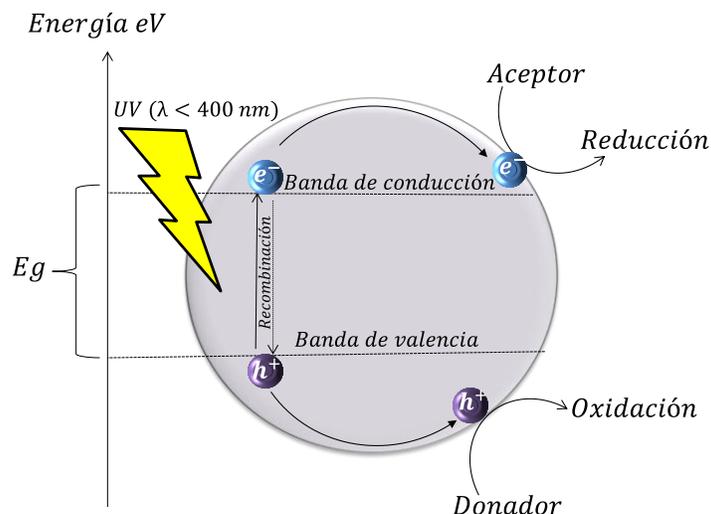
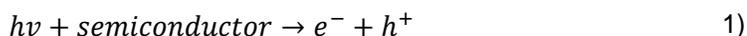
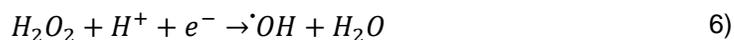


Figura 2.1 Procesos fotocatalítico en materiales semiconductores

La migración del par electrón-hueco a la superficie del semiconductor permite que se produzcan reacciones de reducción y oxidación con las especies aceptoras y donadoras de e^- adsorbidas en el semiconductor. El electrón presente en la banda de conducción se transfiere a la molécula aceptora (reducción), mientras la especie donadora cede su electrón al hueco fotogenerado de la banda de valencia (oxidación) [27]. Las ecuaciones del proceso se resumen como sigue:



Para el caso específico de la aplicación de la fotocatalisis heterogénea al tratamiento de purificación del agua, a través de la degradación de los contaminantes orgánicos, el proceso generalmente se realiza en presencia de moléculas de oxígeno en aire como agente oxidante. De acuerdo al modelo del proceso fotocatalítico ilustrado en la figura 2.1, el O_2 actúa como aceptor de electrones y se reduce hasta la formación del radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), que además al aceptar otro electrón o reaccionar con un radical hidroperoxilo (HO_2^{\cdot} es decir, $O_2^{\cdot-}$ protonado) se reduce para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La reducción de un electrón sobre el H_2O_2 produce radicales hidroxilo $\cdot OH$ [28]. Las ecuaciones del proceso se presentan a continuación:



Por otra parte, las moléculas de agua adsorbidas en el semiconductor y los hidroxilos superficiales se oxidan al transferir sus electrones a los huecos fotogenerados, conduciendo a la formación de

más especies de radicales hidroxilo (ecuación 7 y 8). La fotodegradación de los contaminantes orgánicos (CO) puede llevarse a cabo por dos vías: *i*) por interacción directa con los huecos (como donador de e^-) o *ii*) al reaccionar con los radicales $\cdot OH$ [29] como se expresa en las ecuaciones 9 y 10.



Si el tratamiento de agua se pretende realizar vía reducción del contaminante orgánico, es necesario emplear un agente de sacrificio (AS) o eliminador de huecos, con el fin de disminuir las posibilidades de recombinación de los portadores de carga y aumentar la disponibilidad de los electrones fotogenerados responsables de la reducción del compuesto problema. Las ecuaciones generales propuestas para la reducción fotocatalítica de contaminantes orgánicos se presentan a continuación:



2.2 Materiales semiconductores

Los semiconductores comúnmente empleados en fotocatalisis heterogénea son materiales calcogenuros y óxidos, en los cuales, los átomos formadores del sólido constituyen un arreglo tridimensional infinito, dando lugar a un solapamiento de los orbitales atómicos a lo largo de toda la red tridimensional y con ello a la configuración de estados deslocalizados próximos entre sí, originando de esta forma bandas de estados electrónicos permitidos.

Justamente, las propiedades eléctricas de un material sólido son resultado de la distribución de las bandas de estados electrónicos más exteriores y de la forma como son llenadas por los electrones. En este sentido, la banda que contiene los electrones con mayor energía, es decir los electrones de valencia, se denomina banda de valencia y la banda de energía siguiente, que frecuentemente está vacía de electrones, se conoce como banda de conducción.

A una temperatura de 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos hasta un determinado valor de energía, correspondiente a la energía del nivel de Fermi E_f . Básicamente, la posición de la energía de Fermi con relación a las bandas valencia y de conducción, diferencia a los semiconductores de los metales y de los aislantes. La figura 2.2, permite realizar una visualización de la estructura de bandas y la distribución de los electrones en los tres tipos de materiales [30].

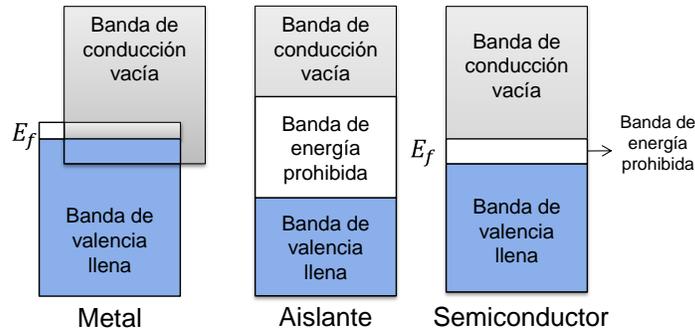


Figura 2.2 Estructuras posibles de las bandas de estados electrónicos en metales, aislantes y semiconductores a 0 K

En el primer caso, el esquema corresponde a un metal en el cual, existe una superposición de las bandas de valencia y de conducción que facilita el movimiento con libertad de los electrones de una banda a otra, razón por la cual este material es considerado como un buen conductor de la corriente eléctrica. Como se observa, la energía del nivel de Fermi cae en la banda de conducción del metal. Para el caso de los aislantes y de los semiconductores, la banda de valencia está completamente llena con electrones, mientras que la de conducción permanece vacía. La característica principal de estos materiales radica en la ausencia del solapamiento de las bandas y la existencia de una región intermedia de energía, carente de estados electrónicos permitidos, conocida como banda de energía prohibida (E_g Energy gap), en la cual se localiza la energía E_f .

El ancho de la banda de energía prohibida E_g diferencia a un aislante de un sólido semiconductor. En este último, el valor de E_g es suficiente pequeño para facilitar la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, ya sea térmicamente, por absorción de luz o con descargas eléctricas.

En los procesos fotocatalíticos, la absorción de luz por el semiconductor con energía superior al E_g , promueve electrones a la banda de conducción y por cada electrón excitado se da lugar a la formación de un hueco en la banda de valencia (h^+). Básicamente, los huecos son estados electrónicos vacíos y se asumen como portadores de carga positiva. El par e^-h^+ se puede recombinar rápidamente liberando el exceso de energía como calor, denominada recombinación no radiactiva o en algunos casos con emisión de fotones conocida como recombinación radiactiva. Cuando los portadores de carga logran migrar a la superficie del semiconductor pueden participar en reacciones de oxidación y reducción de compuestos orgánicos.

2.2.1 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos: Los semiconductores intrínsecos son aquellos materiales que se encuentran en estado puro, es decir, no contienen ningún tipo de impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. En esta clase de semiconductor, la cantidad de huecos en la banda de valencia que dejan los electrones al superar la banda de energía prohibida, es igual a la cantidad de electrones libres en la banda de conducción. Por la influencia de un campo eléctrico, el hueco generado es ocupado por otro electrón de valencia, dejando a su vez un nuevo hueco en otra posición. Este comportamiento se repite sucesivamente y puede interpretarse como un movimiento de los portadores de carga aunque la corriente total resultante es cero.

Si a un semiconductor intrínseco se le añade un porcentaje pequeño de impurezas, el semiconductor se conoce como extrínseco y se dice que está dopado. El dopaje consiste en adicionar intencionalmente impurezas a un material semiconductor extremadamente puro. Claramente, las impurezas entrarán a formar parte de la estructura cristalina por sustitución de un determinado átomo formador del sólido. De acuerdo al número de electrones en la capa de valencia, las impurezas pueden ser pentavalentes (cinco electrones) como el fósforo, arsénico, o el boro o trivalentes (tres electrones) como el aluminio, indio y galio. Si el material está dopado con elementos pentavalentes se denomina semiconductor extrínseco tipo n y si el elemento sustituyente es trivalente se conoce como semiconductor extrínseco tipo p [30,31].

El objetivo del dopaje tipo n es aumentar el número de electrones en el material. Un ejemplo descriptivo de un semiconductor tipo n, lo constituye el dopaje del silicio con un material pentavalente. Como es bien sabido, el silicio posee en su capa de valencia 4 electrones capaces de formar 4 enlaces covalentes. Al ser sustituido un átomo de silicio por una impureza pentavalente, solamente cuatro de los cinco electrones de valencia de la impureza participarán en la formación de enlaces. El electrón extra de la impureza posee una energía de enlace pequeña, por lo cual, puede desligarse fácilmente de la misma, convirtiéndose en un electrón libre o de conducción. Desde el punto de vista de la estructura de bandas, para cada uno de los electrones extra, existe un estado energético localizado en la región de banda prohibida justo por debajo de la banda de conducción. Así, la energía de enlace del electrón corresponde a la energía necesaria para excitar el electrón desde uno de estos estados de la impureza a un estado dentro de la banda de conducción y a este tipo de impurezas se les conoce como donador (figura 2.3). En esta situación, el número de electrones supera el número de huecos, siendo los electrones los portadores mayoritarios y los huecos los portadores minoritarios [32].

Continuando con el ejemplo del silicio, el dopaje con una impureza trivalente con un electrón de valencia menos genera un enlace incompleto, tal deficiencia puede verse como un hueco débilmente ligado a un átomo de impureza. Este hueco se puede liberar del átomo de impureza por la transferencia de un electrón desde el enlace adyacente, generando de esta forma un intercambio de las posiciones entre el electrón y el hueco. Considerando el modelo de bandas, cada átomo de impureza trivalente introduce un estado de energía dentro de la banda de energía prohibida justamente por encima de la banda de valencia. Se puede suponer la creación de un hueco en la banda de valencia por excitación de un electrón desde la banda de valencia al estado electrónico de la impureza (figura 2.3). En esta situación, sólo se crea un hueco sin la formación de un electrón libre en el nivel de la impureza ni en la banda de conducción. Estas impurezas se conocen como aceptor y en este tipo de semiconductores, los portadores mayoritarios son los huecos generados, considerándose el material tipo p [33].

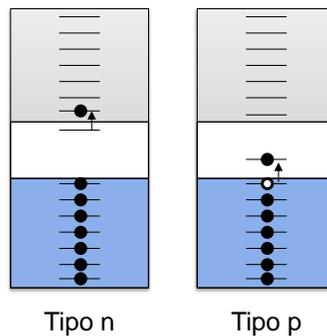


Figura 2.3 Semiconductores extrínsecos tipo n y tipo p

2.3 Dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio es uno de los semiconductores más ampliamente empleado en aplicaciones fotocatalíticas para la remediación ambiental debido al poder oxidante fuerte de sus huecos, no toxicidad y estabilidad físicoquímica [34].

Básicamente, el dióxido de titanio existe en tres formas cristalinas distintas: Brookita de estructura cristalina ortorrómbica y Anatasa y Rutilo de estructura tetragonal [35], las cuales se pueden interpretar en términos de octaedros de TiO₆ que difieren entre sí en la distorsión y la conectividad de las cadenas de octaedros [36]. En este sentido, en la fase anatasa las distancias Ti-Ti son superiores que en la fase rutilo, mientras que las distancias Ti-O son más cortas, provocando que esta fase sea ligeramente menos densa que rutilo. Por otro lado, Brookita es una fase de origen natural difícil de sintetizar, mientras que anatasa y rutilo, aunque se presentan naturalmente pueden ser sintetizadas con relativa facilidad. Termodinámicamente el Rutilo es una fase estable, mientras que anatasa y brookita son metaestables y como tal pueden transformarse en rutilo mediante tratamientos térmicos [37]. En la figura 2.4 se presentan las estructuras de las tres formas cristalinas principales del TiO₂ [36]:

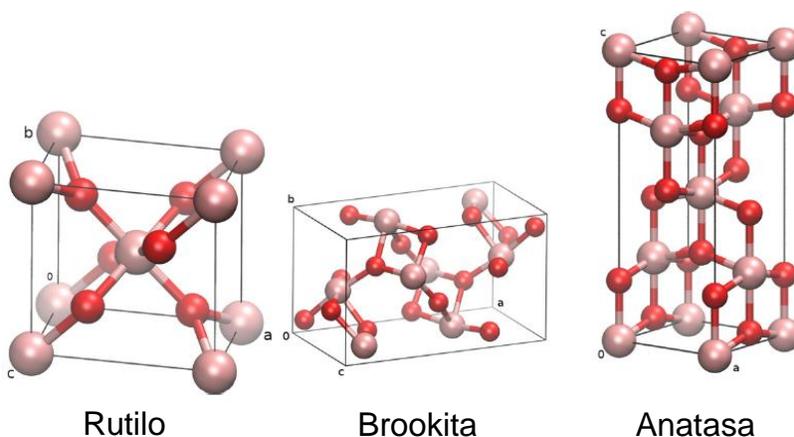


Figura 2.4 Estructuras cristalinas de los polimorfos principales del TiO₂

En fotocatalisis heterogénea, la fase anatasa es la más activa, a pesar de que el ancho de banda prohibida de rutilo es menor, 3.2 eV y 3.0 eV respectivamente. La menor fotoactividad de rutilo en reacciones de degradación se asocia a una velocidad mayor de recombinación del par electrón-hueco y una capacidad inferior de fotoadsorción de oxígeno, con relación a la fase anatasa [38,39]. Otros autores reportan que el comportamiento fotocatalítico de rutilo es menor debido a una estabilidad mayor de los grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie de la fase, lo que dificulta la formación de los radicales [•]OH [40]. Además, la fase anatasa tiene la particularidad de tener comportamientos oxidantes y reductores de acuerdo a la figura 2.5. Por el contrario, la fase rutilo sólo puede ser empleada como oxidante (valores superiores a 0 eV). Este hecho convierte a la anatasa en una fase prometedora no sólo para degradaciones (oxidación) de contaminantes, si no para llevar a cabo reacciones de fotoreducción de compuestos orgánicos.

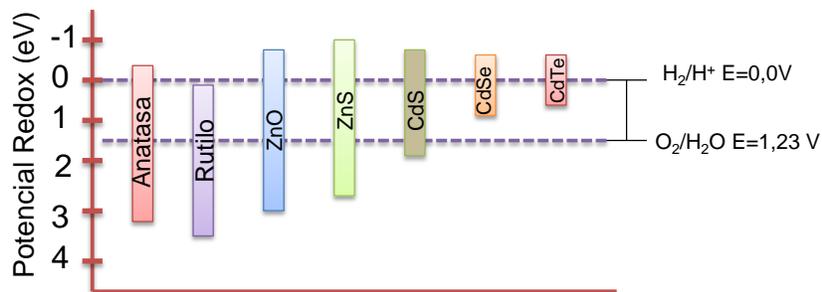


Figura 2.5 Potenciales redox de algunos semiconductores

Termodinámicamente el TiO_2 es estable como un compuesto no estequiométrico por deficiencias del anión, lo cual da lugar a vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de la carga negativa se compensa por una disminución de la carga positiva de los Ti a su alrededor. En este sentido, las vacancias de oxígeno se compensan por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. Así, los iones Ti^{3+} actúan como donadores de electrones y el material se comporta como un semiconductor tipo n [41]. Los defectos superficiales (Ti^{3+}) pueden aumentar la fotoactividad de TiO_2 , debido a que dichas especies pueden atrapar los electrones fotogenerados prolongando el tiempo de vida media de los huecos, resultando en una actividad fotocatalítica superior en reacciones de degradación de compuestos orgánicos [42,43].

Ahora bien, por cada celda unidad de composición Ti_2O_4 , los orbitales moleculares se construyen a partir de una unidad octaédrica aislada, es decir, los cinco niveles d del metal de transición se desdoblan en 3 niveles t_{2g} y dos niveles E_g . Como se muestra en la figura 2.6, los orbitales t_{2g} se orientan en la dirección bisectriz del ángulo O-Ti-O impidiéndose el solapamiento con simetría σ con los orbitales s ó p del oxígeno. Por simetría, el solapamiento π si es factible, sin embargo es poco importante debido a que la extensión espacial de los orbitales t_{2g} es pequeña. Sin embargo, existe un solapamiento efectivo de los orbitales E_g del titanio con los orbitales p del oxígeno. En estas condiciones se considera que en la banda de valencia del TiO_2 predominan orbitales 2p de iones O^{2-} y en la banda de conducción los orbitales t_{2g} de iones Ti^{4+} [44].

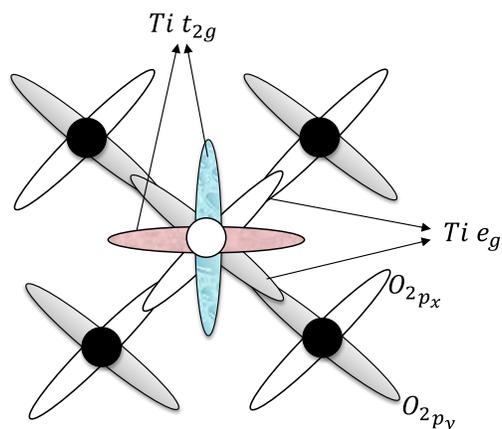


Figura 2.6 Posible orientación de los orbitales moleculares del TiO_2

Las partículas de dióxido de titanio absorben a longitudes de onda inferiores a los 400 nm, correspondiente a la región ultravioleta del espectro electromagnético. La absorción de cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar los portadores de carga en el semiconductor. Cuanto menor es la longitud de onda de la radiación, más corta es la distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 , debido a que son absorbidos por las moléculas con más fuerza. De esta forma, longitudes de ondas más cortas (Ultravioleta Cercano) genera los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, y como consecuencia el tiempo empleado para su transferencia a la superficie es menor, reduciéndose así la probabilidad de que ocurra su recombinación [29].

2.4 Dióxido de titanio modificado con aniones

Claramente, el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 es fuertemente dependiente de sus propiedades ópticas, electrónicas, morfológicas, cristalinidad y química superficial [10], cuya optimización puede lograrse mediante la modificación del semiconductor con elementos metálicos y no metálicos. La modificación de TiO_2 con aniones se ha preferido respecto al uso de cationes, ya que los aniones tienden a formar menos centros de recombinación sobre la superficie de dióxido de titanio [20].

En este sentido, si se trata de una modificación del dióxido de titanio con un halógeno X (F, Cl, Br, I), es necesario determinar cómo los bordes de las bandas de valencia y de conducción de TiO_2 cambian por el dopaje y si dicho halógeno presenta estados de banda prohibida. Estos tipos de aniones pueden ocupar un sitio de oxígeno (O) o uno de titanio (Ti) en la red. La sustitución de un halógeno X por oxígeno significa que un ion halogenuro X^- reemplaza a un ion O^{2-} . Puesto que cada átomo de halógeno X requiere un electrón menos de la red de TiO_2 , que los requeridos por cada átomo de oxígeno, TiO_2 dopada con un halógeno X, con X ocupando un sitio de oxígeno, podría tener el nivel de Fermi en la parte inferior de la banda de conducción [45]. En contraste, la sustitución de titanio por un halógeno X, implica que X debería existir como catión. De hecho, en anatasa y rutilo dopada con yodo, el dopante existe como un ion I^{5+} (s^2) en un sitio de Ti^{4+} (d^0) [46,47].

El radio iónico de los halogenuros X^- asciende en el orden $F < Cl < Br < I$ (1.30, 1.81, 1.96 y 2.20 Å respectivamente), mientras que el radio iónico de O^{2-} (1.36 Å) es más pequeño que Cl^- . En términos de tamaño iónico, la dificultad de sustituir con X un sitio de oxígeno aumentaría en el siguiente orden: $F < Cl < Br < I$. La electronegatividad de los halógenos disminuye así: $F > Cl > Br > I$ (3.91, 3.10, 2.95, 2.74 respectivamente) mientras que la de oxígeno es 3.41. Así en términos de electronegatividad la dificultad de ocupar un sitio de oxígeno por X incrementa en el orden $F < Cl < Br < I$ [48].

En principio, el reemplazo de un sitio de oxígeno o de titanio con un elemento de diferente carga puede introducir un desbalance de carga, lo que da lugar a la formación de defectos cristalográficos puntuales como por ejemplo vacancias de oxígeno o de titanio. Sin embargo, el dopado de TiO_2 eléctricamente neutro y el desbalance de carga asociado, se compensa por el cambio de estado de oxidación del dopante o de cualquier átomo de TiO_2 . Por ejemplo, la sustitución de flúor por oxígeno (F^- ocuparía un sitio O^{2-}) considera un cambio de estado de oxidación desde Ti^{4+} a Ti^{3+} [45]. En procesos fotocatalíticos, los estados superficiales Ti^{3+} podrían atrapar los electrones fotogenerados y después transferirlos al oxígeno adsorbido en la superficie de TiO_2 [48].

Por otra parte, si la modificación de dióxido de titanio con flúor sucede a nivel superficial, el mejoramiento en la actividad fotocatalítica en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, puede explicarse por la existencia de especies $\equiv\text{Ti-F}$. Estas especies atrapan los electrones de la banda de conducción de una forma más fuerte, debido a la alta electronegatividad de flúor, para luego transferirlos al oxígeno adsorbido en la superficie de TiO_2 , reduciendo con ello la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. La velocidad de formación de los radicales $\cdot\text{OH}$ libres es mucho mayor que la de los radicales $\cdot\text{OH}$ enlazados en la superficie de TiO_2 [49,50].

Vijayabalan y colaboradores [51] demostraron que la degradación del reactivo naranja 4 usando TiO_2 -P25 fluorada superficialmente es 4 veces más rápida que con la muestra TiO_2 -P25. Resultados similares fueron revelados por Yu [49] quien observó una fotoactividad superior en la descomposición de acetona bajo irradiación de luz UV usando materiales de F- TiO_2 . La velocidad de descomposición usando la muestra fluorada fue 3 veces mayor que la obtenida con Degussa P25. Minero y colaboradores [52] estudiaron la oxidación de fenol empleando dióxido de titanio fluorado y notaron que la degradación del contaminante orgánico y sus intermediarios aumenta con la fluoración del semiconductor.

La modificación superficial de TiO_2 con aniones como PO_4^{3-} y SO_4^{2-} , también favorece su comportamiento fotocatalítico [53-55]. Estas especies tienen características comunes, tales como su fuerte capacidad de enlace en la superficie de TiO_2 , carga negativa alta y capacidad de formación de enlace hidrógeno. Es posible que los efectos de modificación de la fotocatalisis, por cualquiera de estos aniones comparta el mecanismo análogo. En este sentido, podría considerarse que los óxidos aniónicos enlazados en la superficie de dióxido de titanio, desplazan su *potencial Z* a un valor de pH menor, indicando la acumulación de cargas negativas en la superficie de TiO_2 . Con esto, se forma un campo electrostático negativo que promovería la separación de electrones y hueco y con ello eliminaría la recombinación de cargas, mejorando la fotoactividad del material.

Algunos autores reportan que la modificación superficial de TiO_2 con aniones sulfato cambia la energía de banda prohibida, incrementa el área superficial, disminuye el tamaño del cristalito y mejora la actividad en reacciones de fotodegradación [56,57]. Así mismo, la fosfatación del TiO_2 se ha descrito como un método efectivo para la mejora de las características del semiconductor. Ortiz-Islas y colaboradores [58], indicaron que los aniones fosfato estabilizan la fase anatasa y favorece el desarrollo de sitios ácidos de Lewis. Connor [59] encontró que los fosfatos se enlazan fuertemente al TiO_2 como especies superficiales bidentadas. Por su parte, Gong [60] describió dos tipos de especies ortofosfato adsorbidos en titania: complejos superficiales bidentados puenteados $(\text{TiO})_2\text{PO}_2$ con simetría C_{2v} e iones PO_4^{3-} adsorbidos electrostáticamente con simetría T_d . Goswami y colaboradores [61], sintetizaron nanocristalitos de titania fosfatada por el método hidrotérmico y reportaron que la incorporación de los aniones estabiliza la fase cristalina y causa un cambio significativo en el tamaño de cristalito y en sus propiedades texturales.

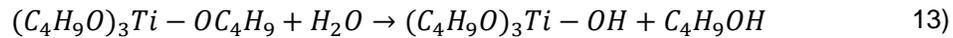
2.5 Método sol-gel

El dióxido de titanio ha sido obtenido a partir de diferentes métodos entre ellos: síntesis química en fase vapor [62], método hidrotérmico [63], precipitación controlada [64] y el proceso sol-gel [65-68]. Este último es el método más empleado para la síntesis de dióxido de titanio modificado con aniones [24,69], debido a ciertas ventajas de proceso, entre ellas el uso de bajas temperaturas en la síntesis; así como una pureza y homogeneidad elevadas en el material obtenido.

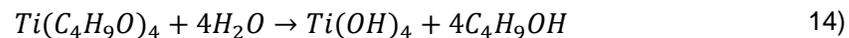
El proceso sol-gel es una técnica de química húmeda empleada para la fabricación de materiales de vidrio y cerámicos. En este proceso, el sol evoluciona gradualmente hacia la formación de una red tipo gel conteniendo una fase líquida inmovilizada por una fase sólida. En otras palabras, el proceso sol-gel se describe como la formación de una red de óxido mediante reacciones de policondensación de un precursor molecular en un líquido [70].

Básicamente, un sol es una dispersión estable de partículas coloidales o polímeros en un solvente. Estas partículas pueden ser amorfas o cristalinas. Por otra parte, un gel consiste de una red continua tridimensional, la cual encierra una fase líquida. En un gel coloidal, la red se construye a partir de la aglomeración de partículas coloidales densas, mientras en geles poliméricos las partículas tienen una subestructura formada por agregación de unidades químicas subcoloidales. En general, las partículas del sol pueden conectarse por enlaces covalentes, fuerzas de van der Waals o enlaces de hidrógeno. Los geles pueden formarse por entrecruzamientos de cadenas de polímero. En muchos sistemas sol-gel empleados para la síntesis de materiales, la formación del gel se debe a la generación de enlaces covalentes e irreversibles. La gelación puede ser reversible cuando hay otros enlaces involucrados [71]. Los precursores típicos son alcóxidos metálicos y cloruros metálicos, los cual se someten a reacciones de hidrólisis y policondensación.

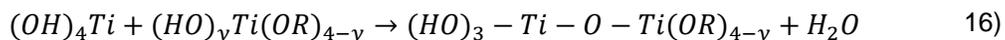
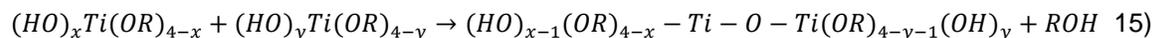
a. Reacción de hidrólisis: Los alcóxidos metálicos se caracterizan por su facilidad para reaccionar con el agua. La hidrólisis ocurre debido a que el agua actúa como nucleófilo y sustituye de uno a cuatro de los grupos alcoxi (-OR), produciendo los respectivos hidróxidos y liberando moléculas de alcohol:



Dependiendo de la cantidad de agua, el proceso de hidrólisis puede llegar a la sustitución completa de grupos OR por grupos OH:



b. Reacción de condensación: Las partículas coloidales se forman en reacciones de condensación de especies disueltas. El proceso como tal se trata de una policondensación que produce una matriz porosa con agua y alcohol atrapados en su interior.



Este tipo de reacciones puede continuar hasta construir largas cadenas por medio del proceso de polimerización (formación del gel).

Durante el proceso de formación del gel, la viscosidad se incrementa, lo cual puede evitarse con un control apropiado del tiempo. El proceso de síntesis incluye una etapa de envejecimiento que involucra la condensación, disolución y re-precipitación de las transformaciones de fase dentro de las fases sólidas o líquidas. Algunos geles presentan una reducción espontánea o sinéresis. La sinéresis es una formación de enlaces o atracción entre partículas que inducen a la contracción de

la red y expulsión de un líquido de los poros. La resistencia del gel incrementa con el envejecimiento. Un gel envejecido, debe desarrollar suficiente fuerza para resistir la fractura durante la etapa de secado.

El secado consiste en la remoción de disolventes, compuestos orgánicos, agua, alcohol y otros compuestos volátiles. Estos son removidos del sistema a temperaturas moderadas (<100°C), favoreciendo la obtención de un óxido metálico altamente hidroxilado. El secado por evaporación bajo condiciones normales da lugar a la formación de un xerogel y en condiciones supercríticas a aerogeles.

Un tratamiento térmico a temperaturas moderadas para un gel poroso, da lugar a la densificación. La eliminación de los compuestos orgánicos y agua enlazada químicamente al sistema, ocurre en la etapa inicial de la densificación entre los 270 y 400°C. Posteriormente ocurre una segunda etapa, entre los 400y 700°C, en la que la estructura abierta se colapsa disminuyendo la porosidad, dando a lugar a un material denso y cristalino. La temperatura de densificación depende considerablemente de las dimensiones de la red, la conectividad de los poros y el área superficial [72].

Por otra parte, a fin de favorecer las reacciones de hidrólisis y condensación, normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizador [73]. En condiciones ácidas se forman principalmente estructuras lineales debido al menor entrecruzamiento y aglomeración estérica, pero en condiciones básicas la distribución de especies es mucho más amplia, característica de polímeros ramificados altamente entrecruzados [74].

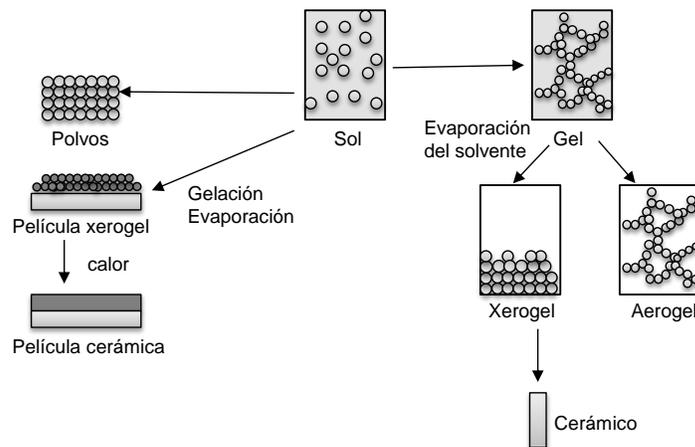


Figura 2.7 Opciones del proceso sol-gel

Finalmente, las aplicaciones de los materiales sol-gel incluyen toda clase de recubrimientos, catalizadores y soportes catalíticos, fibras cerámicas, materiales aislantes, materiales altamente porosos, entre otros. En la figura 2.7 se presentan algunas opciones de las aplicaciones del proceso sol-gel.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de los materiales

3.1.1 Dióxido de titanio (TiO_2):

El fotocatalizador de TiO_2 de referencia se preparó vía la ruta sol-gel convencional. Los precursores butóxido de titanio (Aldrich 98%), alcohol butílico (Aldrich 99.4%) y 0.5 mL del catalizador de hidrólisis, ácido nítrico (HNO_3 , J.T. Baker 66.10%), se adicionaron en un matraz de vidrio de tres bocas y se homogenizó la mezcla a 40°C en agitación constante por un periodo de 2 horas. Con el propósito de iniciar los procesos de hidrólisis y condensación, se agregó agua destilada en 50 mL de alcohol etílico y la solución se adicionó gota a gota a la mezcla precursora inicial. La relación molar de butóxido de titanio: agua: alcohol butílico empleada en la síntesis fue 1:8:35, respectivamente. A continuación se dio inicio a la etapa de añejamiento, manteniendo el sistema en reflujo por 24 horas a 75°C en agitación constante. Terminado este periodo de tiempo, el gel obtenido se secó en una estufa convencional a 85°C por 48 horas con el fin de eliminar los restos de disolvente. El material seco (Xerogel) se molió en un mortero de ágata hasta la obtención de polvos finos y homogéneos. Finalmente, el sólido se sometió a un tratamiento de calcinación a 400°C por 6 horas empleando una rampa de calentamiento de 0.5°C/min. El tratamiento térmico se eligió a partir de un estudio previo en el que se determinó la temperatura óptima de calcinación, como se muestra en la sección de resultados.

3.1.2 Dióxido de titanio modificado con aniones fosfato (PO_4^{3-}):

Los fotocatalizadores de dióxido de titanio fosfatados etiquetados como PTi se sintetizaron por fosfatación *in-situ* del TiO_2 empleando el método sol-gel, siguiendo las etapas descritas anteriormente para el material de referencia. Para este caso se empleó como catalizador de hidrólisis y como precursor aniónico, una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4 , Baker Analyzed 84.8%) en medio etanólico. Con el propósito de evaluar el efecto del contenido del anión en el material, se sintetizaron fotocatalizadores con diferente porcentaje de fosfato, específicamente al 0.5, 1, 3 y 5% en peso. Los materiales se denotaron como PTi0.5, PTi1, PTi3 y PTi5, correspondiendo el dígito al porcentaje de anión fosfato.

3.1.3 Dióxido de titanio modificado con aniones fluoruro (F):

De igual manera que para el caso anterior, la fluoración del TiO_2 se llevó a cabo *in-situ* siguiendo las etapas especificadas para la obtención del TiO_2 sol-gel de referencia. Para tal efecto se usó como catalizador de hidrólisis y como agente fluorante, una solución de fluoruro de amonio (NH_4F , J.T. Baker 99.1%) en medio etanólico. Se prepararon materiales con distinto contenido de fluoruro, concretamente al 0.5, 1, 3 y 5% en peso, con el fin de determinar la influencia del porcentaje del anión en las propiedades estructurales, texturales, ópticas y fotocatalíticas del semiconductor. Los sólidos obtenidos se identificaron como TiF0.5, TiF1, TiF3 y TiF5, siendo la cifra el porcentaje de fluoruro.

3.2 Caracterización de los materiales

3.2.1 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX):

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X se emplea para la identificación de la composición elemental de una muestra. Esta técnica se encuentra integrada a un microscopio electrónico de barrido (MEB), debido a que aprovecha la energía característica de los rayos X emitidos en el MEB, resultado de las interacciones de su haz de electrones con el material estudiado. Básicamente, cuando el haz de electrones incide sobre una muestra, pueden presentarse dos tipos de interacciones principales entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra: interacciones elásticas e inelásticas. Las colisiones elásticas modifican la trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas generan una pérdida de la energía. Durante este último tipo de colisiones, los electrones incidentes pueden extraer electrones de las capas internas (capa *K*) del átomo, generando vacantes en dichas capas. Con el fin de retornar al átomo a su estado fundamental, un electrón de una capa superior (capa *L* o *M*) ocupa la vacante, ocasionando la formación de otra vacante en la capa superior. Ésta se llenará a su vez mediante el salto de un electrón de una capa superior y así sucesivamente. Durante la transición de los electrones desde una capa externa a una interna, el átomo emite rayos X característicos, denominados de esta forma, debido a que su energía es distintiva de cada elemento químico. Los detectores de rayos X de energía dispersiva incorporados al MEB, identifican las energías de los rayos X emitidos y de esta manera se obtiene información acerca de los elementos químicos presentes en el material. En un espectro de EDX el eje *x* representa la energía de rayos X y el eje *y* el número de cuentas. Cada uno de los picos es único para un átomo y por tanto corresponde a un elemento específico en el sólido. Las posiciones de las líneas informan acerca de la composición cualitativa y la altura del pico (número de cuentas de los rayos X) se asocia a la concentración de los elementos en la muestra [75,76].

En este trabajo, el análisis semi-cuantitativo de los contenidos de fósforo y flúor se realizaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL 7600F, equipado con espectrómetro de energía de dispersión de rayos X de instrumentos Oxford.

3.2.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es la herramienta empleada para la identificación de la estructura atómica y molecular de un cristalito, en la cual ocurre la dispersión del haz de rayos X incidente como consecuencia de su interacción con los electrones de los átomos del cristalito. La figura 3.1 presenta una descripción gráfica del fenómeno de difracción de rayos X. Básicamente, el haz choca con la superficie del cristalito formando un ángulo θ , parte del haz es dispersado por la capa de átomos de la superficie, mientras que la porción del haz no dispersada, penetra en la segunda capa de átomos, en donde nuevamente una fracción del haz se dispersa y la otra pasa a la tercera capa de entidades atómicas.

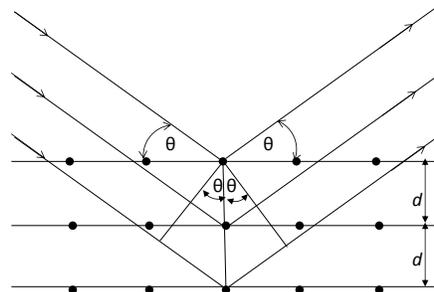


Figura 3.1 Difracción de rayos X producida por un cristal

La dispersión de la radiación incidente ocurre en todas las direcciones y en algunas de éstas los rayos dispersados estarán completamente en fase, dando lugar a los rayos difractados. Esta interferencia constructiva se presentará siempre que los haces dispersados por las capas sucesivas de átomos estén desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda, satisfaciendo la ley de difracción de Bragg (Ecuación 17):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad 17)$$

Donde n es un número entero asociado al orden de difracción, d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo de incidencia del rayo [77].

Los diagramas de difracción de rayos X o difractogramas presentan los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos de difracción o picos de Bragg. A partir de los difractogramas es posible adquirir información acerca de las fases cristalinas, parámetros de red y tamaños de cristalito de los materiales analizados.

La determinación del tamaño de los cristalitos de los materiales puede realizarse empleando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 18)$$

Donde D es el tamaño de cristalito, k es una constante (factor de forma 0.9), λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5405 nm), β es la anchura del pico más intenso a altura media y θ es el ángulo de difracción [78]. Por otra parte, la identificación de las fases cristalinas es posible de realizarse empleando la base de datos Powder Diffraction File (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, USA) que contiene los patrones de difracción de aproximadamente 35.000 materiales.

En el presente trabajo los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron empleando un difractómetro Bruker D2 Phaser usando radiación Cu K_{α} ($\lambda = 1.5405$ nm). Los materiales se analizaron en el rango 2θ desde $20-80^{\circ}$ con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de $0.6^{\circ}/\text{seg}$.

3.2.3 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es la técnica ampliamente empleada para la determinación de propiedades texturales como las áreas superficiales, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, cerámicos y materiales de construcción.

El proceso de fisisorción de nitrógeno consiste en poner en contacto el material sólido previamente desgasificado (adsorbente) con el gas de nitrógeno (adsorbato). A través de dosis programadas, la presión se va incrementando y las moléculas de nitrógeno se fijan a la superficie de las partículas del sólido, así como a las paredes de sus poros. Una vez se ha cubierto toda la superficie del sólido con las moléculas de gas, se produce la adsorción en multicapas y el llenado de los poros de menor tamaño y finalmente puede presentarse el fenómeno de condensación capilar, en el cual en el interior de los poros el gas se transforma en líquido en condiciones de presión próximas a la presión de saturación. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión relativa de equilibrio

(P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación) a temperatura constante se presenta en alguno de los seis tipos de isothermas de adsorción de la figura 3.2 a), de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [79]:

-*Isotherma tipo I*: Se presentan cuando la adsorción del gas se realiza sobre sólidos microporosos (anchura de poro media $< 20 \text{ \AA}$ ó 2 nm), cuyos tamaños de poro son próximos al diámetro molecular del adsorbato. La plataforma pseudohorizontal en el centro de la isoterma indica la ausencia de adsorción en multicapas.

-*Isotherma tipo II*: Es la forma típica de las isothermas obtenidas para adsorbentes no porosos o macroporosos (anchura de poro media $> 500 \text{ \AA}$ ó 50 nm). Este tipo de isoterma representa adsorción monocapa-multicapa sin restricción. El punto B, se usa frecuentemente para indicar la etapa en la cual se ha alcanzado la cobertura de la monocapa e inicia la adsorción de multicapas.

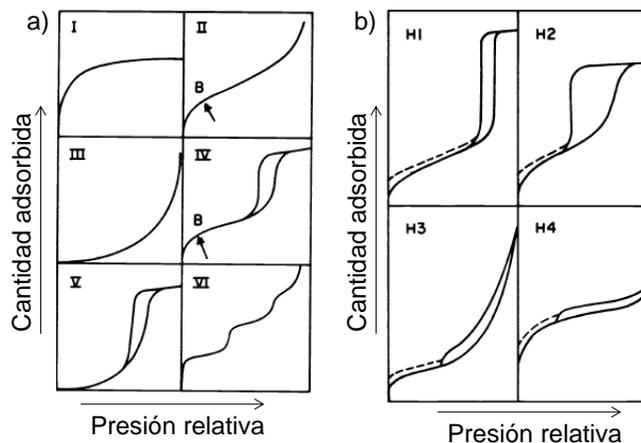


Figura 3.2 a) Tipos de isothermas de adsorción y **b)** Tipos de bucles de histéresis

- *Isotherma tipo III*: Esta isoterma es convexa al eje P/P_0 en todo su rango y por tanto no exhibe Punto B. Estas isothermas no son comunes y se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja en sólidos no porosos.

- *Isotherma tipo IV*: Este tipo de isoterma se caracteriza por presentar un bucle de histéresis, el cual se asocia con el proceso de condensación capilar que tiene lugar en materiales mesoporosos (anchura de poro media $20\text{-}500 \text{ \AA}$ ó $2\text{-}50 \text{ nm}$). La parte inicial de la isoterma tipo IV se asocia a la adsorción monocapa-multicapa y es característica de muchos adsorbentes industriales mesoporosos.

- *Isotherma tipo V*: De manera similar a la isoterma tipo III, las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles, sin embargo se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

- *Isotherma tipo VI*: La definición de los escalones depende del sistema y la temperatura; representa la adsorción multicapa sobre una superficie no porosa uniforme. La altura del escalón representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y permanece casi constante para dos o tres capas adsorbidas.

Por otra parte, el bucle de histéresis aparece en el rango de las multicapas de las isothermas de adsorción y usualmente se asocia con la condensación capilar en estructuras mesoporosas. Tales bucles de histéresis exhiben una variedad amplia de formas como se indica en la figura 3.2 b).

El ciclo de histéresis Tipo H1 se caracteriza por poseer las ramas de adsorción y desorción casi verticales y paralelas. Frecuentemente se asocia con materiales mesoporosos que consisten de aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme con una distribución de tamaños de poro muy estrecha.

El bucle de histéresis Tipo H2 es ancho y la rama de desorción es mucho más vertical que la rama de adsorción. Es característico de materiales con poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos, denominados a menudo como botella de tinta.

El tipo de histéresis H3 no presenta una plataforma de adsorción límite en condiciones de P/P_0 altas cercanas a la presión de saturación. Está relacionado con materiales con partículas laminares y poros flexibles con morfología tipo rendija.

Finalmente, el tipo de histéresis H4 presenta las ramas de adsorción y de desorción casi horizontales y paralelas en un rango amplio de presión relativa y se asocian con sólidos con poros en forma de rendija estrecha.

Ahora bien, el método de adsorción de gases Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el procedimiento estándar ampliamente usado para la determinación del área superficial de materiales que presentan isothermas tipo II o de tipo IV, e involucra la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n^a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C - 1)P}{n_m^a \cdot C P_0} \quad 19)$$

Donde n^a es la cantidad adsorbida a la presión relativa P/P_0 , n_m^a es la capacidad de monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El método BET involucra la determinación de la cantidad de adsorbato necesario para cubrir con una monocapa completa las superficies de los poros tanto internas accesibles como externas.

Por otro lado, el procedimiento algebraico más ampliamente aceptado para deducir la distribución de tamaño de poro en el rango de la mesoporosidad es el propuesto por Barrett, Joyner y Halenda, más conocido como BJH, que supone que los poros son de forma cilíndrica y que la cantidad de gas adsorbato en equilibrio con la fase vapor se genera a través de la adsorción física en las paredes y el proceso de condensación capilar, por lo que resulta adecuado en el estudio de materiales mesoporosos.

Para determinar las características texturales de los materiales, se empleó un equipo Quantachrome Autosorb 3B. Previamente a los análisis de adsorción de nitrógeno, las muestras se desgasificaron a 250°C por 6 horas y se empleó el método BET para estimar los valores de área superficial, y el método BJH para calcular el tamaño promedio de poro aplicado a la rama de desorción de las isothermas.

3.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis es la técnica ampliamente empleada para la descripción del comportamiento electrónico en la estructura de un sólido. De esta forma, los espectros de absorción ofrecen información relacionada con las transiciones electrónicas que se presentan en los diferentes orbitales de un material. Específicamente la importancia de la aplicación de esta técnica de caracterización radica en que a partir de los espectros es posible realizar la determinación del valor de energía de banda prohibida (Eg: Energy Gap) de un sólido semiconductor. En este sentido, una de las metodologías utilizadas para estimar los valores de Eg, consiste en la aplicación del método de Kubelka-Munk basado en la ecuación descrita a continuación:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (20)$$

Donde R es la reflectancia y $F(R)$ es proporcional al coeficiente de extinción (α) [80]. Sin embargo, el empleo de la función de Kubelka-Munk modificada obtenida multiplicando la función $F(R)$ por la energía del fotón $h\nu$, resulta ser más conveniente, debido a que involucra el coeficiente n asociado a las transiciones electrónicas del material semiconductor:

$$(F(R) * h\nu)^{1/n} \quad (21)$$

Siendo, $n = 2$ para transiciones indirectas permitidas; $n = 3$ para transiciones indirectas prohibidas; $n = 1/2$ para transiciones directas permitidas $n = 3/2$ para transiciones directas prohibidas [81]. Graficando la ecuación 5 como una función de la energía del fotón ($h\nu$) en eV, es posible obtener el valor de la energía de banda prohibida de las partículas del semiconductor, por extrapolación directa de la porción lineal del espectro con el eje x como se ilustra en la figura 3.3.

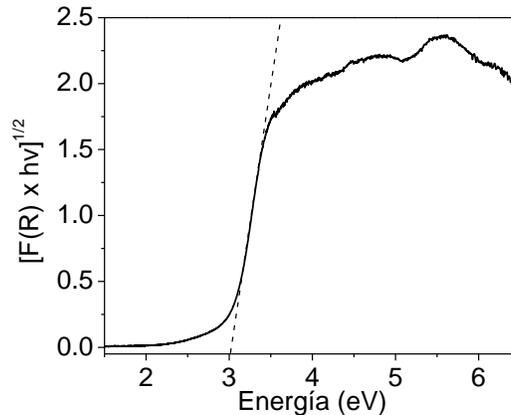


Figura 3.3 Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida

En este trabajo, los espectros de reflectancia difusa de las muestras en polvo se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis equipado con una esfera de integración y usando BaSO_4 como referencia. El ancho de energía de banda prohibida se calculó considerando las transiciones indirectas permitidas del semiconductor TiO_2 , graficando la función modificada de Kubelka-Munk $(F(R) * h\nu)^{1/2}$ en función de la energía de luz absorbida.

3.2.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier se emplea principalmente para el estudio cualitativo de los grupos funcionales presentes en un material. Fundamentalmente la técnica se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Comúnmente, un espectro infrarrojo se obtiene mediante el paso de radiación infrarroja a través de una muestra y determinando qué fracción de la radiación incidente es absorbida a una energía particular. La energía a la cual aparece un pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula de la muestra. Una molécula sólo puede absorber cuando la radiación infrarroja incidente tiene la misma frecuencia que uno de los modos fundamentales de vibración de ésta. Esto significa que el movimiento de vibración de una pequeña parte de la molécula se incrementa mientras el resto permanece inalterado. Para que una molécula muestre absorción en el infrarrojo debe poseer una característica específica, es decir, un momento dipolar eléctrico de ésta debe cambiar durante la vibración. Las moléculas diatómicas heteronucleares son un ejemplo de especies activas en el infrarrojo. El momento dipolar de tales especies cambia conforme el enlace comprometido se expande o contrae. En comparación, un ejemplo de una molécula inactiva en el infrarrojo es una especie homonuclear en la cual su momento dipolar es cero, sin importar cuanto cambie la longitud de su enlace. Las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud del enlace (estiramiento simétrico o asimétrico) o en el ángulo del enlace (flexión). Las vibraciones de flexión son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión [82]. Los tipos de vibraciones moleculares se presentan en la figura 3.4:

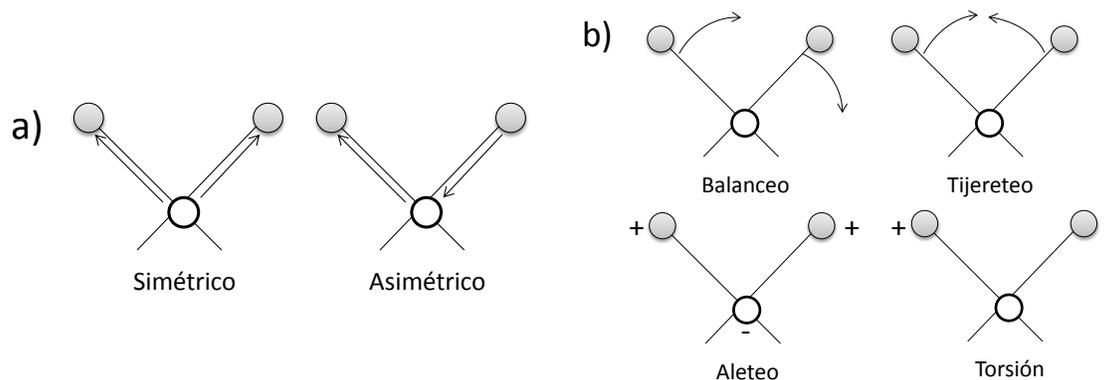


Figura 3.4 Tipos de vibraciones moleculares **a)** Estiramiento y **b)** Torsión

Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un equipo IRAffinity equipado con un módulo ATR, marca Shimadzu y el intervalo de energía estudiado fue el comprendido entre 4000 a 350 cm^{-1} a una resolución de 8 cm^{-1} .

3.2.6 Análisis térmico

El análisis térmico incluye el conjunto de técnicas analíticas que permiten el estudio del comportamiento térmico de los materiales, como resultado de las variaciones que éstos experimentan tanto en su estructura como en su composición química durante los procesos térmicos. Dos técnicas importantes del análisis térmico son el análisis termogravimétrico y la calorimetría de barrido diferencial TGA y DSC por sus siglas en inglés, respectivamente.

El análisis termogravimétrico consiste en medir la cantidad y velocidad de cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada. La técnica puede analizar los materiales que exhiben ya sea la pérdida de masa o la ganancia debido a la descomposición, oxidación o pérdida de volátiles tales como la humedad. Principalmente sus aplicaciones incluyen la determinación de estabilidades térmicas y oxidativas, estimación de tiempo de vida de un producto, cinéticas de descomposición, efecto de las atmósferas reactivas sobre los materiales, contenido de humedad y sustancias volátiles, entre otras.

La termobalanza es el instrumento empleado para los análisis de TGA, debido a que permite medir la variación de la masa cuando la muestra se calienta o enfría a una velocidad predeterminada o se mantiene a una temperatura constante. Principalmente la termobalanza está compuesta por la microbalanza, el horno, el sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o reactiva según el caso, el sistema programador de la temperatura del horno y el sistema de registro de variación de masa y temperatura.

Por otro lado, la calorimetría de barrido diferencial es una técnica para la medición de la energía necesaria para establecer una diferencia de casi cero de la temperatura entre una sustancia y un material de referencia inerte, cuando los dos están sometidos a un programa de temperatura conocido [83]. Ha sido catalogada como una técnica importante de caracterización en el área de la ciencia de los materiales por razones como su grado de sensibilidad elevado y su rápida velocidad de análisis.

La DSC tiene muchas aplicaciones para establecer las características de los materiales, entre ellas cabe mencionar: la determinación del calor específico, la temperatura de transición vítrea, la transición de Curie, transiciones de fases, polimorfismo, puntos de fusión, cinética de reacción, descomposición, entre otras.

Los estudios termogravimétricos y de calorimetría de barrido diferencial se realizaron en un analizador térmico Infinity PRO, en el rango de temperatura comprendido entre 25°C a 700°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y en flujo de aire de 5 ml/min.

3.2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es una técnica que permite investigar las características superficiales de un material, brindando información relacionada con la composición atómica de las muestras, la estructura y el estado de oxidación de los compuestos formadores.

En términos generales, la técnica consiste en irradiar la superficie de un material con fotones que provienen de una fuente de rayos X en condiciones de ultra alto vacío. La interacción con la superficie, de un fotón de rayos X de una energía $h\nu$, causa el desplazamiento de uno de los electrones de las capas internas del átomo (capa K) con una energía cinética E_k [84], como se ilustra en la figura 3.5.

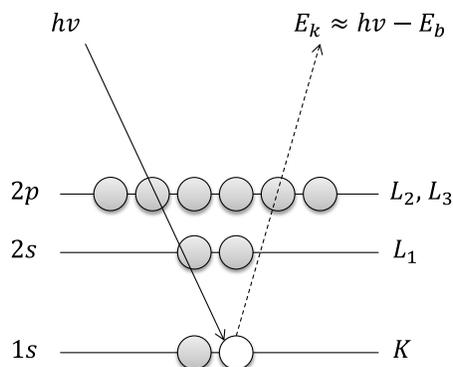


Figura 3.5 Principio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La energía cinética del electrón fotoemitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones y es proporcional a su energía de enlace E_b , la cual puede calcularse empleando la siguiente ecuación:

$$E_b = hv - E_k - w \quad (22)$$

En donde w es la función de trabajo del espectrómetro y refleja un factor de corrección del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide.

Básicamente un equipo de XPS está conformado por: una fuente de radiación, un portamuestra, un analizador, un detector y un procesador de señal y lectura. Las fuentes de rayos X empleadas frecuentemente en los espectrómetros XPS están equipadas con blancos de magnesio o aluminio. Las líneas K_α características de estos dos elementos son altamente energéticas y tienen anchura de bandas más discretas proporcionando una mejor resolución para los espectros.

La información es presentada en un espectro en el cual en el eje horizontal se muestran los valores de energía de enlace o de energía cinética y el eje vertical representa la intensidad de los electrones emitidos en cuentas medidas. La XPS no sólo permite la cuantificación de la relación atómica de los constituyentes de la superficie mediante las intensidades de los picos, sino que además da idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas señales (valor de las energías de enlace) en el espectro de electrones [85].

Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron en un equipo VG Scientific ESCALAB 250 equipado con un analizador de electrones hemisférico y se empleó radiación $Al K_\alpha$ ($hv = 1486.6 eV$). Las muestras se embebieron en láminas de indio y se colocaron en un portamuestra. La calibración de las posiciones de energía se los picos se realizaron usando la energía de enlace del pico del carbono $1s$ a $284.8 eV$.

3.2.8 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis superficial, que consiste en desplazar un haz fino de electrones de alta energía sobre la superficie de la muestra, haciendo un barrido con una trayectoria de líneas paralelas. De acuerdo a la variación de la morfología de la muestra, se obtienen distintas señales que incluyen electrones secundarios, retrodispersados, Auger, emisión de rayos X, etc, que son recogidas por detectores diferentes, a partir de los cuales se logra la observación y caracterización de los materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Las señales en las que se fundamenta el microscopio de barrido son los electrones secundarios y los retrodispersados. La muestra como tal emite electrones secundarios como consecuencia de la colisión con el haz incidente para concebir imágenes tridimensionales de alta resolución. Por otro lado, algunos de los electrones primarios son retrodispersados posterior a la interacción con los átomos de la muestra. La intensidad de la emisión de este tipo de electrones se relaciona directamente con el número atómico medio de los átomos de la muestra, de esta forma, los átomos de mayor peso generan una mayor cantidad de electrones retrodispersados, favoreciendo la adquisición de imágenes planas de composición y tipografía de la superficie.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizaron en un equipo LEO 430 Digital Scanning Electron Microscopy con un voltaje de aceleración de 15 kV, 1.2 nA y una presión de trabajo de 9.8×10^{-6} Torr.

3.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

3.3.1 Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol (4-CF) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCF)

La actividad fotocatalítica de los materiales de TiO_2 fosfatados *in-situ* vía el método sol-gel, se estudió en la fotodegradación de dos contaminantes clorofenólicos, para lo cual se prepararon distintas soluciones de 4-clorofenol (Sigma 99%) y 2,4-diclorofenol (Aldrich 99%) con una concentración molar de 0.31 mmol L^{-1} . Las reacciones de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo en un reactor de vidrio pyrex, al cual se adicionaron 200 mL de la solución en estudio y 50 mg de material fotocatalítico. Con el fin de generar una suspensión homogénea del fotocatalizador en la solución, el sistema se mantuvo en agitación a una velocidad de 700 rpm. Durante la totalidad de los ensayos se mantuvo un burbujeo constante de oxígeno (1 L min^{-1}). Para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción de la molécula prueba, la suspensión se agitó magnéticamente en la oscuridad por 30 minutos. A continuación el sistema se irradió con luz UV empleando una lámpara Pen Ray Power Supply con una longitud de onda de 254 nm ($I_0=4.4 \text{ mW cm}^{-2}$), protegida por un tubo de cuarzo y sumergida en la solución. Las reacciones de degradación de los contaminantes se realizaron por triplicado con el fin de asegurar la reproducibilidad del proceso. En la figura 3.6 se presenta el dispositivo de reacción empleado para las reacciones fotocatalíticas.

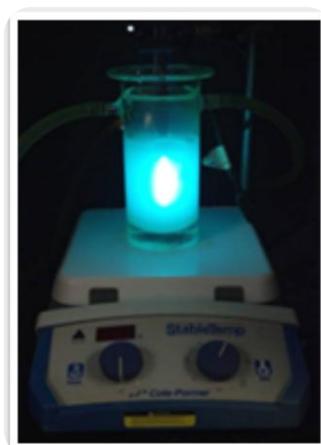


Figura 3.6 Sistema para la realización de las reacciones de degradación fotocatalítica

La degradación de los contaminantes se monitorizó por espectroscopía UV-Vis usando un equipo Varian-Cary 100. Para este efecto, se tomaron alícuotas cada 30 minutos por 3 horas y se siguió la banda de absorción característica de cada molécula: 278 nm para 4-clorofenol y 283 nm para 2,4-diclorofenol.

Finalmente, la eficiencia del proceso de degradación se confirmó determinando el contenido de carbono orgánico total (*COT*). En términos generales, el proceso consiste en el paso de aire purificado (gas portador) con un flujo de 150 mL/min y de la muestra inyectada a través de un tubo de combustión empacado con un catalizador de oxidación que se encuentra a 680 °C, en el cual el carbono total (*CT*) de la muestra se oxida o descompone generando dióxido de carbono. El gas portador que lleva los productos de combustión es enfriado y deshumidificado antes de pasar por la trampa de halógenos y al analizador infrarrojo no dispersivo (NDIR por sus siglas en inglés), en donde se realiza la detección del CO₂. Como resultado, se genera un pico y el procesador de datos calcula el área bajo la curva, que es proporcional a la concentración de *CT*. El carbono total comprende tanto el carbono orgánico total (*COT*) como el carbono inorgánico (*CI*) [86].

Teniendo en cuenta que $COT = CT - CI$, es necesario tener en cuenta el carbono inorgánico, así una variante del método implica la adición de una pequeña cantidad de ácido clorhídrico a la muestra para convertir el *CI* en dióxido de carbono, el cual es extraído de la alícuota por arrastre a través del gas portador y no es medido por el NDIR. El carbono orgánico no purgable (*CONP*) contenido en la muestra es oxidado liberando los gases que ahora si son transportados hacia el detector infrarrojo no dispersivo para su medición. En estas condiciones de medida, $COT = CONP + CI$ y como el carbono inorgánico se elimina inicialmente entonces $COT = CONP$.

3.3.2 Estudio de espectroscopía de fluorescencia para la detección de radicales hidroxilo (*OH*)

La fluorescencia es un proceso de emisión basado en la excitación de átomos o moléculas mediante la absorción de un haz de radiación electromagnética. El tiempo de vida media de las especies excitadas es relativamente corto, debido a la existencia de procesos distintos por los que el átomo o la molécula excitada pueden relajarse a su estado basal o fundamental, liberando de esta forma su exceso de energía. Dos de los procesos más importantes son la relajación no radiante o desactivación y la relajación de fluorescencia. La relajación no radiante tiene lugar entre los niveles energéticos vibracionales y puede ser de dos tipos: relajación vibracional y conversión interna.

El otro proceso de relajación lo constituye la fluorescencia. En este mecanismo, la formación de las bandas de radiación fluorescente tiene lugar cuando la molécula electrónicamente excitada puede relajarse pasando a cualquiera de los estados vibracionales del estado fundamental. Sin embargo, no todas las moléculas absorbentes son fluorescentes, debido a que su estructura puede favorecer trayectorias no radiantes, disminuyendo de esta forma las posibilidades de que tenga lugar la emisión fluorescente.

Los compuestos que contienen anillos aromáticos en su estructura son los que presentan una emisión fluorescente de mayor intensidad. Aunque algunos compuestos alifáticos y alicíclicos y especies con estructuras de dobles enlaces conjugados también proporcionan fluorescencia. La sustitución de un anillo aromático promueve un desplazamiento en las longitudes de onda de absorción y los cambios asociados a los picos de fluorescencia [87].

En este trabajo la formación de los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$, principales especies oxidantes generadas en los procesos fotocatalíticos, se investigó mediante espectroscopía de fluorescencia.

Para tal efecto, se empleó un espectrómetro SCINCO FS-2 y ácido tereftálico como molécula captora de las especies $\cdot\text{OH}$. La hidroxilación de la molécula de ácido tereftálico conduce a la formación del ácido 2-hidroxitereftálico (figura 3.7) que presenta una banda de emisión de fluorescencia cerca de los 425 nm [88].

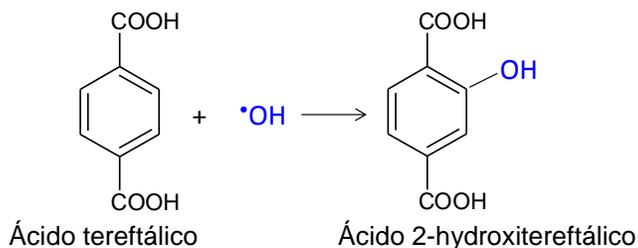


Figura 3.7 Formación del ácido 2-hidroxitereftálico desde ácido tereftálico en presencia de radicales hidroxilo.

El procedimiento consistió en disolver ácido tereftálico con una concentración de 0.5 mM en una solución 2 mM de NaOH, con el fin de asegurar la solubilidad de la molécula de prueba. Posteriormente, 200 mL de la solución previamente preparada se adicionaron en el reactor de vidrio pyrex (figura 3.6) junto con 50 mg de material fotocatalítico y la suspensión se agitó por 30 minutos en ausencia de luz. A continuación el sistema se irradió con luz UV empleando una lámpara Pen Ray Power Supply con una longitud de onda de 254 nm ($I_0=4.4 \text{ mW cm}^{-2}$), protegida por un tubo de cuarzo y sumergida en la solución, durante 30 minutos y tomando alícuotas cada 5 minutos. El espectro de emisión de fluorescencia de la solución irradiada se analizó usando una longitud de excitación de 315 nm y se estudió un rango de longitud de onda desde 350 a 600 nm. Para efectos comparativos, se analizó la reacción en ausencia de fotocatalizador (fotólisis).

3.3.3 Reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol (4-NF) en presencia de Na_2SO_3 (agente de sacrificio)

Las reacciones de reducción fotocatalítica se realizaron en un reactor de vidrio al que se adicionaron 200 mL de una solución de 4-nitrofenol (Aldrich 99%) a una concentración de 10 ppm, 200 mg de sulfito de sodio (Reasol 98%) y 50 mg del fotocatalizador calcinado a 400°C . La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 700 rpm en ausencia de luz por 30 minutos, con el fin de asegurar el equilibrio de adsorción-desorción entre el fotocatalizador y la molécula reactante. A continuación, la suspensión se irradió con luz UV empleando una lámpara Pen Ray Power Supply ($\lambda=254 \text{ nm}$ y 4.4 mW cm^{-2}) protegida con un tubo de cuarzo que se mantuvo sumergida en la solución. La reducción de 4-NF se analizó por espectroscopía UV-vis usando un espectrofotómetro Varian-Cary 100. Para este efecto, se tomaron muestras cada 30 minutos y se siguió la banda de absorción a 400 nm característica de la especie intermediaria 4-nitrofenolato (4-NFato) generada por las condiciones alcalinas por presencia del Na_2SO_3 . Las reacciones de degradación de los contaminantes se realizaron por triplicado con el fin de asegurar la reproducibilidad del proceso.

Previamente a las reacciones fotocatalíticas se realizó la determinación de los contenidos óptimos del agente de sacrificio Na_2SO_3 y de fotocatalizador como se presenta en la sección de resultados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Fotocatalizadores de TiO₂-fosfatados empleados en la degradación de 4-CF y 2,4-DCF

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Fotocatalizadores de TiO_2 fosfatados empleados en la oxidación de 4-CF y 2,4-DCF

4.1.1 Caracterización de los materiales TiO_2 y TiO_2 fosfatados (PTi)

❖ **Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX):** La determinación del contenido de fosfatos de los materiales se realizó a partir del análisis semi-cuantitativo del contenido de fósforo empleando la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. La figura 4.1 muestra los espectros EDX correspondientes a los fotocatalizadores TiO_2 , PTi1 y PTi5. Las señales características del Titanio y del Oxígeno se evidencian cerca de los 4.50 y 0.52 keV respectivamente. Alrededor de los 2.01 keV se observa la señal representativa del fósforo cuya intensidad se incrementa con el contenido del anión.

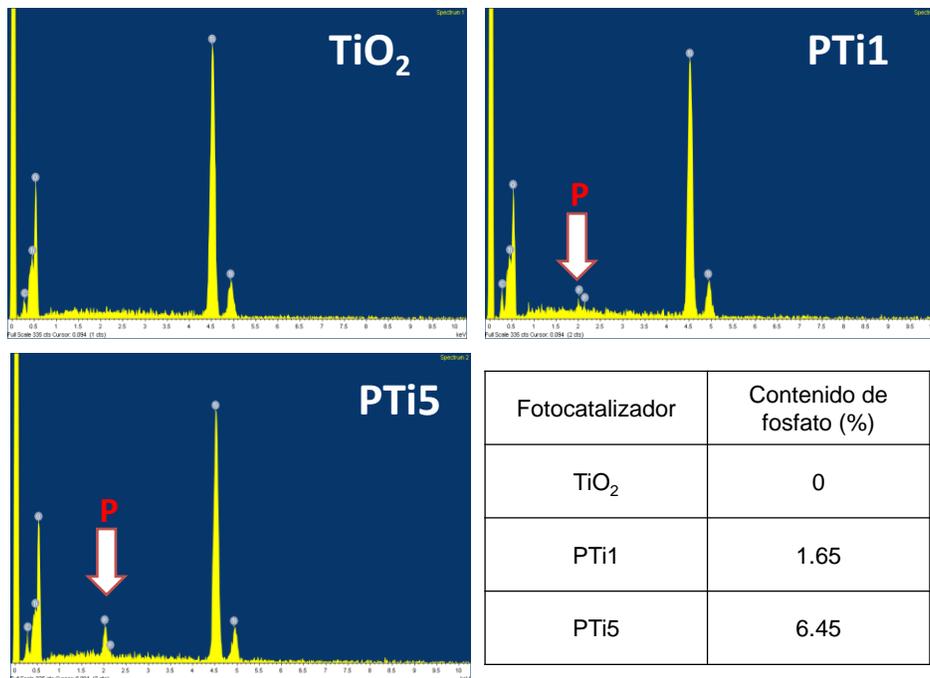


Figura 4.1 Espectros EDX de los fotocatalizadores TiO_2 , PTi1 y PTi5 calcinados a 400 °C

El contenido de fosfato calculado para PTi1 y PTi5 fue de 1.65 y 6.45% respectivamente. Como se observa los porcentajes de anión son superiores a la cantidad adicionada durante la preparación del material. Este resultado se debe probablemente a que durante la calcinación de los materiales a 400°C se presenta pérdida de agua (deshidratación) y de alcohol (solvente adsorbido en el curso de la preparación del fotocatalizador), lo cual puede modificar ligeramente las proporciones de las especies. Un comportamiento similar fue reportado por Pattnayak and Parida [89] y Samantaray and Parida [90].

❖ **Difracción de rayos X (DRX):** Los patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores de TiO_2 fosfatados y de TiO_2 referencia se muestran en la figura 4.2 a). Los materiales calcinados a 400°C solamente exhiben picos localizados a ángulos 2θ de 25.4° (101), 37.9° (004), 48.1° (200), 54.5° (105), 62.8° (204) y 75.2° (215), que corresponden a la fase

cristalina anatasa (JCPDS 84-1286). No se observa ninguna señal propia de la fase rutilo a ninguno de los contenidos de fosfato (0.5, 1, 3 y 5%), lo cual sugiere que la fosfatación *in-situ* no causa una modificación en la fase cristalina del TiO_2 . Ahora bien, es importante mencionar que tanto anatasa como rutilo son activos en procesos fotocatalíticos, sin embargo la actividad de anatasa es superior y está claramente relacionada con su habilidad para adsorber agua y grupos hidroxilo [91,92].

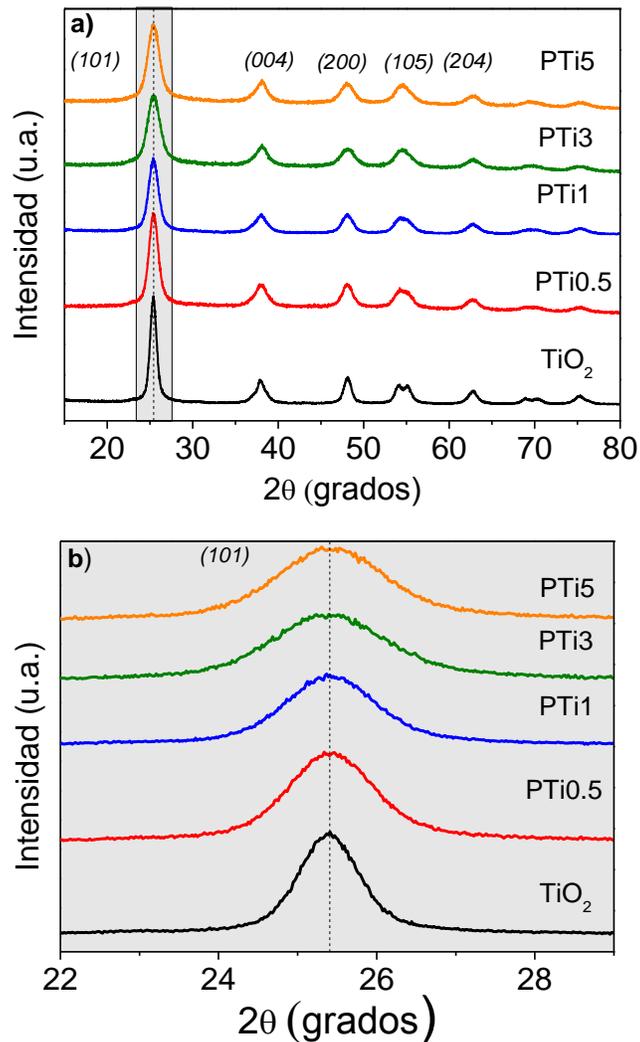


Figura 4.2 a) Patrones de difracción de rayos X de los materiales TiO_2 y PTi calcinados a 400°C ; **b)** Ampliación del plano de mayor intensidad (1 0 1)

Con el fin de evidenciar algún desplazamiento de los picos de difracción ocasionado por la modificación del TiO_2 con aniones fosfato, se realizó una ampliación de la señal más intensa correspondiente al plano (1 0 1) de la anatasa (Figura 4.2 b)). Se puede observar que no se presenta ningún tipo de corrimiento de las señales de difracción, lo que sugiere que no existe inclusión del anión en la red del TiO_2 .

En la tabla 4.1 se presentan los valores de los parámetros de red para cada una de las muestras analizadas. La fase cristalina anatasa tiene una estructura tetragonal por lo cual los parámetros “a” y “b” son iguales. Teniendo en cuenta que no hubo desplazamientos de las señales de difracción con el contenido del anión, los parámetros de red no se modificaron con relación a los obtenidos para el TiO₂ de referencia. Estos resultados indican la posibilidad de que los aniones fosfato se encuentren anclados en la superficie del material.

Tabla 4.1 Parámetros estructurales de las muestras TiO₂ and TiO₂ fosfatadas calcinadas a 400°C

Fotocatalizador	2θ	d _{hkl}	Parámetros de red	Tamaño de cristalito (nm)
TiO ₂	25.4076	3.5065	a=b=3.7723; c=9.5110	10.1
PTi0.5	25.4073	3.5083	a=b=3.7745; c=9.5110	7.3
PTi1	25.4075	3.5090	a=b=3.7755; c=9.5114	7.1
PTi3	25.4076	3.5087	a=b=3.7750; c=9.5112	5.6
PTi5	25.4075	3.5087	a=b=3.7750; c=9.5112	5.8

Los resultados de difracción de rayos X muestran además que con el incremento del contenido del anión, la intensidad de las señales de anatasa disminuye gradualmente y el ancho medio de los picos se amplía. El ensanchamiento de las señales se encuentra asociado con el tamaño del cristalito, implicando un tamaño nanométrico. Empleando la ecuación de Scherrer y a partir de la ampliación de la señal a 2θ= 25.4° correspondiente al plano (1 0 1) se estimaron los tamaños promedio de cristalito. Como se observa en la tabla 4.1, el tamaño de cristalito disminuye en función del contenido de aniones fosfato. En este sentido, es posible que durante la etapa de calcinación de los materiales, en la cual ocurre el reordenamiento de la estructura, se presente una descompensación de cargas por la salida de grupos hidroxilo quimisorbidos (125-230°C), que pueden ser compensada por los aniones fosfato, con lo cual el crecimiento de los cristalitos de TiO₂ se ve interrumpido, trayendo como resultado la formación de cristalitos de menor tamaño respecto al material de referencia.

❖ *Propiedades texturales:* Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales TiO₂ y TiO₂ fosfatados calcinados a 400°C se presentan en la figura 4.3. De acuerdo con la clasificación de isotermas de fisisorción asignadas por la IUPAC [79], las muestras estudiadas presentan isotermas de adsorción-desorción tipo IV cuya característica principal es la formación del bucle de histéresis asociado al fenómeno de condensación capilar del nitrógeno en materiales mesoporosos [93]. Los distintos tipos de histéresis representan la variedad de formas de los poros. De esta manera, para el caso específico de los sólidos fosfatados y del TiO₂ de referencia, se observa la formación de una histéresis tipo H2. Este tipo de histéresis es característica de poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos, conocidos generalmente como poros con forma de “cuello de botella” [94]. Como se observa en la figura 4.3 el TiO₂ presenta el ciclo de histéresis en un rango de presiones relativas altas (0.57<P/P₀<0.82) mientras que al incrementar el contenido de fosfato en el material, se observa un desplazamiento de los ciclos de histéresis hacia presiones relativas menores (0.3<P/P₀<0.6). Este comportamiento indica que la presencia de los aniones fosfato causa un cambio en la mesoporosidad del semiconductor, probablemente por la generación de poros con cuellos más estrechos, por lo cual la desorción del nitrógeno tiende a ser más lenta, en comparación con el material de referencia TiO₂.

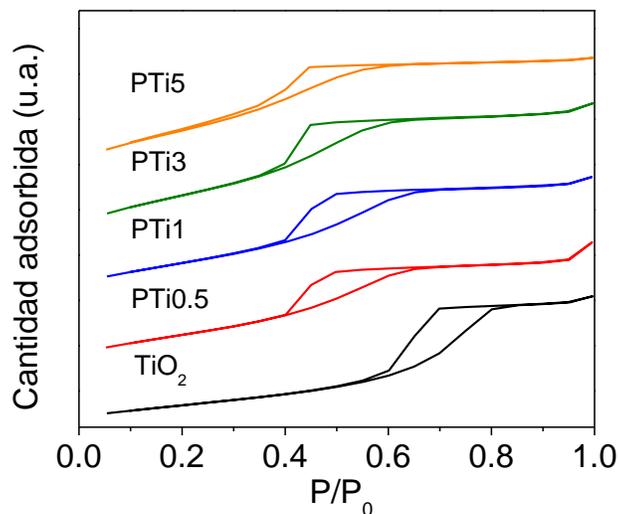


Figura 4.3 Isothermas de adsorción-desorción de los materiales TiO_2 y PTi calcinados a 400°C

La determinación de las áreas superficiales se realizó empleando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y los valores obtenidos se presentan la tabla 4.2. El TiO_2 sintetizado vía sol gel presenta un área superficial elevada ($126 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación con el valor reportado en la literatura para el TiO_2 comercial Degussa P-25 con un área de $56 \text{ m}^2/\text{g}$ [95]. Sin embargo, la presencia de fosfatos mejora considerablemente esta propiedad textural, favoreciendo un incremento proporcional al contenido del anión. Este comportamiento sugiere que en efecto el fosfatado *in situ* del TiO_2 modifica los procesos de hidrólisis y condensación durante la gelificación del butóxido de titanio en presencia de ácido fosfórico.

Tabla 4.2 Propiedades texturales de las muestras TiO_2 and PTi calcinadas a 400°C

Fotocatalizador	Área superficial específica BET (m^2/g)	Tamaño promedio de poro (Å)	Volumen promedio de poro (cm^3/g)	Dimensión Fractal (D)	
				D_{ads}	D_{des}
TiO_2	126	56	0.23	2.40	2.39
PTi0.5	185	34	0.23	2.40	2.40
PTi1	198	34	0.22	2.41	2.41
PTi3	269	34	0.24	2.43	2.43
PTi5	285	34	0.26	2.44	2.44

Con el fin de determinar la distribución promedio del tamaño de poro de los fotocatalizadores, se empleó el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) aplicado al brazo de desorción. Como se observa en la figura 4.4, los materiales presentan una distribución monomodal de tamaño de poro, es decir poros con un tamaño relativamente homogéneo de alrededor de 56 Å para TiO_2 y de 34 Å para los materiales fosfatados. De esta manera, la fosfatación *in situ* del TiO_2 ocasiona una disminución en esta propiedad textural, sin embargo entre las muestras modificadas el tamaño de poro es invariable con el incremento en el contenido del anión. Con relación al volumen de poro en las muestras fosfatadas se observa un ligero incremento respecto al material de referencia.

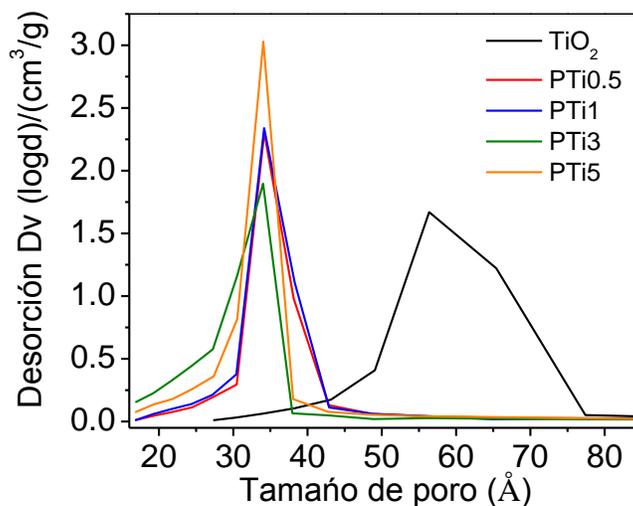


Figura 4.4 Distribución promedio de tamaño de poro de los materiales TiO_2 y TiO_2 fosfatado calcinados a 400°C

Finalmente se determinó el parámetro de dimensión fractal (D) de los materiales, el cual se considera una medida indicativa de la suavidad o rugosidad de la superficie de los sólidos. Básicamente, el valor de dimensión fractal asume valores entre 2 y 3, para superficies suaves y superficies altamente rugosas, respectivamente. Esta característica textural puede establecerse aplicando el método Frenkel-Halsey-Hill (FHH), cuya ecuación se describe a continuación:

$$\ln(S^{lg}) = \text{const} - (3 - D)\ln\left[\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right] \quad (23)$$

Donde S^{lg} es el volumen adsorbido a la presión relativa $\frac{P}{P_0}$ siendo P y P_0 las presiones de equilibrio y de saturación del nitrógeno adsorbido, respectivamente.

En la figura 4.5 se presenta de manera ilustrativa un ejemplo del tratamiento FHH de las isothermas de adsorción-desorción de los fotocatalizadores TiO_2 y PTi5.

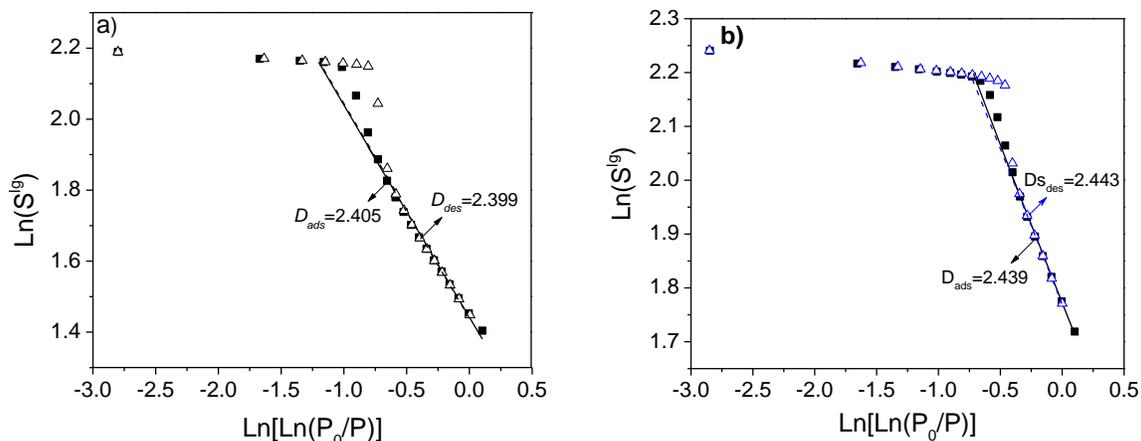


Figura 4.5 Análisis fractal por el método de Frenkel-Halsey-Hill para los fotocatalizadores **a)** TiO_2 y **b)** PTi5

Los valores de D calculados para los materiales fosfatados y para la referencia se presentan en la tabla 4.2. Como puede observarse, hay un efecto del contenido del anión fosfato sobre la dimensión fractal de los materiales. A un contenido de 0.5% de fosfato, el material presenta un valor de D muy similar al del material de referencia, sin embargo un incremento en el contenido del anión, conduce a la generación de superficies con un mayor grado de irregularidades. Una posible explicación a este comportamiento podría darse en términos del anclaje de los fosfatos a la superficie del semiconductor, lo cual estaría favoreciendo la formación de superficies más rugosas y con áreas superficiales superiores respecto al material de referencia.

❖ *Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis:* Con el fin de observar la respuesta óptica de los materiales estudiados, se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa UV-Vis en un intervalo comprendido entre 190 y 500 nm como se muestra en la figura 4.6. Tanto en TiO_2 como en los sólidos fosfatados se evidencia una banda de absorción intensa en el rango de 300 a 400 nm. Esta banda de absorción es debida a la transferencia de carga desde la banda de valencia formada por orbitales 2p del anión oxígeno a la banda de conducción formada por orbitales 3d t_{2g} del catión Ti^{4+} ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Ti}_{3d}$) de acuerdo a la estructura de banda de energía del TiO_2 [96].

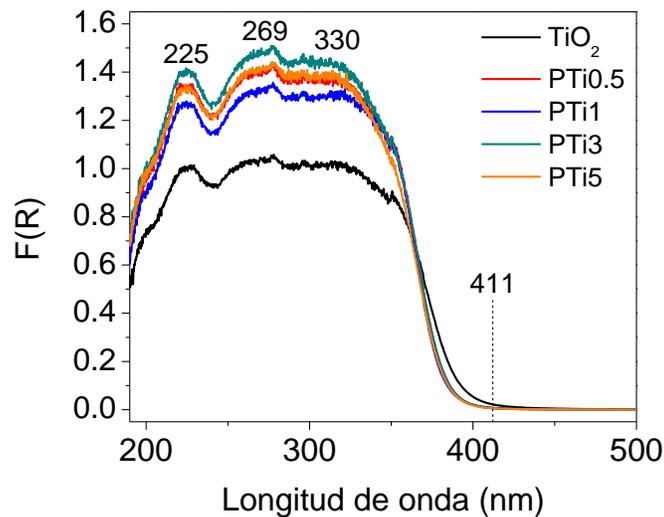


Figura 4.6 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales TiO_2 y PTi calcinados a 400°C

En las regiones entre 190-240 y 250-300 nm se evidencia la formación de dos hombros que están relacionados con la transferencia de electrones desde el oxígeno a un orbital vacío del Ti^{4+} de la red [97]. Tanto el TiO_2 como los materiales fosfatados mostraron una absorción fuerte en la región ultravioleta del espectro electromagnético. El borde de absorción típico del semiconductor TiO_2 se observó alrededor de los 411 nm. Sin embargo, la fosfatación del material ocasionó un corrimiento hacia el azul que estaría relacionado con la disminución de los tamaños de los cristalitos, lo que está de acuerdo con los resultados observados por difracción de rayos X. El borde de la banda de absorción del TiO_2 es función del tamaño de cristalito para diámetros menores a 10 nm, lo que está asociado al efecto de confinamiento cuántico para semiconductores [18].

Los valores de energía de banda prohibida (E_g por sus siglas en inglés: Energy gap) de los materiales se obtuvieron considerando la clasificación del TiO_2 como semiconductor tipo n con transiciones indirectas permitidas. De esta forma se realizó el gráfico de la función de Kubelka-Munk modificada $[F(R) \times hv]^{1/2}$ versus la energía de la luz absorbida y se extrapoló la región lineal del espectro transformado al eje x (energía) con $y=0$ como se indica en la figura 4.7.

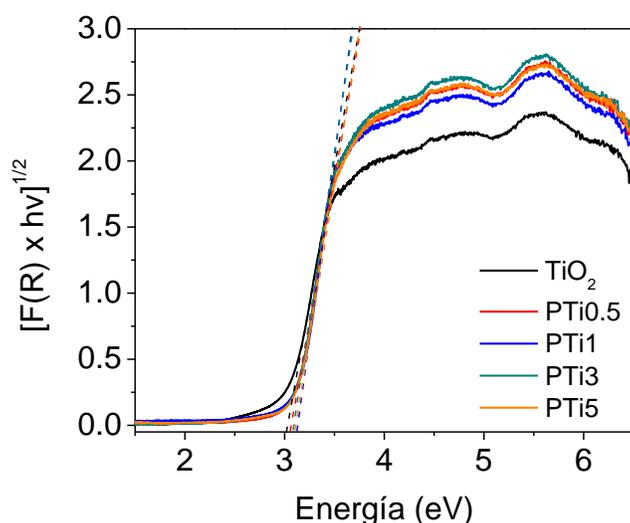


Figura 4.7 Espectros Kubelka-Munk modificados para el cálculo de E_g de los materiales estudiados

La energía de banda prohibida de los semiconductores depende de la naturaleza del material, sin embargo el desarrollo de la nanotecnología ha demostrado que dichos valores son influenciados por los fenómenos de confinamiento cuántico. En este sentido, cuando los electrones se encuentran limitados a un espacio reducido, se presenta un aumento en sus interacciones, por lo que la energía necesaria para que ocurra la transferencia de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción se incrementa conforme el tamaño del cristalito disminuye. De esta manera, como se observa en la tabla 4.3, los materiales fosfatados presentan energías de banda prohibida ligeramente mayores respecto al TiO_2 de referencia (3.01 eV).

Tabla 4.3 Valores de energía de banda prohibida de las muestras TiO_2 y TiO_2 fosfatadas calcinadas a 400 °C

<i>Fotocatalizador</i>	<i>Energía de banda prohibida (eV)</i>
TiO_2	3.01
PTi0.5	3.08
PTi1	3.11
PTi3	3.09
PTi5	3.10

❖ *Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier:* En la figura 4.8 se presentan los espectros infrarrojos de los materiales estudiados calcinados a 400 °C. En la región de baja energía comprendida en el rango de 500 a 700 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti, típicas del dióxido de titanio (figura 4.8 a)).

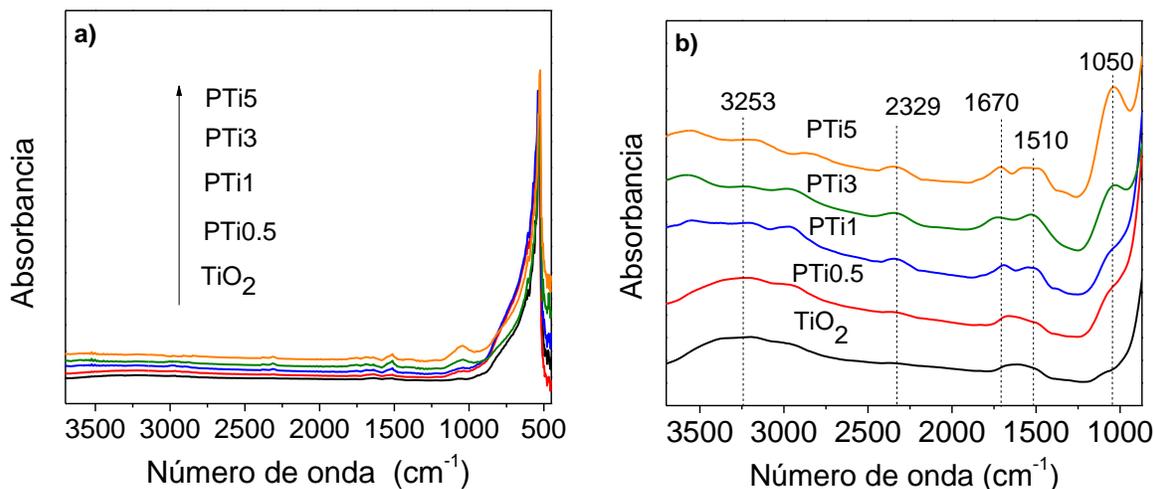


Figura 4.8 a) Espectros infrarrojos de los materiales TiO₂ y PTi calcinados a 400°C, **b)** ampliación de los espectros infrarrojo

Con el fin de visualizar de una mejor manera las bandas de vibración de los sólidos, se realizó una ampliación del espectro infrarrojo como se presenta en la figura 4.8 b). Como se observa, en todos los materiales aparece una banda ancha alrededor de los 3253 cm^{-1} , que corresponde a la adsorción superficial de moléculas de agua (Ti-OH₂) [98]. Cerca de los 1510 cm^{-1} se evidencia la banda atribuida a la combinación de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico de agua adsorbida en la superficie del TiO₂ y la señal típica de las vibraciones de flexión de los grupo O-H se detectó a 1670 cm^{-1} [99]. Estas últimas señales son más intensas en los materiales modificados, indicando que la fosfatación del TiO₂ promueve un incremento en la cantidad de agua adsorbida y de grupos hidroxilos superficiales. Este resultado está de acuerdo con las áreas superficiales superiores de los sólidos fosfatados respecto al TiO₂ sol-gel de referencia.

Además, en los materiales fosfatados se observa la formación de un hombro alrededor de los 1050 cm^{-1} , cuya ausencia es evidente en la muestra de TiO₂. Dicha señal corresponde a los grupos fosfato anclados a la superficie del semiconductor en un estado bidentado [100]. La banda a 1125 cm^{-1} asociada con el enlace Ti-O-P, correspondiente a la sustitución de cationes Ti⁴⁺ por especies de fósforo (P) en la red del TiO₂ [101] no se observa en ninguno de los espectros, confirmando la fosfatación superficial del semiconductor. Finalmente, se observa una banda localizada cerca a los 2329 cm^{-1} relacionada con la vibración del enlace P-OH [102], cuya intensidad incrementa con el contenido de fosfato. Estos resultados descartan que el TiO₂ se encuentre embebido en especies de fosfato y sugieren la existencia de un verdadero anclaje de las especies aniónicas en las superficie del semiconductor cuyo tipo de ligando se detecta a 1050 cm^{-1} .

Por otra parte, se realizaron los análisis por espectroscopía infrarroja de los materiales posterior a su uso en las reacciones de fotocatalíticas de degradación de clorofenoles, como se muestra en la

figura 4.9. La banda a 1050 cm^{-1} atribuida a los grupos fosfato permanece constante, sugiriendo la estabilidad de los fosfatos enlazados a la superficie del dióxido de titanio durante las reacciones fotocatalíticas. Ahora bien, como era de esperar las bandas a 1510 y 1670 cm^{-1} presentan mayor intensidad debido a la hidratación del sólido al entrar en contacto con la solución acuosa reactante.

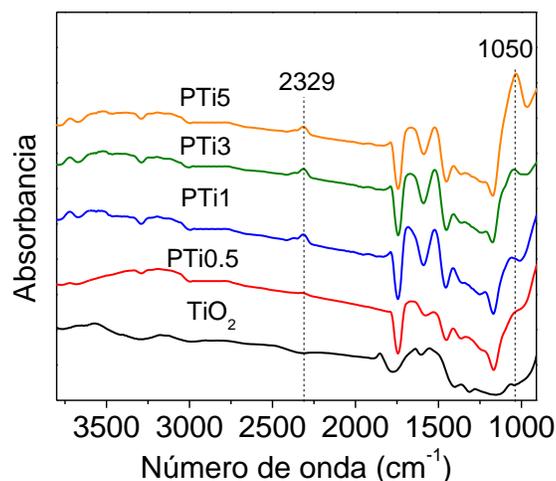


Figura 4.9 Espectros infrarrojos de los materiales TiO_2 y PTi después de las reacciones de fotodegradación

❖ *Análisis térmico:* El análisis termogravimétrico se realizó a los fotocatalizadores TiO_2 , PTi1 y PTi5 como muestras representativas. Para tal fin se analizó el rango de temperatura comprendido entre 25°C a 700°C como se presenta en la figura 4.10. El material de referencia TiO_2 muestra pérdida de masa en tres rangos de temperatura diferente: Por debajo de 125°C , entre 125°C a 230°C y entre 230°C a 420°C .

En la primera etapa ($<125^\circ\text{C}$) la pérdida de masa es alrededor de 4.6% y se asocia a la evaporación de agua adsorbida físicamente y/o a solvente orgánico como butanol empleado en la síntesis. Por otro lado, la pérdida de masa observada en la segunda etapa (125°C - 230°C) de cerca de 2.7% es resultado de la remoción de grupos hidroxilo quimisorbidos [103]. Finalmente la tercera etapa (230°C - 420°C) en la que se evidencia una pérdida de masa de aproximadamente 4.7% se atribuye a la volatilización y descomposición térmica de orgánicos remanentes provenientes de la síntesis del material [104].

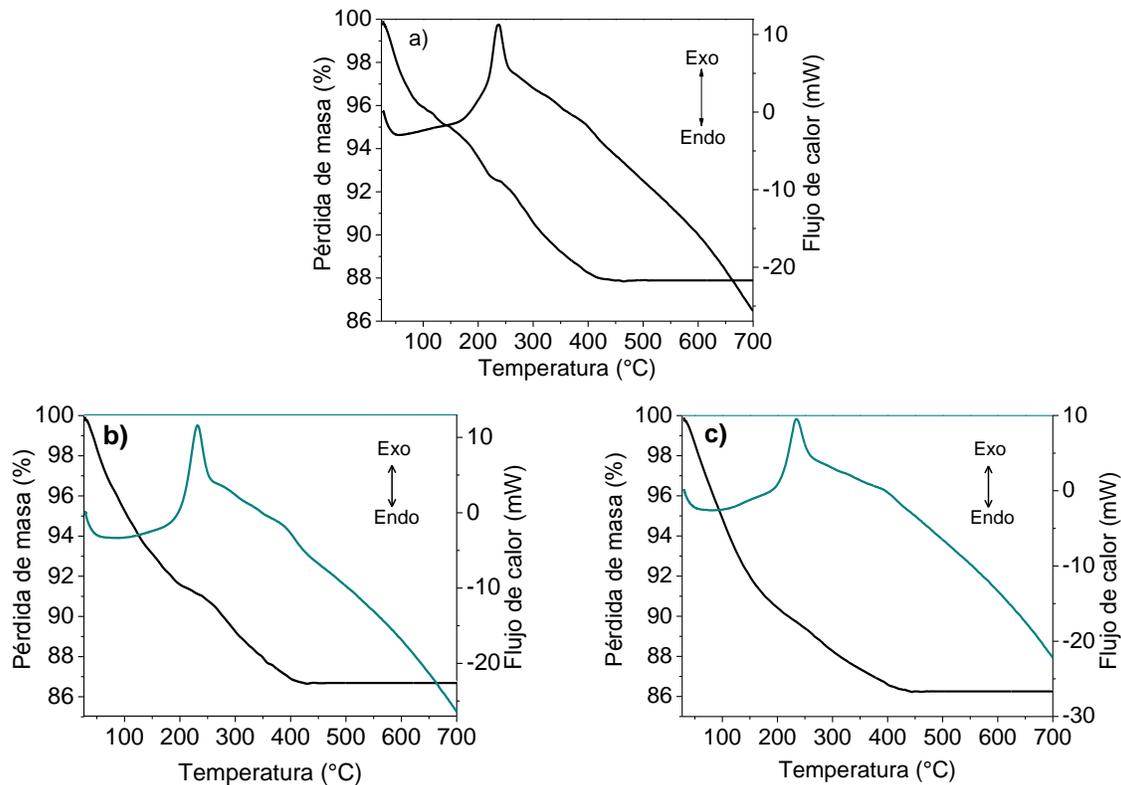


Figura 4.10 TGA y DSC de los fotocatalizadores **a)** TiO_2 , **b)** PTi1 y **c)** PTi5

Sin embargo, la modificación del semiconductor ocasiona que la evaporación del agua fisisorbida se presente a una temperatura superior (aproximadamente a los 200°C) y las pérdidas de masa sean mayores con relación a la observada en el material de referencia. Observando en detalle los termogramas se evidencia que las pérdidas de masa totales fueron 12.1, 13.2 y 13.7% para los fotocatalizadores TiO_2 , PTi1 y PTi5, respectivamente. Los porcentajes superiores obtenidos en las muestras modificadas, se deben posiblemente a que la fosfatación promueve la generación de una cantidad mayor de grupos hidroxilo en la superficie del TiO_2 , lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno y espectroscopía infrarroja.

Ahora bien, la ausencia de pérdida de masa superior a los 600°C en el caso de las muestras fosfatadas indica que los iones fosfato se encuentran anclados fuertemente en la superficie del TiO_2 y no se desorben o evaporan por acción del calentamiento.

Por otro lado, con relación a las curvas de DSC, se puede evidenciar la formación de tres picos principales tanto en la muestra de referencia como en las muestras fosfatadas. En el rango comprendido entre 50°C y 100°C se observa un pico endotérmico débil relacionado con la desorción de agua. Aproximadamente a los 237°C aparece un pico exotérmico asociado con la deshidratación y la descomposición de las sustancias orgánicas contenidas en el xerogel. Observando en detalle alrededor de los 400°C se evidencia en los tres materiales la formación de un pico exotérmico débil relacionado con la combustión de especies orgánicas residuales. Finalmente, es importante mencionar que alrededor de esta temperatura (400°C) se presenta la cristalización del TiO_2 amorfo a fase anatasa.

❖ **Microscopía electrónica de barrido:** Las imágenes obtenidas empleando microscopía electrónica de barrido del TiO₂ de referencia y de los materiales fosfatados calcinados a 400°C se muestran en la figura 4.11. Para el caso del TiO₂ (figura 4.11 a)), se pueden evidenciar dos tipos de tamaños de partícula: partículas finas en el fondo y en un segundo caso, aglomerados de partículas de tamaño promedio de 220 μm con bordes que presentan ángulos vivos. Una vez se realiza la modificación del material, se observa que el proceso de fosfatación *in-situ* disminuye la probabilidad de la formación de aglomerados de partículas, de esta forma los sólidos con los mayores contenidos de fosfato están formados principalmente por partículas finas. Los pocos aglomerados de partículas que se pueden evidenciar en los materiales fosfatados tienen bordes no definidos a diferencia del TiO₂.

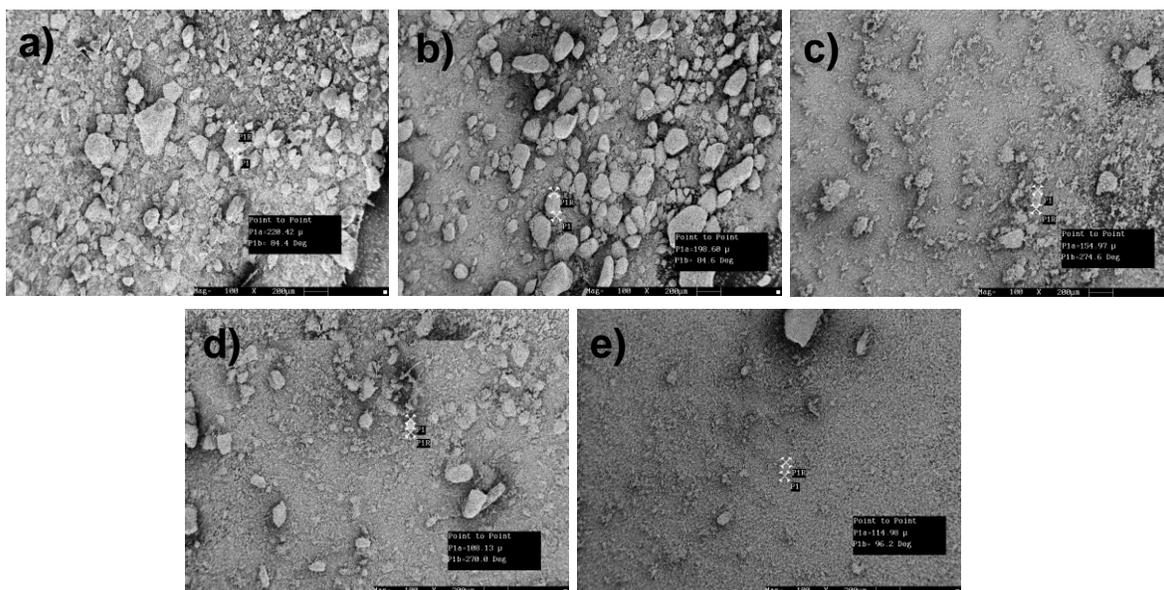


Figura 4.11 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) TiO₂, b) PTi0.5, c) PTi1, d) PTi3 y e) PTi5

Tabla 4.4 Tamaños de partícula de las muestras TiO₂ y TiO₂ fosfatadas calcinadas a 400 °C calculados por MEB

<i>Fotocatalizador</i>	<i>Tamaño de partícula (μm)</i>
TiO ₂	220
PTi0.5	198
PTi1	154
PTi3	108
PTi5	114

En la tabla 4.4 se listan los tamaños de partícula promedio de los materiales. Como era de esperarse de acuerdo a las imágenes, a medida que se incrementa el contenido de fosfato, los valores de tamaño de partícula disminuyen hasta en un 48% para el caso del fotocatalizador PTi5 con relación al TiO₂ sol-gel de referencia. Estos resultados podrían estar relacionados con el desplazamiento hacia el azul que se evidenció en los análisis de reflectancia difusa y por tanto con el ligero incremento en los valores de energía de banda prohibida de los materiales modificados.

4.1.2 Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol (4-CF) y 2,4-diclorofenol (2,4-DCF)

❖ *Optimización de la masa de fotocatalizador y de la temperatura de calcinación para las pruebas fotocatalíticas:* Con el objetivo de determinar la masa óptima de sólido para realizar las reacciones fotocatalíticas, se estudió la fotodegradación de 200 mL de una solución de 4-clorofenol con una concentración de 0.31 mmol L⁻¹, utilizando distintas cantidades del fotocatalizador PTi1 (25, 50, 100 y 200 mg). Las condiciones empleadas para las pruebas fotocatalíticas se describieron en la sección experimental y los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.12. Como se evidencia, contenidos bajos de fotocatalizador (25 mg) no favorecen el proceso de degradación del contaminante orgánico, posiblemente debido a que la radiación de luz ultravioleta puede perderse a través de la solución y por las paredes del reactor de vidrio. Ahora bien, cuando la masa de catalizador se aumenta a 50 mg, se incrementa la probabilidad de absorción de luz por parte de las partículas del semiconductor lográndose una máxima eficacia en la degradación del compuesto. Sin embargo, con cantidades de material fotocatalítico de 100 y 200 mg se observa una turbidez importante en el medio de reacción y de acuerdo a la figura 4.12 la velocidad de reacción se mantiene constante con relación a la evidenciada cuando se emplean 50 mg, lo que indica que esta última cantidad de fotocatalizador es suficiente para alcanzar la oxidación vía fotocatalítica de compuestos recalcitrantes como los clorofenoles.

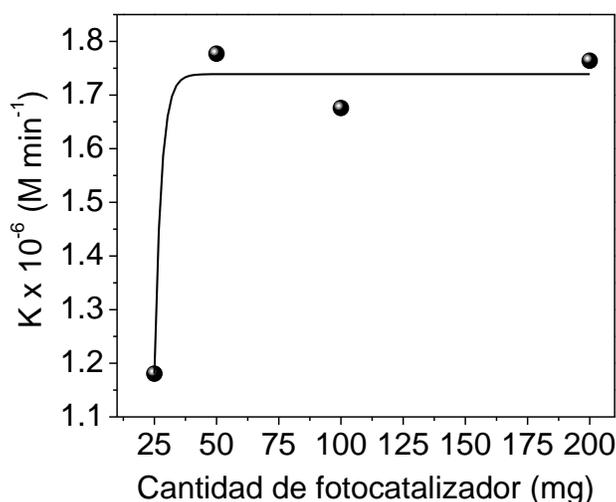


Figura 4.12 Efecto de la masa del fotocatalizador PTi1 en la degradación de 4-clorofenol

Por otra parte, con el fin de establecer la temperatura de calcinación óptima de los fotocatalizadores, se realizó la degradación del 4-CF empleando 50 mg del fotocatalizador PTi1 calcinado a tres temperaturas: 300°C, 400°C y 500°C. Como se presenta en la figura 4.13, la degradación del contaminante empleando el material calcinado a 300°C, no es eficiente lográndose

una oxidación de solamente el 1.8%. Por otra parte, cuando se evaluó la reacción con el semiconductor calcinado a 400°C, la actividad fotocatalítica mejora drásticamente alcanzándose una degradación de la molécula de alrededor del 68% después de 3 horas de reacción. Sin embargo, empleando el sólido calcinado a 500°C la fotoactividad se suprime y sólo el 29% de la molécula se degrada.

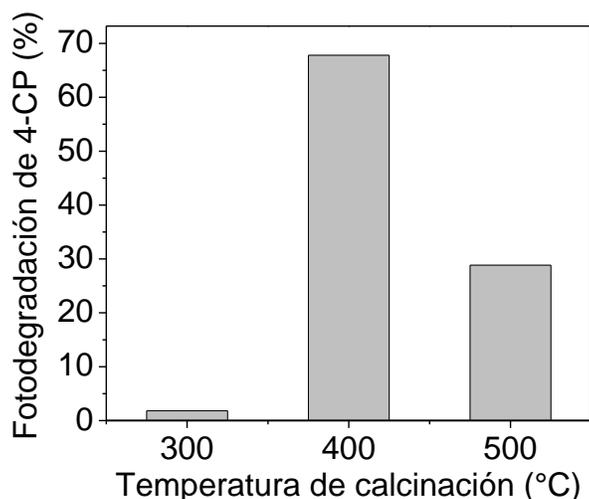


Figura 4.13 Efecto de la temperatura de calcinación del fotocatalizador PTi1 en la degradación de 4-clorofenol

A partir de estos resultados, las reacciones de fotodegradación de 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol empleando el material de referencia TiO₂ y los sólidos fosfatados con diferente contenido del anión se realizaron usando 50 mg de fotocatalizador calcinado a una temperatura de 400°C.

❖ *Degradación de 4-clorofenol:* La capacidad fotocatalítica de los materiales fosfatados se probó en la degradación de 4-clorofenol (4-CF), un contaminante hídrico conocido por su amplio uso en la elaboración de plástico, papel, antipolillas, acaricidas, pesticidas, herbicidas, germicidas, fungicidas y colorantes [105,106]. La Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) lo ha clasificado como un contaminante prioritario, debido a su naturaleza tóxica, persistencia en el ambiente y sospecha de ser cancerígeno y mutagénico para los organismos vivos e indica una concentración de 0.5 mg/L como el límite máximo permisible en agua para suministro público [107].

En el presente estudio, la concentración de 4-clorofenol se monitorizó por espectroscopía UV-Vis aplicando la ley de Beer-Lambert. De manera ilustrativa en la figura 4.14 se presentan los cambios en el espectro de absorción UV del 4-CF a diferentes tiempos de irradiación empleando el fotocatalizador PTi1. La molécula de 4-clorofenol presenta bandas de absorción fuertes en la región ultravioleta del espectro electromagnético, a longitudes de onda de 195, 223 y 278 nm.

La intensidad de la señal a 278 nm asociada a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del enlace C-Cl disminuye significativamente con el progreso de la reacción, lo que sugiere la transformación de la molécula de partida en otros productos de reacción. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el enlace C-Cl posee una energía de disociación de 95 kcal/mol, aproximadamente 10 kcal/mol menor que la del enlace C-OH, por lo que la liberación de iones cloruro por ruptura del enlace C-Cl resulta ser

energéticamente más favorable [108]. De esta forma, la mineralización de la molécula está precedida de la formación de posibles compuestos intermediarios, en los cuales los iones cloruro son sustituidos por grupos hidroxilo provenientes del proceso fotocatalítico.

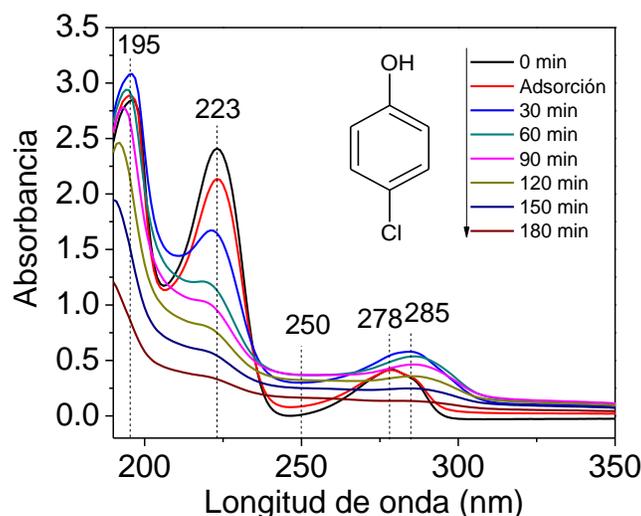


Figura 4.14 Espectros de absorción UV de la degradación de 4-CF usando el fotocatalizador PTi1

Analizando el espectro, se puede evidenciar que alrededor de los 250 nm aparece una banda de absorción ancha que posiblemente corresponde a intermediarios como las benzoquinonas [109]. Ahora bien, observando en detalle, la banda de 278 nm muestra un desplazamiento de tipo batocrómico hacia 285 nm y un aumento en la intensidad de la señal, sugiriendo la formación de especies intermediarias con un grupo auxocromo distinto, como por ejemplo las hidroquinonas [110]. Finalmente, las bandas de absorción localizadas a 195 y 223 nm que corresponden a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, disminuyen gradualmente con el incremento del tiempo de irradiación, indicando el clivaje del anillo bencénico y sugiriendo la posible mineralización del compuesto contaminante. Para propósitos prácticos, en el presente trabajo sólo se muestra el espectro de absorción de la reacción obtenido con el fotocatalizador PTi1, teniendo en cuenta que para los demás materiales se observaron espectros con las mismas bandas de absorción.

Previamente al estudio de la fotoactividad de los materiales fosfatados, se realizó la degradación del 4-clorofenol en condiciones aeróbicas, en ausencia de material fotocatalítico y en presencia de radiación ultravioleta (fotólisis). Los espectros de absorción obtenidos en esta prueba se muestran en la figura 4.15.

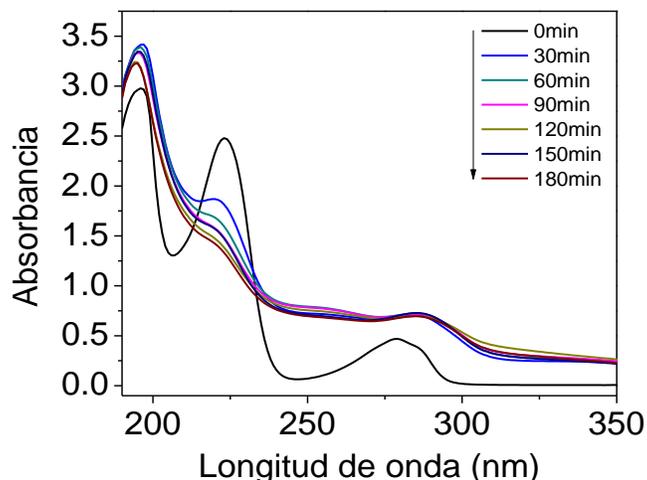


Figura 4.15. Espectros de absorción UV de la prueba de fotólisis de la solución de 4-CF

Se puede evidenciar que la banda a 278 nm presenta un corrimiento significativo hacia longitudes de onda mayores y un aumento importante en la intensidad, lo que presume la generación de compuestos intermedios. En este sentido, la longitud de onda emitida por la lámpara empleada en el presente estudio (254 nm) es capaz de activar grupos hidroxilo en la solución, que al reaccionar con la molécula orgánica dan lugar a la formación de especies intermedias como hidroquinonas. Sin embargo, no se observa una disminución en la señal asociada a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático (223 nm), lo cual sugiere que la luz por sí sola no conduce a la degradación total del contaminante.

En la figura 4.16 se muestran los porcentajes de degradación de 4-clorofenol obtenidos usando el fotocatalizador TiO_2 sol-gel, los materiales fosfatados y TiO_2 comercial Degussa P-25.

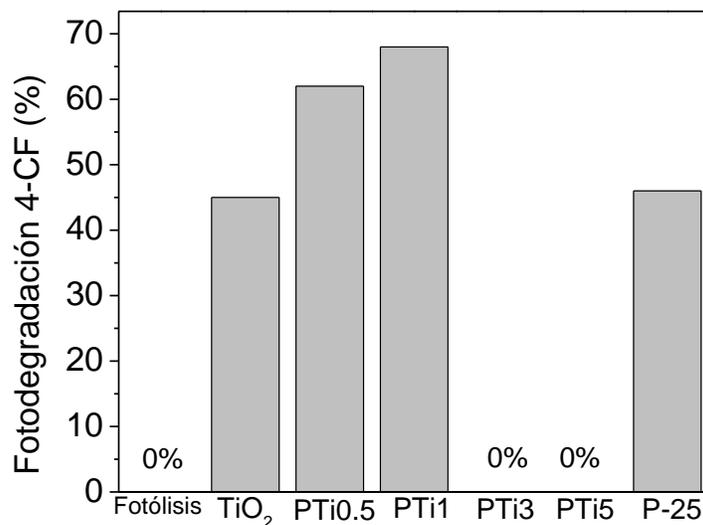


Figura 4.16 Porcentajes de degradación de 4-CF usando los fotocatalizadores estudiados después de 3 horas de reacción

De acuerdo con la figura anterior, con los fotocatalizadores TiO₂ sol-gel, PTi0.5, PTi1 y el material comercial Degussa P-25, se logró una degradación del compuesto orgánico de aproximadamente 45, 62, 68 y 46%, respectivamente. Es claro que el sólido PTi1 presenta una actividad fotocatalítica superior a la obtenida con el TiO₂ de referencia y con el dióxido de titanio comercial. El aumento en el porcentaje de degradación logrado con el material fosfatado al 1%, probablemente se asocia a los cristalitas de menor tamaño obtenidos tras la modificación *in-situ* del TiO₂. Según los resultados presentados en la Tabla 4.1, el TiO₂ sol-gel tiene un tamaño de cristalito de alrededor de 10.1 nm mientras que la fosfatación al 1%, favorece la generación de cristalitas de aproximadamente 7.1 nm y el material Degussa P-25 presenta tamaños de cerca de 22 nm [111]. Como es conocido, los procesos fotocatalíticos involucran la generación de electrones excitados en la banda de conducción, con la correspondiente formación de huecos en la banda de valencia del material semiconductor, una vez éste ha sido irradiado con la longitud de onda suficiente. En apariencia, el pequeño tamaño de los cristalitas que conforman el fotocatalizador PTi1 beneficia la transferencia del par electrón-hueco fotogenerado hacia la superficie, reduciéndose las posibilidades de recombinación de dichos portadores de carga y como consecuencia incrementando la actividad fotocatalítica del material. Además, otro factor que explica la mejora en la fotoactividad de este material, está relacionado con la energía de banda prohibida. En la tabla 4.3 se puede observar que el fotocatalizador PTi1 tiene el mayor valor de E_g (3.11 eV) y de acuerdo a lo reportado, una brecha de banda prohibida mayor, corresponde a una capacidad redox más potente. En este sentido, la capacidad oxidante del material PTi1 es más fuerte que la de los otros materiales modificados y como resultado su fotoactividad en este tipo de reacciones de degradación es superior.

Sin embargo, se observó que empleando los materiales fosfatados al 3 y 5%, el porcentaje de degradación del 4-clorofenol es nulo, aun cuando estos sólidos presentaron las mayores áreas superficiales y los tamaños de cristalito más pequeños. Probablemente, el alto contenido de aniones fosfato anclados en la superficie del TiO₂, podrían reducir las posibilidades de interacción del contaminante con el semiconductor y por tal razón la fotoactividad de los materiales disminuye progresivamente.

Para efectos comparativos se sintetizó un material de TiO₂ fosfatado al 1% en peso por el método de impregnación y de acuerdo a los espectros de absorción (presentados en el Anexo A), se evidenció que la oxidación del contaminante se orientó a la formación preferencial de productos intermedios, sin lograrse la degradación del compuesto. Estos resultados podrían explicarse teniendo en cuenta que la modificación *in-situ* del semiconductor favorece la generación de mayores áreas superficiales, tamaños de cristalitas pequeños y probablemente un anclaje más fuerte de los aniones a la superficie del TiO₂, factores que contribuyen a una fotoactividad mayor que aquella obtenida con el sólido impregnado.

El porcentaje de carbono orgánico total (COT) residual en la solución posterior a las 3 horas de reacción fotocatalítica se presenta en la figura 4.17. Estos resultados corroboran que el fotocatalizador PTi1 es 2.3 y 2.2 veces más eficiente en la degradación de 4-clorofenol que el TiO₂ sol-gel de referencia y el comercial Degussa P-25, respectivamente. Por otra parte, los altos valores de COT usando los sólidos PTi3 y PTi5 están de acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis, confirmando que la reacción de degradación del contaminante no es efectiva cuando se emplean estos materiales.

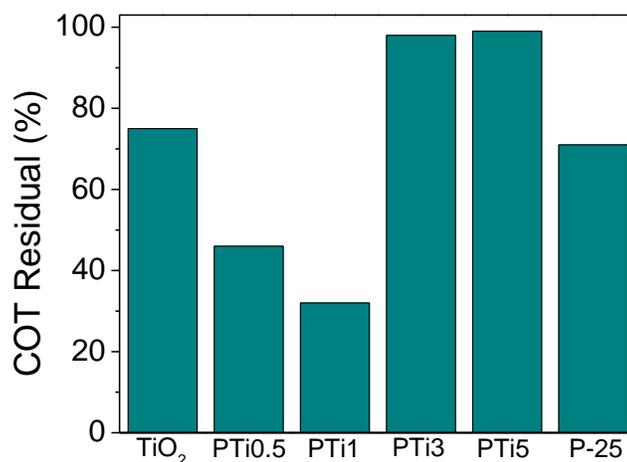


Figura 4.17 Porcentaje de Carbono Orgánico Total residual en la solución a 3 horas de reacción

La degradación fotocatalítica de 4-clorofenol empleando los materiales estudiados sigue una cinética de orden cero. Para este caso la ley de velocidad es del tipo $\frac{d[C]}{dt} = -k$, cuya integración conduce a $[C] = [C_0] - kt$, en donde $[C]$ corresponde a la concentración medida en el tiempo t y $[C_0]$ es la concentración inicial del compuesto clorofenólico. De esta forma, a partir del gráfico de la concentración en función del tiempo de reacción (Figura 4.18), es posible calcular la constante de velocidad k , que es proporcional a la pendiente de la recta.

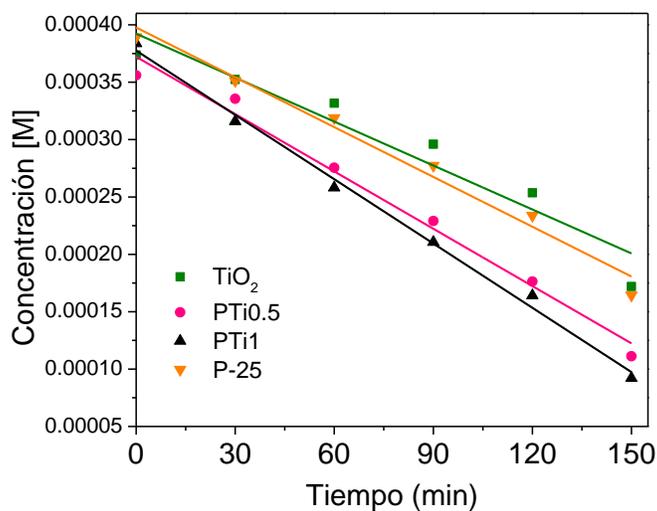


Figura 4.18 Cinética de orden cero para la fotodegradación de 4-CF empleando los materiales estudiados

Los parámetros cinéticos como las constantes de velocidad k y el tiempo de vida media $t_{1/2}$ así como el coeficiente estadístico R^2 se resumen en la tabla 4.5. Como se puede observar, el fotocatalizador fosfatado al 1% (PTi1) favorece una velocidad de degradación del contaminante aproximadamente 1.4 y 1.2 veces mayor que la obtenida cuando se emplean materiales como el TiO₂ sol-gel y el TiO₂ comercial, respectivamente. Este resultado sugiere que la fosfatación *in-situ* del TiO₂ podría reducir el proceso de recombinación de los portadores de carga, generando un

efecto positivo en las propiedades fotocatalíticas del semiconductor en la degradación de 4-clorofenol.

Tabla 4.5 Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol

Fotocatalizador	$k \times 10^{-6}$ (M/min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO ₂	1.27	147	0.910
PTi0.5	1.66	107	0.982
PTi1	1.77	109	0.993
P-25	1.44	135	0.987

❖ *Degradación de 2,4-diclorofenol:* El comportamiento fotocatalítico de los materiales fosfatados se evaluó además en la degradación de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), que análogamente al 4-CF, ha sido clasificado por la Agencia de Protección Ambiental (US EPA 2006) como un contaminante prioritario. El 2,4-DCF ha sido ampliamente empleado como un intermediario químico en la fabricación de herbicidas, germicidas, reguladores del crecimiento vegetal, agente antipolilla, desinfectante de semillas, acaricidas y conservantes de la madera [112]. Sin embargo, dado que su uso es permanente plantea riesgos para el medio ambiente y por esta razón, este compuesto tóxico y recalcitrante necesita ser removido o transformado en algún otro compuesto menos perjudicial.

De la misma forma que para el caso del estudio de la degradación de 4-clorofenol, se empleó la ley de Beer-Lambert para monitorizar la concentración del contaminante. La figura 4.19 presenta los cambios en el espectro de absorción de la degradación de 2,4-DCF a diferentes tiempos de irradiación empleando el fotocatalizador PTi1%.

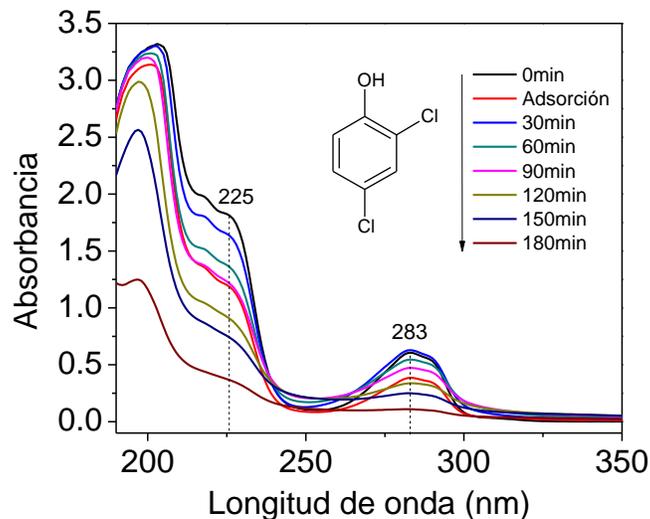


Figura 4.19 Espectros de absorción UV de la degradación de 2,4-DCF usando el fotocatalizador PTi1

Similar a los resultados observados con el 4-clorofenol, con el progreso de la reacción la intensidad de la banda de absorción a 283 nm característica del 2,4-DCF disminuye significativamente indicando el rompimiento de los enlaces C-Cl. Las bandas de mayor energía localizadas alrededor de los 200 y 225 nm asociadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, muestran una reducción importante en sus intensidades conforme el tiempo de reacción aumenta, lo cual sugiere que la oxidación fotocatalítica se orienta hacia el rompimiento del anillo aromático. Sin embargo, la desaparición de la banda a 283 nm es más rápida, revelando que la degradación total de la molécula está precedida por la posible formación de especies intermediarias como hidroquinona, catecol y benzoquinona (de acuerdo a lo reportado en otras investigaciones sobre la degradación de 2,4-DCF) [113,114], producto de la hidroxilación aromática por radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ generados en la superficie del semiconductor. Cabe mencionar, que con los otros sólidos estudiados se obtuvieron espectros de absorción similares, por lo cual de manera ilustrativa sólo se incluye el adquirido con el fotocatalizador PTi1.

Los porcentajes de degradación de 2,4-DCF obtenidos en ausencia y presencia de fotocatalizador se presentan en la figura 4.20.

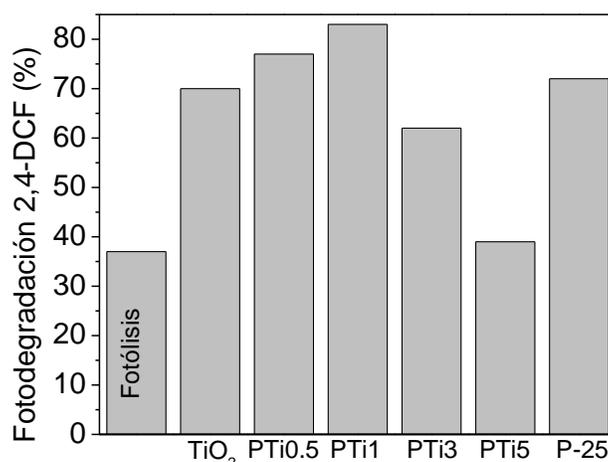


Figura 4.20 Porcentajes de degradación de 2,4-DCF usando los fotocatalizadores estudiados después de 3 horas de reacción

Se evidenció que la molécula se oxida en cierta medida por reacción directa con los fotones provenientes de la radiación UV, eliminándose alrededor del 37% del compuesto después de 3 horas de reacción. Sin embargo, en presencia del sólido TiO₂ sol-gel y de los fotocatalizadores fosfatados al 0.5, 1, 3 y 5%, se logró una degradación de la molécula del 70, 77, 83, 62 y 39% respectivamente, durante el mismo tiempo de reacción. De manera comparativa, también se realizó la prueba empleando el TiO₂ comercial obteniéndose una descomposición del contaminante de aproximadamente el 72%. Análogamente a lo observado en la oxidación de 4-CF, los materiales modificados con porcentajes bajos de fosfato muestran un mejor comportamiento fotocatalítico en la degradación de 2,4-diclorofenol respecto al TiO₂ sol gel y el material comercial. Sin embargo, contenidos de fosfato superiores al 3% ejercen un efecto negativo en la actividad.

La figura 4.21 compara la cantidad COT remanente en la solución después de 3 horas de reacción.

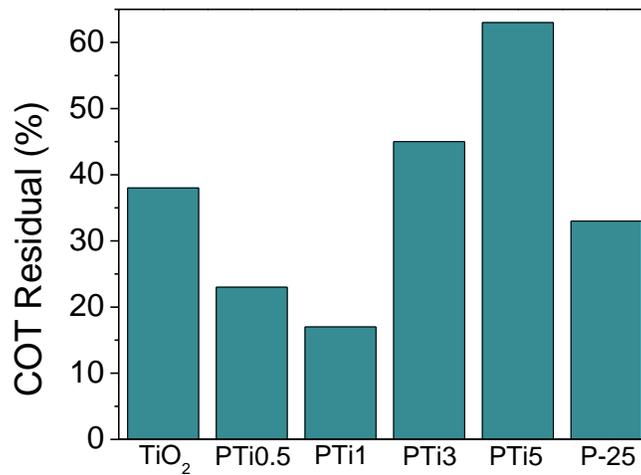


Figura 4.21. Porcentaje de Carbono Orgánico Total (COT) residual en la solución posterior a 3 horas de reacción fotocatalítica

Se observa una oxidación importante del contaminante con la mayoría de los sólidos, sin embargo empleando el fotocatalizador PTi1 la eliminación del carbono orgánico total es superior que la obtenida con los materiales de referencia. Los valores mayores de COT evidenciados en las reacciones en las que se usaron los fotocatalizadores PTi3 y PTi5, sugiriendo la formación predominante de aromáticos hidroxilados como especies intermediarias en lugar de la mineralización del compuesto. La degradación de 2,4-DCF se ajusta a una reacción de orden cero como se presenta en la figura 4.22.

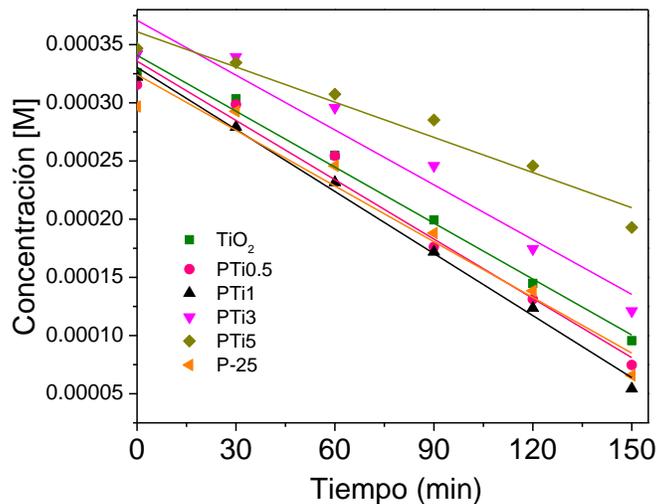


Figura 4.22 Cinética de orden cero para la fotodegradación de 2,4-DCF empleando los materiales estudiados

Los parámetros cinéticos obtenidos a partir del gráfico de la concentración de 2,4-DCF en función del tiempo de reacción se presentan en la tabla 4.6. Los resultados confirman que empleando el fotocatalizador fosfatado al 1% se logra degradar la mitad de la concentración inicial del

contaminante en un menor tiempo que el requerido cuando se utiliza el TiO₂ de referencia. Así mismo, se corrobora que la modificación del semiconductor con porcentajes bajos de fosfato (0.5 y 1%) aumenta la velocidad de oxidación de la molécula de 2,4-DCF indicando una mejora en sus propiedades fotocatalíticas.

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol

<i>Fotocatalizador</i>	$k \times 10^{-6}$ (M/min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO ₂	1.60	102	0.985
PTi0.5	1.70	93	0.972
PTi1	1.87	86	0.993
PTi3	1.57	109	0.939
PTi5	1.00	173	0.939
P-25	1.59	93	0.957

❖ *Análisis comparativo de la degradación los compuestos clorofenólicos estudiados:* De acuerdo a los resultados analizados anteriormente, se evidenció que la interacción directa de los contaminantes con la radiación de luz UV en ausencia de material fotocatalítico, conduce a una degradación superior del 2,4-DCF con relación al 4-CF. Similares resultados fueron reportados por Kuo [115], quien observó que la velocidad de reacción para la fotólisis directa irradiando a $\lambda = 300$ nm disminuye en el orden: 2,4-DCF > 4-CF > 2-CF. Por su parte, Moza y colaboradores [116] informaron que la fotólisis de triclorofenol es más rápida que la de clorofenol y diclorofenol en presencia de foto-oxidantes tales como H₂O₂.

Ahora bien, el fotocatalizador con mayor actividad en la degradación de los contaminantes fue el material fosfatado al 1% (PTi1), siendo las constantes de velocidad 1.77×10^{-6} y 1.87×10^{-6} M min⁻¹ para la oxidación de 4-CF y 2,4-DCF, respectivamente. De esta forma, se evidencia que la velocidad de la degradación de hidrocarburos clorados en medio acuoso es directamente proporcional al número de sustituyente cloro en el anillo aromático. Un orden cinético similar fue reportado por Sivalingam y colaboradores [117] en la fotodegradación de fenoles sustituidos usando TiO₂: pentaclorofenol > triclorofenol > diclorofenol > *p*-clorofenol.

Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que los mayores puntos de ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ sobre el anillo aromático sustituido, son las posiciones ricas en electrones *orto*- y *para*- debido al fuerte efecto mesomérico positivo (efecto-M+) del grupo hidroxilo del fenol. En este sentido, la presencia de una mayor cantidad de iones cloruro en el anillo en dichas posiciones, aumenta las posibilidades de la fotodegradación, razón por la cual en este estudio el 2,4-diclorofenol es el contaminante más vulnerable a los ataques de las especies oxidantes ($\cdot\text{OH}$).

❖ *Estudio de espectroscopía de fluorescencia para la detección de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$):* Con el objetivo de explorar el mecanismo de la degradación fotocatalítica de los compuestos clorofenólicos estudiados, se monitorizó la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) por espectroscopía de fluorescencia. Los radicales $\cdot\text{OH}$ se consideran como las especies activas más importantes en los procesos de fotodegradación, debido a sus propiedades altamente oxidantes.

En este sentido, para la detección de las especies $\cdot\text{OH}$, se empleó ácido tereftálico (AT) como molécula prueba captora de los radicales ya mencionados. Básicamente, el AT no fluorescente reacciona con los radicales hidroxilo para producir ácido 2-hidroxitereftálico (AHT) altamente fluorescente, cuya formación se puede determinar mediante mediciones de fluorescencia [118].

Los materiales estudiados fueron el TiO_2 de referencia y el fotocatalizador fosfatado al 1% con el cual se obtuvo el mejor comportamiento en la degradación de los dos compuestos clorofenólicos. Así mismo, de manera comparativa se estudió la reacción en ausencia de material fotocatalítico (fotólisis). Los espectros obtenidos se presentan en las figuras 4.23 a), b) y c), los cuales exhiben una banda de emisión alrededor de los 425 nm característica de la fluorescencia emitida por la molécula AHT. En los tres casos se observa que la intensidad de la señal mencionada incrementa con el tiempo de reacción, sin embargo con el material fosfatado se alcanzan intensidades superiores sugiriendo que este fotocatalizador puede favorecer en mayor medida la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ bajo irradiación de luz UV.

La intensidad de la fluorescencia aumenta linealmente con respecto al tiempo tanto en presencia como en ausencia de fotocatalizador (figura 4.23 d)). De esta forma, las pendientes calculadas del gráfico de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de reacción, son proporcionales a la velocidad de formación de los radicales hidroxilos [119]. Por tal razón, el fotocatalizador PTi1 presenta la mayor velocidad de generación de especies $\cdot\text{OH}$, siendo 2.4 veces superior que la velocidad obtenida en ausencia de fotocatalizador y 1.6 veces mayor que la observada con el material de referencia TiO_2 .

Los resultados indican una correlación directa entre la fotoactividad y la velocidad de formación de los $\cdot\text{OH}$, confirmando de esta manera el mejor comportamiento fotocatalítico del material fosfatado en las reacciones de degradación de los clorofenoles estudiados con relación al material de referencia. Posiblemente, la presencia de las especies fosfato ancladas en la superficie del semiconductor favorecen la separación de los portadores de carga fotogenerados, aumentando las posibilidades de formación de radicales $\cdot\text{OH}$ a partir de la reacción entre los huecos (h^+) con las moléculas de agua adsorbidas en el material.

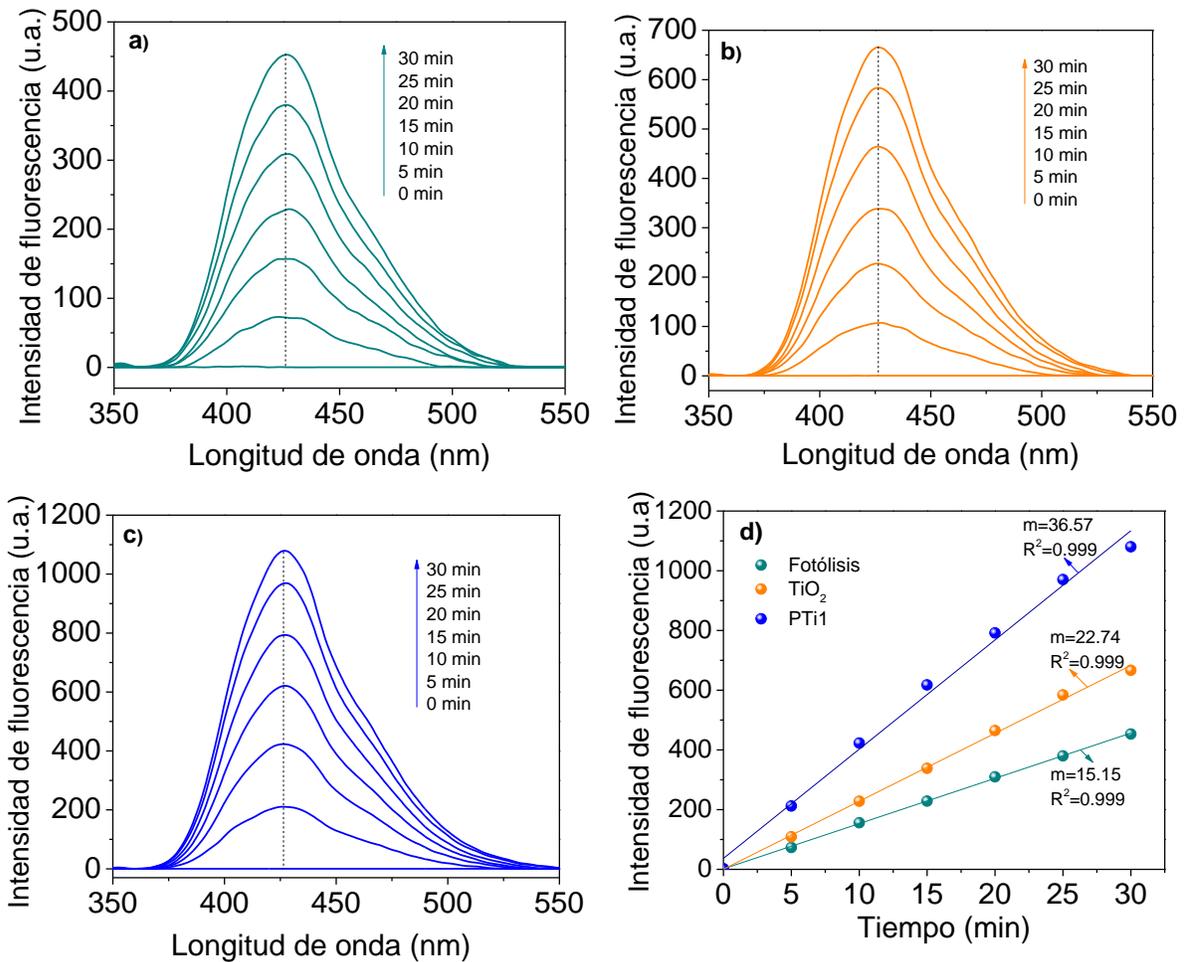


Figura 4.23 Espectros de fluorescencia del ácido tereftálico **a)** fotólisis, **b)** TiO_2 , **c)** PTi1 y **d)** perfil de la velocidad lineal de la formación de los radicales $\cdot\text{OH}$

❖ **Mecanismo de reacción:** La fosfatación *in-situ* del TiO_2 favorece la generación de especies fosfato ancladas en la superficie del semiconductor. Cuando el fotocatalizador fosfatado calcinado a 400°C se pone en contacto con la solución del contaminante en condiciones aeróbicas y se irradia con luz UV ($\lambda=254\text{ nm}$) se produce la generación del par electrón-hueco responsable de los procesos de oxidación y reducción. La carga negativa de los grupos fosfato posiblemente generan una carga parcial positiva sobre los átomos de titanio, que induce la migración del electrón (e^-) fotogenerado a la superficie del semiconductor en donde participará en la reducción del oxígeno a radical superóxido, reduciendo de esta forma las posibilidades de recombinación. Por su parte los huecos (h^+) una vez en la superficie reaccionan con las moléculas del agua para generar los radicales $\cdot\text{OH}$ conocidos por ser especies oxidantes fuertes, o interactúan directamente con el contaminante ocasionando su degradación. Una ilustración acerca del papel de los fosfatos en la superficie del TiO_2 en el proceso fotocatalítico de degradación se presenta en la figura 4.24.

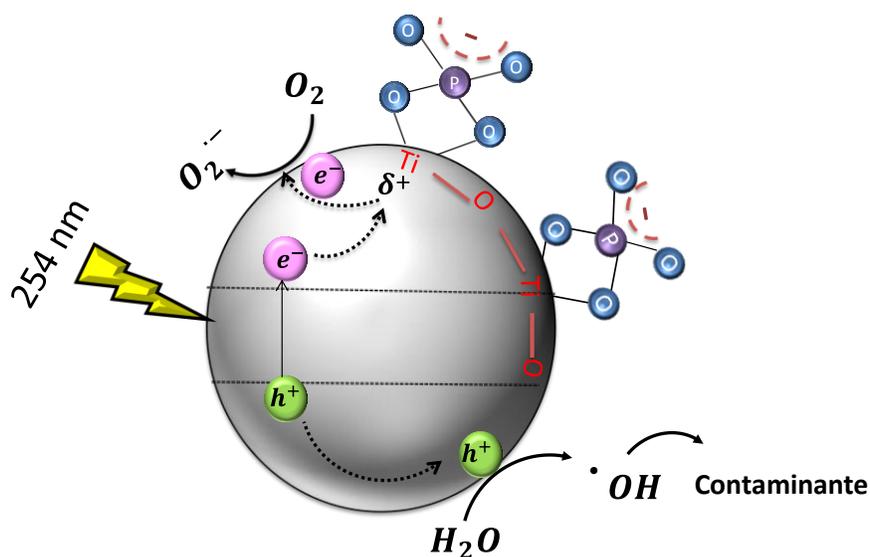


Figura 4.24 Ilustración acerca del papel de los fosfatos anclados en la superficie de TiO_2 en el proceso fotocatalítico de degradación

❖ *Reutilización del fotocatalizador PTi1:* Un parámetro importante para evaluar la aplicación de los fotocatalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos consiste en la realización de los experimentos de reciclaje. En este sentido, en el presente trabajo se llevó a cabo el estudio del reciclaje del fotocatalizador PTi1, el cual fue recuperado favorablemente de la solución reactante y se sometió a tratamiento térmico a 400°C por 3 horas. El comportamiento fotocatalítico del sólido calcinado y reciclado estudiado en la degradación de 4-CF y 2,4-DCF después de tres horas de reacción se presenta en la figura 4.25.

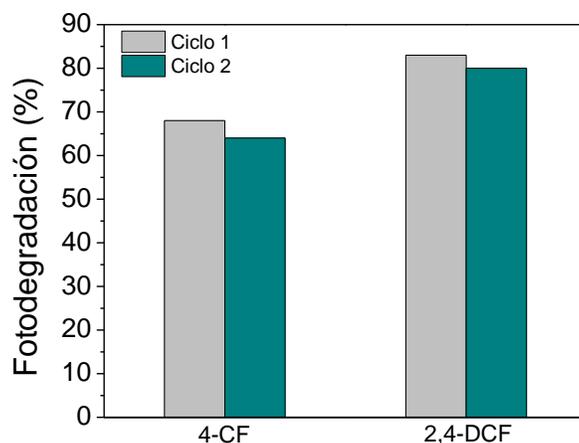


Figura 4.25 Estudio del reciclaje del fotocatalizador PTi1 en la degradación de 4-CF y 2,4-DCF

Como se observa en la figura anterior, el porcentaje de degradación del 4-CF disminuye desde 68% a 64% y en el caso de la oxidación del 2,4-DCF se evidencia una disminución desde el 83% al 80%. Estos resultados sugieren que el fotocatalizador fosfatado puede emplearse como un material reutilizable prometedor para la remoción de compuestos clorofenólicos.

4.2 Fotocatalizadores de TiO₂-fluorados empleados en la reducción de 4-NF

4.2 Fotocatalizadores de TiO₂ fluorados empleados en la reducción de 4-NF

4.2.1 Caracterización de los materiales TiO₂ y TiO₂ fluorados (TiF)

❖ *Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX):* El análisis semi-cuantitativo del contenido de flúor del fotocatalizador TiF1 se llevó a cabo empleando la técnica EDX. Con el fin de hacer una comparación, se realizó el análisis del material de referencia TiO₂. Los espectros de las muestras estudiadas se presentan en la figura 4.26. Las señales características del titanio (Ti) y oxígeno (O) a 4.50 y 0.52 keV se pueden observar claramente en los dos materiales. Para el caso del fotocatalizador TiF1, alrededor de los 0.67 keV se distingue la señal típica del flúor.

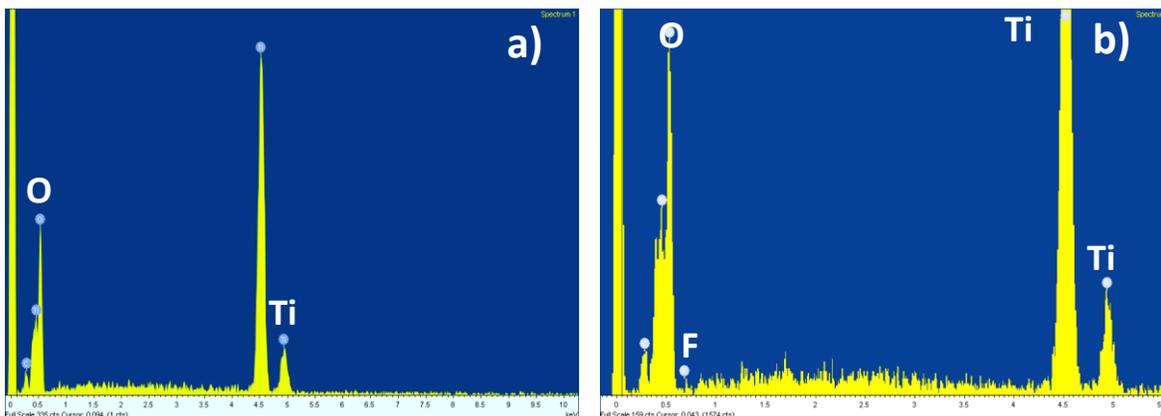


Figura 4.26 Espectros EDX de a) TiO₂ y b) TiF1 calcinadas a 400 °C

El contenido de flúor del sólido TiF1 determinado a partir de los resultados de EDS fue de 1.5%. Claramente el porcentaje del anión es superior a la cantidad adicionada durante la preparación del material, lo que podría estar relacionado con la pérdida de agua y alcohol durante la activación del fotocatalizador a una temperatura de 400 °C.

❖ *Difracción de rayos X (DRX):* Los patrones de difracción de rayos X de TiO₂ fluorada y TiO₂ sin modificar calcinadas a 400 °C se muestran la figura 4.27 a). Todas las muestras exhiben picos de difracción definidos a ángulos 2θ alrededor de 25.4° (1 0 1), 37.8° (0 0 4), 48.1° (2 0 0), 53.9° (1 0 5), 55.1° (2 1 1), 62.6° (2 0 4) y 75.2° (2 1 5), característicos de la fase anatasa del TiO₂ (JCPDS 84-1286), sin presencia de señales asociadas a planos de reflexión de la fase rutilo. Este resultado indica que la fluoración *in-situ* estabiliza la estructura cristalina del semiconductor, manteniéndose la formación preferencial del polimorfo anatasa. Observando en detalle los difractogramas, se evidencia que con el aumento en el contenido de flúor, la intensidad de las señales de difracción incrementa y el ancho medio de los picos disminuye, lo que podría estar relacionado con la formación de muestras más cristalinas, y por tanto, con un tamaño de cristalito superior al del TiO₂ de referencia.

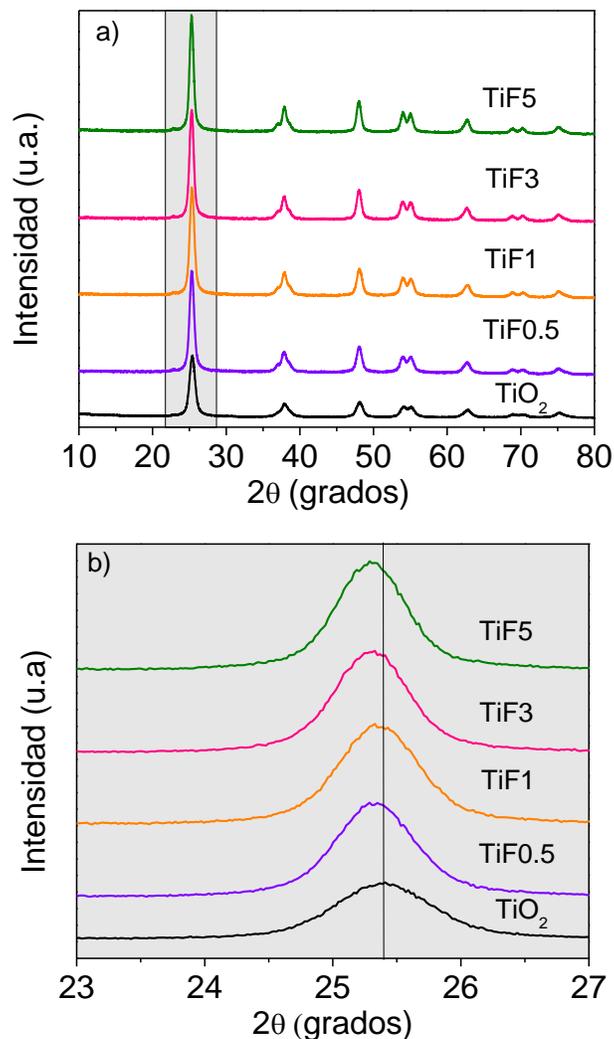


Figura 4.27 a) Patrones de difracción de rayos X de TiO₂ and TiO₂ fluoradas calcinadas a 400°C y **b)** Ampliación del plano de mayor intensidad (1 0 1)

Por otro lado, con el fin de evidenciar posibles corrimiento de las señales de difracción ocasionadas por la fluoración, se analizó el pico asociado al plano cristalino (1 0 1). En la figura 4.27 b) se evidencia el desplazamiento del pico de difracción a 25.4° hacia ángulos 2θ menores cuando TiO₂ se modificada con flúor. Este desplazamiento sugiere la posible inserción de especies de F⁻ en la estructura cristalina del TiO₂. Teniendo en cuenta que el radio iónico de oxígeno es 1.36 Å y el de flúor es 1.30 Å, para un número de coordinación de III [120], el desplazamiento de la señal de difracción estaría relacionado con la sustitución de especies O²⁻ por F⁻. En consecuencia la incorporación del anión fluoruro en la red causa ligeras modificaciones en los parámetros de red como se observa en la tabla 4.7. Claramente no hay un cambio significativo a lo largo de los parámetros “a” y “b” (a=b), mientras que el parámetro “c” presenta un ligero cambio con la fluoración, sugiriendo que la sustitución de sitios de O²⁻ por aniones fluoruro podría conducir a una cierta distorsión de la red cristalina [121].

Tabla 4.7. Parámetros estructurales de las muestras TiO₂ and TiO₂ fluoradas calcinadas a 400°C

Fotocatalizador	2θ	d _{hkl}	Parámetros de red (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
TiO ₂	25.4076	3.510	a=b=3.772, c=9.511	10.1
TiF0.5	25.3249	3.506	a=b=3.772, c=9.511	12.2
TiF1	25.3224	3.510	a=b=3.777, c=9.522	12.6
TiF3	25.3093	3.511	a=b=3.779, c=9.526	13.0
TiF5	25.2938	3.516	a=b=3.779, c=9.538	13.9

El tamaño promedio del cristalito se estimó a partir de la ampliación de la señal a 25° correspondiente al plano (1 0 1) y empleando la ecuación de Scherrer (Tabla 4.7). El tamaño de cristalito estimado para el fotocatalizador TiO₂ sol-gel es 10.1 nm. Sin embargo, se observa que con el incremento del contenido de flúor, éste también aumenta alcanzándose tamaños de alrededor de 13.9 nm cuando el semiconductor se modifica al 5%. Estos resultados confirman que la presencia de iones fluoruro promueve la cristalización y el crecimiento de los cristalitos de anatasa.

❖ *Propiedades texturales:* Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución promedio del tamaño de poro de TiO₂ y de las muestras modificadas con flúor calcinadas a 400°C se presentan en la figura 4.28. Como se observa, los cinco sólidos presentan isotermas tipo IV, indicando que los materiales están formados principalmente de mesoporos [79]. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC relacionada con los bucles de histéresis, las muestras TiO₂, TiF0.5 y TiF1 presentan histéresis tipo H2 en el rango de presión relativa de 0.4-0.8, sugiriendo que los poros tienen forma de “cuello de botella” [122]. Sin embargo, la modificación del material con porcentajes de flúor mayores al 1% induce cambios en la forma de los poros. De esta manera, para el caso de los fotocatalizadores TiF3 y TiF5, la forma del bucle de histéresis cambia al tipo H1. El bucle de histéresis tipo H1 en el intervalo de presión relativa de 0.64-0.91 se asocia con poros cilíndricos uniformes o aglomerados de partículas esferoidales [123].

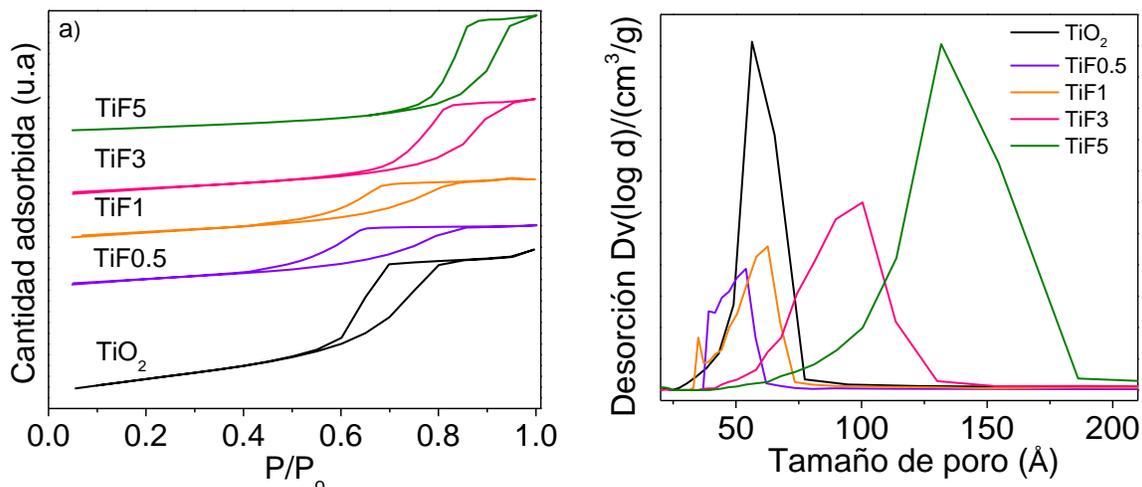


Figura 4.28 a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y **b)** Distribución de tamaño de poro de TiO₂ y TiO₂ fluoradas calcinadas a 400 °C

Los valores de área superficial, tamaño y volumen de poro de los materiales estudiados se presentan en la tabla 4.8. El TiO_2 de referencia presenta un área de $126 \text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo la modificación con flúor causó una disminución significativa de esta propiedad textural. Las áreas superficiales específicas están relacionadas con la cristalinidad de los materiales; una mayor cristalinidad usualmente implica cristales de tamaño mayor y por lo tanto la generación de superficies específicas más pequeñas.

Tabla 4.8. Propiedades texturales de las muestras TiO_2 y TiO_2 fluoradas calcinadas a 400°C

Fotocatalizador	Área superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)	Dimensión fractal (D)	
				D_{ads}	D_{des}
TiO_2	126	56	0.23	2.40	2.39
TiF0.5	59	53	0.10	2.43	2.43
TiF1	64	62	0.12	2.46	2.46
TiF3	66	100	0.18	2.47	2.47
TiF5	73	132	0.28	2.49	2.49

Ahora bien, realizando una comparación entre las muestras fluoradas, con el aumento del porcentaje del anión se evidencia que se presenta un incremento tanto de las áreas superficiales como del tamaño de los poros, lo cual podría estar relacionado con un cambio en la rugosidad del material. Con esto en mente, se realizó la determinación del parámetro de dimensión fractal D que toma valores entre 2 y 3 y se emplea para la descripción de irregularidades que reflejan la rugosidad de la superficie de los poros. Dimensiones fractales que van desde 2 indican superficies perfectamente lisas y valores de $D=3$ sugieren superficies similares a esponjas. El incremento de los valores desde 2 a 3 es proporcional al grado de irregularidades en la superficie [124].

De manera ilustrativa en las figuras 4.29 a) y b) se presentan los resultados del análisis de las ramas de adsorción-desorción de las isotermas aplicando el método Frenkel-Halsey-Hill (FHH) de los fotocatalizadores TiO_2 y TiF5.

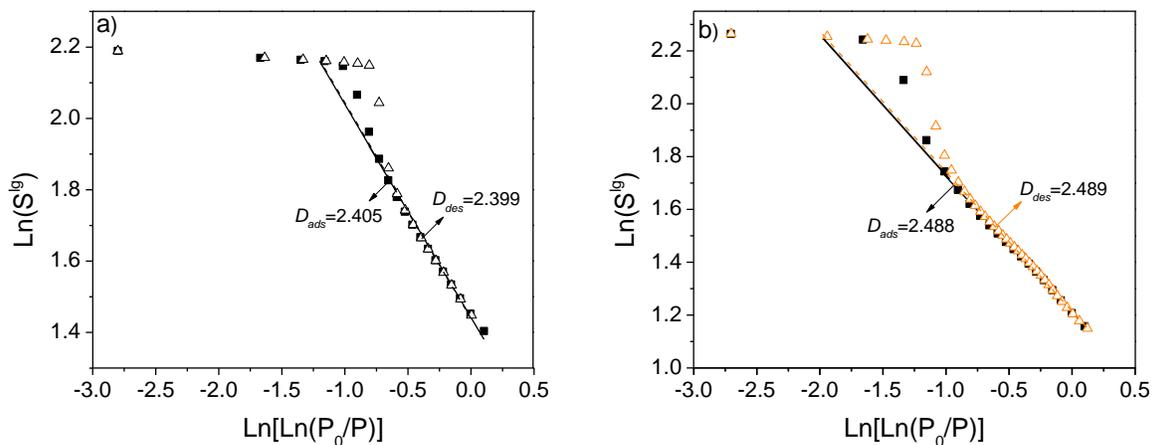


Figura 4.29 Análisis fractal por el método de FHH para los fotocatalizadores a) TiO_2 y b) TiF5

Los valores de D calculados para los cinco materiales estudiados se reportan en la tabla 4.8. Como se observa, la fluoración del TiO_2 induce un ligero incremento en el parámetro de dimensión fractal pasando de 2.39 a 2.49 para los fotocatalizadores TiO_2 y TiF_5 , respectivamente. El cambio en la rugosidad de los materiales podría ser consecuencia del posible anclaje de especies de flúor en la superficie del semiconductor que conducen a un aumento el grado de irregularidades en el material.

❖ **Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis:** Con el fin de evidenciar la influencia de la modificación del TiO_2 con flúor con relación a su respuesta óptica, se obtuvieron los correspondientes espectros de reflectancia difusa UV-Vis en el rango comprendido entre 360-500 nm (Figura 4.30 a)).

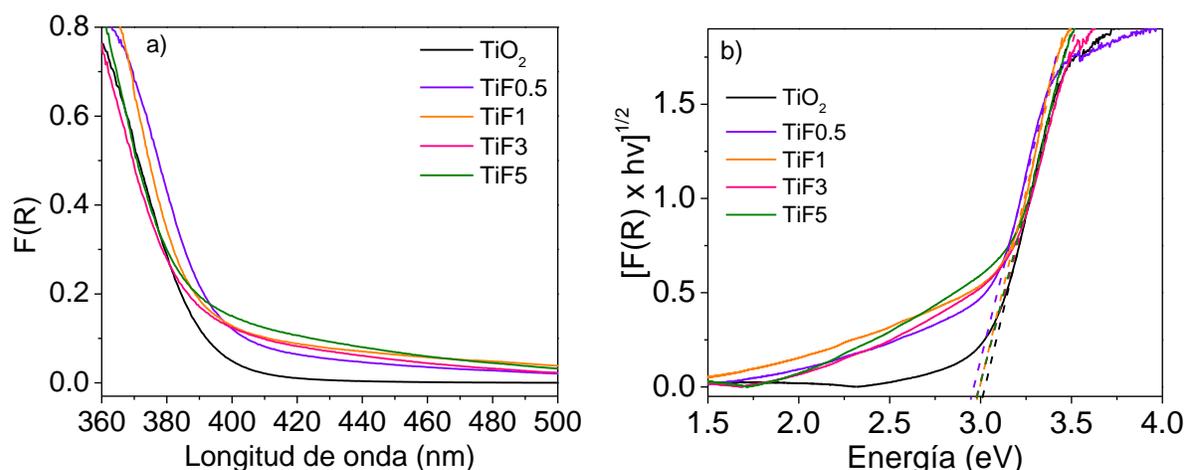


Figura 4.30 a) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de TiO_2 y TiO_2 fluoradas calcinadas a 400°C , **b)** Espectros Kubelka-Munk modificados para el cálculo de E_g de los materiales estudiados

El borde de banda de absorción típico del semiconductor TiO_2 se observó alrededor de los 411 nm. Como se puede observar, los sólidos fluorados además de evidenciar una absorción fuerte en el rango UV muestran un ligero corrimiento hacia longitudes de onda superiores. Los valores de energía de banda prohibida (E_g) listados en la tabla 4.9, se calcularon a partir del gráfico de la ecuación de Kubelka-Munk modificada $[F(R) \times hv]^{1/2}$ en función de la energía de luz adsorbida (figura 4.30 b)).

Tabla 4.9 Valores de energía de banda prohibida de las muestras TiO_2 y TiO_2 fluoradas calcinadas a 400°C

Fotocatalizador	Energía de banda prohibida (eV)
TiO_2	3.01
TiF0.5	2.96
TiF1	2.98
TiF3	2.98
TiF5	2.98

La energía de banda prohibida calculada para el fotocatalizador TiO_2 sol-gel fue de 3.01 eV y para los materiales fluorados fue de alrededor 2.98 eV. Los resultados de los análisis de difracción de rayos X indican un desplazamiento ligero de las señales de difracción, lo que sugiere la sustitución de aniones O^{2-} por especies F^- en la red del TiO_2 . Sin embargo, los valores de energía de banda prohibida son muy cercanos, indicando que la inserción de flúor en la red del semiconductor no causa un cambio significativo en sus propiedades electrónicas. Estos resultados están de acuerdo con las observaciones reportadas por otros autores [51,126,127], que afirman que el dopado del TiO_2 con flúor no afecta drásticamente las propiedades de absorción del material. Sin embargo, no se descarta la posible formación de especies Ti^{3+} como un resultado de la inserción de iones fluoruro en la red del TiO_2 . Estas especies podrían ser las responsables del corrimiento ligero del borde de absorción a longitudes de onda superiores.

❖ **Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier:** Los espectros de infrarrojo del fotocatalizador TiO_2 y de los materiales fluorados calcinados a 400°C se muestran en la figura 4.31. Las bandas de vibración de estiramiento de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti se observan en la región comprendida entre $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (figura 4.31 a)) [127].

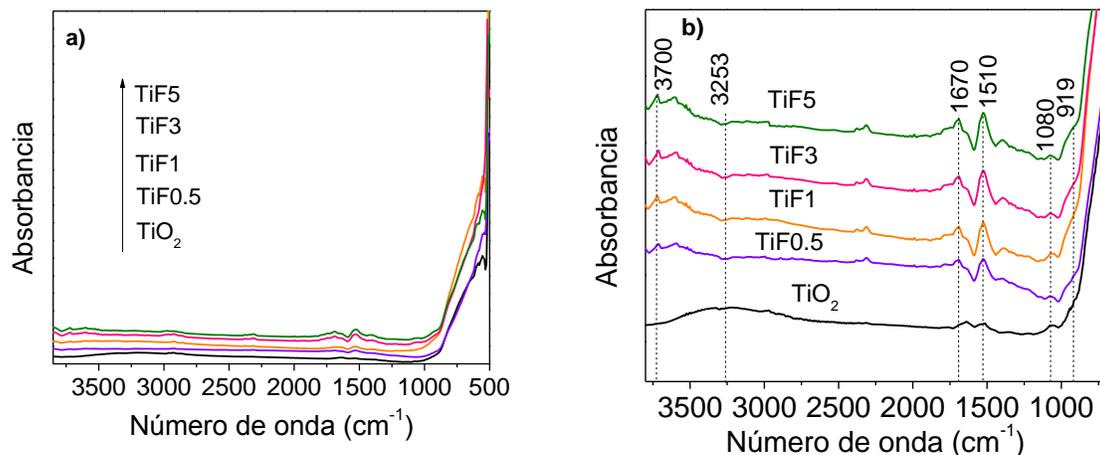


Figura 4.31 a) Espectros infrarrojos de los materiales TiO_2 y TiF calcinados a 400°C , b) ampliación de los espectros infrarrojo

Con el objetivo de visualizar de una mejor manera las bandas de vibración de las especies, se realizó una ampliación del espectro infrarrojo como se presenta en la figura 4.31 b). Alrededor de los 919 cm^{-1} se evidencia un hombro pequeño en los materiales fluorados. Esta señal se asocia con la vibración de estiramiento del enlace Ti-F, indicando la presencia de especies de flúor adsorbidos químicamente en la superficie del TiO_2 [128]. La banda de vibración relacionada con las especies Ti-F-Ti se identifica en la región del infrarrojo lejano en el intervalo de $254\text{ a }311\text{ cm}^{-1}$ [129], sin embargo su determinación no pudo ser realizada, debido a que el equipo empleado no es sensible en esa región.

Una banda cerca de 1080 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace Ti-OH se detectó en todos los materiales [130]. La señal a 1510 cm^{-1} se asigna a la combinación de los modos de estiramiento simétrico y asimétrico de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del TiO_2 y la banda a 1670 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de los enlaces H-O [131-132]. Una banda amplia alrededor de los 3253 cm^{-1} asignada a agua adsorbida [98] se evidenció en el espectro del TiO_2 . Sin embargo, la fluoración del material condujo a la generación de grupos

hidroxilo aislados detectados a 3700 cm^{-1} [98]. La intensidad de las señales a 1510 y 1670 en los materiales modificados es mayor que aquella evidenciada en el TiO_2 , indicando que la fluoración aumenta la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie del semiconductor. Similares resultados han sido reportados por otros autores, quienes confirman el incremento en el contenido de grupos OH en la superficie posterior a la fluoración [111,133,134].

❖ **Análisis térmico:** Con el fin de analizar el comportamiento térmico de los materiales, se realizó el análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido (TGA y DSC por sus siglas en inglés, respectivamente) a la muestra TiO_2 sol-gel y a los fotocatalizadores TiF1 y TF3, elegidas como muestras representativas. El rango de temperatura evaluado fue de 25°C a 700°C y los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.32.

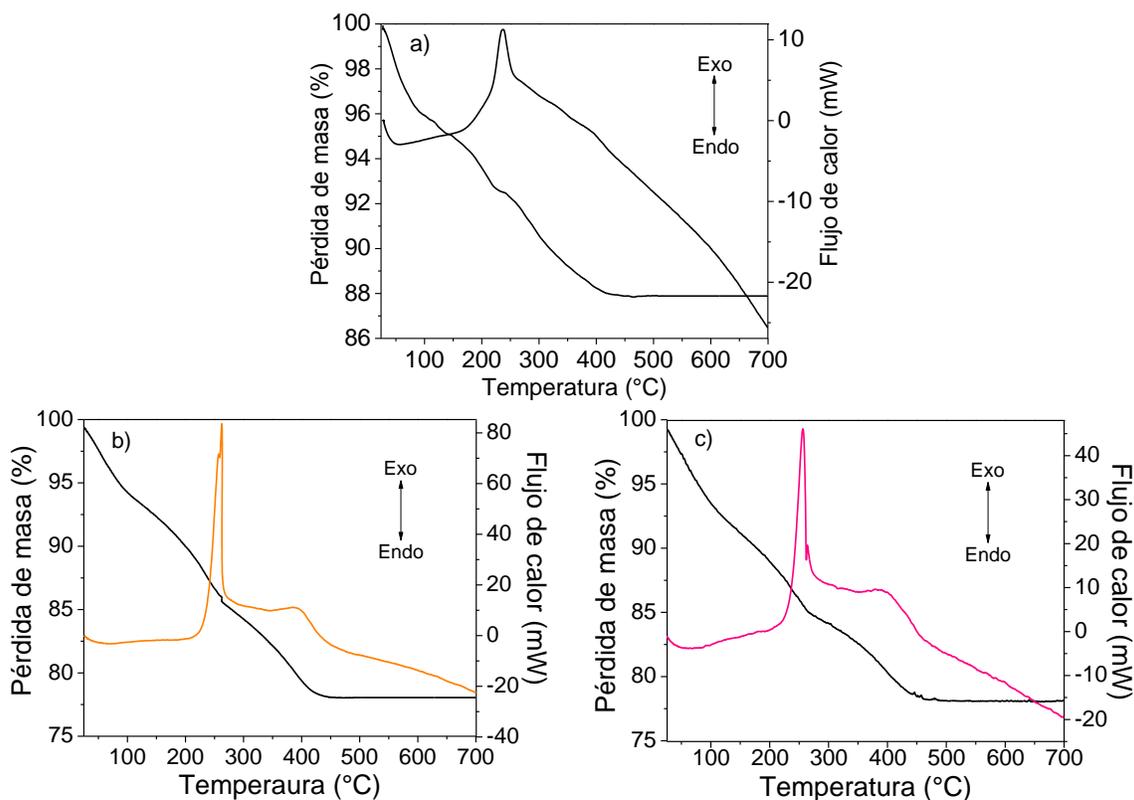


Figura 4.32 TGA y DSC de los fotocatalizadores a) TiO_2 , b) TiF1 y c) TiF3

Iniciando con la interpretación del análisis termogravimétrico, las pérdidas de masa totales estimadas para los materiales TiO_2 , TiF1 y TiF3 fueron 12.1% , 21.9% y 21.8% , respectivamente y se presentaron en tres etapas. Para el caso del sólido TiO_2 de referencia (figura 4.32 a)), en la primera etapa comprendida desde 25 a 125°C , ocurre una pérdida de masa de aproximadamente 4.6% , como resultado de la evaporación de agua y del solvente orgánico existente en la estructura del xerogel. En la segunda etapa que va desde 125°C a 230°C , se evidencia una pérdida de masa de alrededor de 2.7% , asociada a la eliminación de grupos hidroxilo quimisorbidos [103]. Por último, en el segmento de temperatura de 230°C a 420°C , se observa una pérdida de cerca del 4.7% de la masa del sólido, asignada a la oxidación de residuos de carbono provenientes de la síntesis y a la evaporación de agua quimisorbida [135,136].

Con relación a los materiales fluorados, en la segunda etapa la pérdida de masa de los fotocatalizadores TiF1 y TF3 fue de 8.2% y 7.7% y en la tercera etapa de 7.6% y 6.6%, respectivamente (figura 4.32 b) y 4.32 c)). Como se observa la reducción de las masas durante el tratamiento térmico es superior en las muestras modificadas que en el material de referencia. Estos resultados probablemente se asocian al grado de hidroxilación de los materiales generado durante la gelificación del n-butóxido de titanio en presencia de especies fluoruro, y está de acuerdo con las bandas intensas asociadas a los enlaces OH evidenciadas por espectroscopía infrarroja.

Ahora bien, las curvas de DSC revelan la formación de tres picos principales tanto en la muestra de referencia como en las muestras modificadas. Entre 50°C y 100°C se observa un pico endotérmico débil asociado a la desorción de agua. En el material de referencia aparece un pico exotérmico a 237°C y en los fotocatalizadores fluorados se observa a 255 °C, que corresponde a la deshidratación y la descomposición de las sustancias orgánicas contenidas en el xerogel. La diferencia en las intensidades y las posiciones de los picos obedecen al proceso de preparación del gel [137], en este sentido, dependen probablemente del catalizador de hidrólisis empleado (HNO₃ para TiO₂ y NH₄F para los materiales TiF). Finalmente, alrededor de los 400°C se observa un pico exotérmico relacionado con la combustión de compuestos orgánicos residuales. Además, alrededor de esta última temperatura, tiene lugar la cristalización del TiO₂ a la fase anatasa. El pico exotérmico es más intenso y definido en los materiales modificados, lo que podría confirmar que la fluoración *in-situ* del TiO₂ promueve una mejora en la cristalización del semiconductor, corroborando de esta forma los resultados observados por difracción de rayos X.

❖ *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):* Se realizaron las medidas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X a los fotocatalizadores TiO₂, TiF1 y TiF3. Debido a que los resultados de las muestras TiF1 y TiF3 son similares, para efectos prácticos se muestran los espectros del sólido TiF1. En la figura 4.33 a) se presenta el espectro XPS de las dos muestras estudiadas, en las cuales se revela la presencia de los elementos titanio (Ti), oxígeno (O) y carbono (C) con picos fotoelectrónicos a energías de enlace de 458.9 eV (Ti 2p), 530.18 eV (O 1s) y 284.8 eV (C 1s). El pico del elemento C se atribuye a carbono superficial adventicio. En el espectro del sólido TiF1, se observa además un pico localizado a 684.4 eV, que corresponde a la energía del enlace de F 1s.

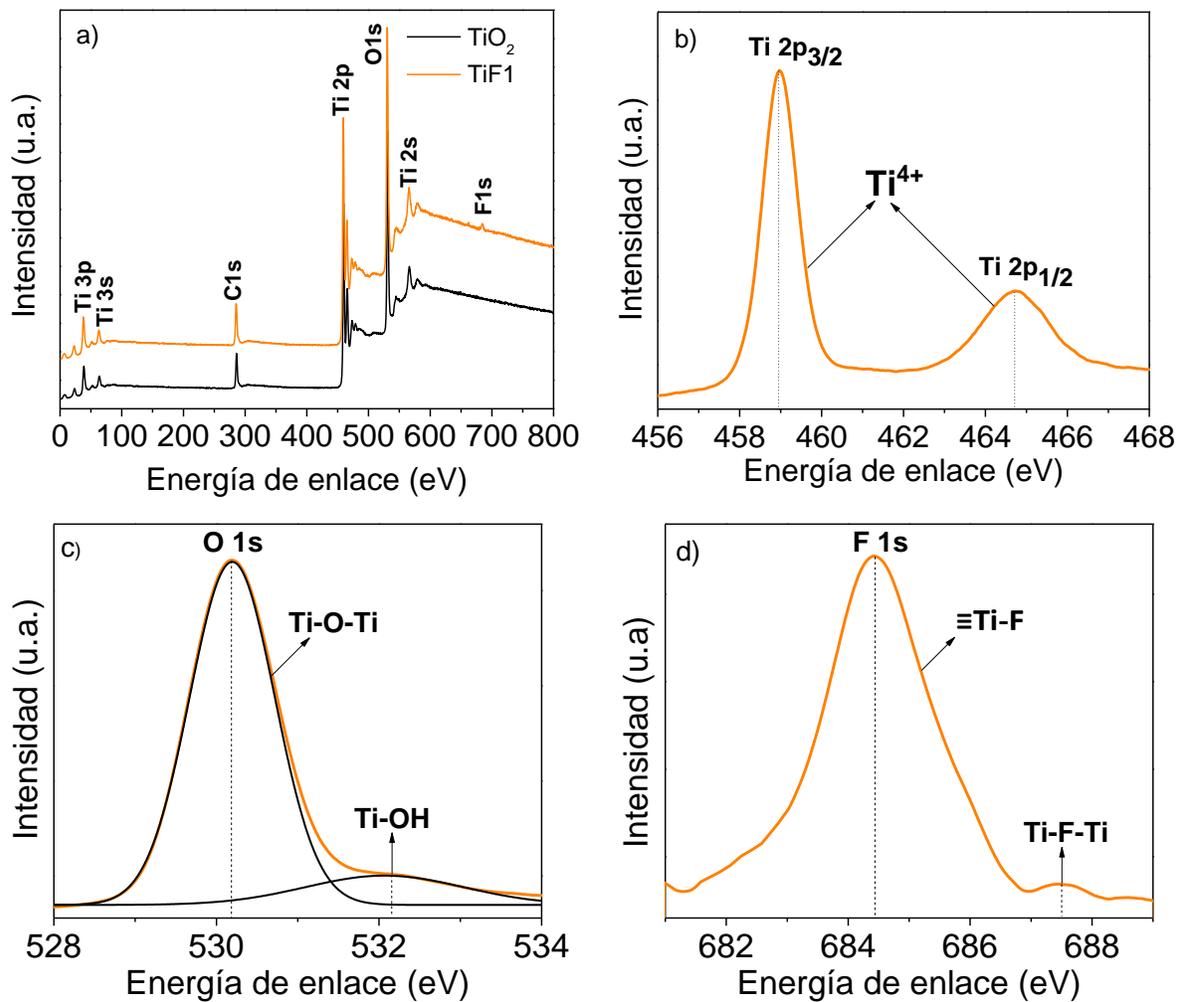


Figura 4.33 a) Espectros XPS de TiO_2 y TiF1 , espectros XPS de alta resolución de b) $\text{Ti}2p$, c) $\text{O}1s$ y d) $\text{F}1s$ del fotocatalizador TiF1 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$

Los espectros de alta resolución de $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$ y $\text{F}1s$ del fotocatalizador TiF1 se muestran en las figuras 4.33 b) – 4.33 d). El espectro de $\text{Ti}2p$ (figura 4.33 b)) muestra dos componentes alrededor de 458.9 eV y 464.7 eV asociados a las energías de enlace para $\text{Ti}2p_{3/2}$ y $\text{Ti}2p_{1/2}$, respectivamente. Estas señales son características de iones Ti^{4+} en la red de TiO_2 [138]. El espectro $\text{O}1s$ (figura 4.33 c)) se deconvolucionó mediante la adición de dos picos de forma Gaussiana centrados a 530.1 eV y 532.1 eV , que son representativos de enlaces Ti-O-Ti en la red y grupos hidroxilo superficiales (Ti-OH), respectivamente [139]. La región $\text{F}1s$ está compuesta por dos contribuciones (figura 4.33 d)): i) iones fluoruro en la superficie del material del tipo $\equiv\text{Ti-F}$ con una energía de enlace de 684.4 eV , sin la generación de centros reducidos Ti^{3+} y ii) iones fluoruro sustituyendo especies O^{2-} en la red de TiO_2 , del tipo Ti-F-Ti con una energía de enlace de 687.5 eV [138]. La señal asociada a las especies $\equiv\text{Ti-F}$ es más predominante (98%) que el pico de Ti-F-Ti (2%), indicando la existencia de una mayor cantidad de especies de flúor enlazadas al titanio en la superficie del material. Finalmente, el contenido de flúor estimado en los fotocatalizadores TiF1 y TiF3 fue de 1.22% y 3.10%, y como se determinó por EDX, los valores son ligeramente superiores

a la cantidad adicionada durante la síntesis de los materiales, lo que podría ser resultado de la pérdida de agua y alcohol durante la activación de los fotocatalizadores a 400 °C.

4.2.2 Reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol (4-NF)

La capacidad fotocatalítica de los materiales se evaluó en la reducción de la molécula 4-nitrofenol, un compuesto orgánico ampliamente utilizado en la manufactura de medicamentos, fungicidas, insecticidas y colorantes, pero clasificado como contaminante prioritario por su toxicidad y capacidad de acumulación en la cadena alimenticia. La reducción del 4-NF conduce a la formación del 4-aminofenol (4-AF), conocido ampliamente por su uso como intermediario en la producción de medicinas analgésicas y antipiréticas como paracetamol, acetanilida y la fenacetina y por sus aplicaciones como revelador fotográfico, inhibidor de corrosión y agente colorante.

Previamente a la realización de las pruebas fotocatalíticas, se determinaron los contenidos óptimos del agente de sacrificio Na_2SO_3 y de fotocatalizador para las reacciones de reducción, como se presenta a continuación:

❖ *Determinación del contenido óptimo del agente de sacrificio Na_2SO_3 para la fotoreducción de 4-NF:* Con el propósito de disminuir las probabilidades de recombinación del par electrón-hueco ($e^- - h^+$) generado en el proceso fotocatalítico, se empleó sulfito de sodio (Na_2SO_3) como agente de sacrificio. De esta manera, se espera que el Na_2SO_3 interactúe con los huecos, donando sus electrones hasta la formación de radicales sulfito ($\text{SO}_3^{\cdot-}$), permitiendo de esta manera la disponibilidad de los e^- fotogenerados, que al transferirse desde la superficie del semiconductor al 4-nitrofenol, reducen el aceptor orgánico hacia la formación del 4-aminofenol.

Inicialmente, la solución de 4-NF se monitorizó por espectroscopía UV-Vis en presencia y en ausencia de Na_2SO_3 y los espectros de absorción obtenidos se presentan en la figura 4.34.

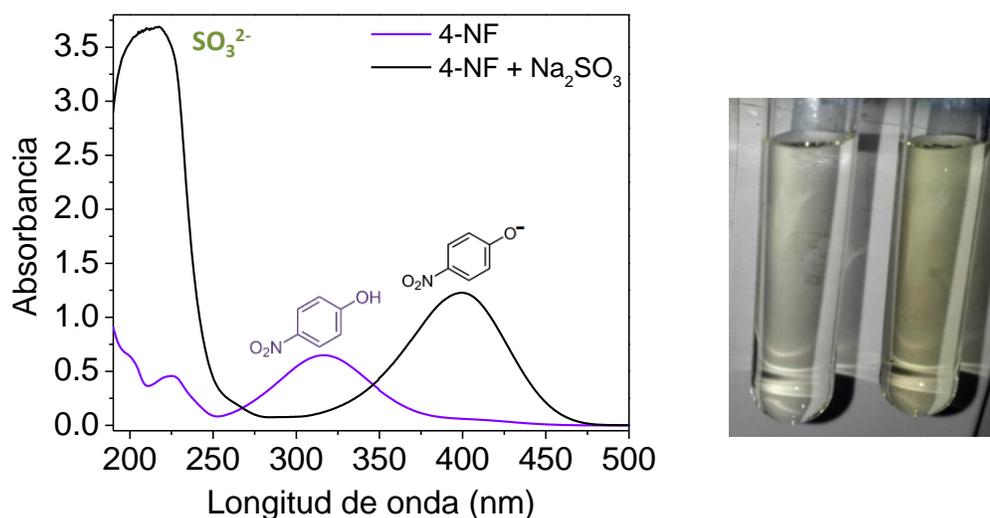


Figura 4.34 Espectros de absorción UV-Vis de 4-NF en ausencia y presencia de Na_2SO_3 . Cambio de color de la solución en presencia de Na_2SO_3

La reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol (4-AF) ocurre a partir de la formación del ión 4-nitrofenolato (4-NFato) como un intermediario de la reacción. En ausencia de sulfito de sodio, se

observa una banda de absorción a 230 nm atribuida a las transiciones electrónicas del anillo aromático y una banda con un máximo a 317 nm característica de las especies de 4-NF. Esta banda presenta un corrimiento hacia el rojo desde 317 a 400 nm en presencia de Na_2SO_3 , como consecuencia de la formación del ión 4-nitrofenolato que tiene lugar en medio alcalino [140]. El desplazamiento de la banda a longitudes de onda mayores está acompañado de un cambio en la coloración de la solución desde un amarillo claro a un amarillo intenso, lo cual está de acuerdo con las observaciones de Yang y colaboradores [141] en la reducción de 4-NF en presencia de NaBH_4 como agente de reductor. Además, se observa la aparición de una nueva banda intensa a 215 nm asociada a la presencia de iones sulfito SO_3^{2-} [140].

Ahora bien, con el objetivo de determinar la masa óptima de Na_2SO_3 para realizar las reacciones fotocatalíticas, se estudió la fotoreducción de 200 mL de una solución de 4-NF con una concentración de 10 ppm, empleando el fotocatalizador TiF1 y utilizando distintas cantidades del agente de sacrificio (50, 100, 200 y 300 mg) bajo radiación de luz UV. Las reacciones se siguieron por espectroscopía UV-Vis y los espectros obtenidos se presentan en la figura 4.35.

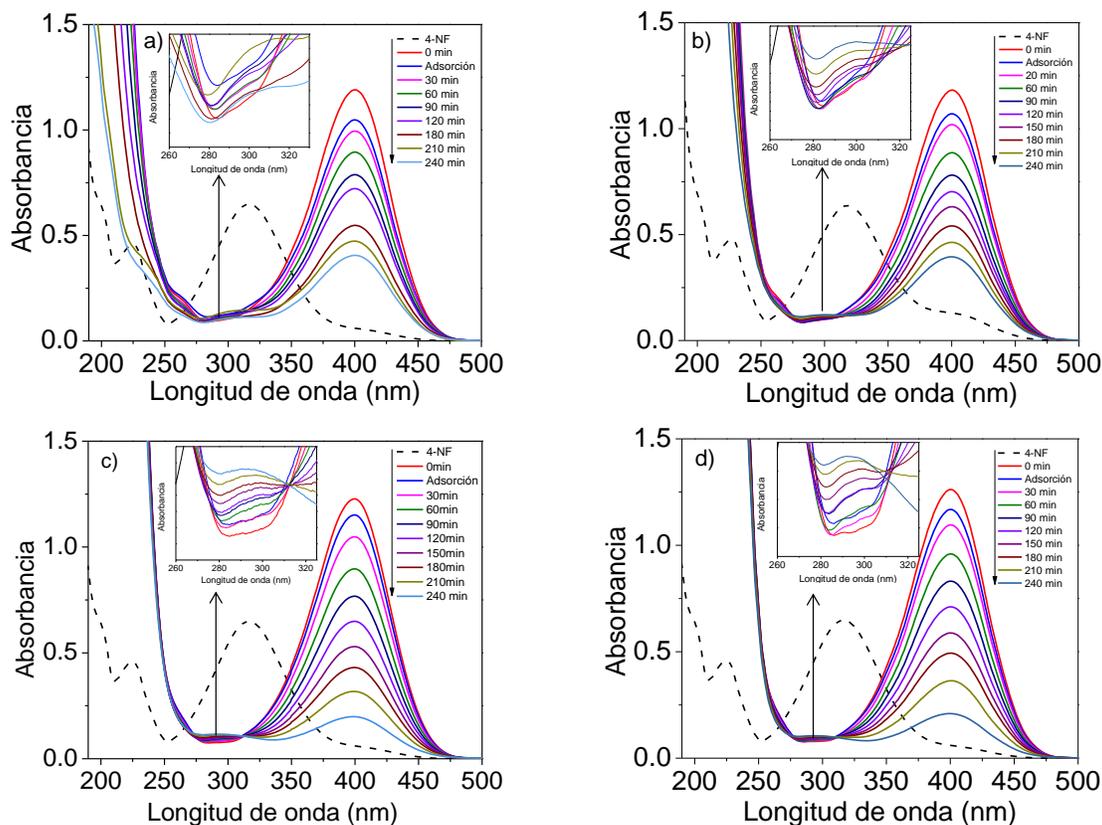


Figura 4.35 Espectros de absorción de la fotoreducción de 4-NF usando a) 50 mg, b) 100 mg, c) 200 mg y d) 300 mg de Na_2SO_3 empleando el fotocatalizador TiF1

Como se puede observar, con la evolución de las reacciones se presenta una disminución en la intensidad de la banda a 400 nm, que como se mencionó anteriormente se asocia al ion 4-nitrofenolato. En presencia de 50 mg de Na_2SO_3 (figura 4.35 a)) se estima que la banda

relacionada con los iones SO_3^{2-} (215 nm) también decrece sugiriendo que el agente de sacrificio se está consumiendo (oxidando) desde los primeros tiempos de reacción. Ahora bien, la adición de 100 mg de Na_2SO_3 (figura 4.35 b)) favorece la aparición de otra banda alrededor de 290 nm asociada a la formación del producto 4-aminofenol [142]; cabe mencionar que también se observa una ligera pérdida de la intensidad de la banda asociada a los iones sulfito. Aumentando el contenido del agente de sacrificio a 200 mg y 300 mg se puede ver que las bandas relacionadas con el 4-AF se hacen más intensas y definidas y se observa además la formación de dos puntos isobésticos a 271 y 313 nm que indican el equilibrio entre las especies 4-NF y 4-AF, sugiriendo que el 4-NFato se redujo totalmente a 4-aminofenol sin la formación de productos secundarios [143,144]. Además la banda a 215 nm permanece inalterada revelando que después de 4 horas de reacción no se consume la totalidad de los iones sulfito y la probabilidad de recombinación de los portadores de carga es menor.

La reacción de reducción de 4-NF empleando diferente contenido de sulfito de sodio y el fotocatalizador TiF1 se ajustó a una cinética de orden cero y las constantes de velocidad se presentan en la figura 4.36.

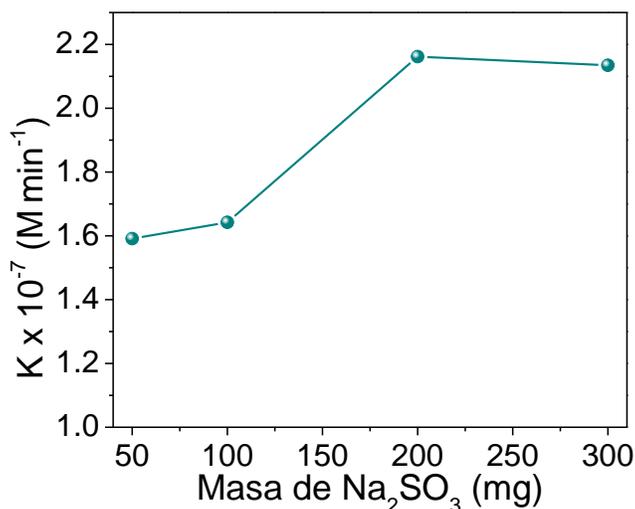


Figura 4.36 Constantes de velocidad en función del contenido de Na_2SO_3 en la reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol usando el fotocatalizador TiF1

La máxima velocidad de reacción en la reducción de 4-nitrofenol empleando la muestra TiF1 se logra adicionando 200 mg del agente de sacrificio y con 300 mg permanece constante. Posiblemente, contenidos inferiores aumentan las probabilidades de recombinación de los portadores de carga, debido a la oxidación rápida de los iones sulfito, lo que además explicaría la formación débil de la banda asociada al producto de reducción 4-AF en los espectros de absorción cuando se emplean 50 y 100 mg de Na_2SO_3 .

❖ *Determinación del contenido óptimo de fotocatalizador para la fotoreducción de 4-NF:* Una vez conocida la cantidad apropiada de sulfito de sodio como agente de sacrificio, se procedió a determinar la masa óptima de fotocatalizador para efectuar las reacciones de fotoreducción de 4-NF. En este sentido, se realizó la reducción de la molécula orgánica a una concentración de 10 ppm bajo irradiación de luz UV, empleando 200 mg de Na_2SO_3 y usando diferente contenido del fotocatalizador TiF1 (25, 50, 100 y 200 mg). Nuevamente, las reacciones

siguen un comportamiento cinético de orden cero y las constantes de velocidad en función de la masa de fotocatalizador se presentan en la figura 4.37.

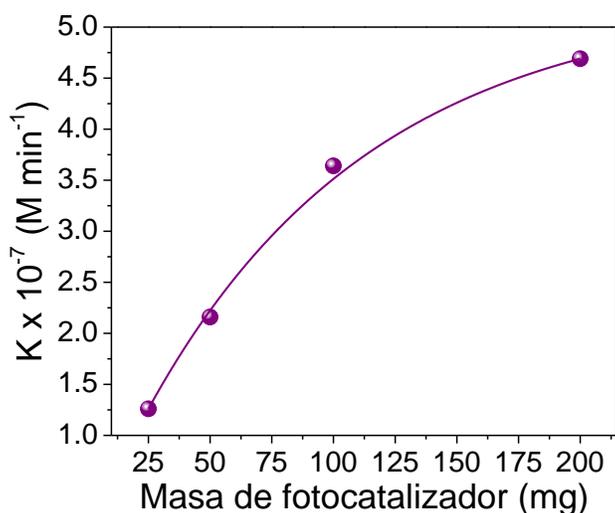


Figura 4.37 Efecto de la masa del fotocatalizador TiF1 en la fotoreducción de 4-nitrofenol en presencia de Na_2SO_3

A partir de los resultados observados en la figura anterior, se puede indicar que empleando contenidos muy bajos de fotocatalizador (25 mg) la reacción de reducción del 4-NF no es favorecida, debido posiblemente a pérdidas de la radiación de luz ultravioleta a través de la solución y por las paredes del reactor de vidrio empleado. Sin embargo, adicionando 50 mg del sólido, las probabilidades de absorción de la radiación UV aumentan y como consecuencia, la velocidad de reacción de fotoreducción de la molécula incrementa a aproximadamente al doble. Ahora bien, el empleo de masas de fotocatalizador a partir de 100 mg, además de causar una turbidez importante en la solución genera efectos de difusión que ocasionan que la velocidad de reacción tienda a ser constante. En este sentido, se determinó que el empleo de 50 mg de material fotocatalítico es suficiente para llevar a cabo la fotoreducción de la molécula 4-NF.

❖ *Reducción de 4-nitrofenol empleando los fotocatalizadores TiO_2 y TiO_2 fluorados (TiF):* Realizada la determinación de las condiciones óptimas de masas de Na_2SO_3 y fotocatalizador, se llevó a cabo la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales estudiados en la reducción de 4-nitrofenol. De manera ilustrativa en la figura 4.38 se presenta el espectro de absorción UV-Vis de la solución reactante a diferentes tiempos de irradiación empleando 50 mg del fotocatalizador TiF1 y 200 mg del agente de sacrificio Na_2SO_3 .

Inicialmente, la solución se agitó con el fotocatalizador en la oscuridad por 30 minutos con el fin de asegurar la adsorción completa entre el sólido y la molécula orgánica. Posteriormente, se dio inicio a la irradiación con luz ultravioleta. Con la evolución de la reacción, la solución presentó una decoloración y se observó una disminución en la intensidad de la banda a 400 nm del espectro de absorción, mientras que alrededor de los 290 nm se observa claramente la formación de las bandas asociadas al producto de reacción 4-aminofenol.

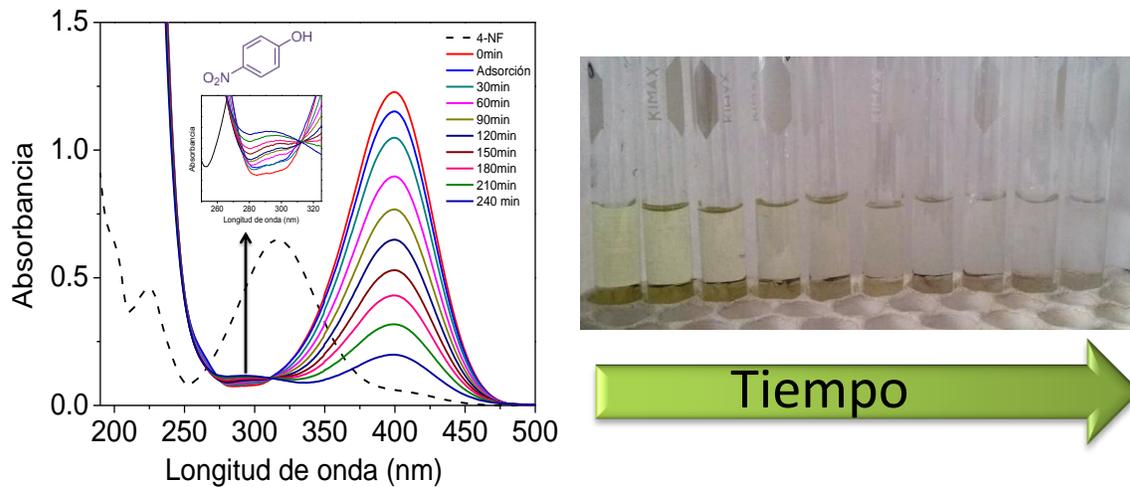


Figura 4.38 Espectros de absorción UV-Vis de la fotoreducción de 4-nitrofenol en presencia de Na_2SO_3 usando el fotocatalizador TiF1. Cambio de color de la solución a lo largo de la reacción

La variación de la concentración relativa del ion 4-nitrofenolato en función del tiempo de reacción se muestra en la figura 4.39. La irradiación de la solución reactante en ausencia de fotocatalizador (fotólisis) causó una disminución ligera en la banda de absorción el ión 4-NFato, sin embargo, no se observó la formación de la banda asociada al producto de reducción 4-aminofenol. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados reportados por Hernández y colaboradores [145].

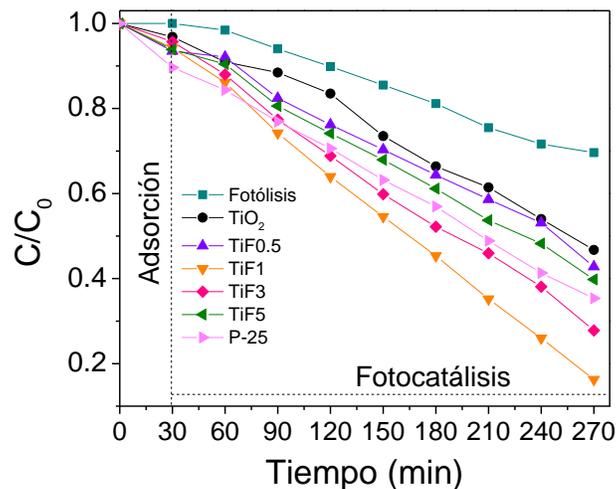


Figura 4.39 Variación de la concentración relativa (C/C_0) de 4-nitrofenolato en función del tiempo de reacción

Por otra parte, en presencia de TiO_2 y de los fotocatalizadores fluorados al 0.5, 1, 3 y 5% se favoreció una reducción de la molécula orgánica de 54, 57, 84, 73 y 61%, respectivamente, en un tiempo de reacción de 4 horas. De manera comparativa, también se estudió la reacción empleando el TiO_2 comercial Degussa P-25, con el cual se obtuvo una reducción de la molécula de alrededor

del 64%. A partir de estos resultados es claro que la fluoración del TiO_2 ejerce un efecto beneficioso en la reducción fotocatalítica del ion 4-NFato, reflejado en un incremento de la actividad fotocatalítica del semiconductor, que podría ser consecuencia del aumento de la cristalización de la fase anatasa. Adicionalmente, se evidencia que el contenido de flúor tiene una influencia importante sobre el comportamiento fotocatalítico. En este sentido, la mayor eficiencia se obtuvo con el fotocatalizador fluorado al 1%, mientras que con contenidos del anión superiores al 3% se observó una pérdida en la fotoactividad. Este comportamiento posiblemente es resultado de la disminución del área superficial, que no puede ser compensado por el aumento de la cristalinidad de los materiales y de que altas concentraciones de flúor se convierten en posibles centros de recombinación, ocasionando que el comportamiento fotocatalítico disminuya constantemente. Similares resultados fueron reportados por Yu y colaboradores [137] en la fotodescomposición de acetona con dióxido de titanio fluorado.

Con fines comparativos se sintetizó un fotocatalizador de TiO_2 fluorado al 1% por impregnación y de acuerdo a los espectros de absorción que se presentan en el anexo B, se pudo evidenciar que con éste sólido no se logra la formación definida de la banda asociada al producto 4-AF ni los correspondientes puntos isobésticos. De esta manera, estos resultados indican que la fluoración in-situ del semiconductor favorece la estabilidad de las uniones del anión al semiconductor y como resultado la obtención de una mejora en el comportamiento fotocatalítico respecto al material preparado por impregnación.

El perfil de las reacciones indica que siguen una cinética de orden cero ($[C] = [C_0] - kt$) como se muestra en la figura 4.40. De esta forma, los datos experimentales de cada muestra incluyendo el TiO_2 comercial se ajustaron a la ecuación anterior y los parámetros cinéticos como las constantes de velocidad k y el tiempo de vida media $t_{1/2}$ así como el coeficiente de determinación R^2 se resumen en la tabla 4.10.

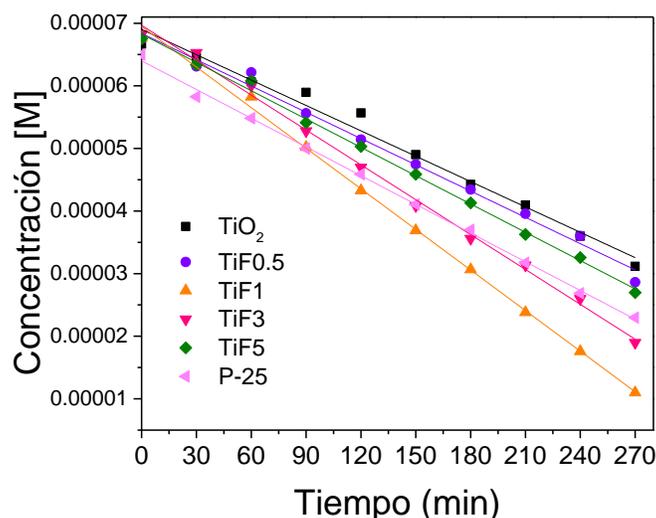


Figura 4.40 Cinética de orden cero para la fotoreducción de 4-NF en presencia del Na_2SO_3

El comportamiento cinético observado, apunta a que la velocidad de desaparición del compuesto nitroaromático es constante en el tiempo, indicando que ésta es independiente a la concentración del ion 4-nitrofenolato [146,147]. Los resultados listados en la tabla 4.10 confirman que empleando el fotocatalizador fluorado al 1%, se logra un aumento en la velocidad de reacción, siendo 1.6 y 1.4

veces superior a la obtenida cuando se utiliza como material fotocatalítico el TiO₂ sol-gel de referencia y el sólido comercial Degussa P-25, respectivamente. No obstante, el incremento en el contenido del flúor por encima del 3% causa una pérdida en la velocidad de reacción. Es posible que este comportamiento se deba a que una mayor cantidad de especies aniónicas fluoruro altamente electronegativas en la superficie del semiconductor, tienden a retener fuertemente los electrones fotogenerados, impidiendo de esta forma la transferencia de la carga a la molécula reactante aceptora, causando por tanto una disminución en la actividad fotocatalítica.

Con relación a los valores estimados de tiempo de vida media de los materiales fotocatalíticos, se corrobora que efectivamente la fluoración *in-situ* del semiconductor, juega un papel importante en las propiedades fotocatalíticas del TiO₂, reflejado en el menor tiempo requerido para lograr la reducción de la mitad de la concentración inicial del contaminante, en comparación con el demandado cuando se emplea el TiO₂ de referencia.

Tabla 4.10 Parámetros cinéticos para la reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol en presencia de Na₂SO₃

Fotocatalizador	$k \times 10^{-7}$ (M/min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO ₂	1.35	247	0.982
TiF0.5	1.39	243	0.990
TiF1	2.16	156	0.997
TiF3	1.85	184	0.996
TiF5	1.50	225	0.997
P-25	1.52	213	0.998

❖ **Mecanismo de reacción:** Los resultados de caracterización de los materiales sugieren que la modificación *in-situ* del dióxido de titanio con aniones fluoruro empleando el método de síntesis sol-gel, causa la aparición de dos tipos de especies flúor en los sólidos. Por una parte, iones fluoruro sustituyendo sitios de oxígeno en la red del TiO₂ del tipo Ti-F-Ti y por otra parte formando enlaces en la superficie del material con la especie de titanio del tipo ≡Ti-F. Los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X demuestran además que hay una mayor contribución por parte de las especies del tipo ≡Ti-F que probablemente serían las responsables del aumento de la actividad fotocatalítica del TiO₂.

La mejora en las propiedades fotocatalíticas asociada a las especies ≡Ti-F podría estar relacionada con la alta electronegatividad del flúor. Básicamente, los grupos superficiales ≡Ti-F pueden atrapar los electrones fotogenerados de la banda de conducción del semiconductor como consecuencia de la alta capacidad del flúor de atraer estas entidades. Posteriormente estos electrones son transferidos al grupo nitro de la molécula reactante adsorbida (4-nitrofenolato), dando lugar a la formación del radical 4-nitrofenolato que se transforma a 4-hidroxilaminofenol, para finalmente generar el producto de reacción 4-aminofenol. Simultáneamente, los iones sulfito (SO₃²⁻) presentes en el medio de reacción, donan sus electrones a los huecos (h^+) conduciendo a la formación de los radicales (SO₃^{•-}) y contribuyendo de esta forma a la disminución del proceso de recombinación de los portadores de carga y al aumentando de la actividad fotocatalítica. Bajo esta hipótesis se

propuso el diagrama de la figura 4.41 que ilustra el posible mecanismo de la reducción fotocatalítica del compuesto 4-nitrofenol en presencia del agente de sacrificio NaSO_3 .

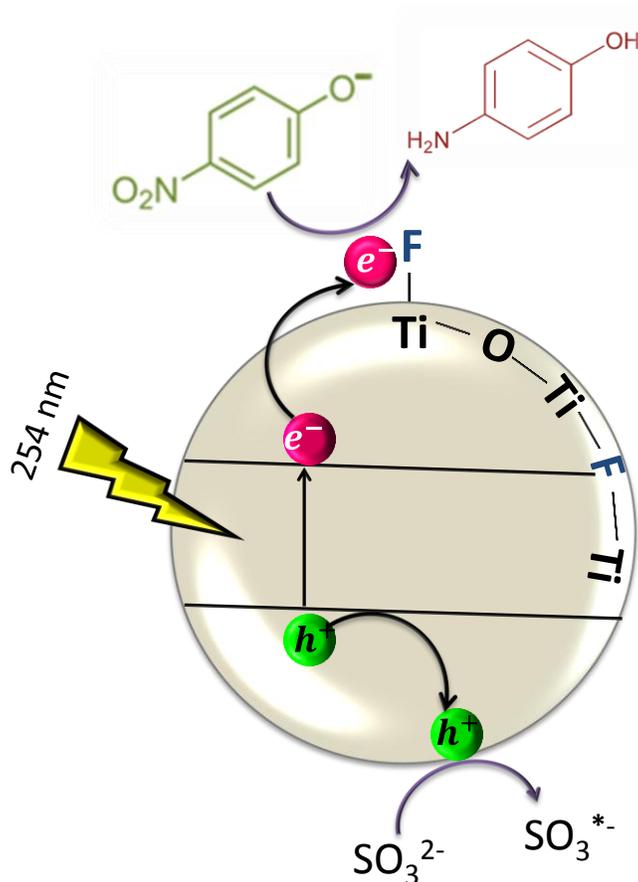


Figura 4.41 Ilustración explicativa del papel de la fluoración del TiO_2 en la fotoreducción de 4-nitrofenol en presencia de Na_2SO_3

❖ *Reutilización del fotocatalizador TiF1:* El material que presentó mejor comportamiento fotocatalítico en la reacción de reducción de 4-NF en presencia de Na_2SO_3 , TiF1; se recuperó favorablemente de la solución reactante y se sometió a un tratamiento térmico a 400°C por 3 horas. Una vez regenerado se agregó nuevamente a una solución fresca de 4-NF y se evaluó siguiendo las mismas condiciones de reacción descritas en la sección experimental. Posteriormente, se realizó una comparación con el comportamiento fotocatalítico obtenido cuando se empleó el sólido por primera vez y los resultados se presentan en la figura 4.42.

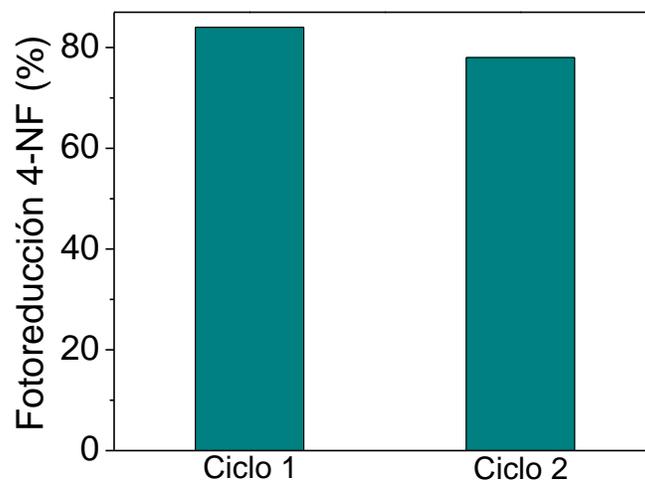


Figura 4.42 Estudio del reciclaje del fotocatalizador TiF1 en la fotoreducción de 4-NF en presencia de Na_2SO_3

Como puede observarse en la figura anterior, el porcentaje de reducción de la molécula de 4-NF disminuye desde el 84% al 78% después de la regeneración del material fotocatalítico, sugiriendo de esta forma, que el sólido puede considerarse estable y de uso promisorio como alternativa de eliminación de contaminantes orgánicos vía reducción fotocatalítica.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

El proceso sol-gel constituye una metodología interesante para la síntesis de materiales de dióxido de titanio modificado *in-situ* con diferente contenido de aniones fosfato y fluoruro, con características ópticas, estructurales y texturales óptimas para su empleo como fotocatalizadores en reacciones de oxidación y reducción de contaminantes orgánicos.

En este sentido, la fosfatación del semiconductor TiO_2 promovió la formación de sólidos con tamaños de cristalito pequeños y áreas superficiales elevadas, con relación a las observadas en el material de referencia. Así mismo, la modificación *in-situ* del TiO_2 empleando ácido fosfórico tanto como un catalizador de hidrólisis y como un agente modificante, benefició la generación de especies fosfato fuertemente ancladas en la superficie del semiconductor. Los análisis de TGA permitieron confirmar la estabilidad de dichas especies, al someter al material a temperaturas elevadas (700 °C) y evidenciar la ausencia de pérdidas de los aniones por evaporación o desorción.

El comportamiento fotocatalítico de los sólidos fosfatados activados a 400 °C se estudió en las reacciones de degradación de 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol; dos compuestos orgánicos clasificados por la EPA como contaminantes prioritarios por sus propiedades tóxicas y peligrosas para el medio ambiente.

La fosfatación del semiconductor con contenidos bajos del anión (1%) favoreció una mejora en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , reflejada en un incremento importante en los porcentajes de degradación de los dos contaminantes clorofenólicos, en comparación con las actividades mostradas por el material TiO_2 sol-gel de referencia y la muestra comercial Degussa P-25.

La mejora en las propiedades fotocatalíticas del material fosfatado al 1% respecto a la referencia de TiO_2 , estaría relacionada con el desarrollo de cristalitos de menor tamaño que facilitan la transferencia de carga superficial, disminuyendo de esta manera el proceso de recombinación de los portadores de carga. Así mismo, la fosfatación *in-situ* del semiconductor permitió la generación de materiales con áreas superficiales mayores y altamente hidroxiladas; factores que favorecieron una mayor adsorción del sustrato durante la reacción fotocatalítica y la degradación efectiva de los contaminantes orgánicos estudiados. Además, el sólido PT11 presentó el mayor valor de E_g , sugiriendo que su capacidad oxidante es más fuerte y como resultado su fotoactividad tiende a ser superior en este tipo de reacciones de degradación.

El estudio permitió evidenciar la influencia del número de sustituyentes cloruro en el anillo aromático sobre la velocidad de degradación de los contaminantes. De esta forma, se demostró que el porcentaje de oxidación de las moléculas es proporcional a la cantidad de sustituyentes cloruro en la especie. Por lo tanto la degradación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol fue superior a la del 4-clorofenol.

Por otra parte, se logró una recuperación satisfactoria del material fotocatalítico después de los ensayos de degradación y se estudió la reutilización del mismo obteniéndose un porcentaje de oxidación cercano al inicial, sugiriendo un grado aceptable de la estabilidad del sólido.

Ahora bien, respecto a los materiales fluorados, se demostró que la modificación *in-situ* del semiconductor empleando fluoruro de amonio como agente fluorante, promueve la estabilidad y una mejora en la cristalización de la fase anatasa del TiO_2 . Además, se pudo identificar tanto la

formación de especies fluoruros ancladas en la superficie del semiconductor ($\equiv\text{Ti-F}$) como incluidas en la red sustituyendo sitios de iones O^{2-} (Ti-F-Ti).

La actividad fotocatalítica de las muestras fluoradas se estudió en la reducción del contaminante 4-nitrofenol en presencia de sulfito de sodio como agente de sacrificio. Los resultados de fotoactividad mostraron que la modificación del semiconductor con porcentajes bajos del anión, beneficia el comportamiento fotocatalítico del dióxido de titanio y favorece la obtención selectiva del compuesto 4-aminofenol, importante por sus aplicaciones como intermediario en la fabricación de medicamentos.

La mejora en las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio, se asoció a la formación principal de especies $\equiv\text{Ti-F}$ y específicamente a la capacidad del flúor de atraer los electrones fotogenerados a la superficie del semiconductor, siendo estos portadores de carga los responsables de la reducción del compuesto nitroaromático.

Se logró además una disminución en la recombinación del par electró-hueco fotogenerado, mediante el empleo del sulfito de sodio como agente de sacrificio o eliminador de los huecos.

Finalmente, los estudios de reciclaje fotocatalítico indicaron la estabilidad de las propiedades de los materiales fluorados en la reacción de 4-nitrofenol en medio alcalino.

6. PERSPECTIVAS

El presente trabajo de investigación describe aspectos importantes relacionados con la mejora en las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio al ser modificado in-situ con aniones del tipo fosfato y fluoruro. Bajo estas circunstancias, se abre el panorama respecto a nuevas propuestas de estudio, que incluyan el uso de otro tipo de aniones como por ejemplo WO_3 , que conduzcan a un incremento en el comportamiento fotocatalítico del TiO_2 .

Por otra parte, resulta interesante el estudio del reciclaje fotocatalítico sin realizar nuevamente el tratamiento de calcinación, esto con el fin de evaluar la estabilidad del sólido en este tipo de reacciones de degradación, sin llevar a cabo procesos adicionales.

Con el fin de continuar el estudio de los materiales fosfatados, resulta interesante realizar la caracterización de los sólidos por XPS, debido a que por la dificultad de acceso al equipo, no se logró contar con estos resultados, para el presente estudio.

Así mismo, se propone la modificación del semiconductor empleando otro tipo de agentes fosfatantes y fluorantes con el fin de evaluar su efecto en el comportamiento fotocatalítico.

De otra parte, las propiedades fotoreductoras de los materiales fluorados, podrían mejorarse, a partir de la impregnación de metales como Cobre o Zinc, con el objetivo de un uso potencial en reacciones de producción de hidrógeno vía fotocatalítica.

7. REFERENCIA

1. Muszkat L, Bir L, Feigelson L. J. Photochem. Photobiol A: Chem. 1995;87:85-88.
2. Devipriya S, Yesodharan S. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. 2005;86:309-348.
3. Gaya UI, Abdullah AH. J. Photochem. Photobiol C: Photochem. 2008;9:1-12.
4. Galadi A, Julliard M. Chemosphere. 1996;33:1-15.
5. Alnaizy R, Akgerman A. Adv. Environ. Res. 2000;4:233-244.
6. Zhang Y, Zhuang Y, Geng J, Ren H, Xu K, Ding L. Sci. Total. Environ. 2016;550:184-191.
7. Brienza M, Mahdi Ahmed M, Escande A, Plantard G, Scrano L, Chiron S, Bufo SA, Goetz V. Chemosphere. 2016;148:473-480.
8. Glaze WH, Kang JW, Chapin DH. Ozone. Sci. Eng. 1987;9:335-352.
9. Quiroz MA, Martínez-Huitle CA, Bandala ER. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media. INTECH Open Access Publisher; 2011.
10. Wen J, Li X, Liu W, Fang Y, Xie J, Xu Y. Chinese. J. Catal. 2015;36:2049-2070.
11. Rooke JC, Barakat T, Finol MF, Billemont P, De Weireld G, Li Y, Cousin R, Giraudon JM, Siffert S, Lamonier JF, Su BL. Appl. Catal B: Environ. 2013;142-143:149-160.
12. Min Y, Zhang K, Chen Y, Zhang Y. Chem. Eng. J. 2011;175:76-83.
13. Lopez T, Gómez R, Sánchez E, Tzompantzi F, Vera L. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2001;22:99-107.
14. Landau O, Rothschild A. Sensor. Actuat B: Chem. 2012;171-172:118-126.
15. Zhang J, Du P, Schneider J, Jarosz P, Eisenberg R. J. Am. Chem. Soc. 2007;129:7726-7727.
16. Fan L, Long J, Gu Q, Huang H, Lin H, Wang X. J. Catal. 2014;320:147-159.
17. Bwana NN. Nano Res. 2008;1:483-489.
18. Zhang Q, Gao L, Guo J. Appl. Catal B: Environ. 2000;26:207-215.
19. Bacsa RR, Kiwi J. Appl. Catal B: Environ. 1998;16:19-29.
20. Korosi L, Oszkó A, Galbács G, Richardt A, Zollmer V, Dékány I. Appl. Catal B: Environ. 2007;77:175-183.
21. Wawrzyniak B, Morawski AW, Tryba B. Int. J. Photoenergy. 2006;2006:1-8.
22. Ghosh JP, Sui R, Langford CH, Achari G, Berlinguette CP. Water Res. 2009;43:4499-4506.
23. Gopal NO, Lo HH, Ke TF, Lee CH, Chou CC, Wu JD, Sheu SC, Ke SC. J. Phys. Chem C. 2012;116:16191-16197.
24. Todorova N, Giannakopoulou T, Romanos G, Vaimakis T, Yu J, Trapalis C. Int. J. Photoenergy. 2008;2008:1-9.

-
25. Herrmann JM. *Catal. Today*. 1999;53:115-129.
 26. Lacombe S, Keller N. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2012;19:3651-3654.
 27. Jiang L, Wang Y, Feng C. *Procedia. Eng.* 2012;45:993-997.
 28. Lu M, Pichat P. *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications*: Wiley; 2013. p. 380.
 29. Gómez. L. UA, Gutierrez. M. Fotooxidación de vertidos químicos en Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. *Ingeniería Química*. 2000;32(371):211-6.
 30. Callister WD. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*: Reverté; 1996.
 31. De Ercilla SB, Muñoz CG. *Física general*: Tébar; 2003.
 32. Sharpe AG, Rubio VI. *Química inorgánica*: Reverté; 1996.
 33. Atkins PW, Jones L. *Principios de química: los caminos del descubrimiento*: Médica Panamericana; 2006.
 34. Fujishima A, Zhang X. *Comptes. Rendus. Chimie*. 2006;9:750-760.
 35. Swamy V, Gale JD, Dubrovinsky LS. *J. Phys. Chem. Solids*. 2001;62:887-895.
 36. Jonas M, Stephan E, Ralf T, Stefan G. *J. Phys. Condens. Matter*. 2012;24:424206-424213
 37. Berdun SC. *Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato*: Universidad de Málaga; 2000.
 38. Sclafani A, Palmisano L, Schiavello M. *J. Phys. Chem.* 1990;94:829-832.
 39. Rajeshwar K. *J. Appl. Electrochem.* 1995;25:1067-1082.
 40. Watanabe T, Nakajima A, Wang R, Minabe M, Koizumi S, Fujishima A. *Thin. Solid. Films*. 1999;351:260-263.
 41. Arias LMF. *Efecto de la nitruración y el recocido en la actividad fotocatalítica de películas de TiO₂ crecidas por la técnica de pulverización catódica*: Universidad del Valle; 2012.
 42. Kongsuebchart W, Praserttham P, Panpranot J, Sirisuk A, Supphasrironngjaroen P, Satayaprasert C. *J. Cryst. Growth*. 2006;297:234-238.
 43. Suriye K, Praserttham P, Jongsomjit B. *Appl. Surf. Sci.* 2007;253:3849-3855.
 44. Candal R.J. BSA, Blesa M.A. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*: CYTED; 2001. p. 97-122.
 45. Yang K, Dai Y, Huang B, Whangbo MH. *Chem. Mater.* 2008;20:6528-6534.
 46. Liu G, Chen Z, Dong C, Zhao Y, Li F, Lu GQ. *J. Phys. Chem B*. 2006;110:20823-20828.
 47. Hong X, Wang Z, Cai W, Lu F, Zhang J, Yang Y. *Chem. Mater.* 2005;17:1548-1552.

-
48. Yu JC, Yu, Ho, Jiang, Zhang. *Chem. Mater.* 2002;14:3808-3816.
 49. Yu J, Wang W, Cheng B, Su BL. *J. Phys. Chem C.* 2009;113:6743-6750.
 50. Lv K, Cheng B, Yu J, Liu G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012;14:5349-5362.
 51. Vijayabalan A, Selvam K, Velmurugan R, Swaminathan M. *J. Hazard. Mater.* 2009;172:914-921.
 52. Minero C, Mariella G, Maurino V, Pelizzetti E. *Langmuir.* 2000;16:2632-2641.
 53. Zhao C, Pelaez M, Dionysiou DD, Pillai SC, Byrne JA, O'Shea KE. *Catal. Today.* 2014;224:70-76.
 54. Babu VJ, Nair AS, Peining Z, Ramakrishna S. *Mater. Lett.* 2011;65:3064-3068.
 55. Xin Y, Gao M, Wang Y, Ma D. *Chem. Eng. J.* 2014;242:162-169.
 56. Samantaray SK, Parida KM. *J. Mater. Sci.* 2003;38:1835-1848.
 57. Muggli DS, Ding L. *Appl. Catal B: Environ.* 2001;32:181-194.
 58. Ortiz-Islas E, López T, Gomez R, Navarrete J. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2006;37:165-168.
 59. Connor PA, McQuillan AJ. *Langmuir.* 1999;15:2916-2921.
 60. Gong W. *Int. J. Miner. Process.* 2001;63:147-165.
 61. Goswami P, Ganguli JN. *Bull. Mater. Sci.* 2012;35:889-896.
 62. Kranthi KA, Bhattacharya SS, Winterer M, Hahn H. *J. Phys D: Appl. Phys.* 2006;39:2248-2254.
 63. Kim DS, Kwak SY. *Appl. Catal A: Gen.* 2007;323:110-118.
 64. Dubal DP, Dhawale DS, More AM, Lokhande CD. *J. Mater. Sci.* 2010;46:2288-2293.
 65. Zhu Y, Zhang L, Gao C, Cao L. *J. Mater. Sci.* 2000;35:4049-4054.
 66. Li W, Wang F, Feng S, Wang J, Sun Z, Li B. *J. Am. Chem. Soc.* 135:18300-18303.
 67. Hafizah N, Sopyan I. *Int. J. Photoenergy.* 2009;2009:1-8.
 68. Lee MS, Hong SS, Mohseni M. *J. Mol. Catal A: Chem.* 2005;242:135-140.
 69. Ortiz-Islas E, Gomez R, Lopez T, Navarrete J, Aguilar DH, Quintana P. *Appl. Surf. Sci.* 2005;252:807-812.
 70. Korotcenkov G. *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 2: New Trends and Technologies: Springer New York; 2013.*
 71. Schubert U, Hüsing N. *Synthesis of Inorganic Materials: Wiley; 2012.*

-
72. García DS. Desarrollo de cerámicos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Pd y Pt por sol gel y su evaluación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol: Instituto Politécnico Nacional; 2009.
73. Ochoa Yasser OY, Rodríguez Jorge. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. 2010;52:29-40.
74. Ulrich D. Better Ceramics Through Chemistry. In: Laine R, editor. Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation: Springer Netherlands; 1988. p. 207-35.
75. Melgarejo JC, Proenza JA, Galí S, Llovet X. Bol. Soc. Geol. México. 2010;62:1-23.
76. Russ JC. Chapter 3 - Energy Dispersive Spectrometers. Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis. USA: Butterworth-Heinemann; 1984. p. 17-41.
77. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Capítulo 12- Espectrometría atómica de rayos X. Principios de Análisis Instrumental. Madrid: McGraw-Hill; 2001. p. 291-318.
78. Ahmad M. World. J. Nano. Sci. Eng. 2012;2:154-160.
79. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW. Pure. Appl. Chem. 1985;57:603-619.
80. Murphy AB. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. 2007;91:1326-1337.
81. López R, Gómez R. J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2012;61:1-7.
82. Stuart BH. Introduction-Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Sydney: John Wiley & Sons, Ltd; 2005. p. 1-13.
83. Bercero JRGIL, Herrero SB, López AMC. Capítulo 2- Estructura interna de los materiales. Introducción al conocimiento de los materiales y a sus aplicaciones. Madrid: UNED; 2010. p. 73-139.
84. Skoog DA, Crouch SR, Holler FJ, Anzures MB. Capítulo 21- Caracterización de superficies por espectroscopía y microscopía. Principios de análisis instrumental. Cengage Learning Latin America; 2008. p. 589-626.
85. Van der Heide P. Introduction-X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices. Wiley; 2011. p. 1-12
86. TOC-V CSH/CSN Total organic carbon analyzer, USER'S MANUAL, Shimadzu corporation, Kyoto Japan, 2001.
87. Skoog DA, West DM, Holler FJ. Capítulo 23- Espectroscopía de fluorescencia molecular. Fundamento de química analítica. Reverte; 1997. p. 604-611.
88. Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. Electrochem. Commun. 2000;2:207-210.
89. Pattnayak PK, Parida KM. J. Colloid. Interface. Sci. 2000;226:340-345.
90. Samantaray SK, Parida K. Appl. Catal A: Gen. 2001;220:9-20.

-
91. Ding Z, Lu GQ, Greenfield PF. *J. Phys. Chem. B.* 2000;104:4815-4820.
 92. Kääriäinen ML, Kääriäinen TO, Cameron DC. *Thin Solid Films.* 2009;517:6666-6670.
 93. Naumov S, Valiullin R, Monson PA, Kärger J. *Phys. Rev. E.* 2009;80:1-9.
 94. Naumov S, Valiullin R, Galvosas P, Kärger J, Monson PA. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2007;141:107-112.
 95. Raj KJA, Viswanathan B. *Indian. J. Chem.* 2009;48:1378-1382.
 96. Sadanandam G, Lalitha K, Kumari VD, Shankar MV, Subrahmanyam M. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013;38:9655-9664.
 97. Petkowicz DI, Pergher SBC, da Silva CDS, da Rocha ZN, dos Santos JHZ. *Chem. Eng. J.* 2010;158:505-512.
 98. Murcia JJ, Hidalgo MC, Navío JA, Araña J, Doña-Rodríguez JM. *Appl. Catal B: Environ.* 2013;142-143:205-213.
 99. Nakamoto K. *Applications in Coordination Chemistry. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: John Wiley & Sons, Inc.; 2008. p. 1-273.*
 100. Ramadan AR, Yacoub N, Amin H, Ragai J. *Colloids. Surf A.* 2009;352:118-125.
 101. Tran ATT, Duke M, Diniz Costa JCD, Gray PG. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* 2006;14:101-118.
 102. Colthup NB, Daly LH, Wiberley SE. Chapter 12- Compounds containing Boron, Silicon, Phosphorus, Sulfur or Halogen. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. San Diego: Academic Press; 1990. p. 355-85.*
 103. Guzmán-Velderrain V, Ortega López Y, Salinas Gutiérrez J, López Ortiz A, Collins-Martínez V. *Green. Sustainable Chem.* 2014;4:120-132.
 104. Murugan K, Rao TN, Rao GVN, Gandhi AS, Murty BS. *Mater. Chem. Phys.* 2011;129:810-815.
 105. Suaterna-Ortiz N, Insignares-Rendón C, Mueses M, Camargo R. *Inf. tecnol.* 2012;23:13-24.
 106. Alimoradzadeh R, Assadi A, Nasser S, Mehrasbi MR. *Iranian. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2012;9:1-12.
 107. Ahmed MJ, Theydan SK. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013;100:253-260.
 108. Elghniji K, Hentati O, Mlaik N, Mahfoudh A, Ksibi M. *J. Environ. Sci.* 2012;24:479-487.
 109. Thorsten Wilke MS, Karl Kleinermanns. *Open. J. Phys. Chem.* 2013;3:97-102.
 110. Rychlinska I, Nowak S. *Not. Bot. Horti Agrobi.* 2012;40:109-113.
 111. Murcia JJ, Hidalgo MC, Navío JA, Araña J, Doña-Rodríguez JM. *Appl. Catal B: Environ.* 2015;179:305-312.

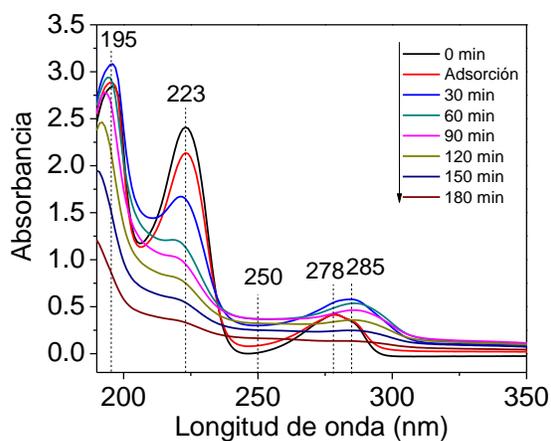
-
112. EPA U. Ambient Water Quality Criteria for 2,4-Dichlorophenol. In: Agency EP, editor. Washington 1980.
113. Shi Q, Wang H, Liu S, Bian Z. *RSC Adv.* 2014;4:56263-56272.
114. Liu L, Chen F, Yang F, Chen Y, Crittenden. *J. Chem. Eng. J.* 2012;181-182:189-195.
115. Kuo WS. *Chemosphere.* 1999;39:1853-1860.
116. Moza PN, Fytianos K, Samanidou S, Korte F. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1988;41:678-682.
117. Sivalingam G, Priya MH, Madras G. *Appl. Catal B: Environ.* 2004;51:67-76.
118. Milan-Segovia N, Wang Y, Cannon FS, Voigt RC, James C, Furness J. *Ozone Sci. Eng.* 2007;29:461-471.
119. Hussain N, Bhardwaj K. *Dalton. Trans.* 2016; DOI: 10.1039/c6dt00612d.
120. Shannon RD, Prewitt CT. *Acta. Crystallog. Sect. B.* 1969;25:925-946.
121. Yang H, Shi R, Zhang K, Hu Y, Tang A, Li X. *J. Alloy. Comp.* 2005;398:200-202.
122. Jiang Z, Kong L, Alenazey FS, Qian Y, France L, Xiao T, Edwards PP. *Nanoscale.* 2013;5:5396-5402.
123. Esteban Benito H, Del Ángel Sánchez T, García Alamilla R, Hernández Enríquez JM, Sandoval Robles G, Paraguay Delgado F. *Braz. J. Chem. Eng.* 2014;31:737-745.
124. Ahmad AL, Mustafa NNN. *J. Colloid. Int. Sci.* 2006;301:575-584.
125. Li D, Haneda H, Hishita S, Ohashi N, Labhsetwar NK. *J. Fluorine. Chem.* 2005;126:69-77.
126. Yamaki T, Umebayashi T, Sumita T, Yamamoto S, Maekawa M, Kawasuso A, Itoh H. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2003;206:254-258.
127. Vasconcelos D, Costa V, Nunes E, Sabioni A, Gasparon M, Vasconcelos W. *Mater. Sci. Appl.* 2011;2:1375-1382.
128. Long M, Cai W. *Front. Chem.* 2011;6:190-199.
129. Clark RJH, Errington W. *J. Chem. Soc A:* 1967:258-261.
130. Liao MH, Hsu CH, Chen DH. *J. Solid. State. Chem.* 2006;179:2020-2026.
131. Takeuchi M, Martra G, Coluccia S, Anpo M. *J. Phys. I Chem. C.* 2007;111:9811-9817.
132. López T, Ortiz E, Gómez R, Picquart M. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2006;37:189-193.
133. Le TK, Flahaut D, Martinez H, Pigot T, Nguyen HKH, Huynh TKX. *Appl. Catal B: Environ.* 2014;144:1-11.

-
134. Le TK, Flahaut D, Foix D, Blanc S, Nguyen HKH, Huynh TKX, Martínez H. J. Solid. State. Chem. 2012;187:300-308.
135. Murugan K, Rao TN, Rao GVN, Gandhi AS, Murty BS. Mater. Chem. Phy. 2011;129:810-815.
136. Ojeda ML, Bizarro M, Campero A. J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011;60:108-115.
137. Yu J, Zhao X, Zhao Q. Thin Solid Films. 2000;379:7-14.
138. He Z, Wen L, Wang D, Xue Y, Lu Q, Wu C, Chen J. Song S. Energy Fuels. 2014;28:3982-3993.
139. Ruzicka JY, Bakar FA, Thomsen L, Cowie BC, McNicoll C, Kemmitt T, Brand HEA, Ingham B, Andersson GG, Golovko VB. RSC Adv. 2014;4:20649-20658.
140. Hernández-Gordillo A, Romero AG, Tzompantzi F, Oros-Ruiz S, Gómez R. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2013;257:44-49.
141. Yang Y, Ren Y, Sun C, Hao S. Green Chem. 2014;16:2273-2280.
142. Kuroda K, Ishida T, Haruta M. J. Mol. Catal. A: Chem. 2009;298:7-11.
143. Hernández-Gordillo A, Arroyo M, Zanella R, Rodríguez-González V. J. Hazard. Mater. 2014;268:84-91.
144. Wunder S, Polzer F, Lu Y, Mei Y, Ballauff M. J. Phys. Chem. C. 2014;114:8814-8820.
145. Hernandez-Gordillo A, Obregon S, Paraguay-Delgado F, Rodriguez-Gonzalez V. RSC Adv. 2015;5:15194-15197.
146. Hernández-Gordillo A, Romero AG, Tzompantzi F, Gómez R. Appl. Catal B: Environ. 2014;144:507-513.
147. Ramírez-Rave S, Hernandez-Gordillo A, Calderon HA, Galano A, García-Mendoza C, Gómez R. New. J. Chem. 2015;39:2188-2194.

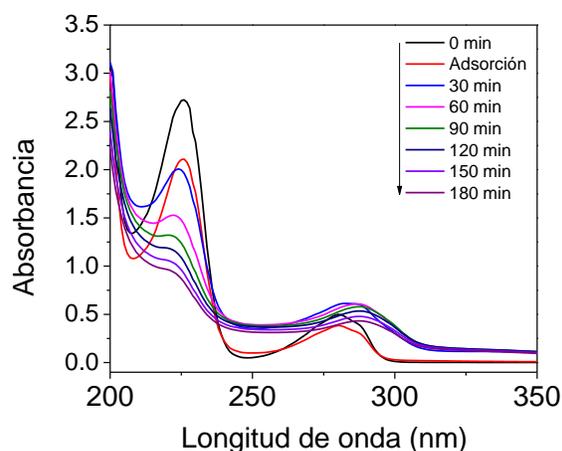
8. ANEXOS

Anexo A

- ❖ Espectros de absorción de la reacción de fotodegradación de 4-CF en función del tiempo empleando los fotocatalizadores de TiO_2 fosfatados al 1% vía sol-gel y por impregnación



Fotodegradación de 4-CF empleando PTi1 sintetizado vía sol-gel.

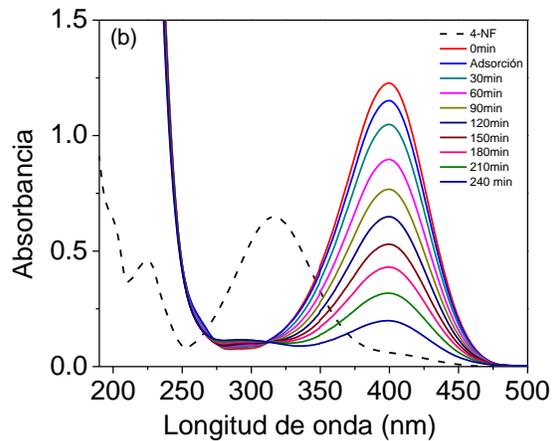


Fotodegradación de 4-CF empleando PTi1 sintetizado por impregnación.

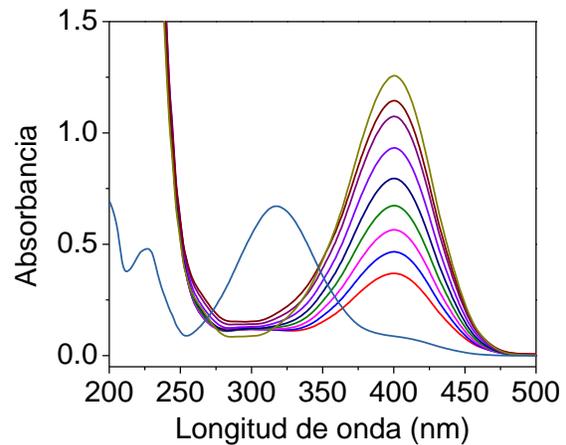
Para efectos comparativos se sintetizó un material de TiO_2 fosfatado al 1% por impregnación y de acuerdo a los espectros de absorción se evidenció que la oxidación del contaminante se orientó a la formación preferencial de productos intermedios, sin lograrse la degradación del compuesto. Estos resultados sugieren que la fosfatación *in-situ* del TiO_2 podría favorecer un anclaje más estable de los aniones y como consecuencia a fotoactividad superior.

Anexo B

- ❖ Espectros de absorción de la reacción de fotoreducción de 4-NF en función del tiempo empleando los fotocatalizadores de TiO₂ fluorados al 1% vía sol-gel y por impregnación.



Fotoreducción de 4-NF empleando TiF1 sintetizado vía sol-gel.



Fotoreducción de 4-NF empleando TiF1 sintetizado por impregnación.

Con fines comparativos se sintetizó un fotocatalizador de TiO₂ fluorado al 1% por impregnación y de acuerdo a los espectros de absorción se pudo evidenciar que con éste sólido no se logra la formación definida de la banda asociada al producto 4-AF ni los correspondientes puntos isobésticos. De esta manera, estos resultados indican que la fluoración in-situ del semiconductor favorece la estabilidad de las uniones del anión al semiconductor y como resultado la obtención de una mejora en el comportamiento fotocatalítico respecto al material preparado por impregnación.

Anexo C

Publicaciones asociadas a este trabajo:

- **Claudia Castañeda**, Francisco Tzompantzi, Ricardo Gómez, Hugo Rojas. Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol on *in situ* phosphate sol-gel TiO₂. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2016) 91:2170-2178.
- **Claudia Castañeda**, Francisco Tzompantzi, Ricardo Gómez. Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol on in situ fluorinated sol-gel TiO₂ under UV irradiation using Na₂SO₃ as reducing agent. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* (2016) 80:426-435.