



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**EFFECTO DE M^{+X}/ZrO_2 , CON $M = Mn, Fe, Co, Ni$ y Cu ,
EN LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS
DEL ZrO_2 .**

**Tesis que presenta:
I.Q. Mayra Angélica Alvarez Lemus**

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS (QUÍMICA)**

**Directora de Tesis:
DRA. TESSY MARÍA LÓPEZ GOERNE.**

Abril, 2008.

A Cosette y Ros.

“El grado sumo del saber es contemplar el por qué.”

S.

*“Ningún ejército puede detener la fuerza
de una idea cuando llega a tiempo.”*

V.H.

Agradecimientos

Quiero agradecer al CONACYT por el apoyo, y a la UAM- Iztapalapa por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo.

A los doctores Nancy Martin, Maximiliano Azomoza, Michel Piquart, Edgar Moctezuma y Alexander Balankin por sus valiosos comentarios, ayudándome a mejorar este trabajo.

A los doctores Francisco Tzompantzi y Juan Navarrete por su apoyo y amistad.

Al Dr. José Antonio Odriozola, por sus comentarios y charlas tan interesantes.

A Emma por su amistad, disposición, buen humor.

A mis amigas MaryCarmen, Diana, Liuli, Juanita, Paoleth y Mary M., por estar conmigo, aún cuando la distancia y el tiempo no siempre nos lo permitan.

A mi otra familia: Marina, Salvador, Daniel, Paty, Belem y Gaby, gracias también por todo el apoyo.

A Tessy López, no solo por ser una excelente asesora, empujándome siempre a ser mejor; sino también por ser amiga y todo un ejemplo de lucha constante. Gracias por todas las oportunidades.

Hermanitos: Richard, Yayis, PP, Bibi y Ale... solo quiero decir gracias de toda la vida.

Mamá y Papá: estoy aquí gracias a ustedes... siempre estaré en deuda, los amo.

A Ros y Cosette por todo el amor, apoyo, paciencia y por devolverme la sonrisa... son mi tesoro.

ÍNDICE

	Pag.
Agradecimientos	
Resumen	1
Objetivos	2
1. Introducción	3
Referencias	8
2. Antecedentes	9
2.1 Tecnologías Avanzadas de Oxidación	10
2.2 Fotocatálisis Heterogénea	11
2.3 Principios de la fotocatálisis heterogénea	13
2.3.1 Óxidos semiconductores	13
2.3.2 Generación del par electrón-hueco	16
2.3.3 Aspectos cinéticos de la Fotocatálisis heterogénea	18
2.4 Métodos de preparación de semiconductores	20
2.5 El proceso sol-gel	21
2.5.1 Química del proceso sol-gel.	23
2.6 Sistemas óxido-metal	31
2.7 Óxido de circonio	31
2.7.1 Generalidades del ZrO ₂	32
2.7.2 Estructura del ZrO ₂	33
2.7.3 Metales de transición soportados en óxido de circonio	35
Referencias	37
3. Materiales y métodos	40
3.1 Síntesis de los materiales	41
3.2 Técnicas de caracterización	43
3.2.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X	43
3.2.2 Difracción de Rayos-X	45
3.2.3 Espectroscopía Raman	47
3.2.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	49
3.2.5 Espectroscopía UV-Visible	50
3.2.6 Propiedades texturales	53
3.2.7 Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial	55
3.2.8 Actividad fotocatalítica	56
Referencias	58
4. Resultados y discusión	59
4.1 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X	60
4.2 Difracción de Rayos-X	67
4.3 Espectroscopía Raman	72
4.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	75
4.5 Espectroscopía UV-Visible	80
4.6 Propiedades texturales	85
4.7 Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial	89
4.8 Actividad fotocatalítica	92
Referencias	97
5. Conclusiones y perspectivas	100
5.1 Conclusiones	101

RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon materiales de óxido de circonio modificados con diferentes metales de transición (M/ZrO_2 , con $M= Mn, Fe, Co, Ni$ y Cu), empleando el proceso sol-gel. Se caracterizaron por técnicas espectroscópicas (Raman, FTIR, UV-Visible, Fotoelectrónica de Rayos X), Difracción de Rayos X, Adsorción de N_2 , TGA y DTA, a fin de poder determinar el efecto del catión, en las propiedades fisicoquímicas del ZrO_2 .

Para evaluar la actividad de estos sistemas M^{+x}/ZrO_2 en reacciones fotocatalíticas heterogéneas, se emplearon dos contaminantes: el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y el 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-T); que son compuestos químicos que suelen encontrarse presentes en los cuerpos de agua, como resultado del uso desmedido de herbicidas.

Los materiales que exhibieron mejor actividad fueron los que se modificaron con manganeso y hierro, ya que con ellos se logró degradar completamente los contaminantes en un periodo de iluminación de cerca de 2 h.

OBJETIVOS

El presente trabajo esta dirigido a la obtención de materiales de óxido de circonio que posean propiedades fotocatalíticas; para ello se plantearon los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL

Diseño y obtención de materiales nanoestructurados para el desarrollo de fotocatalizadores; que permitan el uso efectivo de la radiación, en procesos fotocatalíticos de carácter medioambiental.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el óxido de circonio puro (ZrO_2) así como los materiales de óxido de circonio dopado con metales de transición (M^{+x}/ZrO_2 , con $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) por el método sol-gel adicionando el metal *in situ*.
- Evaluar el efecto de la velocidad de calcinación, en las propiedades fisicoquímicas de los materiales, empleando dos diferentes velocidades de calentamiento: $2^\circ C$ por minuto y $5^\circ C$ por minuto, en el intervalo de temperaturas de $200^\circ C$ hasta $800^\circ C$.
- Caracterizar los materiales obtenidos, mediante diferentes técnicas físico-químicas, para establecer una relación entre las propiedades fisicoquímicas y la temperatura de calcinación.
- Evaluar las actividad de los materiales obtenidos en reacciones fotocatalíticas heterogéneas, empleando contaminantes comúnmente presentes en los cuerpos de agua: el ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D) y el 2,4,6- triclorofenol (2,4,6-TCP).
- Establecer una relación entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales y el catión modificador del ZrO_2 .

1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis es un proceso que se basa en la excitación de un semiconductor, utilizando radiación de energía adecuada; para generar en éste, especies químicas que tomen parte en diferentes reacciones llevadas a cabo en la superficie del semiconductor. Es un método novedoso para purificación de aire y agua, que se ha aplicado exitosamente en el tratamiento de contaminantes resistentes, cuando estos se encuentran en bajas concentraciones.

La fotocatalisis heterogénea (FH) incluye diversas reacciones: oxidaciones, transferencia de hidrógeno, descontaminación de agua, intercambio isotópico de oxígeno o hidrógeno, depósito de metales, etc. (J-M. Herrmann, 2005). Al aplicarse en la descontaminación de aguas, la FH forma parte del grupo de las llamadas Tecnologías Avanzada de Oxidación (TAO).

Actualmente, la descontaminación de aguas por FH con dióxido de titanio (TiO_2) es una de las TAO más ampliamente usada. La búsqueda de procesos altamente eficientes ha dirigido la investigación en este campo; por un lado hacia la optimización de los fotocatalizadores existentes y, por el otro, hacia la búsqueda de materiales que puedan superar al TiO_2 en sus propiedades fotocatalíticas.

El incremento en la producción y uso de compuestos químicos en los últimos cien años ha dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto que dichos compuestos pueden tener sobre los ecosistemas terrestre y acuático.

Existen diferentes tipos de contaminantes en los cuerpos de agua y uno de los grupos contaminantes que se consideran prioritarios en México es el de los agroquímicos. El uso excesivo de agroquímicos, así como el inadecuado manejo y disposición de sus envases, ha sido un problema generalizado en nuestro país. Muchos de los plaguicidas empleados actualmente en uso, se han prohibido en otros países por su alta toxicidad. Sin embargo, lejos de

disminuir las cantidades empleadas en el campo, el número de plaguicidas se incrementa a razón de 10% al año. Esto ha permitido que la cantidad de productos que entran en contacto con la población, se incremente en más de seis veces (CICOPLAFEST, 2000).

Plaguicidas es el nombre genérico que recibe cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se utiliza para controlar plagas que atacan los cultivos o insectos que son vectores de enfermedades. Debido a sus características químicas, los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede llegar a ser bastante elevada [1-3]. La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. El uso indiscriminado que se ha dado a estos compuestos en el pasado, tiene como consecuencia en la actualidad, la detección en el ambiente de residuos de ellos y que se asocien directamente como potenciales riesgos para la salud pública.

Según su composición química se clasifican en: insecticidas (organoclorados, organofosforados, piretroides y carbamatos), herbicidas (dinitrofenoles y triazinas) y fungicidas (fenoles y compuestos de cobre y azufre) (CICOPLAFEST, 1996). El 2,4- ácido diclorofenoxiacético (2,4-D, figura 1.1) es uno de los herbicidas de mayor uso en México cuya función es controlar las malezas de hoja ancha en los cultivos de cereales. Es considerado como un compuesto potencialmente tóxico para humanos y animales (<http://www.rap-al.org>); es un irritante moderado de la piel y las membranas mucosas y la exposición prolongada a él puede producir dermatitis y otros problemas en las vías respiratorias. Su biodegradabilidad es casi nula y se ha detectado como mayor contaminante en efluentes de aguas subterráneas y superficiales [4,5]. Mezclado con el 2,4,5- triclorofenol es conocido como “agente naranja” y los Estados Unidos lo emplearon en la guerra química contra Vietnam, en donde existen datos del incremento de la mortalidad por cáncer asociado con el uso de este agente.

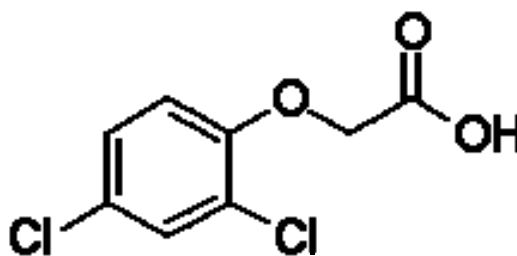


Figura 1.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Por otro lado, los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se forman al agregar cloros (entre uno y cinco) al fenol. Estos compuestos, pueden entrar al medio ambiente durante su producción o cuando se aplican como pesticidas. La mayoría de los clorofenoles liberados en el medio ambiente van al agua y en pocas cantidades al aire ([http:// www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov)). Normalmente, no se detectan en los laboratorios de análisis de aguas por sus bajísimas concentraciones pero se van acumulando en los organismos vivos (como el hígado y los tejidos grasos de los seres humanos), hasta que desencadenan cuadros de daños a la salud irreversibles.

El 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP, figura 1.2), es considerado como posible cancerígeno y es muy tóxico para los organismos acuáticos, básicamente porque puede provocar efectos negativos a largo plazo, en el medio ambiente acuático.

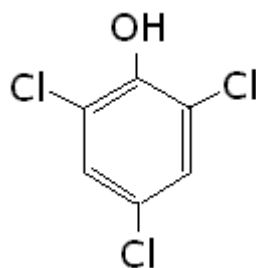


Figura 1.2 2,4,6-triclorofenol.

En México, ambos compuestos, son catalogados dañinos para el hombre cuando están presentes en agua potable. Por ello, recientemente las concentraciones máximas permitidas en agua potable, se han incorporado a normas oficiales mexicanas (PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-SSA1-250-2007), siendo de 30 µg/L para el 2,4-D y de 200 µg/L en el caso del 2,4,6-TCP.

Tanto el 2,4-D como el 2,4,6-TCP, forman parte del grupo de contaminantes orgánicos cuya degradación es más conveniente se lleve a cabo mediante fotocatalisis heterogénea [6,7].

Es esta, una de las razones más poderosas para pensar en métodos eficientes, que logren eliminar este tipo de compuestos nocivos para los seres vivos y la FH, es alternativa prometedora como proceso de descontaminación.

REFERENCIAS

- [1] Tomin, C.D.S., "The Pesticide Manual, a World Compendium", 11a Ed. British Crop Protection Council. Croydon, UK, 1997.
- [2] Hayo, M.G., van der Werf, G., *Agric. Ecosyst. Environ.*, 60 (1996) 81.
- [3] Albert, L.A., Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo. II Simposio Internacional Sobre Agricultura Sostenible. México D.F., 1998.
- [4] Brillas, E., Calpe, J.C., Cabot, P-L, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 381.
- [5] Hoover, D.G, Borgonovi, G.E, Jones, S.H, Alexander, M., *Appl. Environ. Microb.*, 51 (1986) 226.
- [6] Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Jiménez, J., Espulgas, S., *Appl. Catal. B: Environm.*, 47 (2004) 219.
- [7] Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., *Appl. Catal. B: Environm.*, 1 (2002) 1310.

2. ANTECEDENTES

2.1 Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) o Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), son tecnologías cuya principal característica es la generación *in situ* de diversas especies altamente oxidantes (por ejemplo, radicales OH). La importancia de estas tecnologías radica en que el proceso de oxidación de contaminantes, es muy rápido en comparación con otras tecnologías de oxidación tradicionales [1]. Algunas de estas tecnologías emergentes (fotoquímicas y no fotoquímicas) son:

- Ozonización en medio alcalino.
- Ozonización con peróxido de hidrógeno.
- Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados.
- Oxidación electroquímica.
- Radiólisis $-\gamma$ y tratamientos con haces de electrones.
- Oxidación súper crítica con agua.
- Radiación UV con H_2O_2 .
- Radiación UV con Ozono.
- Foto Fenton y relacionados.
- Fotocatálisis heterogénea mediante catalizadores semiconductores.

La FH con semiconductores resulta más interesante con respecto a otros métodos de oxidación convencionales, debido a que los semiconductores presentan atractivas ventajas: bajo costo, inocuidad, no presentan una pérdida sustancial se su actividad fotocatalítica y la principal y más atractiva es la posibilidad de recuperar el sólido, mediante procesos de separación sencillos (filtrado o centrifugado); permitiendo su uso en varios ciclos.

2.2 Fotocatálisis heterogénea.

Desde la década de los 30 [2], los procesos fotoquímicos y fotofísicos que se llevan a cabo en sistemas heterogéneos han sido ampliamente estudiados. El interés por tales procesos radica en que nuestro mundo está lleno de interfases que se ven afectadas por la acción de la luz solar. Como consecuencia de ello, una gran cantidad de procesos fotoestimulados juegan un papel importante en nuestra vida cotidiana: desde el origen de la vida [3] y la producción de biomasa a partir de la fotosíntesis, pasando por problemas de fotorresistencia y fotosensibilización de nuevos materiales; por ejemplo, la formación de superficies auto-limpiables [4].

Actualmente, la fotoquímica heterogénea y su análoga, la Fotocatálisis Heterogénea (FH), siguen siendo componentes importantes en la química moderna. Las investigaciones en esta área durante las tres últimas décadas, han enriquecido el conocimiento sobre el mecanismo, desarrollo y almacenamiento de energía solar; así como también del desarrollo de tecnologías de descontaminación de agua y aire [5]. La FH incluye una gran variedad de reacciones [6] entre las que se encuentran la descontaminación de agua y la eliminación de contaminantes gaseosos.

De acuerdo con el glosario de términos en fotocatalisis y catalisis de radiación [7], la fotocatalisis se describe como *un cambio en la velocidad de una reacción química o en su generación, mediante la acción de luz, en presencia de sustancias (fotocatalizadores) que absorban cuantos de luz que están involucrados en las transformaciones químicas de los participantes de la reacción,* mientras que el término fotocatalisis heterogénea es definido como *la fotocatalisis que tiene lugar en la frontera interfacial entre dos fases,* en donde es evidente que este significado de fotocatalisis dependerá de la manera en que nosotros veamos un fotocatalizador, que es *una sustancia capaz de producir, mediante la absorción*

de cuantos de luz, transformaciones químicas de los participantes de la reacción, entrando en contacto repetidamente con ellos (los cuantos) en interacciones químicas intermediarias y regenerando su composición química después de cada ciclo de interacciones.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Existen diversos parámetros que influyen en el proceso de fotocátalisis, resultando determinantes en la eficiencia global del proceso. Dentro de los más importantes se encuentran los siguientes:

- *pH.* Éste parámetro afecta tanto las propiedades superficiales del semiconductor como la forma química del compuesto a degradar.
- *Características del fotocatalizador.* Básicamente se necesitan materiales de un valor de área alto, una distribución uniforme del tamaño de partícula y también se ha observado que los defectos de red determinan de manera importante la reactividad química del fotocatalizador.
- *Temperatura.* El comportamiento típico de las reacciones iniciadas fotoquímicamente por la absorción de un fotón es que la velocidad de reacción no se ve afectada por la variación de la temperatura del sistema.
- *Intensidad de la radiación.* Este parámetro está asociado con la generación y recombinación de los pares electrón-hueco, ya que en algún momento, el sustrato no será capaz de generar más pares, aún aumentando la intensidad de la radiación.
- *Diseño del reactor.* Factores como la geometría, la óptica, la distribución de la luz, el tipo del flujo, afectan el rendimiento de la reacción.

- *Naturaleza y concentración del contaminante.* Un modelo sencillo y empírico para el cálculo de velocidades de reacción es el propuesto por Langmuir-Hinshelwood. Los parámetros anteriormente señalados (pH, Temperatura, Intensidad de la radiación) influyen en el valor de K y k. estos parámetros también son sensibles a la naturaleza del contaminante. La reacción puede hacerse más compleja debido a la presencia de intermediarios cinéticamente importantes, este hecho provoca que el proceso de disminución del contaminante se vuelva lento [8].

En las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la sola desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO₂. El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo.

2.3. Principios de la fotocatalisis heterogénea

Debido a que el actor principal de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas es un óxido semiconductor, a continuación se da una breve explicación sobre semiconductores.

2.3.1 Óxidos semiconductores

Los óxidos metálicos tienen estructuras de bandas caracterizadas por la existencia de una energía de banda prohibida que separa los niveles más altos de energía que se encuentran ocupados (banda de valencia, BV) de los niveles más bajos de energía que no lo están (banda de conducción, BC). La llamada

estructura de bandas para un semiconductor consiste en la BV (llena de electrones) y la BC (desocupada), separadas por una región vacía, sin niveles electrónicos energéticos llamada brecha de banda o *band gap* (figura 2.1) cuya energía se conoce como energía de banda prohibida (E_g) [9].

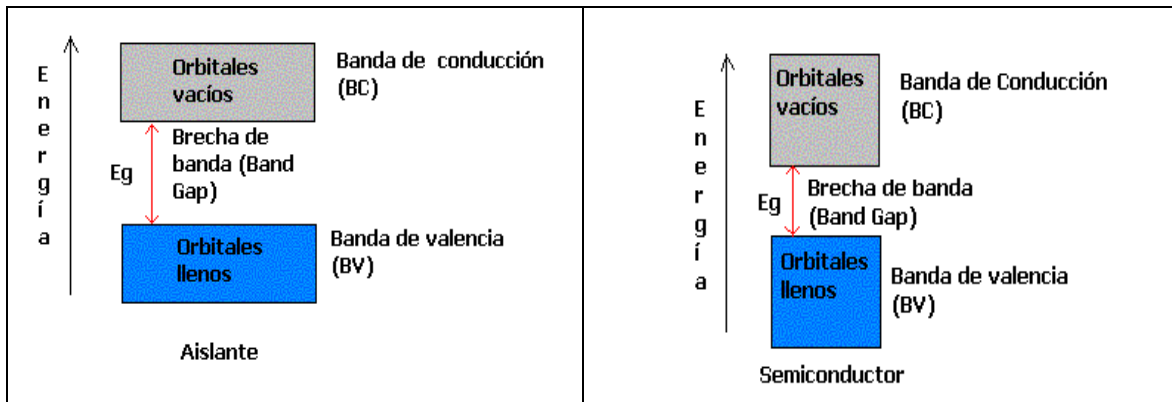


Figura 2.1 Esquema unidimensional de la estructura de bandas para un material aislante y para un semiconductor.

La propiedad que caracteriza a los semiconductores es su estructura de bandas de valencia y conducción, que claramente los distingue de los aislantes y conductores. Los conductores poseen electrones en la banda de valencia y si se les aplica un campo eléctrico, siempre habrá corriente. A diferencia de estos, los aislantes carecen de electrones en la banda de conducción, y nunca los tendrán ya que la brecha de banda es de cerca de 10 eV. Entre estos dos tipos de materiales, se encuentran los semiconductores (figura 2.2).

Otra característica que distingue a los metales de los semiconductores y aislantes es la posición del Nivel de Fermi (NF), con respecto a las bandas de valencia y de conducción. Para los metales, el NF cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida.

Generalmente, un semiconductor se define como un material que conduce pobremente la electricidad y cuya resistividad eléctrica se encuentra en el intervalo de 10^{-2} y $10^{-9} \Omega/\text{cm}$.

Existen dos tipos de semiconductores:

- **Semiconductores intrínsecos.** Son materiales cuya conductividad es muy baja o nula a temperaturas bajas, pero que a temperatura ambiente pueden conducir la electricidad débilmente (Si, Ge, As, Ga). En este tipo de semiconductores, los electrones libres se encuentran en equilibrio con los huecos libres.
- **Semiconductores extrínsecos.** Son materiales a los que se les ha introducido un elemento contaminante llamado impureza, cambiando drásticamente sus propiedades de conducción. Existen dos tipos:
 - tipo-n: se caracterizan por tener exceso de aniones O^{2-} de red. Este tipo de semiconductores son poco abundantes (NiO, Cu_2O)
 - tipo-p: son más abundantes que el tipo-n (TiO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , CeO, Nb_2O_5). Su reactividad está relacionada con la existencia de vacancias aniónicas (tienen deficiencia de aniones O^{2-} en la red) [10].

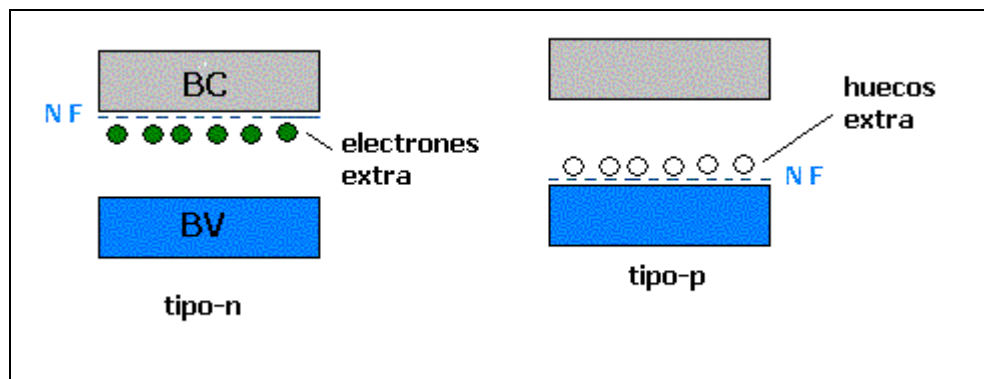


Figura 2.2 Semiconductores tipo-n y tipo-p (NF es el nivel de Fermi).

La aplicación de la Teoría de bandas a semiconductores tipo n y p, muestra que debido a las impurezas, se han adicionado niveles de energía extra en el semiconductor.

En el tipo-n hay niveles de energía de electrones cerca de lo alto de la brecha de energía, de tal forma que estos pueden ser excitados fácilmente hacia la banda de conducción. En un material semiconductor tipo-p, los huecos extra en la brecha de banda permiten la excitación de los electrones de la banda de valencia, dejando huecos en ella.

En la figura 2.3 se muestra el modelo de bandas de la estructura electrónica de un semiconductor tipo-n.

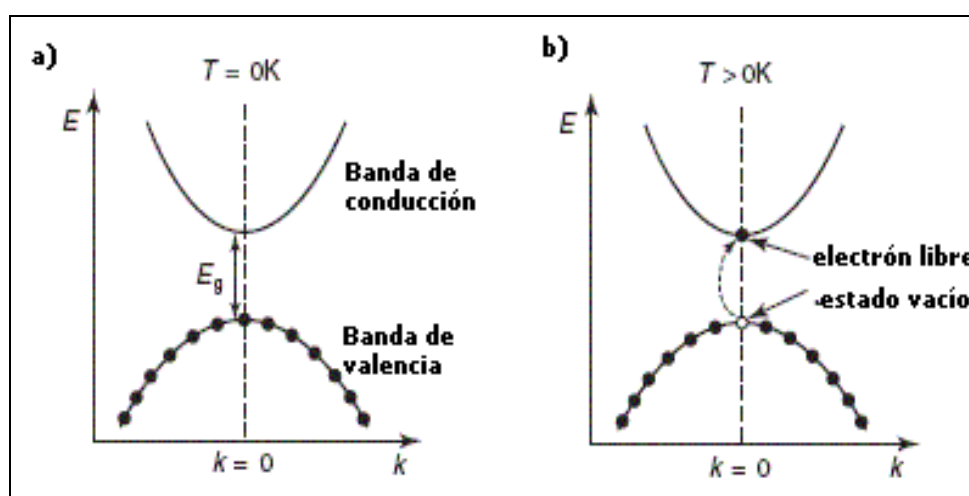


Figura 2.3 a) Esquema de las bandas de valencia y conducción en un semiconductor, b) la excitación de un electrón deja un hueco en la banda de valencia [11].

2.3.2 Generación del par electrón-hueco

Una reacción fotocatalítica emplea radiación Ultravioleta (UV) o Visible (Vis), para oxidar a CO_2 y H_2O los compuestos orgánicos adsorbidos en el semiconductor. Cuando un semiconductor se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor al valor de su E_g , el semiconductor absorbe fotones, lo que se traduce en una excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (fotoelectrones), dejando en la banda de valencia huecos (fotohuecos). Algunos de estos pares electrón-hueco fotogenerados, migran hacia

la superficie del sólido (figura 2.4), donde inician reacciones de oxido-reducción con las especies adsorbidas [12].

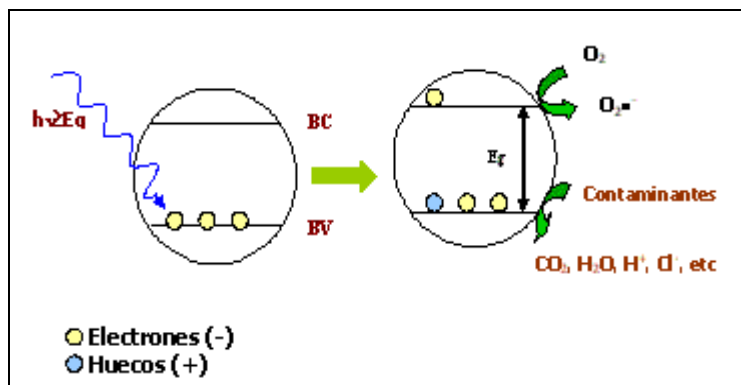
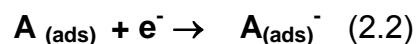
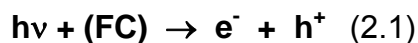
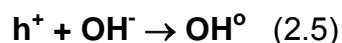


Figura 2.4 Esquema del proceso de generación del par electrón-hueco en una partícula de un semiconductor.

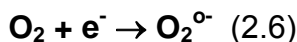
En reacciones en medio acuoso, los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas (los contaminantes que se van a degradar). Bajo estas condiciones, los electrones se transfieren a las moléculasceptoras (**A**) mientras que un fotohueco positivo es transferido a una molécula donadora (**D**) [13].



Los fotohuecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos OH^- superficiales formando radicales hidroxilo, que por lo general son retenidos en la superficie del catalizador [14].



Estos radicales OH son muy reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas (su potencial redox, E^0 es de 2.8 mV). Por otro lado, los electrones de la banda de conducción, reducen el O_2 adsorbido formando el radical superóxido:



Además, el radical superóxido también puede generar radicales hidroxilo o reaccionar con diversas especies, disminuyendo la posibilidad de recombinación del par electrón-hueco.

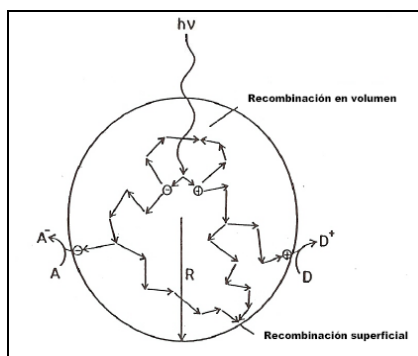


Figura 2.5 Destino de los electrones y huecos dentro de una partícula de semiconductor [15].

2.3.3 Aspectos cinéticos de la fotocatalisis heterogénea

De manera similar a lo que sucede en las reacciones catalíticas heterogéneas clásicas, una reacción fotocatalítica heterogénea, se lleva a cabo en 5 pasos independientes, estos son:

1. Transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del material.
2. Adsorción de los reactivos.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos a la fase fluida.

La diferencia entre un proceso catalítico y uno fotocatalítico es la activación del catalizador: en la fotocatalisis la activación térmica se sustituye por una

activación fotónica. La cinética de las reacciones fotocatalíticas se ve afectada por cinco parámetros físicos [10]:

1. **Masa del catalizador:** las velocidades iniciales de reacción, son directamente proporcionales a la cantidad de catalizador hasta cierta cantidad “m” por encima del cual la velocidad se estabiliza y se vuelve independiente de la cantidad de catalizador usado.
2. **Longitud de onda:** es necesario emplear radiación mayor o igual que la E_g del catalizador a usar. Las variaciones en la velocidad de la reacción siguen el espectro de absorción del semiconductor.
3. **Concentración inicial:** afectará en el tratamiento de la ecuación cinética de velocidad; dependiendo de si es una solución diluida ($C < 1 \times 10^{-3} M$) o no, el orden aparente de la reacción será de uno o cero, respectivamente.
4. **Temperatura:** de manera general, aunque puede haber excepciones, la actividad disminuye a temperaturas muy bajas ($-40^{\circ}C \leq T \leq 0^{\circ}C$) o temperaturas muy altas ($T \geq 70-80^{\circ}C$), dejando un intervalo de temperaturas para las reacciones fotocatalíticas entre 20 y 80°C.
5. **Flujo radiante:** para valores de flujo radiante por debajo de 25 mW/cm^2 la velocidad de una reacción fotocatalítica es directamente proporcional al flujo radiante, por encima de este valor la velocidad de los pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación de los mismos.

La influencia de la concentración inicial del soluto en la velocidad de reacción de la degradación fotocatalítica de la mayoría de los compuestos orgánicos está descrita por una cinética de pseudo-primer orden, la cual sigue el modelo de Langmuir–Hinshelwood. Este ha sido modificado para adecuarse a reacciones que ocurren en interfases sólido-líquido [16].

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r KC}{(1 + KC)} \quad (2.7)$$

donde r y C son la velocidad de desaparición y la concentración inicial del herbicida respectivamente. K representa la constante de equilibrio de adsorción de las moléculas del contaminante sobre las partículas de semiconductor y k_r la velocidad limitante de la reacción a la máxima cobertura bajo condiciones experimentales [17]. Integrando la ecuación 2.7, tenemos:

$$t = \frac{1}{Kk_r} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{(C_0 - C)}{k_r} \quad (2.8)$$

Donde t es el tiempo en minutos requerido para convertir C_0 en C . Cuando se tienen bajas concentraciones, el término KC de la ec. 2.7 es mucho menor que 1, y la reacción se convierte en una reacción de orden aparente 1, de tal forma que la ecuación 2.8 puede escribirse:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_r K t = k' t \quad (2.9)$$

Donde k' representa la constante de velocidad aparente para la degradación fotocatalítica.

El tiempo de vida media puede ser calculado entonces a partir de:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k'} \quad (2.10)$$

2.4 Métodos de preparación de semiconductores

Existen diferentes semiconductores (óxidos y sulfuros) con características adecuadas para actuar como fotocatalizadores, entre ellos se tienen al TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , CdS , ZnS , por mencionar algunos. Los principales métodos de preparación de semiconductores son:

- Crecimiento de cristales.
- Método de Czchralsky.
- Crecimiento de cristales policristalinos.

- Crecimiento epitaxial.
- Evaporación.
- Descomposición química en fase vapor.
- Descomposición pirolítica.
- Crecimiento de semiconductores coloidales.

El método que resulta más atractivo es el de semiconductores coloidales, ya que los coloides pueden prepararse de tantas formas, como coloides distintos existen. Muchos de los óxidos se obtienen a partir de la hidrólisis del haluro de metal, por ejemplo el TiO_2 se puede obtener mediante una hidrólisis ácida del TiCl_4 . Sin embargo, los métodos de preparación que más interés han generado, son aquellos que no utilizan el haluro como precursor; uno de ellos es el que parte del alcóxido del metal para obtener el óxido correspondiente [18].

2.5 El proceso sol-gel

El proceso sol-gel es un método de preparación de diversos tipos de materiales (cerámicos, semiconductores, vidrios, entre otros). Tiene sus inicios con las investigaciones de Ebelman en 1846. Aunque fue estudiado profundamente hasta los inicios de 1930 [19]. A principios de los 70's este tipo de síntesis generó mayor interés al lograr por este proceso, la obtención de monolitos de geles inorgánicos a bajas temperaturas.

Por medio de este proceso pueden producirse a bajas temperaturas, óxidos inorgánicos homogéneos con propiedades deseables de resistencia, transparencia óptica, durabilidad química, porosidad diseñada, y resistencia térmica, en contraste con las elevadas temperaturas de fusión requeridas en la producción de vidrios inorgánicos convencionales. Muchas aplicaciones de estos materiales incluyen, películas protectoras y porosas, capas ópticas, capas dieléctricas y electrónicas, superconductores [20], semiconductores [21], refuerzo de fibras, biomateriales [22,23] y catalizadores.

Por este método, se pueden obtener nuevos materiales que por otros métodos de fabricación son muy difíciles de obtener, como por ejemplo, óxidos mixtos ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, etc.); además de poder introducir impurezas con iones de cualquier elemento de la tabla periódica.

El proceso sol-gel, involucra la formación de un **sol** seguida por la de un **gel**. Generalmente se utilizan dispersiones coloidales o precursores inorgánicos como material precursor. Un **sol** es una dispersión de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). Los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm y se mantienen unidas mediante fuerzas electrostáticas o del tipo Van de Waals. El sol puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un **gel**, que es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es más grande que un micrómetro [24].

El **punto de gelación** es el tiempo (ó grado de reacción) en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante, cambiando del estado líquido (sol) a un estado semisólido (gel), dando lugar este procedimiento al método **sol-gel**.

Un gel se define como **secado** cuando el agua físicamente adsorbida se ha eliminado completamente. Esto ocurre normalmente entre 100-180°C, obteniéndose un gel *estabilizado*. Un gel secado aún contiene una alta concentración de hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros.

Las principales reacciones involucradas en esta técnica son: **hidrólisis** (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies MOH sumamente reactivas y la **condensación** de estas especies mediante los mecanismos en competencia de

alcoholación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico.

Existen tres rutas principales de sistemas sol-gel, dependiendo de si el precursor es una sal inorgánica en solución acuosa, un sólido agregado formado de subunidades coloidales, o un agente formando arreglos en solución orgánica. Las soluciones de precursores iónicos son desestabilizadas por cambios en el pH de la solución o temperatura iniciando el proceso de hidrólisis seguido por el de condensación.

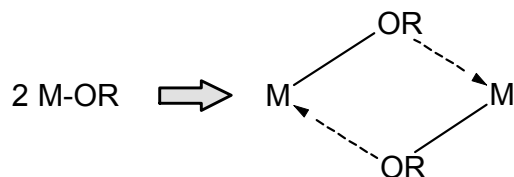
En el segundo caso, se inicia con agregados de partículas coloidales en un solvente (suspensión), la cual es peptizada por la adición de algún electrolito u otro solvente, con la posibilidad de una subsiguiente re-agregación. El efecto fisicoquímico fundamental en operación es el cambio en el potencial zeta superficial y por consiguiente la energía de interacción entre las partículas coloidales. Los alcóxidos metálicos son los precursores más importantes para la formación de óxidos.

2.5.1 Química del proceso sol-gel

Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos organometálicos, los cuales están formados por grupos alcoxi enlazados a un átomo de un metal ó metaloide (por ejemplo tetraetóxido de silicio, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).

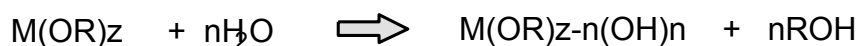
En general, los alcóxidos de metales son muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores-p fuertes) que estabilizan al metal en su estado de oxidación más alto y hace al metal muy susceptible al ataque nucleofílico, cuyas propiedades fisicoquímicas han sido reportadas por Bradley. Sin embargo, los alcóxidos de metales de transición (Ti, V, Zr etc.) se distinguen de los alcóxidos de silicio: a) por su mayor reactividad que resulta de la baja electronegatividad de los metales y la habilidad que muestran

para adoptar diversos estados de coordinación; por lo que la expansión de la esfera de coordinación sucede espontáneamente durante la reacción de hidrólisis con agua u otro agente nucleofílico, vía olación, oxolación ó puenteo alcoxi. Los alcóxidos de metales de transición se disuelven en solventes no polares, siempre formando oligómeros vía puentes alcoxi, un mecanismo A_N similar a la olación:



En solventes polares tales como el alcohol, puede ocurrir tanto el puenteo alcoxi como la asociación mediante el alcohol. La alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición hace que su utilización se lleve a cabo en un estricto control de humedad y condiciones de hidrólisis, para poder obtener geles homogéneos en lugar de precipitados.

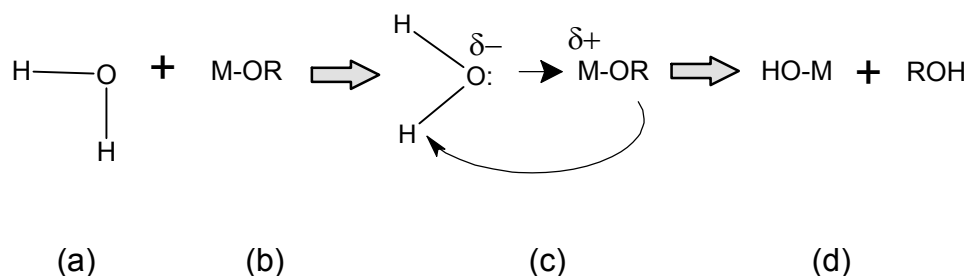
Los alcóxidos metálicos son extremadamente reactivos con el agua lo que lleva a formar hidróxidos u oxi-hidróxidos metálicos. La reacción completa se puede escribir:



Donde, $z = 4$ y $n = 1$ a 4 .

Pero esta reacción está formada por dos procesos químicos denominados, **hidrólisis** y **condensación**, los cuales están involucrados en la formación de la estructura del óxido metálico. Para los metales de coordinación saturada, la hidrólisis puede ocurrir vía un mecanismo de sustitución nucleofílica (S_N), la cual involucra la adición nucleofílica (A_N) etapas (a) y (b), seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido ó ligando-hidroxi

dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol.



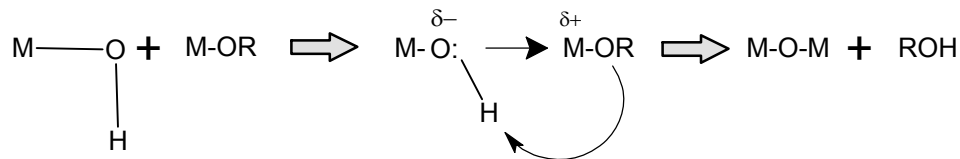
La distribución de carga gobierna la termodinámica de esta reacción, la cual estará favorecida cuando:

- El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico sea fuerte: $\delta(\text{O}) \ll 0$ y $\delta(\text{M}) \gg 0$.
- La facilidad del grupo saliente sea alta: $\delta(\text{ROH}) \gg 0$.

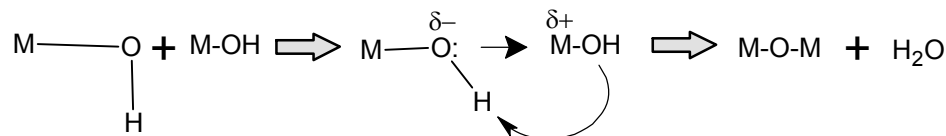
La condensación es también un proceso complejo y puede ocurrir tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH). Durante esta etapa se forma un gran número de grupos hidroxilo, que pueden actuar como grupos enlazantes entre los centros metálicos o ser simples ligandos OH [25-27].

Dependiendo de las condiciones experimentales se han propuesto tres mecanismos competitivos, alcoxolación, oxolación y olación.

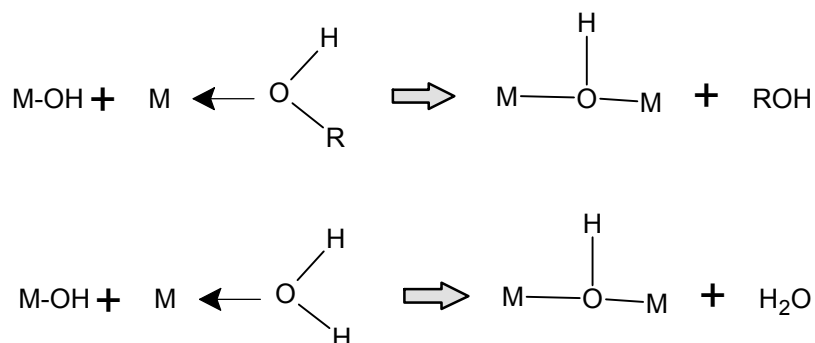
a) Alcoxolación: es la reacción por la cual se realiza el puenteo oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol:



b) Oxolación: sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua:



c) Olación: cuando $N-Z > 0$ (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por olación:



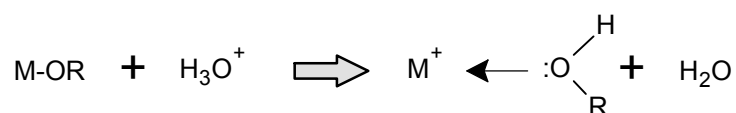
La termodinámica de la hidrólisis, alcoxolación y oxolación están gobernadas por la fuerza del nucleófilo entrante, el carácter electrofílico del metal y la carga parcial y estabilidad del grupo saliente.

Es importante resaltar que estas cuatro reacciones (hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación) y su relativa contribución van a afectar directamente la estructura, textura y morfología del óxido resultante. Estas contribuciones se pueden optimizar mediante un control y ajuste de las condiciones experimentales las cuales han sido clasificadas como:

a) **Internas**: naturaleza del átomo metálico y de los radicales alquil, y estructura molecular del precursor.

b) **Externas:** relación de hidrólisis ($n = \text{agua/alcóxido}$), catalizador, dilución, tipo de solvente, y temperatura.

Los catalizadores ácidos o básicos pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes, eliminando el requisito para la transferencia del protón dentro del estado de transición.



Cuando se agrega suficiente agua la hidrólisis tiende a completarse. La facilidad relativa de protonación de los diferentes grupos ligando alcóxido puede influir en la ruta de la reacción de condensación. La condensación catalizada por un ácido es dirigida principalmente hacia la finalización en lugar de mitades de cadenas, resultando unos polímeros más extendidos y mucho menos ramificados.

Esta tendencia es consistente con la observación de que la utilización de los catalizadores ácidos combinada con una baja relación molar agua/alcóxido, siempre resulta en geles monolíticos. Altas concentraciones de ácido ($\text{H}^+/\text{M} = 1$) retardan severamente la reacción de condensación.

En condiciones alcalinas se producen nucleófilos fuertes vía la desprotonación del ligando hidroxilo:



Donde $\text{L} = \text{M}$ ó H y $\text{B} = \text{OH}^-$ ó NH_3 . La reacción de condensación es promovida bajo las condiciones básicas. Así, la condensación básica debe

conducir a cadenas ramificadas en lugar de grandes cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas (figura 2.6).

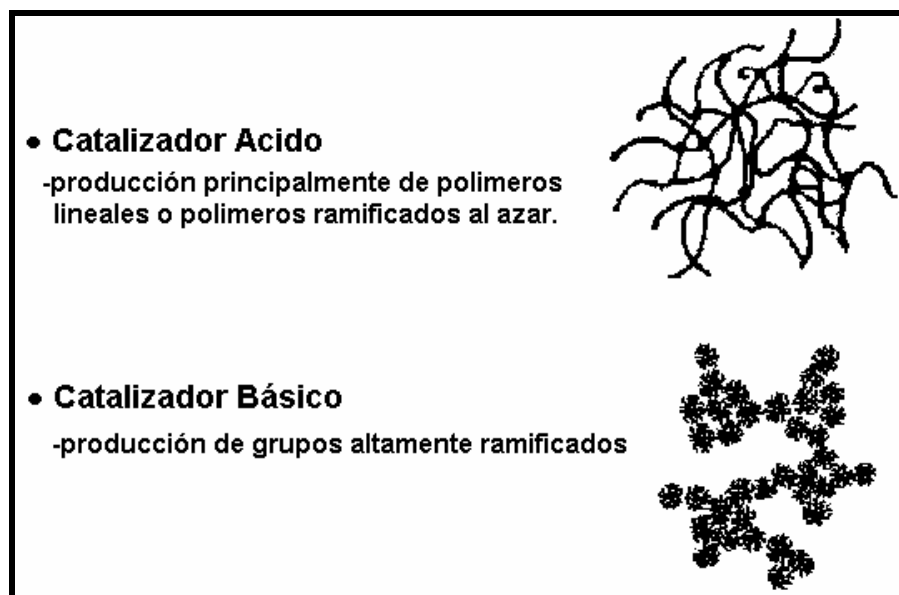


Figura 2.6 Efecto del catalizador de hidrólisis en proceso de síntesis.

La estructura de los productos condensados depende de las velocidades relativas de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxolación, alcoxolación y olación. La contribución de cada una de estas reacciones depende tanto de los parámetros internos tales como, naturaleza del metal y grupos alquilo, como de los parámetros externos tales como, relación molar agua/alcóxido, el catalizador, concentración, solvente y temperatura. Desgraciadamente, debido a la rápida cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, hay muy poca información disponible relacionada con la evolución progresiva de la estructura en los sistemas de óxidos de transición.

Con el tiempo, las partículas coloidales crecen uniéndose entre si, formando una red estructural tridimensional (figura 2.7), el sol se convierte en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de **gelación** o tiempo de gelación, **tg**. No hay una energía de activación que pueda ser medida, por lo que no se puede medir con precisión el punto en que el

sol cambia de un fluido viscoso a un gel elástico. Las características físicas del gel dependen grandemente del tamaño de las partículas y la extensión de la interconexión de las cadenas, previo a la gelación. En la etapa de gelación, la viscosidad del material se incrementa enormemente.

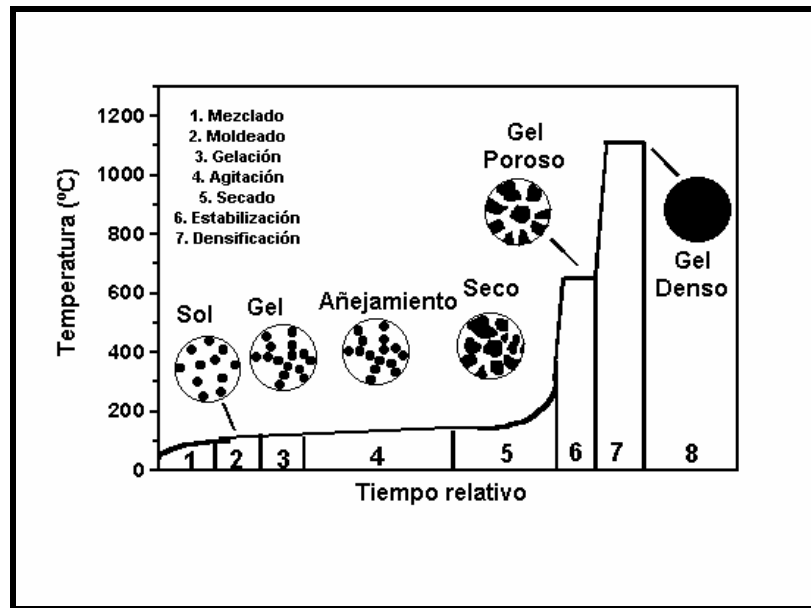


Figura 2.7 Secuencia Sol-Gel en la obtención de materiales.

El **añejamiento** del gel, consiste en mantener el gel por un período de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Durante el añejamiento, la poli-condensación continúa, y esta es una etapa clave para algunos sistemas, donde dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial del gel puede ser manejada ó modificada por una reprecipitación, adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada.

Durante el **secado**, el líquido se remueve de la estructura porosa interconectada, ya sea por medio de un calentamiento suave para formar un *xerogel*; o bien, si la eliminación es en autoclave bajo condiciones supercríticas, se tiene la formación de un *aerogel* [28,29].

El secado convencional, por ejemplo calentar en un horno, induce la presión capilar asociada con la interfase líquido-vapor en un poro. En una muestra con una distribución de tamaño de poro, la presión capilar diferencial resultante colapsa a menudo la red porosa durante el secado. Las estrategias que son efectivas para mantener la integridad de un gel durante su secado se basan en minimizar la presión capilar o eliminarla por completo. La presión capilar (p) está dada por:

$$p = 2\sigma \cos\theta/r \quad (2.11)$$

Donde σ es la tensión superficial θ es el ángulo de contacto entre el líquido y el sólido y r es el radio del poro. La presión capilar se reduce obviamente utilizando un solvente con una tensión superficial baja.

La idea principal del secado supercrítico es eliminar la interfase líquido vapor y por consiguiente remover la presión capilar que la acompaña. Los efectos del secado supercrítico en las propiedades de los aerogeles son básicamente en la textura y estructura cristalina de los materiales [30].

Cuando el gel se ha secado, aún contiene una gran cantidad de grupos hidroxilo quimisorbidos en la superficie de los poros. Al aplicar tratamientos térmicos entre el rango de 500-800°C estos grupos se desorben y se disminuye así el ángulo de contacto y la sensibilidad del gel a tensiones de rehidratación obteniéndose un gel estabilizado.

La eliminación de los grupos OH o deshidroxilación de la estructura porosa, se realiza mediante un proceso térmico. Es claro que el proceso de deshidroxilación estará acompañado por el proceso de sinterización ó reducción parcial de la estructura porosa, esto depende de la naturaleza del sistema, llegando al extremo de estar acompañado de la reacción de cristalización. El proceso final es la densificación del sistema (reducción substancial del número de poros), esto se logra generalmente por encima de los 1000°C.

Entre las motivaciones para usar el proceso sol-gel están la alta pureza de los materiales obtenidos, el tamaño pequeño y homogéneo de las partículas y la baja temperatura de preparación, en comparación con los métodos tradicionales en la preparación de polvos. El objetivo del proceso sol-gel es en general, controlar las características superficiales de los materiales desde las etapas iniciales de la preparación.

2.6 Sistemas óxido-metal

La preparación sol-gel de sistemas óxido-metal, puede llevarse a cabo de dos maneras: la introducción de un precursor metálico por métodos convencionales (tales como impregnación e intercambio iónico) en un soporte previamente preparado por sol-gel, o la adición directa de un precursor metálico durante el proceso sol-gel.

A diferencia de los precursores de los óxidos, los cuales generalmente son alcóxidos, los precursores metálicos no siempre participan directamente en la química del sol-gel. En su lugar, el precursor metálico es a menudo simplemente encapsulado en una creciente red de gel, pero su presencia puede influir indirectamente en el proceso sol-gel. Las implicaciones catalíticas de estos sistemas son que pueden tener comportamientos de activación y desactivación muy diferentes que los sistemas de metales soportados preparados por métodos convencionales [31,32].

2.7 Óxido de circonio

El óxido de circonio es conocido por sus atractivas propiedades físico químicas (resistencia al choque térmico, al desgaste, a la corrosión, buena tenacidad y bajo coeficiente de fricción, entre otras) [33]; mismas que le han dado cabida en muchas aplicaciones. Sus propiedades ácido base lo hacen un óxido adecuado para importantes aplicaciones en procesos catalíticos como la

isomerización de parafinas, hidrogenación de olefinas, deshidrogenación de alcoholes y otros usos tecnológicos. Como sucede con la mayoría de los materiales catalíticos, las propiedades electrónicas, estructurales y texturales, dependen del método de preparación [34,35].

Debido a su naturaleza de semiconductor tipo-n, recientemente ha sido considerado como fotocatalizador en reacciones fotoquímicas heterogéneas [36,37].

En la catálisis se puede correlacionar la actividad catalítica con la fase cristalina en la que se encuentra el sistema, y se ha demostrado que la fase tetragonal del ZrO_2 la que presenta mayor actividad catalítica [38,39].

En un trabajo sistemático realizado por Choi y colaboradores [40], se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En dicha investigación se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{+3} , Os^{+3} , V^{+4} y Rh^{+3} a niveles entre 0.1 y 0.5% incrementó significativamente la fotoreactividad, en tanto que para la oxidación como para la reducción, en cambio el dopado con Co^{+3} y Al^{+3} provocó una disminución en la fotoreactividad. Este efecto observado, nos lleva a pensar en materiales alternativos que puedan superar las propiedades del TiO_2 al modificarse con metales de transición.

2.7.1 Generalidades del ZrO_2

Actualmente gran parte de la investigación sobre materiales potencialmente útiles en reacciones fotocatalíticas, se basa en estudios de síntesis y caracterización de diversos óxidos semiconductores entre los que se incluyen CdS , ZnO , y ZrO_2 .

El óxido de circonio se encuentra disperso en la naturaleza y se calcula que su proporción en la corteza terrestre es semejante a la del carbono. El circonio (Zr)

se descubrió primero por Klaproth en 1789 y fue aislado como metal por Berzelius en 1824. De los casi 20 minerales con contenido de circonio, sólo dos tienen importancia comercial: el circón, un silicato de circonio ($ZrSiO_4$), que es la fuente primaria de suministro, y la badeleyita (ZrO_2), un óxido de circonio. Las calidades del circón disponibles de manera comercial son típicamente con un mínimo 64.5-66% de dióxido de circonio (ZrO_2), mientras las calidades de badeleyita tienen generalmente un mínimo 96-99% de ZrO_2 .

2.7.2 Estructura del ZrO_2

La química de los compuestos de circonio en medio acuoso, está dominada por la tendencia de formar enlaces circonio-oxígeno. Esto lleva a la formación de varios tipos de compuestos polimórficos diferentes (figura 2.8): **monoclínica** es la forma a temperatura ambiente y estable hasta aproximadamente $1170^\circ C$, **tetragonal** obtenida a $1200^\circ C$ y estable hasta $2370^\circ C$; y **cúbica** que se obtiene a $2370^\circ C$ [41]. La estabilización de estas estructuras cristalinas del óxido de circonio está determinada por diferentes factores en la síntesis de los materiales [42,43].

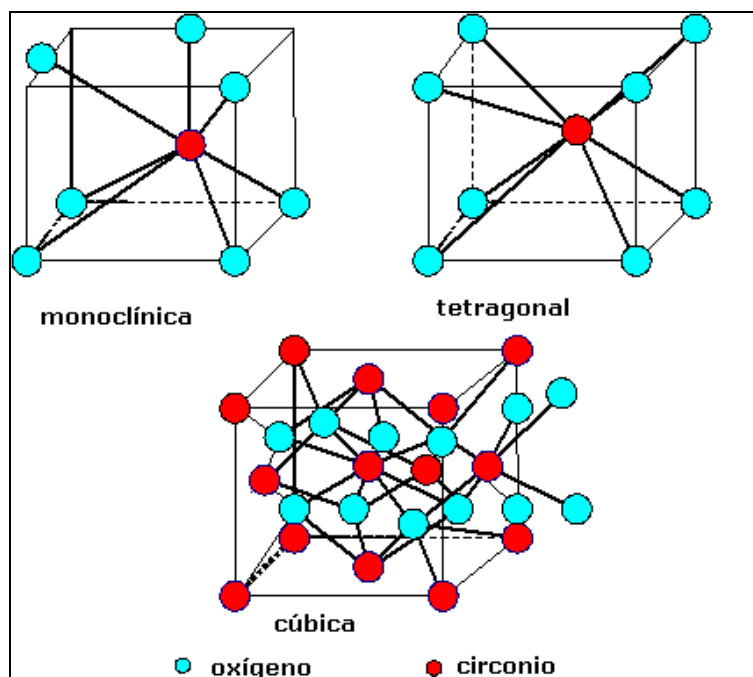


Figura 2.8 Representación gráfica de los polimorfismos del óxido de circonio.

La estructura tetragonal no se obtiene a temperatura ambiente, sin embargo existe una forma tetragonal metaestable. Esta se prepara por precipitación de alguna de sus sales en solución acuosa, o por calcinación de sales a baja temperatura. Esta estructura cristalina preparada por estos métodos es estable entre los 450-500°C. Por otro lado, el tamaño de partícula de la fase tetragonal metaestable depende del pH de precipitación del hidróxido de circonio.

La transformación de la fase tetragonal metaestable a la fase monoclinica es sensible a la presencia de impurezas o aditivos y al obtener esta última estructura, se pierde área específica conforme se incrementa la temperatura de calcinación. La forma tetragonal metaestable es una estructura de tipo fluorita (CaF_2) deformada, siendo frecuentemente descrita como una celda centrada en el cuerpo, en la cual cada átomo de circonio esta rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro a una distancia de 2.065 Å en un tetraedro aplastado y cuatro a 2.455 Å en un tetraedro elongado.

En la estructura monoclinica el circonio se encuentra heptacoordinado y en la forma cúbica todos los átomos de oxígeno se encuentran en una coordinación tetraédrica por un catión Zr^{4+} , el cual ocupa todos los sitios tetraédricos y cada Zr^{4+} se encuentra coordinado por ocho oxígenos equidistantes.

Con el fin de obtener cerámicos con mayor resistencia mecánica y térmica, es importante el optimizar la estabilidad de la fase tetragonal metaestable del ZrO_2 (t- ZrO_2).

La presencia de impurezas tales como aniones SO_4^{2-} u óxidos de cromo incrementan la estabilidad de la fase t-metaestable del ZrO_2 , mientras que la presencia de impurezas Na^+ provocan un efecto contrario.

2.7.3 Metales de transición soportados en óxido de circonio

Se ha demostrado que el óxido de circonio dopado con metales de transición o iones sulfato, desarrolla propiedades fuertemente ácidas poco usuales, características superficiales muy interesantes y en muchos casos, mejor selectividad y actividad [44-46]. Los catalizadores Cu/ZrO₂ exhiben interesantes características de reactividad en la SCR de NO con hidrocarburos, en la reacción NO-CO a baja temperatura y en la descomposición de NO₂. Además el óxido de circonio es un soporte adecuado para el óxido de hierro. El hierro soportado en circonio es un catalizador activo para la deshidrogenación de olefinas e hidrogenación de monóxido de carbono.

Castro et al. [47] encontraron que la adición *in situ* de los precursores del metal durante la preparación sol-gel de óxido de circonio sulfatado promovido con cobre y hierro conduce a una alta estabilización de las especies sulfato en el óxido de circonio bajo condiciones oxidantes y que las especies con aproximadamente 1% en peso de cobre (dependiendo del catalizador de hidrólisis) y tratadas a 600°C poseen alrededor del 80% de especies de cobre fácilmente reducibles, mientras que el óxido de circonio promovido con hierro, tiene dificultad para reducirse al estado cero valente, probablemente debido a la alta dispersión e interacción de los iones Fe²⁺ con el soporte.

En la actualidad, la mayoría de las investigaciones sobre fotocatalisis heterogénea se han enfocado en mejorar la actividad de óxidos semiconductores [48], optimizando las condiciones de preparación, sintetizando nuevos fotocatalizadores y modificando sus propiedades físicas y químicas al dopar los materiales para incrementar su sensibilidad a la luz solar.

La característica que hace más atractiva a los metales de transición, para utilizarlos como impurezas en semiconductores son sus subcapas *d* incompletas,

esta característica, les confiere susceptibilidad a la radiación visible. Cuando los metales de transición de la primera serie forman cationes, los electrones salen primero de los orbitales 4s y después del 3d. Por ejemplo la configuración electrónica del Fe^{2+} es $3d^6$ y no $4s^2 3d^4$ como se esperaría.

En la presente investigación, se prepararon materiales de ZrO_2 con metales de transición de cuarto periodo: manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre, con la idea en mente de modificar las propiedades electrónicas del óxido y poder favorecer su actividad fotocatalítica (tabla I).

Tabla I Algunas propiedades de los metales de transición empleados.

Elemento	No. atómico	Configuración electrónica	carácter	Radio atómico Å	Electro-negatividad de Pauling
Mn	25	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$	Ácido	1.35	1.55
Fe	26	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$	Anfótero	1.26	1.83
Co	27	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2$	Anfótero	1.25	1.88
Ni	28	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$	Básico	1.24	1.91
Cu	29	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$	Básico	1.28	1.9
Zr	40	$[\text{Kr}]4d^2 5s^2$	Anfótero	1.60	1.33

REFERENCIAS

- [1] Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A., *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 627.
- [2] De Boer, J. H., *Z. Phys. Chem.*, 21 (1933) 208.
- [3] Emeline, A.V., Otroshchenko, V.A., Ryabchuk, V. K., Serpone, N., *J Photochem. Photobiol: C Photochem. Rev.* 3 (2003) 203.
- [4] Bossart, O., Calzaferri, G., *Microp. Mesop. Mat.* 109(2008) 392
- [5] Emeline, A. V., Ryabchuk, V. K., Serpone, N., *Catal. Today*, 122 (2007) 91.
- [6] Herrmann, J-M, *Catal. Today*, 53 (1999) 115.
- [7] Parmon, V.N. personal communication to N. Serpone, en "Glosary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis" recommended to IUPAC (2005).
- [8] Blanco, J., Malato, S., Estrada, C.A., Bandala, E.R., Gelover, S. et al. "Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte" Cap.1 Blesa M.A. Ed. Texto colectivo editado por el CYTED (2000).
- [9] Ferrer, A., Física nuclear y de partículas, Publ. Univ. De Valencia, 2006, Valencia, España, p.176.
- [10] Herrmann, J-M, *Catal. Today*, 112 (2006) 43.
- [11] Maritondo, G., Semiconductors, General Properties, en "Encyclopedia of Condensed Matter Physics" Bassani, F., Liedl, G.L. y Wyder, P., Eds., Elsevier, 2005, 311.
- [12] Lukaski, A.C., Muggli, D.S., *Catal. Lett.* 89 (2003) 129.
- [13] Bahneman, D.W., Dillert, R., Robertson, P.K.J., en "Chemical Physics of Nanostructured Semiconductors", Kokorin, A.I., Bahneman, D.W., Eds., Netherlands, USP, 2003, pp.183-202.
- [14] Hoffman, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
- [15] Gerisher, H., en "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Ollis, D.F. y Al-Ekabi, H., eds., Elsevier, Amsterdam, 1993, p.1.
- [16] Neppolian, B., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., *J. Environm. Sci. Health. A*, 36 (2001) 203.
- [17] Turchi, C.S., Ollis, D.F., *J. Catal.*, 122 (1990) 178.

-
- [18] Lewis, N.S., Rosenbluth, M.L., "Preparation and characterization of semiconductors" en Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Serpone N, Pelizzetti E, Eds., John Wiley & Sons, USA, (1989) p. 105.
- [19] Brinker, C.J., Scherer, G.W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, New York, 1990, p.11.
- [20] Nenartaviciene, G., Beganskiene, A., Tautkus, S., Jasaitis, D., Kareiva, A., *Chem. Phys.*, 332, (2007) 225.
- [21] Hu, L., Song, H., Pan, G., Yan, B., Qin, R., et al., *J. Lumin.*, 127 (2007) 371.
- [22] López, T., Ortiz, E., Quintana, P., González, R.D., *Colloids Surf. A*, 300 (2007) 3.
- [23] Pappas, G.S., Liats, P., Kartsonakis, I.A., Danilidis, I., Kordas, G., *J. Non-Crystal. Sol.*, 354 (2008) 755.
- [24] Davis, J.T., Rideal, E.K., "Interfacial Phenomena", Academic Press, New York, 1963, p.220
- [25] Vandivier, P. B., "New Perspectives on the on the Art of Ceramics in China", by Kuwayama G, Ed., University of Hawaii press, Hawaii, 1992, p.116.
- [26] Kingery, W.D., Vandiver, P.B., *Ceramic Bull.*, 62, (1983) 156.
- [27] Pope, E.A., Sakka, S., Klein, L.C., Sol-Gel Science and Technology, Cerámíc transactions, Westerville, Ohio 1995, p.55.
- [28] Kingery, W.D., Vandiver, P.B., Prickett, M., *J. Field Archeol.*, 15 (1988) 219.
- [29] Vandiver, P.B., *Sci. Am.*, 107 (1990)218.
- [30] Maurer, S.M., Ko, E.I., *J. Catal.*, 135(1992) 125.
- [31] Azomoza, M., López, T., Gómez, R., González, R.D., *Catal. Today*. 15 (1992) 547.
- [32] Gómez, R., López, T., Castillo, S., González, R.D., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1(1994) 205.
- [33] Kalpakjian, S., Schmid, S.R., "Manufactura, ingeniería y tecnología", Pearson education, México, 2002, p.206.
- [34] Ehrhart, G., Capoen, B., Robbe, O., Boy, P.H., Turrell, S., et al, *Thin Sol. Films*, 496 (2006)227.
- [35] Srdić, V.V., Winterer, M., *J.Europ.Ceram.Soc.*, 26 (2006) 3145.

-
- [36] Restrepo G, Marín JM, Rios L, Mejía MI, Macías M, et al. *Dyna. Rev.Fac.Nac.Minas*, 73 (2006) 67.
- [37] Navío, J.A., Hidalgo, M.C., Colón, G., Botta, S.G., Litter, M.I., *Langmuir*, 17 (2001) 202.
- [38] Aguilar, D.H., Torres-González, L. C., Torres-Martínez L.M., *J Solid State Chem.*, 158, (2000) 349.
- [39] Comelli, R.A.; Vera, G.R., Patera, J.M., *J. Catal.*, 96 (1995) 151.
- [40] Choi, W., Termin, A., Hoffman, M.R., *J. Phys. Chem.*, 98(1994)13679.
- [41] Nielsen, R.H., Schlewitz, J.H., Nielsen, H., en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 24, 3rd ed., Grayson M, Eckroth D, Eds., Wiley, New York, 1984, p. 863.
- [42] Ward, D.A., Ko, E.Y., *Chem. Mat.* 5 (1993) 956.
- [43] López, T., Navarrete, J., Gómez, R., Novaro, O., Figueras, F., et al., *Appl. Catal. A.*, 125 (1995) 217.
- [44] Subbarao, E.C., Maiti, H.S., Srivastava, K.K., *Phys. Status Solidi*, 21 (1974) 9.
- [45] Comelli, R.A., Vera, C.V., Parera, J.M., *J. Catal.*, 151 (1995) 96.
- [46] Wakif, M., Bachelier, O., Lavalley, J.C., *J.Mol.Catal.*, 72 (1992) 127.
- [47] Morterra, C., Giamello, E., Cerrato, G., Centi, G., Perathoner, P., *J. Catal.*, 179 (1998) 111.
- [48] Emeline, A.V., Ryabchuk, V.K., Serpone, N., *Catal. Today.*, 122(2007) 91.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de los materiales

La síntesis del ZrO_2 se llevó a cabo de la siguiente manera (figuras 3.1 y 3.2): 6 ml de agua desionizada se mezclaron con 61 ml de alcohol terbutílico (Sigma-Aldrich, 99.7%) manteniendo en agitación durante 10 minutos. Se adicionó HNO_3 concentrado hasta obtener un pH de 3. La solución se calentó a $70^\circ C$ y se mantuvo a esta temperatura durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se adicionaron 39 ml de n-butóxido de circonio (Sigma Aldrich 80%) gota a gota. Al terminar la adición del alcóxido, la mezcla se mantuvo en agitación y bajo reflujo por 24 horas. En el caso de los materiales con metal (M^{x+}/ZrO_2 , con $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) se disolvió en la cantidad adecuada del nitrato correspondiente para obtener el 1% mol del metal, en el agua desionizada que se mezcla inicialmente con el alcohol. Los materiales obtenidos se secaron en una estufa convencional a $90^\circ C$ para evaporar los restos de solvente y agua.

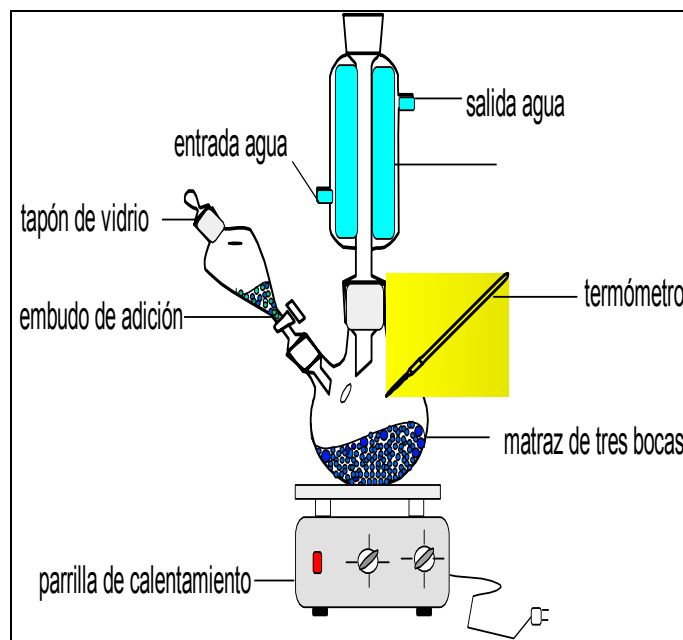


Figura 3.1. Esquema de la síntesis sol-gel.

Después del secado se separaron porciones de cada material para ser calcinados a 300, 400, 500 y 600°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/minuto y en el caso de los materiales con manganeso, hierro y cobre se calcinaron también a 400°C con una velocidad de 5°C/min.

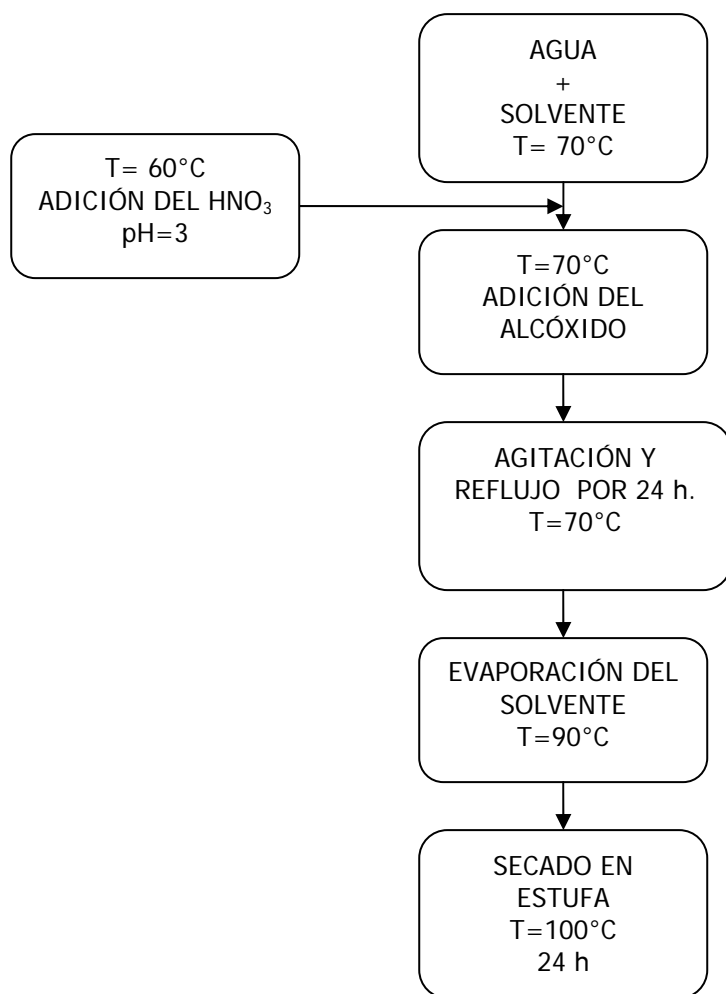


Figura 3.2 Diagrama de flujo de la síntesis sol-gel.

Para una conveniente identificación de las muestras se estableció la siguiente nomenclatura:

MmZTrt

Donde:

Mm: Símbolo químico del metal con el que se modificó el óxido de circonio.

Z: Indica que se trata de óxido de circonio

T: Temperatura de calcinación (300, 400, 500 o 600°C)

r: Incremento para alcanzar la temperatura de calcinación de 2°C por minuto

t: Tiempo en el que se mantuvo a la temperatura de calcinación que fue de 12 horas.

Tabla II. Nomenclatura de las muestras calcinadas a 400°C durante 12 horas.

Clave	Muestra
Z4212	ZrO ₂ a 400°C, 2°C/min
MnZ4212	Mn/ZrO ₂ a 400°C, 2°C/min
FeZ4212	Fe/ZrO ₂ a 400°C, 2°C/min
CoZ4212	Co/ZrO ₂ a 400°C, 2°C/min
NiZ4212	Ni/ZrO ₂ a 400°C, 2°C/min
CuZ4212	Cu/ZrO ₂ a 400°C, 2°C/min

3.2 Técnicas de Caracterización.

3.2.1 Espectroscopia Fotelectrónica de rayos-X.

La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X, (XPS por sus siglas en inglés) también conocida como Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico (ESCA), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido, 10^{-16} s, y su física básica se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - KE \quad (3.1)$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y KE es la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

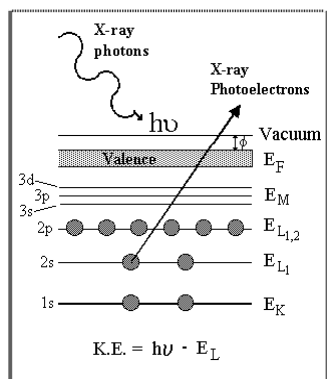


Figura 3.3. Generación de fotoelectrones.

La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones. El análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras electrónicas a partir de las transiciones $\pi^* \rightarrow \pi$.

- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivación.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.

Los espectros de los materiales sintetizados en el presente trabajo, se obtuvieron usando un equipo SSI X-Probe (Fisons) usando una fuente de rayos-X monocromatizada Al K α (1486 eV). Las muestras frescas, se desgasificaron antes de tomar los espectros en condiciones de vacío de 10^{-7} torr Para la escala de energía se tomó de referencia la señal del carbón residual C 1s a 284.6 eV.

3.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción (de los rayos X) es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada). Los rayos X dispersados por varios átomos de un material, originan radiación en todas direcciones, produciéndose interferencias debido a los desfases coherentes inducidos por los vectores interatómicos que fijan la posición relativa de los átomos.

En una molécula o en un agregado de átomos, este efecto se conoce como efecto de *interferencia interna*, mientras que el efecto de *interferencia externa* es el que se produce entre moléculas o entre agregados. Los diagramas de dispersión reflejan la intensidad relativa de cada uno de estos efectos.

Los Rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden fotografiarse y analizarse para determinar la longitud de onda de los

rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que nos proporciona una información estructural muy detallada de estructuras epitaxiales. Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.2)$$

(donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de incidencia del rayo) y por lo tanto sólo dependen del aspecto (estructura cristalina) y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, sólo podemos conocer el aspecto y tamaño de la celda unidad. Además, como una aproximación puede estimarse el tamaño promedio de cristalito utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

donde K es una constante, D es la dimensión cristalina media normal a los planos difractados, λ es la longitud de onda de los Rayos X, β es el ancho del pico a la altura máxima media y θ es el ángulo de Bragg. Para la identificación de las estructuras se utiliza el Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA), previamente conocido como fichero ASTM, que contiene los diagramas de difracción de unos 35000 materiales.

Para analizar las fases cristalinas de las muestras, se realizaron mediciones de Difracción de Rayos-X en un Difractómetro D-5000 usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{nm}$) y monocromador de grafito en el rayo difractado, con un paso de 0.03° , $2\theta = 4-70^\circ$ y $t=0.3\text{s}$.

3.2.3 Espectroscopia Raman

La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Existen dos tipos básicos de dispersión:

- Elástica. Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.
- Inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

Es la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman. Existen dos tipos: la de menor frecuencia (Raman-Stokes) [1] y la de mayor frecuencia que la luz incidente, que recibe el nombre de dispersión Raman anti-Stokes. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente (Figura 3.4)

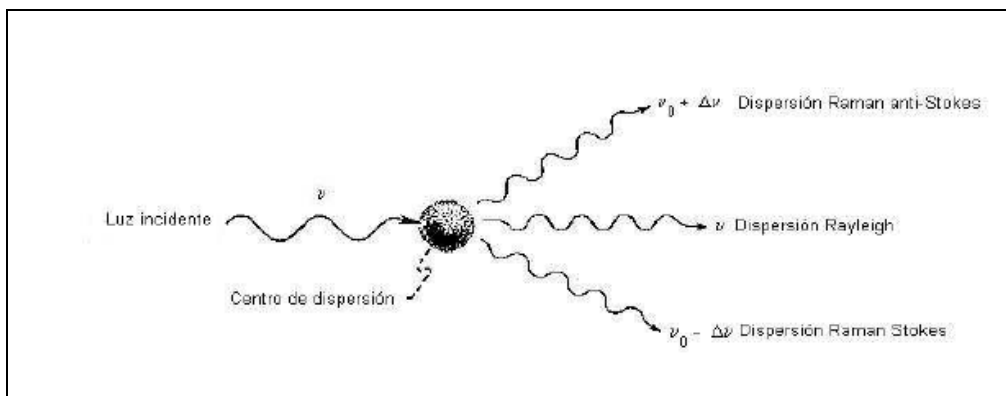


Figura 3.4 Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.

El análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones. La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- 2.- La posición de observación. La intensidad dispersada es una función del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (Figura 3.5) [2].

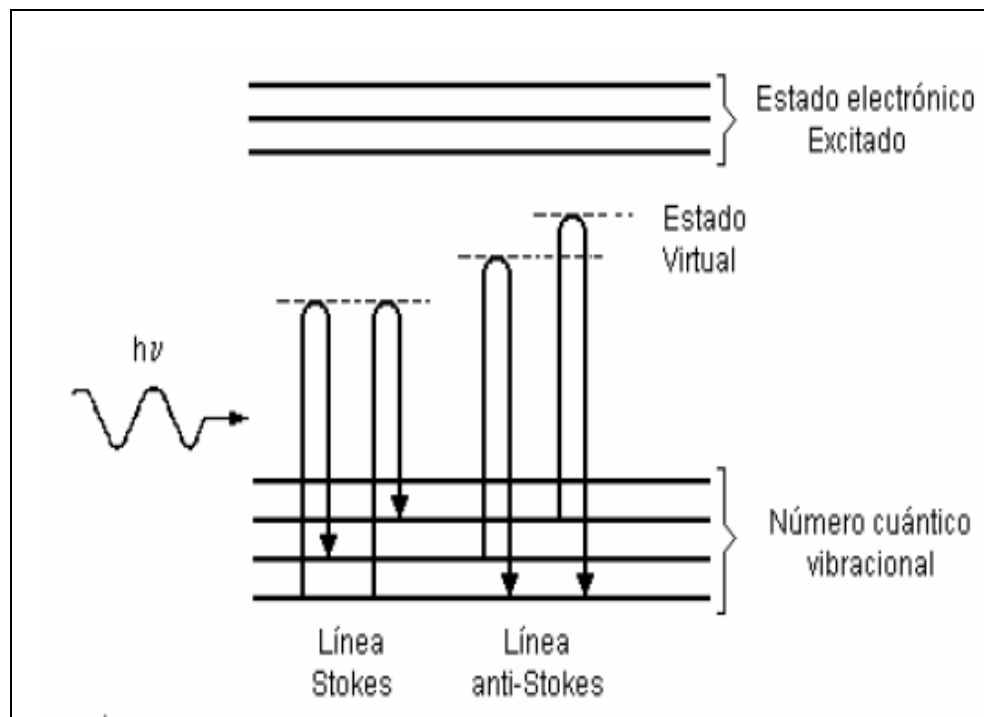


Figura 3.5 Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante).

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular (figura 3.6).

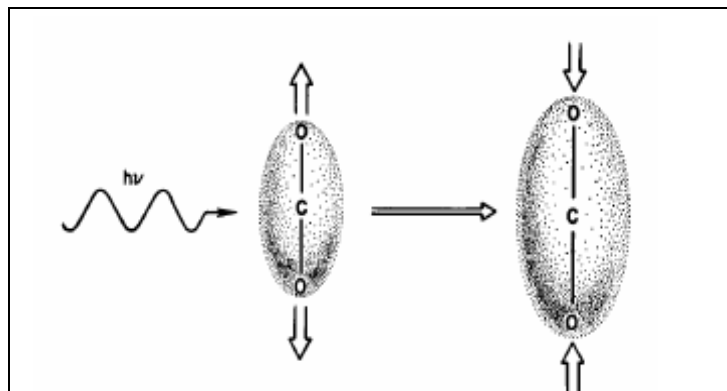


Figura 3.6 Ejemplo de cambio de polarizabilidad. Cualitativamente se puede visualizar como un cambio en la nube electrónica.

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en un equipo computarizado Spex 1403 con doble monocromador en combinación con una línea de 514.5 nm de un láser de Argón (Lexel Lasers) a una potencia de 40 mW en la cabeza del láser.

3.2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

La luz visible, infrarroja y ultravioleta son ejemplos de radiación electromagnética. Todas ellas viajan a la velocidad de la luz pero se diferencian en cuanto a su longitud de onda y frecuencia. Las ondas electromagnéticas viajan como fotones (paquetes de energía sin masa). La energía del fotón es proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda y está dada por [3]:

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (3.4)$$

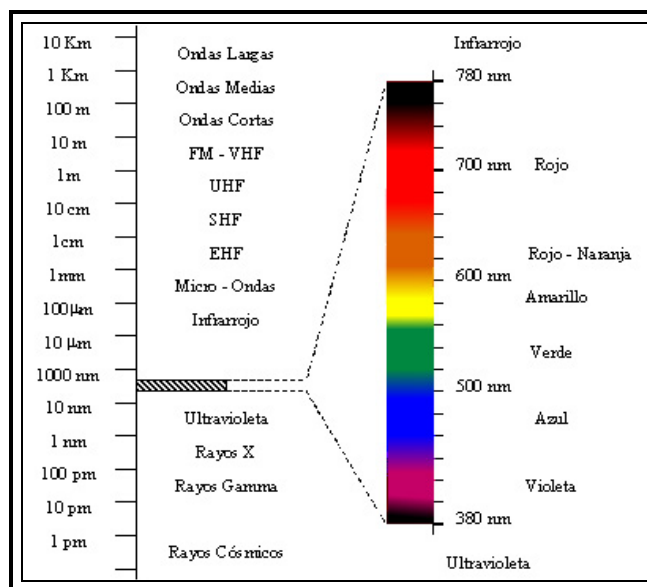


Figura 3.7 Espectro electromagnético.

La región del infrarrojo cubre el intervalo que queda debajo del visible (7.8×10^{-5}) hasta aproximadamente 10^{-2} cm, la radiación de esta zona posee la energía suficiente para hacer vibrar grupos de átomos con respecto a los enlaces que unen a las moléculas. Con la espectroscopia infrarroja se analizan las vibraciones moleculares, obteniéndose información sobre la estructura molecular de los materiales.

Los espectros IR de los materiales M^{+x}/ZrO_2 , se tomaron a temperatura ambiente, en un equipo Nicolet Nexus 470 FTIR E.S.P.

3.2.5 Espectroscopia UV-Visible

Este tipo de espectroscopia involucra la absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico basal a un estado electrónico excitado. La longitud de onda empleada se encuentra entre 190 y 800 nm.

Del rango total de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente la molécula regresa a su estado inicial disipando la energía.

La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado. La intensidad de absorción puede expresarse como transmitancia (T)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.5)$$

Donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente e I la intensidad de la radiación que sale de la muestra, aunque es más conveniente el uso de la Absorbancia, que es el logaritmo de la transmitancia

$$A = \log T = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.6)$$

Para determinar el valor de E_g en semiconductores, normalmente se emplea la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (3.7)$$

donde α es el coeficiente de absorción y m la transición entre bandas. Cuando las transiciones son directas, el valor de m es igual a uno, por lo que:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

$$\alpha^2 = A^2 (h\nu - E_g)$$

$$\alpha^2 / A^2 = h\nu - E_g$$

$$E_g = h\nu - \alpha^2 / A^2 \quad (3.8)$$

De esta ecuación se tiene que α^2 es directamente proporcional a $(h\nu - E_g)$, cuando α^2 es igual a cero se tiene que $h\nu = E_g$ por lo que se puede relacionar la energía de banda prohibida de esa última.

$$E_g = hc\nu = hc/\lambda \quad (3.9)$$

$$E_g [\text{eV}] = \frac{1239.84}{\lambda [\text{nm}]} \quad (3.10)$$

En la presente investigación, las E_g , se calcularon tomando como base el método de Shapiro [4], tal como lo reporta Eng et al. [5]; extrapolando una línea recta hacia el eje de las abscisas, en la región más pronunciada del espectro de absorción (haciendo $\alpha=0$). El punto de intersección de la línea recta con el eje de las abscisas corresponde al valor de la E_g del semiconductor. Aplicando regresión lineal a tal recta, se obtiene una ecuación de la forma:

$$y = a + bx \quad (3.11)$$

Donde y es la Absorbancia, a y b las constantes obtenidas por regresión lineal y x la longitud de onda. Dado que hacemos la absorbancia igual a cero, entonces la longitud de onda es igual a $-a/b$, teniendo:

$$E_g[\text{eV}] = \frac{1239.84 \times b}{-a} \quad (3.12)$$

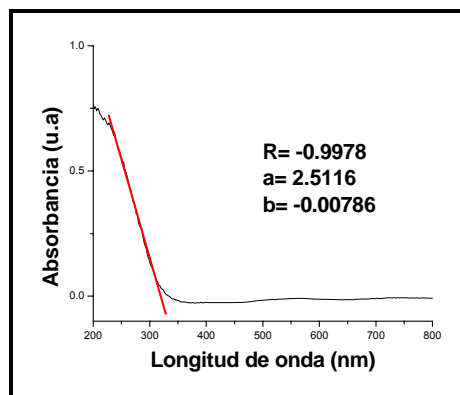


Figura 3.8 Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g).

Los espectros en modo de absorbancia para cada muestra, se obtuvieron a temperatura ambiente, en un espectrofotómetro modelo Cary-1 (Varian) con esfera de integración acoplada usando como referencia CaSO_4 con 100% de reflectancia.

3.2.6 Propiedades Texturales

La adsorción de gases es una técnica empleada para conocer las propiedades texturales de los sólidos. Existen varias teorías para determinar el área y la porosidad de los mismos. El método Brunnauer-Emmet-Teller (BET) es el más ampliamente usado para determinar el área de un material sólido. Este método está basado en el modelo de adsorción de Langmuir.

Este método emplea la ecuación BET [6]:

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.13)$$

Donde W es el peso del gas adsorbido a una presión relativa P/P_0 , W_m es el peso del adsorbato al construir la monocapa. El término C es la constante de BET, que está relacionada con la energía de la adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es un indicador de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La forma de la isoterma depende de la estructura porosa del material. En el presente trabajo, se emplea la clasificación IUPAC. Los poros están clasificados de acuerdo su tamaño:

1. Microporos (tamaño $<2\text{nm}$)
2. Mesoporos ($2\text{ nm}<\text{tamaño}<50\text{nm}$)
3. Macroporos (tamaño $>50\text{nm}$)

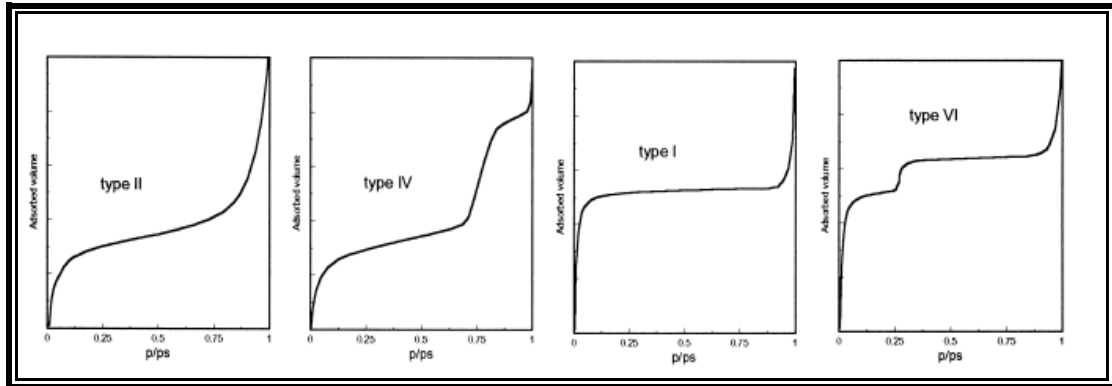


Figura 3.9 Los cuatro tipos de isothermas de adsorción más comunes encontradas por adsorción de nitrógeno.

La desorción del adsorbato, después de alcanzada la saturación, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación de los mesoporos generalmente tiene lugar una presión más baja que la de la condensación capilar dando una histéresis. Esto se debe a la forma del poro. Existen cuatro tipos de histéresis que se han reconocido de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [7]:

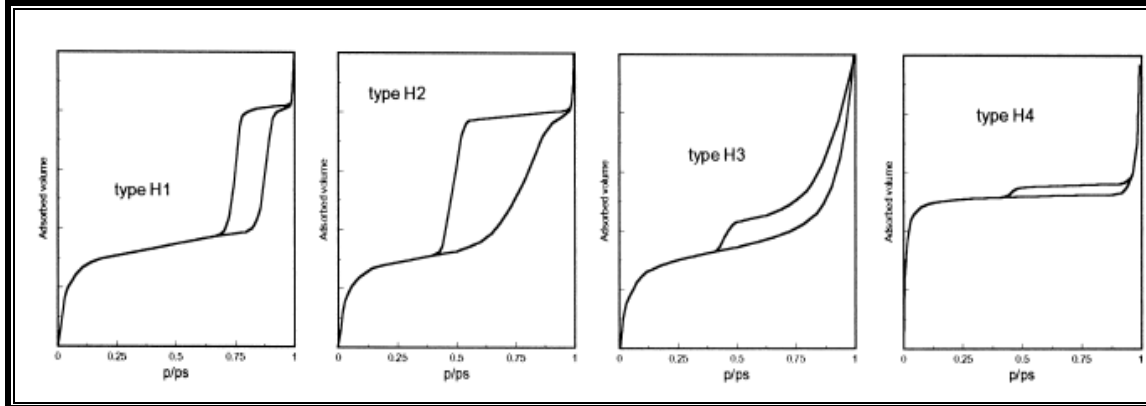


Figura 3.10 Los cuatro tipos de histéresis en las isothermas de adsorción por adsorción de nitrógeno.

Distribución del tamaño de poro. Uno de los métodos empleados para la determinación de la distribución del tamaño de poro es el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [8], este asume que la presión relativa inicial es cercana a la unidad y que todos los poros son llenados con el líquido y que todos los poros que son vaciados durante la disminución de la presión relativa, tienen un

radio promedio r_p calculado con la ecuación de Kelvin en los valores más alto y más bajo de presión relativa en el paso de desorción.

Para esta caracterización se utilizó un equipo Autosorb-3B (Quantachrome Co.). Los parámetros que de estas mediciones se obtuvieron fueron el área BET y la distribución del tamaño de poro.

3.2.7 Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TGA y DTA).

El análisis térmico es el conjunto de técnicas instrumentales que permiten detectar y medir los cambios físicos y químicos de las sustancias, en función de la temperatura, mientras que la sustancia en estudio está sujeta a un programa controlado de temperatura. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios más o menos importantes:

- Fusión
- Sublimación
- Solidificación
- Cristalización
- Reacciones: de oxidación, alteración, descomposición, etc.

La mayor parte de estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

El TGA se basa en la medición de la variación de masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes.

En el DTA, se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento [9].

Los análisis de TG/DTA se realizaron en un analizador térmico simultáneo Setaram TG-DTA 92 usando un flujo de aire sintético de 26 ml/min. La temperatura se incrementó en 10°C por minuto desde temperatura ambiente hasta 800°C. Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un equipo DSC 2920 de TA Instruments desde 38 hasta 400°C, usando un flujo de N₂ de 50 ml/min.

3.2.8 Actividad Fotocatalítica

En una caja cerrada y sellada (figura 3.11), una suspensión de 100 mg de catalizador en 100 ml de solución con contaminante (30 ppm para ambos casos) se mantuvo en agitación en la oscuridad (sin luz UV) durante 30 minutos para asegurar la adsorción de la molécula en la superficie del sólido y con un flujo de aire seco de 1 ml/s. Inmediatamente después de transcurrido este tiempo, la suspensión se irradió con una lámpara de mercurio de alta presión que emite una radiación de 254 nm, con una intensidad típica de 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.



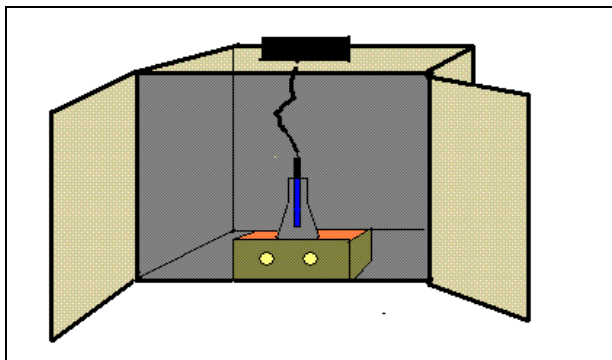


Figura 3.11 Sistema para la prueba fotocatalítica.

Para seguir la degradación del compuesto, se realizaron curvas de calibración de soluciones de 2,4-D y 2,4,6-TCP. De las suspensiones bajo irradiación, se tomaron muestras a intervalos periódicos, que se pasaron a través de filtros de nylon de $0.45\ \mu\text{m}$ para analizar el filtrado por espectroscopia UV-Visible. Las concentraciones de cada uno de los contaminantes a los diferentes tiempos de reacción se obtuvieron a partir de la absorbancia del pico principal de cada contaminante, aplicando la ley de Lambert & Beer.

REFERENCIAS

- [1] Chantry, G.W., Gebbie, H.A., Helson, C., *Nature*, 203 (1964)1052.
- [2] Hirschfeld, T., Chase, D.B., *Appl. Spectrosc.*, 40 (1986) 133.
- [3] Wade. L.G., Química Orgánica, Cap. 11, Prentice Hall, México, 1993.
- [4] Shapiro, I.P., *Opt. Specktrosk.*, 4 (1958) 256.
- [5] Eng, H.K., Barnes, P.W., Auer, B.M., Woodward, P.M., *J Sol. State Chem.*, 175 (2003) 94.
- [6] Brunnauer, S., Emmet, P., Teller, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [7] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
- [8] Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Amer. Chem.. Soc.*, 73 (1951) 373.
- [9] Dollimore, D. en: "Analytical Instrumentation Handbook" Wood E., Ed., New York, Mercel Decker Inc, 1990.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Los espectros de los sólidos estudiados se caracterizaron por presentar bandas anchas como resultado del traslape de los átomos en diferentes estados de oxidación y/o números de coordinación. Como bien se sabe, los valores de energía de amarre se encuentran generalmente referenciados al carbón residual, el cual siempre se encuentra presente en las muestras. Este carbón puede proceder de diferentes fuentes, incluyendo las reacciones que ocurren durante el proceso de gelación. Dando como resultado un pico de forma compleja asignado al nivel de energía 1s del carbono. En la figura 4.1 se muestra el espectro C1s para dos de las muestras estudiadas.

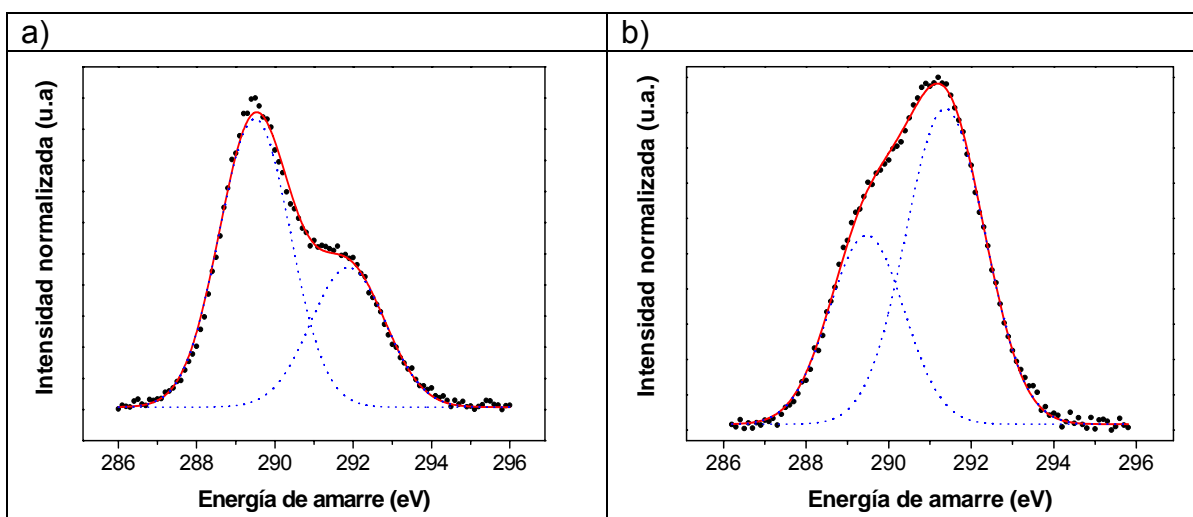


Figura 4.1. Espectro sin corrección de carga del C 1s. a) Co/ZrO₂ y b) Ni/ZrO₂.

Los espectros mostrados no tienen corrección de carga. En ellos, pueden considerarse al menos 2 especies diferentes de carbono separadas por cerca de 2 eV. Si se asume que el pico de alta energía (HE= High energy) corresponde al carbón residual, el pico de baja energía (LE= Low energy) debe corresponder a

especies carbonáceas restantes del proceso sol-gel. La relación de intensidad (HE/LE) de estos dos picos depende de la naturaleza del metal que modifica el ZrO_2 . El valor más alto se tiene para el óxido puro en donde su valor es igual a 8.3, mientras la más baja es para el Mn/ZrO_2 cuyo valor es de 0.5. Ni la energía de separación ni las relaciones de intensidad exhiben una tendencia con respecto al metal.

Estas observaciones dificultan establecer una escala precisa para los espectros de todos los catalizadores. Referenciar la escala de energía al pico obtenido por deconvolución de una banda ancha o de una banda de forma compleja incrementamos la incertidumbre en la escala de energía, para evitar esta incertidumbre, se obtuvo la diferencia de energía entre los picos principales del $Zr\ 3d_{5/2}$ y el del $O\ 1s$.

En cada caso, esta diferencia es de 347.8 ± 0.1 eV, el cual es similar a los valores encontrados para la oxidación de ZrO_2 [1] o películas delgadas de ZrO_2 . Una energía de 2.4 eV es lo que siempre separa los niveles $Zr\ 3d_{5/2}$ $Zr\ 3d_{3/2}$ que corresponde al valor encontrado para el acoplamiento LS del Zr (IV) en el óxido. Los valores encontrados en la literatura para las energías de amarre para el $Zr\ 3d_{5/2}$ en el óxido tetravalente se encuentran dentro de un gran intervalo. Como ejemplo, Kuratani et al. [2] y Brenier et al. [3] encontraron para capas sol-gel de ZrO_2 valores máximos para el $Zr\ 3d_{5/2}$ a 182.1 y 182.8 eV.

En todos los sólidos modificados, la energía del nivel $Zr\ 3d_{5/2}$ se encuentra en 182.3 ± 0.1 , lo cual está en completo acuerdo con los valores reportados para muestras de óxido de circonio [2,4]. Por otro lado, el óxido sin modificar muestra un máximo para el nivel $Zr\ 3d_{5/2}$ a 182.8 eV, que también se encuentra reportado como indicativo de fases de ZrO_2 [3]. Tomando en cuenta lo reportado en la literatura [5], es posible asumir que la diferencia en las energías de amarre entre los sólidos modificados y sin modificar se deba a las siguientes razones:

diferencias en el tamaño de partícula, diferencias en la hidroxilación o la cantidad de fase orgánica presente como resultado de las temperaturas de calcinación.

La figura 4.2 muestra el espectro para el O 1s para todos catalizadores estudiados. En todos ellos se observa una banda de forma compleja. Todos los espectros pueden describirse como resultado de la deconvolución de tres diferentes especies o grupos de ellas. La primera señal O_I , a casi 528 eV es la más ancha de las tres y tiene un valor de ancho medio del pico máximo (FWHM) de 2.5 ± 0.3 eV. Las otras dos señales, O_{II} y O_{III} muestran picos a 530 y 532 eV respectivamente y valores FWHM de 1.8 ± 0.1 eV.

El pico de la señal de O_{II} está centrado a 530.1 ± 0.1 eV para todos los materiales modificados ya 530.5 eV para el óxido sin modificar. Los valores anteriores se encuentran en acuerdo con los valores reportados para el óxido de circonio [2-5]. La señal del O_{III} se atribuye a la presencia de grupos hidroxilo, agua o carbonatos adsorbidos a la superficie del material [6,7], aunque también a moléculas orgánicas que llevan átomos de oxígeno [7-9].

La relación $(O_{II}+O_{III})/Zr$ (tabla III) es razonablemente cercana a 2 en la mayoría de los casos y claramente arriba de este valor para las muestras modificadas con manganeso y cobre. Esto sugiere que la presencia del pico a casi 530 eV corresponde a iones oxido en ZrO_2 pero también a otras especies orgánicas tales como cetonas [10,11]; esto puede deberse a la coordinación de los ligandos orgánicos, lo cual puede ocurrir durante el proceso de síntesis.

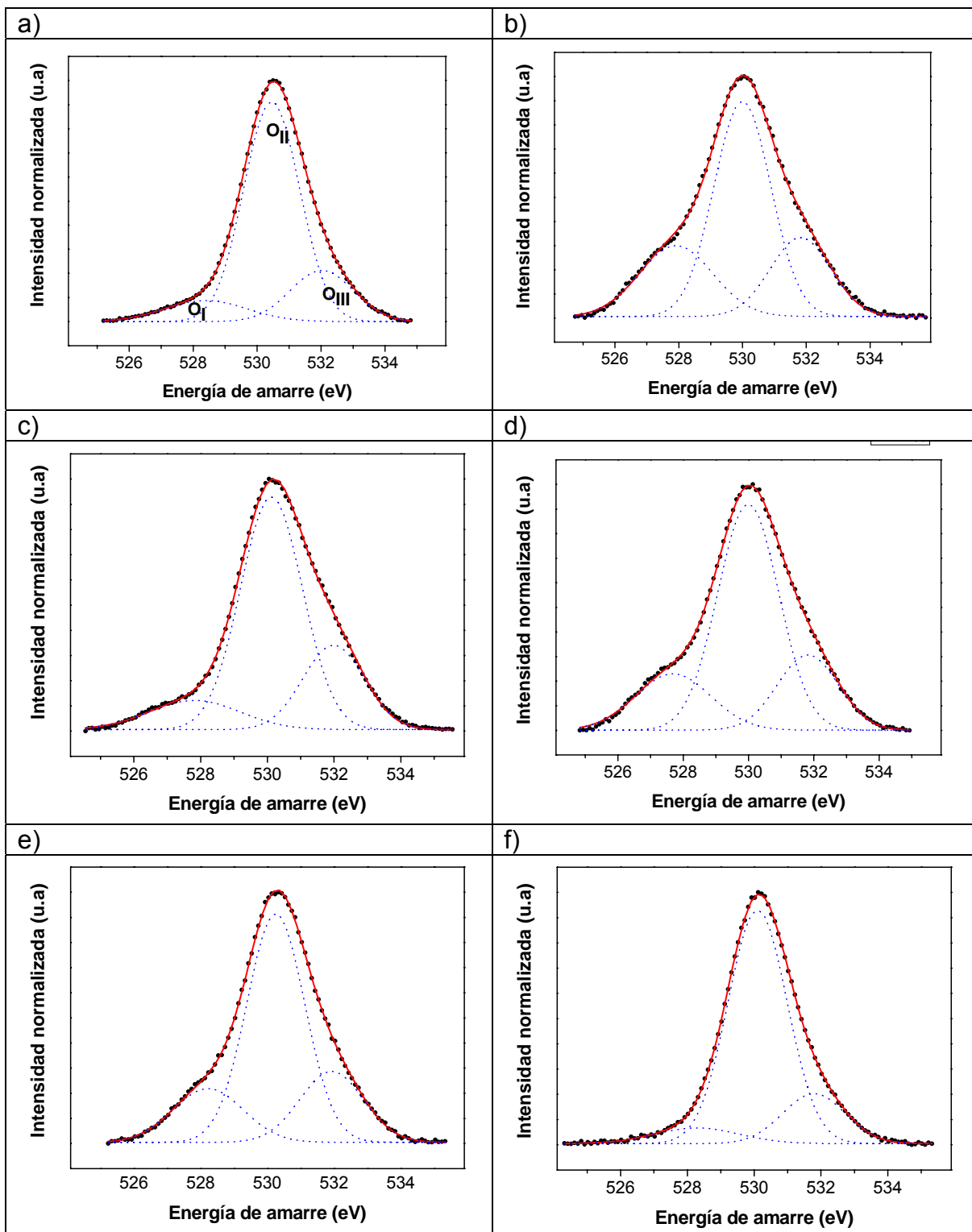


Figura 4.2 Espectro O 1s para los sólidos estudiados. a) ZrO_2 , b) Mn/ZrO_2 , c) Fe/ZrO_2 , d) Co/ZrO_2 , e) Ni/ZrO_2 y f) Cu/ZrO_2 .

El bajo valor de energía de amarre de la señal del oxígeno debe asignarse al oxígeno enlazado al metal en coordinación poliédrica. Esto es cercano a lo encontrado para diferentes óxidos. La concentración en la superficie de los metales es bastante bajo (tabla III) y los espectros tienen demasiado ruido para ser analizados con precisión.

Tabla III. Composición química obtenida por XPS.

Material	O _{TOTAL} /Zr	(O _{II} +O _{III})/Zr	M/Zr
ZrO ₂	2.15	1.94	--
Mn/ZrO ₂	3.56	2.71	0.09
Fe/ZrO ₂	2.65	2.31	0.02
Co/ZrO ₂	2.94	2.39	0.01
Ni/ZrO ₂	2.63	2.15	--
Cu/ZrO ₂	3.80	3.48	0.02

En el caso del níquel, no se observa señal de él en la superficie. El espectro del Mn2p_{3/2} de la figura 4.3, muestra un típico doblete a 638.8 eV que es bastante bajo para óxidos de manganeso ya que los valores típicos se encuentran a 640.5 eV. Tales energías de amarre bajas pueden estar asociadas con el manganeso metálico [12] o con especies Mn (II) coordinadas a ligandos π-aceptores tales como CN⁻ o C₅H₅ [13,14]. Dado que el método de síntesis previene la formación de manganeso metálico, debe concluirse la presencia de iones de manganeso como especies divalentes coordinadas a ligandos aceptores tanto adicionados o producidos durante la síntesis.

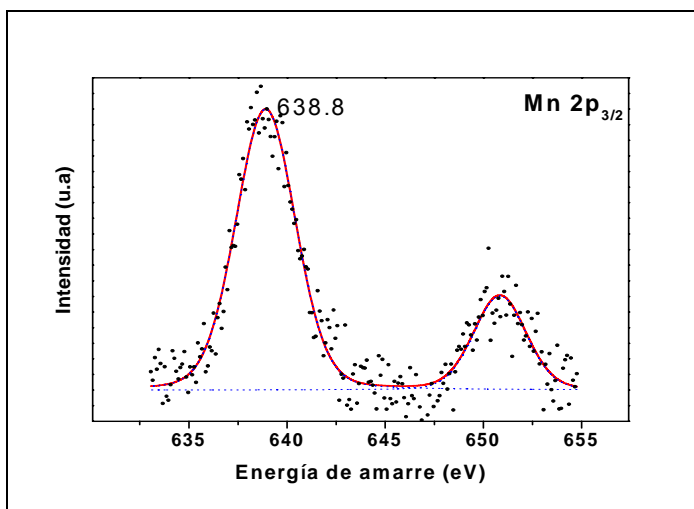


Figura 4.3 Espectro del Mn $2p_{3/2}$ de la muestra Mn/ZrO₂.

En el caso del Fe/ZrO₂, el espectro del nivel Fe $2p_{3/2}$ (figura 4.4) es, en cierta forma, similar al del manganeso; dado que en este caso la asimetría del principal pico nos permite distinguir dos especies diferentes: la energía de amarre del primer pico 707.5 eV se asigna a especies metálicas o iones coordinados a ligandos CN⁻ o C₅H₅ [14,15]. El segundo pico a 710.1 eV muestra energía de amarre en el rango de aquellas observadas para óxidos de hierro [16].

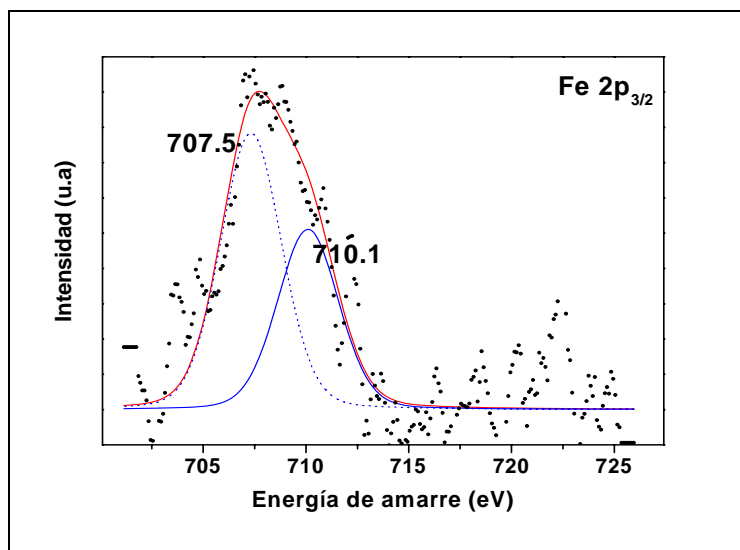


Figura 4.4 Espectro del Fe $2p_{3/2}$ de la muestra Fe/ZrO₂.

El espectro Co $2p_{3/2}$ de la muestra Co/ZrO₂ (figura 4.5) exhibe un pico satélite pronunciado en la región de alta energía de amarre. Este pico no se presenta en los compuestos diamagnéticos de Co(III) [17].

La relación I_{sat}/I_{mp} (satélite/pico principal) puede ser un indicativo del estado de oxidación de las especies de cobalto [18,19]. La energía del pico principal, 779.9 eV, puede corresponder tanto a especies Co (II) como Co (III) ya que la diferencia de energías de amarre entre estas es despreciable. Sin embargo, la especie Co (II) en la forma CoO presenta una relación I_{sat}/I_{mp} de 0.6-07 y un pico satélite significativo [20]. En la presencia de Co₃O₄, el pico satélite es estrecho y menos intenso. En nuestro experimento, la relación I_{sat}/I_{mp} es igual a 0.27 lo que sugiere la existencia de una mezcla de especies Co (II) y Co (III) formadas en el sólido.

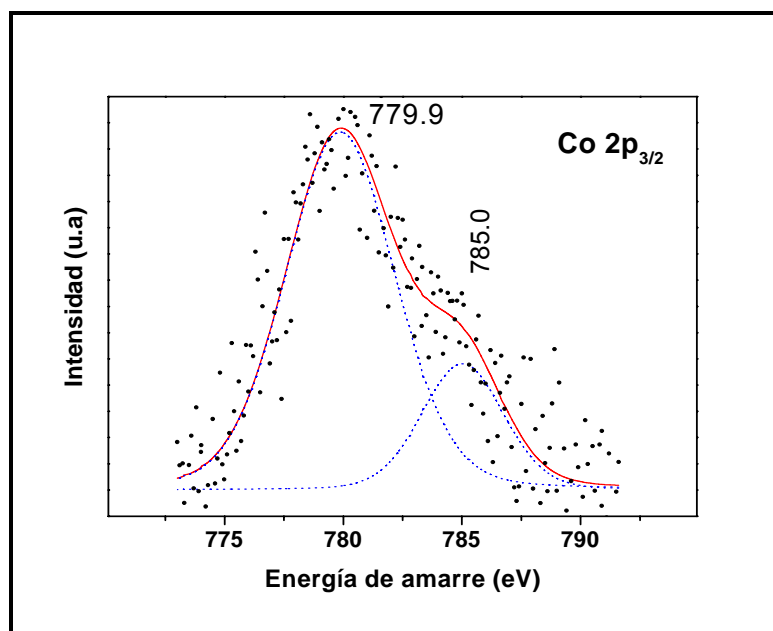


Figura 4.5 Espectro del Co $2p_{3/2}$ de la muestra Co/ZrO₂.

El espectro Cu $2p_{3/2}$ del Cu/ZrO₂ muestra un solo pico a 932.7 eV. La ausencia del rasgo típico del satélite de la configuración d^9 del cobre (figura 4.6) nos permite sugerir la presencia de Cu (I) en el sólido [21].

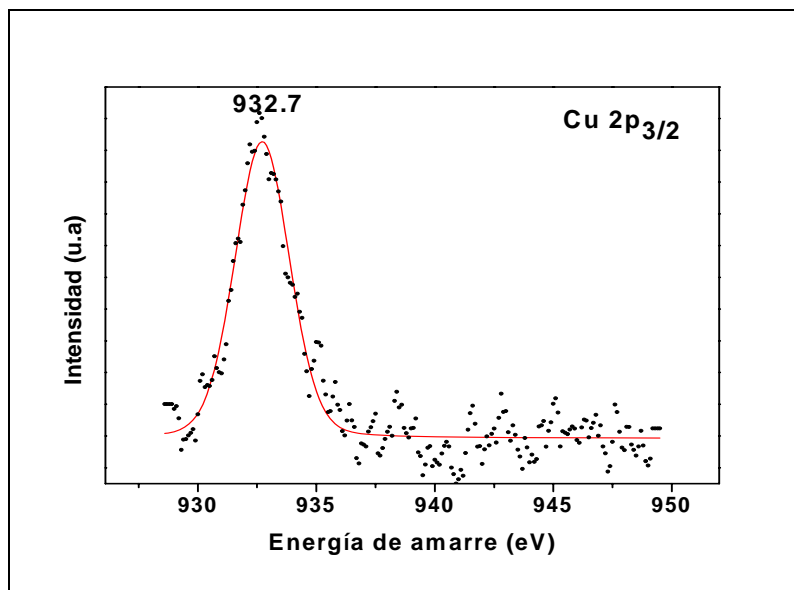


Figura 4.6. Espectro del Cu 2p_{3/2} de la muestra Cu/ZrO₂.

4.2 Difracción de Rayos X

El óxido de zirconio presenta tres fases cristalinas estables: monoclinica, tetragonal y cúbica. Las propiedades tanto físicas como químicas que presente el óxido y por ende, las aplicaciones que se le pueden dar; están fuertemente relacionadas con las fases cristalinas. Osendi et al. [22] reporta que la transformación de tetragonal a monoclinica puede mejorar las propiedades mecánicas de composites, mientras que la alta conductividad iónica de la fase cúbica permite que el ZrO₂ sea utilizado como sensor de oxígeno [23] y la fase tetragonal encuentra aplicaciones en múltiples y variadas reacciones catalíticas [24,25].

En todos los materiales estudiados, a temperaturas debajo de 300°C, no se encuentra presente ninguna fase cristalina del ZrO₂. Los difractogramas de las muestras calcinadas a 400°C durante 12 horas se muestran en la figura 4.7. En ellos observamos que los materiales presentan mezcla de fases tetragonal y

monoclínica, aunque el mayor pico es el que aparece a 30.3° (2θ) correspondiente a la reflexión (1 1 1) de la fase tetragonal [26,27].

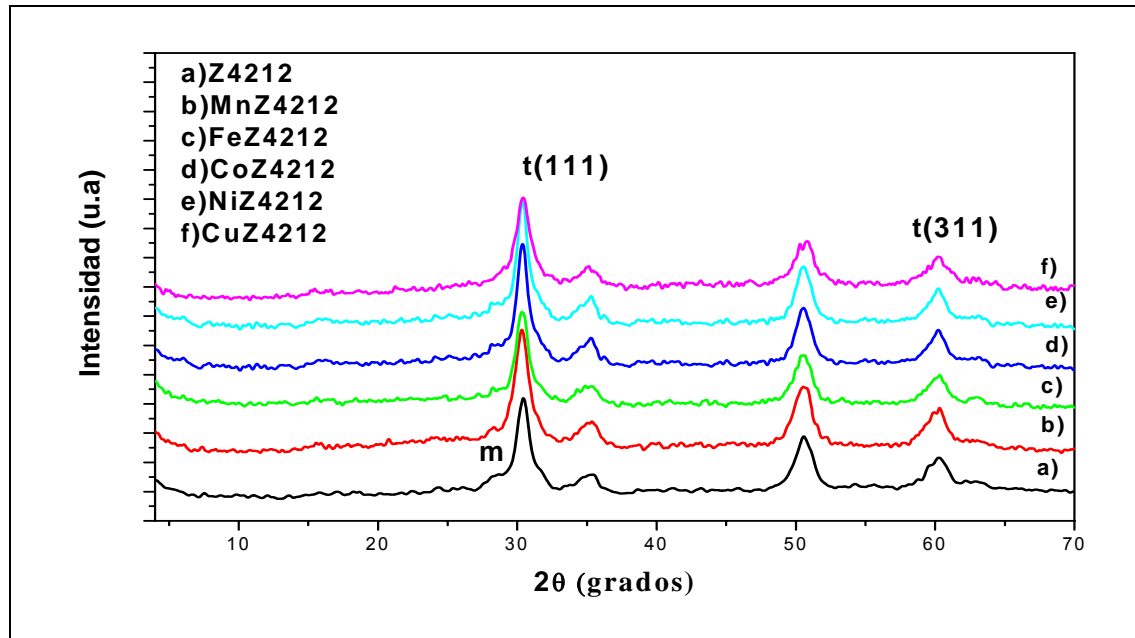


Figura 4.7 Difractogramas de los diferentes materiales calcinados a 400°C durante 12 horas.

Al incrementar la temperatura de calcinación a 500°C , observamos un aumento significativo en el pico localizado a 28.2° (2θ), correspondiente al ZrO_2 monoclínico (1 1 1), siendo mas intensa la señal en el óxido sin modificar, mientras que para el resto de los materiales este pico tiene intensidad muy similar (figura 4.8). Está reportado que la cristalización de la fase tetragonal del óxido de circonio preparado por el método sol-gel, ocurre alrededor de los 300°C [28,29], esto debido a la formación de óxido de circonio microcristalino y a las condiciones de preparación [30].

Cuando el ZrO_2 nanocristalino se calcina, la fase tetragonal se transforma a monoclínica [31], dicha transformación comienza a los 450°C y se completa entre los 800 y 1000°C [32]. En la presente investigación los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en la bibliografía.

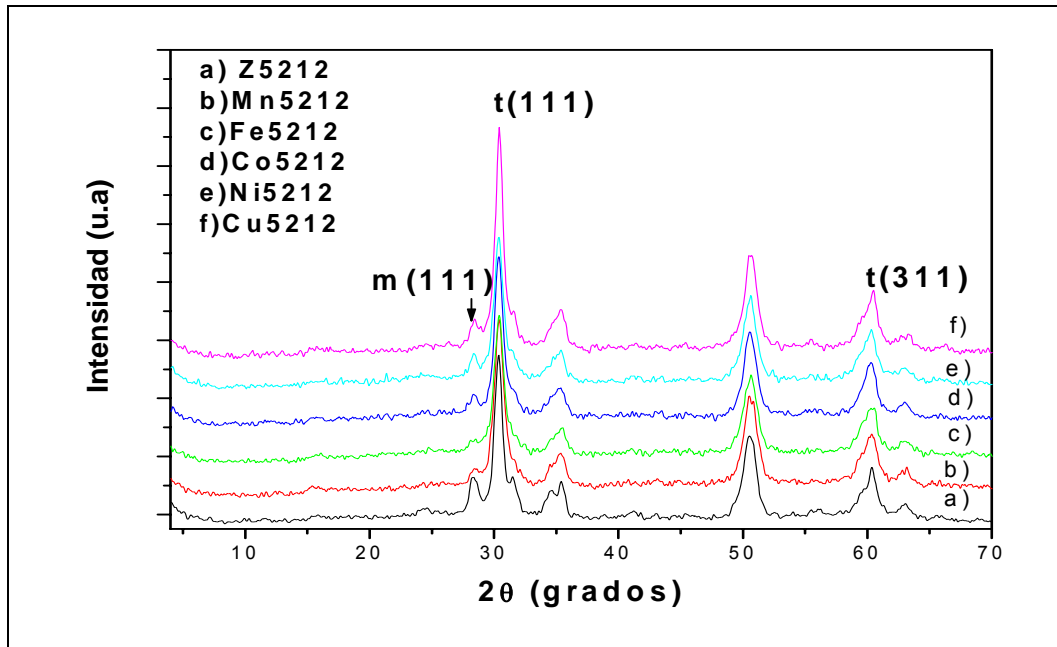


Figura 4.8 Difractogramas de los sistemas calcinados a 500°C.

En el caso del MnZ3212, (figura 4.9) podemos observar que a 300°C tenemos ya nanocristales de ZrO_2 tetragonal, lo cual nos permite decir que la incorporación del Mn^{2+} favorece la formación de esta fase a bajas temperaturas de calcinación.

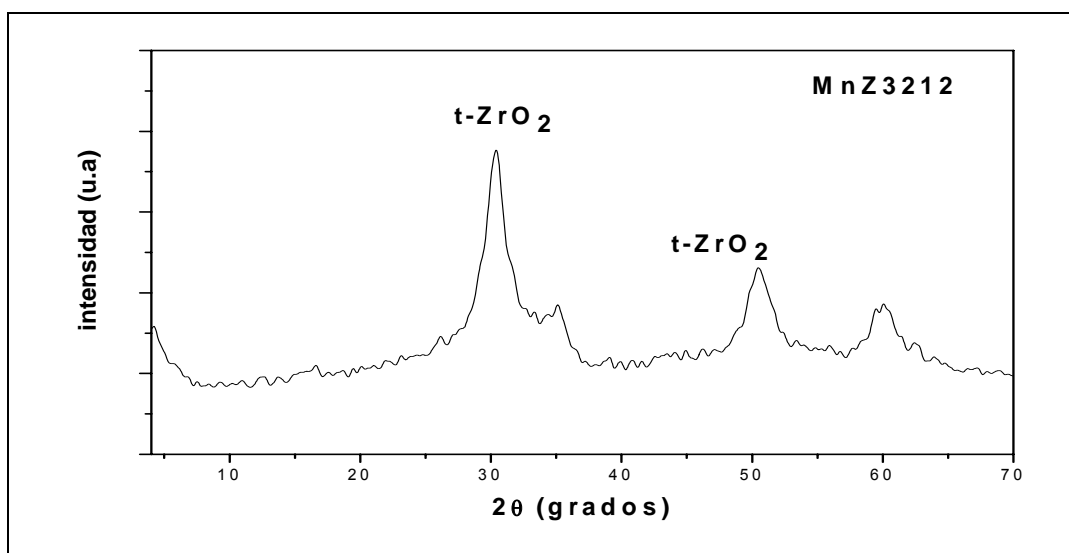


Figura 4.9 Difractograma del MnZ3212.

Para los materiales calcinados a 400°C durante cuatro horas, solo se observa una diferencia en el sistema Fe/ZrO₂ (figura 4.10), ya que en este caso se detectó la presencia de un compuesto de hierro (goetita).

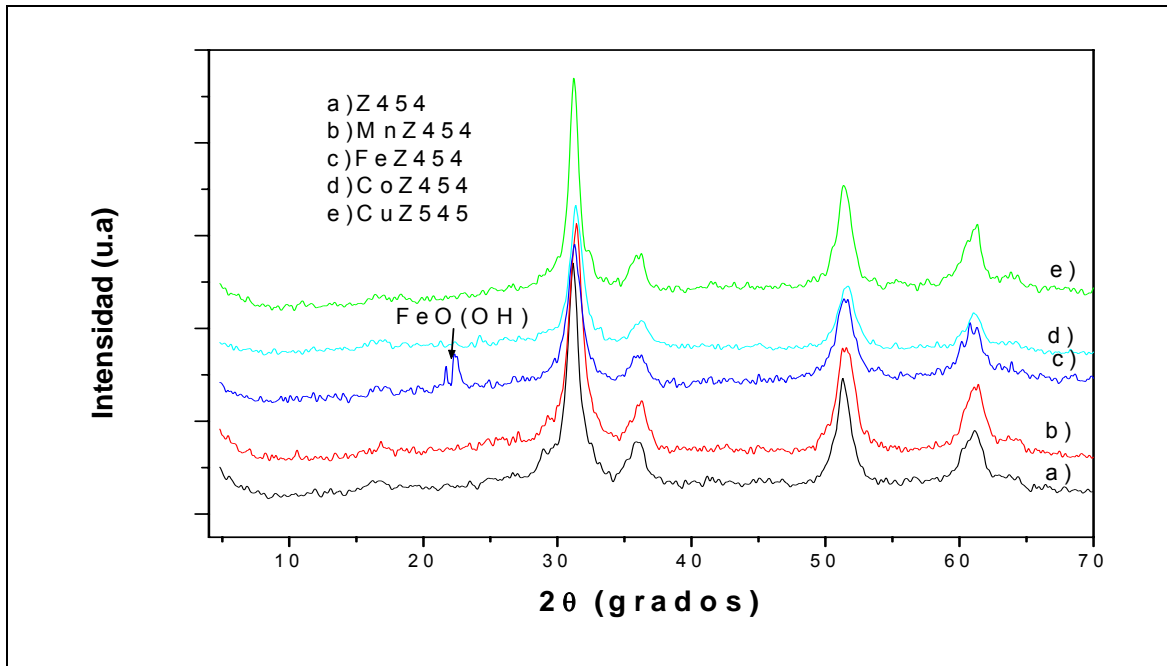


Figura 4.10 Difractogramas del ZrO₂ y los sistemas Mn/ZrO₂, Fe/ZrO₂, Co/ZrO₂ y Cu/ZrO₂ calcinados a 400°C durante 4 horas.

Cuando el ZrO₂ es dopado con cobre (figura 4.11) y al variar la velocidad de calcinación de 2° C a 5° C por minuto; podemos ver que para el material calcinado a 800°C la intensidad del pico localizado a 28° (2θ) correspondiente a la fase monoclinica, aumenta considerablemente en comparación con el óxido puro (figura 4.12), indicativo de que a altas temperaturas el cobre promueve la formación de la fase monoclinica. El tamaño aparente de cristalito de la fase tetragonal, se calculó utilizando la fórmula de Debye-Scherrer [33] a partir del pico a 30.3° (2θ). Por debajo de 800°C, el tamaño de cristalito varía entre 9 y 12 nm, pero a 800°C se incrementa a 16 y 18 nm para las muestras sin dopar y dopadas, respectivamente.

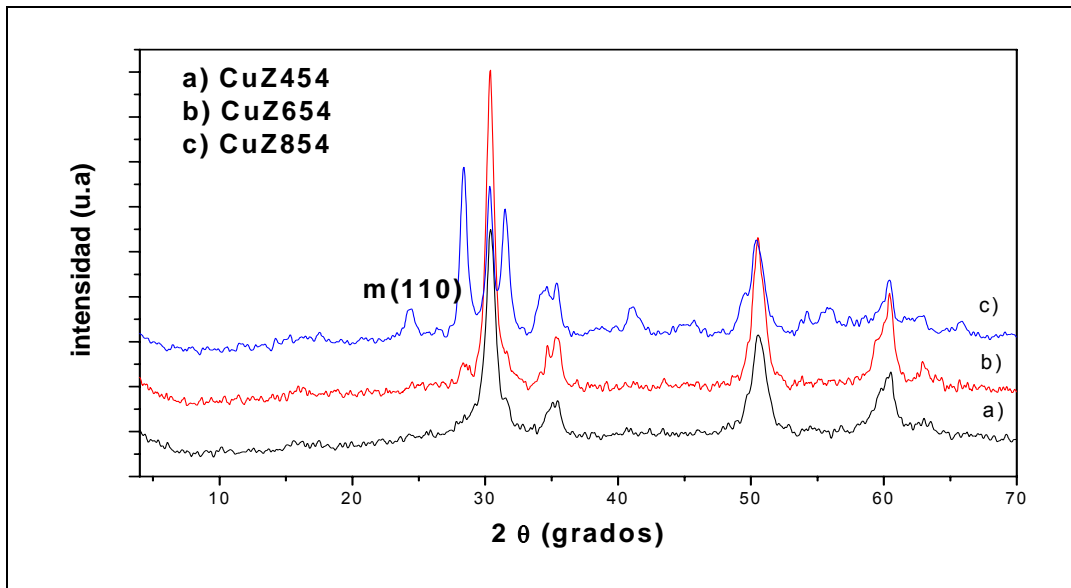


Figura 4.11 Difractogramas para el sistema Cu/ZrO₂ calcinado a 400,600 y 800°C durante 4 horas.

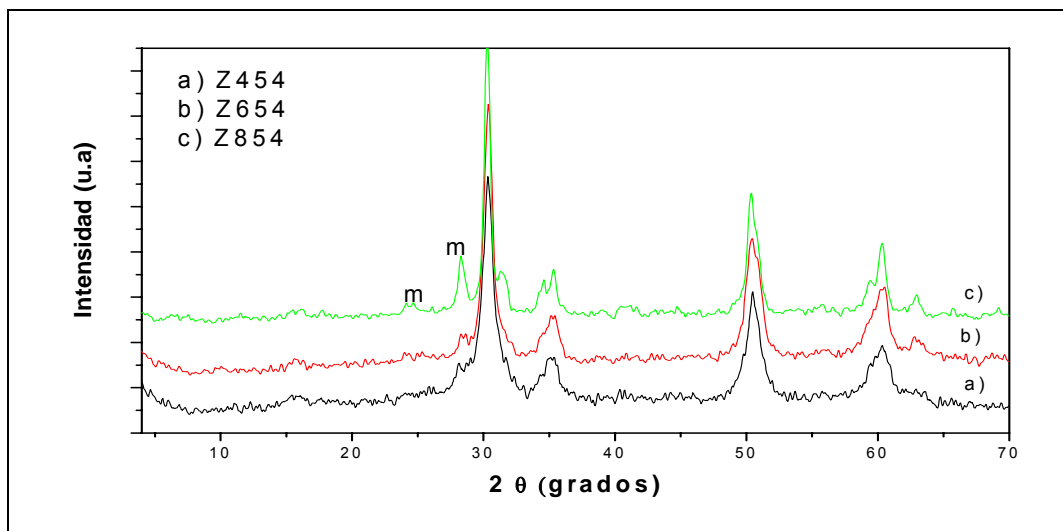


Figura 4.12 Difractogramas para las muestras de ZrO₂ calcinadas a 400,600 y 800°C durante 4 horas.

El tamaño de cristalito correspondiente a las muestras calcinadas a 400 y 500°C, con una velocidad de calcinación de 2°C por minuto, se muestra en la figura 4.13.

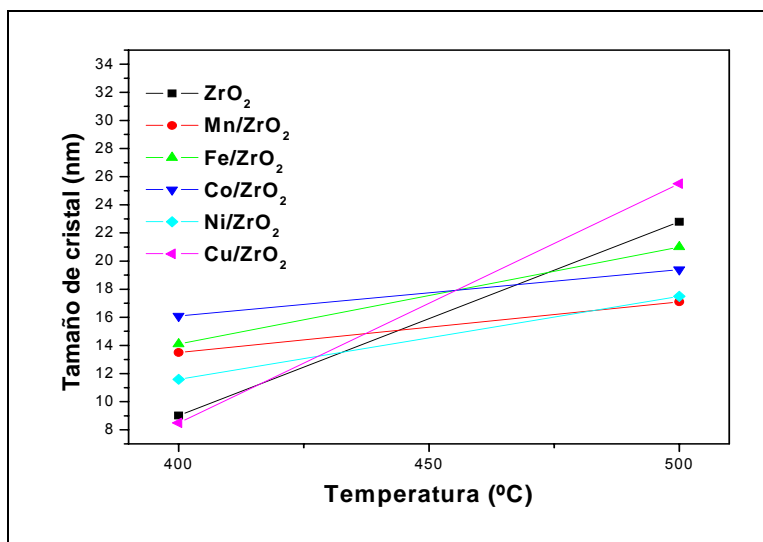


Figura 4.13. Evolución del tamaño de cristalito.

4.3 Espectroscopia Raman

La teoría de grupos, permite para la fase polimorfa tetragonal del ZrO₂ seis modos de vibración activos en Raman ($A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$) [34], uno para la fase cúbica (F_{2g}) y dieciocho para la monoclinica ($9^a_g+9B_g$) [35].

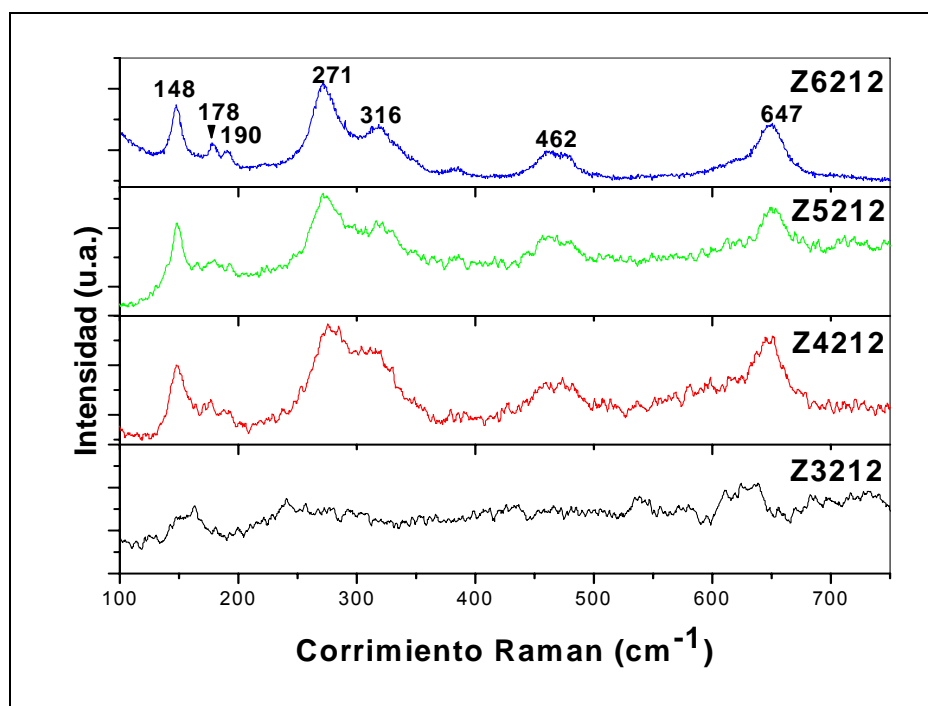


Figura 4.14 Espectros Raman del ZrO₂.

En el óxido de circonio (figura 4.14), por debajo de 400°C, las bandas no se pueden apreciar claramente, sin embargo; al calcinarse a 600°C, la presencia de 6 bandas localizadas a 647 cm^{-1} , 604 cm^{-1} , 462 cm^{-1} , 316 cm^{-1} , 271 cm^{-1} y 148 cm^{-1} se encuentran en acuerdo con lo reportado en la literatura para la fase tetragonal [36], a esta misma temperatura se pueden apreciar picos débiles en 178 y 190 cm^{-1} correspondiente a la fase monoclinica, por lo que estos resultados coinciden con los obtenidos por DRX, en cuanto a la presencia de una mezcla de fases, aunque de igual manera se confirma que la fase predominante es al tetragonal.

Al introducir cationes en la red del ZrO_2 , notamos que para el manganeso y hierro (figuras 4.15 y 4.16a), las bandas no se observan como en el caso del óxido puro, debido a que estos materiales presentan una fuerte luminiscencia. Ken Yue et al., reportan que en películas de ZrO_2 , la presencia de elementos de aleación como el hierro sumado a la presencia de vacancias de oxígeno (defectos T), son causantes de este fenómeno [37,38].

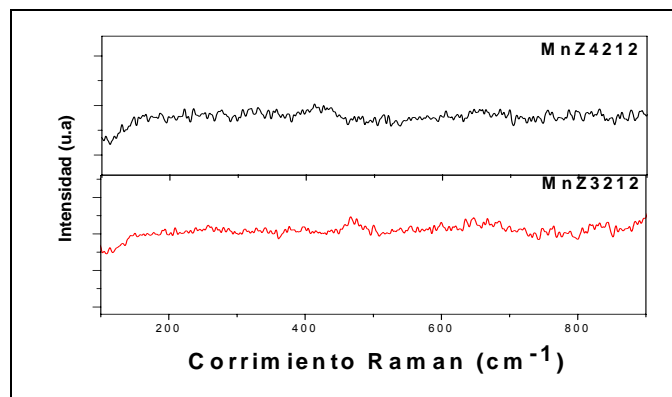


Figura 4.15 Espectros Raman del Mn/ ZrO_2 .

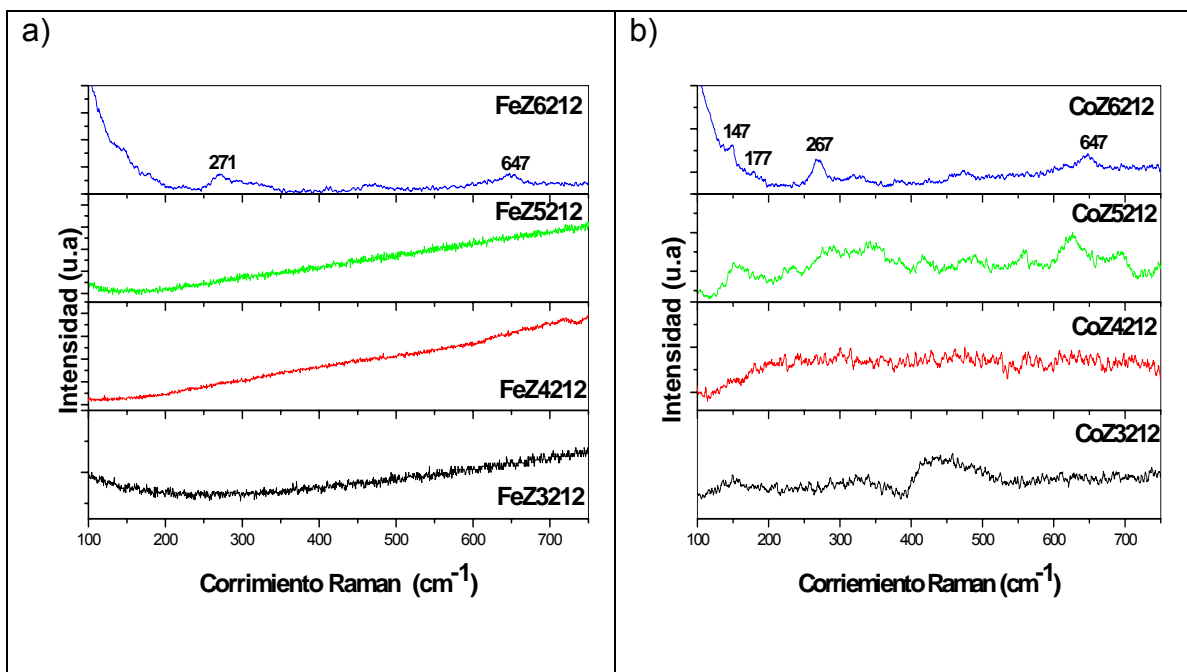


Figura 4.16 Espectros Raman de los materiales a) Fe/ZrO₂ y b) Co/ZrO₂.

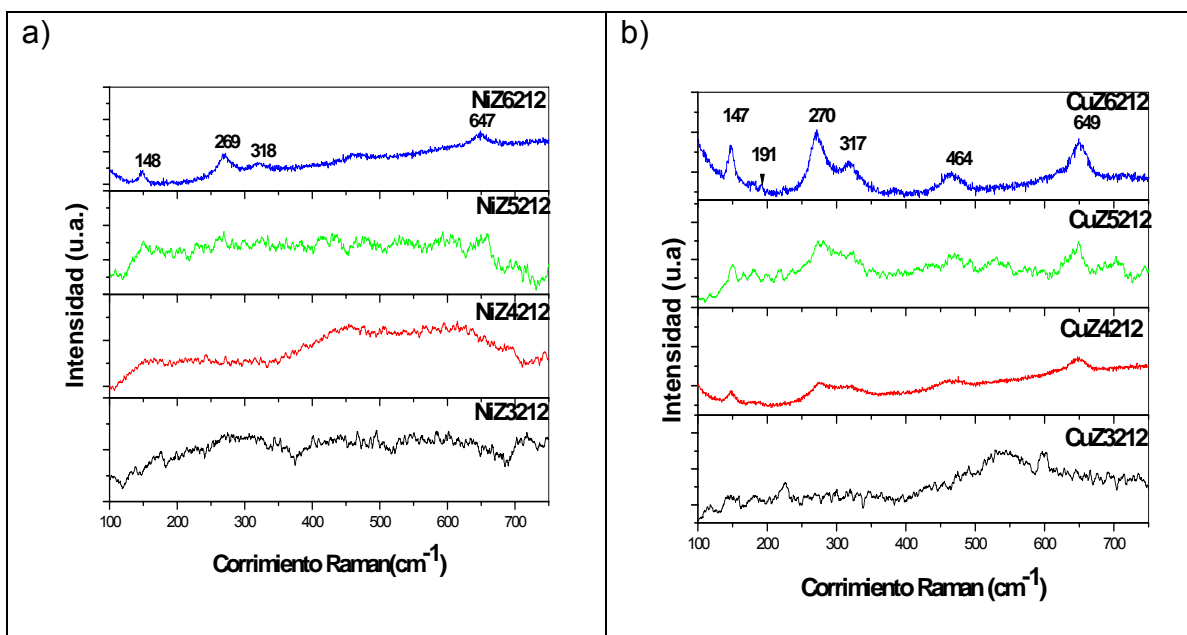


Figura 4.17 Espectros Raman para los materiales a) Ni/ZrO₂ y b) Cu/ZrO₂.

Cuando óxido de circonio se modifica con cobalto y níquel (figuras 4.16b y 4.17a) las bandas correspondientes a la fase tetragonal del ZrO₂ solo son observables a 600°C. Las muestras Cu/ZrO₂ (figura 4.17b) presentan espectros

más claros similares a los del óxido puro, permitiendo observar las bandas correspondientes a las fases monoclinica y tetragonal del ZrO_2 a partir de la temperatura de calcinación de $400^\circ C$.

4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

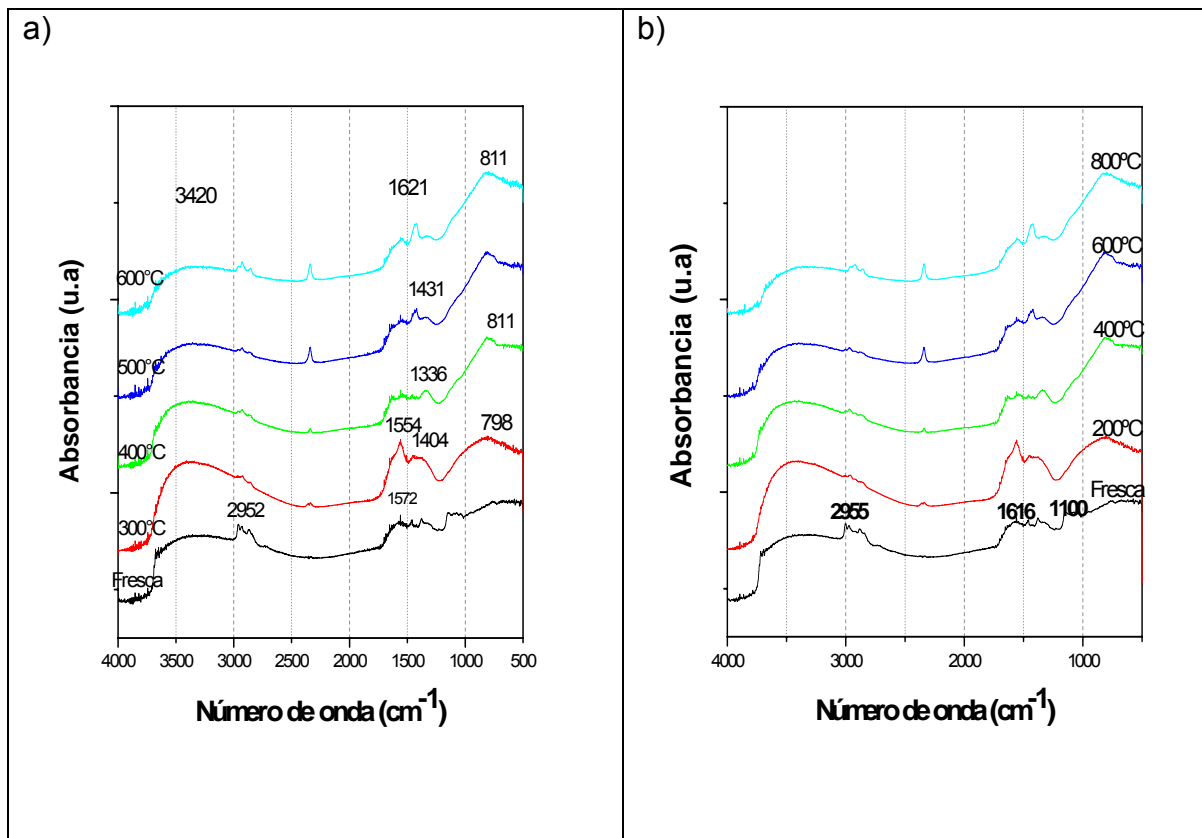


Figura 4.18 Espectros infrarrojos de los materiales ZrO_2 calcinado a) 12 horas y b) 4 horas.

En el óxido de circonio puro (figura 4.18), observamos bandas en común para todas las temperaturas de tratamiento: una banda ancha entre 3600 y 3200 cm^{-1} que corresponde a interacciones de tipo tensión de los grupos $OH^-(v_{OH})$, correspondientes a grupos hidroxilo del agua, etanol e hidroxilación del gel ($Zr-OH$) [39] y a la presencia de grupos hidroxilo enlazados de forma diferente sobre la estructura y poros del ZrO_2 , los grupos OH^- terminales (3715 cm^{-1}) y los grupos OH^- puentes (3405 cm^{-1}) [40], además de la banda entre 1630 - 1640 cm^{-1} asignada

a las vibraciones del grupo hidroxilo debido al agua molecular [41]. Se estipula que los grupos caracterizados en los materiales tratados térmicamente por la primera banda son del tipo (Zr-OH), mientras que la segunda banda es debida a dos tipos de hidroxilos, principalmente (Zr)₂OH [42]. La intensidad de esta banda disminuye ligeramente con el incremento en la temperatura de calcinación, sin embargo podemos decir que estos grupos en las muestras son estables hasta los 600°C, característica de los materiales sol-gel.

A 2955 cm⁻¹, se presentan bandas que corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos C-H(ν_{C-H}) presentes en el ZrO₂ como resultado del método de síntesis. La absorción a 1616 cm⁻¹ corresponde a interacciones de tipo flexión de los grupos OH⁻, las cuales se deben a la humedad, grupos hidroxilo superficiales, la presencia de solvente y a la deformación δ_{HOH} del agua coordinada.

En la muestra fresca se observa una banda ancha de 1000 a 500 cm⁻¹ que contiene traslapada la información sobre las vibraciones correspondientes a las interacciones Zr-O ya que entre 600-650 cm⁻¹ aparece la banda de tensión asimétrica del Zr-O-Zr. A medida que la temperatura de calcinación se incrementa, se puede distinguir otra banda situada alrededor de 785 cm⁻¹, que está asociada a los modos de vibración entre el Zr y el O en el óxido de circonio monoclinico [36], estos resultados coinciden con lo encontrado DRX, con respecto al hecho de que a medida que se incrementa la temperatura, tiene lugar la transformación de tetragonal a monoclinica del ZrO₂.

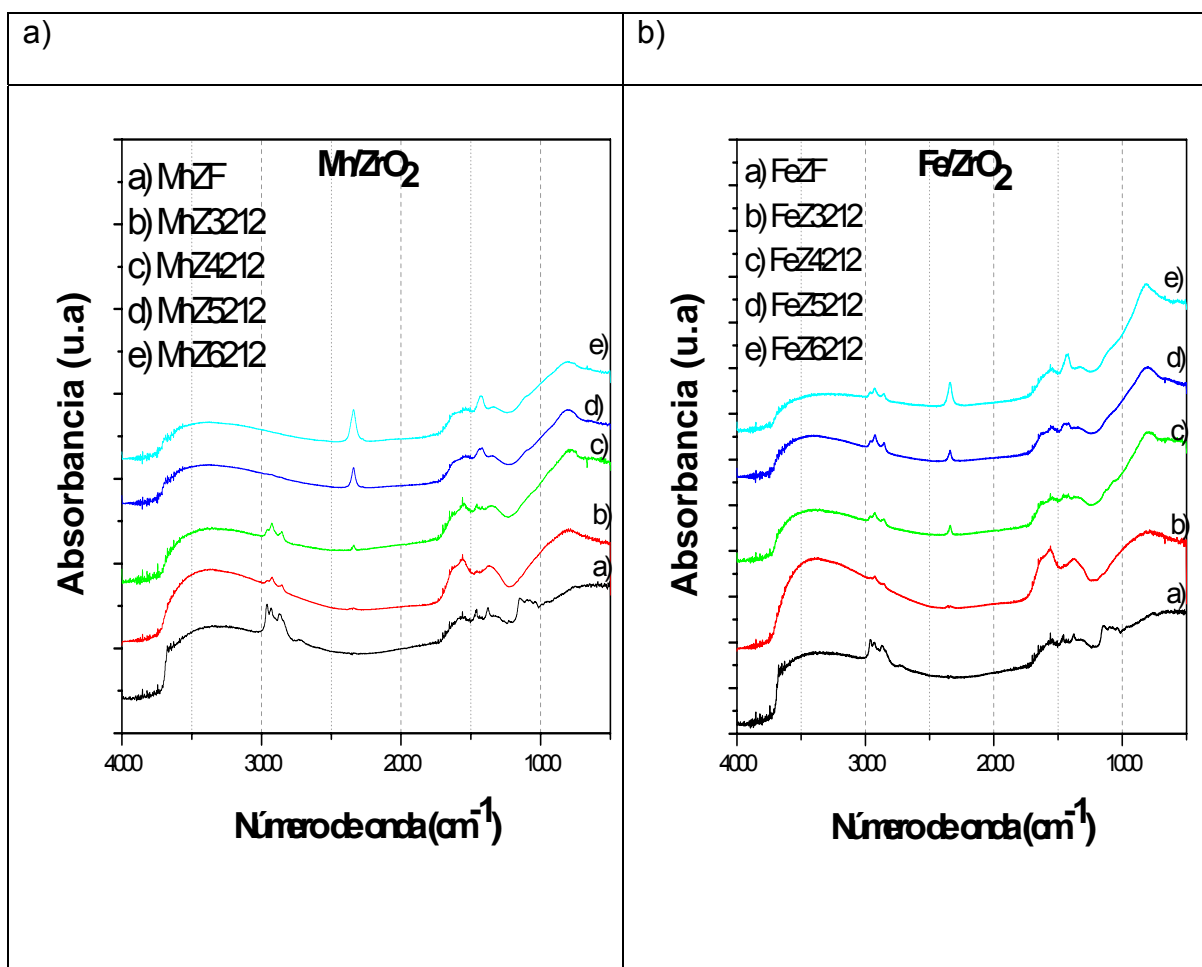


Figura 4.19 Espectros infrarrojos de los sistemas a) Mn/ZrO₂ y b) Fe/ZrO₂.

En los sistemas Mn/ZrO₂ y Fe/ZrO₂ (figura 4.19), se observan las bandas asignadas a las vibraciones del enlace C-H en 2950 cm⁻¹, correspondientes a los restos de material orgánico como resultado del método de síntesis. A medida que se incrementa la temperatura, la intensidad de esta banda disminuye en el Fe/ZrO₂ y llega a desaparecer completamente en el sistema con manganeso. La banda localizada alrededor de 1100 cm⁻¹, corresponde a vibraciones de tipo alargamiento de los grupos C-C (ν_{C-C}), y C-O (ν_{C-O}), las cuales se deben a especies metoxi puente [43], así como a solventes, productos y subproductos de la reacción de síntesis del material.

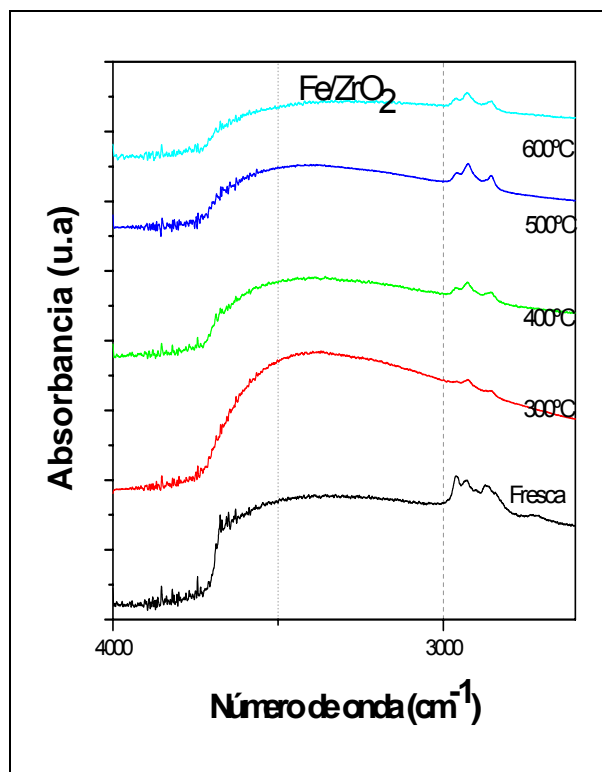


Figura 4.20 Espectros IR de la evolución de las bandas de los grupos OH de la muestra Fe/ZrO₂.

La figura 4.21 muestra los espectros para los sistemas Co/ZrO₂ y Ni/ZrO₂. En el caso de los materiales con cobalto, se puede notar la presencia de un pequeño hombro a 1560 cm⁻¹, el cual también está asociado con la vibración C-H. Al igual que en el resto de los materiales a medida que la temperatura aumenta, el proceso de deshidroxilación se lleva a cabo.

En el espectro IR del NiZ3212, se observa la banda relacionada con el agua de hidratación a 1566 cm⁻¹. Cuando la muestra está a 400°C, la intensidad de esta banda disminuye como es de esperarse; mientras que a 500°C y 600°C esta señal se convierte en un hombro pequeño. En los dos sistemas a 600°C, la banda entre 1000- 500 cm⁻¹ se define un poco, con respecto al resto de los materiales, ubicándose en 808 cm⁻¹ en el caso del cobalto y en 802 cm⁻¹ para el sistema con níquel.

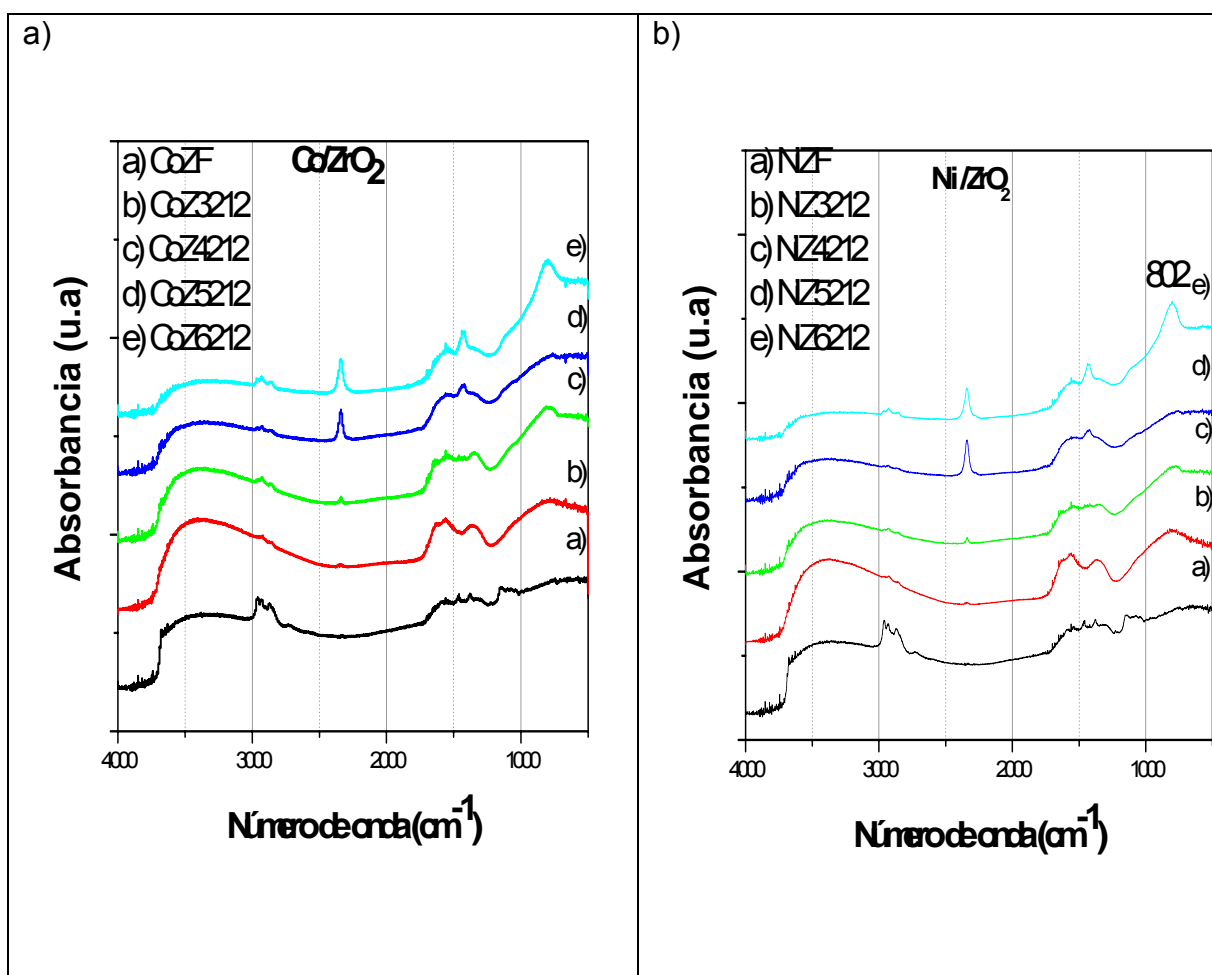


Figura 4.21 Espectros infrarrojos de los sistemas a) Co/ZrO₂ y b) Ni/ZrO₂.

En los materiales Cu/ZrO₂, la región de alta energía es similar a la del resto de los materiales. La banda de flexión O-H se desplaza a 1646 cm⁻¹ (figura 4.22), por lo que podemos pensar que existe muy poca agua ocluida en la muestra fresca. En este caso se puede suponer que el cobre actúa como deshidratante del ZrO₂.

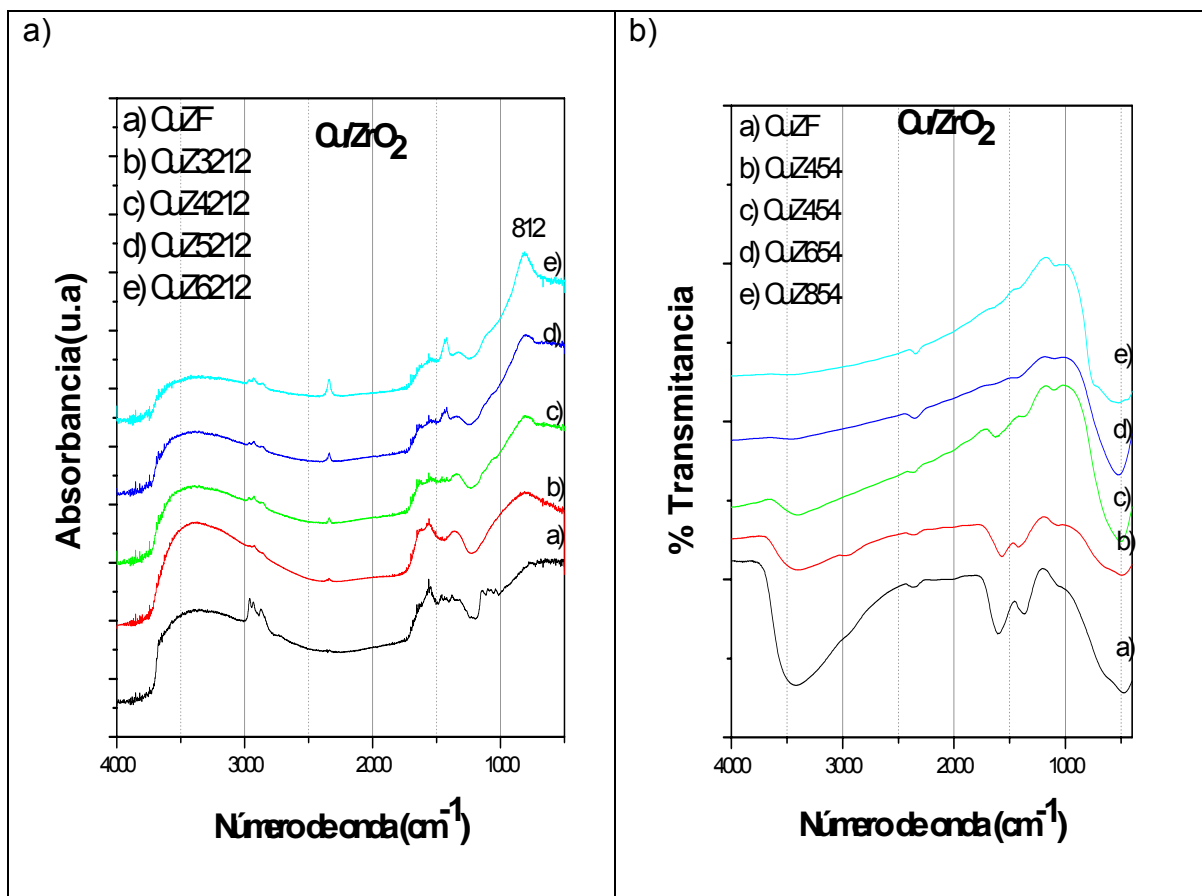


Figura 4.22 Espectros infrarrojos de los materiales Cu/ZrO₂ calcinados a) 12 horas y b) 4 horas.

4.5 Espectroscopia UV-Visible

Esta técnica de caracterización es utilizada para describir el comportamiento electrónico que se puede presentar en la estructura de un sólido. Uno de los objetivos de este trabajo es el obtener materiales de óxido de circonio con valores de E_g menores que los de materiales obtenidos por otros métodos, buscando favorecer la actividad fotocatalítica.

Los espectros de los materiales ZrO₂ y Cu/ZrO₂ calcinados durante cuatro horas a 200, 400, 600 y 800°C se muestran en la figura 4.23.

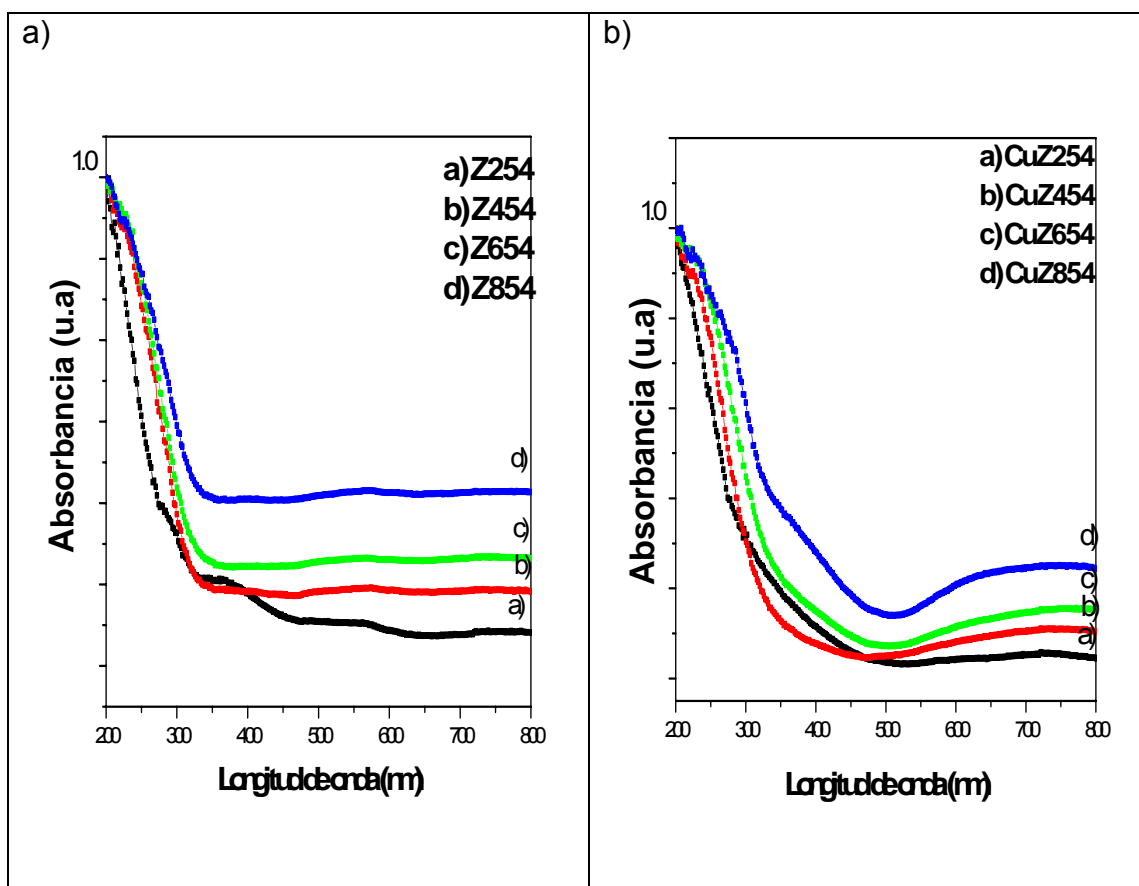


Figura 4.23 Espectros de absorción UV-Visible para los materiales a) ZrO_2 y b) Cu/ZrO_2 calcinados 4 horas.

En ellos podemos observar que en el caso del óxido puro, la longitud de onda a la que se presenta la banda correspondiente a la transferencia de carga (TC) se desplaza ligeramente, transformando esto en un valor de E_g menor. Al introducir cobre en el óxido de circonio (figura 4.23 b) se observa una banda de absorción ancha en la región de 500 a 800 nm y la intensidad de esta es mayor para el material $CuZ854$. De los resultados hasta el momento obtenidos, podemos pensar que para fines fotocatalíticos, los materiales que se calcinan a mayor temperatura (400, 500 y 600°C) puede exhibir una mayor actividad fotocatalítica, ya que presentan características favorables como tamaño de cristalito pequeño, grupos OH, valores de E_g más bajos que lo reportado para el ZrO_2 en volumen [44].

En la figura 4.25 se muestran los espectros de absorción de los materiales calcinados a 300°C y 400°C durante 12 horas. Con los resultados que esta técnica nos arroja podemos ver que los sistemas con manganeso, hierro y cobalto, y ligeramente en el sistema con cobre; presentan una respuesta a la radiación visible, situación que no se presenta en el materiales con níquel, ni en el óxido puro.

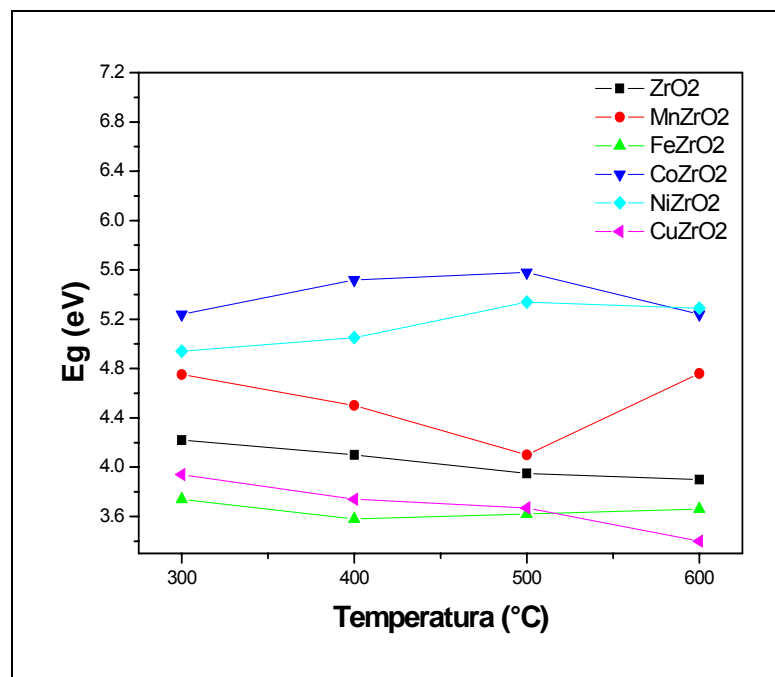


Figura 4.24 Evolución de la E_g en función de la temperatura de calcinación.

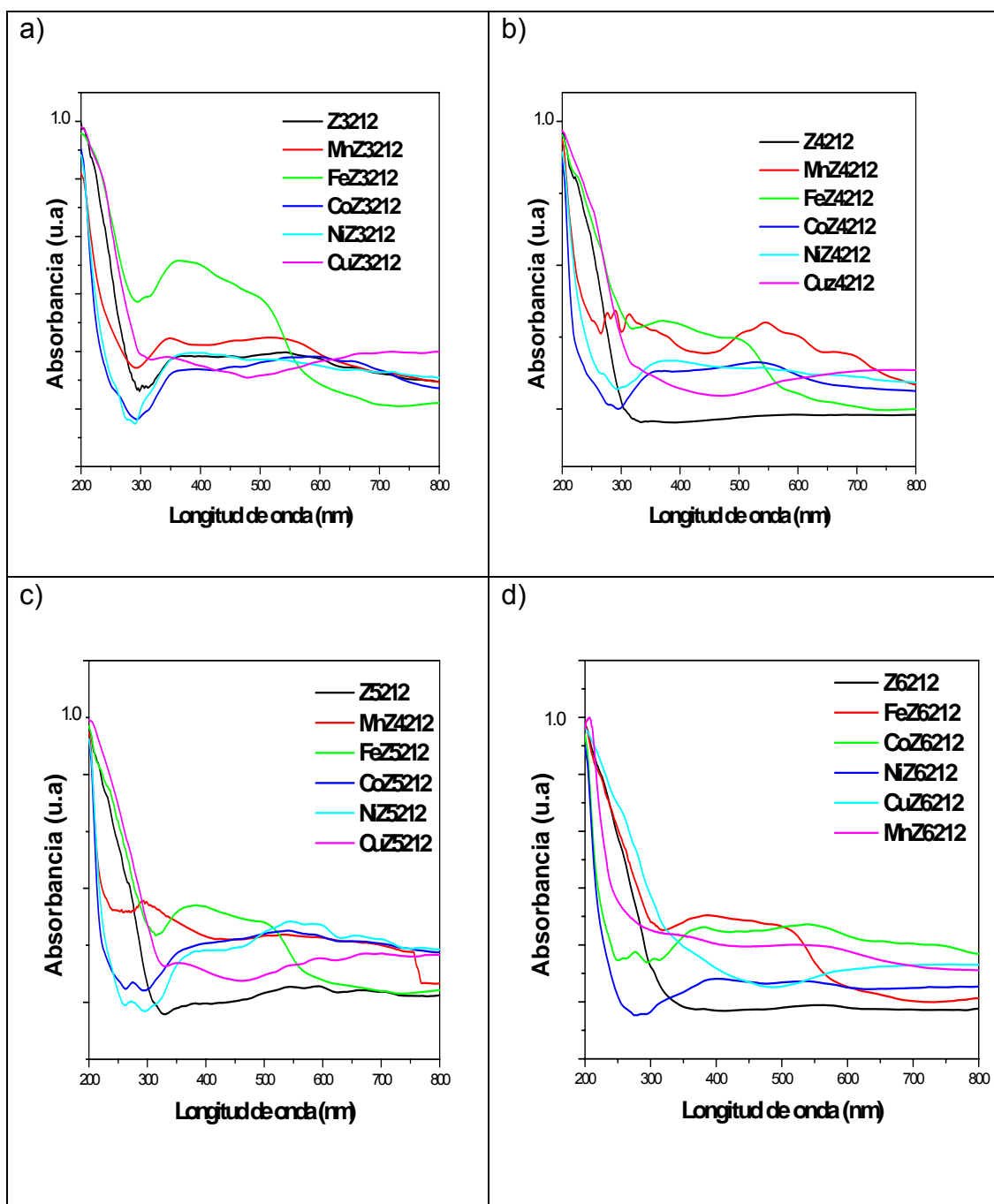


Figura 4.25 Espectros de absorción UV-Visible para los materiales calcinados a a)300°C, b) 400°C, c)500°C y d)600°C.

El valor más bajo de E_g se tiene al incorporar el hierro al ZrO_2 . En el caso del manganeso, observamos que este valor disminuye hasta que se tiene la temperatura de 500°C. Los materiales con manganeso, hierro, cobalto y cobre

calcinados a 400 y 500°C (figuras 4.25b y 4.25c) exhiben bandas en la zona de menor energía (zona del visible), esto es debido a que el metal se encuentra en diferentes estados de oxidación. Para el MnZ4212 (figura 4.26) en la, se observan dos bandas de TC región ultravioleta a 276 y 292 nm, debidas a la transferencia de electrones entre los orbitales d del manganeso y s del oxígeno $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$. La banda ancha que se observa centrada a 544 esta formada por el traslape de tres bandas a 506, 544 y 590. Las dos primeras están asignadas a la transición ${}^2t_{2g}(\uparrow) \rightarrow {}^3e_g(\uparrow)$ en Mn^{+4} y ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ transición en especies Mn^{3+} . Una última banda localizada a 682 nm corresponde a la transición prohibida de ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)^*$ [45].

Con respecto al valor de la E_g , no se observa tendencia alguna en relación a la electronegatividad del dopante. Esto puede deberse a que esta propiedad es muy similar entre los metales con que se trabajó. Los valores más altos de E_g se observaron en los materiales Co/ZrO_2 y Ni/ZrO_2 .

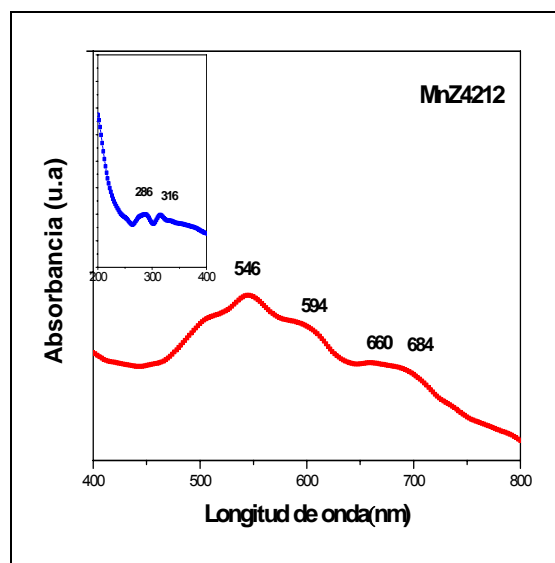


Figura 4.26 Espectro de absorción UV y Visible de la muestra MnZ4212.

4.6 Área BET y distribución de tamaño de poro

Las isothermas de adsorción de N_2 del ZrO_2 sin modificar, se muestran en la figura 4.26. Para los materiales ZrO_2 calcinados durante 4 horas (figura 4.27a). De acuerdo con la clasificación IUPAC [46], observamos que las isothermas son de tipo IV características de materiales mesoporosos, con una histéresis de tipo H3 que está relacionada con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas dando lugar a poros en forma de rendijas. En la muestras calcinadas a $200^\circ C$ y $400^\circ C$, se observa la existencia de microporos ($P/P_0 < 0.1$). Como es de esperarse, a medida que se incrementa la temperatura de calcinación el material se sinteriza.

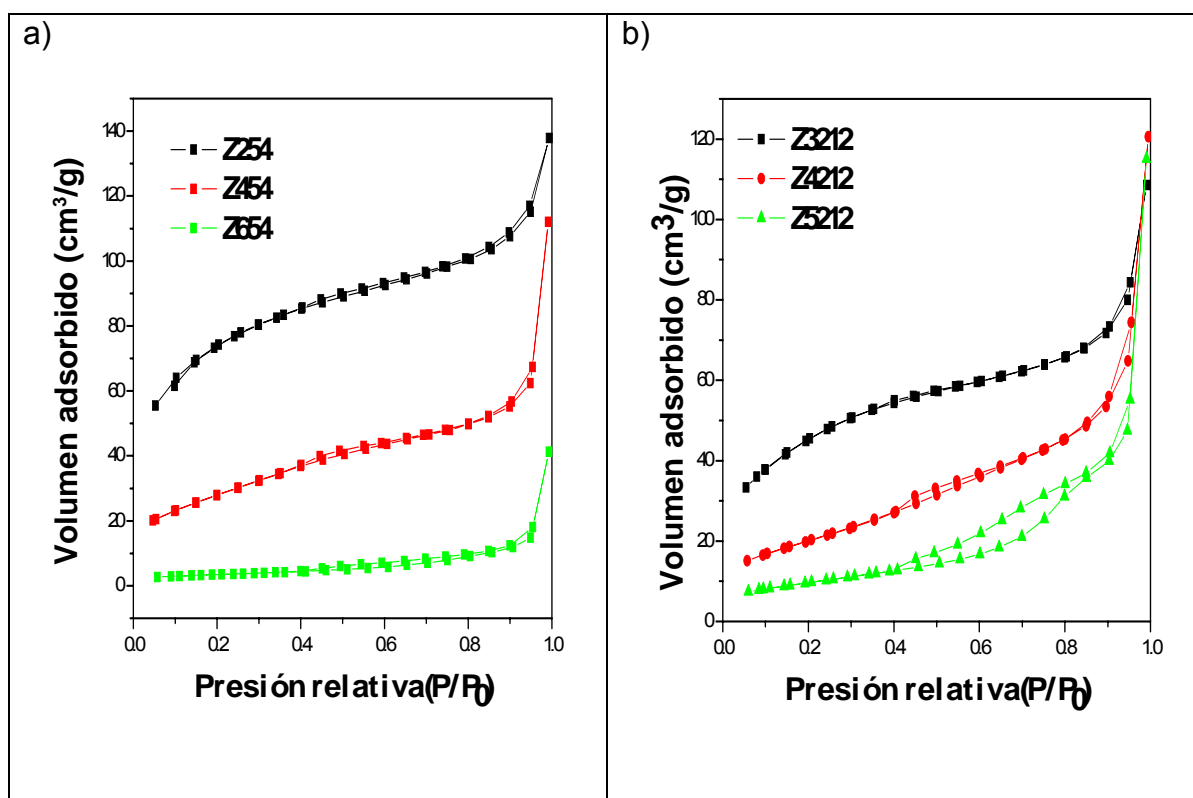


Figura 4.27 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de materiales de ZrO_2 calcinados a diferentes temperaturas.

En el caso de los materiales calcinados durante doce horas (figura 4.27b), el comportamiento de las isothermas en función de la temperatura de calcinación,

es similar a los materiales calcinados por cuatro horas, sin embargo; los volúmenes de gas adsorbido son menores. Los valores de área BET (Tabla IV) y diámetro de poro son mayores para los materiales calcinados por cuatro horas; estos presentan una distribución de tamaño de poro bimodal (figura 4.28).

Tabla IV Valores calculados de área BET y volumen de poro por el método BJH.

Fotocatalizador	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro BJH (cm ³ /g)	Fotocatalizador	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro BJH (cm ³ /g)
Z3212	181	0.205	Z5212	32	0.182
MnZ3212	165	0.221	MnZ5212	34	0.103
FeZ3212	186	0.190	FeZ5212	45	0.012
CoZ3212	137	0.227	CoZ5212	28	0.015
NiZ3212	129	0.175	NiZ5212	12	0.052
CuZ3212	163	0.096	CuZ5212	24	0.040
Z4212	80	0.185	Z454	102	0.171
MnZ4212	77	0.091	MnZ454	99	0.157
FeZ4212	84	0.155	FeZ454	99	0.199
CoZ4212	66	0.185	CoZ454	91	0.158
NiZ4212	55	0.154	NiZ454	62	0.098
CuZ4212	80	0.128	CuZ454	95	0.115

A 200°C, la mayor cantidad de poros poseen un diámetro promedio de 16 Å y una cantidad considerable de poros de tamaño promedio 34 Å. Para el Z454, esta distribución nos indica que el tamaño de la mayor cantidad de poros se encuentra en el intervalo de 13 Å a 34 Å, mientras que en el material calcinado a 800°C la estructura está colapsada y la cantidad de poros disminuye.

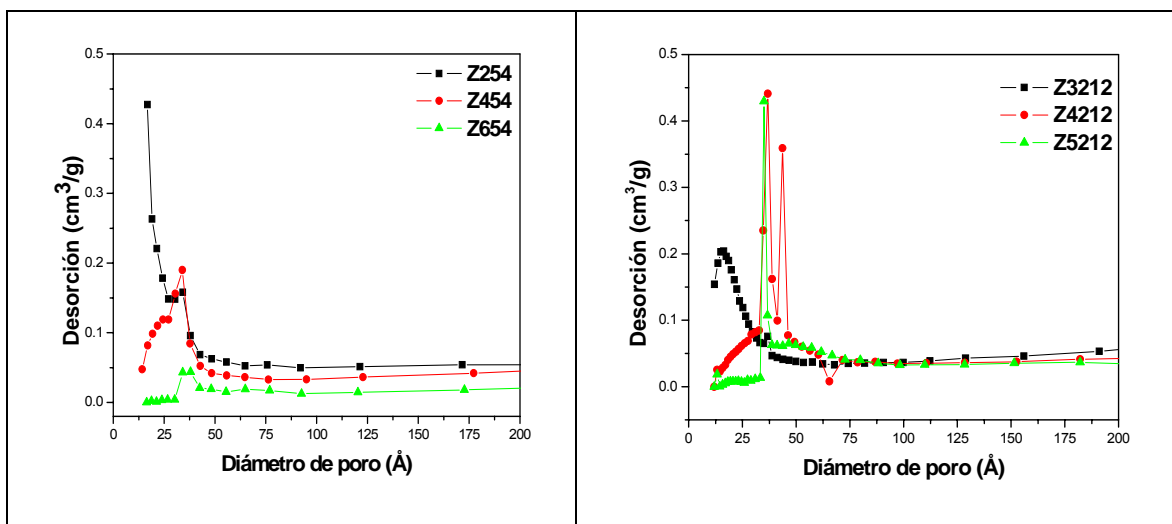


Figura 4.28 Distribución de tamaño de poro para los materiales de ZrO_2 puro, a diferentes velocidades de calentamiento.

En las gráficas de distribución de poro para los materiales de ZrO_2 calcinados durante 12 horas (figura 4.28), podemos observar que a medida que la temperatura de calcinación del material se incrementa, el tamaño de poro también se incrementa pasando de 13 Å en el Z3212 a 37 Å y 42 Å en el Z4212 y 37 Å en el Z5212.

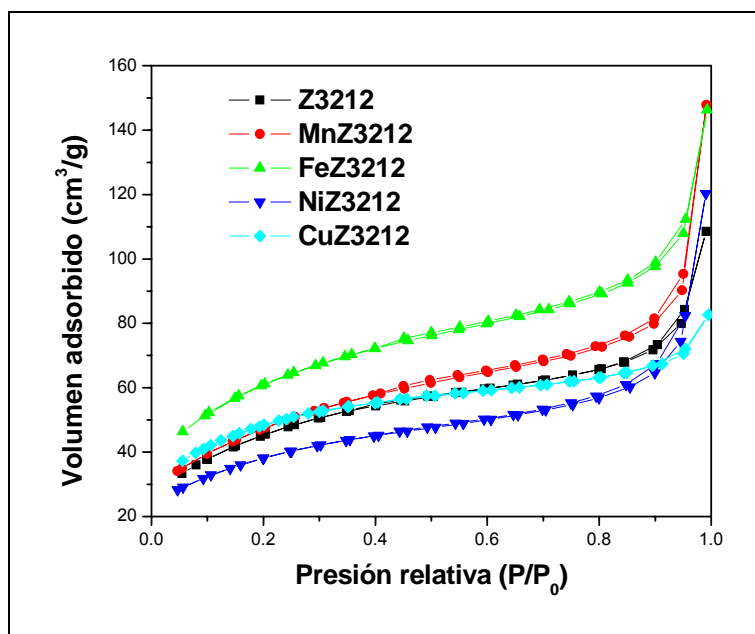


Figura 4.29 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los materiales calcinados a $300^\circ C$ durante 12 horas.

Al modificar el ZrO_2 con metales (figuras 4.29, 4.30 y 4.31), la apariencia de las isothermas no cambia en comparación con el óxido puro. La diferencia radica en una disminución en el valor del área BET; sin embargo, no se observa una tendencia con respecto a la posición del metal, en la tabla periódica. No obstante podemos apreciar que, en los materiales caracterizados por esta técnica, el sistema Ni/ZrO_2 exhibe los valores de área BET más bajos para cada serie de temperatura.

Una característica evidente de los materiales calcinados a 400°C durante cuatro horas (figura 4.31), es que las isothermas de adsorción-desorción son casi idénticas, situación que no se observa en las otras series mostradas.

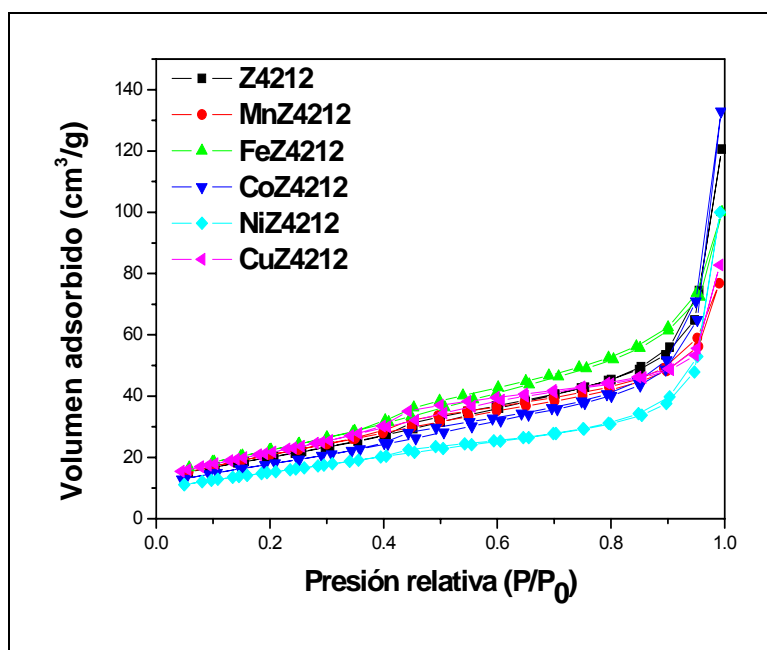


Figura 4.30 Isothermas de adsorción-desorción para los fotocatalizadores calcinados a 400°C durante 12 horas.

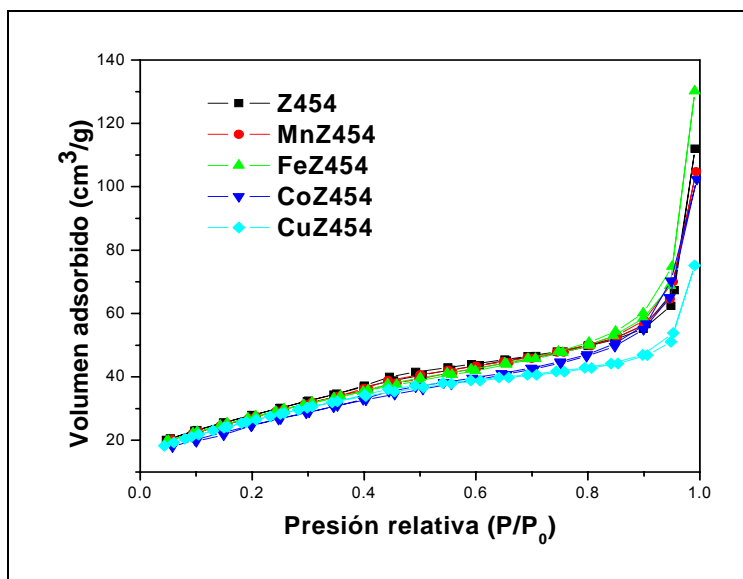


Figura 4.31 Isothermas de adsorción–desorción de N_2 para los materiales calcinados a $400^\circ C$ durante 4 horas.

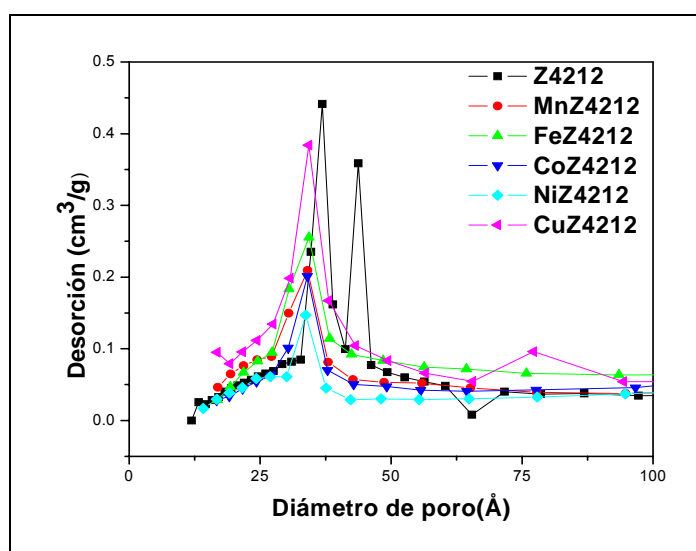


Figura 4.32 Distribución del tamaño de poro para los materiales calcinados a $400^\circ C$ durante 12 horas.

4.7 Análisis Térmico

Las gráficas de TG y DTA para todos los materiales, exhiben un comportamiento similar. En todas ellas se observa un pico endotérmico alrededor de los $100^\circ C$ que corresponde a una pérdida inicial de peso de entre 18 y 25%, esta pérdida se atribuye a la pérdida de agua y restos de solvente presentes que

se encuentran ocluidos en los geles [47,48] y probablemente a la conversión del $Zr(OH)_4$ en $ZrO_2 \cdot H_2O$. En la figura 4.33, se muestran las gráficas de TGA y DTG del la muestra ZrO_2 y en la figura 4.34 observamos las cuevas de TGA y DTA para el Fe/ZrO_2 .

Las curvas de TGA para todas las muestras (figura 4.35) muestran comportamientos térmicos similares, a excepción del Cu/ZrO_2 , en el que la pérdida final de masa fue del 19%, considerablemente menor que para el resto de los materiales.

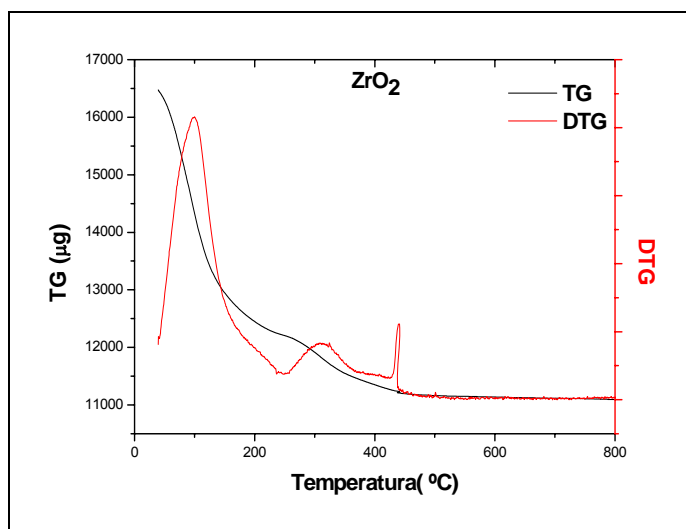


Figura 4.33 TGA-DTG del ZrO_2 .

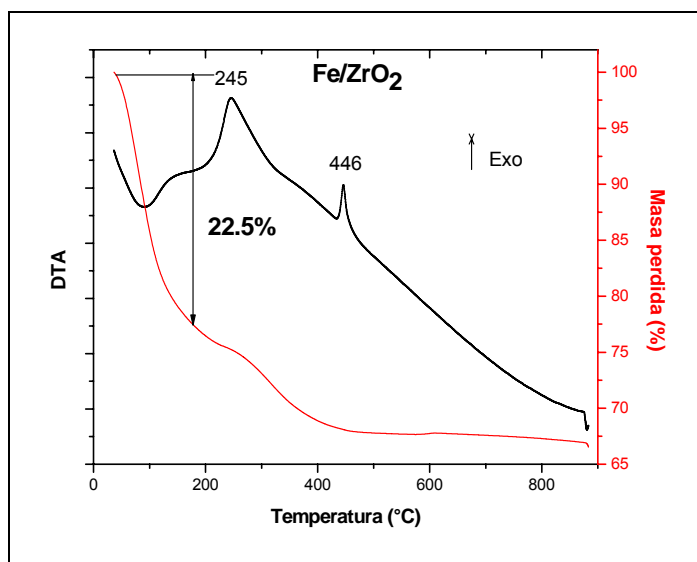


Figura 4.34 DTA-TGA del Fe/ZrO_2 .

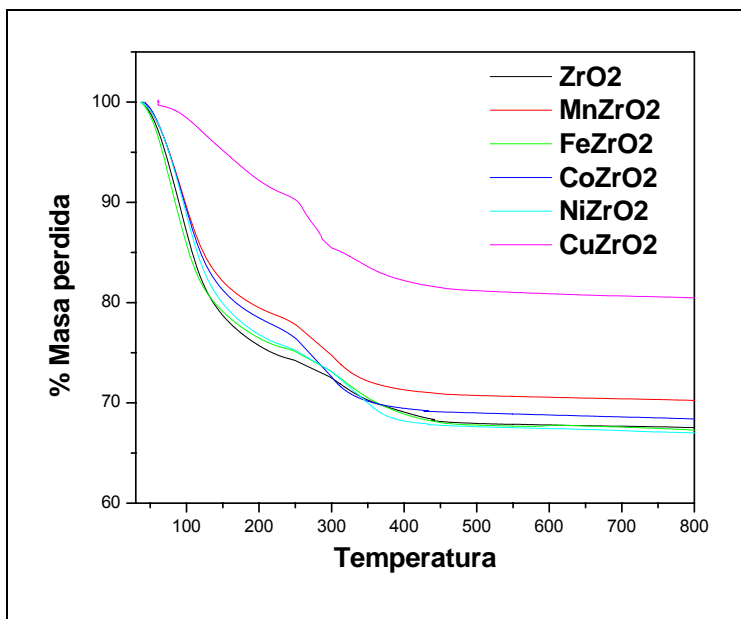


Figura 4.35 Termogramas de los materiales de ZrO₂ modificados con metales de transición.

Los picos exotérmicos, acompañados de pérdida de masa de alrededor del 5%, observados alrededor de los 300°C corresponden a la pérdida de grupos orgánicos residuales y a cambios de fase del óxido de circonio, ya que se inicia el proceso de cristalización hacia la fase tetragonal. Los picos que aparecen alrededor de 430°C son característicos de la deshidroxilación parcial del soporte. A esta temperatura sale la mayor cantidad de grupos OH, quedando en la estructura otra parte de especies Zr-OH estables hasta muy altas temperaturas. Además a esta temperatura todo el soporte exhibe la fase tetragonal como principal fase cristalina en todas las muestras (DRX) coexistiendo con pequeñas trazas de la fase monoclinica [49].

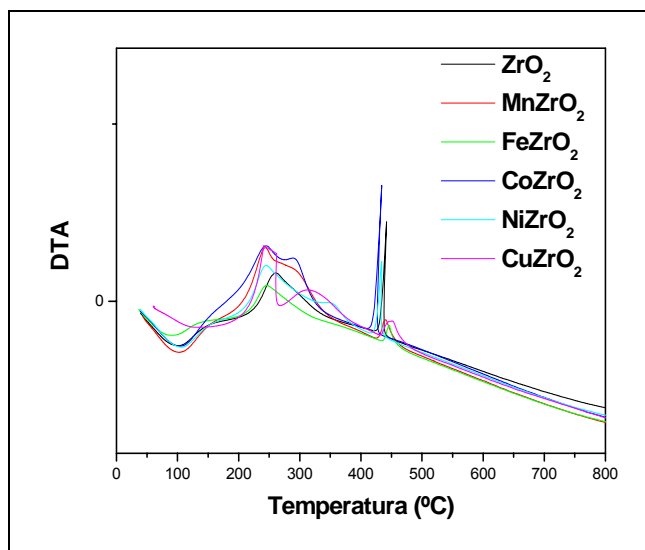


Figura 4.36 Curvas DTA para los materiales de ZrO_2 con metales de transición.

4.8 Actividad Fotocatalítica.

Una de las tecnologías más avanzadas empleadas en la descomposición de compuestos orgánicos refractarios a los métodos de descontaminación convencionales, se basa en la FH. En la presente investigación se utilizaron como moléculas de prueba el 2,4,6-triclorofenol y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético utilizando una solución sintética de concentración inicial igual a 30 ppm.

Se probaron los materiales calcinados a $400^\circ C$ debido a que es a esta temperatura donde se presentan propiedades catalíticas más favorables, aunque en el caso del Mn/ZrO_2 se realizó una prueba a $300^\circ C$ ya que este material exhibió al igual que el hierro, mejor actividad.

Piera et al. [50], probaron dos diferentes tecnologías de oxidación con ozono para la degradación de ácido 2,4-D, el método que reportaron como de mejor actividad fue utilizando simultáneamente luz UV, TiO_2 (degussa) y ozono a un pH de 2.6. En otro intento por mejorar la degradación de este contaminante Shankar et al. [51], reportaron zeolitas modificadas con TiO_2 (degussa), con área

BET de $605 \text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo el encontraron que el tiempo que tardó el herbicida en degradarse totalmente fue de 300 min.

En este trabajo, la reacción fotocatalítica con el 2,4-D se siguió midiendo el espectro UV-Vis del remanente del contaminante en la suspensión, durante un periodo de dos horas. En la figura 4.37 se pueden ver la disminución de la banda situada a 284 nm, para los fotocatalizadores Z454 y FeZ4212. El compuesto es sensible a la luz UV ya que se descompone por fotólisis, sin embargo al final del periodo de iluminación de las pruebas fotocatalíticas realizada, solo logra descomponerse el 42% de la cantidad inicial. En presencia de Mn, esta disminución alcanza el 70% en una hora.

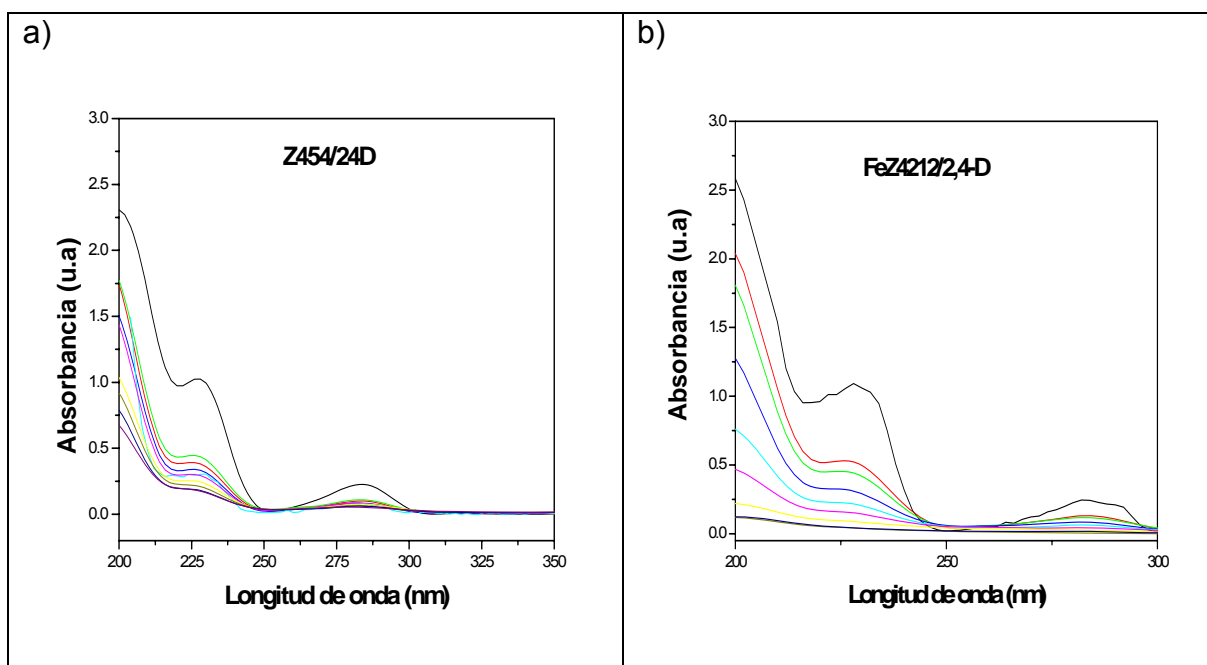


Figura 4.37 Espectros UV del 2,4-D remanente en la suspensión, en función del tiempo de irradiación para los materiales a) Z454 y b) Z4212.

Se han reportado una gran cantidad de estudios, empleando diferentes reactivos de hierro como fuente de especies Fe^{2+} y Fe^{3+} para usarse como principales agentes en reacciones de fotodegradación del 2,4-D [52-55]. Un ejemplo es el uso del reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) [56,57],

aunque generalmente este tipo de proceso no conducen a la mineralización y son relativamente más lentos que cuando se emplea luz UV.

Kwan et al. [58], empleó como fuente de especies hierro oxalato de hierro y ferrioxalato, irradiando con luz UV (253.7 nm) en diferentes combinaciones: radiación UV sola, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, oxalato ferroso/ H_2O_2 , oxalato ferroso/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ferrioxalato/ H_2O_2 , y ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Los resultados de tal estudio mostraron que en todos los casos, el proceso de degradación del 2,4-D se acelera con luz UV. El par Fe(III)/Fe(II) juega un papel interesante, ya que a través de una serie de reacciones de oxidación-reducción estas especies forman radicales OH, importantes para la oxidación de compuestos orgánicos. El par Cu(II)/Cu(I) puede desempeñar el mismo papel.

Al graficar $\ln(C/C_0)$ en función del tiempo de irradiación (figura 4.38) se obtiene una línea recta, cuya pendiente es proporcional a la constante de velocidad. Los valores de las constantes aparentes de velocidad para estos materiales fueron de $0.81 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para el Z4212, CoZ4212 y CuZ4212 lo que nos indica que la modificación del ZrO_2 con cobalto y cobre, no tiene influencia positiva en la actividad fotocatalítica del óxido; mientras que al dopar con manganeso y hierro los valores de estas constantes fueron $17.91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $10.24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ indicándonos que las especies de Mn(II) y Fe(II) participan activamente en la reacción fotocatalítica.

El comportamiento fotocatalítico de los materiales Z4212 y CuZ4212 es similar entre ellos, ya que en ese mismo periodo de una hora ambos logran remover 45 y 50% respectivamente. Mientras que el FeZ4212 logra una degradación del 80% al concluir el periodo de iluminación.

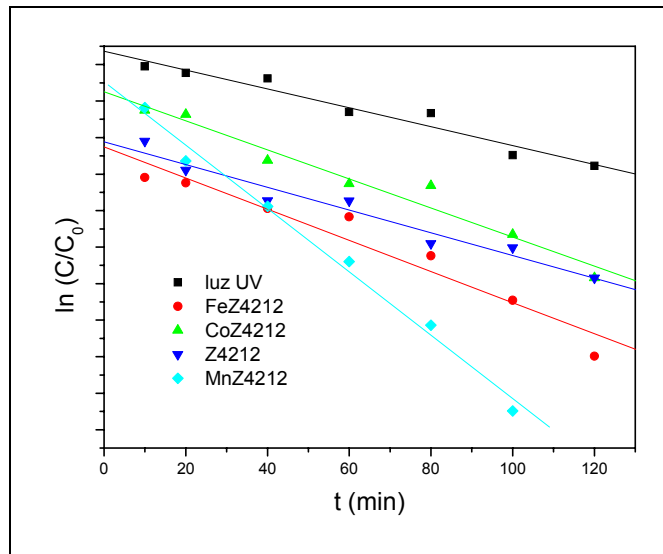


Figura 4.38 Gráfica de $\ln(C/C_0)$ para el 2,4-D en función del tiempo de iluminación.

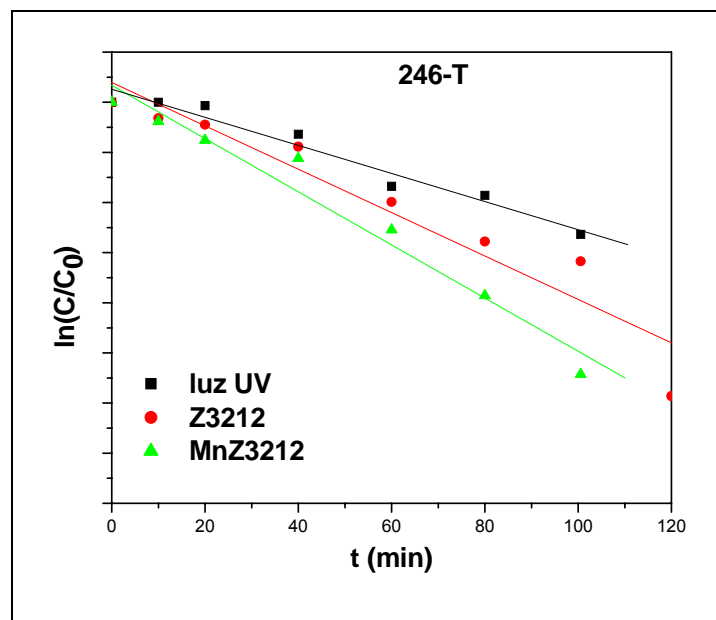


Figura 4.39 $\ln(C/C_0)$ del 246-T en función del tiempo de iluminación.

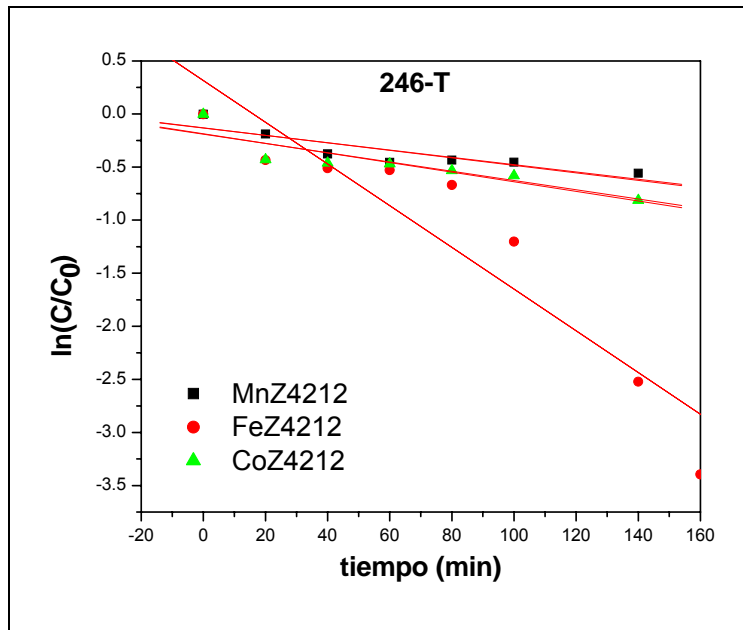


Figura 4.40 Variación del a concentración del 246-T en función del tiempo de iluminación.

REFERENCIAS

- [1] Morant, C., Sanz, J.M., Galan, L., Soriano, L., Rueda, F., *Surf Sci*, 218 (1989) 331.
- [2] Kuratani, K., Uemura, M., Mizuhata, M., Kajinami, A., Deki, S., *J Am Ceram Soc*, 88 (2005) 2923.
- [3] Brenier, R., Mugnier, J., Mirica, E., *Appl. Surf. Sci.*, 143 (1999) 85.
- [4] Yu, J.J., Boyd, I.W., *Appl. Phys. A*, 74 (2002) 143.
- [5] Tsunekawa, S., Asami, K., Ito, S, Yashima, M., Sugimoto, T., *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1651.
- [6] Benitez, J.J., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Conanec, R., Marchand, R., et al., *Catal. Lett.*, 34 (1995) 379.
- [7] Capitan, M.J., Centeno, M.A., Malet, P., Carrizosa, I., Odriozola, J.A., et al., *J Phys Chem*, 99 (1995) 4655.
- [8] Gardella, J.A. Jr., Ferguson, S.A., Chin, R.L., *Appl. Spectrosc.*, 40 (1986) 224.
- [9] Allen, G.C., Butler, I.S., Kirby, C., *Inorg. Chim. Acta*, 134 (1987) 289.
- [10] Peng, S., "XPS study of neutral mixed valence Ru dimer: $\{(acac)_2Ru\}_2Bpz_4$ and AFM study of water meniscus between an AFM tip and NaCl substrate", Master Thesis, University of Notre Dame, USA 2004.
- [11] Gervais, M., Douy, A., Gallot, B., Erre, R., *Polymer*, 27 (1986) 1513.
- [12] Hsin-Kuei, H., Rabalais, J.W., *Surf. Sci.*, 107 (1981) 376.
- [13] Vannerberg, N.G., *Chem. Scr.*, 9 (1976) 122.
- [14] Connor, J.A., Derrick, L.M.R., Hillier, I.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 70 (1974) 941.
- [15] Yatsimirskii, K.B., Nemoshalenko, V.V., Nazarenko, Y.P., Aleshin, V.G., Zhilinskaya, V.V., et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 10 (1977) 239.
- [16] Weis, W., Ranke, W., *Progr. Surf. Sci.*, 70 (2002) 1.
- [17] Vob, M., Borgmann, D., Wedler, G., *J. Catal.*, 212 (2002) 10.
- [18] Pouilloux, Y., Autin, F., Piccirilli, A., Guimon, C., Barrault, J., *Appl. Catal. A : Gen.*, 169 (1998) 65.

- [19] Pasko, S., Hubert-Pfalzgraf, L.G., Abrutis, A., Vaissermann, J., *Polyhedron*, 23 (2004) 735.
- [20] Dittmar, A., Kosslick, H., Muller, J-P., Pohl, M-M., *Surf. Coat. Technol.*, 182 (2004) 35.
- [21] Meda, L., Cerofolini, G.F., *Surf. Interf. Anal.*, 36 (2004) 756.
- [22] Osendi, M.I., Moya, J.S., Serna, C.J., Soria, J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 135.
- [23] Haefele, E., Kaltenmaier, K., Schoenauer, U., *Sens. Act. B. Chem.*, 4 (1991) 525.
- [24] Farhadi, S., Momeni, Z., *J. Molec. Catal. A:Chem.*, 277 (2007) 47.
- [25] Parida, K.M., Mallick, S., *J Molec. Catal. A: Chem.*, 279 (2008) 104.
- [26] Pacheco, G., Fripiat, J.J., *J.Phys.Chem.B.*, 104 (2000) 11906.
- [27] Shulka, S., Seal, S., *J. Phys.Chem.B*, 108 (2004) 3395.
- [28] Gómez, R., López, T., Bokhimi, X., Muñoz, E., Boldú, J.L., et al., *J. Catal.*, 181 (1999) 285.
- [29] Suh, D.J., Park, T.J., *J. Chem. Mat.*, 8 (1996) 509.
- [30] López, T., Azomoza, M., Gómez, R., *Termochim. Acta*, 223 (1993) 233.
- [31] Becher, T.J., Swain, M.V., *J.Am.Ceram.Soc.*, 75 (1992) 493.
- [32] Nagarajan, V.S., Rao, K.J., *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 2140.
- [33] Cullity, B.D., "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley, Massachusetts, 1978, p. 284.
- [34] West, A.J., "Solid State Chemistry and its applications", Wiley, Chichester, 1987, p.174
- [35] Indovina, V., Occhiuzzi, M., Ciambelli, P., Sannino, D., Ghiotti, G. et al., en "11 th Internacional Congress on Catalysis -40 th Aniversary". Hightower JW Ed.
- [36] Fernández, E., Sánchez, V., Panizza, M., Carnasciali, M.M., Busca, G., *J. Mater.Chem.*, 11(2001)1891.
- [37] Ken Yue, H., Cox, B., *J Nucl. Mater.*, 323 (2003) 57.
- [38] Ken Yue, H., Cox, B., *J Nucl. Mater.*, 324 (2004) 203.
- [39] Babor, F., Coudurier, G., Vendrinio J., *J Catal.* 152 (1995) 341.

- [40] Ouyang, F., Nakayama, A., Tabada, K., Suzuki, E., *J. Phys. Chem. B.*, 104 (2000) 2012.
- [41] Nakamoto, K. "Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds", 4th ed. Wiley, New Cork, 1985.
- [42] Lavalley, J.C., Bensitel, M., Gallas, J.P., Lamotte, J., Busca, G., et al., *J. Mol. Struct.*, 175 (1988) 453.
- [44] Kwok, C-K., Arita, C.R., *J Appl. Phys.*, 66 (1998) 2756.
- [45] Sherman, D.M., *Am. Mineral.*, 69 (1984) 788.
- [46] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., et al., *Pure & Appl. Chem.*, 57, (1985) 603.
- [47] Wang, S., Tang, Z., Li, Y., Sun, L., Zhang, T., *Termochim. Acta*, 441 (2006) 191.
- [48] Aguilar, D.H., Torres-González, L.C., Torres-Martínez, L.M., López, T. , Quintana, P., *J. Solid State Chem.* 158 (2000) 349.
- [49] Aronne, A. Marotta, P. Pernice, M. Catauro, *Termochim. Acta*, 257 (1996) 75.
- [50] Piera, E., Calpe, J.C., Brillas, E., Doménech, X., Peral, J., *Appl. Catal. B: Environm.*, 27 (2000) 169.
- [51] Shankar, M.V., Anandan, S., Venkatachalam, N., Arabindoo, B., Murugesan, V., *Chemosphere*, 63 (2006) 1014.
- [52] Brillas, E., Cabot, P-L., Rodríguez, R.M., Arias, C., Garrido, J.A., et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 51 (2004) 117.
- [53] Brillas, E., Boye, B., Baños, M.A., Calpe, J.C., Garrido, J.A., *Chemosphere* 51 (2003) 227.
- [54] Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J., *Wat. Res.*, 34, (2000) 2253.
- [55] Lee, Y., Lee, C., Yoon, J., *Chemosphere*, 51(2003) 963.
- [56] Jeong, J., Yoon, J., *Wat. Res.*, 39 (2005) 2893.
- [57] Bandala, E.R., Peáez, M.A., Dionysiou, D.D., Gelover, S., García, J., et al., *J Photochem. Photobiol.A: Chem.*, 186 (2007) 357.
- [58] Kwan, C.Y., Chu, W., *Wat. Res.*, 38 (2004) 4213.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones

Se obtuvieron materiales de ZrO_2 modificados con metales de transición. En ellos se pudo detectar en la superficie, la presencia de los metales en diferentes estados de oxidación a excepción del Ni/ZrO_2 . Cuando el óxido se modificó con manganeso, podemos suponer que éste se encuentra presente como $Mn(II)$ mientras que en el caso de cobre, el análisis sugiere la presencia de $Cu(I)$, y para el Co/ZrO_2 se puede pensar en una mezcla de $Co(II)$ y $Co(III)$. Resulta particular el caso del hierro, ya que el análisis XPS nos permite decir que tenemos dos especies de hierro: como $Fe(II)$ y como óxido, esta última contribuyendo mayormente al incremento de las propiedades fotocatalíticas.

En todos los materiales estudiados, se logró estabilizar a bajas temperaturas la fase cristalina tetragonal como fase principal. En el sistema Cu/ZrO_2 , se observó que la incorporación del cobre promueve la formación de la fase monoclinica, a partir de los $600^\circ C$. El método de síntesis permitió obtener materiales con tamaño de cristalito pequeño (no mayores de 30 nm). La deshidroxilación de la muestra, comienza alrededor de los $300^\circ C$, temperatura que coincide con la transformación de la fase tetragonal del ZrO_2 , que se mantiene hasta cerca de los $600^\circ C$; temperatura a la cual, la fase monoclinica presente en la muestra se incrementa.

Una diferencia notable entre los materiales estudiados, al realizar los espectros infrarrojos, es la presencia de pequeños restos de materia orgánica aún a $400^\circ C$ cuando son calcinados más lentamente y por un periodo de tiempo más prolongado, situación que no se observa en los materiales calcinados a $5^\circ C/min$, aunque esta característica no ocasiona efectos negativos en la actividad fotocatalítica.

Los valores de energía de banda prohibida determinados para los materiales estudiados, no muestran una clara tendencia en relación al catión dopante, sin

embargo si se observó que los valores mínimos de E_g fueron para el sistema Fe/ZrO₂. Para los sistemas con Mn, Fe, Cu y ZrO₂ puro, estos valores disminuyen en función de la temperatura de calcinación.

Al modificar el ZrO₂ con los metales transición, el valor del área BET disminuye, aunque la distribución de tamaño de poro es muy similar en todos los sistemas. El efecto de la variación de la velocidad de calcinación, se observó en los valores de las áreas de los materiales, aunque no de manera considerable. Las áreas fueron mayores para los aquellos materiales que se calcinaron a mayor velocidad (5°C/min). En cuanto a la distribución de tamaño de poro, el efecto es muy pequeño y sin tendencia clara con respecto al catión que modifica al ZrO₂.

En esta investigación, se compara la eficacia de nuevos fotocatalizadores para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua, bajo radiación ultravioleta. Los resultados obtenidos indican claramente que el ZrO₂ puede catalizar eficientemente, en presencia de luz UV y oxígeno, la fotodegradación de los dos compuestos estudiados (2,4-D y 2,4,6-TCP). Sin embargo, los mejores resultados se observan al incluir desde el inicio de la síntesis cationes de metales de transición; esto se debe en gran parte a que estos cationes, favorecen la generación de defectos en la red del ZrO₂, lo que aparentemente permite disminuir las posibilidades de recombinación del par electrón-hueco.

La actividad fotocatalítica fue mayor cuando el óxido de circonio se modificó con Mn y Fe. Esto se debe a la gran facilidad de movimiento que tienen los electrones de los orbitales “d” del manganeso y la facilidad de oxidación del Fe(II), lo que impacta directamente en la formación de los pares hueco-electrón que harán la fotodegradación. El efecto de la velocidad de la calcinación, no tuvo resultados relevantes en la actividad fotocatalítica, ya que la velocidad de degradación, no se vio incrementada de manera considerable.

La actividad fotocatalítica del ZrO₂ en la degradación del 2,4,6-TCP, resulta superior a la que se ha observado para el TiO₂ sol-gel; aunque la actividad del TiO₂ comercial es ligeramente superior al ZrO₂. Sin embargo, la presencia de pequeñas cantidades de metales como el manganeso y el hierro incrementan

notablemente la fotoactividad del ZrO_2 , haciéndolo igual de atractivo que el fotocatalizador más usado (TiO_2). Por otro lado, la fotoactividad de los materiales Mn/ZrO_2 y Fe/ZrO_2 en la reacción con el 2,4-D, resulta ligeramente mayor con respecto al TiO_2 comercial, al compararse bajo condiciones similares de reacción.

Características como el tipo de impureza que modifica al catalizador, área BET, imperfecciones de red o densidad de hidroxilación en la superficie del catalizador, parecen ser las responsables de la fotoactividad. Cuando se emplea el método sol-gel, estos parámetros pueden controlarse desde las primeras etapas de síntesis; convirtiendo el proceso en un método muy prometedor para la obtención de materiales semiconductores con gran respuesta a reacciones fotocatalíticas.

5.2 Perspectivas

México como un país muy diverso, presenta una problemática de contaminación del agua muy compleja, ya que las actividades de la vida diaria generan contaminantes que en su conjunto hacen cada vez más difícil que la naturaleza alcance el equilibrio, por tanto debemos resolver de manera simultánea el problema de los efectos toxicológicos de compuestos orgánicos que son activos a nivel de ultratrazas (compuestos organoclorados, dioxinas, etc.) y la desinfección de aguas.

Actualmente la fotocatalisis heterogénea está alcanzando niveles preindustriales, ya que se han construido una variedad de plantas pilotos y prototipos en diferentes países. Por ello, deben dirigirse los esfuerzos hacia el perfeccionamiento de esta tecnología.

El ZrO_2 es un material alternativo al TiO_2 en aplicaciones fotocatalíticas. Los sistemas Mn/ZrO_2 y Fe/ZrO_2 pueden en un futuro, aplicarse en reacciones que empleen radiación de menor energía (luz visible) volviendo el proceso más competitivo.

Ambos sistemas Mn/ZrO_2 y Fe/ZrO_2 pueden ser objeto de estudios posteriores en los que se evalúe el efecto de la variación de la concentración de hierro y de manganeso.

Tabla	Pag.
I Algunas propiedades de los metales de transición empleados	36
II. Nomenclatura de las muestras calcinadas a 400°C durante 12 horas	
III. Composición química obtenida por XPS	64
IV Valores calculados de área BET y volumen de poro por el método	86

BJH

Figura	pag
1.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	6
1.2 2,4,6-triclorofenol	6
2.1 Esquema unidimensional de la estructura de bandas para un material aislante y para un semiconductor	14
2.2 Semiconductores tipo-n y tipo-p (NF es el nivel de Fermi)	15
2.3 a) Esquema de las bandas de valencia y conducción en un semiconductor, b) la excitación de un electrón deja un hueco en la banda de valencia	16
2.4 Esquema del proceso de generación del par electrón-hueco en una partícula de un semiconductor	17
2.5 Destino de los electrones y huecos dentro de una partícula de semiconductor	18
2.6 Efecto del catalizador de hidrólisis en proceso de síntesis	28
2.7 Secuencia Sol-Gel en la obtención de materiales	29
2.8 Representación gráfica de los polimorfismos del óxido de circonio	33
3.1. Esquema de la síntesis sol-gel	41
3.2 Diagrama de flujo de la síntesis sol-gel	42
3.3. Generación de fotoelectrones	44
3.4 Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada	47
3.5 Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante)	48
3.6 Ejemplo de cambio de polarizabilidad. Cualitativamente se puede visualizar como un cambio en la nube electrónica	49
3.7 Espectro electromagnético	50
3.8 Cálculo de la energía de banda prohibida (E_g)	52
3.9 Los cuatro tipos de isothermas de adsorción más comunes encontradas por adsorción de nitrógeno	54

3.10 Los cuatro tipos de histéresis en las isothermas de adsorción por adsorción de nitrógeno	54
3.11 Sistema para la prueba fotocatalítica	57
4.1. Espectro sin corrección de carga del C 1s. A) Co/ZrO ₂ y B) Ni/ZrO ₂	60
4.2 Espectro O 1s para los sólidos estudiados. a) ZrO ₂ , b) Mn/ZrO ₂ , c) Fe/ZrO ₂ , d) Co/ ZrO ₂ , e) Ni/ZrO ₂ y f) Cu/ZrO ₂	63
4.3 Espectro del Mn 2p _{1/2} de la muestra Mn/ZrO ₂	65
4.4 Espectro del Fe 2p _{3/2} de la muestra Fe/ZrO ₂	65
4.5 Espectro del Co 2p _{3/2} de la muestra Co/ZrO ₂	66
4.6. Espectro del Cu 2p _{3/2} de la muestra Cu/ZrO ₂	67
4.7 Difractogramas de los diferentes materiales calcinados a 400°C durante 12 horas	68
4.8 Difractogramas de los sistemas calcinados a 500°C	69
4.9 Difractograma del MnZ3212	69
4.10 Difractogramas del ZrO ₂ y los sistemas Mn/ZrO ₂ , Fe/ZrO ₂ ,Co/ZrO ₂ y Cu/ZrO ₂ calcinados a 400°C durante 4 horas	70
4.11 Difractogramas para el sistema Cu/ZrO ₂ calcinado a 400,600 y 800°C durante 4 horas	71
4.12 Difractogramas para las muestras de ZrO ₂ calcinadas a 400,600 y 800°C durante 4 horas	71
4.13. Evolución del tamaño de cristalito	72
4.14 Espectros Raman del ZrO ₂	72
4.15 Espectros Raman del Mn/ZrO ₂	73
4.16 Espectros Raman de los materiales a) Fe/ZrO ₂ y b) Co/ZrO ₂	74
4.17 Espectros Raman para los materiales a) Ni/ZrO ₂ y b) Cu/ZrO ₂	74
4.18 Espectros infrarrojos de los materiales ZrO ₂ calcinado a) 12 horas y b) 4 horas	75
4.19 Espectros infrarrojos de los sistemas a) Mn/ZrO ₂ y b) Fe/ZrO ₂	77
4.20 Espectros IR de la evolución de las bandas de los grupos OH de la muestra Fe/ZrO ₂	78
4.21 Espectros infrarrojos de los sistemas a) Co/ZrO ₂ y b) Ni/ZrO ₂	79
4.22 Espectros infrarrojos de los materiales Cu/ZrO ₂ calcinados a) 12 horas y b) 4 horas	80
4.23 Espectros de absorción UV-Visible para los materiales a) ZrO ₂ y b) Cu/ZrO ₂ calcinados 4 horas	81
4.24 Evolución de la E _g en función de la temperatura de calcinación	82
4.25 Espectros de absorción UV-Visible para los materiales calcinados a a)300°C, b) 400°C, c)500°C y d)600°C	83
4.26 Espectro de absorción UV y Visible de la muestra MnZ4212	84
4.27 Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ de materiales de ZrO ₂ calcinados a diferentes temperaturas	85

4.28 Distribución de tamaño de poro para los materiales de ZrO ₂ puro, a diferentes velocidades de calentamiento	87
4.29 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los materiales calcinados a 300°C durante 12 horas	87
4.30 Isotermas de adsorción-desorción para los fotocatalizadores calcinados a 400°C durante 12 horas	88
4.31 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para los materiales calcinados a 400°C durante 4 horas	89
4.32 Distribución del tamaño de poro para los materiales calcinados a 400°C durante 12 horas	89
4.33 TGA-DTG del ZrO ₂	90
4.34 DTA-TGA del Fe/ZrO ₂	90
4.35 Termogramas de los materiales de ZrO ₂ modificados con metales de transición	91
4.36 Curvas DTA para los materiales de ZrO ₂ con metales de transición	92
4.37 Espectros UV del 2,4-D remanente en la suspensión, en función del tiempo de irradiación para los materiales a) Z454 y b) Z4212	93
4.38 Gráfica de ln (C/C ₀) para el 2,4-D en función del tiempo de iluminación	95
4.39 ln (C/C ₀) del 246-T en función del tiempo de iluminación	95
4.40 Variación de la concentración del 246-T en función del tiempo de iluminación	96



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00037

"EFECTO DE M^{2+}/ZrO_2 CON $M = Mn, Fe, Co, Ni$ Y Cu , EN LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL ZrO_2 "

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 18 del mes de abril del año 2008 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ALEXANDER BALANKIN
- DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA
- DR. MICHEL PICQUART
- DR. EDGAR MOCTEZUMA VELAZQUEZ
- DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

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

DOCTORA EN CIENCIAS (QUÍMICA)
DE MAYRA ANGELICA ALVAREZ LEMUS

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

Aprobar

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



Casa abierta al tiempo

MAYRA ANGELICA ALVAREZ LEMUS
FIRMA DE LA ALUMNA

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. ALEXANDER BALANKIN

VOCAL

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA

VOCAL

DR. MICHEL PICQUART

VOCAL

DR. EDGAR MOCTEZUMA VELAZQUEZ

SECRETARIO

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA
PALACIOS