

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**SÍNTESIS DE ÓXIDO DE TITANIO, POR EL MÉTODO DE SOL-GEL
PARA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:
ALMA ALEJANDRA VÁSQUEZ LÓPEZ**

**ASESOR:
Dr. Rodolfo Zanella Specia**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

- ⊙ Deseo agradecer a mi director de Tesis, al Dr. Rodolfo Zanella Specia, primero que nada por haberme permitido trabajar dentro de su área de investigación, lo cual es muy importante para mi formación y además por apoyarme en la experimentación y redacción de la tesis. Por tener siempre la paciencia de resolver mis dudas y por haber mostrado siempre interés en el avance del trabajo.
Y a mi co-asesor el Maestro José Ocotlán Flores Flores, por proporcionarme el equipo de ultrasonido y algunos otros materiales para la experimentación, por haberme auxiliado con algunos aspectos en la redacción de la tesis siempre con muy buena disposición y amabilidad.
También quiero agradecer a la Maestra Leticia Baños, por siempre regalar un poco de su tiempo para que se llevara a cabo la caracterización por difracción de rayos x de mis muestras.

- ⊙ A mi madre, te agradezco y dedico todos mis triunfos, me hará falta más de una vida para darte las gracias que tú te mereces. Gracias por enseñarme a luchar como sólo tú sabes. Gracias por creer en esto y en todos mis pasos con tanta seguridad. Y aprovecho éste momento para pedirte un gran perdón.

- ⊙ A mis abuelos, por estar toda la vida junto a mí, por su incondicional amor y apoyo. Gracias por un maravilloso ejemplo de valores, de amor y de vida. Y dejarme ese paquete tan grande que implica el ser su nieta.

- ⊙ Alejandro, gracias por siempre estar ahí conmigo dándome una mano, desde la carrera hasta hoy con la tesis, por creer tanto en mí, pero sobre todo por ser quien eres.

ÍNDICE

Introducción	
Generalidades de catálisis	1
Fundamentos de fotocatalisis	3
Propiedades y fases del óxido de titanio	7
Transformación de fase anatasa a rutilo	8
Proceso sol-gel	9
Degradación de azul de metileno	13
Algunas aplicaciones de la fotocatalisis	15
Ultrasonido	17
Objetivos	20
Trabajo Experimental	
Preparación de los materiales	
Método sol-gel	21
Método sol-gel con ultrasonido	23
Secado y calcinación del gel	22
Pruebas fotocatalíticas	25
Difracción de rayos X	27
Resultados y Discusión	
Análisis de fotodegradación de azul de metileno de los materiales preparados.	30
Difracción de rayos X de los distintos materiales preparados y calcinados a diferentes temperaturas.	36
Conclusiones	43
Referencias Bibliográficas	46
Anexos	48

INTRODUCCIÓN

Es innegable que los importantes avances de la ciencia en los últimos tiempos han proporcionado soluciones a muchos de los problemas de la humanidad, especialmente en los campos de la salud, la alimentación, las comunicaciones y los nuevos materiales. Sin dejar atrás el aspecto del costo que esto implica, por ello para todos estos avances tecnológicos es indispensable tomar en cuenta el aspecto económico.

Históricamente, la sociedad en general, y la industria en particular, se han desarrollado sin preocupación por las consecuencias ambientales. La conciencia pública sobre temas ambientales ha despertado recientemente, y esto ha sido básicamente, como consecuencia de la aparición de problemas globales como el de la disminución de la capa de ozono, el calentamiento global del planeta, la pérdida de especies biológicas, la disminución de fuentes de energía no renovables o los elevados niveles de contaminación de la atmósfera y del agua.

Debido a esta serie de problemas ya mencionados, se genera un área de trabajo muy importante, que más allá de simplemente sintetizar nuevos materiales, se busca un objetivo de suma importancia para la humanidad, que tenga aplicaciones ambientales, específicamente en el aspecto de la contaminación del agua. Y para tal estudio se involucra totalmente el área de la catálisis, por ello es importante hacerle referencia.

La catálisis consiste en la alteración de la velocidad de una reacción química, producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador. Básicamente se considera que el catalizador forma un compuesto intermedio con alguno de los reactivos que, a su vez, interactúa con los otros para formar los productos deseados y regenerar el catalizador.

La catálisis ha sido catalogada como una tecnología importante en el desarrollo de nuevos procesos químicos benignos con el medio ambiente, puesto que mediante el uso de catalizadores, se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales, y que pueden ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados. A lo anterior se le suma el hecho de que disminuye el consumo energético del proceso donde se aplique.

Un área más específica la cual se aplicó para el presente trabajo es la fotocatalisis. La fotocatalisis es un proceso fotolítico en el cual se encuentra presente un catalizador. Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Una de las aplicaciones, se encuentra en la resolución de problemas de interés ambiental, como puede ser la depuración de agua o de aire, utilizando un semiconductor sensible a la luz como catalizador. En este caso se habla de fotocatalisis heterogénea porque las fotorreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente).

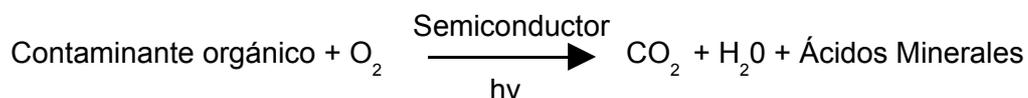
Así que, dependiendo de las características del sistema utilizado, este proceso puede denominarse homogéneo, cuando se distingue una sola fase, o heterogéneo, cuando dos o más fases se encuentran en contacto. Para el estudio presente se utilizó la fotocatalisis heterogénea. La fotocatalisis heterogénea, y otros procesos avanzados de oxidación, son buenos ejemplos de la aplicación de la catálisis como tratamiento para la destrucción de contaminantes. Por todo lo anterior es importante hacer mención de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación, éstas se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes.

Algunas de éstas tecnologías como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

La fotocatalisis heterogénea se basa en la excitación de un sólido fotocatalizador (normalmente semiconductor de banda ancha) sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), lo que origina reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial existente entre las dos fases.

La fotocatalisis heterogénea es una alternativa eficaz frente a los procesos tradicionalmente empleados, en el tratamiento de efluentes industriales contaminados. La tendencia de la fotocatalisis está enfocada al desarrollo de prototipos útiles en la industria, ya sea en tratamientos de descontaminación de aire, agua o suelo, para procesos de autolimpieza e incluso para aplicaciones médicas.

Este proceso permite la degradación, e incluso la mineralización, de gran variedad de compuestos orgánicos presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción, como lo puede mostrar la siguiente reacción global.



Ecuación1. Reacción Global de Fotocatalisis Heterogénea.

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón – hueco en las partículas de semiconductor (Ecuación 1). Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco, h^+ en esta última banda:



Ecuación 2. Generación del Par Electrón Hueco.

Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los lugares vacíos (los huecos) que han quedado en la banda de valencia (Ecuación 2).

La excitación puede ser directa o indirecta según la absorción se produzca directamente sobre el catalizador o sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie de este, siendo el primer caso el más general y de mayor aplicabilidad y cuyo mecanismo se describe en el esquema de la Figura 1.

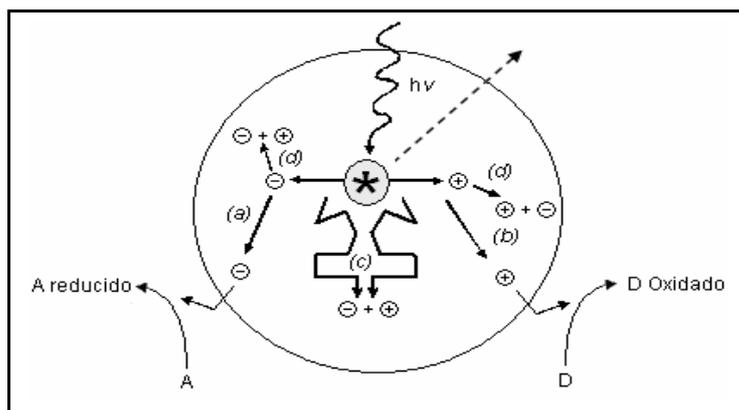


Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito bajo iluminación

Al absorberse un haz de luz suficientemente energético, se crean pares hueco-electrón (h^+ , e^-). Ellos deben migrar hacia la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas allí, siguiendo diferentes caminos (a y b), en el transcurso de su corto tiempo de vida media (dada su inestabilidad), después del cual, los pares que no logren reaccionar, seguirán un proceso de recombinación acompañado de disipación de energía en forma de calor, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el seno de la partícula (c y d).

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz, es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas.

Es importante señalar que la recombinación es perjudicial para la eficiencia del proceso de fotocátalisis, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

La captura de un electrón por parte de una especie A genera un anión radical $A^{\cdot -}$, mientras que la captura de un hueco por parte de una especie D genera un catión radical $D^{\cdot +}$. Estos iones radicales son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otros absorbatos, e incluso pueden difundirse desde la superficie del semiconductor hacia el interior de la solución y participar en la reacción química en el seno de la fase acuosa.

En la aplicación del método al tratamiento de aguas, los huecos fotogenerados pueden oxidar al contaminante por contacto directo de éste con la superficie del catalizador, o pueden reaccionar primero con especies como el agua y el radical $OH^{\cdot -}$ dando lugar a la formación del radical OH^{\cdot} , que posteriormente oxidará al contaminante.

Al mismo tiempo, los electrones generados reaccionan con algún agente oxidante, generalmente el oxígeno dado que el proceso fotocatalítico se lleva normalmente a cabo en ambientes aerobios.

Si las aguas contienen iones, tales como los metálicos nobles o pesados, los electrones pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor (Ecuación 3).

Como puede deducirse, dado que el proceso completo implica por lo menos una reacción de oxidación y una de reducción, es necesario la presencia de ambos tipos de especies: oxidante y reductora (Peiró, 2003).

El poder fotocatalítico del TiO_2 atrajo la atención de científicos en el campo de la catálisis o fotoquímica. Los polvos de TiO_2 son baratos, inofensivos, y no tienen absorción en la región del visible, por lo tanto, tienen un color blanco.

Sin embargo, la estabilidad química del TiO_2 sólo se mantiene en la oscuridad. Al contrario, es activo bajo radiación de luz UV, induciendo algunas reacciones químicas (Hashimoto, 2005).

Es por tal motivo que es necesario hablar respecto del óxido de titanio como el semiconductor utilizado en el presente trabajo. En primer lugar, muchos compuestos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO_2 , y por lo cual pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el TiO_2 , por otro lado presenta gran estabilidad química frente a ácidos y bases fuertes y bajo la iluminación, es un sistema ampliamente explorado; la morfología, las interacciones en la superficie y la dinámica en la transferencia de carga puede influir en la velocidad de degradación.

El TiO_2 en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en las plantas de tratamiento de aguas; también es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire.

Además resistente a la corrosión química y la fotocorrosión, oxidando generalmente tanto los compuestos tóxicos iniciales como los intermediarios generados en las reacciones de oxidación y no agota su fotoactividad tras una única utilización (por lo que, idealmente, también puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo). También está disponible en formas alotrópicas con alta foto-actividad y puede ser colocado como una película fina sobre un soporte sólido.

A presión normal el óxido de titanio tiene 3 fases diferentes. En estas 3 fases los átomos de titanio están dentro de oxígenos octaédricos deformados.

El número de bordes compartidos de estos octaedros distingue las diferentes fases cristalinas. En la brokita hay tres bordes compartidos, cuatro en la

anatasa y dos en el rutilo, lo que causa una densidad de masa diferente para cada fase (Pauling, 1929).

Respecto a la respuesta espectral del TiO_2 , cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda (transición indirecta) se encuentra entre 3,02 – 3,23 eV, según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa.

Por este motivo, el TiO_2 sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda = 400 \text{ nm}$.

La anatasa es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental. La figura siguiente muestra las estructuras cristalinas mencionadas.

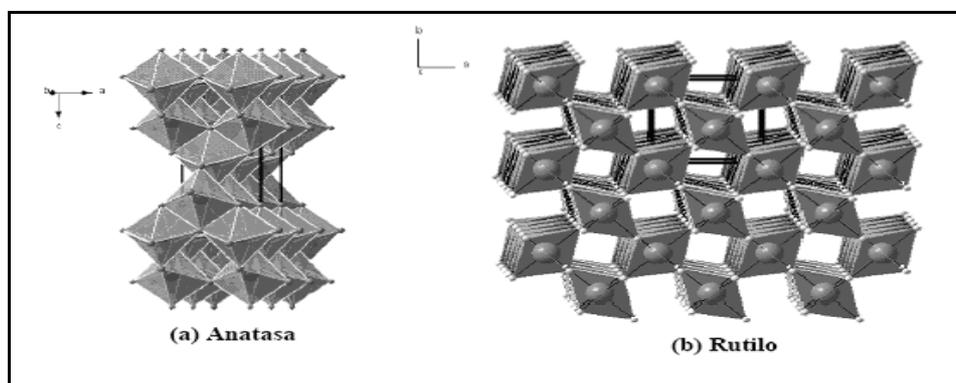


Figura 2. Estructuras a) anatasa, b) rutilo.

Transformación de fase anatasa a rutilo

La anatasa y el rutilo son las dos formas del dióxido de titanio producidas más fácilmente en el laboratorio a presión atmosférica. Se dice que la anatasa es metaestable respecto al rutilo, ya que el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) para la transformación de anatasa a rutilo es menor que cero bajo todas las condiciones de temperatura y presión; se ha reportado en la literatura que la transformación de anatasa a rutilo ocurre entre 400 y 1100°C (Susuki y col., 1962; Shannon y col., 1965).

Termodinámicamente la anatasa es una fase metaestable que pasa a rutilo en una transición irreversible exotérmica; se ha reportado que la velocidad de transición de fase es fuertemente dependiente del método de síntesis, de la atmósfera, del crecimiento del grano y de impurezas (Sullivan y col., 1962).

Por otra parte está bien establecido que la transición de temperatura de anatasa a rutilo puede variar en un amplio rango de 400-1200°C, dependiendo del método de preparación y de la presencia o no de iones ajenos.

Las desviaciones de la titania estequiométrica se han estudiado, mostrando que la diferencia de oxígeno produce muchas propiedades físicas y estructurales interesantes.

Otros estudios (Manzini y col; 1995) han reportado que la primera transformación a anatasa cristalina ocurre alrededor de 350°C, sin evidencia de microcristales de rutilo. A temperaturas arriba de 750°C, se da la transformación a rutilo puro. Uno más reporta que después de 600°C comienzan a aparecer picos de rutilo y a 900°C se transformó totalmente en rutilo (Shannon y col., 1965).

Método sol-gel

Existen varias rutas para llevar a cabo la síntesis de óxido metálicos, sin embargo uno de los propósitos de este trabajo es el estudio del método sol-gel el cual presenta muchas ventajas como la gran cantidad de material que puede ser obtenido con un alto nivel de pureza química. Y es una de las razones por

las cuales se eligió trabajar con éste método. Además de que los precursores alcóxidos son fáciles de purificar, presentan bajas temperaturas de reacción, menos contaminación y menos pérdida.

El proceso sol-gel involucra la síntesis de una red inorgánica a baja temperatura por una reacción química en solución, (Brinker y Scherer, 1990) han hecho estudios muy detallados de este proceso; mencionando así algunas de las ventajas anteriormente citadas.

El proceso sol-gel es básicamente la disolución, en un disolvente orgánico, de un alcóxido metálico, el cual es hidrolizado con una cantidad controlada de agua. Las reacciones de hidrólisis son catalizadas por ácidos o bases (López y col., 1991).

La transición sol-gel se alcanza cuando la solución coloidal inicial llega a ser un gel. El precipitado es conocido como xerogel. Las partículas pueden ser lineales (V_2O_5), laminares (Fe_2O_3), globulares (TiO_2), etc. Los datos publicados muestran que casi todos los óxidos de metales de transición pueden ser obtenidos por geles o coloides, con excepción de los del grupo VIIA, (Brinker, 1990). La estructura de los materiales finos es, realmente muy sensible a varios parámetros tales como el pH, estabilidad de los reactantes, cantidad de agua, temperatura de reflujo e impurezas, por tal motivo hay que controlar adecuadamente estos aspectos durante la síntesis.

El método sol-gel involucra un gran número de procesos en los que interviene un sol, el cual se transforma en un gel. El sol es una solución coloidal de partículas sólidas en un líquido o puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro generalmente de 1000 Å en medio líquido. El gel es un sistema polimérico, que ha sido formado por una policondensación química. Existen esencialmente dos métodos para formar un gel:

- 1) Método coloidal, consiste en la desestabilización de un sol.
- 2) Método de los alcóxidos, comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos), los que se disuelven en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua.

El método de los alcóxidos, se divide en dos etapas.

a) Etapa de preparación del gel

En ésta los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando como solvente un alcohol, el cual también se obtiene como producto. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

Hidrólisis: La facilidad con que reaccionan los alcóxidos con el agua, es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxido.

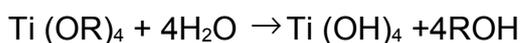
El control de la concentración de agua es de suma importancia, ya que esto depende el tipo de sólido que se obtiene. Cuando la reacción ocurre con cantidades estequiométricas de H₂O, se obtienen productos poliméricos; estos compuestos constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos y los óxidos macromoleculares.

Los alcóxidos metálicos son precursores comunes porque reaccionan rápidamente con agua. La reacción se llama hidrólisis porque un ion hidroxilo se une a un átomo metálico:

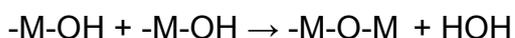
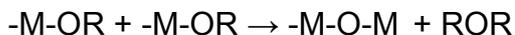
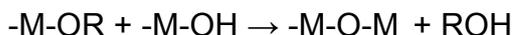


R Representa un radical orgánico (si R es un un alquilo, OR es un grupo alcoxi) y ROH es un alcohol.

Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa (todos los ligandos OR reemplazados por el grupo OH):



Condensación: Libera una molécula pequeña, tal como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar hasta construir grandes y más grandes moléculas.



Donde R es un grupo alquilo cualquiera y M un metal. Las reacciones ocurren casi simultáneamente y generalmente no se completan. La condensación tiene gran importancia al momento de formarse el gel ya que si no se controlan bien las condiciones de reacción ya sea que se forme el gel o que se tenga la precipitación.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales: temperatura de reflujo, pH, concentración de H_2O , tipo de radical alquilo, naturaleza del solvente, tiempo de reacción.

b) Etapa de postgelación

Se presenta después del punto de gelificación, incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel: evaporación de agua, evaporación del solvente, desaparición de los residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios estructurales y microestructurales.

Gelificación

El punto de gelificación es el tiempo o grado de reacción en que se forma el último enlace que completa una molécula gigante. Un gel es una sustancia en donde una molécula alcanza dimensiones macroscópicas que se extiende a la solución, contiene un esqueleto sólido que encierra una fase sólida continua.

Los geles poliméricos están unidos en forma covalente, se forma por enmarañamiento de cadenas, y los geles particulados se establecen por fuerzas de Van der Waals. Los enlaces pueden ser reversibles, como en los sistemas particulados (los cuales pueden ser frecuentemente redispersados por agitación o temperatura) o permanentemente como en sistemas poliméricos. Un gel consiste de fase sólida y fluida continua, de dimensiones coloidales.

Envejecimiento

Este término se aplica al proceso de cambio de estructura y propiedades después de la gelación. Puede involucrar condensación posterior, disolución y reprecipitación de monómeros o transformación de fase dentro de los sólidos. El proceso de envejecimiento después de la gelación se divide en tres etapas: polimerización, maduración y transformación de fase.

Degradación del Azul de Metileno

Para explicar bien el proceso de degradación fotocatalítica es necesario establecer el uso de los pigmentos, ya que se han hecho muchos estudios entre distintos pigmentos o sensibilizadores más comúnmente utilizados como naranja de croceína, rojo de metilo, rosa de bengala, el azul de metileno, (Lachheb, 2002). En los cuales la adsorción es favorecida para el caso del azul de metileno al tener algunas características buenas como tener intensa absorción de la luz UV-Visible (preferentemente en la región visible entre 400 y 750nm), buena estabilidad térmica y fotoquímica.

El azul de metileno [$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, PM: 373,9, Anhidro. (PM: 319,9)], es un polvo cristalino o cristales de color verde oscuro, con brillo bronceado. Inodoro o prácticamente inodoro. Estable al aire. Sus soluciones en agua o en alcohol, son de color azul profundo. Es soluble en agua y en cloroformo y moderadamente soluble en alcohol.

Las aguas generadas por las industrias textiles, son conocidas por contener considerables cantidades de pigmentos y especialmente azo-pigmentos. Un total del 15% del total de la producción mundial de pigmentos se pierde durante el proceso de teñido y se desecha como efluente.

La descarga de esta agua de desperdicio coloreada en el ecosistema es una fuente dramática de contaminación, de perturbación y eutroficación de la vida acuática. Los sistemas tecnológicos para la remoción de contaminantes orgánicos, tales como pigmentos han sido desarrollados recientemente. Entre ellos, métodos físicos, tales como la adsorción, métodos biológicos (biodegradación) y métodos químicos (cloración, ozonización) son los

empleados más frecuentemente. Los procesos tradicionales para el tratamiento de estos efluentes prueban ser insuficientes para purificar la cantidad importante de aguas de desperdicio después de diferentes operaciones del teñido y lavado textil. Algunos métodos tales como la coagulación combinada, oxidación electroquímica, lodo activado han sido investigados recientemente y han probado ser adecuados.

Sin embargo, los desarrollos recientes de tratamiento químico de aguas de desperdicio dan nacimiento a una mejora de la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos disueltos o dispersos en medio acuoso. Entre los nuevos métodos ya mencionados de oxidación llamados “procesos de oxidación avanzada”, la fotocatalisis heterogénea ha aparecido como un destructor emergente, llevando a la mineralización total de la mayoría de los contaminantes orgánicos.

En la mayoría de los casos, la degradación se lleva a cabo para compuestos disueltos en agua con titania iluminada con UV. Las extensiones posibles de la técnica conciernen a la fuente de irradiación y el estado físico del contaminante. Recientemente, algunos trabajos han reportado la degradación de pigmentos orgánicos inducidos mediante luz visible por fotosensitización (Liu y col., 2002).

Por tales motivos en el presente trabajo, se propone estudiar la degradación de azul de metileno, como molécula prueba de azocompuestos contaminantes del agua, mediante el tratamiento con UV y usando TiO_2 como fotocatalizador.

Aplicaciones en contaminación del agua.

El avance en las investigaciones sobre el efecto de los contaminantes en las formas de vida y su incidencia en los ecosistemas, sumado a la demanda de la sociedad por aguas de mejor calidad, se han materializado en regulaciones cada vez más estrictas, frente a la disposición de los contaminantes en aguas.

Es importante, además, tener en cuenta que los contaminantes pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos, represas y depósitos subterráneos afectando la vida silvestre y la salud humana.

La fotocatalisis heterogénea aplicada al tratamiento de aguas, se encuentra en un nivel preindustrial, pues sólo se han construido algunas plantas piloto en el mundo. La actividad agrícola e industrial genera un significativo número de contaminantes que son liberados al medio ambiente a través de las aguas de desecho, las cuales contaminan las aguas superficiales y subterráneas.

Muchas de estas sustancias contaminantes son altamente tóxicas y difíciles de ser degradadas por la naturaleza. Por lo tanto gran parte de los esfuerzos se dirigen al desarrollo de la tecnología fotocatalítica con luz solar a cambio de la luz proporcionada artificialmente, mediante el uso de lámparas como se hace generalmente a nivel de laboratorio.

Por otra parte, algunos estudios demuestran la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea, en la remoción de la fracción soluble de petróleo crudo en agua salada, lo cual disminuiría los impactos ambientales causados por derrames de crudo en el mar. En general, estudios recientes se hicieron con el óxido de Titanio Degusa P25 demuestran muchas de las ventajas del óxido de titanio aplicado al tratamiento de aguas (Morawski y col., 2006).

Otras aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea.

Otras aplicaciones recientes de la fotocatalisis heterogénea, son: i) la descontaminación de ambientes a través de la utilización de filtros impregnados con TiO_2 , que son iluminados y capaces de degradar sustancias causantes de mal olor. ii) pinturas de esterilización fotocatalítica para revestimientos antibactericidas y auto-limpiantes de paredes, en centros quirúrgicos. iii) vidrios y espejos antiempañantes iv) lámparas auto-limpiables para iluminación de túneles y, v) tratamiento de tumores cancerosos, hasta ahora sólo estudiado en

animales. Igualmente, la fotocatalisis ha sido estudiada como una técnica alternativa en la limpieza de suelos superficiales contaminados con pesticidas y herbicidas.

Las investigaciones actuales apuntan a la aplicación de la fotocatalisis a escala industrial, en procesos de descontaminación de agua, aire y suelo. Para tal fin se observa que las investigaciones actuales estudian principalmente: modelos matemáticos, mejoras en el catalizador, mayor aplicación de la luz y diseños óptimos de reactor.

Ultrasonido

La descomposición química ultrasónica de soluciones acuosas de compuestos químicos orgánicos, es causada por el fenómeno de cavitación, que crea, aumenta e implosiona burbujas en el líquido. La temperatura de implosión de estas cavidades colapsantes alcanza miles de grados Kelvin y presiones de cientos de atmósferas en pocos microsegundos. Estos puntos calientes disocian las moléculas de agua en átomos de hidrógeno y radicales hidroxilos, que producen un amplio rango de reacciones de transformaciones redox en la solución (Suslick, 1986). La interacción del sonido con la materia a través del proceso de cavitación, pone a disposición un rango de energías en escalas de tiempo que no están disponibles mediante otras fuentes. Esto generalmente es aceptado por la Teoría de Zona Caliente (*Hot Spot*) que es la que propone el colapso de esas microburbujas, el cual es un proceso casi adiabático. Esto es la creación de muy altas temperaturas y presiones en regiones extremadamente pequeñas y transitorias en el líquido a las que se les llama

zonas calientes, los cuales son responsables de las degradaciones químicas. El colapso de las burbujas es acompañado por emisiones simultáneas de luz (Sonolumiscencia).

El ultrasonido promueve la velocidad de las reacciones mediante la rotura de agregados del catalizador, modificando por tanto su área superficial, y la producción, por implosión cavitacional, de radicales OH formados a partir del H₂O además de acelerar el transporte de masas de las especies químicas entre la solución y la superficie del catalizador.

Se han hecho varios estudios sobre la utilización de Ultrasonido (US), (Hirano y Col., 2004), y de fotocátalisis de TiO₂; han sido reportadas con efecto positivo en la degradación de compuestos orgánicos ya mencionados. Aunque esto no es con exactitud lo que se hizo en este trabajo, son datos importantes del efecto del ultrasonido y sus aplicaciones.

Los resultados indicaron que la sonicación de soluciones suspendidas con TiO₂ antes de la fotoirradiación mejoraron la mineralización fotocatalítica significativamente, es decir, ésto habla de un efecto de presonicación en la mineralización fotocatalítica, ya que en dichos estudios dieron mejores rendimientos de mineralización cuando se usa previamente el ultrasonido y posteriormente la fotocátalisis, debido a la formación de algunos intermediarios que facilitan la degradación (Hirano y Col., 2004).

El creciente interés sobre la contaminación de cuerpos de agua con compuestos orgánicos, ha estimulado las actividades de investigación hacia el desarrollo de tecnologías de tratamiento para remover o transformar estos contaminantes (Davydov y col., 2001). El ultrasonido provee una excelente forma de energía para la modificación de las reacciones químicas, y mucho más eficiente que las normalmente usadas, como la temperatura y la luz.

En este trabajo se preparó TiO_2 por el método sol-gel clásico y por un método modificado en el que se sustituirá al catalizador de la hidrólisis (ácido) por ultrasonido. Los materiales obtenidos por ambos métodos fueron probados como fotocatalizadores para la degradación de azul de metileno.

OBJETIVOS

- 1.-Sintetizar óxido de titanio, mediante el método sol-gel clásico y por un método sol-gel modificado utilizando ultrasonido como variante en la hidrólisis.
- 2.-Probar fotocatalíticamente los materiales obtenidos en la degradación de azul de metileno.
- 3.-Caracterizar por Difracción de Rayos X las muestras preparadas, para determinar la cristalinidad y en su caso la fase alotrópica del TiO_2 .
- 4.-Analizar la posible aplicación de la degradación fotocatalítica de azul de metileno como molécula prueba de azocompuestos contaminantes de agua.

TRABAJO EXPERIEMENTAL

Se preparó el óxido de Titanio, por cuatro métodos, dos usando el método de sol-gel y otros dos con la utilización de la sonda ultrasónica. El precursor usado fue el butóxido de titanio, el disolvente fue el terbutanol, usando como catalizadores al ácido nítrico, el ácido fosfórico. Y además como otro medio para llevar a cabo la síntesis se usó ultrasonido.

Las relaciones molares ácido/alcóxido que se usó fue de 0.05, y la relación molar disolvente/ alcóxido fue de 65, mientras que en la relación agua/alcóxido fue de 10.

Método sol-gel

Para la preparación del óxido de titanio por el método sol- gel, se mezclaron por un lado el precursor (butóxido de titanio y el 85% del disolvente total

(terbutanol), por otro lado en una probeta se mezclaron el disolvente (15% restante), el agua y el ácido (fosfórico o nítrico). Esta última mezcla se colocó en una bureta y se agregó gota a gota a la solución preparada, esto se hizo en agitación constante y a temperatura ambiente. Después de terminar el goteo, se mantiene la agitación durante 6 horas.

La nomenclatura utilizada para la muestra preparada con ácido nítrico es con su fórmula HNO_3 al igual que preparada con ácido fosfórico H_3PO_4 .

En la figura 1 se muestra el diagrama de flujo de preparación de titanio por este método descrito.

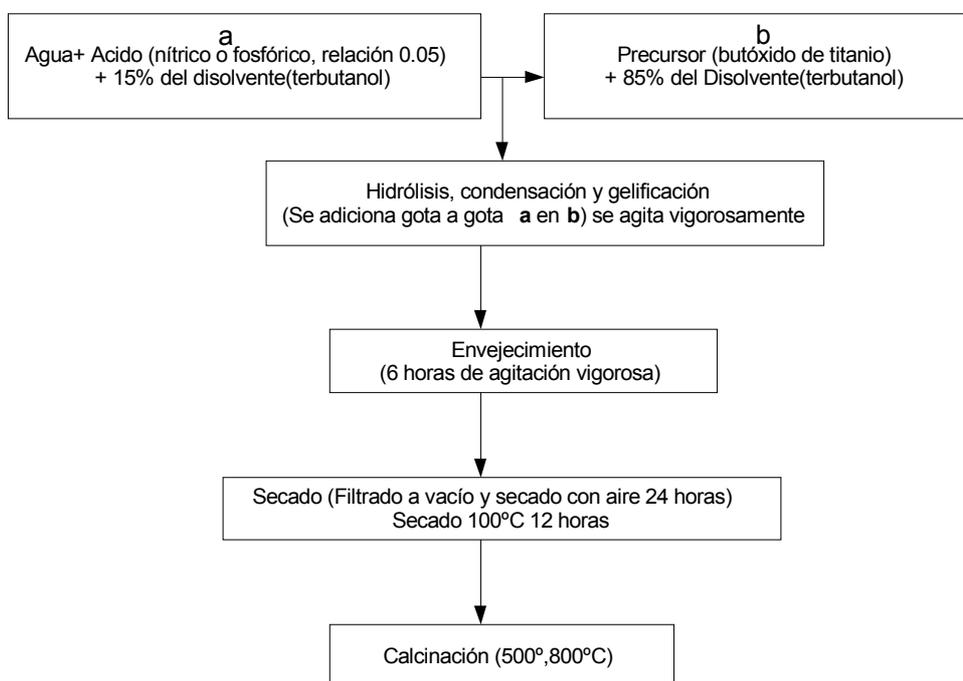


Diagrama 1. Preparación de titania por el método sol-gel clásico.

Secado y Calcinación del gel.

Después de dejar el gel en agitación vigorosa, se secó en el flujo de aire durante 24 horas, posteriormente otras 24 horas en la estufa a temperatura ambiente, después se secó a 100° por 12 horas, con un flujo de 100mL/min.

Las muestras tratadas a 100°C fueron posteriormente tratadas a 500°C durante 12 h. En un experimento típico se pesan 0.65 g de muestra a la que se le hace pasar un flujo de 39 mL/min de aire.

Posteriormente las muestras tratadas a 500°C, se trataron a 800°C. Para ello la muestra se coloca dentro de un crisol de platino, dentro de una estufa, se programó a la temperatura deseada y se mantuvo a 800°C por 4h, después de este tiempo la estufa se apagó y se dejó enfriando por 12 h y hasta entonces se puede utilizar la muestra.

El tratamiento térmico que se da al gel, se puede explicar en tres pasos de acuerdo con (López y col., 1992):

-El gel es secado y su volumen disminuye. El volumen perdido es igual al volumen de líquido evaporado (agua + alcohol). La red del titanio sufre algunas deformaciones debido a las fuerzas de capacidad causando una concentración del sólido.

-El paso anterior termina cuando se alcanza el punto crítico, que ocurre cuando las fuerzas intermoleculares se incrementan debido al empaquetamiento del gel. La densidad entonces se incrementa. En esta segunda etapa el líquido fluye a través de los poros a la superficie y se evapora.

-La siguiente etapa comienza cuando los poros están casi vacíos. Durante esta etapa no ocurren variaciones dimensionales de la red; en lugar de ello se observa una dehidroxilación de la red.

Durante la primera etapa se pierde alrededor de 87% del líquido presente inicialmente dentro del gel, durante la segunda etapa el 8% y durante la última etapa el 3%. Con esto se piensa que durante ésta última etapa el agua es eliminada a través de difusión gaseosa (Dwivedi., 1986).

Método con Sonda Ultrasónica

Se realizó esta síntesis en las mismas relaciones molares de alcóxido, agua y disolvente, sólo que aquí, en lugar del ácido, se hace uso de otro medio para llevar a cabo la síntesis. Después de haber agregado las cantidades ya mencionadas, la mezcla se expone al ultrasonido durante 4 h y media.

En un segundo experimento la mezcla solo se expone al ultrasonido durante 10 minutos y se deja en agitación por 4 horas más. La amplitud que da el equipo de ultrasonido utilizado es de 600 W de potencia y para el caso en el que el tiempo de radiación es de 4h y media se usa el 30% de amplitud, es decir 180 W de potencia, y para el segundo experimento en el que se irradia por 10 minutos, la amplitud que se usó es de 15%, es decir 90 W de potencia.

La nomenclatura utilizada para las muestra preparadas con ultrasonido son las siguientes: para la muestra preparada con ultrasonido durante 4 horas y media es US-4h, mientras que para la muestra preparada con ultrasonido durante 10 minutos es US-10 min.

En la figura 2 se presenta el diagrama de flujo de la preparación de óxido de titanio con este método con ultrasonido.

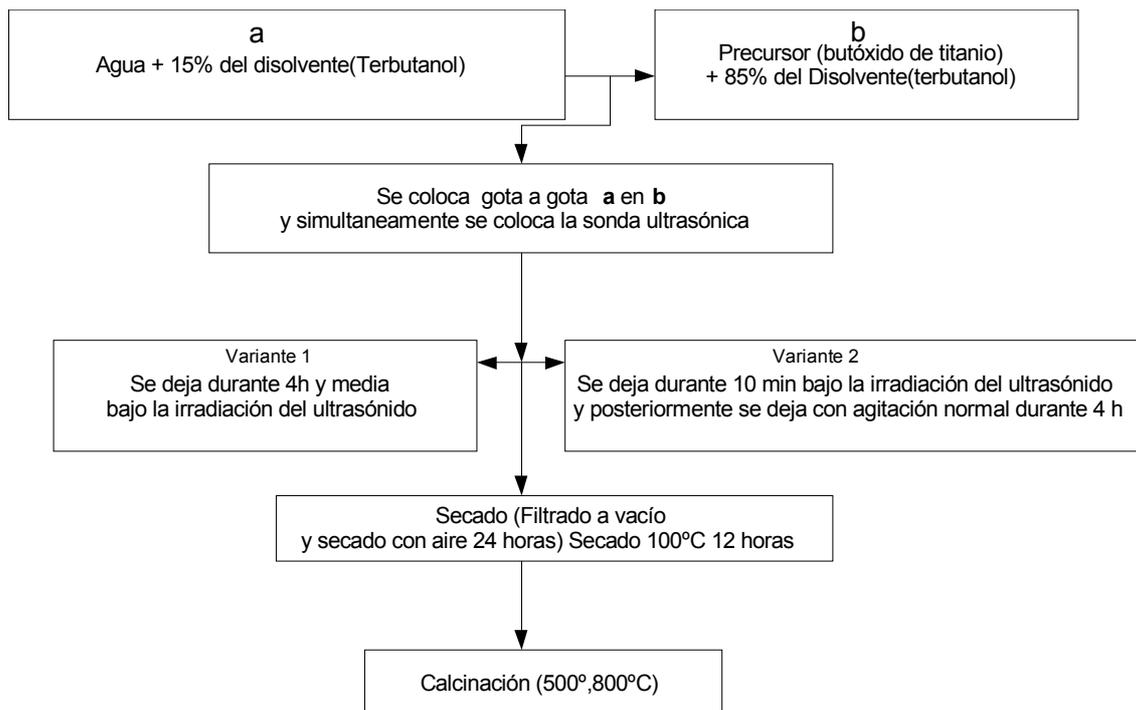


Diagrama 2. Preparación de titania por el método sol-gel usando como variante el ultrasonido.

Pruebas Fotocatalíticas

Para la realización de las pruebas fotocatalíticas, se pesa 0.35mg de azul de metileno, se afora a 100 mL con una concentración de $1 \times 10^{-3} \text{M}$, esta solución

se utiliza para realizar diluciones. Para hacer la dilución se toma 12 mL y se afora a 300 mL obteniéndose una concentración de $4 \times 10^{-5} \text{M}$ a esta solución posteriormente se le agrega 0.3g de la muestra de óxido de titanio previamente sintetizada. A esta mezcla se le ajusta el pH a un valor de 3, que es con el cual se trabaja para todas las pruebas, esto se hace con ácido nítrico 1M. Enseguida se cubre de la luz con una caja y se deja en agitación durante 1h.

Después de haber transcurrido este tiempo se toman los primeros 25 mL los cuales no se exponen a la irradiación UV y es la primera muestra para posteriormente medir la absorbancia. Esta muestra corresponde al tiempo cero. Así se analiza la concentración de azul de metileno a diferentes tiempos de exposición a la luz UV (0,2,4,6,8,10,20,30,60,120 y 180 minutos), con una lámpara (*mercury spot lamp*) de 100 W y 2.5 A. Es decir se toman 25 mL de la mezcla a la que se le ajustó el pH y se expone a la luz UV durante los tiempos mencionados, primero 180 minutos, al concluir dicho tiempo se le mide el pH a la solución y se guarda en un vial, posteriormente se toman otros 25 mL de esa mezcla ajustada y se irradia a la luz UV durante 120 minutos, se le mide el pH y se guarda, así se sigue el mismo procedimiento hasta el tiempo 2 minutos. Al término del experimento de degradación fotocatalítica, las 11 soluciones desde el tiempo cero hasta el tiempo 180 minutos, guardadas en los viales se centrifugan por 3 minutos a 12000 rpm, para eliminar los residuos de óxido de titanio. Posteriormente se llevan a un equipo de UV Visible Shimadzu UV1600 para medir la absorbancia.

Con estos datos de absorbancia se puede calcular la concentración aplicando la ley de Beer, para reportar los resultados en concentración contra tiempo. Se tiene una curva patrón y de ésta se obtiene una ecuación ($Y = 0.00002 * X - 0.000001$), donde Y es la concentración de azul de metileno, X es la absorbancia.

Este mismo procedimiento se hizo para todas las muestras sintetizadas y calcinadas a las diferentes temperaturas.

En la figura 3 se muestra el montaje experimental de las pruebas fotocatalíticas. Para ello se coloca en el reactor la solución a la que se le irradia con UV por medio de la lámpara que se describió anteriormente. Al mismo tiempo se comienza la agitación y se fluye agua de enfriamiento, que pasa por las paredes externas del recipiente que contiene ya la solución, para que no se caliente con la irradiación.

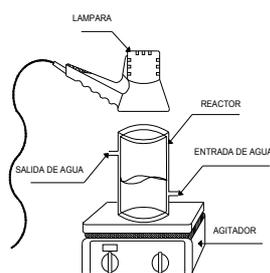


Diagrama 3. Montaje experimental de las pruebas fotocatalíticas.

Difracción de rayos X

Las muestras obtenidas, se caracterizan por difracción de rayos X (DRX), la cual se usa para identificar las fases presentes.

La radiación X se produce generalmente, bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos X, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite los electrones y el metal que sirve de blanco.

La intensidad de la corriente electrónica es tal que la energía transportada por unidad de tiempo es del orden de 1 kW; sólo una pequeña parte de esta energía electrónica se transforma en radiación X, disipándose el resto en el ánodo en forma de calor.

Se dice que cuando la radiación electromagnética incide sobre un átomo, los electrones oscilan con la misma frecuencia que el campo. Como los rayos X son una onda electromagnética que viaja en el espacio, es de suponerse que gran parte de los electrones que se encuentran en su trayectoria, oscilan con la misma frecuencia.

Cada uno de estos electrones puede considerarse como un oscilador separado, que emite una radiación electromagnética cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la de la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas estas fuentes coherentes interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente al átomo.

La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande.

Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos por pequeña que ésta sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una consecuencia de la regularidad de la dispersión de los centros difractantes. Por lo tanto, un cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal, Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos atómicos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva.

La diferencia de campo óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina. Por otro lado una interferencia aditiva se produce sólo cuando dicha diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ .

Así como la condición de interferencia aditiva para un haz incidente queda condensado en la relación:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Ecuación 3. Ley de Bragg

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg y muestra como se pueden evaluar las distancias interreticulares de los cristales haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada. Enseguida se muestra una figura para ejemplificar la Ley de Bragg.

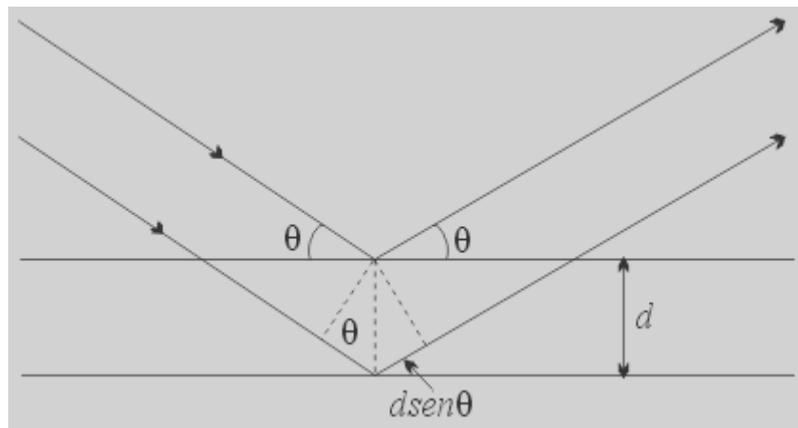


Figura 3. Ley de Bragg

Los difractogramas que se presentan en este trabajo se obtuvieron a temperatura ambiente en un equipo Philips con filtro de Fe y radiación CuK ($\lambda=1.5418\text{\AA}$).

Para la determinación del tamaño de cristal, se emplea el análisis de anchura de pico, con la ecuación que enseguida se menciona. (Fórmula de Scherrer-Warren).

$$L = \lambda * K / B \cos \theta$$

Donde θ es el ángulo de Bragg de difracción para el pico, B es la anchura del pico a la mitad de la altura máxima (*full width at half-maximum o FWHM*), L es

la longitud del cristal en la dirección del espacio d , λ es la longitud de onda de la radiación. ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) y $k=0.9$ (Koebrugge, 1993).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados en dos partes, los de las pruebas fotocatalíticas y los de las caracterizaciones con Difracción de Rayos X.

Síntesis de óxido de titanio.

En esta etapa el objetivo fue estudiar el efecto de algunas variables en la preparación del óxido de titanio, como lo fue el ácido utilizado como catalizador. Se prepararon dos tipos de materiales, sintetizados por el método sol-gel usando ácido como catalizador de la hidrólisis y los sintetizados por el método sol-gel pero con la variante de la utilización del ultrasonido en lugar de ácido. Después del proceso de secado y calcinación las muestras se caracterizan con Difracción de Rayos X (DRX).

El catalizador de hidrólisis utilizado fue: ácido nítrico (HNO_3) o ácido fosfórico (H_3PO_4). La relación molar ácido/alcóxido que se usó fue de 0.05, y la relación molar disolvente alcóxido fue de 65, mientras que en la relación agua/alcóxido fue de 10.

Los materiales sintetizados fueron utilizados como catalizadores para la degradación fotocatalítica de azul de metileno.

En la figura 1 se presenta la concentración de azul de metileno contra tiempo de exposición al ultravioleta (UV) de las muestras estudiadas de TiO_2 tratadas a 500°C . Como puede observarse el mejor comportamiento lo presenta la línea que representa la muestra US-4h preparada con el método que usó el

ultrasonido durante 4h, ya que muy rápidamente en los primeros dos minutos de irradiación de UV, la mayor parte del azul de metileno se degrada, lo que se refleja en una disminución de la coloración de la solución.

Se puede observar de la curva que representa la muestra preparada con ácido fosfórico es la siguiente mejor muestra para degradar el azul de metileno conforme aumenta el tiempo de irradiación UV, continuando así la curva de la muestra preparada con US-10min aunque ésta al aumentar el tiempo de irradiación UV tiene un comportamiento asintótico. Por último se tiene la curva de la muestra preparada con ácido nítrico HNO_3 , donde ésta al inicio no tiene muy buena degradación de azul de metileno en comparación a la de US-10min, pero en la última parte de la curva degrada el azul de metileno un poco más que en la curva de US-10min esto se puede observar en el cruce de ambas líneas. Obteniéndose así el siguiente orden de degradación de azul de metileno en función de la muestra: US-4h > H_3PO_4 > US-10min > HNO_3 .

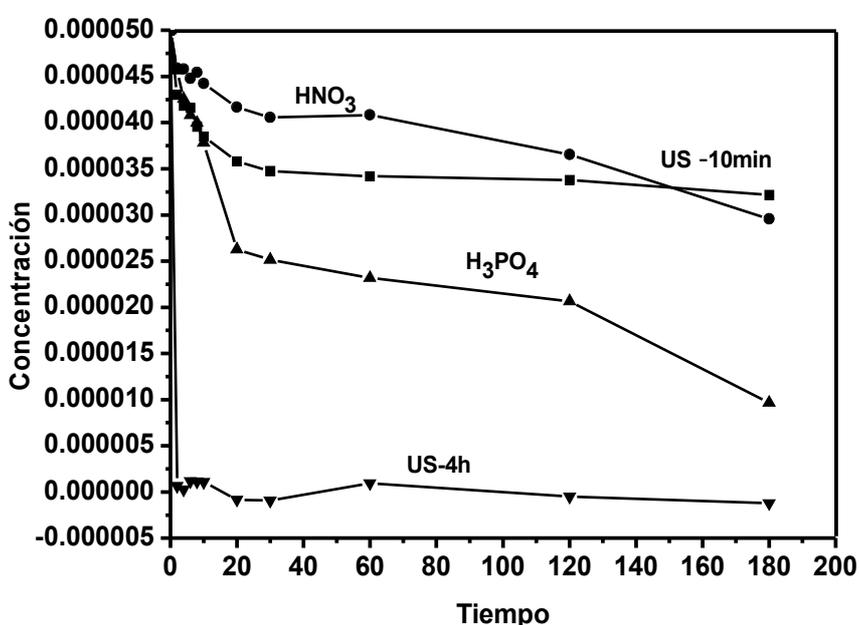


Figura 1. Fotodegradación del azul de metileno con las muestras estudiadas de TiO_2 tratadas a 500°C .

En la figura 2 se presenta la concentración de azul de metileno contra tiempo de exposición al UV de las muestras estudiadas de TiO_2 tratadas a 800°C . Como se puede observar en esta figura, el mejor comportamiento lo presenta nuevamente la línea que representa la muestra US-4h preparada con el uso del ultrasonido durante 4h y media al presentar una mayor degradación de azul de metileno en cualquier tiempo, lo que se refleja en una disminución de la coloración de la solución. Además se observa claramente que la curva de US-10min es la que sigue en funcionamiento para la degradación de azul de metileno ya que en los primeros minutos de irradiación de UV, degrada una buena parte del azul de metileno. La curva del ácido fosfórico H_3PO_4 tiene un comportamiento muy similar a la de la curva del US-10min pero degradando un poco menos. Por último se tiene la curva de la muestra preparada con ácido nítrico HNO_3 que es la que no presenta tan buena degradación, ya que conforme aumenta el tiempo de irradiación UV el comportamiento de la línea casi permanece constante. Teniendo así para muestras tratadas a 800°C el siguiente orden de degradación de azul de metileno: US-4h>US-10min> H_3PO_4 > HNO_3 .

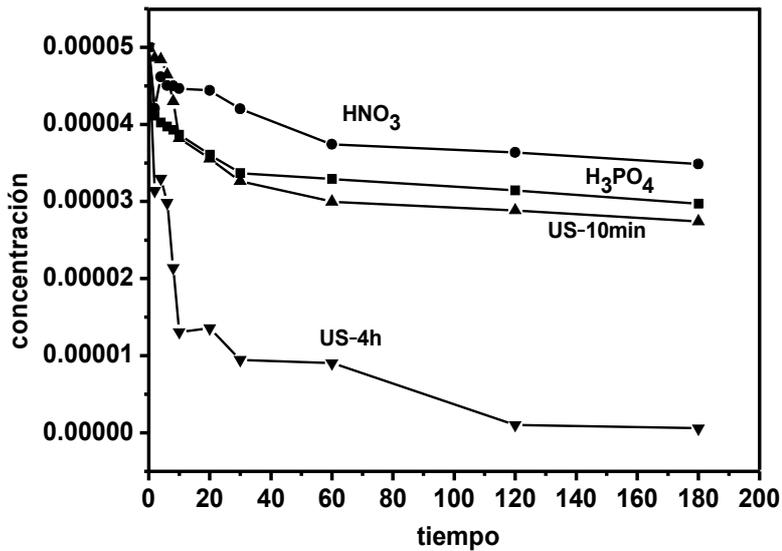


Figura 2. Fotodegradación del azul de metileno con las muestras estudiadas de TiO₂ tratadas a 800°C.

Haciendo una comparación de la figura 1 y 2 se puede observar que el mejor comportamiento de degradación fotocatalítica lo tiene la muestra preparada con ultrasonido durante 4h, y además se puede observar que, las muestras tratadas a 500°C presentan un mejor comportamiento que las tratadas a 800°C.

Por otro lado se observa también en la figura 1 que la muestra que le sigue a la US-4h en el orden de degradación es la preparada con H₃PO₄ y posteriormente la preparada con ultrasonido durante 10 min y se observa claramente que para el caso de la figura 2 esto se invierte.

Además se puede ver que para el caso de la muestra preparada con HNO₃ el comportamiento es muy similar para ambas figuras. Coincidiendo que tal

muestra es la última en el orden de degradación fotocatalítica para ambas temperaturas (500 y 800°C).

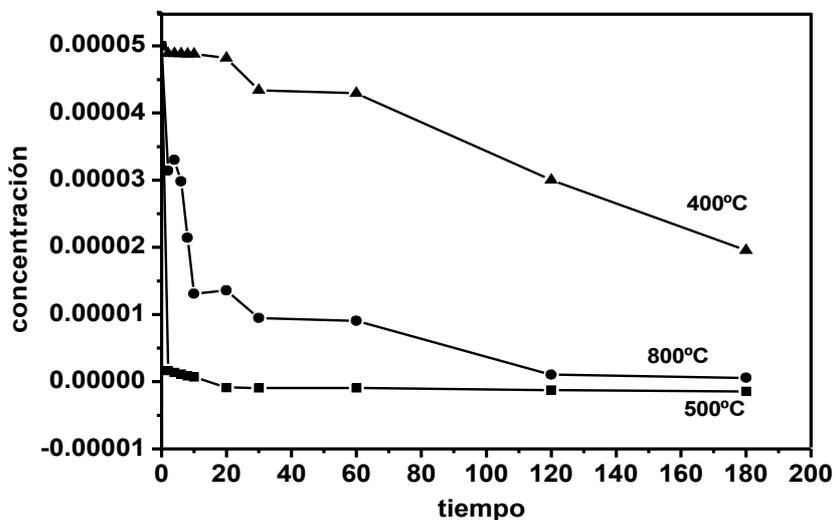


Figura 3. Fotodegradación del azul de metileno con TiO_2 – (US-4h) tratada a varias temperaturas.

En la figura 3 se presenta la concentración de azul de metileno de las muestras estudiadas de TiO_2 preparado con ultrasonido durante 4h tratada a tres temperaturas diferentes (400, 500 y 800°C). Este estudio se realizó para determinar la temperatura óptima de tratamiento térmico.

En la figura 3 se observa que el comportamiento óptimo de degradación fotocatalítica está para un tratamiento térmico de alrededor de 500°C, ya que en los primeros minutos de irradiación UV, la mayor parte del azul de metileno se degrada, y conforme aumenta el tiempo de irradiación este comportamiento permanece constante. Además se observa que la curva que le sigue es la de 800°C que al inicio tiene un buen comportamiento de degradación conforme

aumente el tiempo de irradiación de UV, y al final de la curva alrededor de 120 minutos la línea es constante, ya no degrada más al azul de metileno.

Por último se tiene la curva de la muestra tratada a 400°C que es la que presenta una menor degradación de azul de metileno por exposición al UV, aunque esta gráfica tiene el último orden de degradación entre las tres temperaturas, al aumentar el tiempo de irradiación de UV continua aumentando la degradación de azul de metileno. Teniéndose así el siguiente orden de degradación fotocatalítica para la muestra US-4h en función de la temperatura: 500°C>800°C>400°C.

El mejor comportamiento fotocatalítico de la muestra US-4h respecto a las otras tres muestras, se puede deber precisamente al método de preparación utilizado, ya que se usa el ultrasonido y éste puede influir en varios aspectos, se da el fenómeno de cavitación, que es la creación de muy altas temperaturas y presiones en regiones pequeñas en el líquido, a las que se les llama zonas calientes las cuales son responsables de las degradaciones químicas.

Se han hecho varios estudios de las ventajas que tiene el ultrasonido ante la fotocatalisis, entre los cuales mencionan algunas ventajas de dicho fenómeno, como la formación de intermediarios los cuales son fotocatalíticamente más reactivos que el compuesto original, también se menciona que incrementa la actividad catalítica del TiO₂. (Hirano, 2005). Pueden ser uno de los motivos favorables al usar éste método de preparación de TiO₂.

Haciendo un análisis entre las dos muestras preparadas con ultrasonido, se puede ver que la muestra preparada con US-4h, es la que presenta mejores resultados de degradación de azul de metileno en comparación de la muestra preparada con US-10min, en donde el tiempo que se deja trabajar el

ultrasonido puede ser un factor importante, ya que el precursor pudiera no haberse hidrolizado adecuadamente.

Por otro lado pudiera ser una desventaja para las muestras preparadas con ácidos, la posible presencia de nitratos y fosfatos lo que pudiera tener una influencia negativa sobre la actividad fotocatalítica.

En el caso de la preparación con ultrasonido como no se usa catalizador no se tiene la posible fuente de contaminación del material, que implica el utilizar ácidos que pueden contaminar el material con residuos del contraión del H^+ , (NO_3^- o PO_4^{3-}).

Difracción de Rayos X

El objetivo de este estudio es analizar la cristalinidad de los materiales y determinar en que fase alotrópica del TiO_2 se encuentran: anatasa, rutilo o broquita.

De los resultados de DRX, se observa que en todos los casos los materiales secados a $100^\circ C$ son materiales amorfos, un ejemplo de dichos difractogramas se presentan en la figura 4. Este comportamiento se observó en las 4 muestras estudiadas, luego de ser secadas a $100^\circ C$.

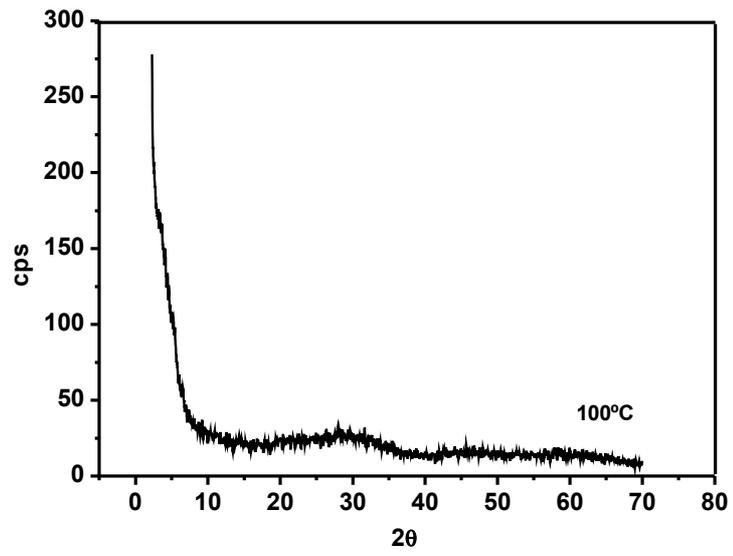


Figura 4.DRX del material TiO_2 -(US-4h), secado a 100°C

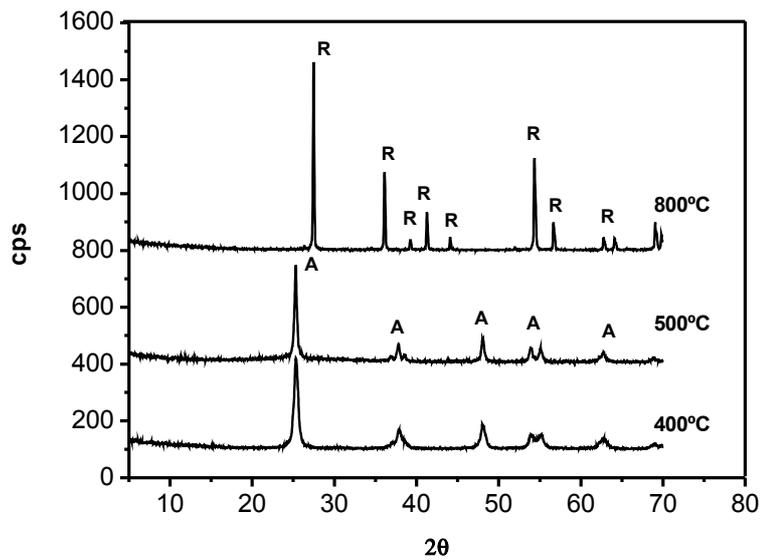


Figura 5. DRX del material TiO₂-(US-4h), calcinado a diferentes temperaturas.

Donde: A es anatasa y R es rutilo.

En la figura 5 se presenta el difractograma de la muestra preparada con ultrasonido durante 4h. Se puede observar que a 400°C se tiene únicamente la presencia de la fase anatasa. A 500°C se mantiene sólo la fase anatasa, observándose que el primer pico que a 400°C es ancho, a 500°C se hace más delgado, lo que indica un aumento en el tamaño de cristal de la partícula. A 800°C desaparece totalmente la fase anatasa, ya que se da la transformación a rutilo puro.

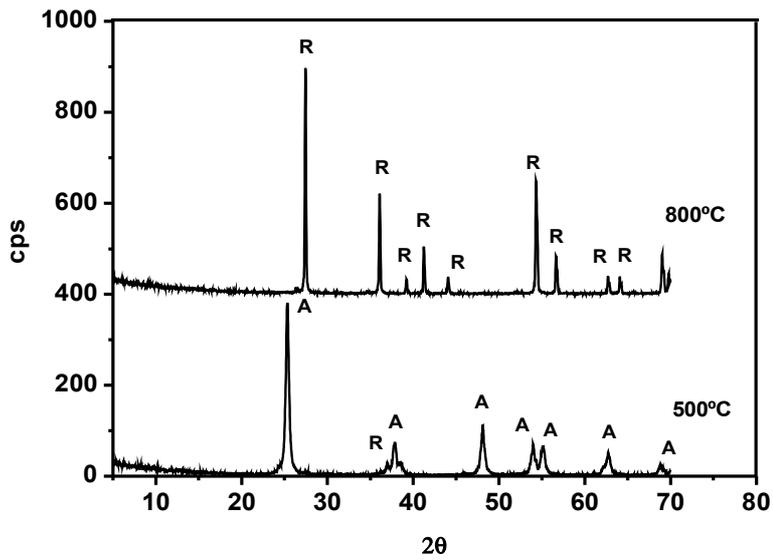


Figura 6. DRX del material $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3$, calcinado a 500 y 800°C.

En la figura 6 se presenta el difractograma del TiO_2 preparado con HNO_3 , con diferentes temperaturas de calcinación. Se observa que a 500°C la fase que predomina es la anatasa, con un pequeño pico de rutilo. Mientras que a 800°C aparecen con gran intensidad los picos de rutilo, desapareciendo por completo la fase anatasa, ya que se da la transformación a rutilo puro.

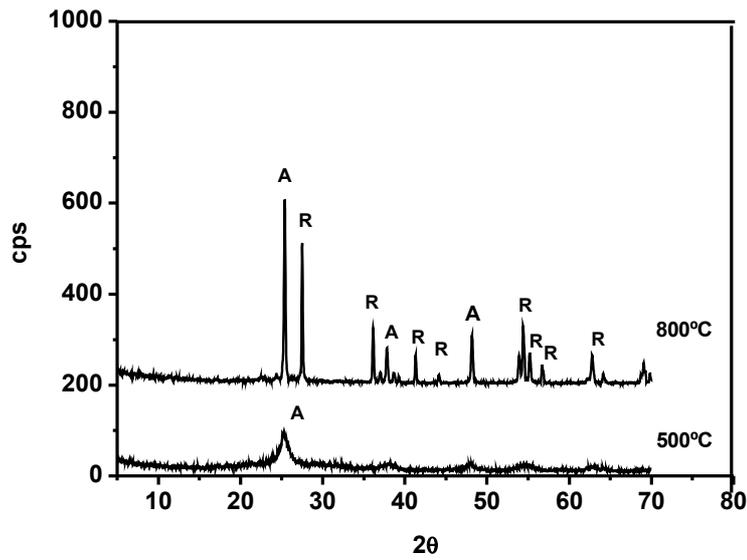


Figura 7. DRX del material $\text{TiO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$, calcinado a diferentes temperaturas.

En la figura 7 se presenta el difractograma del TiO_2 preparado con H_3PO_4 calcinado a diferentes temperaturas. En esta figura se puede observar que a 500°C sólo está presente la fase anatasa aunque no bien cristalizada. A 800°C los picos de la fase cristalina de la anatasa se observan claramente, dicho pico de anatasa a 800°C se intensifica mucho, además de que se da la formación de la fase rutilo, con un pico más bajo que el de la anatasa. Es decir a 800°C persiste una mezcla de anatasa y de rutilo.

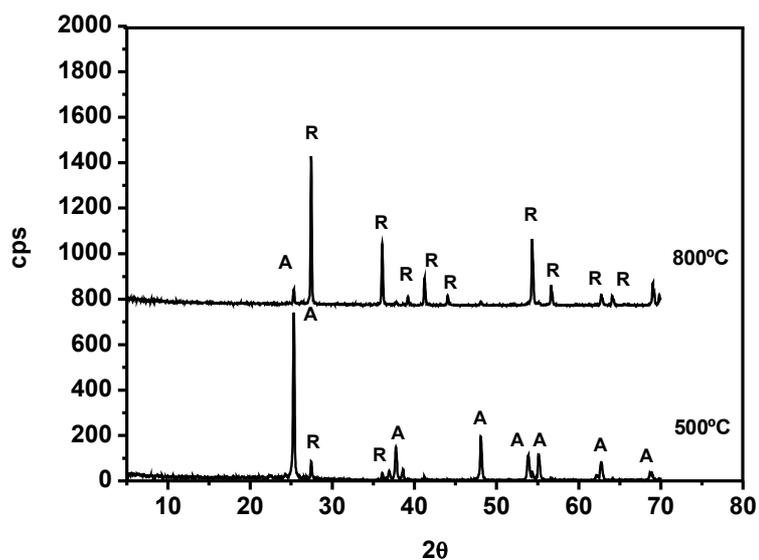


Figura 8. DRX del material TiO_2 -(US-10 min), calcinado a 500 y 800°C.

En la figura 8 se presenta el difractograma del TiO_2 preparado con ultrasonido durante 10 min calcinado a diferentes temperaturas. En esta figura se puede observar que a 500°C predomina notablemente la fase anatasa, aunque también está presente la fase rutilo con un pico muy pequeño. A 800°C casi desaparece la fase anatasa y el pico de rutilo que estaba muy pequeño, se intensifica mucho, siendo el rutilo la fase que predomina de manera muy notoria.

Como ya se mostró en la sección anterior, la muestra que presenta la mejor actividad fotocatalítica es la preparada con ultrasonido durante 4h y media (US-4h).

En las pruebas fotocatalíticas tanto a 500°C como a 800°C está muestra (US-4h) presenta el mejor comportamiento en comparación con las otras muestras estudiadas, y más específicamente a 500°C se tiene un mejor resultado.

A esta temperatura también se pueden observar en los difractogramas, que la fase predominante del TiO₂ es la fase anatasa.

En todas las muestras que presentan mayor actividad catalítica que se observan de los difractogramas la fase que está presente es la anatasa. Por tal motivo deduzco que la anatasa pura es más activa catalíticamente. Otros estudios fotocatalíticos realizados con azul de metileno y otros colorantes y óxido de titanio han mostrado que la anatasa presenta mayor actividad catalítica (Ayllón, 2001; Özkan, 2004).

Al parecer la anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica cuando se encuentra bien cristalizada, ya que como puede observarse en la figura 3, a pesar de que la muestra US-4h tratada a 400°C presente la fase anatasa del TiO₂, ésta pudiera estar menos cristalizada que a 500°C (Figura 5). Por otro lado a 800°C ya hay presencia de la fase rutilo, lo que provoca una menor actividad fotocatalítica. Por tal motivo la temperatura de tratamiento térmico más adecuada pareciera ser 500°C.

En las figuras 6 y 8 correspondientes a las muestras HNO₃ y US-10 min se observa que a 500°C ya hay presencia de la fase rutilo y como se observa en estas mismas figuras que la actividad catalítica disminuye, lo que está en concordancia con la proposición de que es la fase anatasa la que presenta una mayor actividad hacia la degradación de azul de metileno.

Con respecto al ancho de los picos se pueden mencionar algunos aspectos, ya que el tamaño de los cristales y el área son criterios importantes para la actividad catalítica, para lo cual se observa la figura 5, donde el pico de anatasa es más ancho a 400°C que a 500°C, lo cual también sugiere que a

500°C se tenga un tamaño de cristal más grande, lo que eventualmente pudiera favorecer la actividad catalítica.

Siguiendo este mismo aspecto y tomando el orden de actividad fotocatalítica descrito antes para la temperatura óptima de 500°C, (US-4h> H₃PO₄>US-10min>HNO₃), el comportamiento de los dos últimos materiales los preparados con US-10min y con HNO₃ se puede comentar desde el punto de vista del ancho del pico. Haciendo una comparación de la figura 8 y 6 donde se presentan los difractogramas de estas dos muestras mencionadas, se puede ver que el pico de anatasa en el figura 8 es más delgado que el pico de anatasa en la figura 6, lo cual sugiere que es más activa la muestra preparada con US-10min que la de HNO₃.

CONCLUSIONES

Se prepararon cuatro muestras de óxido de titanio, usando ácidos (HNO_3 o H_3PO_4) y ultrasonido como catalizador en la hidrólisis. En el caso del ultrasonido la variante fue el tiempo de irradiación y la potencia proporcionada, ya que para la preparación de una muestra se dejó el ultrasonido durante 4 horas y media y para un segundo experimento sólo se dejó durante 10 minutos.

Se probaron fotocatalíticamente los materiales preparados, en la degradación de azul de metileno.

Con estas pruebas se observa que el mejor comportamiento catalítico lo presentó la muestra preparada con ultrasonido durante 4 horas y media, ya que en los primeros minutos de irradiación de UV, la mayor parte del azul de metileno se degrada, este comportamiento se observa tanto a 500°C como a 800°C , lo cual se puede deber al efecto de la sonicación y a que con este método se evita alguna otra fuente de contaminación que pudiera ser causada por los ácidos utilizados. (NO_3^- o PO_4^{3-}).

Se hizo también un estudio de la cristalinidad en función de la temperatura, para determinar la fase alotrópica del óxido de titanio.

En cuanto al efecto de sonicación, se puede decir que el ultrasonido promueve la velocidad de las reacciones mediante la rotura de los agregados del catalizador, modificando su área superficial, lo cual acelera la degradación química. Este efecto se puede explicar por el incremento de la capacidad catalítica del óxido de titanio debido a la dispersión de partículas por medio de

la sonicación. Además que se producen intermediarios como moléculas y radicales en la reacción siendo éstos más activos fotocatalíticamente.

Tan pronto como estas especies se forman, las rápidas reacciones fotocatalíticas ocurren sucesivamente para llevar a la oxidación completa, lo que hace el proceso más eficiente que cuando se usa un ácido.

También es importante mencionar que el tiempo de irradiación al ultrasonido también es un factor determinante, ya que se observan mejores resultados cuando se usa el ultrasonido durante 4 horas y media que cuando se usa el ultrasonido solo por 10 minutos, ya que cuando se usa por menos tiempo la muestra no se hidroliza adecuadamente, es decir 10 minutos no es el tiempo suficiente para alcanzar la formación de dichos intermediarios los cuales favorecen las degradaciones fotocatalíticas.

La muestra preparada con ultrasonido durante 4 horas y media tiene el mejor comportamiento fotocatalítico a las temperaturas de tratamiento térmico estudiadas (500 y 800°C). Por otro lado la muestra preparada con ácido nítrico no presenta tan buen comportamiento. Es importante mencionar que esto se puede deber a la influencia que tienen los nitratos en la reacción que probablemente no favorezcan la actividad fotocatalítica o que estos ácidos sean una posible fuente de contaminantes en el material.

En cuanto a los datos arrojados del estudio de Difracción de Rayos X se puede decir que también se obtienen los mejores resultados con el óxido de titanio preparado con ultrasonido durante 4 horas y media. En los difractogramas se puede observar que la fase alotrópica predominante es la fase anatasa. En las muestras tratadas a 500°C es donde se observa aún más la presencia de la fase anatasa. Ya que en los dos estudios, tanto en la fotocatalisis como en la caracterización de Rayos X, las muestras tratadas a 500°C presentan los mejores resultados.

Analizando el material preparado con ultrasonido durante 4 horas y media a tres temperaturas (400, 500 y 800°C), se puede decir que a 500°C sólo hay presencia de anatasa al igual que a 400°C, y a 800°C sólo hay presencia de rutilo. Y analizando los picos a 400 y 500°C, a la temperatura de 500°C se tienen picos más delgados que a 400°C, lo que indica un aumento en el tamaño de cristal de la partícula. Es decir entre más angosto sea el pico, mas grande es el tamaño de cristal de la partícula.

Podemos decir que la anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica pero bien cristalizada, ya que a 400°C no presenta buenos resultados, y por otro lado a 800°C ya hay presencia de la fase rutilo, ya que a temperaturas mayores de 700°C se da la transformación a rutilo, lo que lo hace que se tenga menos actividad fotocatalítica. Por tal motivo la temperatura de tratamiento térmico más adecuada es la de 500°C.

La estructura cristalina del óxido de titanio más estable termodinámicamente es la del rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa.

En general se puede decir que la variante del ultrasonido utilizada en el método sol-gel, con una duración de aproximadamente 4 horas de ultrasonido, da muy buenos resultados al tener el mejor comportamiento fotocatalítico que el resto de los otros materiales preparados con ácidos o con un menor tiempo de ultrasonido. Y que resulta un buen método para la síntesis de óxido de titanio, que de alguna manera es más rápido y se obtiene material más puro que el método sol-gel tradicional.

Con los estudios realizados de cristalinidad en función de la temperatura, se determinó que la fase anatasa es la fase alotrópica más activa del óxido de titanio preparado. Y con los análisis de los difractogramas a las 3 temperaturas estudiadas y las pruebas fotocatalíticas, se puede decir que la temperatura óptima para obtener mejores resultados fotocatalíticos es a 500°C.

Al tener buenos resultados en las pruebas de degradación de azul de metileno, podemos concluir que la fotocatalisis heterogénea usando óxido de titanio como fotocatalizador y azul de metileno como molécula de prueba de azocompuestos, puede funcionar como un destructor emergente de contaminantes, teniendo una aplicación importante en el tratado de aguas contaminadas con azocompuestos.

BIBLIOGRAFÍA

- Avila, P., Blanco, J., Sánchez, B., Appl. Catal. B: Environ. 17 (2000) 75.
- Ayllón, J., Peiró, A., Chem. Mater., 3 (2001) 2567.
- Blanco, J., Avila, P., Preparation of catalyst, Grange Editores, Park Ridge, USA, (1995).
- Brinker, J., Scherer, W., Sol-Gel Science, 4 (1990) 284.
- Candal, R., Rodriguez, J.,(Ed), Letras de fotocatalisis y sus materiales, (2002).
- Davydov, L., Reddy, P., France, P., Panagiotis G. Smirniotis, Appl. Catal. B: Environ., 32 (2001) 95.
- Dwivedi R.K. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 373.
- Harada, H., Ultrason. Sonochem., 8 (2001) 55.
- Hashimoto, K., Fujishima, A., Hiroshi, I., J. Appl. Phys., 144 (2005) 826.
- Hirano, K., Nitta, H., Sawada, K., Ultrasonic. Sonochem., 12 (2005) 271.
- Hirano, H., Nitta, K., Sawada, K., Ultrasonic. Sonochem., 14 (2005) 278.
- Koebrugge, G., Winnubst, L., Burggraff, A., Mater. Chem., 3 (1993) 1095.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Guillard, C., Herrmann, J., Appl. Catal. B: Environ., 39 (2002) 75.
- Liu, G., Li, X., Zhao, S., Horikoshi, H., Hidaka, J., Mol. Catal. A: Chem. 153 (2000) 221.
- Lopez T., Sánchez E., Bosch O., Meas Y., y Gómez R., Mater. Chem. Phys., 32 (1992) 141.
- Manzini, I., Bersani, D., Gnappi, G., Monterio, A., Nan. Crist. Solids. 192 (1995) 519.
- Morawski, M., Tryba, M., Kazimierz, K., C. R. Chimie., 9 (2006) 800.
- Mrowetz, M., Pirola, C., Selli, E., Ultrasonic. Sonochem., 10 (2003) 247.

Özkan, M.H. Özkan, R. Gürkan, M. Akcay, M. Sökmen, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 163 (2004) 29. Pauling, L., J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 1010.

Peiró, A., Eliminación Fotocatalítica de contaminantes orgánicos, Tesis Doctoral, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Barcelona, (2003).

Sanchez, E., López, T., Gómez, B., J. Solid. State Chem., 122 (1996) 309.

Schiavello, M., Photocatalysis and Environment Trends and Applications, 1998.

Selli, E., Bianchi, C., Pirola, C., Bertelli, M., Appl. Catal. B : Environ., 12 (2005) 395.

Serpone, N., Pelizzetti, Photocatalysis: Fundamentals and Applications, 2000.

Shanon, R., Pask, J., Am. Ceram. Soc., 49 (1964) 1707.

Stock, N., Peller, J., Vinodgopal, K., Prashantv, K., Environ. Sci. Technol., 34 (2000) 1747.

Sullivan, W., Collman, J., Inor. Nucl. Chem. 24 (1962) 645.

Suslick, K., J. Am. Chem. Soc, 108 (1986) 5641.

Suzuki, A., Bull, R., Chem. Soc. Jpn. 42 (1969) 1853.

Taconi, N., Carmona, J., Rajeshwar, K., J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2486.

Terabe, A., Kato, K., Miyazaki, H., Yamaguchi, S., Mater. Sci. 29 (1994) 1617.

Watanabe, T., Kashimoto, K., Harada, T., Int. Conf. TiO₂ Photocatalytic and Treatment of Water, (2000).

West, A. R., Solid State Chem. Appl., John Wiley, Chichester, (1984) 174.

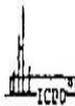
Yoldas, B., J. Mater. Sci. 21 (1986) 1087.

Young, Y., Simer, C., Ohm, T., Mater. Res. B., 41 (2006) 67.

Zanella, R., S. Síntesis y Caracterización de Titania dopada con Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS., Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México, D.F., (2000).

Wavelength= 1.54056

TiO2	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Titanium Oxide	3.52	100	1	0	1	.8960	4	2	1	9
	2.431	19	1	0	3	.88	2	2	2	8
	2.378	20	0	0	4	.8819	<2	4	1	3
Anatase, syn	2.332	16	1	1	2	.8793	2	4	0	4
Rad.: λ :	1.892	35	2	0	0	.8464	2	4	2	0
Filler:	1.6999	20	1	0	5	.8308	<2	3	2	7
d-sp:	1.6665	20	2	1	1	.8268	4	4	1	5
Cut off:	1.4930	4	2	1	3	.8102	2	3	0	9
Int.: 1/ cor.: 3.3	1.4808	14	2	0	4	.7974	4	4	2	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)	1.3641	6	1	1	6	.7926	2	0	0	12
	1.3378	6	2	2	0					
Sys.: Tetragonal	1.2795	<2	1	0	7					
S.G.: I4 ₁ /amd (141)	1.2649	10	2	1	5					
a: 3.7852	1.2509	4	3	0	1					
b:	1.1894	<2	0	0	6					
c: 8.5139	1.1725	2	3	0	3					
A:	1.1664	6	2	2	4					
C: 2.5134	1.1608	4	3	1	2					
α :	1.0600	2	2	1	7					
β :	1.0517	4	3	0	5					
γ :	1.0436	4	3	2	1					
Z: 4	1.0182	2	1	0	9					
mp:	1.0070	2	2	0	8					
Ref: Ibid.	.9967	2	3	2	3					
	.9555	4	3	1	6					
	.9464	4	4	0	0					
	.9246	<2	3	0	7					
	.9192	2	3	2	5					
	.9138	2	4	1	1					
Dx: 3.893										
Dm:										
SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116 . 35)										
Color: Colorless										
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. PSC: 1112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.										



TiO ₂	d(Å)	Int	h	k	l
Titanium Oxide	3.247	100	1	1	0
	2.487	50	1	0	1
	2.237	8	2	0	0
Rutile, syn	2.188	25	1	1	1
	2.054	10	2	1	0
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp:	1.8874	80	2	1	1
Cut off: Int.: Diffract. 1/1cor.: 3.40	1.6237	20	2	2	0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1989)	1.4797	10	0	0	2
	1.4528	10	3	1	0
	1.4243	2	2	2	1
	1.3598	20	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	1.3465	12	1	1	2
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442	1.3041	2	3	1	1
α: β: γ: Z: 2 mp:	1.2739	1	[3	2	0]
Ref: Ibid.	1.2441	4	2	0	2
	1.2006	2	2	1	2
	1.1702	6	3	2	1
	1.1483	4	4	0	0
	1.1143	2	4	1	0
Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F ₃₀ = 107(.0088, 32)	1.0936	8	2	2	2
	1.0827	4	3	3	0
ω: 2.9467 η _ω : 2.6505 ε _r : Sign: + 2V:	1.0425	6	4	1	1
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 575	1.0364	6	3	1	2
	1.0271	4	4	2	0
	1.0167	<1	[3	3	1]
Color: White	.9703	2	4	2	1
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 555.	.9644	2	1	0	3
Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: ROR%=20.3, Disp.=Std., VHN100=1132-1187. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QOP. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, C., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. O2 Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: titania, Tungsten used as an internal stand. PSC: LP8. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.	.9438	2	1	1	3
	.9072	4	4	0	2
	.9009	4	5	1	0
	.8892	6	2	1	3
	.8774	8	4	3	1
	.8738	6	3	3	2
	.8437	6	4	2	2
	.8292	8	3	0	3
	.8196	12	5	2	1
	.81	2	4	4	0
	.7877	2	5	3	0

