



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA
SOBRE TiO_2 Y ZnO EN LA DESCOMPOSICIÓN DE AZUL DE METILENO Y EN
LA REDUCCIÓN DE $Cr(VI)$**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOSÉ FRANCISCO GONZÁLEZ OLVERA

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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de plata sobre
TiO₂ y ZnO en la descomposición de azul de metileno y en la
reducción de Cr (VI)

que presenta el pasante: José Francisco González Olvera
con número de cuenta: 09957381-8 para obtener el título de :
Ingeniero Químico.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 22 de Febrero de 2008.

PRESIDENTE	<u>Dr. Ricardo Paramont Hernández García</u>	
VOCAL	<u>MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Rodolfo Zanella Specia</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Alejandro Solano Peralta</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>IQ. Paula Alvarez Fernández</u>	

Agradecimientos:

*Primero quiero agradecerle a **Dios** por darme la vida y una familia maravillosa, después agradecer a mis padres que me apoyaran en todo momento y que gracias a ellos tengo una educación que es la mejor hénica junto con los valores como la honestidad y la rectitud, también a mis hermanos **Ana Maria, Enrique, Jesús y Laura** por los consejos que me dieron y el apoyo en los momentos difíciles y me demostraron que no estoy solo quiero decirles que esto es gracias a ustedes y estoy muy agradecido de tenerlos a mi lado los amo y siempre voy estar con ustedes y que decir de mis sobrinos los quiero mucho.*

*También muy en especial a **Yadira** por apoyarme en mis momentos de desesperación apoyarme y alentándome a seguir adelante y por aguantarme y comprenderme te quiero tanto gracias por todo tu apoyo.*

***Dr. Rodolfo Zanella Specia:** Le agradezco muy especialmente a usted al permitirme la oportunidad de trabajar bajo su tutela, brindarme el apoyo y la guía para la elaboración de este proyecto, que resultó bastante interesante y satisfactorio; también le agradezco la paciencia sobre todo al fina, y apoyarme esa fue una de las cosas que me motivo a terminar muchas gracias..*

***CCADET:** El siguiente agradecimiento es en especial para personal del laboratorio de materiales y sensores en especial al Proyecto Universitario de Nanotecnología (PUNTA) por toldo el apoyo financiero otorgado para la realización de esta tesis, encabezado durante mi estancia por el Dr. José Manuel Saniger Blesa, por las facilidades que me dieron para la realización de la tesis, tanto en el aspecto humano, como con el préstamo de instalaciones, equipos, materiales y reactivos.*

*También agradecerles a mis amigos y compañeros de generación **Carlos, Roberto, Humberto, Alfredo, Rafael y Gabriel** por todos los momentos divertidos y de convivencia que tuvimos durante el transcurso de la carrera así aguantarme tantas bromas y comentarios que alguna vez realicé. Muy en especial a Todos los compañeros de las de mas generaciones en especial **IQ 24** por brindarme su amistad si a ustedes **Edgar Míreles Carlos Keb, Juan Carvajal** por el apoyo y brindarme su amistad y enseñarme lo muy importante que es trabajar en equipo sin importar la generación y apoyar a las compañeros cuna do lo necesiten por todo eso gracias, **IQ 25, IQ 27^a** mis buenos amigos **Humberto, Israel y Cesar**, que siempre los recordare.*

*También a mis amigos de la infancia por enseñarme el valor de la amistad así como a mis amigos de Hidalgo **Balam, Hugo, Enrique Héctor, Pedro, Toño, Jorge, Octavio y Jona**, por esos momentos de alegría y de tristeza que vivimos en esa época maravillosa.*

Gracias a todos ustedes que son una parte importante de mi vida y enseñarme los valores tanto morales como intelectuales para ser una excelente persona y un buen profesionista.

Gracias pro brindarme su amistad.

Índice

1. Introducción	2
1.1. Planteamiento del problema.....	2
1.2. Fotocatalizador.....	5
1.3. TiO₂ y ZnO como fotocatalizadores.....	6
1.4. Propiedades redox de la plata como fotocatalizador.....	9
2. Objetivos.....	13
3. Parte experimental.....	14
3.1. Descripción de los materiales sintetizados.....	14
3.2. Efecto del soporte.....	14
3.3. Descripción de la síntesis de Ag/TiO₂ y Ag/ZnO.....	16
3.4. Técnicas de caracterización.....	18
I. UV-Visible.....	18
II. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	20
3.5. Descripción de las pruebas fotocatalíticas.....	22
4. Resultados y discusión.....	32
4.1. Estado de oxidación.....	32
4.2. Tamaño de partícula.....	35
4.3. Pruebas fotocatalíticas.....	40
CONCLUSIONES.....	57
ANEXO.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	61

1. Introducción

1.1 Planteamiento del problema

En el siglo XXI, gran parte de la población mundial carece de acceso al agua potable. En términos de salud, podríamos hablar del acceso al agua potable como factor importante de salud poblacional para nuestro siglo. En nuestro medio, periódicamente nos vemos sacudidos por situaciones de crisis: como presencia de nitratos, contaminación por coliformes, desabastecimiento de agua potable, calificadas como inadmisibles para una sociedad, incapaz de aceptar que la vida a pesar de todo sigue teniendo sus riesgos y esto nos debe hacer abordarlos con toda la seriedad y prontitud que se merecen. Aunque los datos son exactos, no dejan de ser preocupantes, que ciudades y otros poblados carezcan de abastecimiento de agua potable.

Uno de los problemas más graves en la actualidad es el tratamiento de la contaminación de aguas, principalmente producidas por el sector industrial, ya que en la mayoría de los procesos es utilizada para llevar a cabo las reacciones químicas, como agente de lavado. Esto causa un serio problema que afecta el ecosistema ya que en su mayoría son compuestos orgánicos como el azul de metileno y metales altamente cancerígenos como el Cr (VI). Por lo cual es de gran importancia atender este grave problema. Puesto que muchos métodos actualmente utilizados son poco eficientes y costosos, una alternativa interesante es utilizar óxidos metálicos como el TiO_2 y ZnO , otra alternativa es depositar metales como oro y plata sobre la superficie de estos óxidos.

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades humanas. El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso, una gran generación de residuos muchos de los cuales van a parar al agua y el uso de medios de transporte fluviales y marítimos que, en muchas ocasiones, son causa de contaminación de las aguas. Según el tipo de industria se producen distintos tipos de residuos. Normalmente en los países desarrollados muchas industrias poseen sistemas eficaces de depuración de las aguas, sobre todo las que producen contaminantes más peligrosos, como metales tóxicos. En algunos países en vías de desarrollo la contaminación del agua por residuos industriales es muy importante.

Tabla 1. Clasificación de los tipos de contaminantes producidos por las industrias.

Sector industrial	Substancias contaminantes principales
Textil y piel	Cromo, taninos, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, ácidos acético y fórmico, sólidos en suspensión.
Química orgánica	Organohalogenados, organosilícicos, compuestos cancerígenos y otros que afectan al balance de oxígeno.
Pasta y papel	Sólidos en suspensión y otros que afectan al balance de oxígeno.
Fibras químicas	Aceites minerales y otros que afectan al balance de oxígeno.
Pinturas, barnices y tintas	Compuestos organoestámicos, compuestos de Zn, Cr, Se, Mo, Ti, Sn, Ba, Co, etc.

El agua contaminada producida por las industrias textiles véase **Tabla 1**, así como de pinturas, ubicadas a lo largo y ancho de nuestro planeta, en especial ciertos productos, entre ellos los azocompuestos como el azul de metileno que es un compuesto que simula los grupos funcionales de los productos utilizados en la industria textil; y por atraparte, las soluciones que contienen cromo (VI) como el dicromato de potasio[1, 2] que son consideradas altamente cancerígenas, generan, inevitablemente, una gran cantidad de contaminantes y desechos como resultado de sus operaciones durante todo el proceso [3].

Aproximadamente el 15 % del total de la producción de la contaminación a nivel mundial es producida en el proceso de teñido, por los residuos de estos productos. Como resultado, el ambiente sufre grandes problemas, pues las emisiones industriales incontroladas han deteriorado el ambiente de las ciudades, han afectado la productividad agrícola, han destruido la pesca. La presencia de colorantes en las aguas contaminadas de los ecosistemas es dramático: produce deterioro estético y perturbaciones en la vida acuática, además de que causan serios problemas en la potabilización de el agua para consumo humano[3].

A nivel internacional los estándares ambientales cada vez son más rigurosos. El contenido de compuestos orgánicos, tales como tintes, se han convertido en uno de los principales problemas en la actualidad, se han aplicado algunos métodos pero no son muy eficientes. Entre otros se han estudiado los métodos físicos, tales como adsorción biológica y métodos químicos (desinfección con cloro, ozonación) que son los mas utilizados.

Los procesos tradicionales para el tratamiento de los efluentes son escasos para purificar la importante cantidad de aguas residuales que se producen en las diferentes operaciones de la industria textil. Algunos métodos para el tratamiento de aguas, por ejemplo la coagulación combinada, la oxidación electroquímica y el uso de lodo activado se han investigado recientemente [3]. Otros métodos son la floculación, ósmosis inversa y adsorción en carbón activado que son inútiles para descomponer colorantes orgánicos y metales como el Cr (VI). Los procesos que involucran camas bacterianas (procesos bioquímicos) se adaptan menos debido a la fluctuación de las aguas residuales. Sin embargo, el reciente progreso de productos químicos en el tratamiento de las aguas residuales genera una mejora en la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos disueltos o dispersados en medios acuosos teniendo otra alternativa eficaz y más económica [3].

Los avances en investigaciones acerca del efecto de ciertos contaminantes, normas ambientales más estrictas y factores económicos han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación de aguas residuales. Estas tecnologías se han desarrollado bajo la premisa de que los métodos más deseables para tratar efluentes acuosos son capaces de eliminar los compuestos contaminantes residuales o transformarlos en materiales inocuos al hombre y a la naturaleza a un bajo costo. Dentro de estas nuevas tecnologías se encuentran los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA) [3, 4]. Los cuales permiten ya sea, destruir completamente los contaminantes orgánicos, "mineralizándolos" por medio de reacciones de oxidación-reducción hasta convertirlos en CO_2 y H_2O ; o producir compuestos más deseables que los originales. Uno de estos métodos en el tratamiento de aguas residuales es la fotocatalisis heterogénea que ha aparecido como una tecnología de vanguardia para degradar la mayoría de los agentes contaminantes orgánicos e inorgánicos, la cual se basa en la destrucción de los contaminantes en la superficie del sólido (fotocatalizador) excitado con energía radiante en forma de luz ultravioleta (UV). Además una ventaja de esta técnica es la de utilizar la luz solar como fuente de energía limpia [4].

1.2 Fotocatalizador

Un fotocatalizador es caracterizado por su capacidad para fijar simultáneamente dos reactivos por adsorción, que se pueden oxidar o reducir por una activación fotónica con una absorción eficiente. En la figura 1.1 se muestran varios semiconductores y algunos potenciales estándares de redox. La capacidad de un semiconductor fotoinducido de experimentar transferencia de electrones a una partícula es gobernada por la energía de la banda del semiconductor y el potencial redox. El nivel de energía en el borde de la banda de conducción es realmente el potencial de la reducción. El nivel de energía en la banda de valencia determina la capacidad de oxidar, cada valor refleja la capacidad del sistema de promover reducciones y oxidaciones [5].

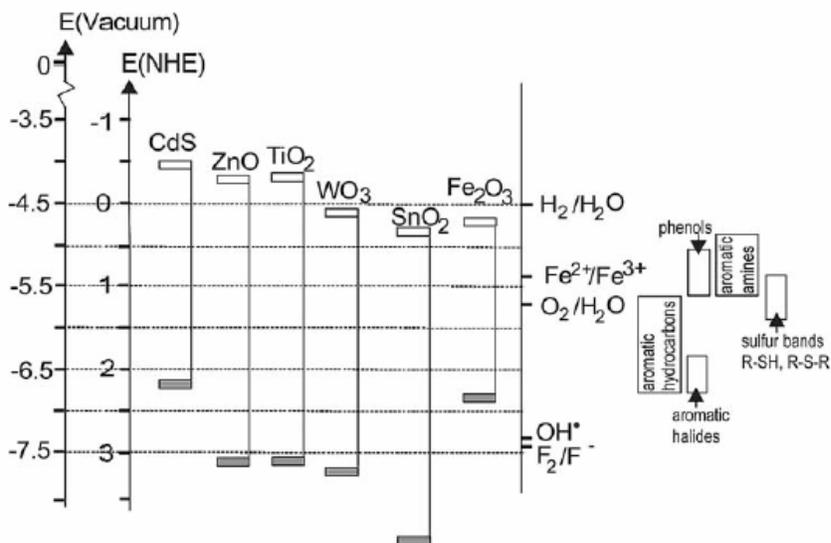


Figura. 1.1 Las posiciones de varios semiconductores junto con algunos potenciales redox (máxima banda de valencia) [6].

El potencial localiza la energía de ambos portadores de carga en la interfase del semiconductor-electrolito, dependiendo de la naturaleza del equilibrio del material y del sistema. Desde el punto de vista termodinámico, los pares fijados por adsorción se pueden reducir por los electrones de la banda de conducción si tienen potenciales redox más positivos y se pueden oxidar por los huecos de la banda de valencia si tienen potenciales redox más negativos que la banda de valencia. Ya que el valor del potencial del plano de la banda sigue una dependencia Nernstiana con el pH, disminuyendo 59 mV por la unidad de pH, la capacidad de los electrones y los agujeros de inducir químicamente las reacciones redox se pueden controlar por los cambios en el pH.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916V}{n} \log \frac{[A]^a [D]^d}{[B]^b [C]^c}$$

La reacción sensibilizada puede ser un ejemplo de una reacción fotocatalizada o de fotosíntesis. Para que un semiconductor sea un fotocatalizador eficiente, los procesos del electrón (e^-) que implica diferencias de e^- y h^+ deben competir con eficacia con los procesos principales de la desactivación que implican la recombinación de e^-h^+ , que pueden ocurrir en la parte superior o en la superficie. Idealmente, un fotocatalizador debe ser química y biológicamente inerte, fotocatalíticamente estable, fácil de producir y utilizar, ser activados eficientemente por la luz del sol, capaz de catalizar las reacciones, barato y sin riesgos para el medio ambiente o los seres humanos.

1.3 TiO_2 y ZnO como fotocatalizadores

El dióxido de titanio (TiO_2), también conocida como titania, ha sido observado con mucha atención en el campo de la fotocatálisis. La titania es un semiconductor con propiedades muy interesantes para la fotocatálisis, como su transparencia a la luz visible, un alto índice de refracción a la exposición a cierto tipo de luz (UV) y bajo coeficiente de absorción. Otra de estas propiedades, es la capacidad de la descomposición fotocatalítica de los materiales orgánicos, en el tratamiento de agentes orgánicos contaminantes, así como también agentes contaminantes inorgánicos [7].

El dióxido de titanio está cerca de ser un fotocatalizador ideal, exhibiendo casi todas las características que mencionaremos posteriormente. La sola excepción es que no absorbe la luz visible. Ambas estructuras cristalinas, anatasa y rutilo las estructuras se muestran en la **Figura 1.2**, se utilizan comúnmente como fotocatalizadores, pero la anatasa tiene mayor actividad fotocatalítica para la mayoría de las reacciones [7]. Se ha observado un nivel levemente más alto de actividad fotocatalítica en la anatasa, ya que tiene una capacidad más baja de fijar oxígeno y un grado más alto de absorción por hidroxilación (es decir, número de grupos hidroxilo en la superficie) [7-10]. Además han demostrado que contienen una mezcla de anatasa (70-75%) y rutilo (30-25%) que es más activo que la anatasa pura [11, 12]. El desacuerdo de los resultados interviene en la eficiencia en varios factores, tales como el área superficial específica, distribución de tamaño del poro, tamaño cristalino, y los métodos de preparación, o en la manera en la que se expresa la actividad fotocatalítica.

El fotocatalizador comercial TiO_2 Degussa P25, consiste en una mezcla del anatasa y del rutilo en una proporción aproximada de 80/20, es muy activa para muchas reacciones fotocatalíticas como la degradación de compuestos orgánicos y reducción de metales [2], por tanto esta mezcla es más activa que ambas fases cristalinas puras por separado. La actividad presenta una creciente eficiencia en la separación del electrón-hueco debido a la naturaleza polifásica de las partículas de TiO_2 [6].

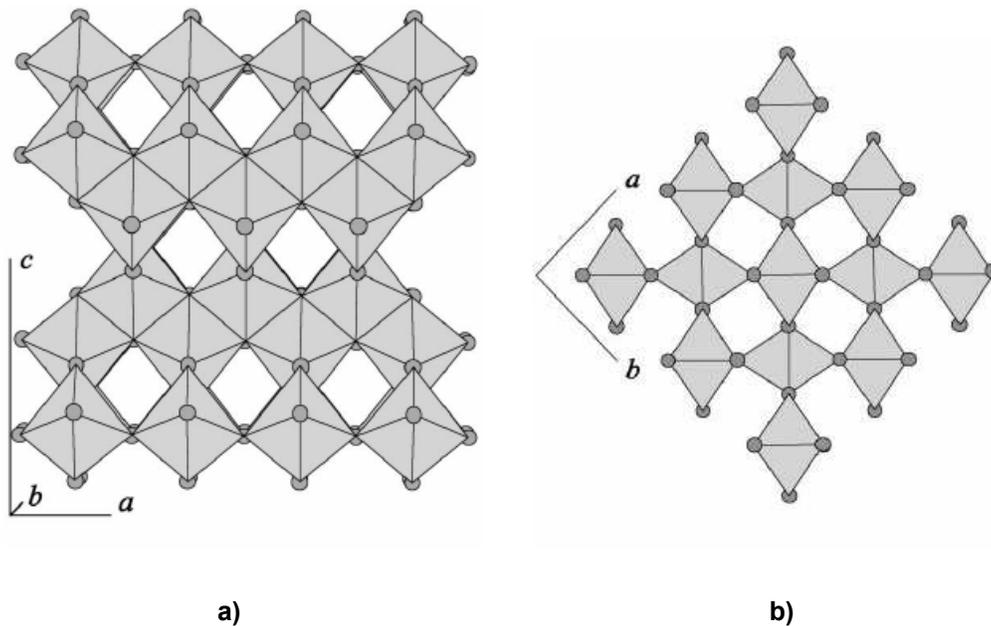


Figura1. 2. Estructuras del TiO_2 a) Anatasa y b) Rutilo[13].

Las diferencias en la distancia interplanar de las estructuras de la anatasa y el rutilo TiO_2 causan diferentes densidades electrónicas y las estructuras electrónicas de la banda, conduciendo de diferente manera los electrones por los huecos de la banda (los materiales puros tienen los siguientes potenciales: anatasa 3,20 eV y rutilo 3,02 eV) [14]. Por lo tanto, los umbrales de la absorción corresponden a la longitud de onda de 384 y de 410 nm para las dos formas de la titania, respectivamente. Los valores mencionados se refieren solo a cristales. Valores más altos se obtienen generalmente para películas amorfas ligeramente cristalizadas [2, 6]. El TiO_2 se caracteriza por los fenómenos fotoinducidos, estos fenómenos se originan del hueco de la banda en el semiconductor generando una diferencia de potencial de 3.20 eV. Cuando los fotones tienen una energía más alta, pueden ser absorbidos y promovidos por un electrón, que sale del hueco de la banda de valencia. Este electrón excitado se puede utilizar directamente para crear electricidad en celdas solares fotovoltaicas o para conducir una reacción química, que se llama fotocatalisis. Un

fenómeno especial fue descubierto recientemente: la intercepción de huecos en la superficie TiO_2 causa una gran mejora [4].

Todos los fenómenos fotoinducidos implican reacciones redox sobre la superficie del fotocatalizador. El uso práctico de estas reacciones realizadas fotocatalíticamente con TiO_2 están ganando hoy en día más y más importancia. En gran medida, el más activo de los fotocatalizadores en la fotodegeneración de compuestos orgánicos es el TiO_2 . El TiO_2 se ha convertido en un fotocatalizador importante en el tratamiento de la contaminación ambiental para una gran variedad de compuestos orgánicos, que se pueden degradar y mineralizar totalmente a CO_2 , a H_2O , y aniones inorgánicos inofensivos. Este funcionamiento se atribuye a los agujeros y a los radicales del oxidrilo ($\text{HO}\bullet$), el potencial que oxida a este radical es de 3.20 V [6].

El óxido del cinc (ZnO) ha atraído la atención considerablemente como material prometedor con usos tales como transductores piezoeléctricos, dispositivos ópticos electrónicos, etc. Generalmente, sus características opto electrónicas son dominadas por defectos e impurezas. La modificación de las características de ZnO por la incorporación de la impureza es actualmente importante para los usos posibles en la óptica electrónica UV. El ZnO ha sido observado con gran atención con respecto a la degradación de compuestos contaminantes debido a su alta fotosensibilidad, el ZnO es una alternativa conveniente de similar hueco de banda de energía que la del TiO_2 (3.2 eV), una eficiencia fotocatalítica más alta que la del TiO_2 [2, 15, 16].

Cuando el ZnO absorbe energía del fotón de igual energía promueve al electrón de la última banda de valencia conduciéndose a través de la banda del ZnO . Si se mantiene la carga del electrón, puede emigrar a través de la banda a la superficie del catalizador donde se llevan a cabo las reacciones redox para la degradación o reducción de especies según sea el caso. Las vacantes en la banda de valencia pueden reaccionar en el límite de la superficie del H_2O o OH^- produciendo un radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) por lo cual se llevan a cabo las reducciones fotocatalíticas de algunos contaminantes orgánicos e inorgánicos [15-17]. El depósito de metales en ZnO , ofrece un método eficaz para ajustar sus características eléctricas, ópticas, y magnéticas, que son cruciales para sus usos prácticos [17]. Las películas de TiO_2 y ZnO aplicadas a varios sustratos prometen tener un alto potencial comercial en los usos ambientales tales como autolimpiador, antibacteriano y una contención mejor en la purificación del agua contaminada. Se han hecho esfuerzos para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 y el ZnO . Cambiar de posición el borde del hueco de la banda de

absorción para realizar actividad en la porción visible de los espectros y la exposición a la luz UV. Así cada clase de contaminante orgánico/inorgánico presente en el agua residual podría fotodegradarse usando esta técnica. También tienen potencial en reacciones fotocatalíticas, degradando sustancias orgánicas como se muestra en la **Figura 1.3**, y en la reducción fotocatalítica de iones metálicos peligrosos como el cromo (VI) que es altamente tóxico y del que se habla sobre su reducción fotocatalítica en la siguiente sección.

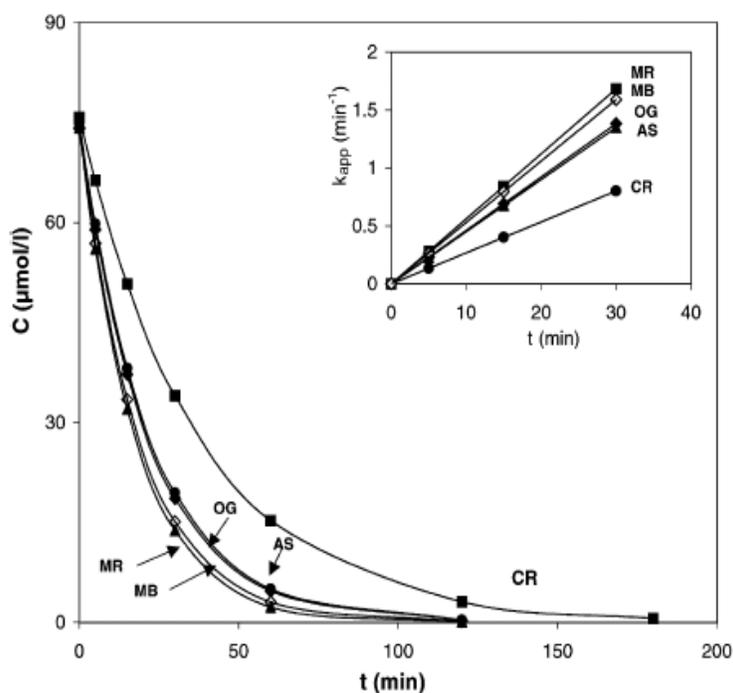


Figura 1.3. Cambio de la concentración del azul de metileno contra el tiempo de exposición a la luz ultravioleta para algunos colorantes orgánicos (MR) Rojo de Metilo, (MB) Azul de Metileno, (NG) Naranja G, (AS) Alizarin S y (CR) Rojo Congo [3].

1.4 Propiedades redox de la plata

La degradación fotocatalítica y la mineralización de agentes contaminantes orgánicos e inorgánicos se han estudiado extensamente para solucionar problemas ambientales referente a aguas residuales y al aire contaminado [5], algunos semiconductores como lo son los óxidos metálicos, como el TiO_2 y el ZnO son excelentes fotocatalizadores bajo irradiación UV debido a su estabilidad física y química, bajo costo, disponibilidad, no toxicidad, características electrónicas y ópticas [5]. Por lo tanto, los metales nobles dopados o depositados sobre la superficie de TiO_2 y el ZnO demuestran varios efectos sobre la actividad fotocatalítica de TiO_2 y el ZnO por diversos mecanismos, ya que pueden actuar por separado o simultáneamente dependiendo de las condiciones de la fotoreacción: los metales nobles (i) realizan la separación del electrón-agujero

actuando así para separar el electrón y promover la reacción, (ii) amplían la absorción ligera en la longitud de onda (λ) 300 a 1100 nm y realizan la excitación superficial del electrón por las resonancias del plasmón excitadas por la luz visible, y (iii) modifican las características superficiales del fotocatalizador.

La investigación respecto al depósito de metales nobles en la superficie del TiO_2 y el ZnO se ha centrado en los metales del grupo VIII para usarlos en fotodegradación con luz UV [1]. Además, algunos estudios han divulgado resultados contradictorios de la fotodegradación de moléculas orgánicas en TiO_2 y en ZnO en Ag bajo irradiación UV. Esto es probablemente debido al tipo de TiO_2 usado como medio de fotoreacción, la naturaleza de las moléculas orgánicas y sus procesos redox, y el contenido y la dispersión del metal. Muy pocos estudios se han referido a los efectos de depósito de Ag. Por otra parte, son muy pocos los informes que investiguen y distingan sistemáticamente el papel de los depósitos del Ag en el comportamiento fotocatalítico del TiO_2 y el ZnO bajo irradiación de luz UV ligera y visible [1-3, 6, 17, 18].

La degradación fotocatalítica de la rodamina β (RB), Figura 1.3, en suspensiones acuosas de TiO_2 y nanopartículas de Ag depositadas en TiO_2 bajo irradiación de luz visible y UV, se han llevado a cabo para evaluar y distinguir los efectos de los depósitos de Ag en la actividad fotocatalítica de TiO_2 [1, 3, 5, 6, 15]. Las nanopartículas de TiO_2 (17 nm de tamaño) fueron sintetizadas por el método de precipitación, y la Ag fue depositada en TiO_2 y ZnO mediante deposición fotocatalítica. Un ejemplo de la actividad fotocatalítica del dopaje de plata sobre óxido de zinc se muestra en la **Figura 1.5**. Los resultados experimentales se discuten en diversos artículos sobre el depósito de Ag en la fotodegradación del RB en el fotocatalizador a través de diversos mecanismos bajo irradiación de la luz visible y UV [19].

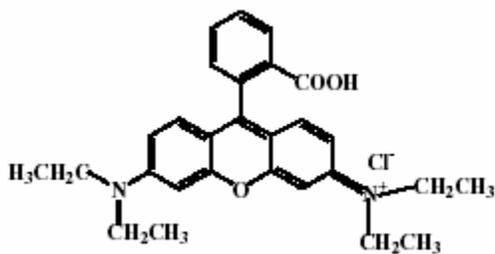


Figura1. 4. Estructura molecular de la β rodamina.

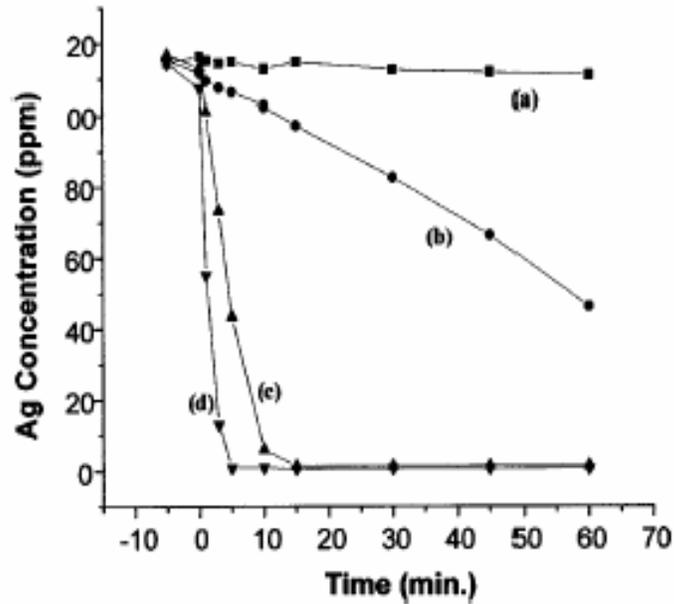


Figura 1.5. Fotodegradación de la β rodamina usando de diferentes catalizadores de óxido de zinc con plata depositada usando distintos precursores (a) CeO_2 (b) ZnO usando $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y carbohidracina; (c) ZnO usando $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y glicina; y (d) ZnO $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y glicina [20].

Así, en años recientes se han emprendido muchas investigaciones relacionadas con fotocatalisis y el aumento de la actividad fotocatalítica se encontró que. La modificación de la superficie del TiO_2 por el depósito de plata, acelera la transferencia del electrón e inhibe la recombinación. La eficacia de la fotocatalisis Ag/TiO_2 para la reducción de azul de metileno y Cr^{+6} , se muestra en la **Figura 1.6** y 1.7 [18].

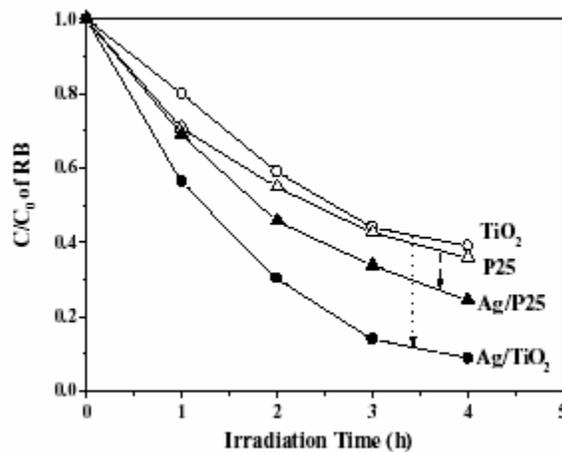
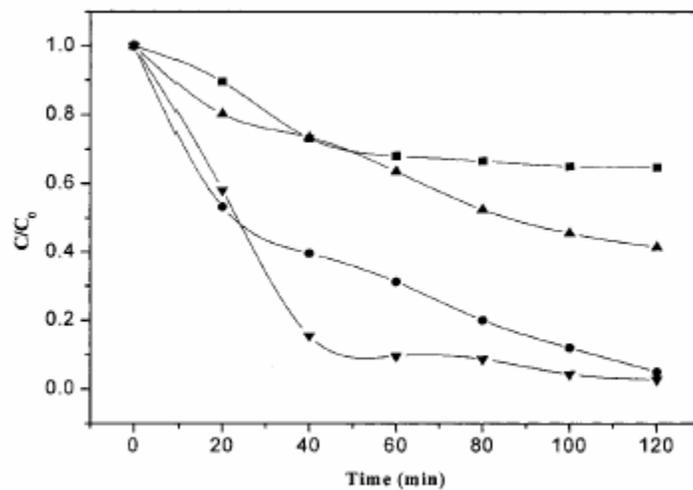


Figura 1.6. Eficacia de la fotodegradación de azul de metileno (AM) usando diferentes medios [19].



■—TiO₂; ●—Ag/TiO₂; ▲—TiO₂ + citric acid; ▼—Ag/TiO₂ + citric acid

Figura 1.7. Eficacia de la fotoreducción de Cr (VI) usando diferentes medios [18].

2. Objetivos de la tesis

Objetivo general

Estudiar el efecto de la plata soportada sobre dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO) en la degradación de azul de metileno y en la reducción fotocatalítica de Cr(VI) .

Objetivo particular

Preparar nanopartículas de plata de un diámetro promedio de 1 a 5 nanómetros, soportadas en diferentes óxidos metálicos: TiO_2 y ZnO .

Caracterizar los materiales obtenidos por técnicas espectroscópicas y por microscopía electrónica.

Implementar una técnica fotocatalítica bajo condiciones controladas de pH a fin de obtener el método óptimo que genere la máxima degradación de azul de metileno y la reducción de Cr(VI) en solución acuosa.

Estudiar el efecto de los diferentes soportes (TiO_2 y ZnO) en las reacciones fotocatalíticas mencionadas anteriormente.

3. Parte experimental

Se describirá el método experimental utilizado para la síntesis de los catalizadores. La intención es de dar a conocer el procedimiento, describiendo la técnica del depósito de partículas metálicas (<5 nm).

3.1 Descripción de los materiales

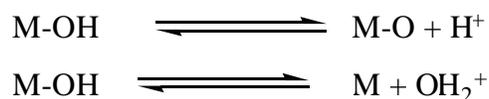
El soporte empleado fue óxido de titanio comercial, comúnmente llamado titania, marca Degussa P25 (área superficial $\approx 45 \text{ m}^2/\text{g}$, no poroso), formada aproximadamente en proporción de 75% anatasa y 25% rutilo, con una pureza de 99.5% y con tamaños de partícula de 20-60 nm. La titania tiene un punto isoeléctrico de aproximadamente 6 el cual es un número adimensional, por lo que es posible adherir partículas de plata en forma de complejos aniónicos o catiónicos al cambiar el pH de la solución en que se encuentra el soporte, ya sea por arriba o por debajo del punto isoeléctrico, así como también el óxido de zinc, con una pureza 99.9%. El óxido de zinc tiene un punto isoeléctrico de aproximadamente 8.

3.2 Efecto del Soporte.

Un soporte es comúnmente usado para dar una mayor área de contacto entre los reactivos y la fase activa, así como para darle una mayor estabilidad tanto térmica como mecánica a los dos fotocatalizadores en nuestro caso el TiO_2 y el ZnO . También se utiliza para mantener separadas las especies activas catalíticamente así minimizar la sinterización, ya que se encuentran adheridos a éste por algún tipo de enlace químico de manera que se evita que estas migren a través de la superficie y que se aglomeren o coalezcan con otras partículas para formar grandes partículas. Cuando las partículas del metal son lo suficientemente pequeñas como para poder ser alteradas por la transferencia de electrones del o hacia el soporte, se producen interacciones metal-soporte que dan como resultado un mejor desempeño catalítico. Estas interacciones se dan cuando las partículas de metal se comportan como la fase activa en la reacción, con el soporte modificando la estructura electrónica del metal. Este tipo de interacciones se dan mejor cuando el soporte es un óxido metálico con propiedades semiconductoras.

Otro tipo de interacción es la que se presenta en el perímetro de la interfase metal-soporte, ya que éste funciona como un nuevo y diferente sitio de reacción. Sin embargo la superficie de las partículas metálicas aún es indispensable para la adsorción de por lo menos uno de los reactivos. Por ejemplo, para la oxidación del CO con O₂ en un catalizador de Au/TiO₂ [12] indica la adsorción del CO en la superficie del Au mientras que la reacción con el O₂ se da en la interfase Au-TiO₂; esto puede ser explicado debido a que la interfase esta compuesta por un óxido o hidróxido de oro (Au(OH)₃ insoluble), el cual se encuentra en constante cambio debido a la interacción con el TiO₂.

Existen dos tipos de soportes: los reducibles o semiconductores, que son aquellos en los que sus metales presentan dos estados de oxidación y pueden ser reducidos; y los inertes, donde los metales sólo presentan un estado de oxidación. Otra propiedad importante de los óxidos metálicos utilizados como soportes es la del punto isoeléctrico (PIE). Cuando la superficie de los óxidos entra en contacto con el agua generalmente es cubierta por grupos OH⁻, lo cual puede ser representado como M-OH, donde M representa al metal (Ti, Ce, Al, Si, Fe, etc.). Algunos de estos grupos pueden comportarse como ácidos de Brønsted, mientras que otros como bases de Brønsted; lo anterior se puede representar en las siguientes ecuaciones:



La carga de la superficie es la resultante del exceso de algún tipo de sitio cargado sobre el otro, lo cual es función del pH de la solución. Existe un valor de pH donde la partícula no tiene ninguna carga en general o la cantidad de sitios con diferentes cargas es similar. Este punto es característico de cada óxido y se le conoce como punto isoeléctrico. Cuando las partículas del óxido se encuentran en suspensión en una solución acuosa donde el pH > PIE, la superficie de las partículas del óxido tienden a estar cargadas negativamente y a adsorber cationes; y contrariamente si el pH < PIE, la superficie de las partículas del óxido están cargadas positivamente y la adsorción aniónica es favorecida [20]. Los PIE de los óxidos más comúnmente usados como soportes en la catálisis ya han sido estudiados y se encuentran reportados en la Tabla 3.1 [21].

Tabla 3.1 Ejemplos de materiales como catalizadores y su uso en la industria.

Material	Uso	Proceso
Cr (óxidos)	Fase activa	Combustión
(VO) ₂ P ₂ O ₇	Catalizador	Oxidación selectiva
Fe ₂ O ₃	Catalizador	Reacciones Fischer-Tropsch
TiO ₂	Soporte	Oxidación
Al ₂ O ₃	Soporte	Desulfuración
SiO ₂	Soporte	Hidrogenación
CeO ₂	Soporte	Oxidación
AlPO ₄	Soporte	Polimerización

3.3 Descripción de la síntesis de plata sobre dióxido de titanio (Ag/TiO₂) y plata sobre óxido de zinc (Ag/ZnO) por el método de depósito-precipitación.

El método de depósito-precipitación con hidróxido de sodio consiste en pesar 0.2381g de nitrato de plata la cual se diluye en 190 mL de agua que corresponde a una concentración de 1.4016×10^{-3} M de nitrato de plata [AgNO₃], se colocan en el reactor que esta previamente calentado a 80 °C y cubierto con papel aluminio para evitar efectos fotocatalítico [1-6, 15-20]. Se pesan 3g de dióxido de titanio o de óxido de zinc, el cual se agrega al reactor con agitación vigorosa, en este punto se mide el pH y se ajusta la solución de hidróxido de sodio al pH deseado que en este caso fue de 9. La mezcla se deja madurar durante 2 horas. La maduración consiste en el tiempo en que es agitada la solución, cronometrando a partir del contacto entre la solución precursora y el soporte. Durante el método de **Deposito Precipitación con Urea (DPU)**, el aumento en el tiempo de maduración promueve una limitación en la distribución de tamaños de las nanopartículas y a una disminución en el tamaño promedio de éstas. Esto indica que el tamaño deseado de las nanopartículas es dependiente del tiempo de maduración [15, 16, 18, 21-24], para la mayoría de las muestras preparadas se deseaban nanopartículas con un diámetro promedio de menos de 5 nm.

Al término de la maduración, la muestra se centrifuga por 2 minutos a 5000 rpm para poder separar el sólido, luego se lava con 300 mL de agua durante 10 minutos (proceso de lavado) y después se centrifuga, el proceso de lavado se repite tres veces más [2, 6].

Después del último lavado, el sólido se introduce a una estufa a vacío de 23 in de Hg. y se pone a calienta desde la temperatura ambiente hasta alcanzar 95°C, dejando que el material se seque a estas condiciones durante 2 h, para posteriormente dejarlo enfriar dentro de la misma estufa, hasta alcanzar de nuevo la temperatura ambiente. Con esto, se elimina la mayor cantidad agua, la poca cantidad que queda adsorbida en el soporte tras los lavados. Por lo general, el producto obtenido es un polvo, con un color que varía del gris opaco al gris intenso, compuesto por el soporte y la plata (Ag^0), el cual se almacena en un frasco ámbar. Los frascos se almacenan en vacío a temperatura ambiente dentro de un desecador, y lejos de la luz hasta que sea necesario reducir la plata para transformarla a su forma metálica. Una vez que la plata se ha depositado sobre la superficie de la titania o de la wurcita (ZnO), sólo presentará actividad catalítica hasta que se encuentre en estado metálico [25] por lo tanto hay que reducirlo (de Ag(I) a Ag^0), y para esto, el catalizador debe someterse a un tratamiento térmico.

El tamaño de las nanopartículas depende fuertemente de la razón del flujo de gas respecto a la masa de la muestra a tratar [26] por ello, para obtener todos los catalizadores se empleó la misma cantidad de predecesor, 1 g, para así sólo variar la cantidad de gas empleada. El efecto del flujo de gas se puede relacionar a una eliminación eficiente del agua contenida en los predecesores y/o los nitratos remanentes, ya que se sabe que estos últimos provocan la aglomeración de las partículas [26].

El tratamiento térmico consiste en colocar el predecesor en un reactor de cuarzo, sobre el plato poroso que éste contiene. El reactor se introduce a un horno redondo con una cantidad de catalizador de 1 g. El tratamiento térmico involucra por tanto tres parámetros muy importantes que afectan el tamaño de las partículas del catalizador tratado: temperatura de tratamiento, naturaleza del gas de arrastre y flujo del gas de arrastre (600 mL/min. con H_2) [26]. La muestra es calentada a una velocidad constante ($2^\circ\text{C}/\text{min}$). Una vez que alcanza la temperatura deseada se mantiene por 4 horas, y posteriormente se enfría hasta temperatura ambiente. El tamaño de las nanopartículas se incrementa con la temperatura de tratamiento térmico, pero este crecimiento no es importante. Las muestras sintetizadas se trataron a temperaturas de 400, 500 y 550 °C, para el TiO_2 y de 400°C y 500 °C para el ZnO en el caso de la muestra efectuada tratada térmicamente para el óxido de zinc a 550 °C no realizo a problemas en la membrana del reactor la cual debido a el tamaño de poro dejo pasar la muestra y por esto no se efectuó dicha muestra.

3.4 Técnicas de caracterización

Estudiar las nanopartículas implica un esfuerzo importante en el aspecto experimental, por el tamaño que las caracteriza. Se aplican múltiples métodos para la obtención de parámetros diversos de las nanoestructuras, principalmente basados en la interacción de un tipo de radiación cuando viaja a través de la materia (electrones, rayos X, rayos γ , etc.), generando una señal de salida que puede ser analizada de diversas maneras, dependiendo de cómo es extraída y procesada la señal. Las principales formas de obtención de información son a través de espectros, imágenes o gráficas de difracción. Después de obtener los catalizadores, resultó necesario evaluar algunas de sus propiedades, así como el tener la certeza de que estos se habían sintetizado como se planeó, por lo que se buscó determinar la cantidad de plata depositada, el estado de oxidación de la plata sobre la superficie del soporte y el tamaño de las nanopartículas depositadas.

a) Espectroscopia UV-Visible

Una de las formas de detectar la presencia de plata metálica de manera cualitativa es mediante pruebas de absorción luminosa, para esto se empleó un espectrofotómetro de fibra óptica de absorción ultravioleta-visible marca Ocean Optics, modelo USB2000. Las pruebas consistieron en irradiar diferentes muestras de predecesores y catalizadores con un haz luminoso en un intervalo ultravioleta visible (200–850 nm), registrando la absorbancia para graficar los diferentes espectros de absorción obtenidos. Cuando pequeñas nanopartículas metálicas esféricas son irradiadas con luz, la oscilación del campo eléctrico de ésta provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal, mostrado en la **Figura 3.1**. Cuando la nube de electrones se descentra con respecto al núcleo, una fuerza restauradora surge, como resultado de la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones, lo que da lugar a una oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo.

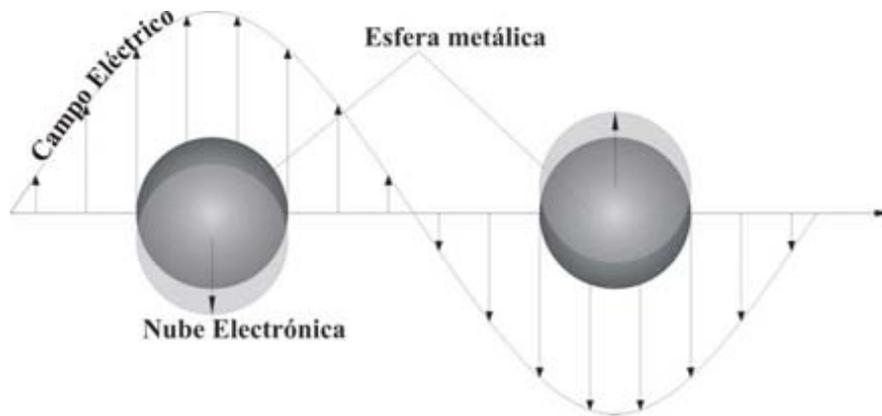


Figura 3.1 Esquema de la oscilación de plasmón para una esfera, mostrando el desplazamiento, respecto al núcleo, de la nube de electrones de conducción [27]

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva del electrón, y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula [27]. Este efecto es el responsable del color rojo que se observa en vitrales en los que se usó oro, en forma coloidal y el color ladrillo de la plata y en el caso de los metales nobles, la radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopía UV-Visible [28]. Es decir, que cada metal presenta una banda de absorción característica, a la que se hará referencia como banda de plasmón. La banda de plasmón para el oro metálico está entre 550 y 560nm [29]; en un espectro de absorción, el plasmón se identifica por una cresta alrededor de la longitud de onda mencionada. En la **Figura 3.2** se aprecia la diferencia entre los espectros de un predecesor, el cual contiene plata en forma Ag^0 y que no muestra la banda de absorción correspondiente al plasmón, y de un catalizador, en el cual sí se aprecia el plasmón, como una cresta no muy pronunciada.

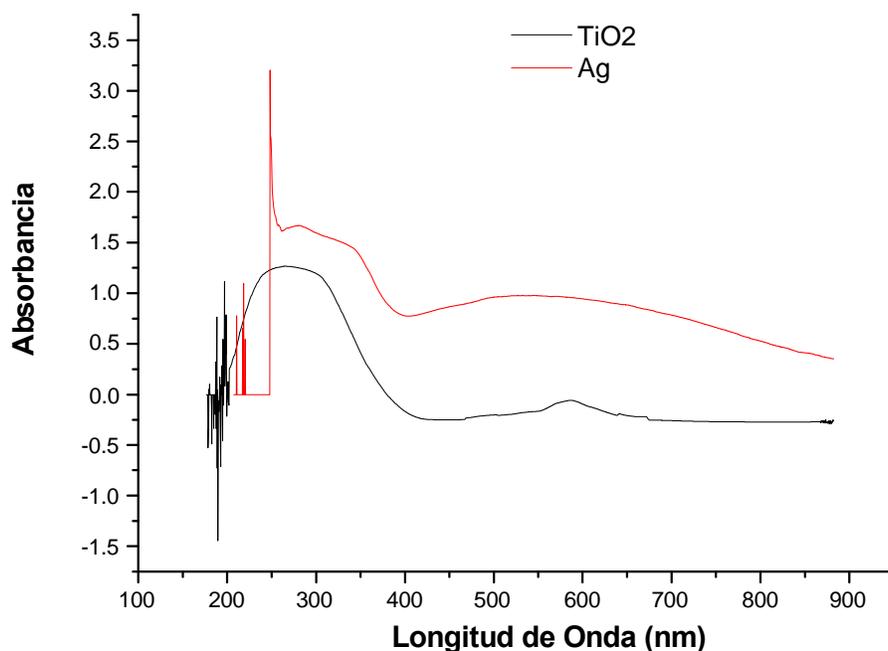


Fig. 3.2 Espectro de precursor o soporte (TiO₂)[15].

b) Microscopía Electrónica

El tamaño promedio de las nanopartículas depositadas es de gran importancia, ya que en algunos casos mientras más pequeñas son las partículas mayor resulta la actividad catalítica [25, 31-33], siendo la actividad mayor para aquellas con diámetros menores a 5 nm [33], por ello resulta necesario saber el tamaño de partícula de plata depositada [34-36]. Para este fin, se recurrió al uso la microscopía electrónica de transmisión. La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 Å (1 ángstrom equivale a 0.000000001 m) y condiciones de alto vacío.

La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 Å y condiciones de alto vacío. Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

El microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de Å. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces [37]. La microscopía electrónica ha venido a ganarse un lugar preponderante entre las técnicas de caracterización tanto para materiales, biología, ciencias ambientales, e incluso como apoyo en medicina forense y arqueología entre muchos otros campos de investigación [34].

Como a través del TEM se obtienen imágenes con grandes aumentos, se empleó este microscopio para obtener fotografías en las cuales fuera posible observar las nanopartículas depositadas en la titania. Las fotografías fueron tomadas en el Instituto de Fisiología Celular UNAM, con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL Modelo 2010, resolución 1.9 Å, trabajadas con un voltaje de 200 kV [34].

3.5 Descripción de las pruebas fotocatalíticas.

a) Degradación de azul de metileno

Primero se realizó una curva de calibración de absorción de azul de metileno a una concentración de 5×10^{-5} M y condiciones de $\text{pH} \approx 5$ que es el pH del agua para lo cual se obtuvo la longitud de onda en la que absorbe el azul de metileno como lo muestra es de 660 nm el cual se muestra la grafica la **Figura 3.3**.

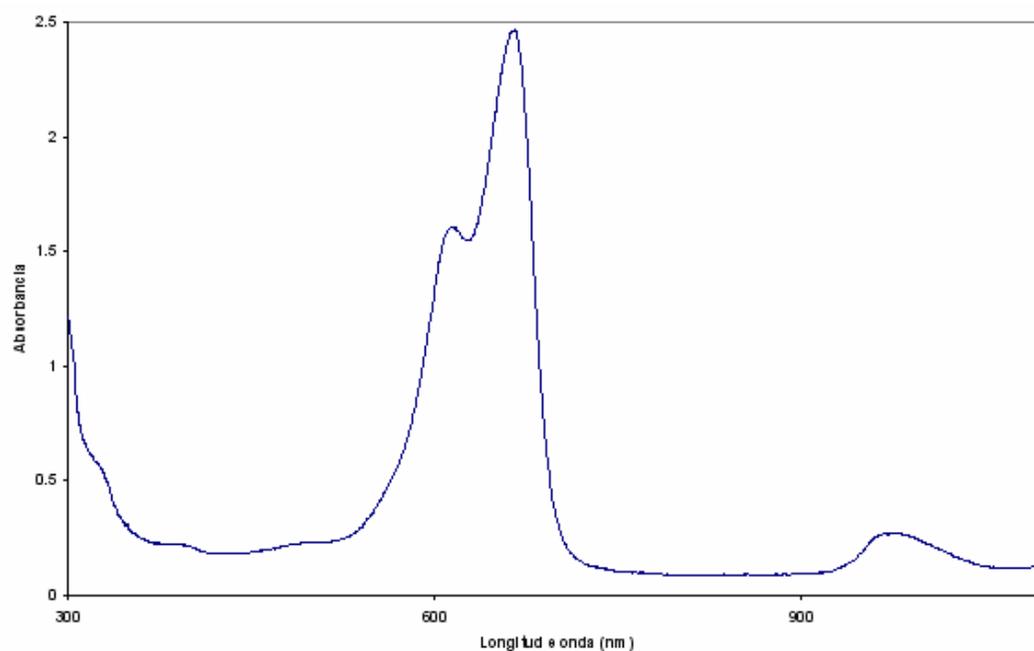
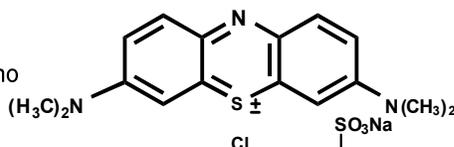
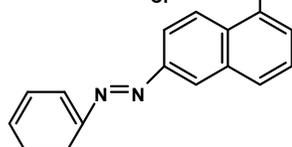
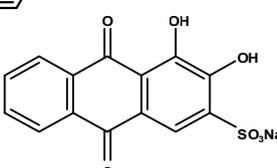
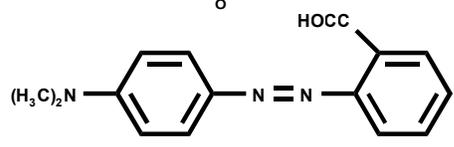
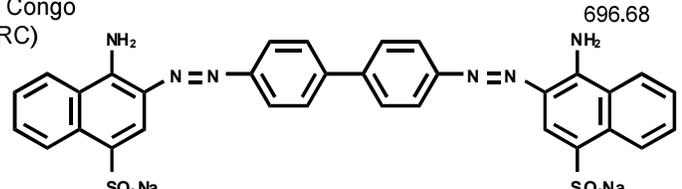


Figura 3.3 Espectro de absorción de UV de líquidos del azul de metileno con un espectrofotómetro marca SHIMADZU UV-VIS Spectrophotometer UV – 160.

En la siguiente Tabla 3.2 se muestran las formulas químicas así como también las longitudes de onda en las que absorben varios colorantes orgánicos.

Tabla 3.2 formulas químicas y longitud de onda en que adsorben algunos colorantes orgánicos [3].

Colorante	Formula Química	Peso Molecular (g/mol)	λ_{Max} (nm)	ϵ (l/mol cm)
Azul de metileno (AM)		356	660	79.51×10^3
Naranja G (NG)		350.33	495	19.61×10^3
Alizarin S (AS)		360.28	520	7.2×10^3
Rojo de metilo (RM)		269.3	540	5.92×10^3
Rojo Congo (RC)		696.68	510	18.67×10^3

En la Tabla 3.1 se obtuvo la longitud de onda en la que absorbe el azul de metileno para realizar las pruebas fotocatalíticas realizando la curva de calibración correspondiente la cual se muestra en la **Figura 3.4**. Con la calibración se encontró la concentración de trabajo del azul de metileno que fue de 5×10^{-5} M que arrojó un valor de absorbancia de 2.5 de absorbancia y 660 nm que, por ello se toma como el valor máximo de concentraron para las pruebas fotocatalíticas la cual es regida por la Ley de Beer “La absorbancia es proporcional a la concentración de las especies absorbentes.

$$A = \epsilon bc$$

Esto se verifica muy bien en el caso de soluciones diluidas (≤ 0.01 M) de la mayoría de las sustancias. Las fallas aparentes de la Ley de Beer en soluciones con concentraciones más altas pueden atribuirse a cambios en las especies absorbentes o en las propiedades de la solución"[30], por ello si cumple con las condiciones de nuestro análisis:

Donde **A** es la absorbancia a 660 nm, **c** es la concentración de la solución de azul de metileno, **b** es el tamaño de la celda y ϵ absorptividad molar.

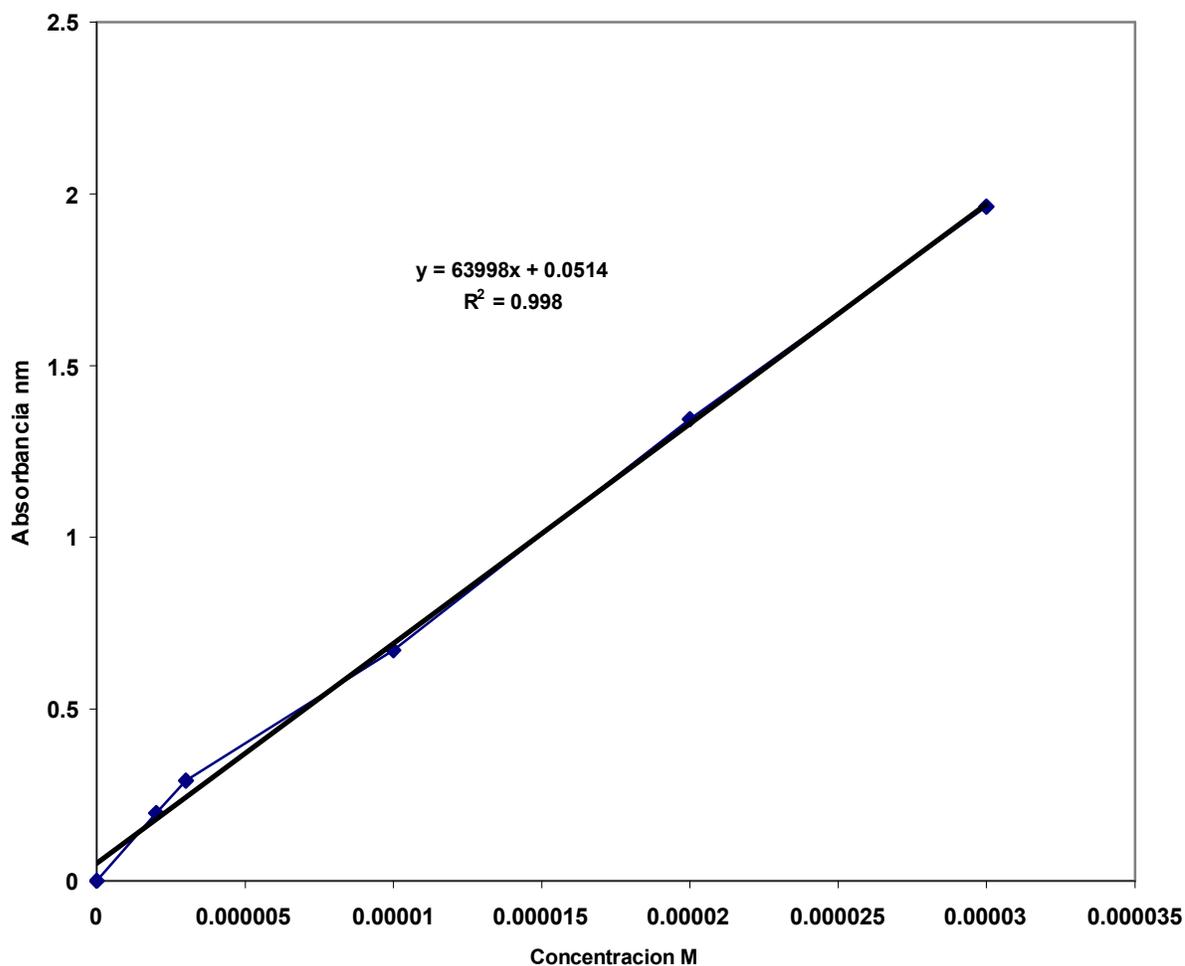


Figura 3.4 curva de calibración del azul de metileno por el método de dilución a condiciones de temperatura ambiente sin ajustar el pH.

Puesto que TiO_2 es un fotocatalizador eficaz, fácilmente disponible, relativamente barato y fotocatalizador químicamente estable, se ha presentado en la literatura de numerosos usos anteriormente mencionados. La fotocatalisis heterogénea es un proceso en el cual la iluminación

de un óxido semiconductor, generalmente anatasa o el rutilo y en nuestro caso mezcla de ambas y óxido de zinc (ZnO) marca Baker Analyzed, producen los electrones foto-excitados e^- y huecos cargados h^+ . La foto-excitación de las partículas del semiconductor por la luz UV cambian la energía de los electrones y los mueve de la banda de valencia a la banda de conducción del sólido.

La degradación completa de muchos de los agentes contaminantes orgánicos y la reducción de metales pesados como Cr (VI), son llevadas a cabo de la siguiente manera:

Para el proceso de fotodegradación de azul de metileno

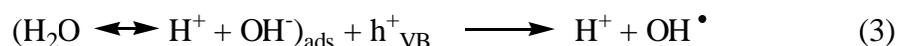
- Absorción de los fotones eficientes ($h\nu \geq E = 3.2 \text{ eV}$) para el TiO_2



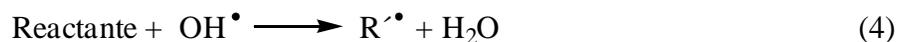
- Ionisorción de oxígeno



- Neutralización en los grupos OH^- para los grupos radicales para los huecos fotoinducidos



- Reducción de reactivo orgánico por medio de ataques sucesivos vía radicales HO^\bullet



- o por la reacción directa con los agujeros el cual es explicado en la *figura 3.4*.



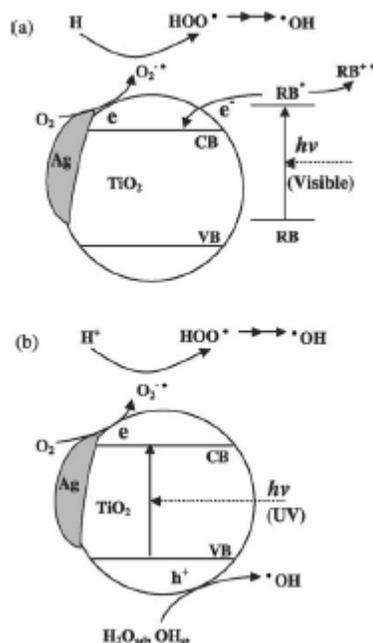


Figura 3.5. Fenómeno teórico de fotocatalisis de TiO_2 con Azul de Metileno [19].

En la **Figura 3.5** se muestra el proceso para degradar el Azul de Metileno hasta su forma más simple, CO_2 y N_2 , por el método de degradación fotocatalítica. El proceso es idéntico para el óxido de zinc y por ello no es necesario explicar dicho proceso. La pruebas consistieron en preparar una solución de azul de metileno de concentración de 10 ml de concentración 1×10^{-3} M en 200 mL de agua (efecto de dilución) para obtener una concentración 5×10^{-5} M, posteriormente se mezcló con 200 mg de TiO_2 marca Degussa P25 homogenizado por 1 h de agitación ajustándose el pH para cada prueba. Los pH's fueron 9, 4 y 3 para el TiO_2 y de 9, 7 y 3 para el ZnO. Posteriormente se realizaron las pruebas fotocatalíticas de degradación de este compuesto orgánico tomando 25 mL y exponiéndose a radiación UV con una lámpara (maraca UVP modelo B-100 de 115 V, 60 Hz y 2.5 Amper) por tiempos de 2, 4, 6, 8, 10, 20 y 30 minutos respectivamente. En la **Figura 3.6** se muestra el esquema del sistema utilizado en la experimentación de la degradación fotocatalítica del azul de metileno con ambos fotocatalizadores solos como referencia, al termino de la experimentación se realizaron las pruebas con los fotocatalizadores con depósitos de plata en la superficie, Ag/ TiO_2 y Ag/ZnO, y poder comprobar la eficiencia de los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio.

Después de terminado el proceso de fotoreacción se realizó el proceso de separación por centrifugación por 2 minutos a 13000 rpm y se midieron los absorbancias tomando el pH final de la solución y posteriormente se registro la absorbancia de la solución final, para así medir el cambio de concentración con respecto al tiempo de exposición a la luz ultravioleta por medio de el cambio de absorbancia de las muestras tratadas fotocatalíticamente, tomando como referencia las pruebas empleando únicamente los respectivos fotocatalizadores para el TiO_2 y ZnO ya que se tomaron como referencia para hacer una comparación con los fotocatalizadores de Ag/TiO_2 y Ag/ZnO respectivamente[1-3, 5, 6, 14, 15, 17].

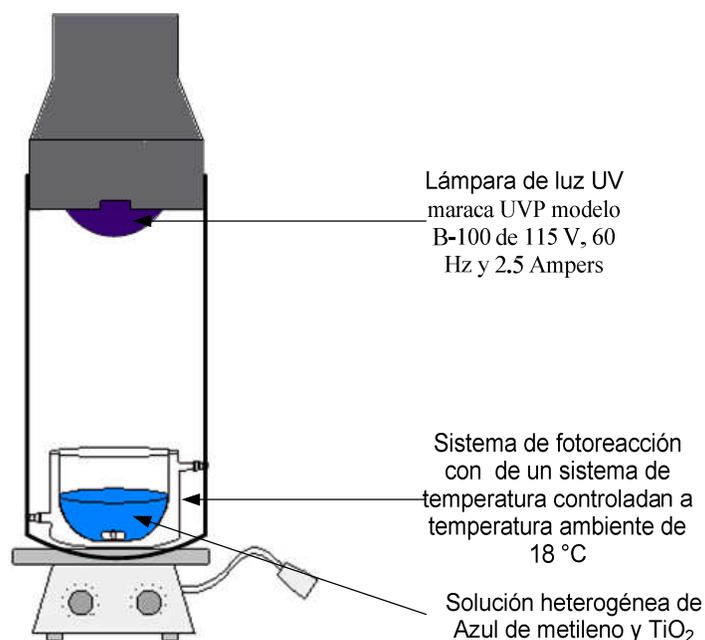


Figura 3.6 Esquema del sistema de reacción utilizado la desintegración fotocatalítica del azul de metileno controlando la temperatura de 20 °C para evitar que el calor de la lámpara evapore la muestra durante el proceso.

b) Degradación de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$.

Para la fotoreducción de Cr^{6+} se realizó la curva de calibración de dicromato de potasio en la **Figura 3.7** se muestra el espectro de absorción de y en obtuvimos la concentración de trabajo para las la solución problema de Cr (VI). Para ello se realizaron diferentes concentraciones de dicromato de potasio y a cada una de ellas se la midió la absorbancia que para este reactivo fue una absorbancia de 350 nm para obtener así la curva de calibración que se presenta en la **Figura 3.8**. La curva de calibración de Cr^{6+} da una concentración de 5×10^{-4} M como concentración inicial.

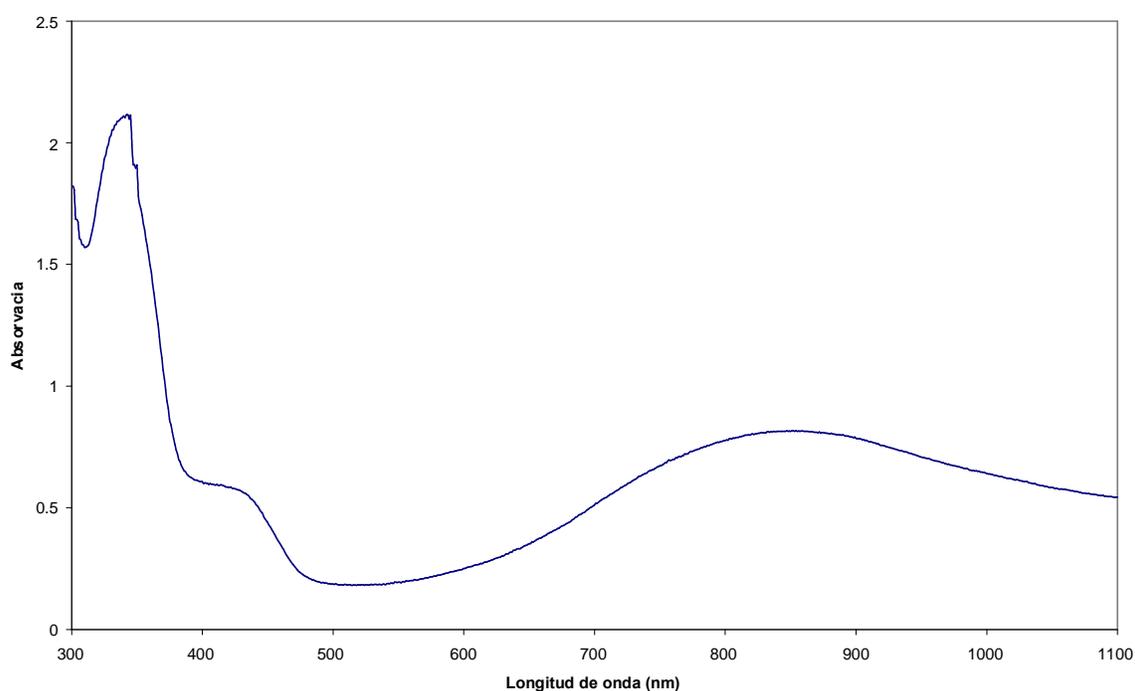


Figura 3.7 Espectro de absorción de UV de líquidos del Cr (VI).

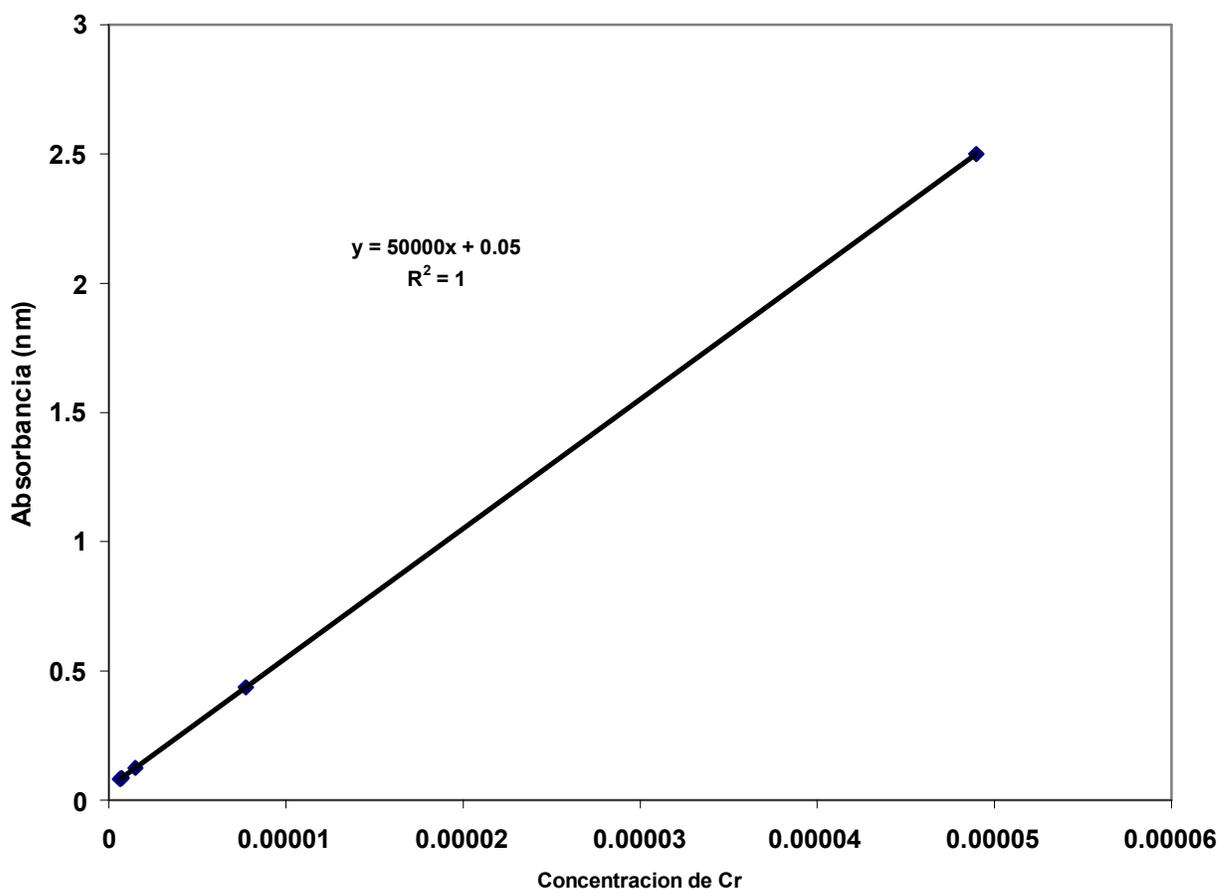


Figura 3.8. Curva de calibración de Cr⁶⁺.

El proceso de fotoreducción de Cr (VI) a Cr (III) con los óxidos semiconductores un proceso que se le adaptó un sistema en el cual se pasa un flujo de nitrógeno para evitar que el cromo (III) se oxide y regrese nuevamente a su forma hexavalente por medio de un desplazamiento de oxígeno de la solución haciendo pasar un flujo de nitrógeno y así poder cuantificar el fenómeno de reducción fotocatalítica. Para este método solo se trabajó a un pH ácido que fue de 3. La acidificación se llevó a cabo con ácido nítrico de concentración 0.1 M por que a pH's superiores tenemos que el Cr⁶⁺ reacciona con los grupos hidroxilo para formar Cr(OH)₃ y no se puede cuantificar cuanto Cr (VI) están reduciendo los fotocatalizadores debido a la saturación del equipo, tanto de los fotocatalizadores de plata depositada sobre la superficie de dióxido de titanio y óxido de zinc después del proceso de fotoreacción se realizó el proceso de separación (centrifugación por 2 minutos a 13000 rpm) y se midieron las absorbancias, se ajustaron los pH's a 7 y 9 respectivamente saturando la solución formando un coloide de color verde que satura el espectrofotómetro de UV –visible por lo cual se decidió no efectuar la fotoreducción a estos pH's.

El arreglo experimental se muestra en la *Figura 3.9* la reacción pudo seguirse por la investigación realizada para conocer la longitud de onda del Cr^{6+} en solución acuosa y un valor de pH de 5 de 350 nm [2].

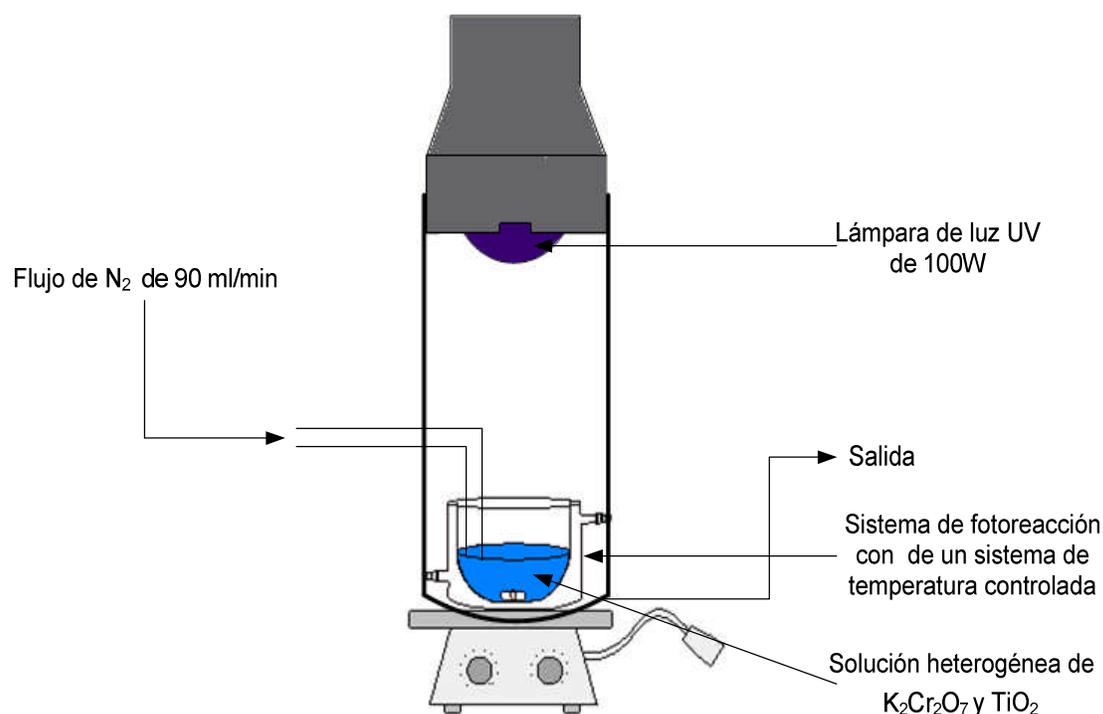
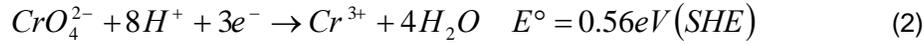


Figura 3.9 Esquema del sistema de reacción utilizado en el proceso de fotoreducción en un sistema cerrado para evitar el flujo de aire [2, 5, 15, 17, 18].

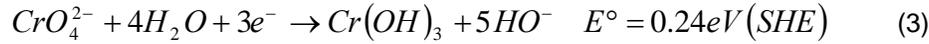
La reacción fotocatalítica ocurre principalmente sobre la superficie del fotocatalizador TiO_2 , ZnO , Ag/TiO_2 y Ag/ZnO por una absorción de Cr^{6+} sobre estos fotocatalizadores [1]. Este paso es crucial para la posterior reducción para condiciones de pH en medio ácido que en nuestro caso cuantifica la pérdida de concentración de Cr^{6+} a Cr^{3+} la cual se midió por medio del cambio de concentración de la muestra a pH de 3 debido a la saturación del equipo como ya fue explicado con anterioridad y por esto solo se efectuaron las fotoreacciones a pH 3. Para la reacción teórica de la fotoreducción del cromo Cr^{6+} las cuales son mediante la exposición del fotocatalizador con luz UV, las reacciones presentes son las siguientes:



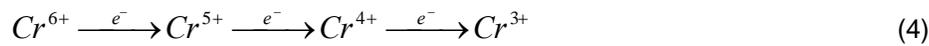
Para soluciones acuosas en medio neutro pH = 3 para:



Para soluciones acuosas en medio básico (pH ≥ 7):



La reacción inducida por los electrones es sucesiva pero es lenta



También se lleva a cabo una reacción indirecta con el Ti^{3+} ocurriendo una reacción de generación de electrones como lo indican las reacciones siguientes:



El fenómeno se muestra en la figura 3.10 que muestra la interacción del fotocatalizador y el Cr^{6+} en el proceso de reducción fotocatalítica.

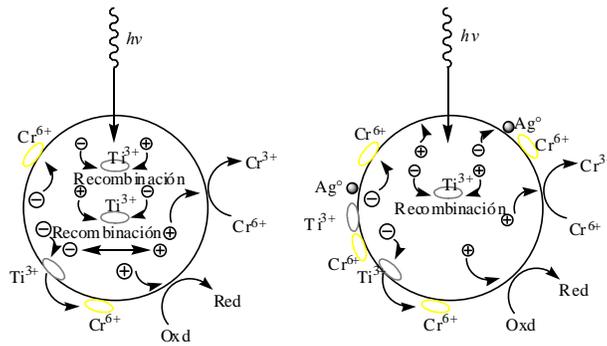


Figura 3.10 Se muestra la reacción entre el fotocatalizador y el Cr^{6+} para convertirse en Cr^{3+} [18].

4. Resultados y Discusión

A continuación se discutirán los resultados de la parte experimental los cuales son, primero la formación de las partículas de plata depositada sobre la superficie de los óxidos metálicos (TiO_2 y ZnO) y su estudio por UV-visible para determinar el estado de oxidación de la plata, posteriormente se calcularon los diámetros promedio de partícula y finalmente se muestran las pruebas fotocatalíticas tanto para el azul de metileno así como el dicromato de potasio.

4.1 Estado de oxidación

Pruebas de UV visible para las muestras de plata depositadas sobre dióxido de titanio (Ag/TiO_2) y sobre el óxido de zinc (Ag/ZnO).

Después de realizar el depósito de plata en ambos soportes mediante el método de depósito precipitación con hidróxido de sodio, y haberse realizado las reducciones de las partículas de plata depositadas sobre los soportes de óxidos metálicos se realizó un espectro de absorción de sólidos. Primero para el soporte Figura 4.1 y posteriormente para las muestras de los fotocatalizadores tratados térmicamente y así identificar la presencia de plata en ambos fotocatalizadores. Inicialmente se muestra en Figura 4.1. se muestra una banda de absorción entre 200 y 500 nm debida a las bandas de transferencia de carga del TiO_2 .

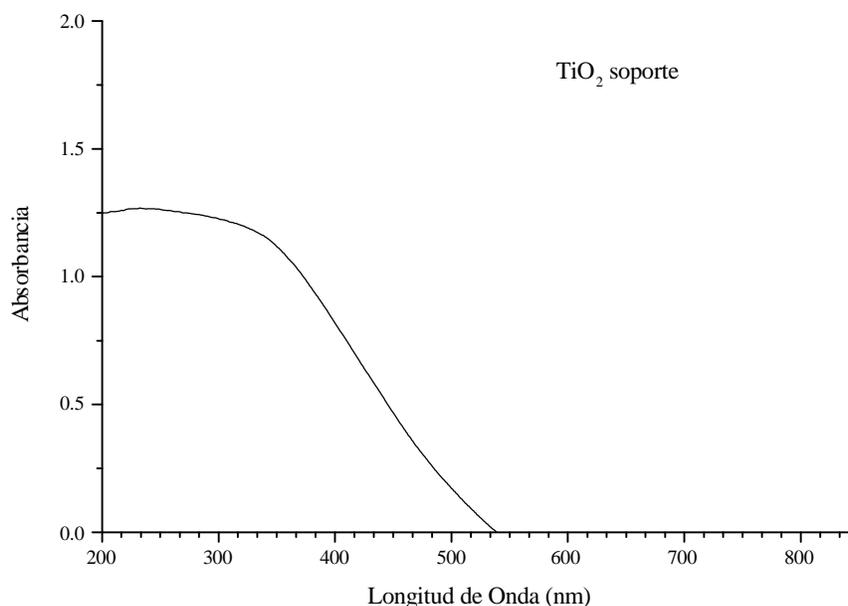


Fig. 4.1 Espectro de precursor o soporte (TiO_2) en condiciones de completa oscuridad.

En la **Figura 4.2** se muestra el espectro de absorción para el TiO_2 el cual no tiene depósitos de plata en la superficie, el resultado de esta muestra es el de tener una referencia del soporte antes de efectuar el depósito de plata, para comprobar si realmente se encuentra plata metálica y poder estudiar su eficiencia como fotocatalizador. La presencia de plata depende de su tratamiento térmico. Algunas muestras se trataron con aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y otras con hidrógeno a temperaturas de 400 y $500\text{ }^\circ\text{C}$.

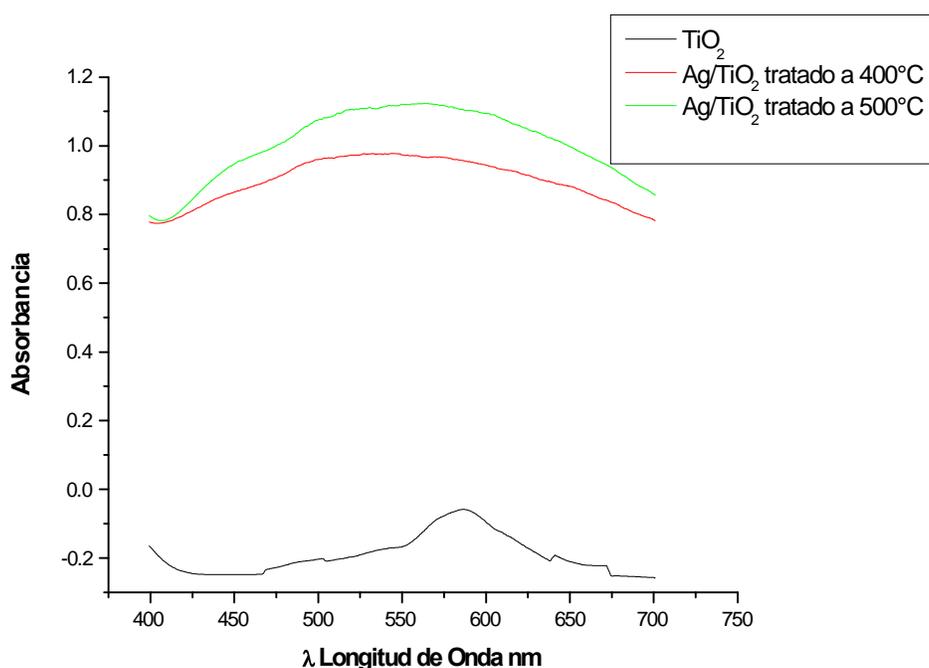


Figura. 4.2 Espectro de precursor o soporte (TiO_2) y de las muestras con plata depositada a diferentes temperaturas y la misma cantidad de muestra.

La comparación entre el espectro de UV-Visible del soporte y el de las muestras conteniendo plata (Figura 4.2) nos muestra que en el caso de las muestras de Ag/TiO_2 tratadas a 400 y 500°C se presenta una banda de absorción muy amplia, entre 400 y 700 nm , que esta asociada con la presencia de pequeños cristales de plata [10], la muestra que contiene mayor cantidad de plata en estado de oxidación Ag° fue la tratada térmicamente a 500°C usando como gas reductor hidrógeno. La muestra tratada en aire no esta incluido en la Figura 4.2 debido a que esta muestra inicialmente no se presentó ninguna banda pero después de unos segundos comenzó a aparecer

la banda característica de plasmón a (400 nm) en la muestra tratada con aire. Esto es debido a que el fotocatalizador Ag/TiO₂ 400° con aire es sensible a la luz UV del equipo ya que empieza a reaccionar con esta y la muestra se reduce.

Pruebas de UV visible para los depósitos de plata sobre Óxido de Zinc Ag/ZnO.

En la figura 4.3 se muestra primeramente el espectro de absorción del óxido de zinc comercial a fin de comprobar la existencia de depósitos de plata sobre la superficie de este soporte.

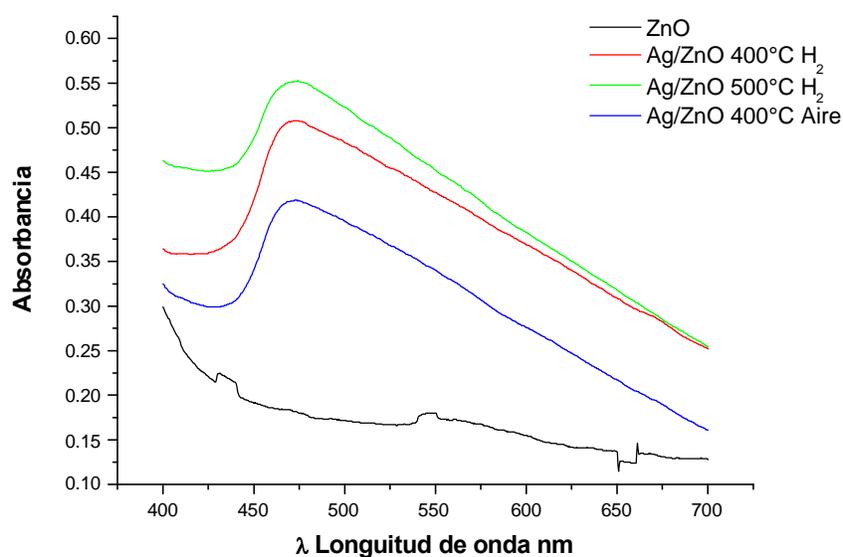


Fig. 4.3 Espectro de precursor o soporte (ZnO) y de las muestras con plata depositada a diferentes temperaturas y la misma cantidad de muestra.

Como podemos apreciar en los espectros de las muestras tratadas térmicamente a 400 y 500 ° con hidrógeno y aire a 400 ° C, tenemos partículas de plata en estado metálico sobre la superficie del soporte. El espectro de color negro pertenece al soporte y los colores rojo, azul y verde muestran los espectros de los fotocatalizadores preparados por el método de depósito precipitación con hidróxido de sodio. En los espectros de las especies de Ag/ZnO la banda asociada con las especies de plata en estado metálico las cuales corresponden a los colores azul, rojo y verde. Con esto confirmamos la presencia del depósito de plata en la superficie del óxido de zinc.

Por medio de esta técnica concluimos que el depósito de plata sobre ambos soportes se encuentra en forma metálica, en conclusión las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica para calcular el tamaño de partículas de plata en ambos soportes (TiO₂ y ZnO).

La obtención de espectros de absorción se realizó en varios predecesores, y en todos se observó que no mostraban la banda de plasmón, no importando que hubiera variación en el tiempo de preparación o en la cantidad de plata empleada, lo cual nos indicaba que si el predecesor tenía plata, éste no se encontraba en forma metálica.

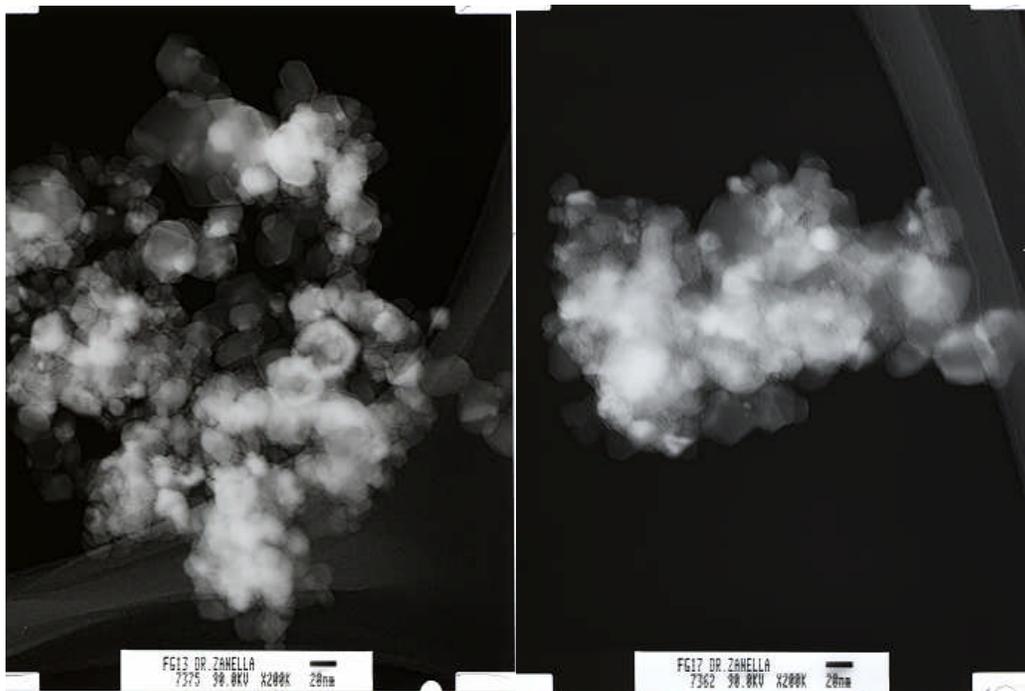
4.2 Tamaño de partícula.

Como se comprobó la presencia de plata en forma metálica las muestras obtenidas de los fotocatalizadores (Ag/TiO₂ y Ag/ZnO) fueron analizadas por medio de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). Las muestras elegidas se presentan en la **Tabla 4.1** todas las muestras fueron sintetizadas con un tiempo de 7 h y un flujo de 90 ml/min variando únicamente el gas y la temperatura del tratamiento térmico.

Tabla 4.1 Tratamientos térmicos para la reducción de plata sobre dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO).

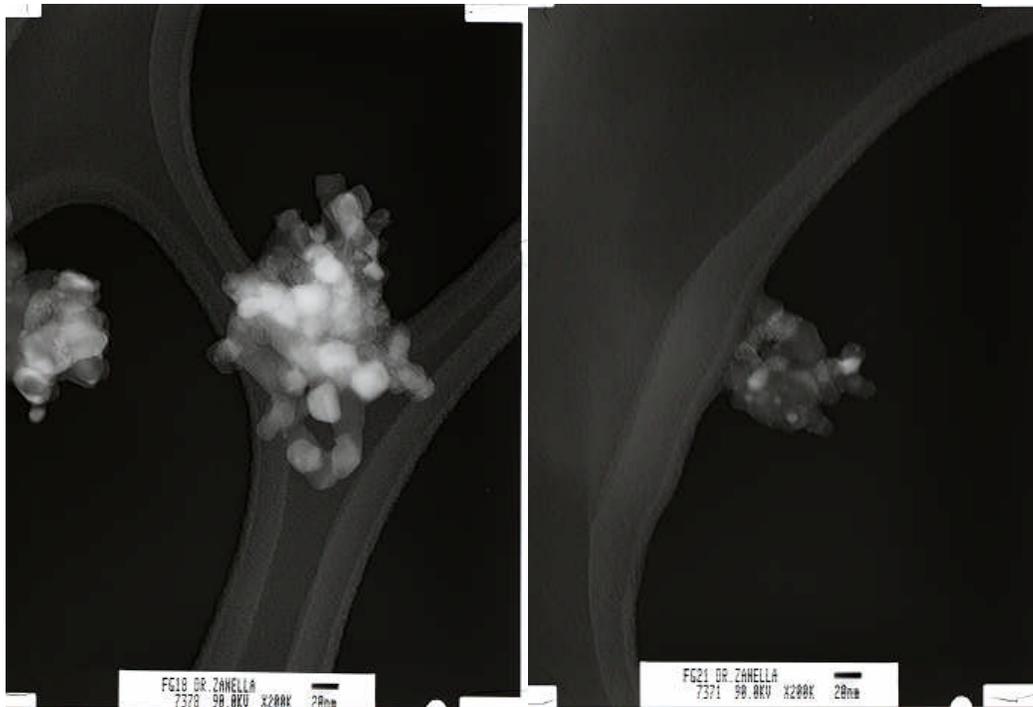
Fotocatalizador	Clave	Gas	Temperatura °C
Ag/TiO ₂	FG-13	H ₂	400
	FG-17	H ₂	500
	FG-18	AIRE	400
	FG-21	H ₂	550
Ag/ZnO	FG-34	H ₂	400
	FG-35	H ₂	500
	FG-36	AIRE	400

Figura 4.3 Fotografías obtenidas por TEM de Ag/TiO₂:



a) Ag/TiO₂ tratada en H₂ a 400°C

b) Ag/TiO₂ tratada en H₂ a 500°C



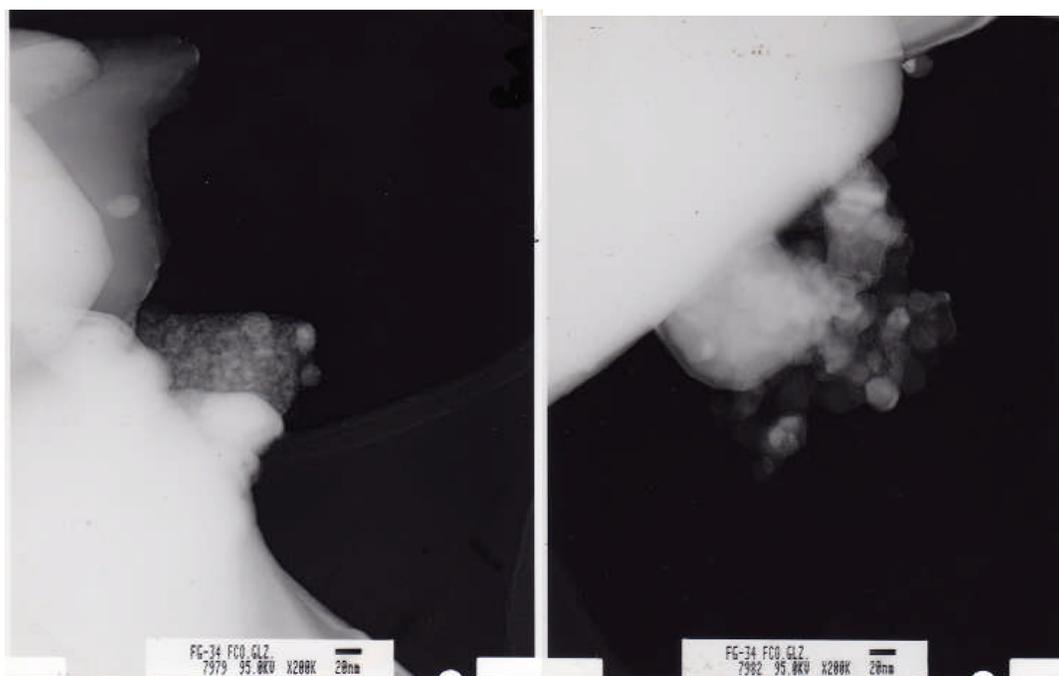
c) Ag/TiO₂ tratada en Aire a 400°C

d) Ag/TiO₂ tratada en H₂ a 550°C

Primero con las muestras de plata sobre dióxido de titanio. Inicialmente se clasifican las fotografías. Posteriormente se realizó el conteo de las partículas para conocer el diámetro promedio de partícula. A continuación mostramos los resultados obtenidos a través del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) para ambos fotocatalizadores los de Ag/TiO_2 y Ag/ZnO . Primero con las muestras del fotocatalizador de plata sobre dióxido de titanio (Ag/TiO_2) y se realizó la comparación entre las diferentes muestras con los diferentes gases de acarreamiento y los diferentes tratamientos térmicos empleados.

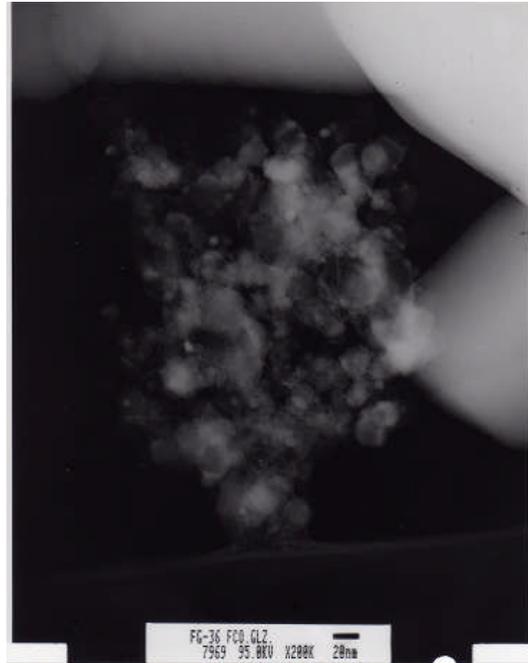
En las **Figuras 4.3a, b, c y d** nos muestran las imágenes de las muestras de dióxido de titanio con partículas de plata (Ag/TiO_2). Todas las muestras fueron tratadas a un tiempo de calcinación de 7 h. La **Figura 4.3a** corresponde a la muestra FG-13 que fue tratada con hidrógeno como gas reductor y 400°C . La **Figura 4.3b** corresponde a la muestra FG-17 la cual fue tratada con el mismo gas reductor, pero a una temperatura de 500°C . La **Figura 4.3c** corresponde a la muestra FG-18 la cual es tratada con aire como gas reductor y un tratamiento térmico de 400°C . La **Figura 4.3d** corresponde a la muestra FG-21 que fue tratada con hidrógeno como gas reductor a 550°C .

Figura 4.4 Fotografías obtenidas por TEM de Ag/ZnO :



a) Ag/ZnO tratada en H_2 a 400°C

b) Ag/ZnO tratada en H_2 a 500°C



c) Ag/ZnO tratada en H₂ a 400°C

En las **figuras 4.4a, b y c** nos muestran las imágenes de las muestras de óxido de zinc con partículas de plata (Ag/ZnO). Al igual que las muestras de Ag/TiO₂, todas las muestras fueron tratadas a un tiempo de calcinación por 7 h. La **Figura 4.4a** corresponde a la muestra FG-34 que es la muestra tratada con hidrógeno como gas reductor y 400°C de temperatura. La **Figura 4.4b** corresponde a la muestra FG-35 la cual fue tratada con el mismo gas reductor, pero un tratamiento térmico a una temperatura de 500 °C. La **Figura 4.4c** corresponde a la muestra FG-36 la cual es tratada con aire como gas reductor y un tratamiento térmico de 400°C. Las cuales fueron sintetizadas por el método de depósito precipitación con NaOH

Con las imágenes obtenidas en microscopia electrónica de transmisión de los dos fotocatalizadores se realizó el conteo de partícula de los diferentes fotocatalizadores mediante un programa especializado (Contage de Particule V2 Source Particule 2) para conocer los diámetros por medio de las partículas de Ag. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Diámetro de partícula promedio de ambos fotocatalizadores, plata sobre dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO) el tamaño de soporte ver introducción.

Fotocatalizador	Clave	Gas	Temperatura °C	Diámetro de partícula nm (\bar{d})
Ag/TiO₂	FG-13	H ₂	400	4.74
	FG-17	H ₂	500	2.54
	FG-18	AIRE	400	2.0
	FG-21	H ₂	550	2.18
Ag/ZnO	FG-34	H ₂	400	2.0
	FG-35	H ₂	500	1.54
	FG-36	AIRE	400	-----

En la **Tabla 4.2** mostramos los conteos de partículas de los dos fotocatalizadores (TiO₂ y ZnO) los cuales fueron encontrados por medio de un método estadístico y obtenemos que los diámetros de partícula son de 1-5 nanómetros en ambos fotocatalizadores. En la muestra FG-36 (Ag/ZnO tratada en aire) no se encontraron partículas debido a que la Ag^o está depositada en forma de cristales muy pequeños bidimensionales de óxido de plata y por lo que no se reporta el valor de tamaño de partícula de dicha muestra. Con los datos obtenidos en la tabla anterior se procedió a cuantificar la efectividad de los fotocatalizadores en la degradación de azul de metileno y dicromato de potasio.

4.3 Pruebas fotocatalíticas

4.3.1 Degradación de Azul de Metileno

4.3.1.1 Catalizadores preparados con TiO_2

Después de realizar el análisis por UV-Visible de ambos fotocatalizadores y de conocer el tamaño promedio de las partículas de plata sobre la superficie de ambos soportes (TiO_2 y ZnO) realizamos pruebas fotocatalíticas para conocer la efectividad de ambos fotocatalizadores y compararlos con los obtenidos empleando únicamente el dióxido de titanio y el óxido de zinc. Inicialmente mostraremos los resultados obtenidos en la degradación de una solución de azul de metileno llevadas a cabo con el método de fotocatalisis heterogénea descrito en la **sección 3.5** de la parte experimental, para pH's 3, 4 y 9. Los resultados obtenidos serán presentados en ese orden inicialmente para el dióxido de titanio.

Primero presentamos los datos obtenidos de absorbancia para el azul de metileno a un pH de 3 cuando se ajusto el pH después de la reacción no hubo cambios significativos de pH, en la **Figura 4.5**. En esta figura (**Figura 4.5**) se muestra la concentración del azul de metileno en función del tiempo de exposición a la luz Ultravioleta. Como puede observarse el soporte por si mismo tiene propiedades fotocatalíticas. En lo que se refiere a los diferentes catalizadores de plata sobre la superficie del dióxido de titanio. En la **Figura 4.5** se muestra que el mejor catalizador es el que tiene un tratamiento térmico usando como gas de tratamiento térmico al hidrógeno a una temperatura de $550^\circ C$ ya que con ese se obtiene la mayor degradación fotocatalítica en función del tiempo de exposición, en un tiempo corto de exposición a la luz UV. Esto puede deberse a que a $500^\circ C$ la plata se encontraba mayoritariamente reducida, además de que como se muestra en la Tabla 4.2 el catalizador Ag/TiO_2 tratado en H_2 a $550^\circ C$ es el que presenta la mejor actividad fotocatalítica ($\bar{d} = 2.1nm$) de las 3 muestras tratadas con H_2 .

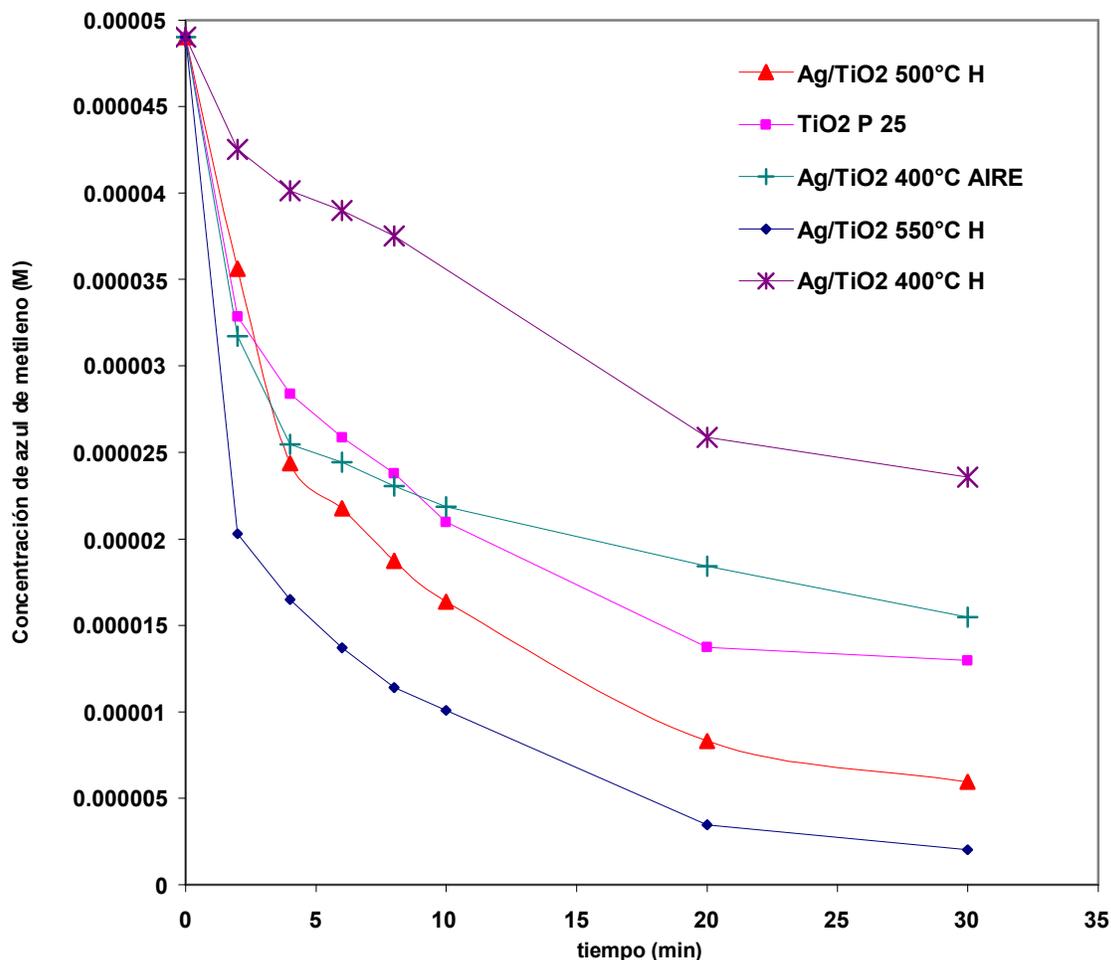


Figura 4.5 Reacciones efectuadas degradación de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 3 y condiciones de temperatura controlada de 10 °C.

Es importante hacer notar que también la muestra de de Ag/TiO₂ tratada en H₂ a 500 °C es mas activa fotocatalíticamente que la muestra de TiO₂, mientras que la muestra de Ag/TiO₂ tratada en aire presenta una actividad similar a la del TiO₂ a bajos tiempos de reacción y a tiempos mayores la muestra de TiO₂ es ligeramente mas activa. Finalmente la muestra de Ag/TiO₂ tratada a 400 °C en H₂ es menos activa que la muestra de TiO₂. Esto pudo ser debido tanto a que la plata se encontraba en estado oxidado como a que las partículas de Ag observadas por TEM fueron grandes ($\bar{d} = 4.7nm$).

La **Figura 4.6** muestra el porcentaje en que se descompone el azul de metileno conforme transcurre el tiempo de exposición en la reacción para cada uno de los fotocatalizadores. Para la descomposición de azul de metileno a pH 3 encontramos que el fotocatalizador de plata tratado térmicamente a 550 °C descompone una concentración de 5×10^{-5} M a una de 2×10^{-6} M que esto es un porcentaje de 95.6%, que es mucho mayor con respecto al del dióxido de titanio que es de un 73.2 %, teniendo una diferencia entre ambos en cuanto a porcentaje de eficiencia de 22.4% del Ag/TiO₂ con respecto al TiO₂. La tendencia para el resto de los catalizadores es la misma que la presentada en la **Figura 4.5** con lo cual tenemos que nuestro mejor fotocatalizador es el Ag/TiO₂ tratado térmicamente a 550 °C y un tamaño de partícula promedio de 2.2 nm por lo que en este caso es mas viable utilizar este fotocatalizador para pH menores de 3 para el tratamiento de aguas residuales a pH ácido.

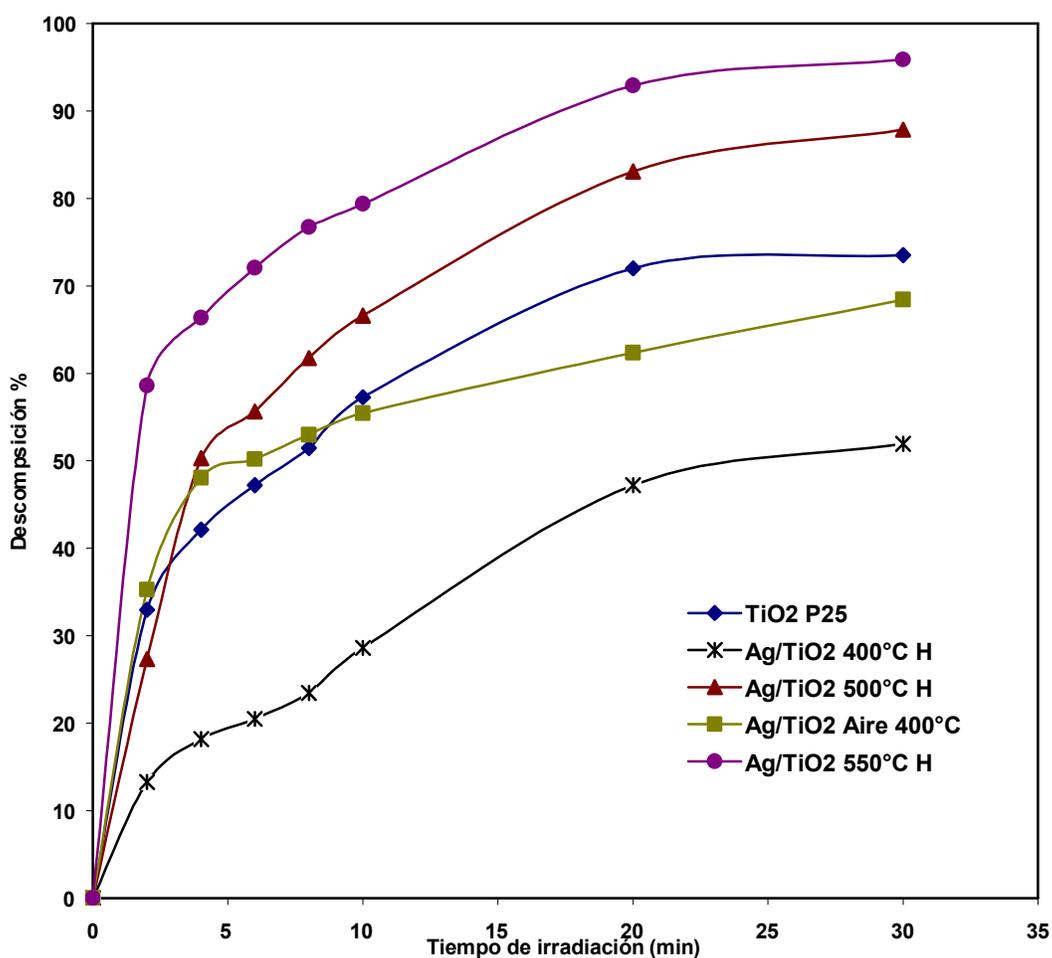


Figura 4.6 Porcentaje de conversión de reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno a pH 3 y condiciones de temperatura controlada de 10 °C.

En la **Figura 4.7** se presenta los resultados de concentración de azul de metileno respecto al tiempo de exposición a la luz UV obtenidos cuando el pH de la solución de azul de metileno se fijó en 4 para las 4 muestras Ag/TiO₂ y TiO₂. Como puede observarse, la muestra tratada en H₂ a 500 °C fue la que presentó la mayor actividad hacia la degradación del azul de metileno. La muestra tratada a 550 °C que a pH 3 presentó la mayor actividad catalítica, en este caso presenta a tiempos bajos de exposición al UV una degradación ligeramente mayor a la de la muestra de TiO₂, mientras que a tiempos mayores a 15 minutos de exposición la actividad catalítica de la muestra de Ag/TiO₂ tratada a 550 °C es ligeramente menor que la del TiO₂. Como en el caso en el que el pH se fijó a 3 en este caso las muestras tratadas en aire como en H₂ a 400 °C fueron menos activas que la muestra de TiO₂.

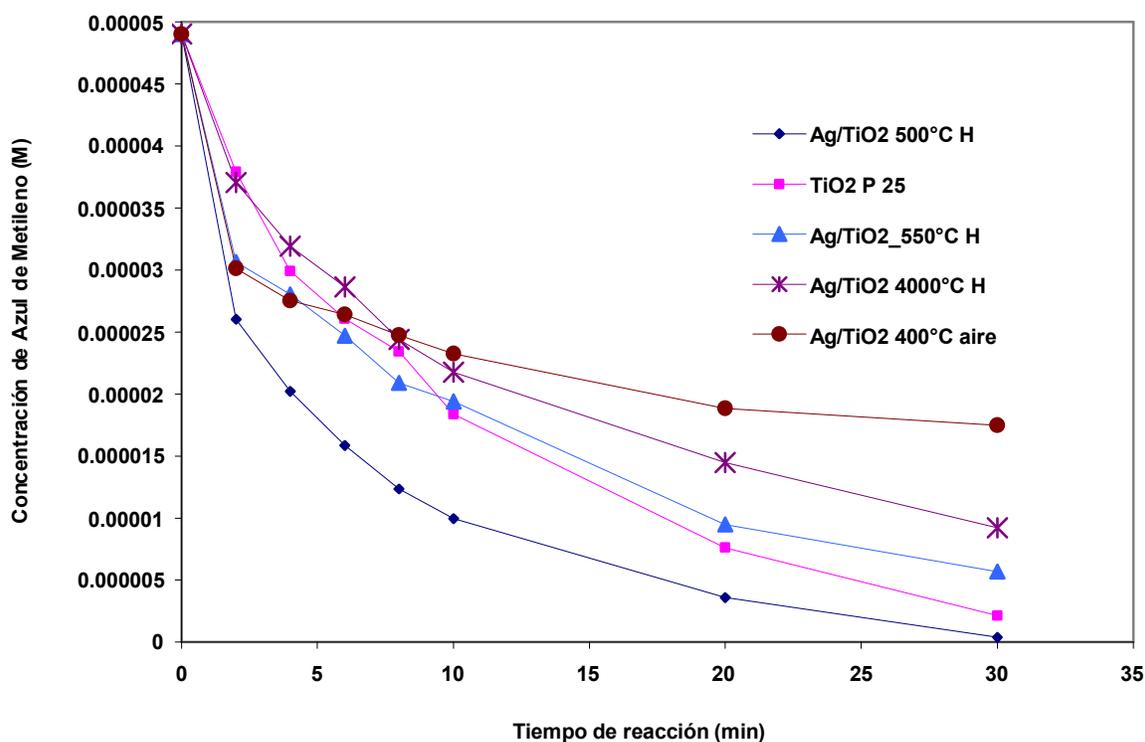


Figura 4.7 Reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 4 sin ajustar el pH y condiciones de temperatura controlada de 10 °C.

La **Figura 4.8** muestra el porcentaje en que se descompone el azul de metileno conforme transcurre el tiempo de exposición en la reacción para cada uno de los fotocatalizadores. Para la descomposición de azul de metileno a pH 3 encontramos que el fotocatalizador de plata tratado

térmicamente a 500 °C descompone una concentración de 5×10^{-5} M a una de 3.98×10^{-7} M que esto es un porcentaje de 99.1%, que es mucho mayor con respecto al del dióxido de titanio que es de un 95.6 %, teniendo una diferencia entre ambos en cuanto a porcentaje de eficiencia de 3.5 % mayor del Ag/TiO₂ con respecto al TiO₂, con lo cual tenemos que el mejor fotocatalizador es el Ag/TiO₂ tratado térmicamente a 500 °C y un tamaño de partícula promedio de 2.54 nm, una de las ventajas de esta prueba a este pH es el de que se tiene una condición mas cercana al pH del agua.

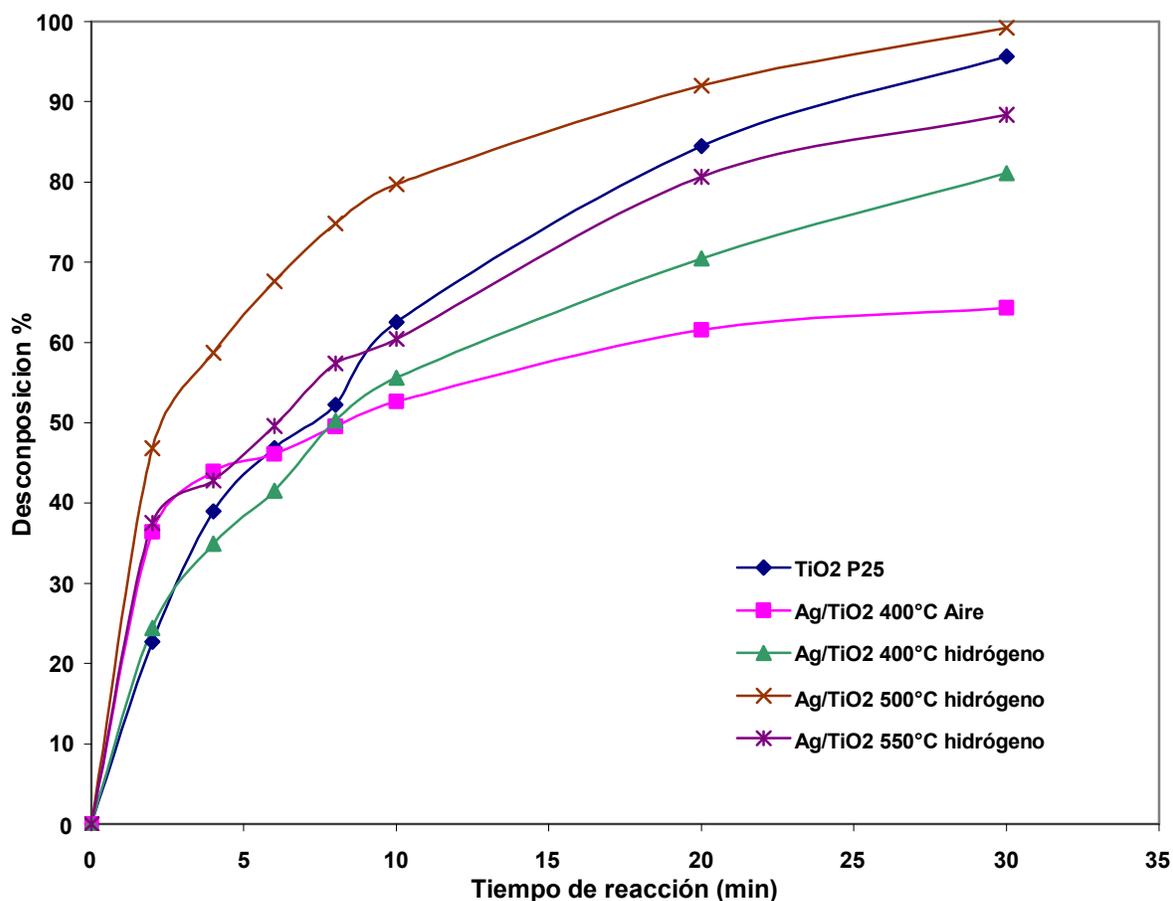


Figura 4.8 Porcentaje de conversión de reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 4.

En la **Figura 4.9** se muestran los resultados de concentración de azul de metileno contra el tiempo de reacción del TiO₂ y de las muestras de Ag/TiO₂ tratadas a diferentes temperaturas cuando el pH de la solución se fijó en 9. En dicha figura se observa que en prácticamente todo el rango de

tiempos de reacción, la muestra de TiO_2 sin plata presenta una mayor degradación de azul de metileno. La muestra Ag/TiO_2 tratada a 500°C presenta una actividad catalítica casi idéntica a la del TiO_2 , mientras que el resto de las muestras de Ag/TiO_2 son menos activas, presentando la menor actividad la muestra de Ag/TiO_2 tratada con aire. Después de realizadas las pruebas para los 5 fotocatalizadores, encontramos que la **Figura 4.9** que la eficiencia es muy buena para todos los fotocatalizadores en cuanto a concentración de azul de metileno descompuesto en el mismo tiempo de reacción. Los resultados presentados muestran que dióxido de titanio, presenta la mejor actividad en función del tiempo de exposición, además de que en un tiempo muy corto de exposición a la luz UV degrada una parte importante del azul de metileno presente en la solución. El mejor fotocatalizador es el TiO_2 pero como se muestra en la **Figura 4.9** la diferencia es muy pequeña al principio es muy parecido a del Ag/TiO_2 tratado a 500°C la diferencia en cuanto a porcentaje se expresa en la **Figura 4.10**.

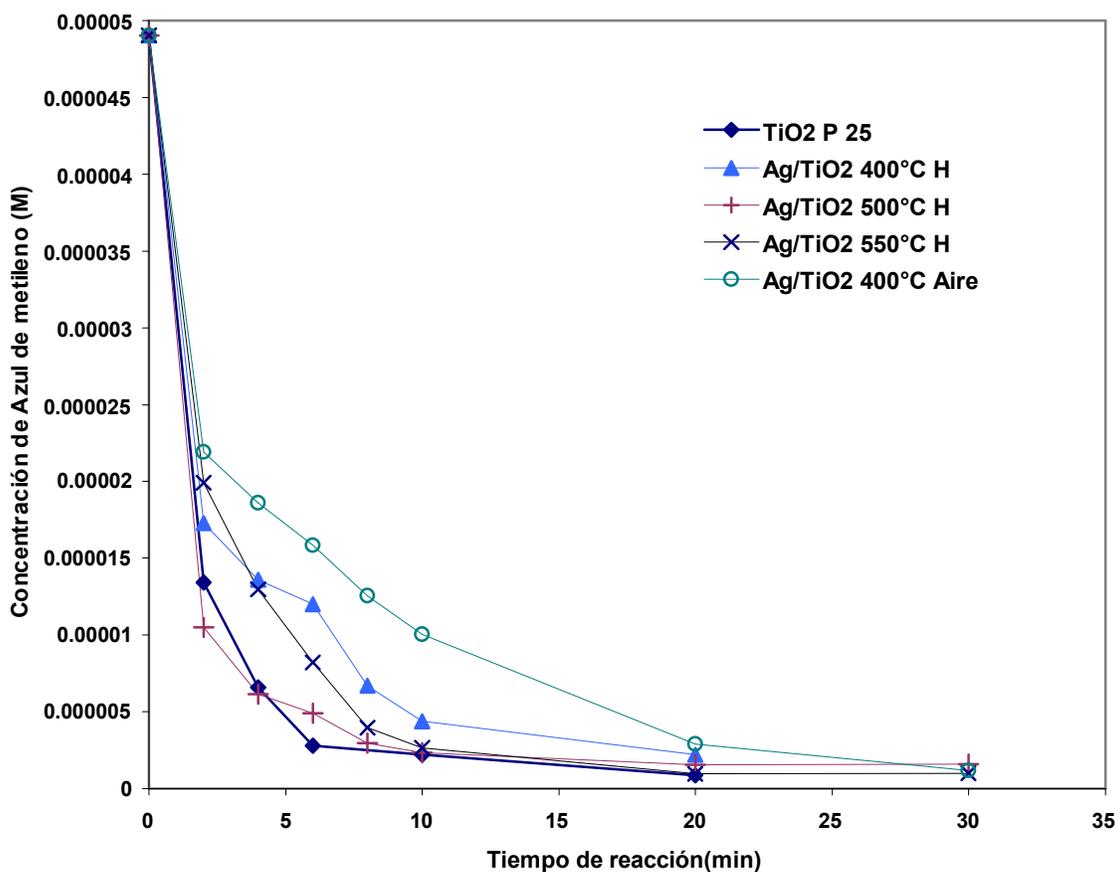


Figura 4.9 Reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 9 con fotocatalizadores a base de TiO_2 y condiciones de temperatura controlada de 10°C .

La **Figura 4.10** muestra el porcentaje en que se descompone el azul de metileno conforme transcurre el tiempo de exposición en la reacción para cada uno de los fotocatalizadores. Como puede observarse a pH 9 el soporte ya descompone una concentración de 5×10^{-5} M a una de 8.6×10^{-7} M en un tiempo de 30 minutos, esto es un porcentaje de 98.24 %, que es mucho mayor con respecto a lo que se lograba a pH's ácidos, en los que se alcanzaba de descomposición de 94.28 % del azul de metileno. En comparación con la plata (Ag/TiO_2) a 500°C en H_2 que es el mejor de los catalizadores de Ag. La diferencia entre ambos en cuanto a porcentaje de eficiencia de descomposición a un tiempo de 6 minutos es de 4.25 % mayor en el caso del TiO_2 con respecto al Ag/TiO_2 , con lo cual tenemos que el mejor fotocatalizador a pH 9 es el TiO_2 con una ligera diferencia en cuanto a la descomposición a un tiempo de 6 minutos en comparación a la del fotocatalizador Ag/TiO_2 tratado térmicamente a 500°C y un tamaño de partícula promedio de 2.54 nm.

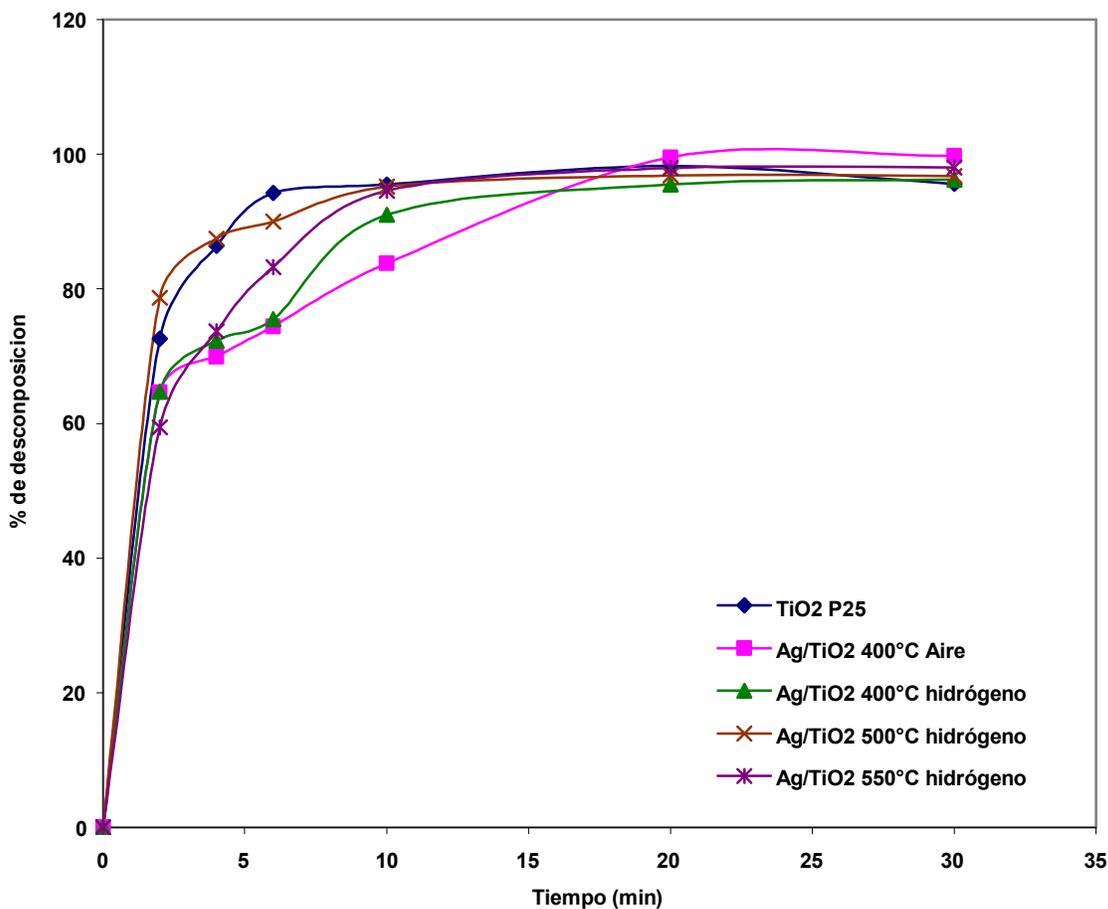


Figura 4.10 Porcentaje de conversión de reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 9.

4.3.1.2 Catalizadores preparados con ZnO

En la **Figura 4.11** se presentan los datos de concentración de azul de metileno contra el tiempo de exposición a la luz UV para una solución de azul de metileno a pH 3. Los resultados obtenidos muestran que en todos los casos las muestras de Ag/ZnO presentaron una mayor actividad fotocatalítica que el ZnO puro, que por si solo presenta propiedades fotocatalíticas hacia la degradación del azul de metileno. Como puede observarse en la **Figura 4.11** los catalizadores de Ag/ZnO que muestran una mayor actividad hacia la degradación del azul de metileno fueron los tratados a 400 y 500 °C en hidrógeno, siendo la actividad de ambos prácticamente la misma, a pesar de que el tamaño de partícula de la plata varió de 1.54 nm para la muestra a 500 °C respecto a la muestra a 400 °C que presentó partículas de 1.96 nm en promedio. La muestra tratada en aire a 400 °C fue menos activa que las tratadas en hidrógeno pero es más activa que en ZnO puro. En la **Figura 4.11** se muestra que los mejores fotocatalizadores resultaron ser los reducidos en hidrógeno y una temperatura de 400 °C y 500°C ya que con ambos se obtuvo la mejor degradación fotocatalítica en un tiempo muy corto de exposición a la luz UV.

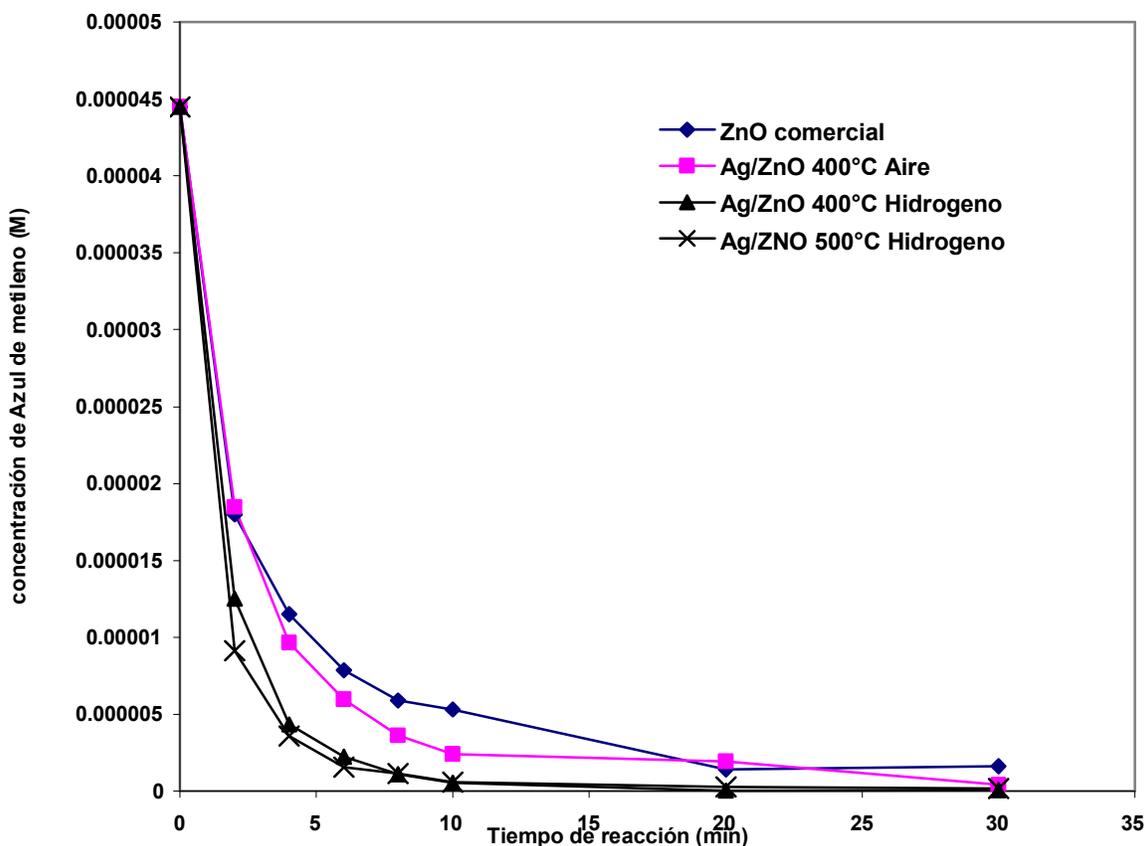


Figura 4.11 Reacciones efectuadas mediante la descomposición fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 3 con fotocatalizadores a base de ZnO y condiciones de temperatura controlada de 10 °C.

La **Figura 4.12** muestra el porcentaje de descomposición del azul de metileno en función del tiempo transcurrido durante el tiempo de exposición en la reacción para cada uno de los fotocatalizadores. Las muestras de Ag/ZnO tratadas térmicamente a 400°C y 500 °C a pH 3 descomponen el azul de metileno de una concentración de 4.45×10^{-5} M a una de 5.4×10^{-8} M, esto es un porcentaje de 99.68%, que es mucho mayor con respecto al del óxido de zinc que es de un 96.7 %, teniendo una diferencia entre ambos en cuanto a porcentaje de eficiencia de 2.98 % mayor del Ag/ZnO con respecto a el ZnO, con lo cual tenemos que los mejores fotocatalizadores para una solución a pH de 3 son los Ag/ZnO tratados térmicamente a 400°C y 500 °C con un tamaño de partícula promedio de 1.54 y 1.96 nm respectivamente.

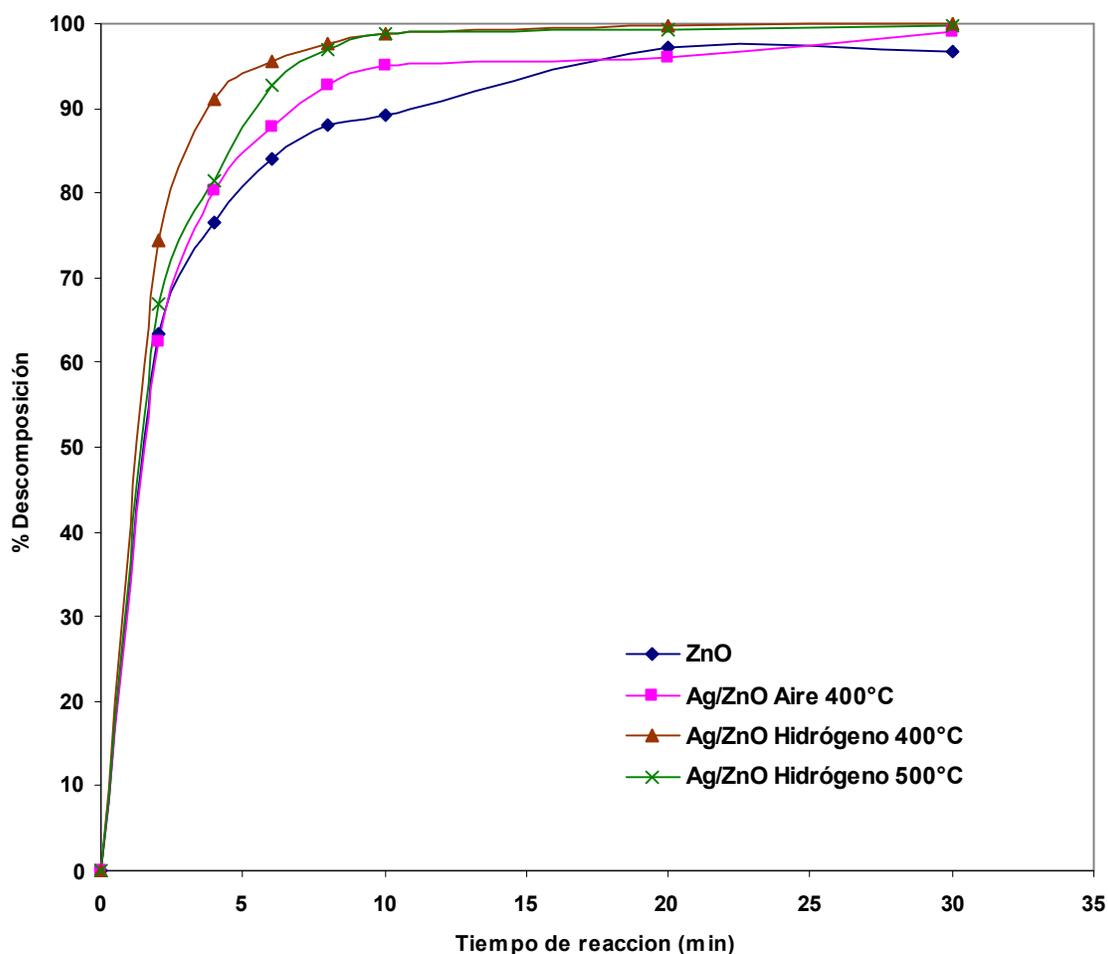


Figura 4.12 Porcentaje de conversión de reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 3.

La **Figura 4.13** muestra la concentración de azul de metileno contra el tiempo de reacción para las muestras de Ag/ZnO y en ZnO para una solución a la que se fijó el pH en 7, en esta figura se

puede observar que las muestras a las que se les depositó plata y se trataron térmicamente son ligeramente más activas que la del ZnO puro, sin embargo cabe remarcar el hecho de que a este pH cualquiera de las muestras preparadas presenta una alta actividad. Los mejores fotocatalizadores en este caso fueron los de plata tratados con hidrógeno y 400 y 500°C, con ambos obtuvimos excelentes resultados en la reacción fotocatalítica, el tiempo de exposición así como una buena degradación de azul de metileno en un tiempo muy corto de exposición a la luz UV, esto se debe probablemente a que la temperatura mayor pero aunque el tiempo de reducción es el mismo para todos los fotocatalizadores de plata que fue de 7 hrs., debido a esto tenemos una mejor distribución de las partículas.

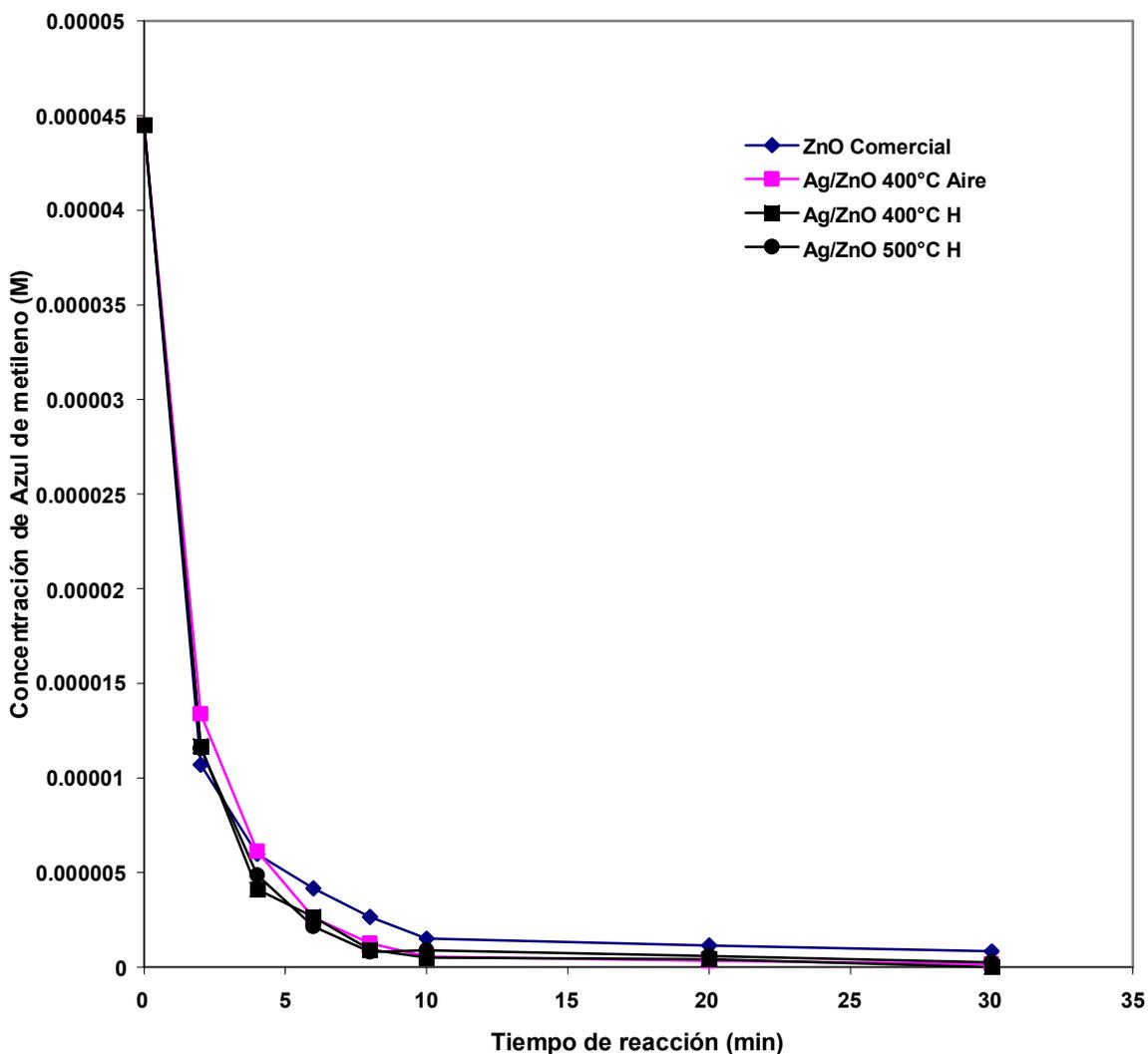


Figura 4.13 Reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 7 y condiciones de temperatura controlada de 10 °C.

La **Figura 4.14** muestra la conversión de azul de metileno respecto al tiempo y la tendencia que se observa es la misma que en la **Figura 4.14**. Para la descomposición de azul de metileno a pH 7, encontramos que los fotocatalizadores de plata tratados térmicamente a 400 y 500 °C descomponen una concentración de 4.45×10^{-5} M a una de 1×10^{-8} M que esto es un porcentaje de 99.97%, que es mayor con respecto al del óxido de zinc que es de un 98.7 %, teniendo una diferencia entre ambos en cuanto al porcentaje de eficiencia de 1.27 % mayor del Ag/ZnO con respecto a el ZnO, con lo cual tenemos que nuestros mejores fotocatalizadores son los Ag/ZnO tratados térmicamente a 400°C y 500 °C con un tamaño de partícula promedio de 1.54 y 1.96 nm respectivamente. Una de las ventajas de esta prueba a este pH es que se tiene una condición más cercana el pH del agua.

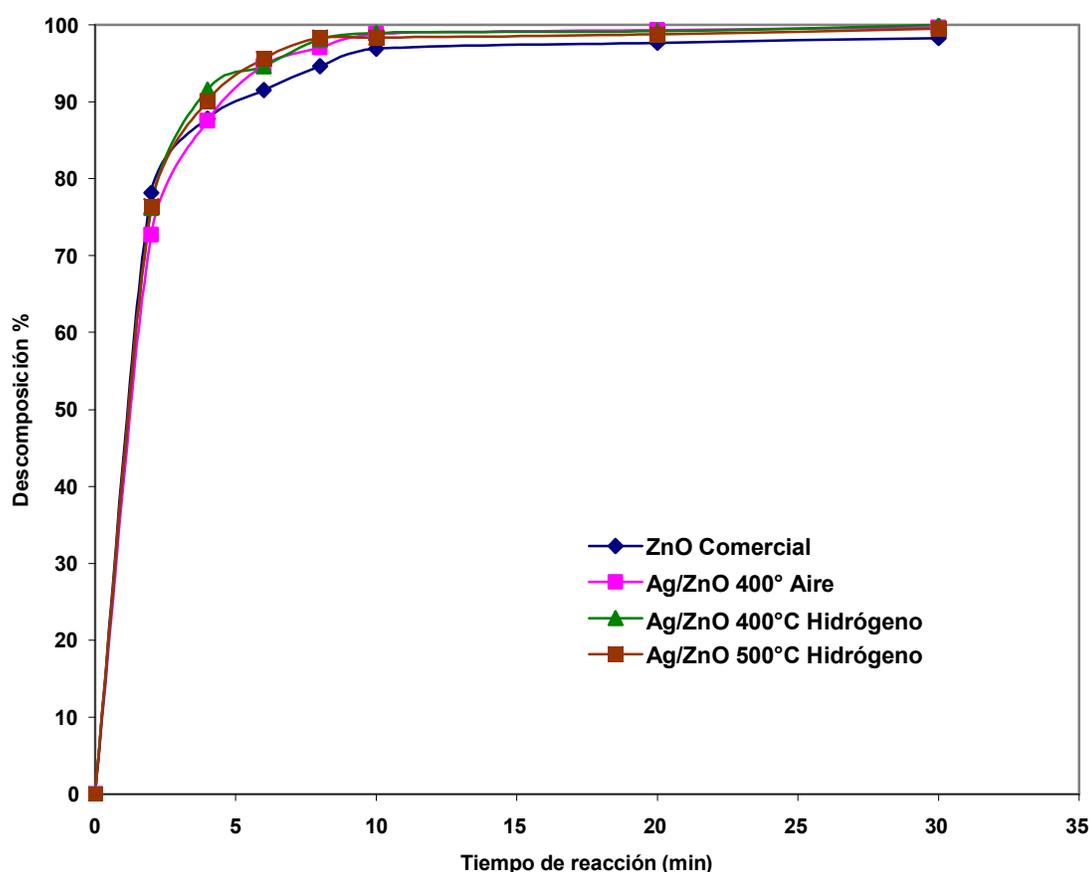


Figura 4.14 Porcentaje de conversión de reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 7.

La **Figura 4.15** presenta la concentración de azul de metileno en función del tiempo para un pH de 9 tanto para el Ag/ZnO tratado térmicamente en hidrógeno a 400 y 500 °C. En esta figura se muestra que cuando el pH de la solución de azul de metileno es 9 el óxido de zinc puro es más activo que las muestras de plata sobre óxido de zinc, aunque las tres muestras presentan una

buena actividad catalítica hacia la degradación del azul de metileno a este pH no es necesaria la adición de plata al ZnO y se comprobó con los diámetros de partícula obtenido fueron menores o iguales a 2 nm. Como podemos observar en la **Figura 4.15** las muestras de Ag/ZnO tratadas térmicamente con hidrógeno después de un tiempo de reacción de 30 minutos son tan activas como la de ZnO comercial por tanto tomamos en cuenta que la actividad del ZnO en un tiempo corto de reacción es más eficiente desde un tiempo de 2 minutos.

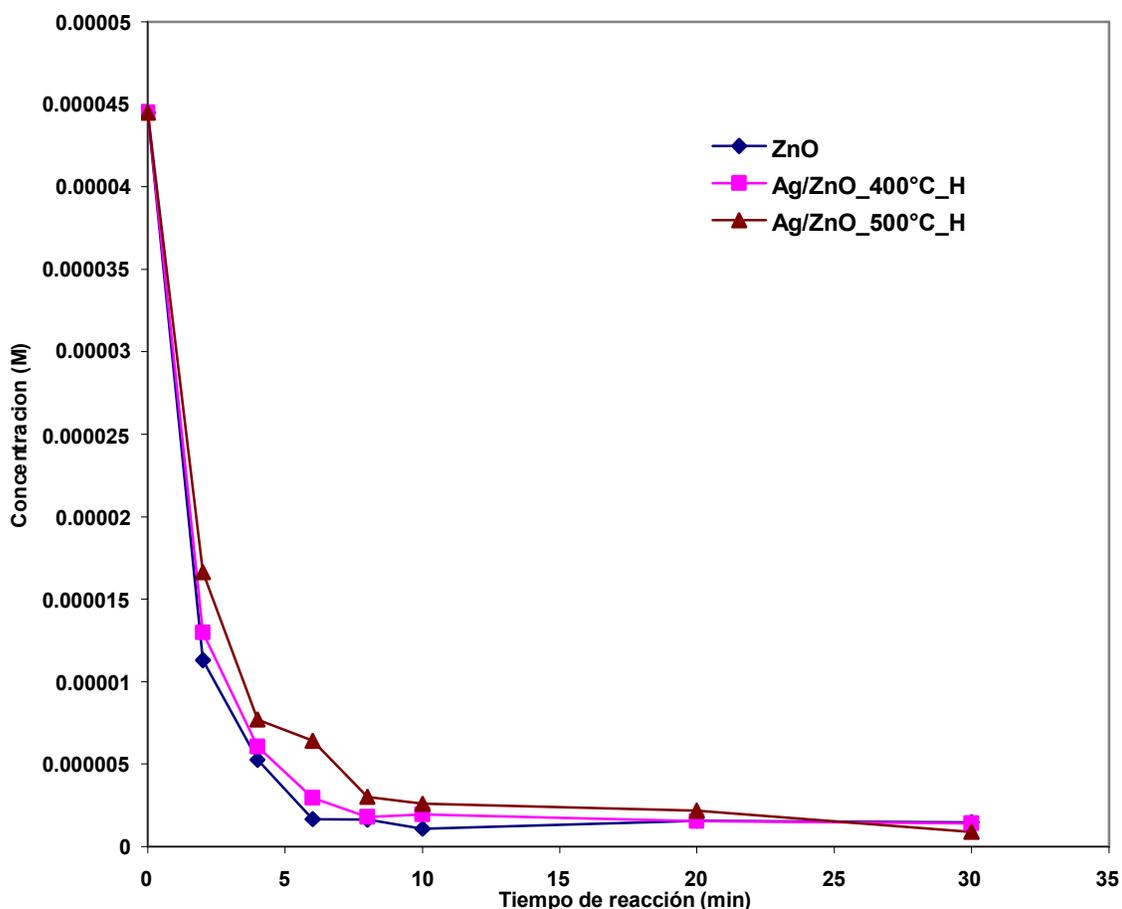


Figura 4.15 Reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 9 y condiciones de temperatura controlada de 10 °C.

La **Figura 4.16** muestra el porcentaje en que se descompone el azul de metileno conforme transcurre el tiempo para cada uno de los fotocatalizadores como mencionamos la descomposición de azul de metileno a pH 9. En esta figura se muestra que el mejor fotocatalizador es el ZnO que descompone una concentración de 4.45×10^{-5} M a una de 2.5×10^{-7} M es decir 96.49%, respecto al del Ag/ZnO tratada térmicamente a 500°C que descompone un 95.10%, teniendo una diferencia entre ambos de solo 1% y ZnO con respecto al Ag/ZnO tratado térmicamente a 500°C, con lo cual concluimos que a este pH el mejor fotocatalizador es el ZnO.

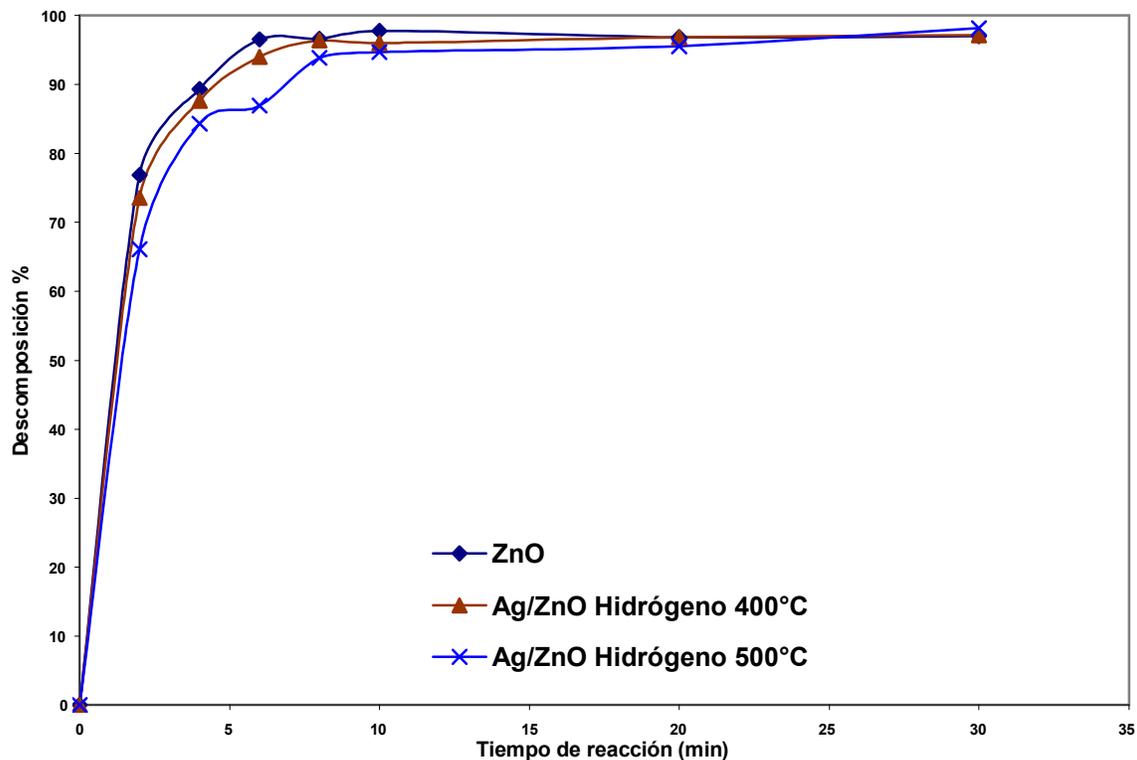


Figura 4.16 Porcentaje de conversión de reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea a pH 9.

4.3.2. Reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III).

A continuación presentamos los datos obtenidos para la reducción fotocatalítica a un pH ajustado de 3 el cual fue el mismo durante toda la reacción, para una solución de dicromato de potasio mediante luz UV y fotocatalizadores de Ag soportados en TiO₂ y ZnO.

En las **Figuras 4.17** y **4.18** se presentan la concentración de Cr (VI) y el % de descomposición (conversión) de Cr (VI) respecto al tiempo para la reacción de fotoreducción catalítica de cromo hexavalente utilizando como fotocatalizadores las muestras de dióxido de titanio tanto comercial como nuestros catalizadores de plata sobre TiO₂ sintetizados en el laboratorio. En la **Figura 4.17** se muestran los resultados de concentración contra tiempo de exposición obtenidos, con el método descrito en la parte experimental y en la **Figura 4.18** se presenta el grado de avance de la reacción. Expresado como porcentaje de conversión en función del tiempo de exposición a la luz UV. Los resultados nos muestran que el mejor fotocatalizador para la reducción de Cr⁶⁺ es el de

Ag/ZnO tratado térmicamente a 500°C e hidrógeno como gas reductor que presenta una conversión del 90.96% a un tiempo de 120 min respecto al del dióxido de titanio que solo alcanza 69.83%, con el cual tenemos una diferencia del 21.13% es decir el mejor fotoreductor de las muestras a un pH de 3 es el Ag/TiO₂ tratado en H₂ a 500 °C. La muestra de Ag/TiO₂ tratada térmicamente a 400 °C tanto con aire como en hidrógeno muestra una actividad fotoreductiva en un tiempo de 2 minutos de reacción pero con el transcurso de la reacción se desactivan y reducen muy poca concentración de Cr (VI). Cabe mencionar que no fue posible cuantificar el Cr (VI) a pH's mas básicos debido a la saturaron del espectrofotómetro de UV visible y además de que a pH's superiores de 7 se tiene la formación de la especie de Cr(OH)₃ que es una especie insoluble la cual se menciono en la parte experimental.

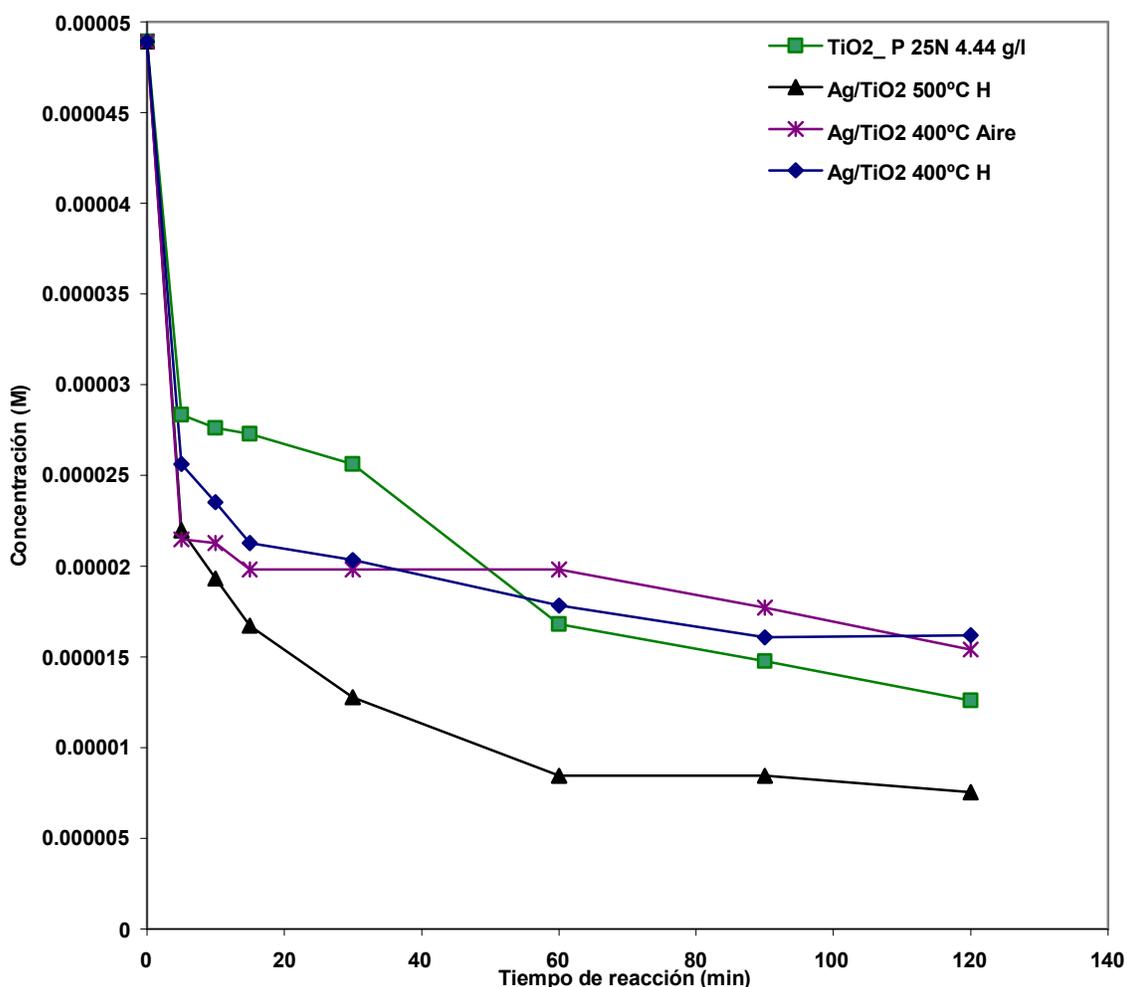


Figura 4.17 Reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de reducción para Cr⁶⁺ mediante fotocatalisis heterogénea a pH 3 con fotocatalizadores a base de dióxido de titanio.

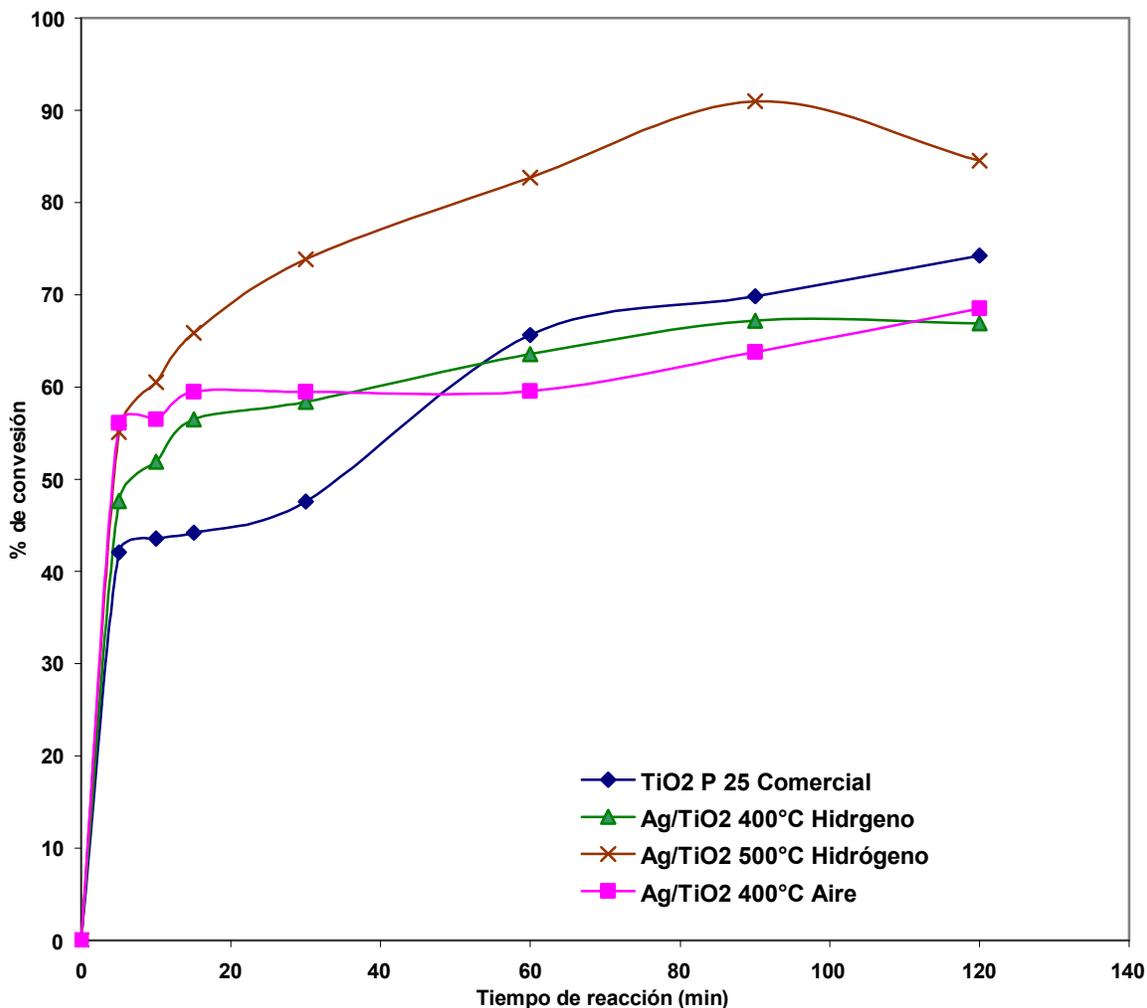


Figura 4.18 Porcentaje de conversión de Cr^{6+} mediante la reacción fotocatalítica heterogénea a pH 3 con fotocatalizadores de Ag/TiO_2 y TiO_2 .

En las **Figuras 4.19** y **4.20** se presentan los resultados de concentración de Cr (VI) y la conversión de Cr (VI) respecto al tiempo la reacción de fotoreducción catalítica de una reacción de cromo hexavalente utilizando como fotocatalizadores los de óxido de zinc tanto comercial como nuestros catalizadores de plata sintetizados en el laboratorio y tratados en hidrógeno a 400 y 500 °C y en aire a 400 °C. Los resultados nos muestran que el mejor fotocatalizador es el de Ag/ZnO tratado térmicamente a 400°C en hidrógeno en el que tenemos una conversión del 93.82% con respecto a el óxido de zinc 65.33%, para un tiempo de exposición a la luz UV de 1 h, con el cual tenemos una diferencia del 28.49% del catalizador con plata depositada a diferente del ZnO puro.

Es importante también mencionar que el catalizador de Ag/ZnO tratado en H₂ a 500 °C en hidrógeno presenta una mayor conversión de Cr (VI) en todo el rango de tiempos estudiados de 2hrs mientras que la muestra de Ag/ZnO hasta un tiempo de 40 min y posteriormente la muestra de ZnO es ligeramente más activa. En base a los resultados obtenidos tanto en el caso del azul de metileno como en el cromo hexavalente, la plata causa un efecto sinérgico sobre la degradación de ambos contaminantes principalmente cuando se encuentra en forma reducida, ya que en todos los casos la mayor actividad catalítica se presentó en las muestras reducidas con hidrógeno, mientras que las muestras tratadas en aire (donde la plata debería estar principalmente en forma de óxido de plata) la actividad fotocatalítica fue menor.

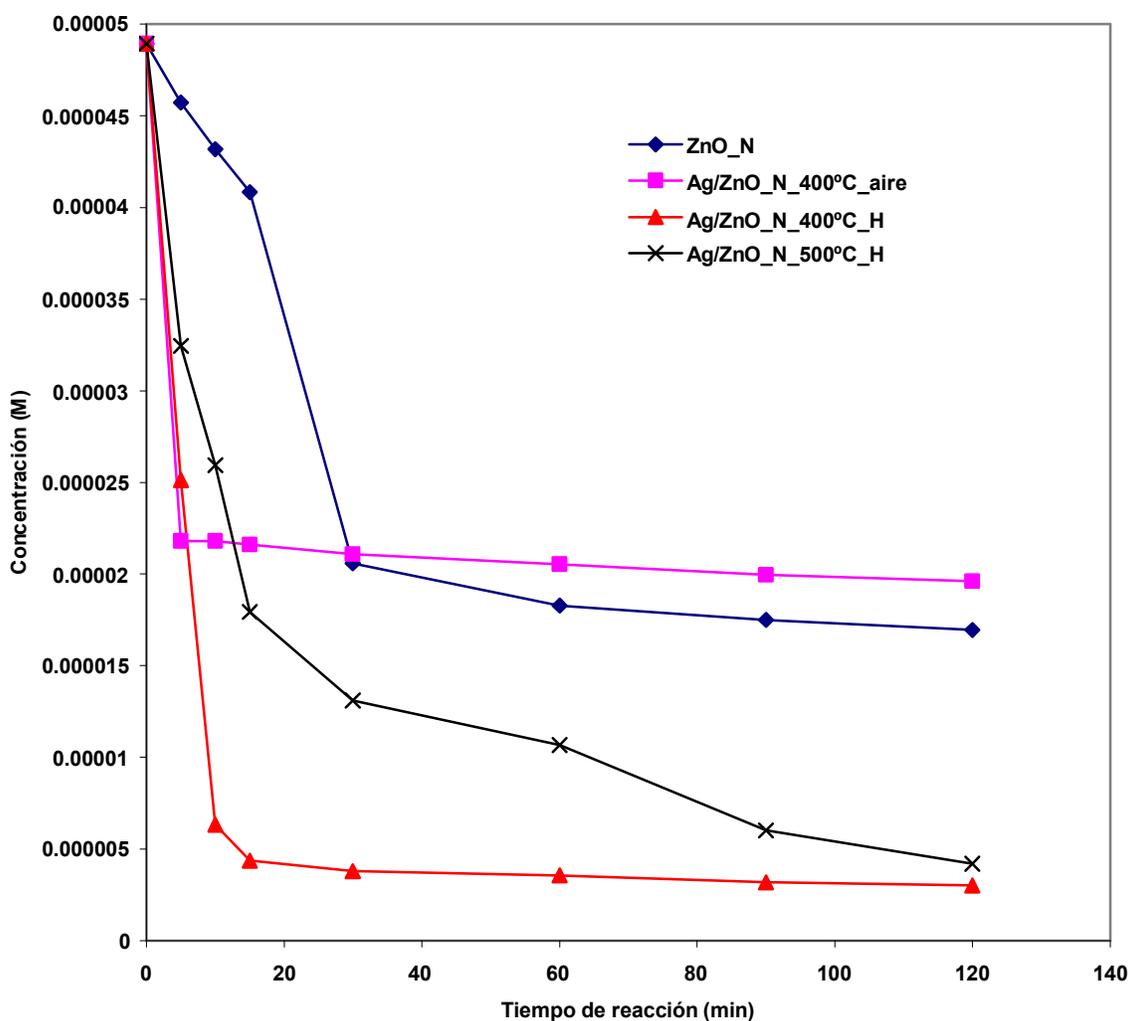


Figura 4.19 Reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de reducción de Cr⁶⁺ mediante fotocatalisis heterogénea a pH 3 para fotocatalizadores a base de oxido de zinc.

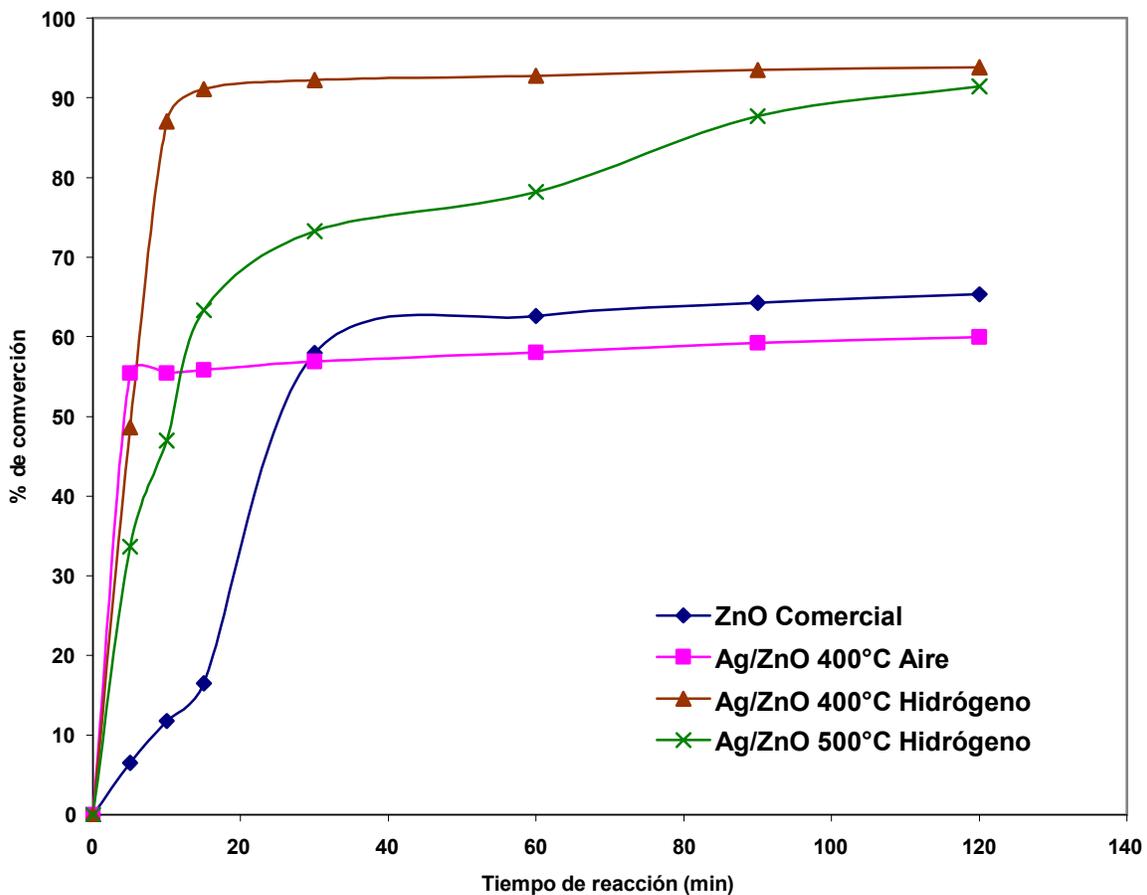


Figura 4.20 Porcentaje de conversión reacciones efectuadas mediante una reacción fotocatalítica de reducción mediante fotocatalisis heterogénea a pH 3 con catalizadores de oxido de zinc.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados presentados con el método de depósito precipitación con hidróxido de sodio (DPOH), es posible el depósito de nanopartículas de plata sobre el TiO_2 y ZnO cuando se trabaja a un pH alrededor de 9 en la solución para la precipitación. Siendo que el pH es un factor importante para determinar la cantidad de plata sobre los soportes; que el tiempo de contacto no interviene de manera importante en la cantidad de plata depositada.

El tamaño de las partículas es aceptable para la fotocatalisis y sobre todo cuando las muestras se tratan térmicamente en H_2 , ya que el tamaño promedio de partícula se encuentra entre 1.5 y 4.7 nm.

El depósito precipitación con NaOH es un método adecuado para la preparación de nanopartículas de plata soportadas en óxidos con PIE superior a 6 (TiO_2 y ZnO) ya que permite el depósito de toda la plata presente en solución en forma de pequeñas nanopartículas (con un diámetro promedio ≤ 5 nm). Para las pruebas de caracterización se mostró que la temperatura óptima de tratamiento térmico fue de alrededor de 500 °C y que el tratamiento térmico en aire no genera efectos catalíticos importantes hacia la fotodegradación tanto de azul de metileno como cromo hexavalente.

Para las pruebas fotocatalíticas se obtuvo que los mejores fotocatalizadores fueron los de plata tratados térmicamente con hidrógeno a 500°C. Esto se comprobó porque degradaron satisfactoriamente las muestras, en este caso el azul de metileno. Así mismo redujeron el cromo hexavalente hasta convertirlo en trivalente. Esto es un avance importante teniendo en cuenta los tiempos relativamente cortos de exposición a la luz UV lo que podría constituir una alternativa eficiente en el tratamiento de aguas contaminadas. La decisión de escoger a la plata es por sus propiedades para generar efectos sinérgicos entre dicho metal y los óxidos metálicos (TiO_2 y ZnO) ya que las reacciones de degradación son más rápidas y se obtienen resultados en tiempos cortos.

Así concluimos que los catalizadores de Ag/TiO_2 y Ag/ZnO representan otra alternativa para degradar compuestos orgánicos en solución acuosa para el caso de azul de metileno, resultando en conversiones superiores al 99%. En el caso de soluciones de cromo (VI) con tiempos mayores de 2 h las conversiones fueron superiores al 93%. Otra ventaja de este método pudiera ser que la plata presenta propiedades bactericidas lo que constituye una ventaja importante en el tratamiento de aguas. Otra posibilidad sería también usar la luz del sol para efectuar la degradación. En el caso del cromo la desventaja es que la reducción solo se puede realizar en pH's ácidos debido a la formación de coloides en pH's básicos.

Anexo

En esta parte, se muestran las abreviaturas usadas en la tesis para una consulta fácil, ya que aunque en el texto se menciona a que se refieren, puede resultar tedioso el ubicarlas; se incluye también el nombre de los compuestos empleados, así como las unidades en que se presentan algunos resultados.

Abreviaturas:

DPN	Depósito-precipitación con hidróxido de sodio
TEM	Microscopia de transmisión electrónica
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
\bar{d}	Tamaño promedio
PIE	Punto Isoeléctrico

Unidades y símbolos:

Å	Ángstrom
°C	Grados centígrados
cm	Centímetro
g	Gramo
h	Hora
min	Minutos
nm	Nanómetros

Compuestos:

Au	Oro
Ag ⁺	Catión de plata
AM	Azul de metileno
K ₂ Cr ₂ O ₇	Dicromato de potasio
AgNO ₃	Nitrato de plata
NaOH	Hidróxido de sodio
Cr ⁺⁶	cromo (VI)

HNO_3	Ácido nítrico
TiO_2	Dióxido de titanio
H_2	Hidrógeno
ZnO	Óxido de zinc
H_2O	Agua
Ag/TiO_2	Fotocatalizador de plata sobre dióxido de titanio
Ag/ZnO	Fotocatalizador de plata sobre óxido de zinc

Glosario

Anatasa	Forma alotrópica del óxido de titanio, mineral parecido al Rutilo, aparece como formación hidrotermal en grietas, presenta coloración amarillenta, marrón, negro azulado, rojizo, raya blanquecina, tiene brillo de diamantino a metálico; transparente claro a traslúcido. Cristaliza en pirámides tetragonales.
Plasmón	Conjunto de longitudes de onda (banda) en las cuales las nanopartículas se excitan y presentan movimientos de vibración al interactuar con el campo eléctrico de un haz luminoso.
Predecesor	Material del cual se obtiene el catalizador después de someterlo al tratamiento térmico.
Punto isoeléctrico	También llamado pH isoeléctrico, es el pH en que la carga promedio de una sustancia anfótera es nula, existiendo un equilibrio entre las moléculas cargadas positivamente y las cargadas negativamente.
Rutilo	(del latín rutilus, 'rojo dorado') Es un alótropo del óxido de titanio mineral brillante, rojo o negro, con brillo adamantino. Cristaliza en el sistema tetragonal, por lo general en cristales prismáticos de opacos a transparentes o, con menor frecuencia, en formaciones compactas masivas. El rutilo forma bandas de color castaño claro; su dureza se sitúa entre 6 y 6,5 y su densidad relativa varía entre 4,18 y 4,25. El rutilo se utiliza como fuente de titanio

Bibliografía

- [1] H. M. Ö. A. Özcan, R. Gürkan, M. Akçay, Sökmen, *J.I of Photchem. and Photobiology A: Chemistry* **163**:29 (2004).
- [2] C. R. C. Krishnan Rajeshwar, Scott Goeringer, Miljana Djukic, *Pure Applied Chem.* **73**:1849 (2001).
- [3] E. P. Hinda Lachheb, Ammar Houas, *Appli. Catal. B: Environmental* **39**:75 (2002).
- [4] C. L. Gil Pavas, S. A. Jaramillo, *Univeridad EAFIT* **39**:60 (2003).
- [5] J. C. Y. Lizhi Zahang, Ho Yin Yip, Quang Li, Kwan Wai Kwong, An-Wu Xu and Po Keung Wong., *Langmuir* **19**:10372 (2003).
- [6] C. L. H. O. Carp, A. Reller, *Progress in Sol. State Chem.* **33**:33 (2004).
- [7] C. M. Tanaka K, Hisanaga T., *Chem. Phys. Lett* **187**:73 (1991).
- [8] G. A. Maruska HP, *Solar Energy* **20**:443 (1979).
- [9] H. A. Gerischer H, *J. Electrochem. S.* **139**:113 (1992).
- [10] G.-C. T. Bickley RI, Lees JL, Palmisano L, Tilley RJD., *J. Sol. State Chemmistry* **92**:178 (1991).
- [11] D. L. Muggli DS, *Appli. Catal. B: Envirometal* **32**:181 (2001).
- [12] K. J. Basca RR, *Appli. Catal. B: Envirometal* **16**:19 (1998).
- [13] A. M. X. Bokhimi, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio, F. Pedraza, *International J. Hydrogen Energ.* **26**:1279 (2001).
- [14] N. S. Hiroshi Tsuji, Hiromitsu Sugahara, Yasuhito Gotoh, Junzo Ishikawa, (2005).
- [15] S. E. P. Murray J. Heigth, Okorn Mekasuwandumrong, Piyasan Prasertthdam, *Applied Catalysis B enviromental* **63**:305 (2005).
- [16] F. W. Carlos A. K Gouvêa, Sandra G. Moraes, Nelson Durán, Patricio Peralta-Zamora, *Chemosphere* **40** (2000).
- [17] Z. Z. Yang Zang, Bixia Lin, Zhuxi Fu and Jin Xu, *Journal Physical Chemistry B* **109**:19200 (2005).
- [18] S. X. Liu, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **74**:705 (2005).
- [19] J. R. C. Hyung Mi Sungg-Suh, Hoe Jin Hah, Sang Man Koo, Chan Bae, *J. Photochem. and Photobiol. A: chemistry* **163**:37 (2004).
- [20] H. W. L. Chung Ro Lee and Jae Sung Song, Whung Whoe Kim, and Sung Park, *J. Mat. Synt. and Process.* **9**:281 (2001).
- [21] R. Zanella, Laurent Delannoy and Catherine Louis, *Catal. Today* **107**:768 (2005).
- [22] R. Zanella Specia, ClaudeR. Henry, and Catherine Louis, *J. Phys. Chem. B* **106**:7634 (2002).
- [23] J. D. J. Herrmann, and P. Pichat, *Journal of Catalysis* **113**:72 (1988).
- [24] R. Zanella Specia, C. Louis, *Applied Catalysis A: General* **291**:62 (2005).
- [25] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, and C. Louis, *J. Catal.* **222**:357 (2004).
- [26] R. Zanella and C. Louis, *Catal. T.* **107**:768 (2005).
- [27] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**:668 (2003).
- [28] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. V. Duyne, *J. Phys. Chem. B* **108**:109 (2004).
- [29] H. Xu and M. Käll, *Sens. and Actuat. B: Chemical* **87**:244 (2002).

- [30] D. C. Harris, *Ed. Iberoamericana: Analisis Químico cuantitativo* 4° edición pag.:499.
- [31] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, and R. Touroude, *J. Catal.* **223**:328 (2004).
- [32] M. Haruta, *Cattech* **6** (2002).
- [33] M. Haruta, *Gold Bull.* **37**:27 (2004).
- [34] P. Gallezot and C. Leclercq, in Catalysts Characterization: Physical Techniques for solids Materials (P. P. Boris Imelik and Jacques C. Vedrine, ed.), New York, 1994, p. 509.
- [35] X. Lai, T. P. S. Clair, M. Valden, and D. W. Goodman, *Progress in Surface Science* **59**:25 (1999).
- [36] T. Akita, K. Tanaka, S. Tsubota, and M. Haruta, *Japanese Society of Electron Microscopy* **49**:657 (2000).
- [37] C. Microsoft, Microscopía electrónica, 2005.