



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

“MODIFICACIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO CON ÓXIDOS DE
VALENCIA MIXTA DE COBALTO PARA FOTOCATÁLISIS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
ROBERTO ALANÍS OAXACA

ASESORES:
I.Q. PAULA ÁLVAREZ FERNÁNDEZ (UNAM)
DR. JAIME JIMÉNEZ BECERRIL (ININ)

CUAUTITLÁN, MÉXICO.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

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 :

Modificación de óxido de titanio con óxidos de valencia mixta de cobalto para
fotocatálisis.

que presenta el pasante: Roberto Alanis Oaxaca
con número de cuenta: A0300047-2 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 6 de Noviembre de 2008.

PRESIDENTE

Dr. Adolfo Obaya Valdivia

VOCAL

MC. Ofelia Vega Vázquez

SECRETARIO

IQ. Paula Alvarez Fernández

PRIMER SUPLENTE

MC. Leticia Zúñiga Gómez

SEGUNDO SUPLENTE

Dr. Alejandro Solano Peralta

EL PRESENTE TRABAJO SE LLEVÓ A CABO EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA GERENCIA DE CIENCIAS BÁSICAS DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES (ININ), BAJO LA ASESORIA DEL DR. JAIME JIMÉNEZ BECERRIL INVESTIGADOR DEL INSTITUTO Y LA ASESORIA ACADÉMICA DE LA I.Q. PAULA ÁLVAREZ FERNÁNDEZ PROFESORA DEL LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN UNAM.

AGRADESCO AL CONSEJO MEXIQUENSE DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (COMECYT) Y AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT) POR EL APOYO ECONÓMICO BRINDADO PARA LA ELABORACIÓN DEL PRESENTE TRABAJO A TRAVÉS DEL PROGRAMA DE BECAS TESIS LICENCIATURA COMECYT – CONACYT 2008.

ÍNDICE

Índice de Tablas	i
Índice de Figuras	ii
RESUMEN	vii
OBJETIVOS	1
General	1
Específicos	1
CAPITULO I. FUNDAMENTOS	
1.1. INTRODUCCIÓN	3
1.1.1. Contaminación en agua y residuos peligrosos.	3
1.1.2. Métodos de descontaminación de agua.	4
1.1.2.1. Tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas	6
1.1.2.2. Tecnologías emergentes para el tratamiento de aguas residuales.	9
1.1.3. Degradación de compuestos orgánicos.	12
1.2. GENERALIDADES	13
1.2.1. Fotocatálisis heterogénea	13
1.2.2. Fotocatalizadores	20
1.2.3. Óxido de Titanio (TiO ₂)	21
1.2.4. Azul de metileno.	26
1.3. ANTECEDENTES	28
1.3.1. Modificación de TiO ₂	28
1.3.2. Óxidos de valencia mixta de cobalto	32
1.3.3. Método sol – gel	34

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del fotocatalizador $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	39
2.1.1. Preparación del malonato de cobalto por el método sol - gel	39
2.1.2. Modificación del TiO_2 con Co_3O_4	39
2.2. Caracterización de los fotocatalizadores	40
2.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG)	40
2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	42
2.2.3. Espectroscopia Raman (ER)	44
2.2.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	47
2.2.5. Fotoactividad	49
2.2.5.1. Optimización de parámetros en la degradación de azul de metileno con TiO_2	49
2.2.5.2. Degradación de azul de metileno con $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	53

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis termogravimétrico (ATG)	55
3.2. Difracción de rayos X (DRX)	57
3.3. Espectroscopia Raman (ER)	58
3.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	60
3.5. Fotoactividad	69
3.5.1. Optimización de parámetros en la degradación de azul de metileno con TiO_2	69
3.5.2. Degradación de azul de metileno con $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	82
CONCLUSIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Tecnologías Avanzadas de Oxidación.	11
Tabla 1.2	Ancho de banda prohibida (E_g) y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores.	20
Tabla 1.3	Diámetro de partículas individuales (d_p), diámetro de los agregados formados en agua de conductividad $18 \text{ M}\Omega$ (d_a) y superficie específica de polvos de dióxido de titanio ofrecidos por diversos proveedores	25
Tabla 2.1	Experimentos realizados utilizando TiO_2 como catalizador en los que se varía el pH y la cantidad de catalizador.	50
Tabla 2.2	Experimentos realizados utilizando TiO_2 como catalizador y variando la concentración de azul de metileno y % de intensidad de luz.	51
Tabla 2.3	Degradación de azul de metileno con $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ con un contenido de 0.07, 0.26 y 0.47 % de óxido mixto en el óxido de titanio, con y sin ajuste de pH.	53
Tabla 2.4	Degradaciones de azul de metileno con TiO_2 y Co_3O_4 con y sin luz.	53
Tabla 3.1	Resultados obtenidos de velocidad y concentración para el cálculo de datos cinéticos, 100% de luz a 3 min de reacción.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Mills y Le Hunte, 1997).	15
Figura 1.2	Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	16
Figura 1.3	Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.	18
Figura 1.4	Representación de velocidades de reacción para distintas sustancias.	19
Figura 1.5	Espectro de la radiación solar (Linsebigler, 1993).	22
Figura 1.6	Estructura cristalinas y vista poliédrica de anatasa, rutilo y brokita. (Diebold, 2003).	23
Figura 1.7	Estructura química del azul de metileno.	26
Figura 1.8	Degradación de Nitrógeno contenido en la molécula de azul de metileno en agua por irradiación UV y TiO_2 (Lachheb et. al., 2002).	28
Figura 1.9	Energía de los estados localizados introducidos por algunos dopantes en silicio ($E_g = 1.12$ eV). E_F es la energía de Fermi en el material sin dopar (Candal <i>et al.</i> , 2001). Los elementos marcados en círculos son aceptores y los recuadrados son dadores. Los números son los valores de energía (en eV) medidos desde E_C para los dadores y desde E_V para los aceptores. Notar que Ag actúa como dador ($E_d = 0.77$ eV) y como aceptor ($E_a = 0.74$ eV).	29
Figura 1.10	Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínsecos, tipo n y tipo p.	29
Figura 1.11	Esquema del proceso sol-gel.	36
Figura 2.1	Diagrama de flujo de la parte experimental.	38
Figura 2.2	Termograma de la descomposición del $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en atmósfera inerte.	41
Figura 2.3	Espectro de la radiación solar.	42
Figura 2.4	Difracción de rayos X por un cristal.	43
Figura 2.5	Esquema de la óptica de un espectrómetro Raman – FT ($N_2L =$	46

nitrógeno líquido).

Figura 2.6	Esquema de un SEM o de un microscopio electrónico de barrido.	48
Figura 2.7	Sistema de reacción utilizado en las pruebas de fotocatalisis.	52
Figura 3.1	Análisis termogravimétrico del catalizador $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.07% de Co_3O_4 .	55
Figura 3.2	Análisis termogravimétrico del catalizador $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.26% de Co_3O_4 .	55
Figura 3.3	Análisis termogravimétrico del catalizador $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.47% de Co_3O_4 .	56
Figura 3.4	Difractogramas de polvos de las distintas muestras, A) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.07% de Co_3O_4 , B) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.26% de Co_3O_4 , C) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.47% de Co_3O_4 , D) TiO_2 Degussa P25 y E) Co_3O_4 .	57
Figura 3.5	Espectros Raman del TiO_2 y los catalizadores modificados con Co_3O_4 al a) 0.47%, b) 0.26%, d) 0.07% y c) TiO_2 puro.	59
Figura 3.6	Espectro Raman para el Co_3O_4 .	59
Figura 3.7	MEB de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado con 0.07% de Co_3O_4 con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.	61
Figura 3.8	MEB de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado con 0.26% de Co_3O_4 con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.	62
Figura 3.9	MEB de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado con 0.47% de Co_3O_4 con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.	63
Figura 3.10	MEB de TiO_2 Degussa P25 con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.	64
Figura 3.11	MEB de Co_3O_4 sintetizado por el método sol – gel, con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.	65
Figura 3.12	Gráfica de análisis semicuantitativo elemental del catalizador sintetizado $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.07% de Co_3O_4 .	67
Figura 3.13	Gráfica de análisis semicuantitativo elemental del catalizador sintetizado $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.26% de Co_3O_4 .	67
Figura 3.14	Gráfica de análisis semicuantitativo elemental del catalizador sintetizado $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.47% de Co_3O_4 .	68
Figura 3.15	Análisis semicuantitativo elemental del TiO_2 .	68

Figura 3.16	Análisis semicuantitativo elemental del Co_3O_4 .	69
Figura 3.17	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 0.5 g de TiO_2/L de solución.	70
Figura 3.18	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 0.5 g de TiO_2/L de solución, en términos de C/Co.	71
Figura 3.19	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 1 g de TiO_2/L de solución.	72
Figura 3.20	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 1 g de TiO_2/L de solución, en términos de la relación C/Co.	72
Figura 3.21	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 1.5 g de TiO_2/L de solución.	73
Figura 3.22	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 1.5 g de TiO_2/L de solución, en términos de la relación C/Co.	73
Figura 3.23	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 2.5 g de TiO_2/L de solución.	74
Figura 3.24	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 2.5 g de TiO_2/L de solución, en términos de la relación C/Co.	74
Figura 3.25	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm y $\text{pH}_{\text{inic}} = 4$, con contenido variable de (TiO_2): a) 0.5 g de TiO_2/L de solución, b) 1 g de TiO_2/L de solución, c) 1.5 g de TiO_2/L de solución y d) 2.5 g de TiO_2/L de solución.	76
Figura 3.26	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm y $\text{pH}_{\text{inic}} = 5.5$, con contenido variable de (TiO_2): a) 0.5 g de TiO_2/L de solución, b) 1 g de TiO_2/L de solución, c) 1.5 g de TiO_2/L de solución y d) 2.5 g de TiO_2/L de solución.	76

Figura 3.27	Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm y $\text{pH}_{\text{inic}} = 7$, con contenido variable de (TiO_2): a) 0.5 g de TiO_2/L de solución, b) 1 g de TiO_2/L de solución, c) 1.5 g de TiO_2/L de solución y d) 2.5 g de TiO_2/L de solución.	77
Figura 3.28	Cinética de degradación utilizando un 100 % de intensidad de luz a diferentes concentraciones de azul de metileno.	78
Figura 3.29	Cinética de degradación utilizando un 82.7 % de intensidad de luz a diferentes concentraciones de azul de metileno.	79
Figura 3.30	Cinética de degradación utilizando un 56 % de intensidad de luz a diferentes concentraciones de azul de metileno.	79
Figura 3.31	Degradaciones AM a una concentración de 10 ppm, a distintos porcentajes de intensidad de luz.	80
Figura 3.32	Evaluación de la cinética L-H para el proceso fotocatalítico de azul de metileno con luz UV, 100% de luz a 3 min de reacción.	81
Figura 3.33	Degradaciones de AM con los diferentes catalizadores sintetizados (a) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.47%, b) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.07%, c) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.26%), manteniendo fijas las condiciones óptimas obtenidas para el TiO_2 ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 5.5$, 1 g de catalizador/L de solución, y una concentración de 10 ppm de azul de metileno).	82
Figura 3.34	Degradaciones de AM con los diferentes catalizadores sintetizados (a) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.47%, b) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.27%, c) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.07%), manteniendo fija solo la concentración del azul de metileno (10 ppm) y la cantidad de catalizador (1 g de catalizador/L de solución).	83
Figura 3.35	Degradaciones de azul de metileno utilizando Co_3O_4 como catalizador (1 g de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{L}$ de solución), b) con y a) en ausencia de luz UV.	84
Figura 3.36	Degradaciones de AM utilizando TiO_2 como catalizador (1 g de TiO_2/L de catalizador), b) con y a) en ausencia de luz UV.	85
Figura 3.37	Gráfica comparativa de las degradaciones de AM utilizando TiO_2 y Co_3O_4 , además del catalizador modificado que muestra mejor actividad catalítica: a) Co_3O_4 con luz, b) Co_3O_4 sin luz, c) TiO_2 sin luz, d) TiO_2 con luz, e) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.07%.	86

- Figura 3.38 Energía de la banda de valencia y de conducción para el TiO_2 (anatasa) y el Co_3O_4 , referido al electrodo normal de hidrógeno. 87
- Figura 3.39 Diagrama ilustrativo del principio de separación de carga en el sistema de semiconductores acoplados $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (Vinodgopal y Kamat, 1995). 88

RESUMEN

Uno de los grandes problemas que enfrenta actualmente la humanidad y quizás el más grave, es la contaminación ambiental, principalmente en el sector industrial, el cual desde hace décadas se ha desarrollado enormemente sin tomar en cuenta las consecuencias, ambientales como la contaminación del agua, el cual es un recurso fundamental para la vida en la tierra.

El 59% del consumo total de agua en los países desarrollados se destina a uso industrial, 30% al consumo agrícola y el 11% al gasto doméstico. Además, el sector industrial no solo es el que más gasta sino también es el que más contamina; el 80% de los desechos peligrosos del mundo son producidos por países industrializados. El 70% de los residuos que generan las fábricas de los países en vías de desarrollo se vierten al drenaje sin ningún tipo de tratamiento previo contaminando así los recursos hídricos de dichos países. Lo anterior nos permite reflexionar sobre la gran importancia que tiene la reutilización y tratamiento de aguas residuales (Rodríguez *et al.*, 2006).

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, etc. Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs). La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala (Doménech *et al.*, 2001).

En el presente trabajo se utilizó una de las TAO's, la fotocatalisis heterogénea, que es una de las técnicas más utilizadas en la degradación de compuestos orgánicos tóxicos presentes en agua. Como su nombre lo dice, la fotocatalisis heterogénea involucra el uso de una fuente de irradiación de luz, un fotocatalizador (usualmente un semiconductor de banda ancha) y oxígeno en el medio de reacción. El fotocatalizador más usado por esta técnica es el TiO_2 el cual, debido a sus propiedades físicas y químicas puede degradar un gran número de compuestos orgánicos. Aunado a lo anterior, en los últimos años se ha

comprobado que el dopaje de semiconductores con metales u óxidos metálicos aumenta la actividad fotocatalítica de estos semiconductores, por lo que se propuso dopar por el método de impregnación al TiO_2 comercial sintetizado por la empresa Degussa (TiO_2 Degussa P25) con un óxido de valencia mixta de cobalto (Co_3O_4), el cual fue sintetizado por el método sol – gel. El fotocatalizador sintetizado $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, se caracterizó por las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Difracción de Rayos X (DRX) de polvos, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía Raman (ER), por último, se le realizaron pruebas fotocatalíticas mediante la degradación de azul de metileno.

OBJETIVOS

General

- * Modificar superficialmente al óxido de titanio con óxidos de valencia mixta de cobalto sintetizados por técnicas sol-gel y probar su fotoactividad mediante pruebas de degradación de azul de metileno.

Específicos

- * Sintetizar por el método sol-gel al óxido de cobalto de valencia mixta Co_3O_4 .
- * Modificar superficialmente por impregnación incipiente al óxido de titanio comercial Degussa P25 con óxido de cobalto de valencia mixta, en tres proporciones diferentes.
- * Caracterizar los materiales sintetizados mediante análisis termogravimétrico (ATG), difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopia Raman (ER) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- * Encontrar las condiciones que favorecen la degradación de azul de metileno con TiO_2 Degussa P25.
- * Realizar pruebas de actividad fotocatalítica al TiO_2 modificado con Co_3O_4 , en sus tres diferentes proporciones, mediante la degradación de azul de metileno.
- * Comparar la fotoactividad del óxido de titanio puro comercial con la de los materiales sintetizados.

CAPÍTULO I FUNDAMENTOS

FUNDAMENTOS

1.1. INTRODUCCIÓN

1.1.1. Contaminación en agua y residuos peligrosos

La contaminación consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida natural (Carta del Agua, consejo de Europa, 1968) (Orozco *et al.*, 2003).

La contaminación del agua se da principalmente por la descarga de aguas residuales a los mantos acuíferos. Una clasificación de los contaminantes en agua que podemos encontrar (Orozco *et al.*, 2003), que atiende a la naturaleza física, química o biológica es la siguiente:

a) **Agente físico:** calor

b) **Compuestos químicos inorgánicos:**

Sales: Aniones: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , Br^- , CN^- , F^- , ...

Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , ...

Ácidos y bases: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , NaOH , KOH , ...

Elementos tóxicos: Metales: Hg, Be, Pb, Cu, Cd, Zn, Fe, Mn, Cr, ...

No metales: As, Sb, Se, B, ...

Elementos radiactivos: ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{230}Th , ...

Gases: H_2S , NH_3 , Cl_2 , O_2 , ...

Especies minerales no disueltas: sílice, arcillas, ...

c) **Compuestos químicos orgánicos:**

Hidratos de carbono, aminoácidos, proteínas, ...

Aceites y grasas

Hidrocarburos, principalmente derivados del petróleo

Jabones y detergentes

Plaguicidas y policlorobifenilos

Otros compuestos orgánicos: fenoles, trihalometanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, clorofenoles, nitrosaminas, ...

d) **Bionutrientes**

Compuestos nitrogenados: NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , y otros organonitrogenados

Compuestos fosforados: PO_4^{3-} y organofosforados

e) **Microorganismos**

Bacterias

Virus

Hongos

Algas

Actualmente, los compuestos químicos orgánicos representan un grave problema en la contaminación del agua, ya que estos frecuentemente actúan como inhibidores de los procesos biológicos de depuración. Suelen estar ligados a fenómenos de toxicidad, bioacumulación, así como el cambio en sus características organolépticas (Pérez, 2006), principalmente los compuestos provenientes de detergentes, plaguicidas, policlorobifenilos, dioxinas, hidrocarburos y otros derivados del petróleo (Orozco *et al.*, 2003).

1.1.2. Métodos de descontaminación del agua

En la última década la sociedad ha tomado conciencia de la importancia que tiene el agua no solo para los seres humanos sino para la vida en todo el planeta, por lo que ha puesto su atención en implementar diversos métodos para su descontaminación.

Los tratamientos a los que se deben de someter las aguas residuales industriales, deben garantizar la eliminación o recuperación de los compuestos orgánicos, en el grado requerido por las normas mexicanas para poder ser descargados en el dren urbano, o bien en algunos casos de reutilización y/o recirculación dentro de un proceso industrial que así lo requiera.

La eliminación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales industriales puede ser por dos métodos:

a) Métodos no destructivos: Paso previo de concentración antes de pasar a su destrucción química, a continuación se enlistan algunos

- Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes): es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente".
- Desorción (Stripping): La desorción es el proceso contrario a la adsorción, que consiste en separar una molécula o átomo de una superficie a la que ha sido adherida.
- Extracción en fase líquida con disolventes: es un proceso químico empleado para separar componentes en solución mediante su distribución en dos fases líquidas inmiscibles. Involucra transferencia de masa de una fase líquida a una segunda fase líquida inmiscible, el proceso se puede realizar en varias formas. El ejemplo más sencillo involucra la transferencia de un componente de una mezcla de dos compuestos a una segunda fase líquida inmiscible.
- Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración): La ultrafiltración y nanofiltración, son técnicas de separación de membranas activadas mediante el uso de presión, en las cuales los solutos de pesos moleculares diferentes se separan de la disolución.

b) Métodos destructivos: Los métodos destructivos de oxidación se clasifican en directos y avanzados; siendo los directos los que utilizan el oxígeno como agente oxidante, a continuación se enlistan algunos de ellos;

- Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)

- Oxidación química
 - Incineración; método empleado a altas concentraciones.
 - Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
 - Oxidación húmeda supercrítica
 - Procesos avanzados de oxidación

Los métodos destructivos se describirán posteriormente.

1.1.2.1. Tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas residuales.

No es fácil clasificar los tratamientos convencionales ya que estos pueden clasificarse en función del tipo de contaminante presente en el agua residual, o en función del tipo de tratamiento que se le puede dar al contaminante (químico, físico o biológico). Una manera de englobar a ambas clasificaciones es considerar que los contaminantes presentes en agua pueden estar como materia en suspensión, materia coloidal o materia disuelta.

a) Tratamientos para la eliminación de materia en suspensión.

La eliminación de la materia en suspensión suele hacerse mediante operaciones mecánicas sin embargo, en muchos casos y para favorecer esa separación, se utilizan aditivos químicos denominándose tratamientos físico-químicos. Y la utilización de una u otra esta en función de las características de las partículas presentes (tamaño, densidad, forma, etc.), así como de la concentración de las mismas. A continuación se listan algunas de las operaciones unitarias más usuales.

- *Desbaste:* Esta operación es previa a cualquier otra, y permite eliminar sólidos de mayor tamaño que el que normalmente presentan las partículas arrastradas por el agua, con el objetivo de evitar que dañen equipos subsecuentes del resto del tratamiento.
- *Sedimentación o decantación:* Operación física en la cual por la fuerza de gravedad hace que una partícula de mayor densidad que la del agua se deposite en el fondo de un sedimentador. El proceso será más eficaz cuanto mayor sea el tamaño y densidad de la partícula a separar del agua, esto es cuanto mayor sea la velocidad de sedimentación.

- *Filtración*: Operación en la que se hace pasar el agua a través de un medio poroso, con el objetivo de retener la mayor cantidad posible de materia en suspensión.
- *Flotación*: Operación física que consiste en generar pequeñas burbujas de gas (aire), que se asocian a las partículas presentes en el agua y serán elevadas hasta la superficie, de donde son arrastradas y sacadas del sistema.
- *Coagulación – Floculación*: Una forma de mejorar la eficacia de todos los sistemas de eliminación de materia en suspensión es la adición de ciertos reactivos químicos que, en primer lugar, desestabilicen la suspensión coloidal (coagulación) y a continuación favorezcan la floculación de las mismas para obtener partículas fácilmente sedimentables.

b) Tratamientos para la eliminación de materia disuelta.

Al igual que en el caso de la materia en suspensión, la materia disuelta puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades de sales inorgánicas disueltas (salmueras), orgánicas (materia orgánica biodegradable en industria de alimentación), hasta cantidades extremadamente pequeñas de inorgánicos (metales pesados) y orgánicos (plaguicidas) pero necesaria su eliminación dada su elevada toxicidad.

Algunos de los tratamientos generalmente usados para la eliminación de materia disuelta se listan a continuación.

- *Precipitación*: Consiste en la eliminación de una sustancia disuelta, por medio de la adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo, facilitando así su eliminación por otro método de los de eliminación de materia en suspensión.
- *Procesos electroquímicos*: Se basa en la electroquímica, es decir se hace pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un electrolito) y provocar reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo.
 - a) *Oxidación en ánodo*: Esta oxidación se puede producir directamente por una transferencia de electrones en la superficie del ánodo o bien por la generación de un agente oxidante *in-situ*.

- b) *Reducción en cátodo*: La principal aplicación de esta posibilidad es la reducción de metales tóxicos. Se ha utilizado en situaciones, no poco frecuentes, de reducción de metales catiónicos desde varios miles de ppm's de concentración hasta valores incluso por debajo de las ppm. Hay una primera etapa de deposición del metal sobre la superficie del cátodo que ha de continuarse con la remoción del mismo.
- *Intercambio iónico*: Para esta operación se utilizan resinas de intercambio iónico, estas tienen la capacidad de retener selectivamente sobre su superficie los iones presentes en agua, los mantiene temporalmente unidos a la superficie, y los cede frente a una disolución con un fuerte regenerante.
 - *Adsorción*: Este proceso consiste en la captación de materia soluble en la superficie de un sólido. Una característica importante en este proceso es la superficie específica del sólido, esto es porque el compuesto soluble a eliminar se va a concentrar en la superficie del mismo.
 - *Desinfección*: En este proceso se pretende la destrucción o inactivación de microorganismos (bacterias, virus, protozoos, etc.) en el agua que puedan causar enfermedades. Se pueden utilizar distintos tratamientos como el físico (calor, radiación), ácidos o bases, etc., pero fundamentalmente se utilizan oxidantes como el Cl₂ (o alguno de sus derivados) o bien procesos avanzados de oxidación como la fotocatalisis heterogénea.

c) Tratamientos biológicos.

En este tipo de tratamiento se aprovecha el metabolismo de microorganismos (bacterias) para la eliminación de componentes indeseables en el agua como, materia orgánica biodegradable (soluble o coloidal) y compuestos nutrientes (N y P). Este método es muy usual en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales.

La materia orgánica es la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos y es esencial la presencia de los nutrientes para su crecimiento. El metabolismo bacteriano juega un papel fundamental, es elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica (Rodríguez *et al.*, 2006)

En base a lo anterior se pueden distinguir tres casos:

- *Sistemas aerobios*: La presencia de O_2 hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados, provocando una importante generación de fangos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación a aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua.
- *Sistemas anaerobios*: En este caso el aceptor de electrones puede ser el CO_2 o parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto de esta reducción el carbono es su estado más reducido, CH_4 . La utilización de este sistema, tiene como ventaja importante, la obtención de un gas combustible.
- *Sistemas anóxicos*: Se denominan así los sistemas en los que la ausencia de O_2 y la presencia de NO_3^- hacen que este último elemento sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en N_2 , elemento completamente inerte. Por tanto es posible, en ciertas condiciones, conseguir una eliminación biológica de nitratos (desnitrificación).

1.1.2.2. Tecnologías emergentes para el tratamiento de aguas residuales.

Las tecnologías emergentes pueden ser de dos tipos:

1. Membranas.

Las membranas se definen como barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo así el contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Esto permite la separación de sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado (Rodríguez *et al.*, 2006)

2. Oxidación

La oxidación, es la reacción química a partir de la cual un átomo, ión o molécula cede electrones; entonces se dice que aumenta su estado de oxidación.

a) Oxidación química

- *Incineración:* Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gaseosa y a temperatura elevada. Este método es útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidables
- *Oxidación húmeda no catalítica:* En este proceso la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con el oxígeno disuelto, este puede ser procedente del aire o de corrientes gaseosas enriquecidas de O₂. La química del proceso transcurre por vía radicalaria, de forma que son los radicales formados a partir del oxígeno, los que reaccionan con la materia orgánica.
- *Oxidación húmeda catalítica:* En casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos.
- *Oxidación húmeda supercrítica:* En los procesos de oxidación húmeda mencionados hasta ahora el oxidante primario debe atravesar la interfase gas-líquido. Esto impone limitaciones al diseño de reactores puesto que debe de tenerse en cuenta una posible limitación a la velocidad de transferencia de materia. Si se rebasa el punto crítico del agua (647.096 K, y 22.064 MPa) desaparece la diferencia entre fases a la vez que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, lo que permite operar con velocidades de oxidación elevadas. De esta forma, los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios a la oxidación pueden degradarse con gran eficacia a temperaturas comprendidas entre 400 y 650° C con tiempos de residencia muy pequeños (30-90 s).

b) Tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's).

En algunos casos, las tecnologías mencionadas anteriormente resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido, por lo que actualmente la mayoría de los países industrializados han recurrido al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), los cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de

producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Oliveros *et al.*, 1997). Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y Relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis γ y tratamiento con haces de Electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica – Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

Algunas de las ventajas que presentan estas tecnologías es la de transformar químicamente a los contaminantes, generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) de la materia orgánica, son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppm), no se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración, entre otras ventajas (Domènech *et al.*, 2001)

Las PAOs se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias muy reactivas, principalmente el radical hidroxilo (HO[•]), el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Esta especie posee es capaz de atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10⁶-10¹² veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃ (Glaze *et al.*, 1987).

1.1.3. Degradación de compuestos orgánicos

En este trabajo se estudia al TiO_2 , por lo que es necesario describir el interés que se tiene por él. Actualmente, la principal línea de investigación en fotocatalisis heterogénea es la que se refiere a la investigación ambiental aplicada, es decir, al uso de esta técnica para la descontaminación de agua y aire utilizando TiO_2 como fotocatalizador (Peiró, 2003). Se ha probado que el TiO_2 puede degradar a una gran cantidad de compuestos orgánicos como son:

- Compuestos Aromáticos, tales como; fenol, catecol y guayacol, 4-nitrofenol, nitrobenzono, anilina, anilinas monosustituidas, resorcinol, ácido benzoico, ácido 1,2,4-benceno tricarbónico, ácido 2-clorobenzoico, benzamida, dodecibenzenosulfonato, benzidrol, fenantreno, ácido p-nitrotolueno-o-sulfónico, 17-beta-oestradiol
- Compuestos Aromáticos Clorados como son; 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 3,4-diclorofenol, 1,2-diclorobenceno, 4-clorobenzoico, ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico
- Ácidos de Cadena Corta como; Ácido oxálico, ácido acético, ácido butanoico, ácido fórmico, ácido glioxílico, ácido dihidrocinámico y trans-cinámico, ácidos dihidrocafeico y trans-cafeico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido maléico
- Éteres, como son; etil t-butil éter, di-i-propil éter y etil t-butil-éter, t-amil metil éter, t-butil metil éter
- Dioxinas como las; p-dibenzodioxinas
- Plaguicidas, tales como los derivados de carbamato, derivados de tiocarbamato, derivados de sulfonilurea, formetanato, varios plaguicidas comerciales, acinatrín, metalaxil, terbacil, vydate L (24% oxamyl), 2,4,5-tribromoimidazola, 2,2-diclorovilnilfosfato, pirimetanil

- Colorantes; de tipo azo (Reactive Red 15, Reactive red 24, Cationic Blue X-GRL, Ácid Orange 7, Rojo Congo, etc), de tipo tiazina (azul de metileno, sulforodamina B), o tipo indigoide (naranja de metilo).
- Hay algunos otros compuestos como son; bromoalcanos (CBr_4 , CHBr_3 , CH_2Br_2), 1,10-diclorodecano, cloruro de vinilo, polivinil alcohol, 1,2-propilenglicol, 4,4-dinitroestilbena-2,2'-disulfonato, Triazina, derivados de triazolidina, ftalocianinas, 9-acetilantraceno, EDTA, ácidos húmicos, petróleo en agua de mar, efluentes de blanqueo de la industria papelera, agua subterránea contaminada

De los anteriores, muchos de ellos son utilizados en pequeña o gran medida por una gran cantidad de industrias, de ahí que actualmente hay un gran interés por el estudio de la degradación de compuestos tóxicos mediante fotocátalisis heterogénea. Tales estudios consisten en el seguimiento de las cinéticas de degradación de los compuestos y en la detección de los intermediarios de reacción, con el fin de establecer los mecanismos de la degradación y así no solo comprobar que no tiene lugar la generación de productos o subproductos de mayor toxicidad que la de los reactivos iniciales, además modular u optimar el proceso de degradación.

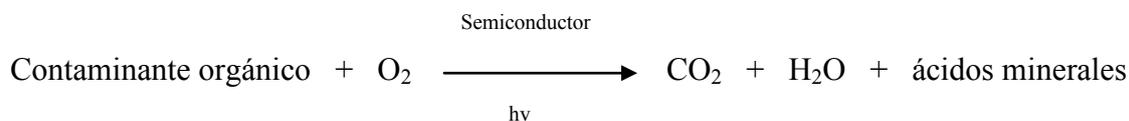
1.2. GENERALIDADES

1.2.1. Fotocátalisis heterogénea

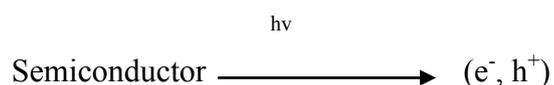
Cuando se habla de fotocátalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o substrato (Braslavsky y Houk, 2003), y se habla de fotocátalisis heterogénea por que las fotoreacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido o gas-sólido).

La fotocátalisis heterogénea es una de las denominadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación de tipo fotoquímico, la cual permite la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o el aire, mediante el uso de un semiconductor (usualmente de banda ancha), una fuente de irradiación (visible o UV) y la

presencia de oxígeno en el medio de reacción (Peiró, 2003), de acuerdo a la siguiente reacción global:



El proceso de fotocatalisis heterogénea se inicia con la generación de pares electrón – hueco en las partículas del semiconductor, lo cual se logra cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la banda de energía prohibida del semiconductor (E_g), incide sobre él y promueve que un electrón, e^- , migre de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo que genera un hueco, h^+ , en la BV del mismo (Hoffmann, 1995).



La figura 1.1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b) (Mills y Le Hunte, 1997). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).

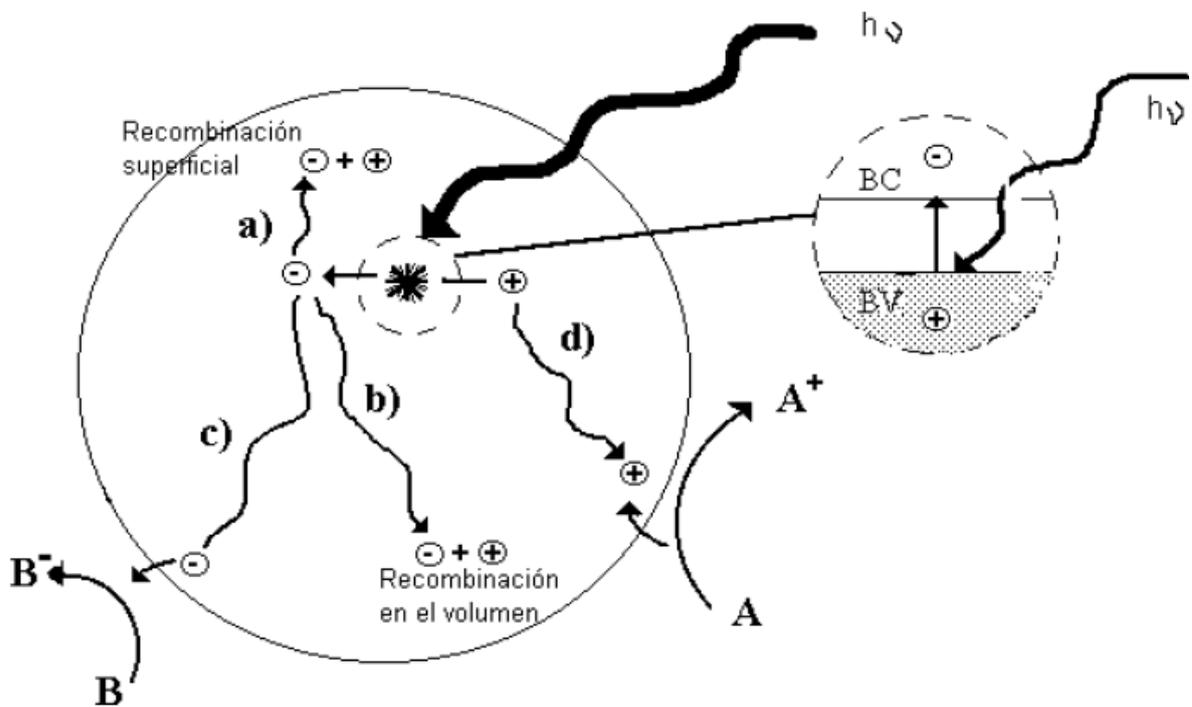
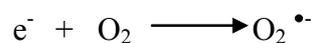
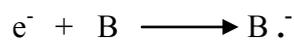


Figura 1.1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación (Mills y Le Hunte, 1997).

Particularmente lo que interesa es que se lleven a cabo los procesos c (generación de electrones que migran a la superficie) y d (migración de huecos fotogenerados), ya que en el proceso c, los electrones que migraron a la superficie son capaces de reducir a un aceptor de electrones, B, (usualmente el oxígeno que se encuentra en una solución aireada), generando un anión radical $B^{\cdot-}$.



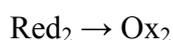
En el proceso d, los huecos fotogenerados pueden aceptar un electrón de una especie A, la cual es oxidada, generando un catión radical $A^{\cdot+}$.



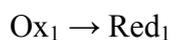
Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones HO^- adsorbidos, generando radicales HO^{\cdot} y/o otros

radicales. La fotocatalisis comparte pues con las otras TAO's la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la figura 1.2 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfaz: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación



Mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso



Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) (Morrison, 1980). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

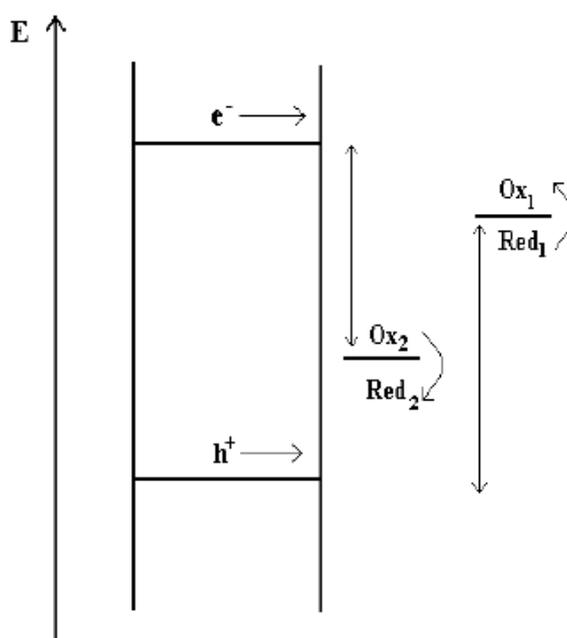


Figura 1.2. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea.

A pesar de que la fotocatalisis heterogénea tiene muchas limitaciones hay muchos factores que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción, los cuales, si se controlan adecuadamente ayudan considerablemente a la eficiencia del proceso, algunos de estos factores son:

pH. Normalmente el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Blanco, *et al.*, 2001).

Características del catalizador. Son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

Temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

Intensidad de la radiación. La figura 1.3 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden cinético parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares (Romero *et al.*, 1999) aun cuando aumente la intensidad de la radiación.

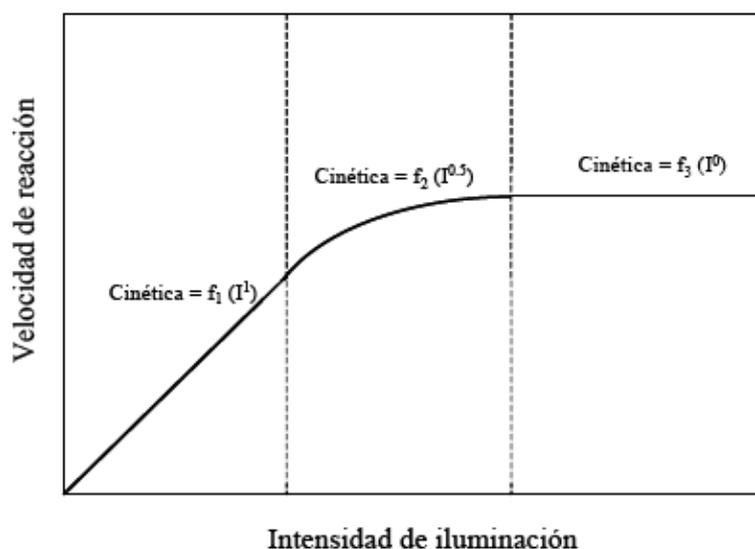


Figura 1.3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

Naturaleza y concentración del contaminante. Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$(dC/dt)_{inicial} = - k K C / (1 + K C) \quad (1)$$

Donde K es la constante de absorción, k la constante cinética y C la concentración. Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación (1), que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. La ecuación (1) es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C. Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de k y K. Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante, como lo demuestra la figura 1.4, que representa una versión linealizada de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, la ecuación (2), vincula la inversa de la velocidad con el inverso de la concentración.

$$-\{(dC/dt)_{inicial}\}^{-1} = k^{-1} + (k K)^{-1} C^{-1} \quad (2)$$

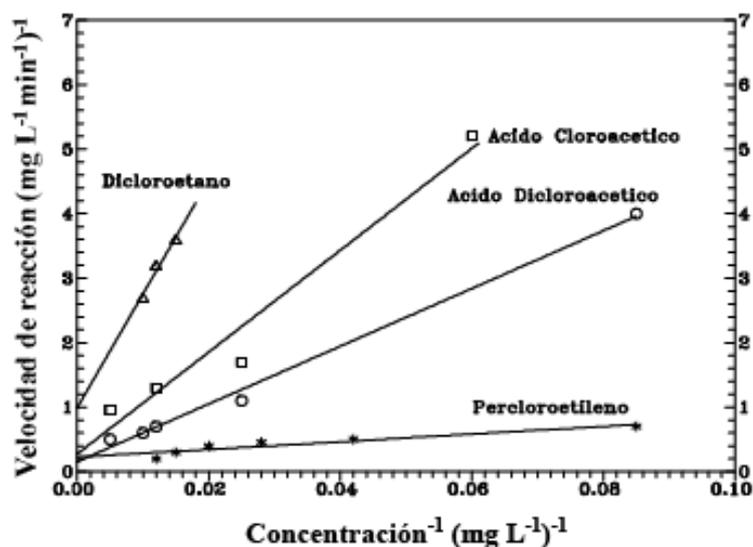


Figura 1.4. Representación de velocidades de reacción para distintas sustancias.

Aditivos. Algunas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$.

Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso (Anpo y Yamashita, 1996).

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente (Blanco *et al.*, 2001).

1.2.2. Fotocatalizadores

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va mas allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *bandgap*. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos. La tabla 1.2 muestra los semiconductores de banda ancha prohibida más importantes en fotocatalisis.

Tabla 1.2. Ancho de banda prohibida (E_g) y energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores.

Semiconductor	TiO ₂ (rutilo)	TiO ₂ (anatasa)	ZnO	α - Fe ₂ O ₃	α - ZnS	CdS	ZnSe
E_g/eV	3.03	3.20	3.35	2.2	3.68	2.43	2.58
$-\Delta G/KJ mol^{-1}$	889.406	883.406	320.5	743.523	201.3	156.5	163.0

Todos estos compuestos son del tipo MX_n, donde M es un metal en estado de oxidación positivo y X es un calcógeno (elemento del grupo 16 de la Tabla Periódica), en estado de oxidación ⁻².

Desde el punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos de la Tabla 1.2 frente a la descomposición en sus elementos, es alta, como lo indican los valores de las energías de Gibbs de formación.



Existen diversos materiales con propiedades idóneas (óxidos metálicos de banda ancha, químicamente estables, de alta área superficial, de tamaño de poro uniforme, etc.) para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. Por ejemplo, el ZnO se ha utilizado para tratar colorantes textiles (Neppolian *et al.*, 1998; Sakthivel *et al.*, 2003) y efluentes del blanqueo de la celulosa (Yeber *et al.*, 1999). También existen trabajos en los que se describe el uso de catalizadores introducidos en cavidades de zeolitas. Se han introducido iones de Cu (I) o Ag (I) (Matsuoka y Anpo, 2003) en cavidades de zeolitas para descomponer NO en N₂ y O₂, bajo la presencia de luz. Las ftalocianinas de Cu mezcladas con zeolitas (1:1 en peso), también han demostrado ser eficientes catalizadores en la degradación de n-hexadecano y petróleo (Aboul-Gheit y Ahmed, 2001), otro ejemplo es el uso de WO₃ dopado con Nb₂O₅ para la degradación de colorantes (Wang *et al.*, 2001).

La mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre (> 310 nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

1.2.3. Óxido de Titanio (TiO₂)

Los fotocatalizadores más investigados y más empleados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha (TiO₂, ZnO, WO₃, SiO₂, entre otros) y particularmente, el TiO₂, el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV/A), (400 > λ > 4 nm).

El TiO₂ es el semiconductor más utilizado para aplicaciones ambientales (Tahiri *et al.*, 1996), primeramente por que muchos compuestos orgánicos tienen el potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del TiO₂, y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por el TiO₂. En contraste, son pocos los compuestos orgánicos que pueden reducirse ya que hay pocos que participen de un par redox con un

potencial de reducción por debajo de la banda de conducción del TiO₂. Además, el potencial redox del par H₂O / ·OH [OH + e⁻ → HO⁻ (2.56 eV)] se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material (Peiró, 2003). El TiO₂ es químicamente inocuo y barato (Hoffmann, 1995).

Respecto a la respuesta espectral del TiO₂, cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, según si su estructura cristalina es rutilo o anatasa. Por este motivo, el TiO₂ (en su forma anatasa) sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar, (Linsebigler *et al.*, 1995; Wilke y Breuer, 1999), que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda=400$ nm como se muestra en la figura 1.5.

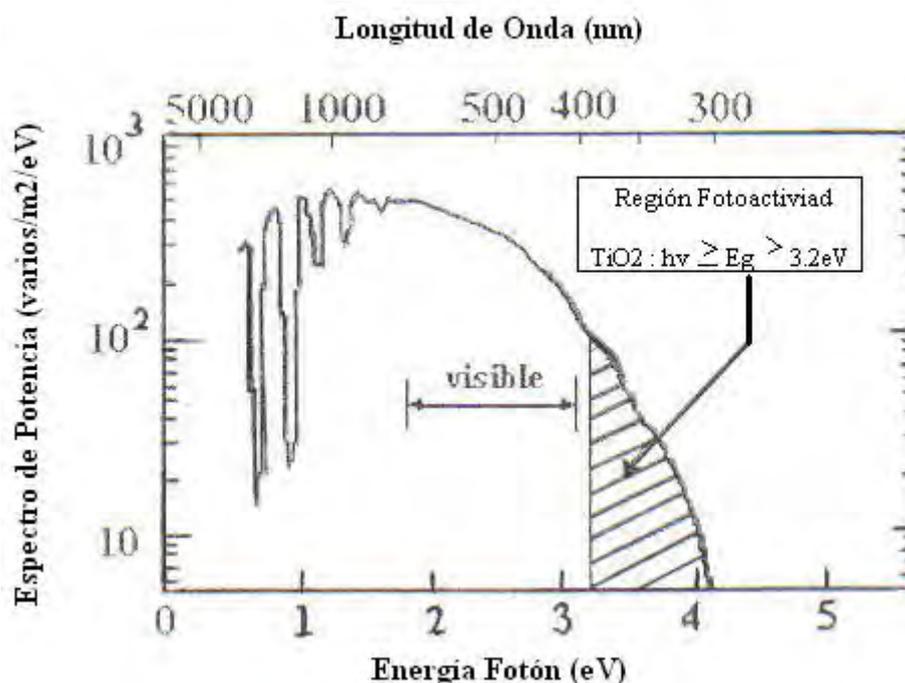


Figura 1.5. Espectro de la radiación solar (Linsebigler, 1993).

El dióxido de titanio es utilizado en catálisis heterogénea como fotocatalizador, en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como gas censor, como pigmento blanco (en pinturas y productos cosméticos), como capa protectora contra la corrosión, como capa óptica, en cerámicos, y dispositivos eléctricos. Es importante en ciencias de la tierra, juega un rol importante en la biocompatibilidad de implantes de hueso y como material espaciador en sistemas magnéticos de giro de válvula (Diebold, 2003). El

dióxido de titanio se puede encontrar en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brokita, las cuales se muestran en la figura 1.6 (Diebold, 2003), sin embargo las estructuras más utilizadas en fotocatalisis son las estructuras anatasa y rutilo

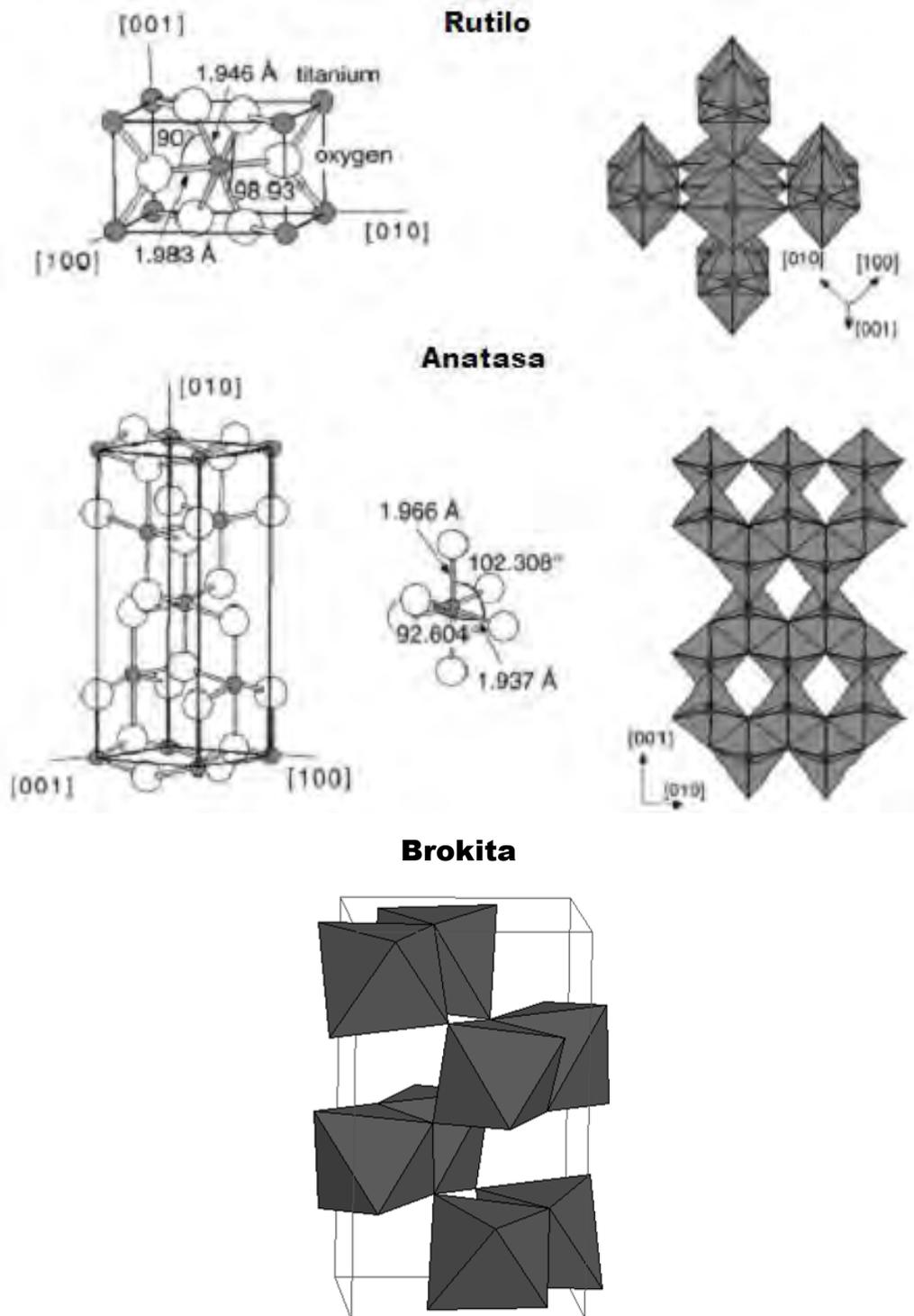
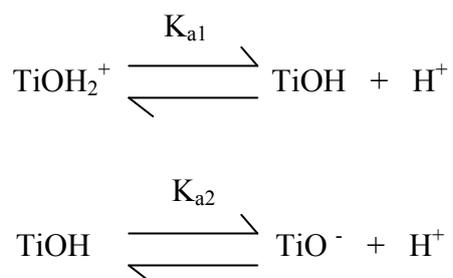


Figura 1.6. Estructura cristalinas y vista poliédrica de anatasa, rutilo y brokita. (Diebold, 2003).

La celda cristalina de la anatasa y el rutilo son tetragonales, en tanto de la brokita es ortorrómbica. En las tres formas, cada átomo de titanio es coordinado con seis átomos de oxígeno equidistantes en ambiente octaédrico, y cada átomo de oxígeno con tres átomos de titanio (Clark, 1968). La estructura cristalina del TiO_2 más estable es la de rutilo (Samsonov, 1982). Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental (Hoffmann, 1995; Linsebigler, 1995). La anatasa y el rutilo pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas; en la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo pares de oxígenos de las aristas y ocho compartiendo átomos de oxígeno de los vértices) mientras que en la estructura anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice) (Linsebigler, 1995). Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen diferentes densidades de masa y estructuras de banda electrónica ($3.03 < 3.20$ eV).

La superficie de las partículas de estos óxidos metálicos es anfótera. En el caso del TiO_2 el principal grupo funcional anfótero es el titanol, TiOH (Hoffmann, 1995). Los grupos hidroxilo de la superficie del TiO_2 presentan el siguiente equilibrio ácido-base:



donde $\text{p}K_{a1} = 4.5$ es la constante de acidez de la primera disociación ácida y $\text{p}K_{a2} = 8$ es la constante de acidez de la segunda disociación ácida. El pH del punto de carga cero (zero point charge), pH_{zpc} viene dado por la mitad de la suma de los dos $\text{p}K_a$ superficiales (Hoffmann, 1995).

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 6.25$$

Lo que indica que es un ácido de Bronsted débil.

Óxidos de Titanio Comerciales

Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado; la Tabla 1.3 resume algunas de sus propiedades. Todos ellos han sido usados en pruebas fotocatalíticas, con resultados variables. El etiquetado como Degussa P25 es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis; puede advertirse que este material está constituido por partículas muy pequeñas, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada.

Tabla 1.3. Diámetro de partículas individuales (d_p), diámetro de los agregados formados en agua de conductividad $18 \text{ M}\Omega$ (da) y superficie específica de polvos de dióxido de titanio ofrecidos por diversos proveedores (Alfano, *et al.* 1994).

Proveedor	d_p / nm	d_a / nm	S_g / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Aldrich	150 - 200	300	9.6
Merck	100 - 200	300	10
Fisher	100 - 300	400	8.8
Fluka	100 - 400	370	9.2
Degussa	30 - 90	700	48
Hombikat	80 - 100	900	352

TiO₂ Degussa P25 es el catalizador comercial más utilizado, y que se utilizó en el presente trabajo, por lo que es importante saber las características de este material. Se sintetiza a partir de la hidrólisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrogeno y oxígeno a una temperatura superior a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ettliger. 1993; Mills y Le Hunte, 1997):



El TiO₂ Degussa P25 consiste en una mezcla 80:20% de las estructuras anatasa y rutilo, respectivamente. Posee una elevada fotoreactividad, que se ha sugerido es debida, precisamente, a la presencia de ambas estructuras (anatasa y rutilo) y que promueve la

separación del par electrón-hueco, inhibiendo su recombinación (Bickley *et al.*, 1991). Este producto también contiene pequeñas cantidades de otros óxidos ($\text{SiO}_2 < 0,2\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01\%$) y de HCl ($< 0,3\%$). Se trata de un material no poroso, con una densidad de $3,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ y un área superficial BET de $55\pm 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Ettlinger, 1993). Consiste en cristales con un tamaño medio de partícula de 21 nm, que forman agregados de un diámetro aproximado de $0,1 \mu\text{m}$ (Mills y Le Hunte, 1997).

Su pH superficial es 6,25, que coincide con pH_{zpc} , derivado de los dos pK_a ($\text{pK}_{a1} = 4,5$ y $\text{pK}_{a2} = 8$) de los equilibrios ácido-base de sus reacciones superficiales (Kormann *et al.*, 1989). La interacción con donadores o aceptores de electrones catiónicos se ve favorecida a pH elevado, bajo las condiciones en las que $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$, mientras que los donadores y aceptores aniónicos se adsorben preferentemente a pH bajo ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$) [Hoffmann, 1995].

1.2.4. Azul de Metileno

El azul de metileno [3,7-bis (dimetilamino)- Cloruro de fenazationio] forma cristales o polvo policristalino y presenta un color verde oscuro, con brillo bronceado. Es inodoro o prácticamente inodoro, estable al aire, sus soluciones en agua o en alcohol son de color azul intenso. Es muy soluble en agua y en cloroformo y moderadamente soluble en alcohol, su fórmula química es $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, y su peso molecular $319,85 \text{ g/mol}$, tiene una absorción máxima en $\lambda = 665\text{nm}$ (Shimizu *et al.*, 2006), su estructura se presenta en la siguiente figura.

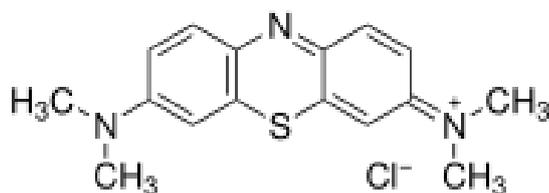


Figura 1.7. Estructura química del azul de metileno.

Es un colorante básico, electropositivo, genera una alta concentración de grupos hidroxilo (HO^-) en solución acuosa y se une a compuestos cargados negativamente, estos compuestos son conocidos como basófilos, por tener una alta afinidad con colorantes básicos. Es una sal cuya forma básica es coloreada y el ácido es incoloro.

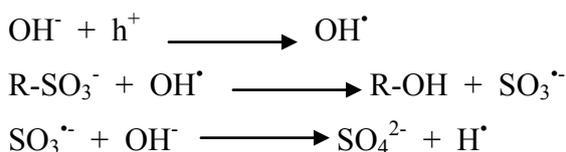
El azul de metileno es un buen sustrato para ser usado en fotocatalisis heterogénea, ya que, Lachheb y colaboradores (2002), mostraron que usando la fotocatalisis basada en TiO₂/UV fue posible oxidar simultáneamente a cinco colorantes [Alizarin S (AS), Naranja G (NG), Rojo de Metilo (RM), Rojo Congo (RC) y Azul de Metileno (AM)] con una mineralización completa de carbono a CO₂, al azul de metileno se le degradó con éxito, también calcularon las velocidades iniciales de desaparición de los colorantes en μmol/L min, obteniendo el siguiente orden:



También probaron que el pH tiene una pequeña influencia sobre la cinética de desaparición del AM, además de mostrar su ecuación estequiométrica de oxidación total:



A partir de la cual, el azul de metileno al contener azufre, durante la degradación se liberan iones sulfato (SO₄²⁻) mediante el ataque del radical foto-inducido OH[•] de la siguiente manera:



En tanto, mediante la mineralización total del nitrógeno contenido, se producen iones inorgánicos (NH₄⁺ y NO₃⁻), sin embargo no ha sido posible explicar enteramente la presencia de los nitartos, ya que los átomos de nitrógeno contenidos en los dos grupos dimetil amino podrían producir únicamente iones NH₄⁺ por ataques sucesivos de átomos H[•] (además de la generación de radicales metilo, que posteriormente son oxidados a metanol, luego a formaldehído y eventualmente a ácido fórmico y por último a CO₂ y H[•] mediante la reacción de foto-Kolbe), como se puede apreciar la siguiente figura:

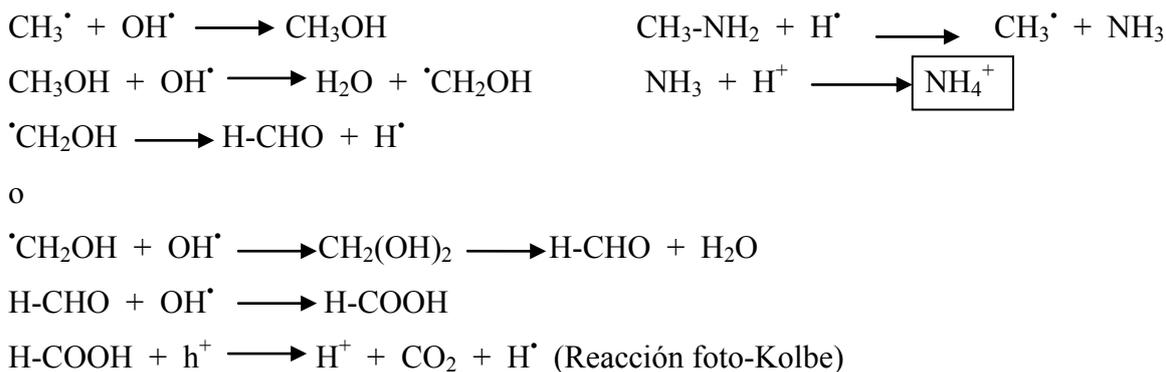
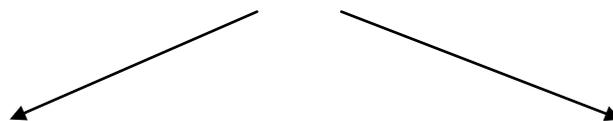
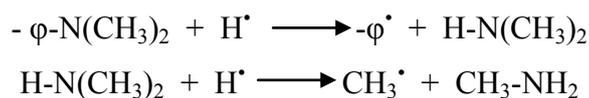


Figura 1.8. Degradación de Nitrógeno contenido en la molécula de azul de metileno en agua por irradiación UV y TiO₂ (Lachheb et. al., 2002).

Es por ello que la oxidación de nitrógeno contenido en la molécula para producir NO₃⁻ no ha sido enteramente comprendida aun.

1.3. ANTECEDENTES

1.3.1. Modificación de TiO₂

Antes de mencionar como se lleva a cabo la modificación del TiO₂, es necesario entender que es lo que le sucede a un semiconductor cuando este es sometido a un proceso de dopaje con algunos metales u óxidos metálicos.

La sustitución de algunos átomos del sólido con impurezas (del orden de 1 átomo por cada 10^9 átomos del huésped) introduce niveles localizados cuya energía cae dentro del “*gap*” como puede verse en la figura 1.9.

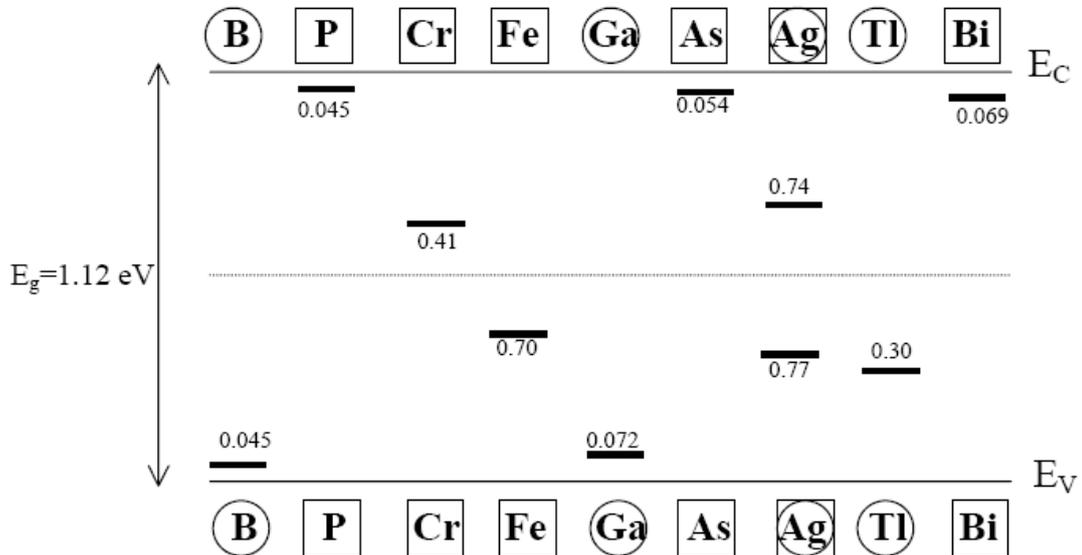


Figura 1.9. Energía de los estados localizados introducidos por algunos dopantes en silicio ($E_g = 1.12$ eV). E_F es la energía de Fermi en el material sin dopar (Candal *et al.*, 2001). Los elementos marcados en círculos son aceptores y los recuadrados son donadores. Los números son los valores de energía (en eV) medidos desde E_C para los donadores y desde E_V para los aceptores. Notar que Ag actúa como dador ($E_d = 0.77$ eV) y como aceptor ($E_a = 0.74$ eV).

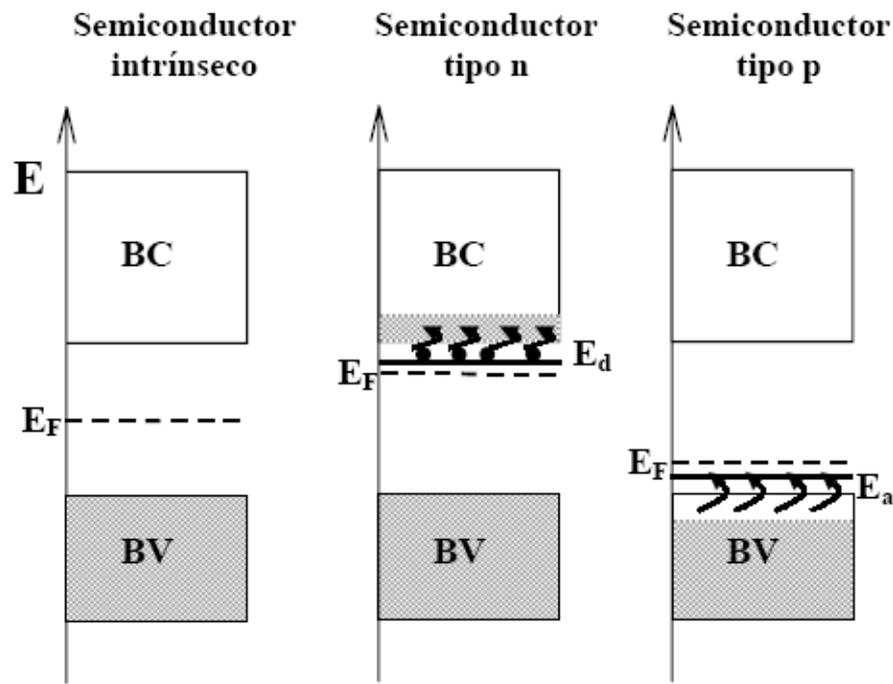


Figura 1.10. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínsecos, tipo n y tipo p.

Como puede verse en la figura 1.10, los electrones en exceso de átomos donadores se ubican en estados localizados con energía, E_d , próxima a la banda de conducción, por lo que pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción. La presencia de estas impurezas donadoras aumenta la densidad de electrones en la B_C ($n \gg n_i \gg p$). En estos semiconductores, de tipo n, los portadores de carga son mayoritariamente electrones (figura 1.10). En tanto, las impurezas aceptoras, deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía, E_a , próxima a E_V . Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos (disminuye la concentración de electrones) en B_V ($p \gg p_i = n_i \gg n$). En estos semiconductores, de tipo p, los portadores de carga son mayoritariamente huecos.

Así también, la posición relativa del nivel de Fermi (potencial químico de los portadores de carga) depende de la concentración de electrones y huecos, es decir, del contenido de impurezas, o dopaje, en el material semiconductor (figura 1.10):

$$E_F = E_{F,i} + k_B T \ln \left(\frac{n}{n_i} \right)$$

La densidad típica de portadores para los semiconductores varía de 10^{15} a 10^{19} cm^{-3} , valores que corresponde a niveles de Fermi, E_F , ubicados a 0,04 - 0,25 eV por encima (semiconductores p) o por debajo (semiconductores n) de la banda de energía más próxima (Nozik y Memming, 1996). Mientras que en un semiconductor tipo n con todas las impurezas donadoras ionizadas, la concentración de electrones en la banda de conducción es aproximadamente igual a la concentración de impurezas, N_d (Candal *et al.*, 2001).

Los defectos en el material, tales como vacancias, también introducen estados localizados ionizables. Éste es el caso de varios óxidos y calcogenuros, (ZnO, Fe_2O_3 y TiO_2 , CdS) que son estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. En el caso del TiO_2 , que formalmente debiera escribirse TiO_{2-x} , las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones Ti^{3+} actúan como donadores de electrones, y el material es un semiconductor tipo n.

Se han realizado una gran cantidad de estudios con respecto al TiO_2 debido a la gran importancia que ha tenido en aplicaciones industriales. Kamat (2002), reportó que diferentes metales iónicos de transición depositados en la superficie de semiconductores podrían mejorar la separación de pares electrón – hueco fotoproducidos, resultando en un aumento en la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

Aunado a ello, Zhangfu y colaboradores (2007), probaron el efecto de dopaje de Cr (III) y Fe (III) (en distintas cantidades) en las propiedades fotoquímicas del TiO_2 en forma de anatasa, sintetizado por un método sol – gel modificado, en el que las pruebas de fotocatalíticas en la degradación de anaranjado de metilo mostraron que cuando se dopan las películas de TiO_2 con un 0.05% de los metales antes mencionados hay un aumento en la actividad catalítica, principalmente del Fe^{3+} , comparado con la actividad que presenta el TiO_2 puro. Este aumento de actividad fotocatalítica en las películas de TiO_2 dopadas, lo atribuyen a 3 causas; primero, a que el Fe^{3+} tiene un radio iónico similar al Ti^{4+} (0.68Å) y puede penetrar fácilmente en la red cristalina del TiO_2 . El reemplazo de Fe^{3+} fue beneficiado por la generación de vacancias de oxígenos fotogenerados en la superficie y la

transmisión de electrones a la superficie. Segundo, debido a que los niveles de energía de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ son similares, los electrones atrapados por el Fe^{3+} podrían transmitirse fácilmente al Ti^{4+} y mejorar la separación de los pares electrón – hueco fotogenerados. Cuando se depositó un exceso de Fe_2O_3 en la superficie de TiO_2 , la mayoría de los Ti^{4+} pudieron ser remplazados y un gran número de pares electrón – hueco atrapados. Por último, aunque el Fe^{3+} y el Cr^{3+} tienen niveles de energía similares en la red del TiO_2 , radio iónico similar e idénticos estados de oxidación, es posible que las diferencias en actividad fotocatalítica del Fe^{3+} y el Cr^{3+} dopados en las películas de TiO_2 estén ligadas a las diferencias en longitudes de difusión de las minorías llevadas (2 ppm para Fe^{3+} contra 0.2 ppm para Cr^{3+}).

Subramanian y colaboradores (2007), probaron el efecto del dopaje con cobalto (II) en la estructura y propiedades ópticas de películas de TiO_2 preparadas por el proceso sol – gel, obteniendo películas nanocristalinas con un gran tamaño, en un intervalo de 10 y 25 nm, la densidad del poro está en función del cobalto dopante, las mejores películas y casi libre de poros pueden ser preparadas con un 15% o más de cobalto dopante. Mediante mediciones elipsométricas, se encontró que el índice de refracción de las películas incrementa y simultáneamente decrece el band gap, conforme se incrementa la concentración de Co, lo que es atribuido a la inserción de impurezas en la banda de energía del TiO_2 . La reducción en el “*band gap*” (de 476 nm y 3.19 eV con 0% en peso de Co a 370 nm y 2.77 eV con 15% en peso de Co) es favorable para aumentar la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la región visible.

1.3.2. Óxidos de Valencia Mixta de Cobalto

El cobalto tiene tres óxidos conocidos: CoO , Co_2O_3 y Co_3O_4 .

El CoO es el producto final formado cuando el carbonato u otros óxidos son calcinados a una temperatura lo suficientemente alta, preferiblemente en una atmósfera neutral o ligeramente reductora. Arriba de 850 °C, este compuesto es un óxido estable.

El Co_2O_3 se forma cuando compuestos de cobalto se calientan a baja temperatura en presencia de un exceso de aire, aunque varios autores sostienen que este óxido solo existe

en forma de hidratada. A temperaturas por arriba de 265 °C, el Co_2O_3 o $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es convertido completamente en Co_3O_4 .

El óxido mixto de cobalto (Co_3O_4) que se utilizó en esta tesis, es formado cuando compuestos de cobalto, tales como el carbonato o el hidrato son calentados en presencia de aire a temperaturas mayores de 265 °C y no excediendo de 800 °C. Este es un óxido negro estable, que es reducido fácilmente a su forma metálica por carbón, monóxido de carbono o hidrógeno (Young, 1960). En el óxido mixto de cobalto (Co_3O_4) hay un contenido del 73.4% de Cobalto y un 26.6% de Oxígeno, su sistema cristalino es cúbico, presenta un punto de ebullición de 1795 °C. Comercialmente se vende con una pureza de 99.8%, un tamaño de partícula que va de 10 – 30 nm, un área superficial de 40 – 70 m^2/g , una densidad de 6.11 g/m^3 y una morfología de esferas y barras.

Algunas de las aplicaciones potenciales de los nanopolvos de Co_3O_4 son: en depósitos electrónicos, esmaltes, sensores de gas, catalizadores heterogéneos, precursor en materiales anódicos en baterías recargables de ión – Li, en semiconductores, en absorbedores de energía nuclear, etc.

El Co_3O_4 puede sintetizarse de diversas formas, una de ellas es por el método sol – gel, el cual se utilizó en este proyecto. Luo y colaboradores sintetizaron nanobarras de Co_3O_4 por el método complejo – pirogenación utilizando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ y H_2O_2 , obtuvieron partículas con un diámetro uniforme de 20 nm, para la síntesis del Co_3O_4 y la calcinación la llevaron a cabo a 300 °C y 550 °C. Una vez que el catalizador fue sintetizado lo utilizaron en la degradación de algunos colorantes como el Negro Reactivo (B – GFF), Azul Turquesa Reactivo (B – RN) y Azul Turquesa Reactivo (K – NR). Sin embargo, el Co_3O_4 calcinado a una temperatura de 300 °C presento una mayor actividad fotocatalítica con respecto al calcinado a 550 °C, al degradar los colorantes un poco más del 90% Luo *et al.*, (2007).

Se ha reportado (Long *et al.*, 2006) que las heterouniones entre semiconductores tipo p y tipo n exhiben un aumento en la actividad fotocatalítica. Como se ha mencionado, el TiO_2 es un semiconmductor tipo n y el Co_3O_4 es un semiconductor tipo p, por lo que se podría llevar a cabo una heterounión tipo p – n. La estructura de heterouniones con

semiconductores tipo p – n, como el fotocatalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$, exhiben un aumento en la actividad fotocatalítica en la degradación de fenol bajo irradiación de luz visible, que fue atribuido a la estructura de heterouniones con semiconductores tipo p – n y a la disminución en la recombinación de pares electrón – hueco (Long *et al.*, 2006).

Por otro lado Xiao y colaboradores (2008), sintetizan mediante un proceso hidrotérmico el fotocatalizador $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ en el cual, estos semiconductores forman compositos con heterouniones del tipo p – n y comprueban su fotoactividad con la degradación de azul de metileno bajo irradiación de luz visible. En este caso demuestran que al dopar al Bi_2WO_6 en un porcentaje del 0.2% con Co_3O_4 , el composito aumenta su actividad fotocatalítica y lo atribuyen a una efectiva separación de los pares electrón – hueco.

1.3.3. Método sol-gel

El método sol – gel es un proceso que se descubrió a finales del siglo XIX, aunque no se estudio de manera intensa hasta los años 30. Posteriormente la técnica perdió interés y no fue hasta principios de los 70 cuando se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas ni fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, porosidad y una buena resistencia térmica a baja temperatura comparado con los métodos tradicionales más enérgicos. Posteriormente el método sol – gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvo con un tamaño de partícula nanométrico. También permitió el desarrollo de muchas aplicaciones específicas, entre las cuales se incluyen las ópticas, protección y películas porosas, capas, aislantes de ventanas, dieléctricos y películas de interés electrónico, superconductores de alta temperatura, fibras de refuerzo, rellenos y catalizadores (Castaño, 2004).

Básicamente existen tres tipos de procesos sol – gel dependiendo de la clase de ligandos unidos al metal envuelto en el óxido final. Estos son:

1. Alcóxidos: El ligando es un alcohol desprotonado. Suelen reaccionar con el aire, es por ello que se ha de trabajar en atmósfera controlada. Es el sistema más estudiado y se conoce el mecanismo estándar de la reacción.
2. Carboxilatos: El ligando es un ácido orgánico desprotonado. Son compuestos poco volátiles y de difícil descomposición.
3. β -dicetonas: Son compuestos con dos oxígenos resonantes con una gran capacidad polimerizante cuando están coordinadas con un metal (Castaño, 2004)^[38].

El proceso sol-gel es una ruta química que involucra la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol, que es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano) (Terho, 2003) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de disolvente (gel, que es una red de material sólido conteniendo un componente líquido, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso) (Terho, 2003). El disolvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el disolvente y agua residual de su estructura (Brinker y Scherer, 1990). Al término del tiempo de envejecimiento por lo general aún se tienen moléculas de disolventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable, por lo que el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene el material en forma de monolito o de película delgada.

Generalmente se mencionan tres reacciones principales durante el proceso sol-gel:

1. Hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos para formar monómeros reactivos.
2. La policondensación de esos monómeros para formar un oligómero tipo coloide (formación del sol)
3. La hidrólisis adicional para promover la policondensación y el enlazamiento cruzado encaminándose a una matriz tridimensional (formación del gel), estas reacciones ocurren de manera simultánea después de la etapa inicial.

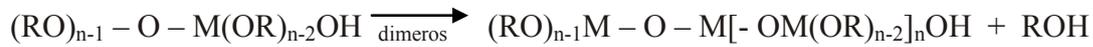
- Formación del monómero o hidrólisis parcial



- Formación del sol ó poli condensación



monómeros



- Gelación (enlazamiento cruzado)

El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 1.11.

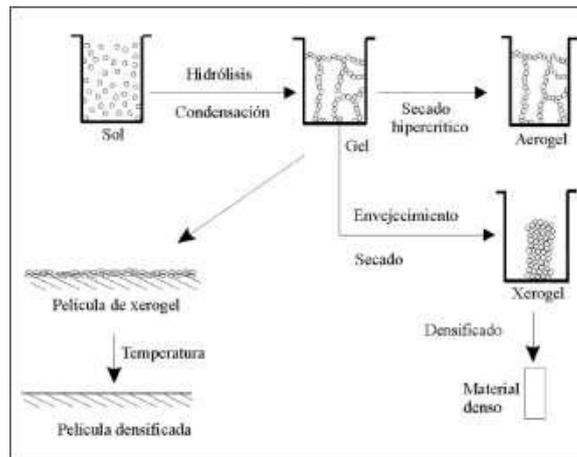


Figura 1.11. Esquema del proceso sol-gel.

Las características y propiedades de cada una de las redes inorgánicas producidas por el proceso sol-gel están relacionadas con diversos factores que pueden afectar la velocidad de hidrólisis y las reacciones de condensación, como son:

- pH
- Temperatura
- Tiempo de reacción
- Concentración de reactivos
- Naturaleza y concentración de los catalizadores
- Relación molar H₂O/MOR
- Tiempo de añejamiento y secado.

De todos ellos, el pH, la naturaleza y la concentración del catalizador, la relación molar H₂O/MOR y la temperatura han sido identificados como los factores más importantes. Así, mediante el control de estos factores es posible variar la estructura y las propiedades de las redes inorgánicas obtenidas mediante el proceso sol – gel (Quiroz, 2002).

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

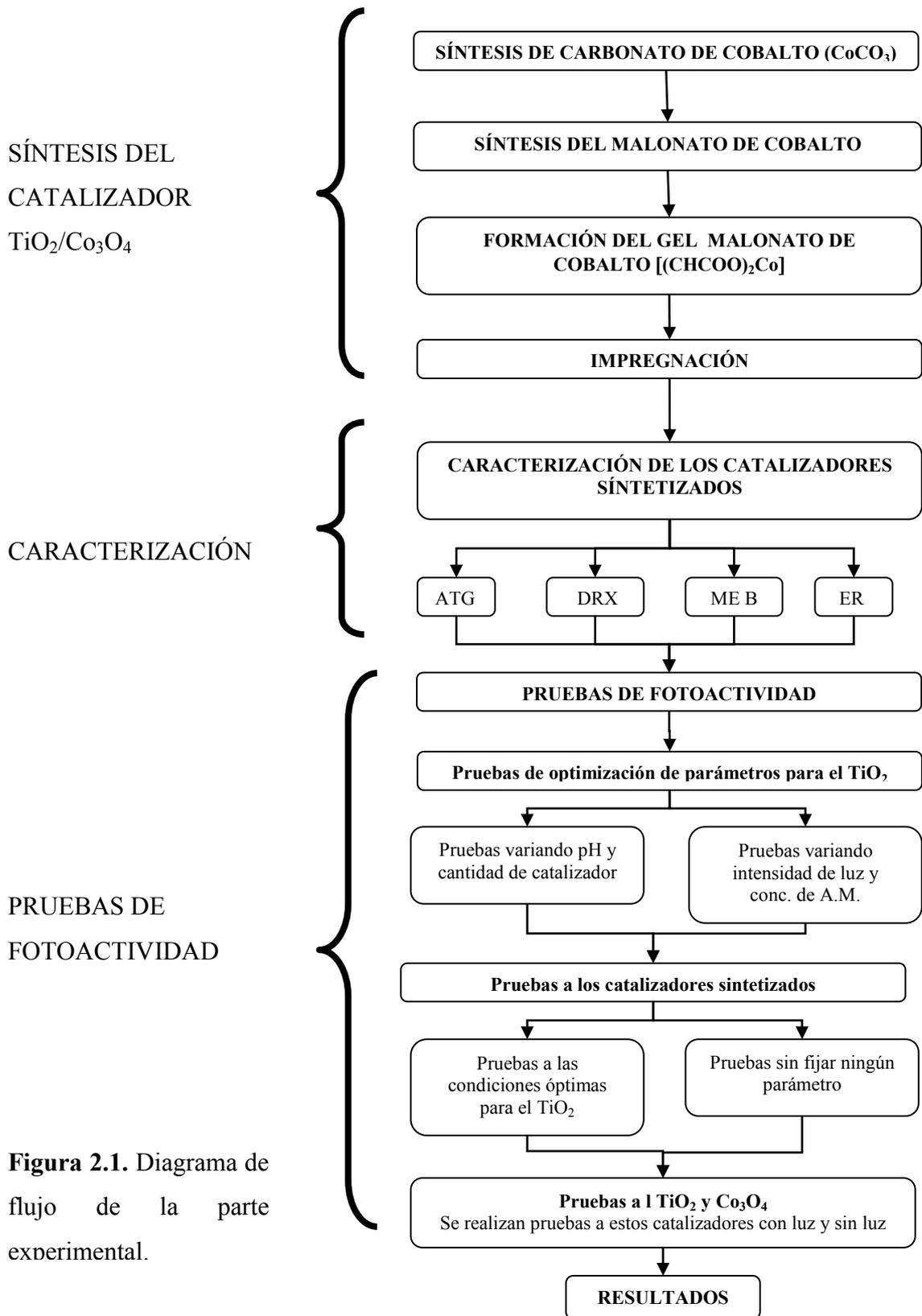


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la parte experimental.

En la figura 2.1 se muestra el diagrama general de flujo de lo realizado en la parte experimental, la cual está dividida en tres grandes apartados, que son: síntesis del $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, las pruebas de caracterización realizadas a este catalizador y por último las pruebas de fotoactividad realizadas tanto al catalizador sintetizado, así como al TiO_2 y al Co_3O_4 . Cada uno de estos se describen a continuación.

2.1. Síntesis del fotocatalizador $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$

2.1.1. Preparación del malonato de cobalto por el método sol-gel

El malonato de cobalto se preparó de acuerdo a la técnica empleada por Morales (2001), en la cual, primero se debe de preparar CoCO_3 , para lo cual, a 50 mL de una solución acuosa de nitrato de cobalto $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 1M se le adicionan 5.35 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3), y se agita por 15 min. El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua destilada, hasta que el agua de lavado alcance un pH neutro, dejar secar al aire.

3 g de CoCO_3 , recién preparado, se disuelve en 75 mL de una solución acuosa 1M de ácido maléico $(\text{CHCOOH})_2$ y se adicionan 5.6 mL de glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), haciéndolos reaccionar a una temperatura de 70°C con agitación constante durante 1 h. Después de este tiempo, se lleva a una temperatura de 30°C y se mantiene así durante 48 h., hasta formar el gel de malonato de cobalto (II), $(\text{CHCOO})_2\text{Co}$.

El Co_3O_4 se obtiene cuando el gel obtenido se calcina en una mufla a 300°C durante 3 h.

2.1.2. Modificación del TiO_2 con Co_3O_4

El gel de malonato de cobalto (II), $(\text{CHCOO})_2\text{Co}$, se seca en la estufa a 100°C durante 3 h, el gel seco se puede manejar como un polvo, la impregnación se realiza de manera mecánica, es decir, el polvo de malonato de cobalto se agregó a 0.1g de TiO_2 Degussa P25 en los siguientes porcentajes:

$$\text{TiO}_2 \left\{ \begin{array}{l} 0.1 \% \text{ de Malonato de Cobalto (0.0001g)} \\ 0.5 \% \text{ de Malonato de Cobalto (0.0005g)} \\ 1.0 \% \text{ de Malonato de Cobalto (0.001g)} \end{array} \right.$$

Como dichas cantidades son muy pequeñas, se prepara tomando como referencia 1g y pesan en la balanza analítica. Posteriormente se agrega un poco de agua y se mezclan los dos compuestos. Por último se calcina en la mufla a 300°C por 3 h, para que se lleve a cabo la transformación de malonato de cobalto a Co_3O_4 .

Las concentraciones de Co_3O_4 a las que quedan las muestras preparadas son las siguientes:

$$\text{TiO}_2 \left\{ \begin{array}{l} 0.07 \% \text{ de } \text{Co}_3\text{O}_4 \\ 0.26 \% \text{ de } \text{Co}_3\text{O}_4 \\ 0.47 \% \text{ de } \text{Co}_3\text{O}_4 \end{array} \right.$$

2.2. Caracterización de los fotocatalizadores

2.2.1. Análisis Termogravimétrico (ATG)

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado.

El análisis termogravimétrico (ATG) puede registrar directamente la pérdida de peso con respecto al tiempo o la temperatura, debida a la deshidratación o descomposiciones. Las curvas termogravimétricas son características de cada compuesto o sistema, debido a la secuencia singular de las reacciones fisicoquímicas que se verifican en determinado intervalo de temperatura y a velocidades que son función de la estructura molecular. Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas que producen el desprendimiento de materiales volátiles o la formación de productos de la reacción más pesados. Con estas curvas se obtienen datos relacionados con la termodinámica y la cinética de diversas reacciones químicas, de

los mecanismos de reacción y de los productos intermedios y finales de la reacción. (Willard, *et.al.*, 1991).

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La figura 2.2 muestra la representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo, la cual se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Skoog *et al.*, 2001).

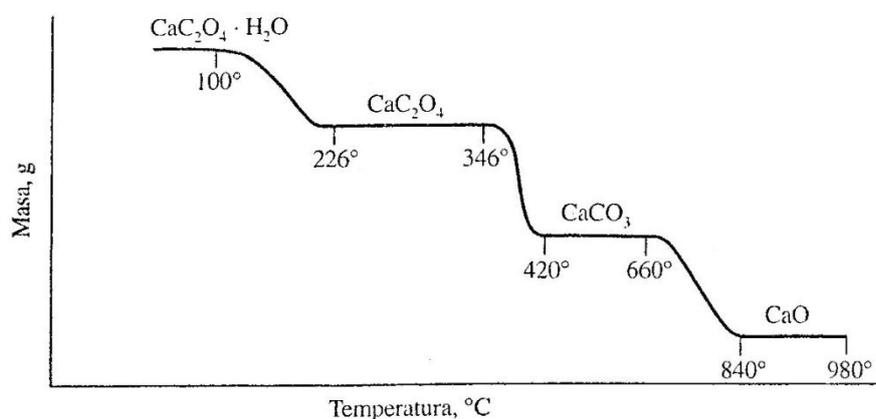


Figura 2.2. Termograma de la descomposición del $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en atmósfera inerte.

Las condiciones experimentales afectan a los análisis térmicos. Las desviaciones causadas por factores instrumentales incluyen la atmósfera del horno, el tamaño y forma del horno y del portamuestras, del material del portamuestras y su resistencia a la corrosión, del tamaño del alambre y del empalme del termopar, la velocidad de calentamiento, de la velocidad y respuesta del equipo de registro y de la posición de los termopares en las cámaras de la muestra y de referencia. Otro conjunto de factores importantes dependen de las características de la muestra; estos incluyen espesor de la capa, tamaño de la partícula, densidad de empaque, cantidad de muestra, conductividad térmica del material, capacidad calorífica, facilidad de escape de los efluentes gaseosos y atmósfera circundante. (Willard, *et al.*, 1991).

En este caso se utilizó un Termoanalizador TA Instruments TGA – 51, el cual se calibra previamente, se agrega un poco de muestra dentro de un crisol de platino del equipo y se

procede al proceso de calentamiento, como gas inerte se utilizó N₂ de grado ultra alta pureza marca LINDE.

2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transmisiones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. (Skoog *et al.*, 2001).

Se ha convenido llamar rayos X a la radiación electromagnética cuya, λ , se encuentra en el intervalo de $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) [figura 2.3]. Para fines analíticos, los rayos x se obtienen de tres formas diferentes: 1) bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía; 2) por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con objeto de generar un haz secundario de rayos fluorescentes y 3) por el empleo de una fuente radioactiva cuyo proceso de desintegración da por resultado la emisión de rayos X (Bosch y Domínguez, 1986).

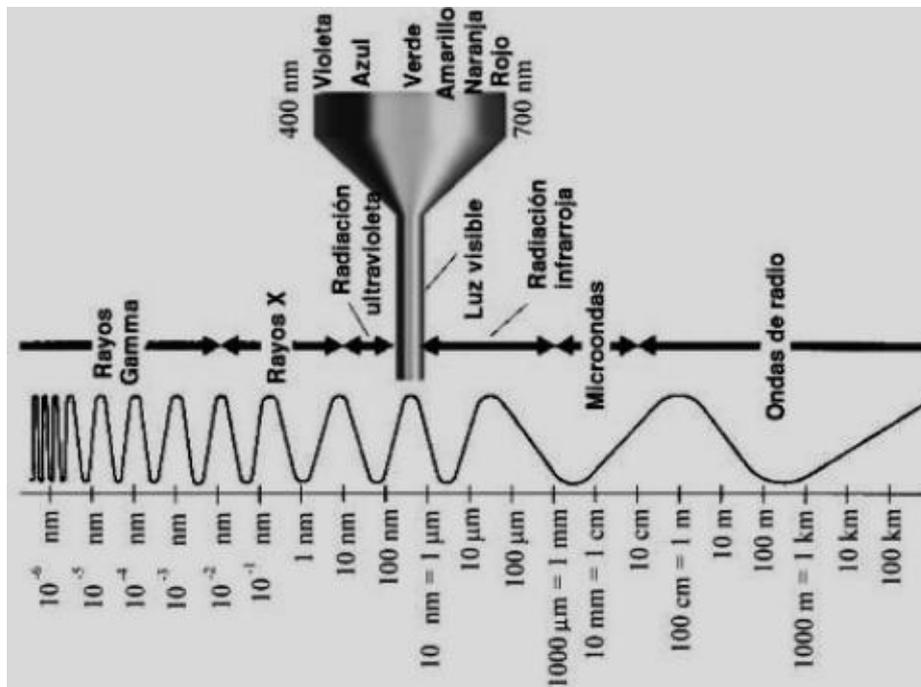


Figura 2.3. Espectro de la radiación solar.

y

$$\overline{CBD} = 2(\overline{AB})\text{sen}\theta$$

donde \overline{AB} es el espacio interplanar d . A fin de observar un haz en la dirección de los rayos difractados, \overline{CBD} debe ser algún múltiplo de la longitud de onda de los rayos X y, así, las ondas difractadas estarán en fase. El ángulo entre la dirección del haz incidente y la del haz difractado es 2θ (Willard, *et al.*, 1991).

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (figura 2.4). El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen}\theta = \frac{m\lambda}{2d}$$

A los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas. (Skoog *et al.*, 2001).

Esta técnica se aplicó para la caracterización de los materiales sintetizados ($\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$), Co_3O_4 y TiO_2 Degussa P25, el equipo utilizado es un Difractómetro de polvos SIEMENS D – 5000 acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre.

2.2.3. Espectroscopia Raman (ER)

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto

orgánico o inorgánico, lo que permite su identificación. El análisis con esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz se dispersa inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente (Ortega, 2007).

La teoría de la dispersión Raman demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuánticos que se producen en la absorción infrarroja y, por tanto, la diferencia de longitud de onda entre la radiación incidente y la dispersada corresponden a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio. El espectro de dispersión Raman y el espectro de absorción infrarrojo para una especie determinada a menudo suelen parecerse mucho entre sí. Sin embargo, hay suficientes diferencias entre los tipos de grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y los que son en Raman, como para que ambas técnicas no resulten competitivas sino complementarias (Skoog *et al.*, 2001).

La Espectroscopia Raman se basa en el efecto Raman, que ha sido importante como un método para la elucidación de la estructura molecular, para la localización de varios grupos funcionales o ligaduras químicas en las moléculas, y para el análisis cuantitativo de mezclas complejas, particularmente de componentes principales.

El efecto Raman se origina cuando un haz de radiación monocromática excitada pasa a través de un medio transparente que contiene moléculas capaces de soportar un cambio en su polarizabilidad (figura 2.5). Algunos de los fotones incidentes chocan con moléculas de la muestra. La mayoría de las colisiones son elásticas (dispersión de Rayleigh) en el sentido de que la frecuencia de la luz esparcida no cambia con la frecuencia de la radiación incidente. Una pequeña fracción de las colisiones no es elástica e involucra un intercambio de energía entre el dispersor y el fotón incidente.

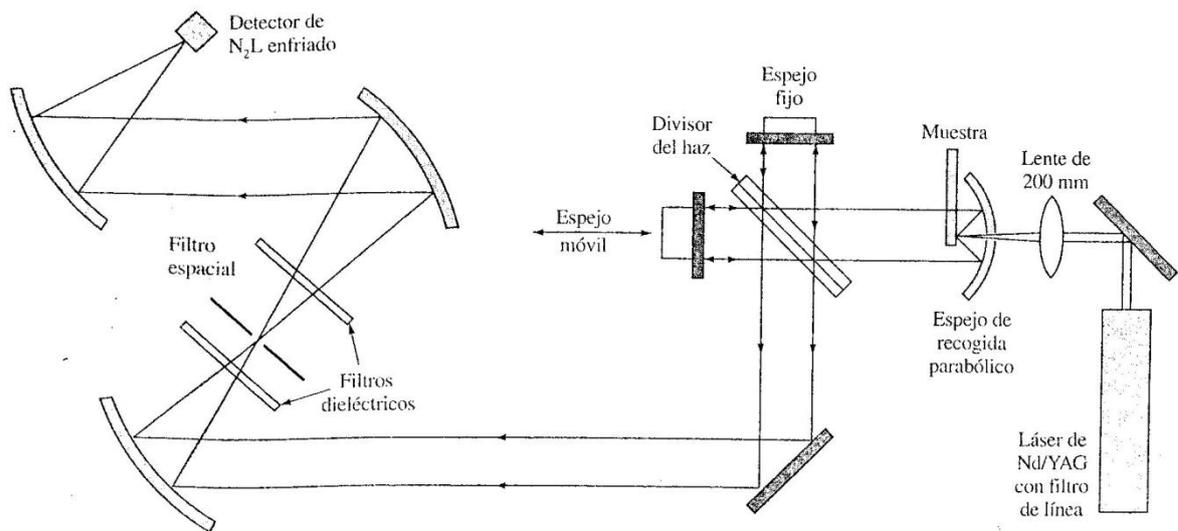


Figura 2.5. Esquema de la óptica de un espectrómetro Raman – FT (N_2L = nitrógeno líquido).

La polarizabilidad, en el efecto Raman, mide el momento dipolar inducido en la dispersión por la radiación electromagnética incidente. Si la polarizabilidad de la molécula cambia con el modo vibracional, la molécula será activa Raman. La observación de un espectro Raman vincula la iluminación de la muestra con la luz monocromática y la observación de la luz dispersada en ángulos rectos para la radiación incidente. (Willard, *et al.*, 1991).

La técnica Raman suele ser superior a la infrarroja para la investigación de sistemas inorgánicos, debido a que se pueden utilizar disoluciones acuosas además, se ha aplicado ampliamente para el estudio de sistemas biológicos. Los espectros Raman tienden a mostrar menos picos y ser menos confusos que los espectros de infrarrojo. Por tanto, es menos probable la superposición parcial de los picos en las mezclas, y en consecuencia las mediciones cuantitativas son más sencillas (Skoog *et al.*, 2001).

Para realizar las pruebas de espectroscopia Raman, fue utilizando un equipo de microraman en la configuración de Retrodispersión (LabRam HR 800) con que cuenta el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), Campus Toluca.

2.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La composición de la superficie de un sólido difiere de la del interior del mismo. Los campos en que las propiedades de la superficie son de especial importancia incluyen la catálisis heterogénea, la tecnología de películas delgadas de semiconductor, los estudios de corrosión y de adhesión, la actividad de superficies de metales, las características de dureza y los estudios sobre el comportamiento y las funciones de membranas biológicas.

Para obtener una imagen por microscopia electrónica, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino. Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones (1) barre la superficie en línea recta, (2) vuelve a la posición inicial y (3) es desplazado hacia abajo una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Las señales que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios sirven de base a la microscopia de barrido de electrones, la figura 2.6 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido (Skoog *et al.*, 2001).

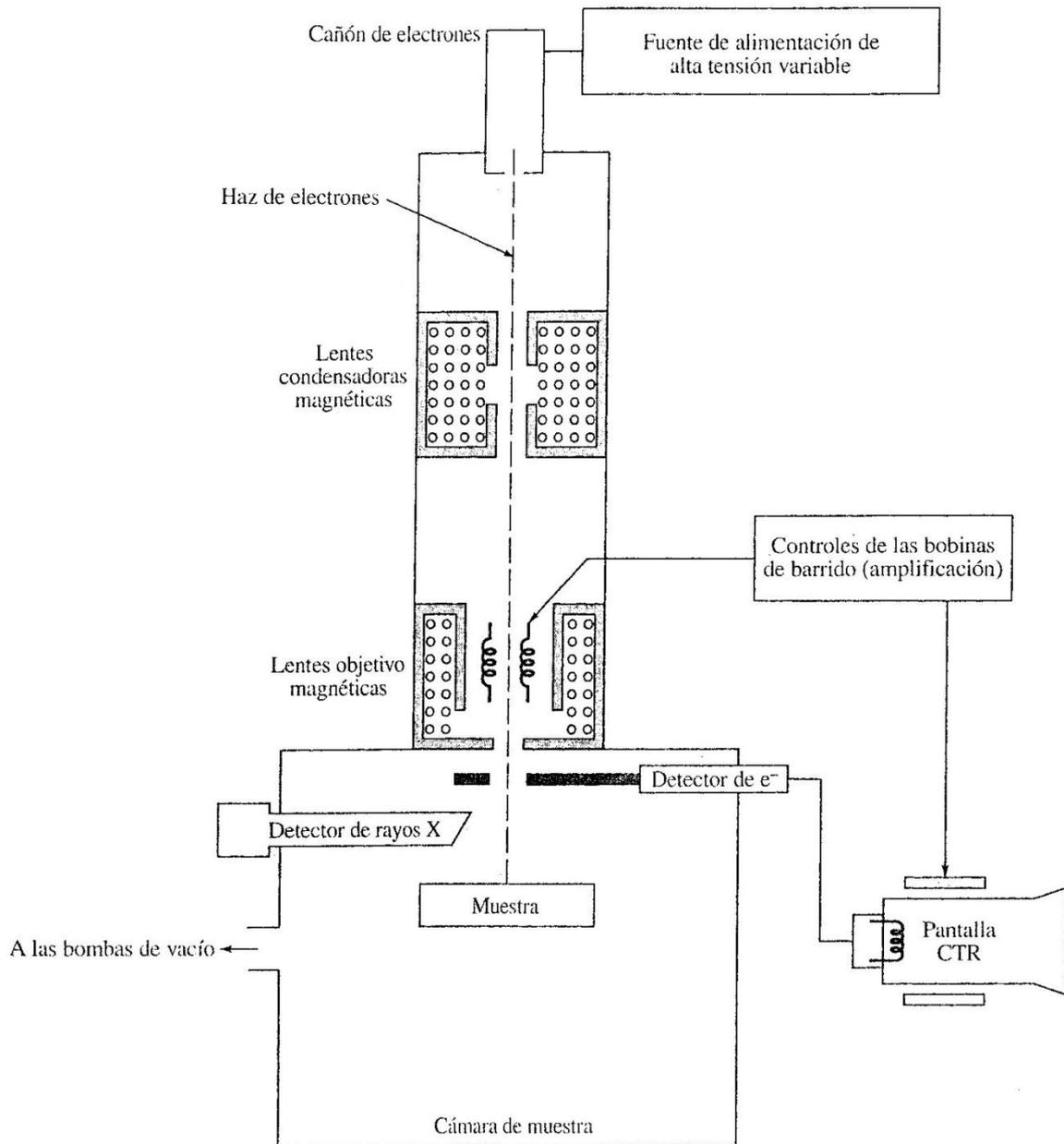


Figura 2.6. Esquema de un SEM o de un microscopio electrónico de barrido.

Con el microscopio electrónico de barrido se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra, por lo que es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de los materiales (Golstein, 1994). Así, un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido. (Skoog *et al.*, 2001).

Para realizar esta técnica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JOEL JMS 5900LV Philips XL – 30, equipado con microsonda OXFORD para análisis químico elemental semicuantitativo.

En el empleo del microscopio electrónico de barrido y empleando la técnica de análisis por dispersión de rayos X (Energy dispersive X – ray análisis), también conocido como EDS se procedió a la determinación del microanálisis químico elemental semicuantitativo. Los rayos X característicos producidos por efecto Auger, permiten analizar los componentes químicos de la muestra por medio de un espectrómetro de energía de los rayos X dispersados (EDS), acoplados al MEB (Golstein, 1994).

El EDS es una técnica local que permite identificar los elementos presentes en la muestra, el análisis es puntual, ya que se realiza en una zona muy pequeña de la muestra. EDS, utiliza un detector en estado sólido colocado cerca de la muestra, la cual al momento de su interacción con los rayos X, produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra (López y Olea, 2001).

2.2.5. Fotoactividad

2.2.5.1. Optimización de parámetros en la degradación de azul de metileno con TiO₂

El catalizador utilizado en el presente trabajo es el óxido de titanio comercial Degussa P25, el cual se ha demostrado que presenta una elevada fotoactividad, sin embargo, esta fotoactividad depende de las condiciones experimentales a las que este es sometido. Estos experimentos se realizaron para tener datos propios que permitan tener las condiciones de trabajo experimentales ideales para el TiO₂ Degussa P25, es decir, que se presentan en el laboratorio, y posteriormente aplicarlas al catalizador sintetizado y tener así un punto de comparación en su fotoactividad. En este caso se consideraron los siguientes parámetros como más importantes:

- pH de la solución
- Cantidad de catalizador (TiO₂ Degussa P25)

- Concentración de azul de metileno
- Intensidad de luz

La optimización de dichos parámetros se realizó en dos partes.

En la primera parte se determina el pH y la cantidad de catalizador (TiO_2) óptimos, en 12 experimentos, en los cuales se utilizó un volumen de 100 mL de solución acuosa de azul de metileno a una concentración de 10 ppm, una intensidad de luz de la lámpara al 100% (lámpara de luz negra de 8 watts).

Los valores de pH que se propusieron son 7.0, 5.5 y 4.0, dos valores por debajo del $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6.25$ y uno por encima y cantidades de TiO_2 Degussa P25 de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.5 g de TiO_2/L de solución, de acuerdo a la tabla 2.1. Cabe mencionar que el pH de la solución se ajusta solo al inicio del experimento, por lo que en el transcurso de este puede variar.

Tabla 2.1. Experimentos realizados utilizando TiO_2 como catalizador en los que se varía el pH y la cantidad de catalizador.

Cantidad de Catalizador (g/L)	pH
0.5	4
1.0	4
1.5	4
2.5	4
0.5	5.5
1.0	5.5
1.5	5.5
2.5	5.5
0.5	7
1.0	7
1.5	7
2.5	7

En la segunda parte, se determinó la cinética de degradación de azul de metileno mediante 15 experimentos, donde se varió la concentración del azul de metileno y el porcentaje de la intensidad de luz de la lámpara, en estos experimentos se utilizaron concentraciones de azul de metileno de 2, 5, 10, 15 y 20 ppm e intensidades de luz de 56, 82.7 y 100 %, de

acuerdo a la tabla 2.2. En este caso se mantuvo una cantidad de catalizador de 1g de catalizador/L de solución y un volumen de 100 mL de azul de metileno a una concentración de 10 ppm.

Tabla 2.2. Experimentos realizados utilizando TiO₂ como catalizador y variando la concentración de azul de metileno y % de intensidad de luz.

Ci Azul de Metileno (ppm)	% luz
2	56
5	56
10	56
15	56
20	56
2	82.7
5	82.7
10	82.7
15	82.7
20	82.7
2	100
5	100
10	100
15	100
20	100

El porcentaje de luz se controló colocando filtros neutros que se interpusieron entre la lámpara y la solución, se midió la intensidad de luz con una celda solar de 248 mA y un multímetro (la distancia entre la lámpara y la celda es de 18 cm, que corresponde a la distancia entre la lámpara y la solución de azul de metileno y una intensidad de 90.15 mA, equivalente al 100%).

El sistema de reacción utilizado se muestra en la figura 2.7, todos los experimentos se realizaron en un cuarto totalmente oscuro, con un flujo de aire de 20 cm³/min y agitación constante.

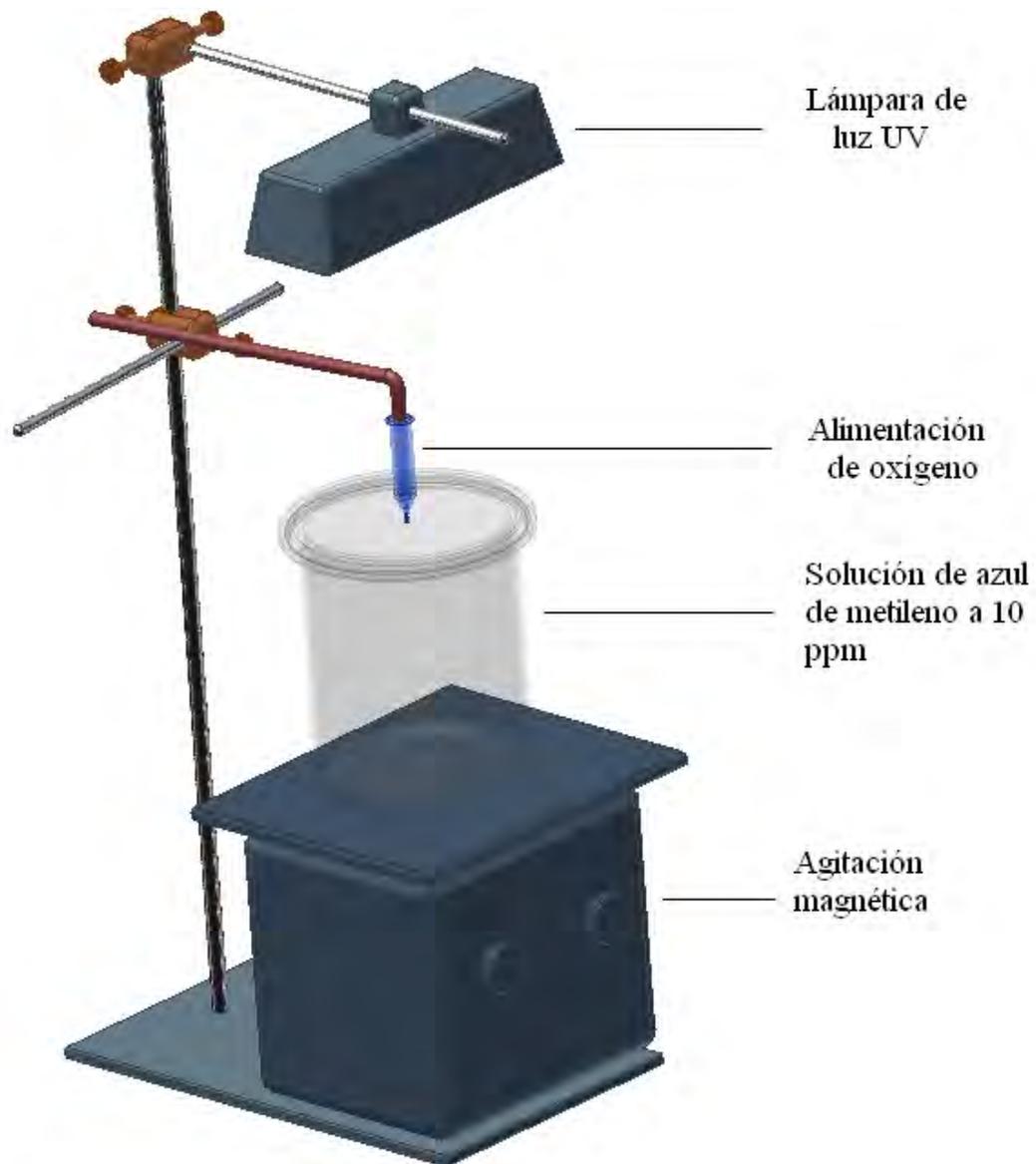


Figura 2.7. Sistema de reacción utilizado en las pruebas de fotocátalisis.

Todos los experimentos de fotocátalisis, tanto de TiO_2 , como de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, se llevaron a cabo durante un tiempo de 3 horas, en los cuales al inicio se toma una muestra de 5 mL de alícuota con una jeringa y una vez que se inicia el experimento se toman muestras cada 20 min, cada una de las muestras se filtraron con una membrana Millipore de $0.45\mu\text{m}$ de diámetro de poro.

Posteriormente, se mide la absorbancia en UV-Vis de las muestras obtenidas en el experimento en un espectrofotómetro marca SHIMADZU, a una longitud de onda de $\lambda = 665 \text{ nm}$, longitud máxima a la cual absorbe el azul de metileno (Shimizu et al., 2006).

2.2.5.2. Degradación de azul de metileno con $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$

En esta parte primero se llevaron a cabo pruebas de degradación del material sintetizado $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ con un contenido de 0.07, 0.26 y 0.47 % de óxido mixto en el óxido de titanio a las condiciones de pH, cantidad de catalizador y concentración de azul de metileno en las que el TiO_2 mostró un mayor rango de degradación, de acuerdo a los resultados obtenidos en el punto 2.2.5.1, y experimentos en donde el pH de la solución no es ajustado, como se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Degradación de azul de metileno con $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ con un contenido de 0.07, 0.26 y 0.47 % de óxido mixto en el óxido de titanio, con y sin ajuste de pH.

% de Co_3O_4	pH
0.07	Ajustado
0.26	Ajustado
0.47	Ajustado
0.07	Sin Ajustar
0.26	Sin Ajustar
0.47	Sin Ajustar

Posteriormente se llevaron a cabo las pruebas que se muestran en la tabla 2.4, donde se realizaron experimentos utilizando TiO_2 y Co_3O_4 como catalizadores con y sin uso de luz UV en los que no se ajusta el pH de la solución.

Tabla 2.4. Degradaciones de azul de metileno con TiO_2 y Co_3O_4 con y sin luz.

Catalizador	Luz UV
TiO_2	Con luz
TiO_2	Sin luz
Co_3O_4	Con luz
Co_3O_4	Sin luz

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

Se realizaron estudios de análisis termogravimétrico para saber si los catalizadores sintetizados son térmicamente estables, los termogramas obtenidos se presentan a continuación.

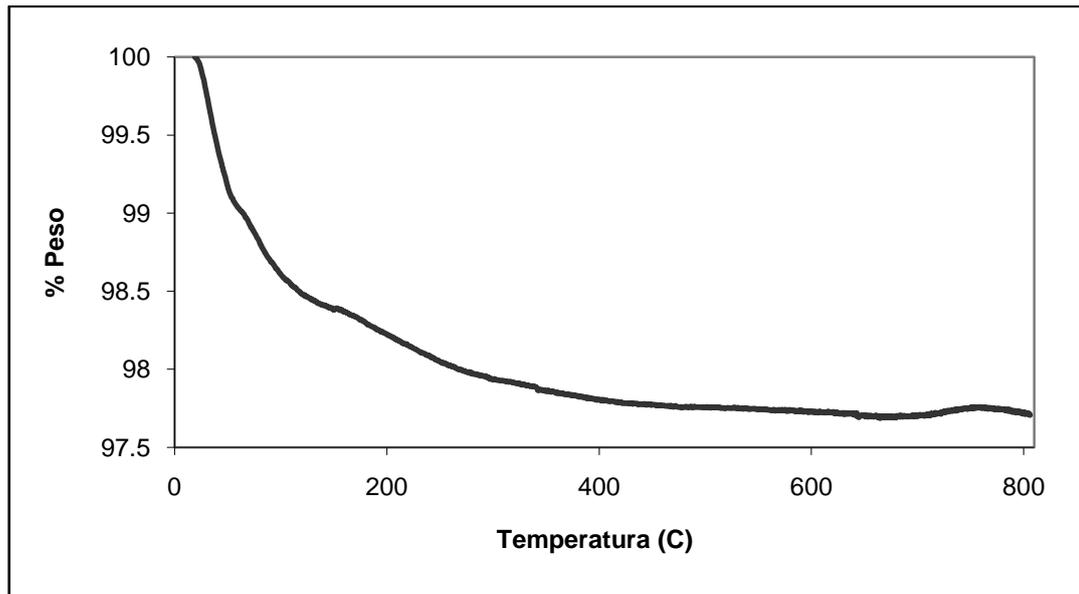


Figura 3.1. Análisis termogravimétrico del catalizador $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.07% de Co_3O_4 .

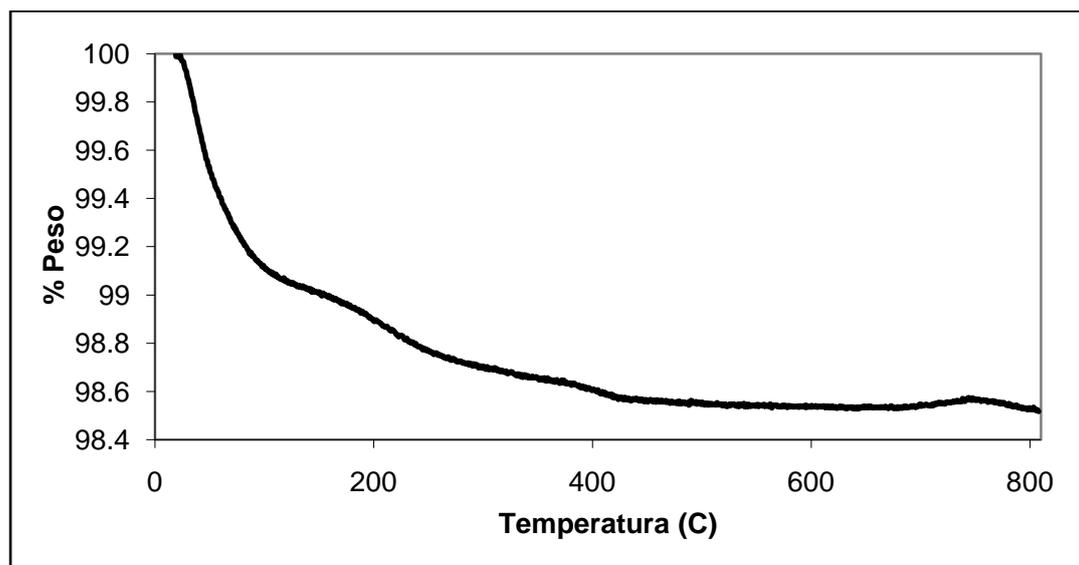


Figura 3.2. Análisis termogravimétrico del catalizador $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.26% de Co_3O_4 .

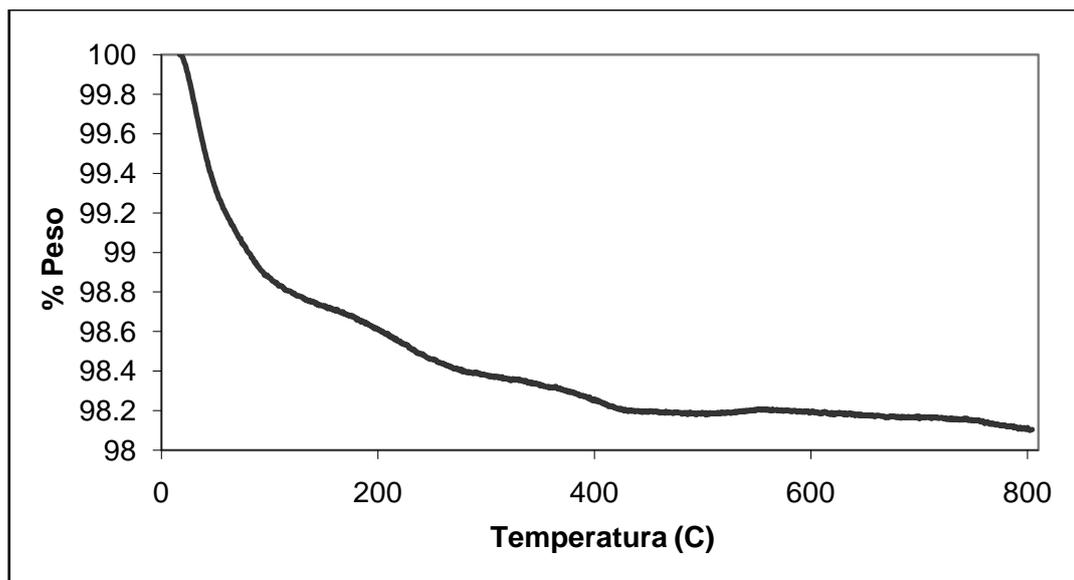


Figura 3.3. Análisis termogravimétrico del catalizador $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.47% de Co_3O_4 .

En el caso de los 3 catalizadores sintetizados de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ (figuras 3.1 -3.3), se puede observar que hay pequeñas pérdidas de peso, en el caso de la figura 3.1 ($\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.07%), hay 3 pérdidas, la primera de ellas es aproximadamente a 70°C , la segunda a 150°C y la tercera que no es tan clara por que se encuentra en el límite de la gráfica es a 800°C , en este grafico, la pérdida total de peso del 2.28%. Las figuras 3.2 y 3.3 son casi idénticas, en cada una de ellas hay 4 pérdidas de masa casi a la misma temperatura, en aproximadamente 140, 340, 460 y la última, de igual forma en el límite que en la figura 3.1, a 800°C respectivamente, con la diferencia de que la pérdida que se presenta cuando el catalizador es modificado al 0.26% es ligeramente menor que cuando es modificado al 0.47%, estas pérdidas son de 1.46% y 1.89%, y no tienen significancia estadística.

Las pérdidas de peso que se presentan en cada uno de los termogramas son muy pequeñas, siendo la mayor de 2.28%, y se atribuyen a la humedad que se encuentra presente en los catalizadores, así como a la pérdida de grupos hidroxilo, o a residuos de compuestos orgánicos presentes en las tres muestras.

Considerando que el Co_3O_4 es un compuesto estable que se descompone a una temperatura mayor de 895°C y el TiO_2 a más de 1855°C y las pérdidas de masa en realidad son muy pequeñas, consideramos que los catalizadores sintetizados son térmicamente estables.

No fue necesario aplicar esta técnica al TiO_2 Degussa P25 y al Co_3O_4 por separado, ya que en la hoja de seguridad del TiO_2 Degussa P25, se asegura que este compuesto es térmicamente estable. Con respecto al Co_3O_4 , se ha demostrado que este compuesto es térmicamente estable (Morales, 2001).

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Se aplicó la técnica de difracción de rayos X (DRX) de polvos a todos los catalizadores sintetizados en sus diferentes porcentajes de Co_3O_4 , así como al TiO_2 Degussa P25 y al Co_3O_4 , los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.4.

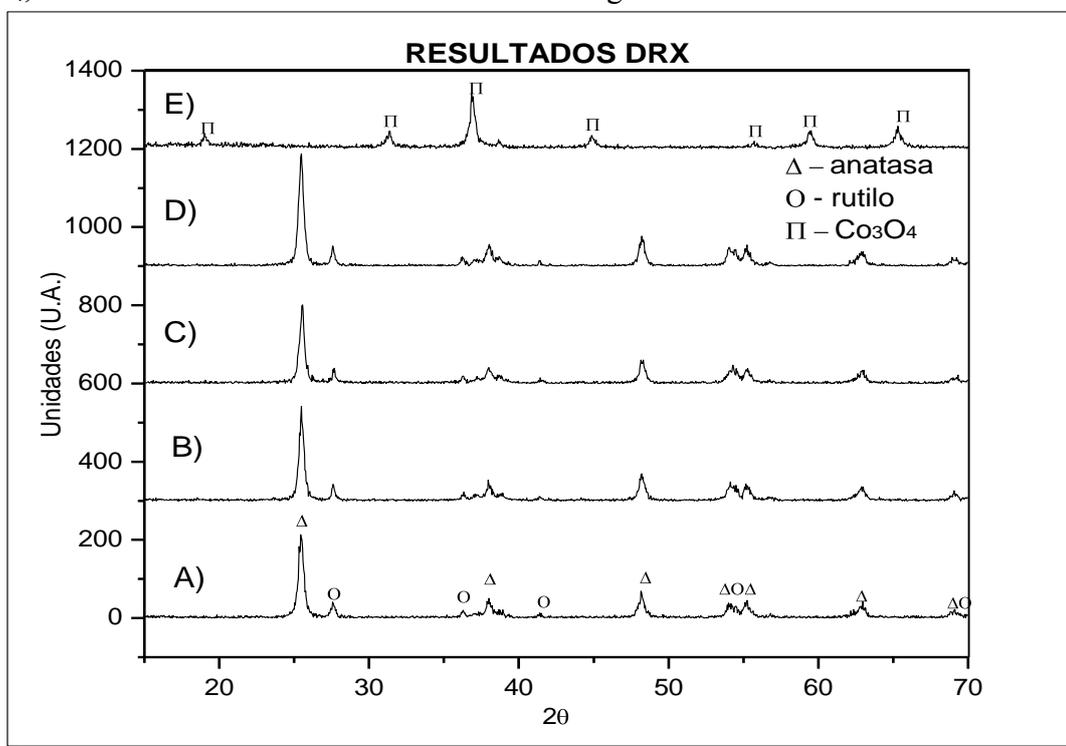


Figura 3.4. Difractogramas de polvos de las distintas muestras, A) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.07% de Co_3O_4 , B) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.26% de Co_3O_4 , C) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado al 0.47% de Co_3O_4 , D) TiO_2 Degussa P25 y E) Co_3O_4 .

Los compuestos presentes en las muestras se reconocen al comparar los picos obtenidos de cada muestra con los picos asignados en tarjetas contenidas en el equipo. Al comparar los difractogramas de los catalizadores sintetizados que fueron modificados con los que solo contienen TiO_2 y Co_3O_4 , solo se observan que los que contienen TiO_2 son iguales. Los

picos designados con el símbolo “ Δ ” corresponden al TiO_2 en su estructura cristalina anatasa y los designados con el símbolo “O” al TiO_2 en su estructura rutilo. El estudio realizado muestra que no hubo cambios de cristalinidad, de orientación de los cristales, ni cambios de fase.

Al comparar todos los difractogramas de TiO_2 que fueron modificados con el que solo contiene Co_3O_4 es posible observar que ninguno de los picos del Co_3O_4 designados con el símbolo “II” coincide con los picos de los compuestos que fueron modificados, esto es debido a la sensibilidad que presenta la técnica utilizada. Con este equipo solo se muestran los compuestos que se encuentran en un porcentaje mayor al 5% en proporción a la cantidad total de la muestra y en los catalizadores sintetizados, la mayor proporción a la que se modificaron las muestras es del 0.47%, por lo que con esta técnica no fue posible identificar al Co_3O_4 en los catalizadores que fueron modificados.

3.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Como a través de la técnica de DRX no fue posible identificar al Co_3O_4 en las muestras del catalizador sintetizado ($\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$), se optó por aplicarles espectroscopia Raman, los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3.5 y 3.6. En la figura 3.5 se muestran los espectros obtenidos de las muestras de TiO_2 que fueron dopadas con Co_3O_4 : a) 0.47%, b) 0.26%, d) 0.07% y c) TiO_2 , desafortunadamente no fue posible observar al Co_3O_4 en los espectros, ya que todos los picos que se muestran corresponden al TiO_2 , en números de onda de 90, 400, 510 y 630 cm^{-1} .

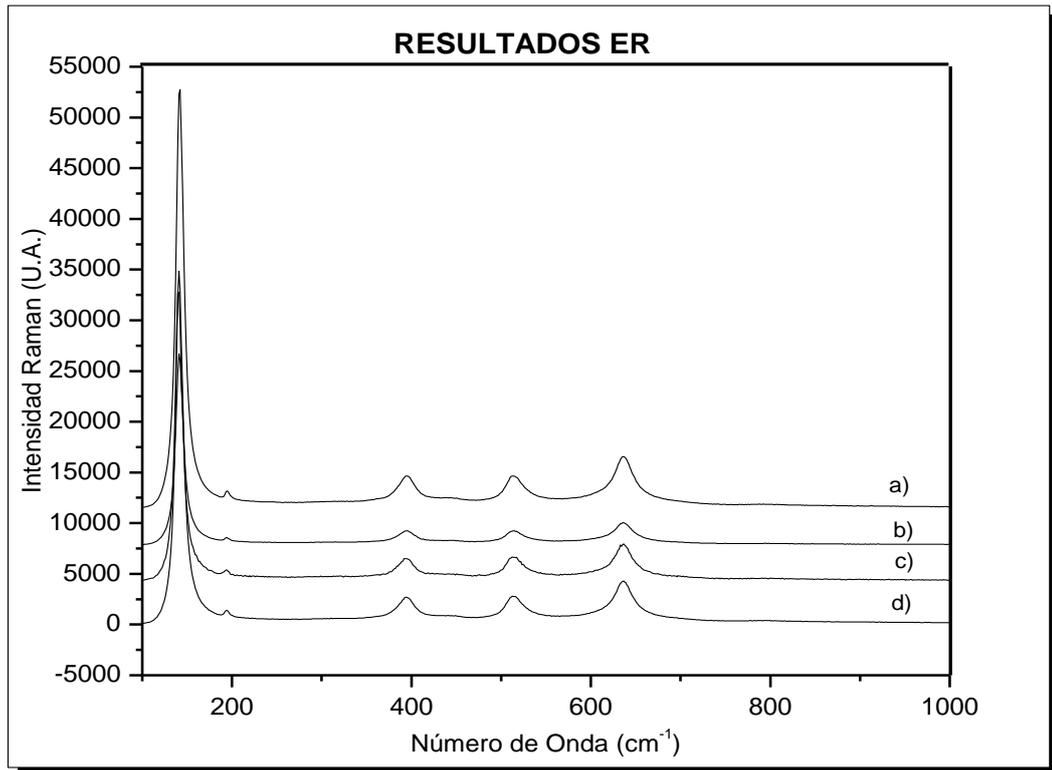


Figura 3.5. Espectros Raman del TiO_2 y los catalizadores modificados con Co_3O_4 al a) 0.47%, b) 0.26%, d) 0.07% y c) TiO_2 puro.

La figura 3.6 corresponde al espectro del Co_3O_4 , en el cual se observan 3 picos, el primero de ellos a un número de onda de 195 cm^{-1} , el segundo en 480 cm^{-1} y el tercero en 690 cm^{-1} .

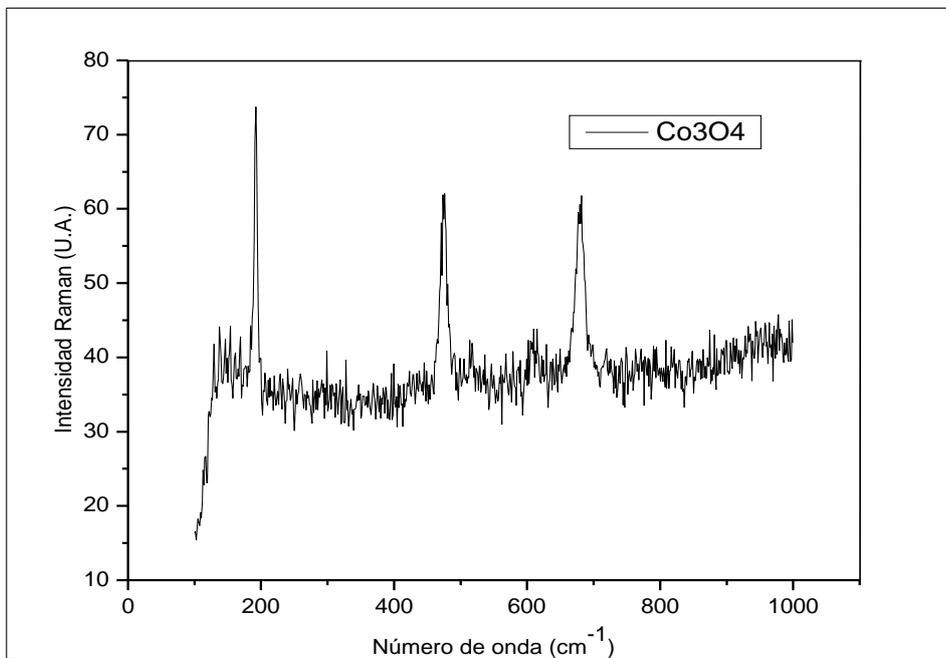


Figura 3.6. Espectro Raman para el Co_3O_4 .

Comparando los espectros Raman de las figuras 3.5 y 3.6, es posible notar que ninguno de los picos de los espectros de la figura 3.5 corresponde a los del Co_3O_4 (figura 3.6), debido a que existe un enmascaramiento de las señales, ya que la intensidad Raman que alcanza el TiO_2 es del orden de las 52500 unidades y la intensidad del Co_3O_4 puro solo alcanza las 75 unidades, lo que hace que el espectro del Co_3O_4 no se pueda observar cuando esta presente el espectro del TiO_2 .

3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Se aplicaron pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) a los materiales sintetizados en sus distintos porcentajes de modificación con Co_3O_4 , así como al TiO_2 Degussa P25 y al Co_3O_4 sintetizado, en aumentos de 7000, 10000 y 15000X, respectivamente, los cuales se muestran a continuación:

Al comparar las figuras 3.7, 3.8 y 3.9, es posible observar que en realidad no hay ninguna diferencia significativa entre las muestras de los catalizadores de TiO_2 que fueron modificadas con Co_3O_4 , lo cual es debido a que el óxido mixto se encuentra en una cantidad demasiado baja en las muestras, lo que se observa corresponde únicamente al TiO_2 , ya que estas son muy parecidas a la muestra de la figura 3.10, la morfología que presentan las muestras son racimos de gránulos amorfos.

La figura 3.11 corresponde a la muestra que solo contiene Co_3O_4 , en este caso, también se puede observar que son gránulos, con una superficie que es aparentemente rugosa, además de que dichos gránulos presentan un tamaño mucho mayor en comparación con los de TiO_2 .

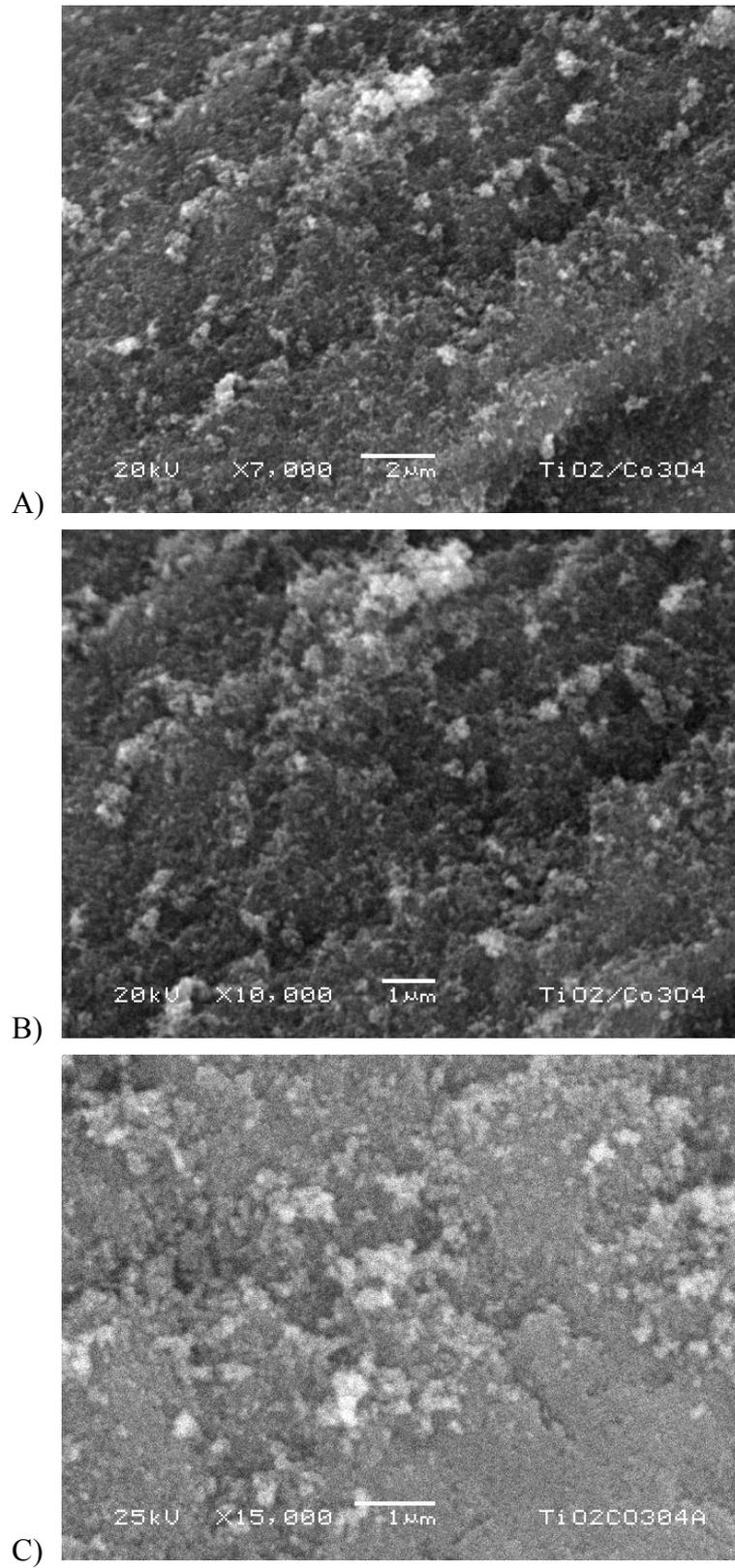


Figura 3.7. MEB de TiO₂/Co₃O₄ modificado con 0.07% de Co₃O₄ con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.

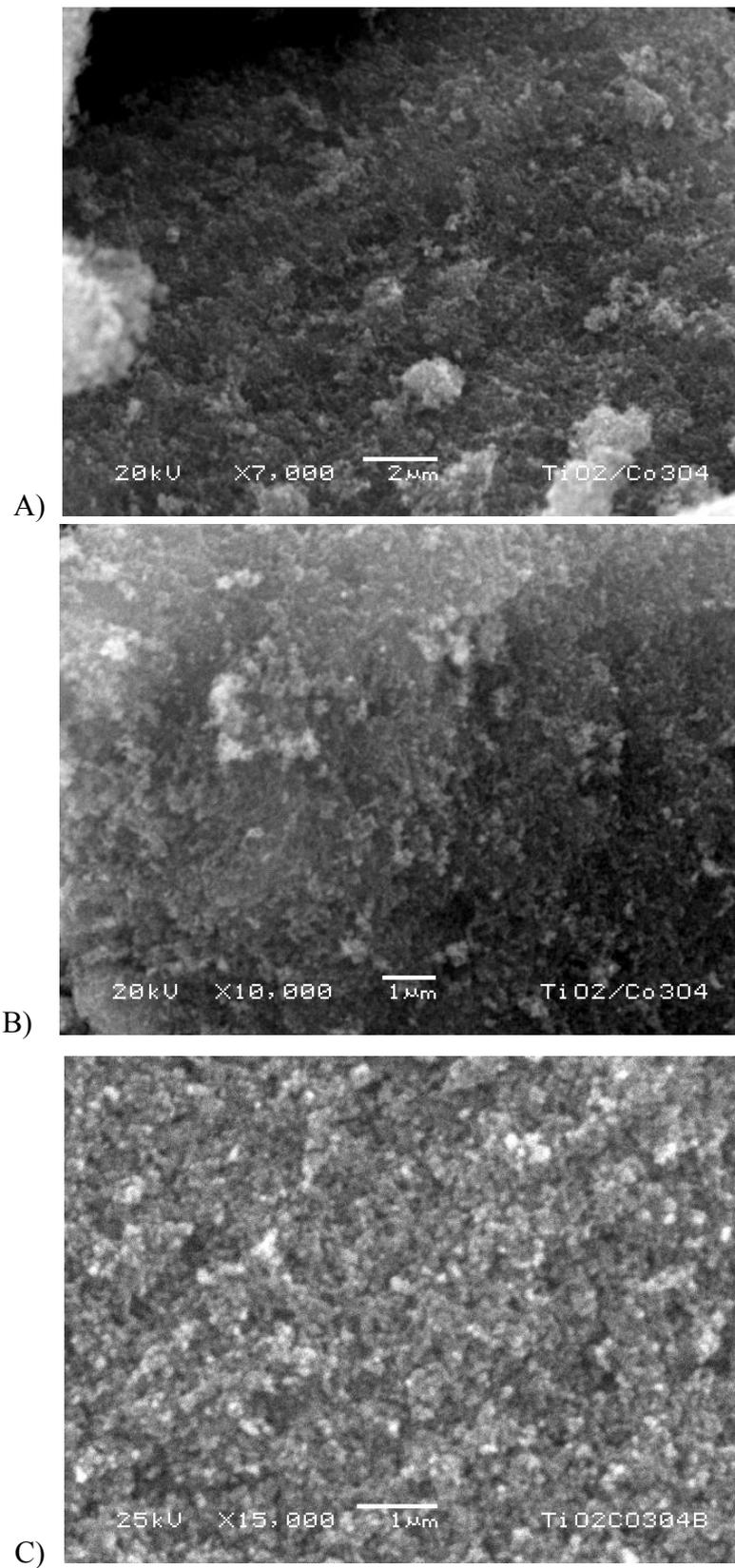


Figura 3.8. MEB de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ modificado con 0.26% de Co_3O_4 con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.

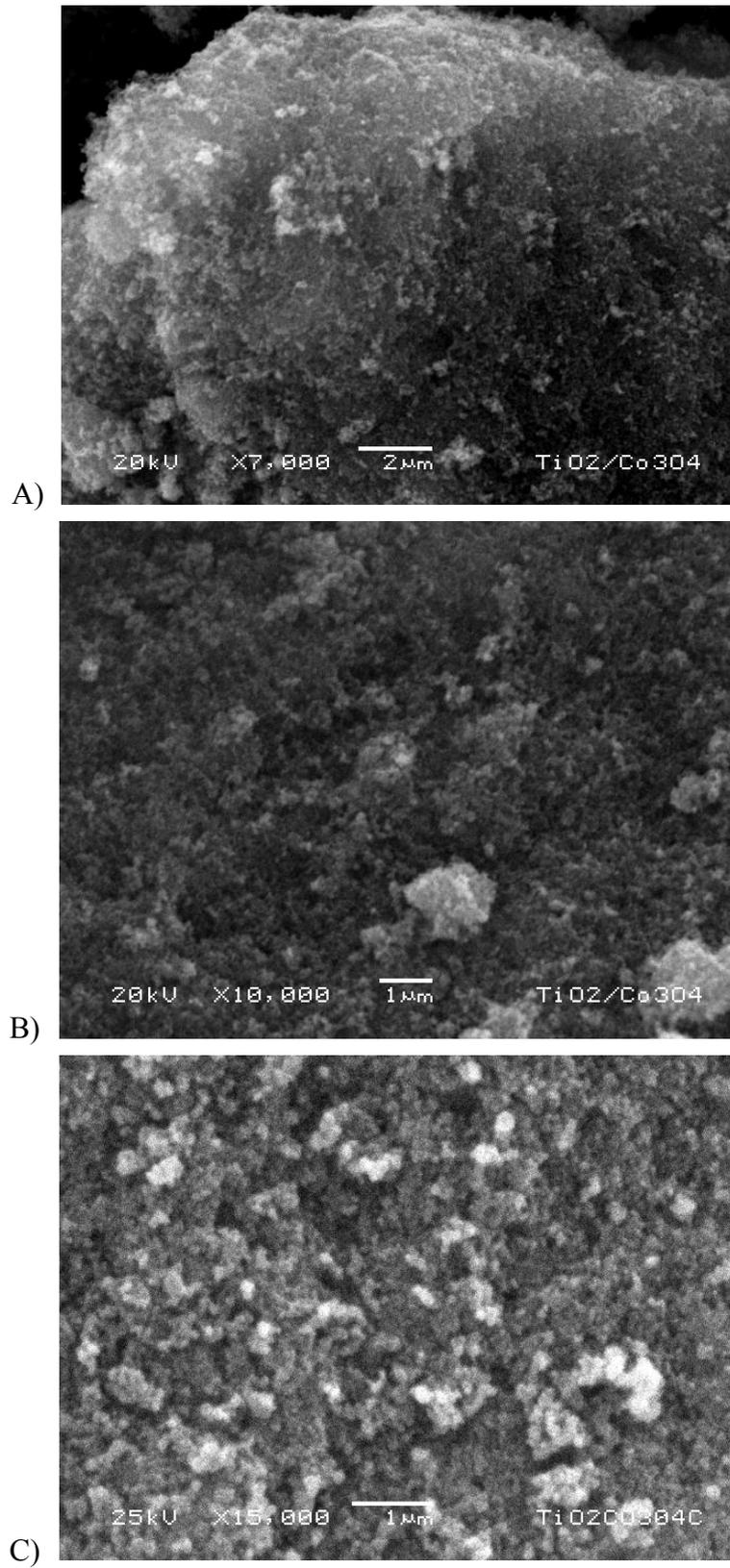


Figura 3.9. MEB deTiO₂/Co₃O₄ modificado con 0.47% de Co₃O₄ con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.

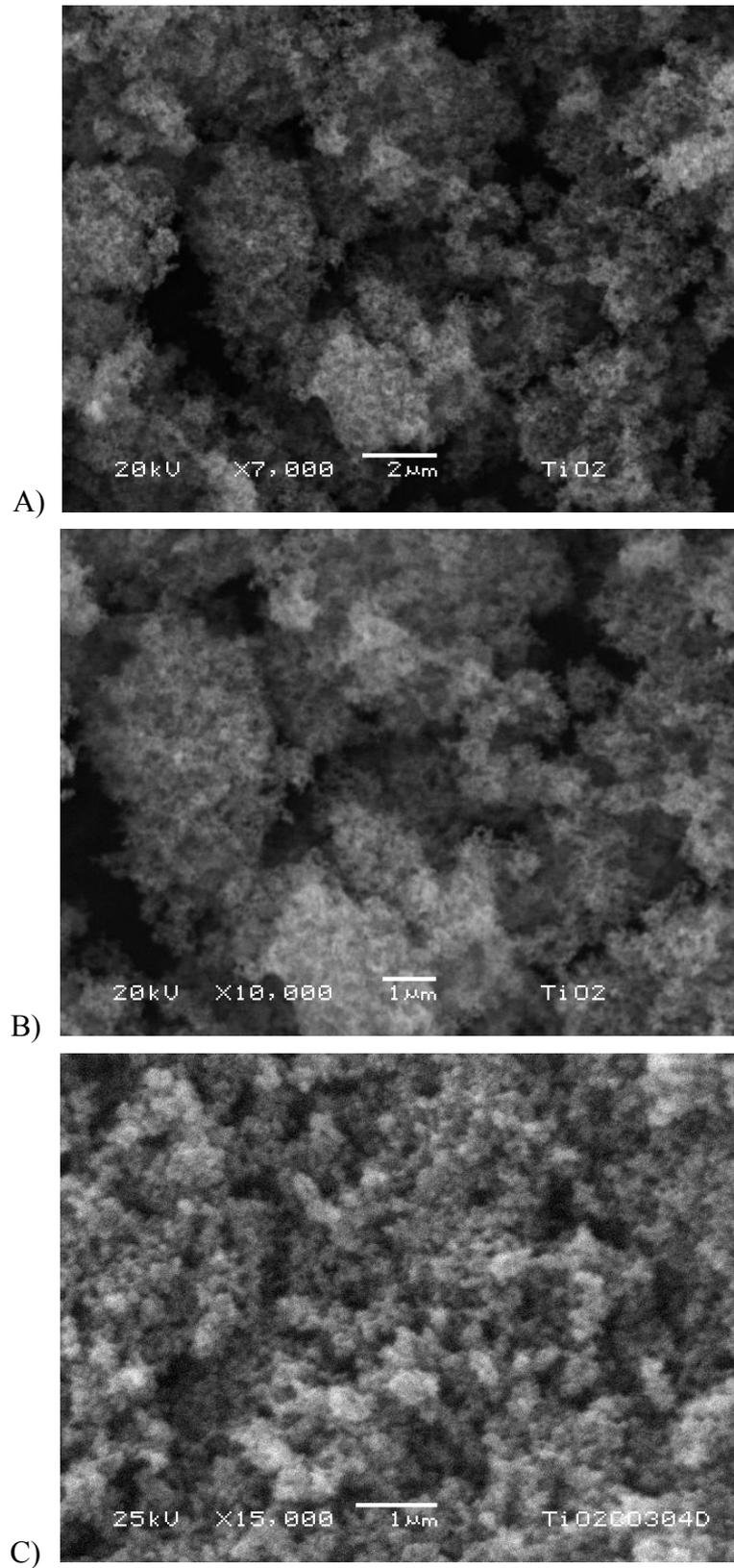


Figura 3.10 MEB de TiO₂ Degussa P25 con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.

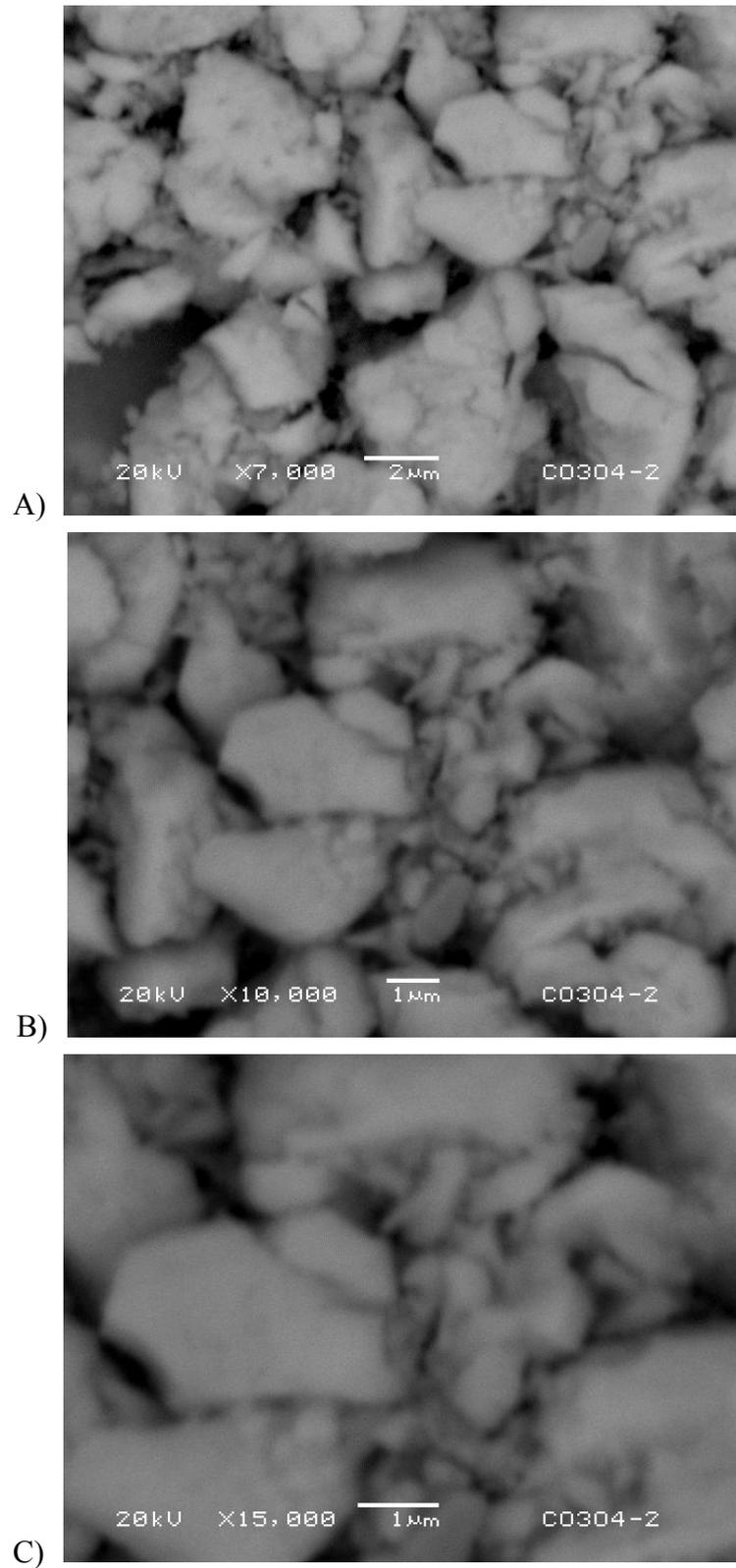


Figura 3.11. MEB de Co_3O_4 sintetizado por el método sol – gel, con un aumento de A) 7000X, B) 10000X y C) 15000X.

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO ELEMENTAL.

El análisis semicuantitativo elemental nos permite conocer los elementos existentes en una muestra, además de mostrar el porcentaje atómico en el que se encuentran. En las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 se muestran los espectros de energía de rayos X dispersados (EDS), y las tablas obtenidas de las muestras sintetizadas de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, en ellas se muestra que efectivamente se encuentra presente el óxido mixto de cobalto en cantidades muy pequeñas, es decir, como trazas, lo que es muy importante, debido a que este es el único método en el cual se demuestra la presencia de este compuesto en los catalizadores sintetizados, ya que no fue posible observarse por DRX, ni por ER.

Cabe mencionar que al comparar el porcentaje atómico de cobalto presente en la tabla de la figura 3.12 con la de la tabla de la figura 3.13, se observa que hay una mayor cantidad de este en el catalizador al que se modificó con una menor cantidad (0.09 en la figura 3.12 por 0.064 en la figura 3.13), esto se puede atribuir a que la distribución del óxido mixto de cobalto en la superficie del titanio podría no ser uniforme, aunque con los estudios realizados a los catalizadores no es posible afirmar con exactitud que esto suceda, ya que esta técnica es puntual. En el caso de la figura 3.14, los resultados si son coherentes, ya que en esta muestra hay un mayor porcentaje de cobalto y corresponde al catalizador que se modificó con un mayor porcentaje de óxido mixto (0.47%). Además de que en los tres casos los espectros de energía de rayos X dispersados (EDS), muestran al cobalto con una energía de aproximadamente 6.9 KeV.

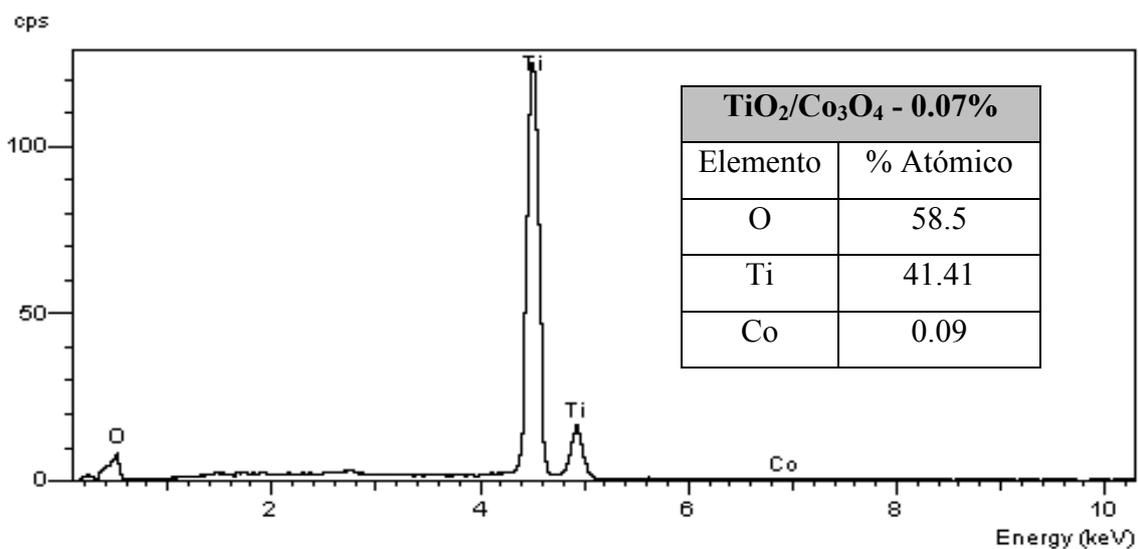


Figura 3.12. Gráfica de análisis semicuantitativo elemental del catalizador sintetizado TiO₂/Co₃O₄ modificado al 0.07% de Co₃O₄.

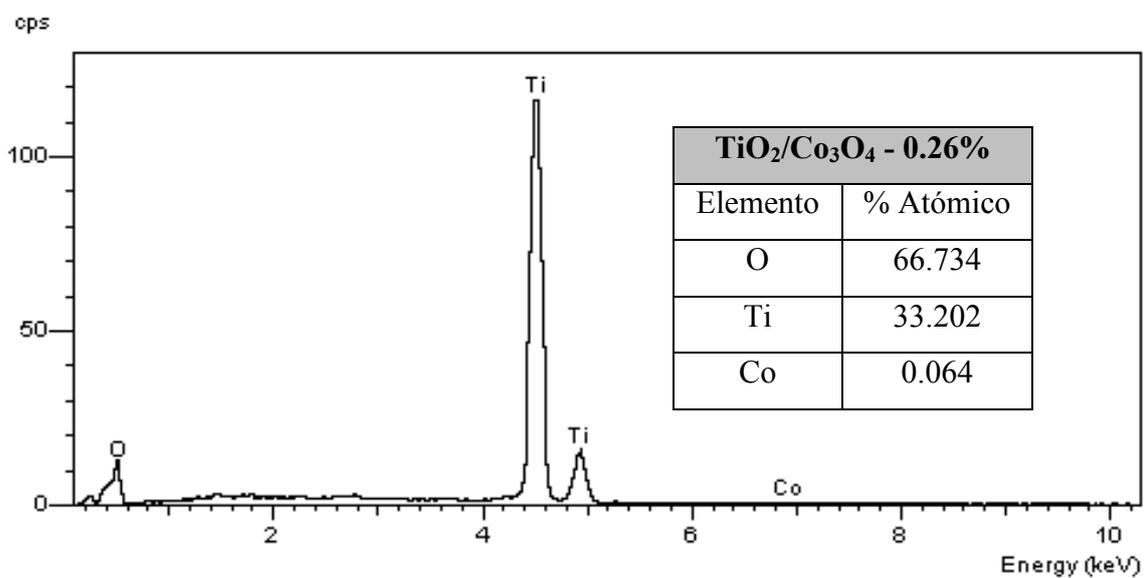


Figura 3.13. Gráfica de análisis semicuantitativo elemental del catalizador sintetizado TiO₂/Co₃O₄ modificado al 0.26% de Co₃O₄.

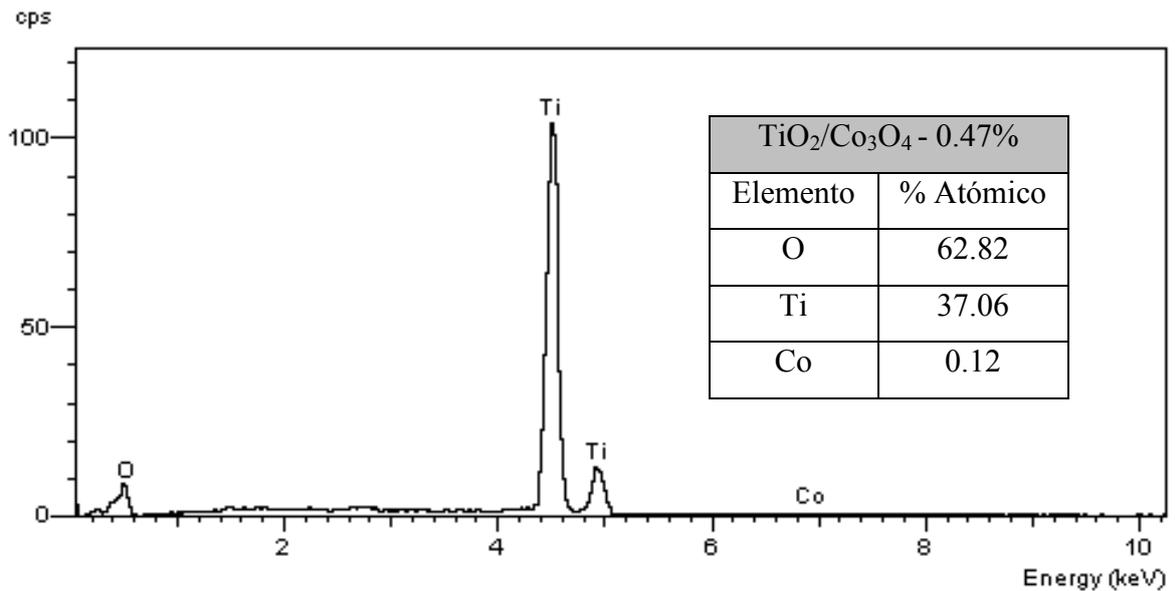


Figura 3.14. Gráfica de análisis semicuantitativo elemental del catalizador sintetizado TiO₂/Co₃O₄ modificado al 0.47% de Co₃O₄.

La figura 3.15 corresponde al análisis semicualitativo elemental de la muestra de TiO₂, en el cual efectivamente solo se observan los átomos de titanio en 4.5 y 4.9 KeV y oxígeno en 0.5 KeV correspondientes al compuesto.

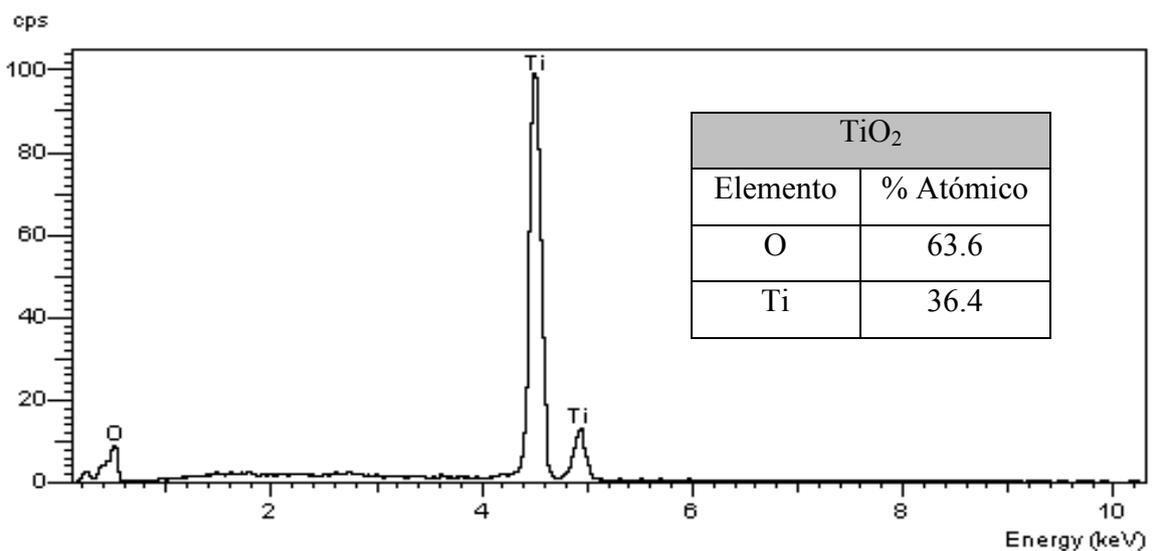


Figura 3.15. Gráfica de análisis semicuantitativo elemental del TiO₂.

El análisis semicuantitativo elemental de la figura 3.16 corresponde a la muestra que solo contiene óxido mixto de cobalto, aunque también se registra la presencia de carbono, el cual es debido a que se utilizó un soporte de carbono.

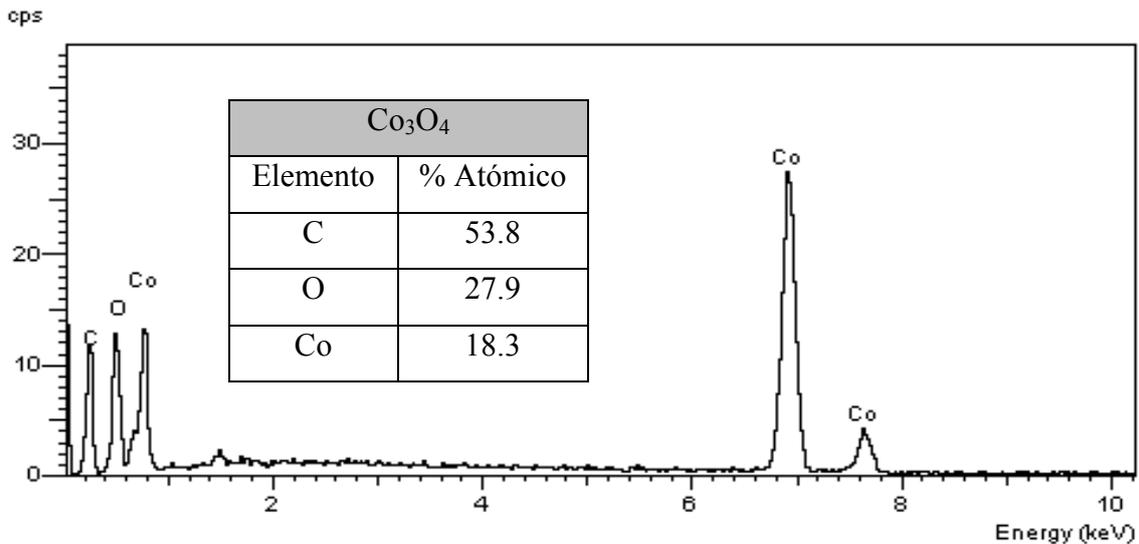


Figura 3.16. Gráfica de análisis semicuantitativo elemental del Co₃O₄.

Al comparar las muestras de TiO₂ que fueron modificadas con Co₃O₄, se observa que el pico de cobalto de mayor tamaño, ubicado en 6.9 KeV de energía, en la muestra de la figura 3.16 es el mismo que se observa en las figuras 3.12, 3.13 y 3.14.

3.5. FOTOACTIVIDAD

Las degradaciones se siguieron por espectrofotometría, a una longitud de onda de $\lambda = 665\text{nm}$, longitud a la cual se efectuaron 2 curvas de calibración con 10 muestras, a diferentes concentraciones, la primera curva hasta una concentración de 10 ppm para la parte 1 y la segunda curva hasta 20 ppm para la parte 2. De esta forma se leen las absorbancias de las 10 muestras tomadas durante las 3 horas en cada degradación y mediante las ecuaciones de las curvas de calibración se determina la concentración de cada una de ellas.

3.5.1. Optimización de parámetros en la degradación de azul de metileno con TiO₂

Los factores que se tomaron en cuenta en la optimización de parámetros en la degradación de azul de metileno con TiO₂, son solo algunos de los que deben ser tomados en cuenta en el diseño de fotoreactores, además de que fue posible controlarlos en los experimentos realizados.

PARTE I. Optimización de la cantidad de catalizador y pH.

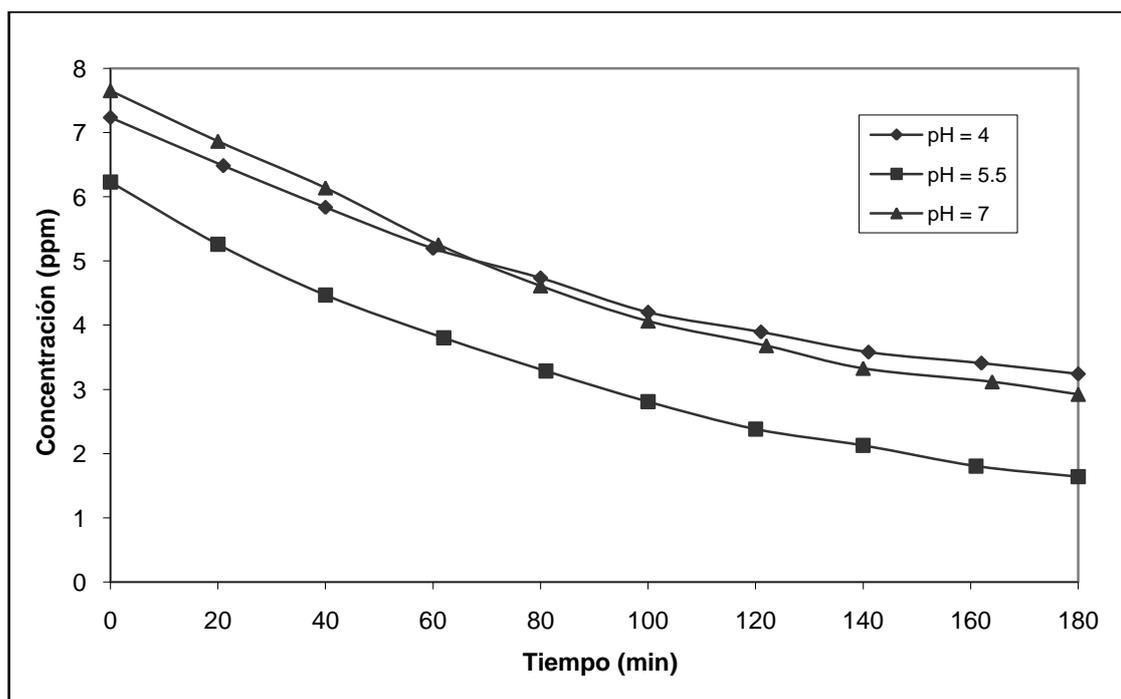


Figura 3.17. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 0.5 g de TiO_2/L de solución.

La gráfica de la figura 3.17 está en términos de concentración, debido a que a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5.5$, hay una mayor absorción del azul de metileno en el catalizador en un rango de 1 ppm (la absorción se lleva a cabo en el tiempo en el que se ajusta el pH al valor requerido, aproximadamente 20 min), debido a esto, no es tan conveniente comparar las curvas de degradación en términos de concentraciones, sin embargo, al normalizarlas en términos de C/C_0 (se divide el valor de concentración a cada tiempo entre la concentración a tiempo 0) no se altera en una forma considerable el orden de velocidades de degradación, dicha gráfica se muestra en la figura 3.18, en la cual es posible observar que con 0.5 g de TiO_2/L de solución a un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5 hay una mayor velocidad de degradación de azul de metileno, por lo que en esta gráfica en particular este es el mejor $\text{pH}_{\text{inicial}}$ encontrado.

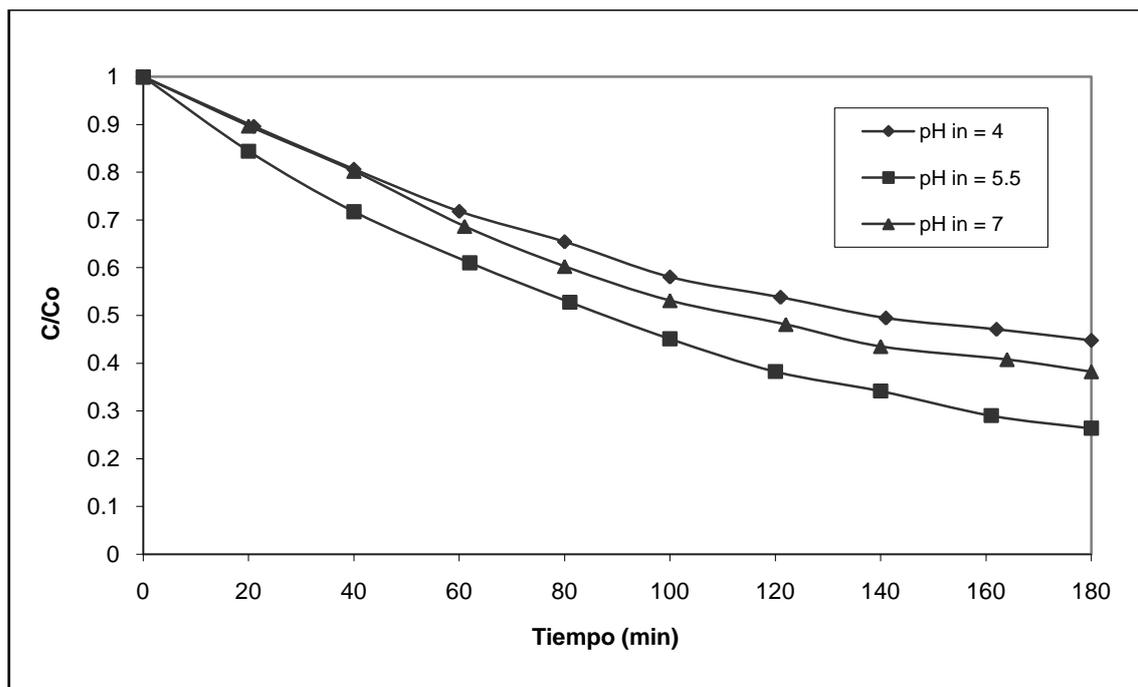


Figura 3.18. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 0.5 g de TiO_2/L de solución, en términos de C/Co .

En el caso de la figura 3.19, con una cantidad de 1 g de TiO_2/L de solución hay una mayor absorción de azul de metileno en el catalizador a un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5, sin embargo en este caso no es tan grande como cuando se maneja una cantidad de 0.5 g de TiO_2/L de solución. Cuando la gráfica de la figura 3.18 es normalizada en términos de C/Co (figura 3.20), se observa que a un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5 y 7 la velocidad de degradación es muy parecida, sin embargo es ligeramente mayor a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5.

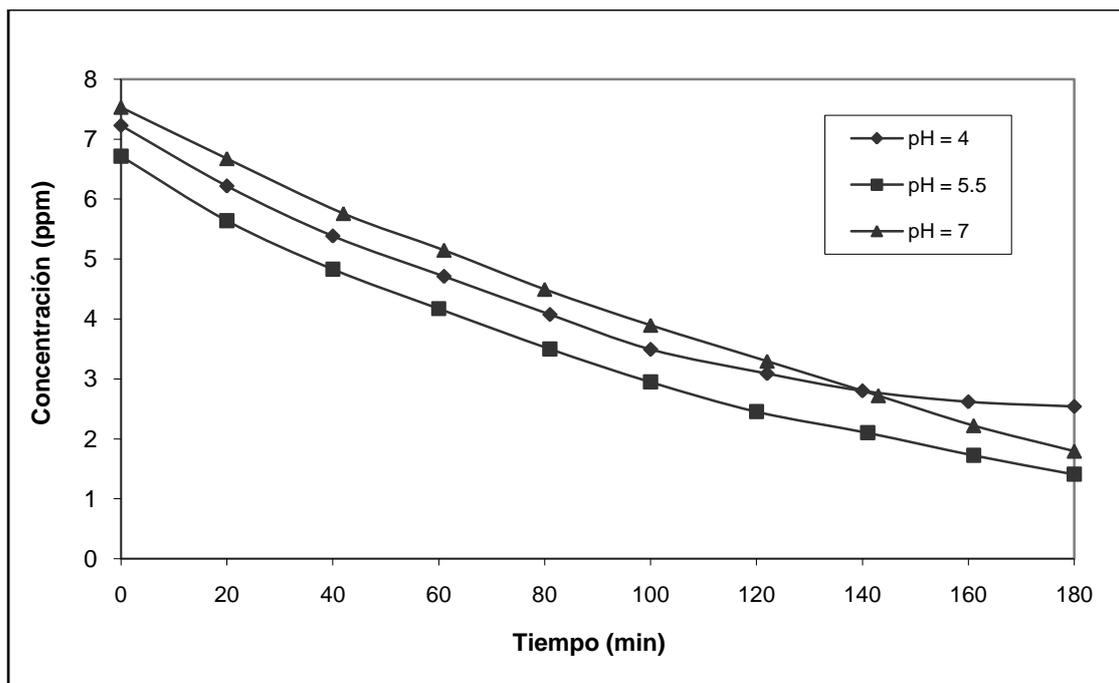


Figura 3.19. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 1 g de TiO_2/L de solución.

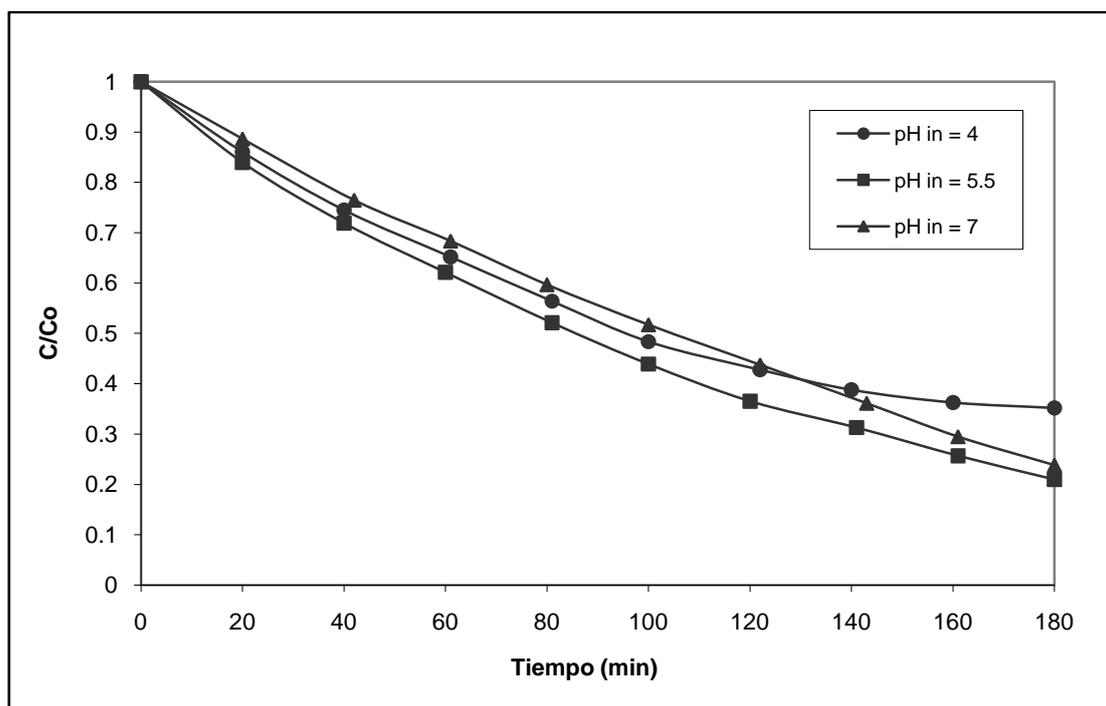


Figura 3.20. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 1 g de TiO_2/L de solución, en términos de la relación C/Co .

Para efectos de comparación, se normalizan las gráficas restantes (relación C/C_0). Con 1.5 g de TiO_2/L de solución (figura 3.22), hay velocidad de degradación que es prácticamente igual cuando se maneja un $pH_{inicial}$ de 5.5 y 7.

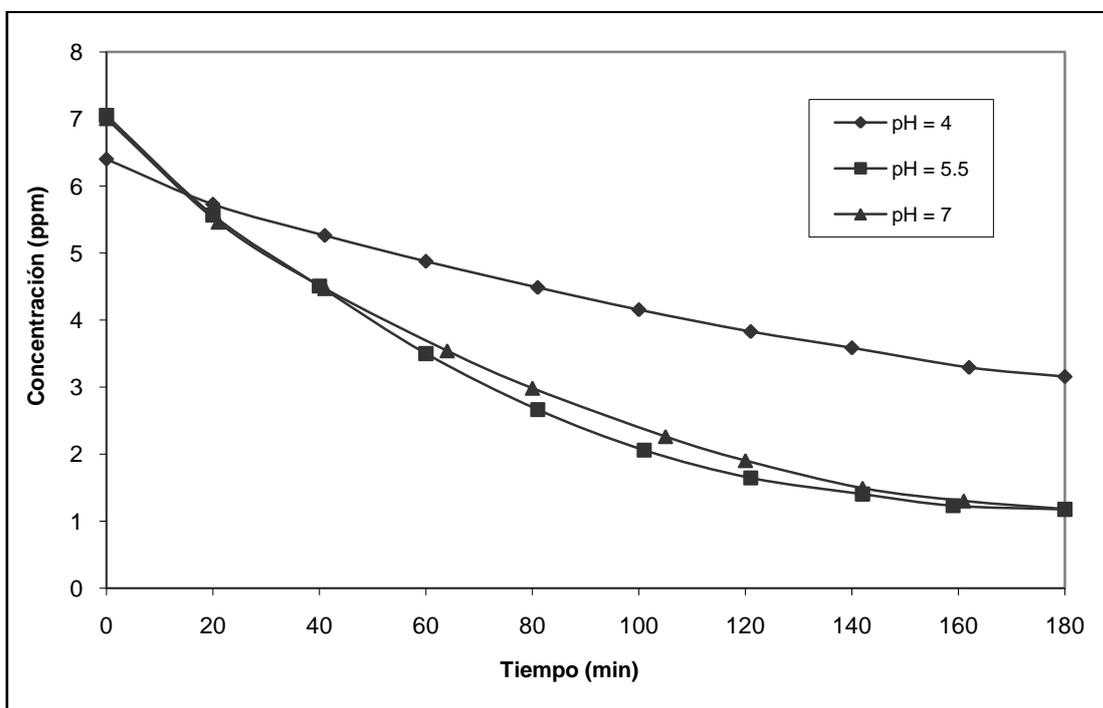


Figura 3.21. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 1.5 g de TiO_2/L de solución.

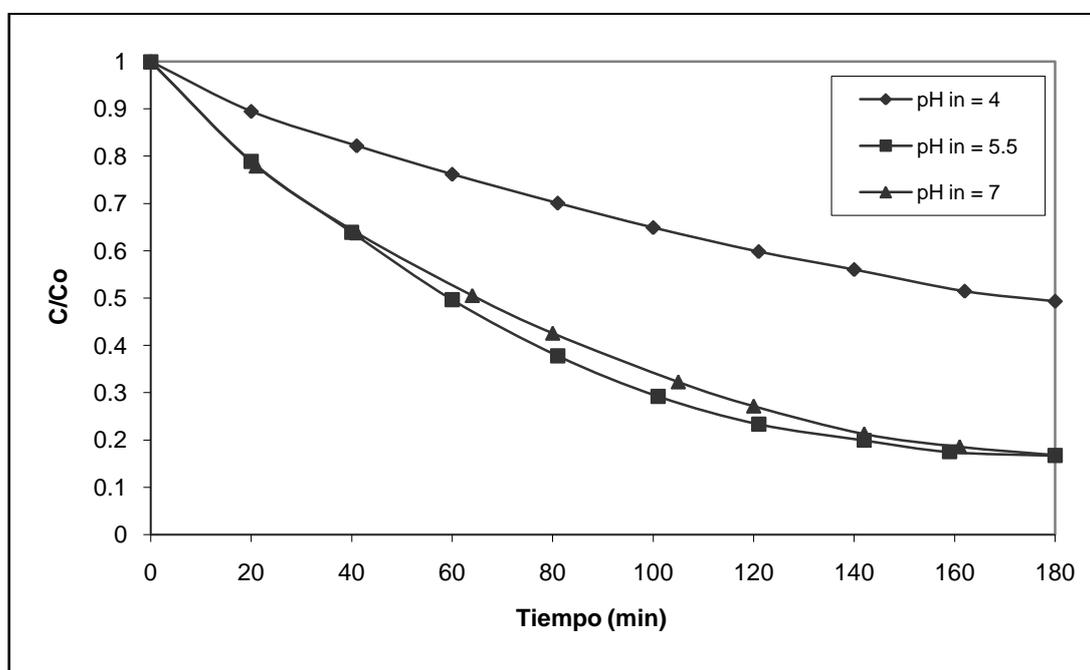


Figura 3.22. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 1.5 g de TiO_2/L de solución, en términos de la relación C/C_0 .

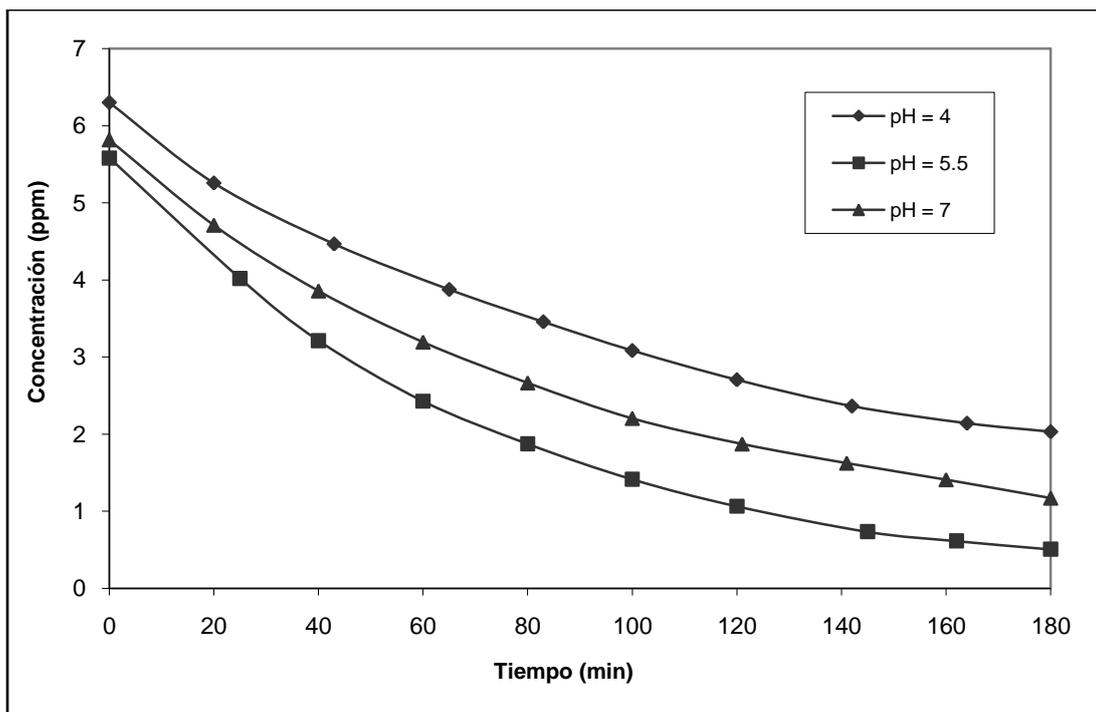


Figura 3.23. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 2.5 g de TiO_2/L de solución.

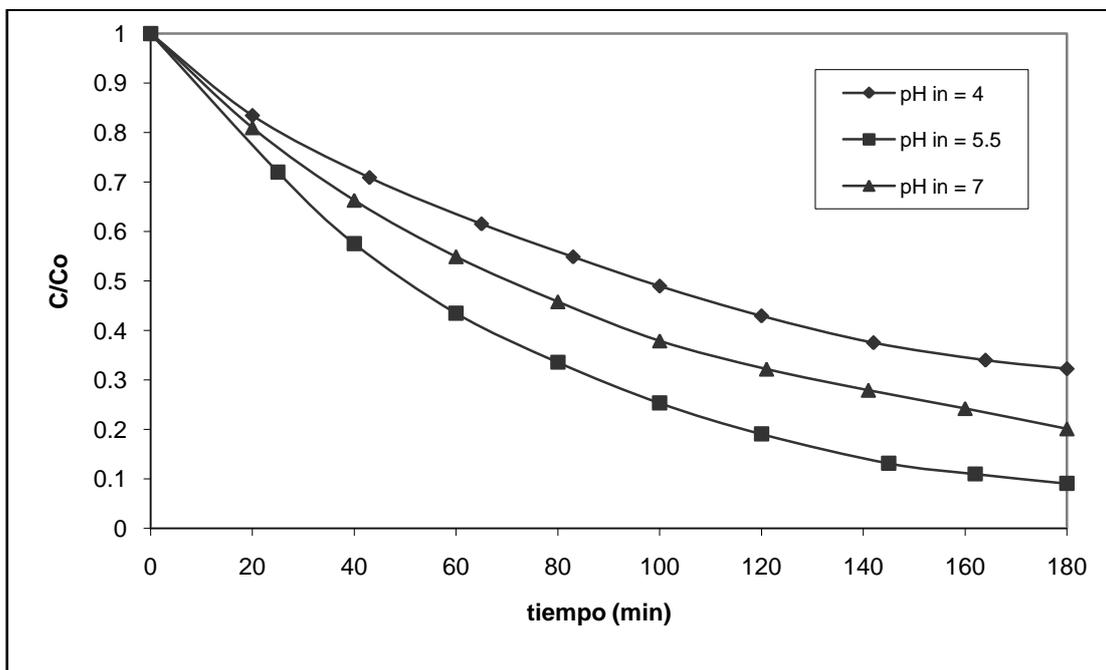


Figura 3.24. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm, en donde se varía el pH inicial y se mantiene fija una cantidad de 2.5 g de TiO_2/L de solución, en términos de la relación C/Co .

En la figura 3.24, donde se maneja una cantidad de 2.5 g de TiO_2/L de solución, hay una mayor velocidad de degradación cuando se maneja un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5, seguida de un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 7 y por último un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 4.

En las gráficas anteriores (figuras 3.17 – 3.24), es posible observar que en todos los casos hay un rango de degradación muy parecido cuando se maneja un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5 y 7, pero es mayor a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5, por lo que este es el mejor pH encontrado. Por otro lado, tomando como referencia un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5, cuando se utilizan 2.5 g de TiO_2/L de solución (figura 3.23), hay una mayor velocidad de degradación de azul de metileno, que va de 5.58 a 0.5 ppm, en 1.5 g de TiO_2/L de solución (figura 3.21), va de 7.05 a 1.1 ppm, a 1 g de TiO_2/L de solución de 6.7 a 1.4 ppm y a 0.5 g de TiO_2/L de solución de 6.23 a 1.64 ppm, de los cuatro casos, el que presenta una mayor rango velocidad de degradación, es a 1.5 g de TiO_2/L de solución, seguida de 1 g de TiO_2/L de solución, sin embargo la diferencia entre estos dos no es tan significativa, pues es solo 0.5 ppm, además de que es preferible utilizar una cantidad menor de catalizador, en este caso 1 g de TiO_2/L de solución, por lo que esta es cantidad adecuada de TiO_2 .

Otra manera de comprobar que las condiciones adecuadas antes mencionadas son correctas, es colocar los datos obtenidos en las degradaciones a distintas cantidades de catalizador en función del pH, dichas gráficas se muestran de la figura 3.25 a la 3.27.

En la figura 3.25 se muestran los datos de degradación de azul de metileno a 0.5, 1, 1.5, y 2.5 g de TiO_2/L de solución a un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 4, en dicho caso, la cantidad de catalizador a la que se obtiene una mayor velocidad de degradación es a 2.5 g de TiO_2/L de solución, sin embargo, cuando se utilizan 1 g de TiO_2/L de solución, la velocidad es casi idéntica.

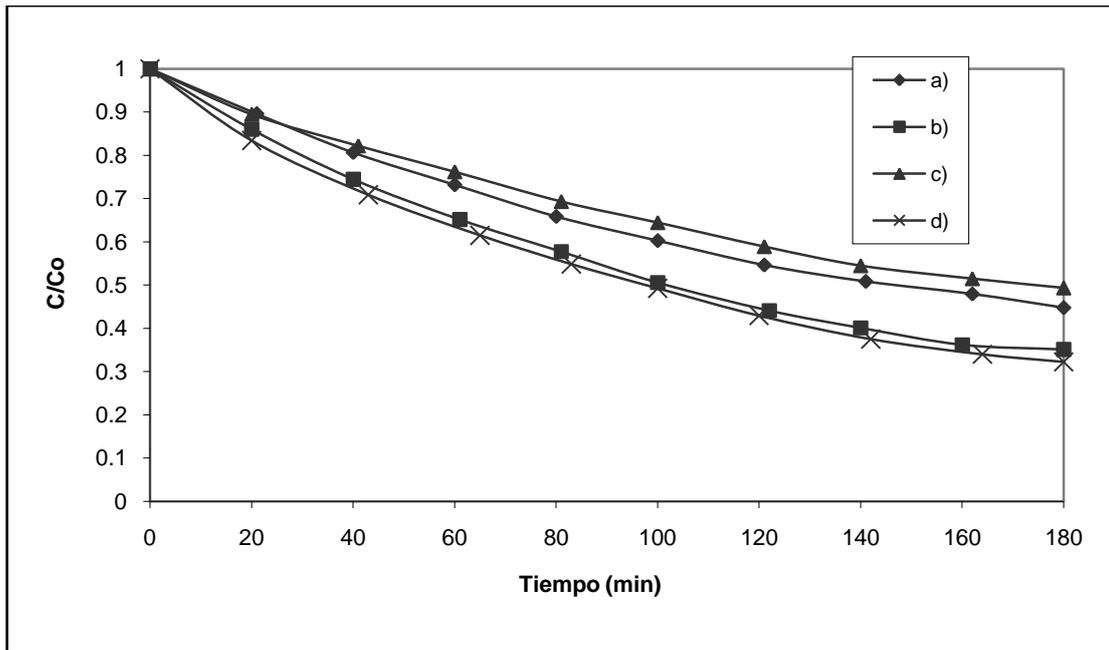


Figura 3.25. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm y $\text{pH}_{\text{inic}} = 4$, con contenido variable de (TiO_2): a) 0.5 g de TiO_2/L de solución, b) 1 g de TiO_2/L de solución, c) 1.5 g de TiO_2/L de solución y d) 2.5 g de TiO_2/L de solución.

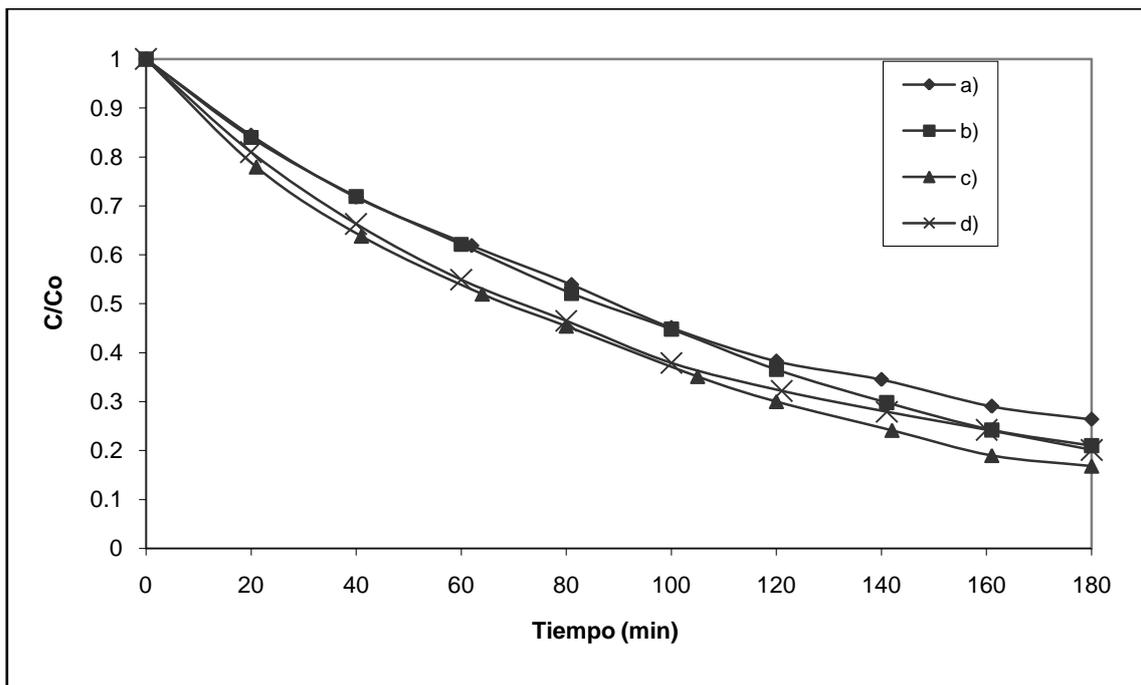


Figura 3.26. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm y $\text{pH}_{\text{inic}} = 5.5$, con contenido variable de (TiO_2): a) 0.5 g de TiO_2/L de solución, b) 1 g de TiO_2/L de solución, c) 1.5 g de TiO_2/L de solución y d) 2.5 g de TiO_2/L de solución.

En la figura 3.26 se observa que con 2.5 y 1 g de TiO_2/L de solución se obtienen velocidades de degradación iguales, aunque con 1.5 g de TiO_2/L de solución la velocidad

es ligeramente mayor. Utilizando un $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 7 (figura 3.25), hay una velocidad de degradación ligeramente mayor utilizando 1.5 y 2.5 g de TiO_2/L de solución, sin embargo hay una mayor absorción inicial de azul de metileno en el catalizador, ya que la degradación se observa a partir de 3.8 a 4.3 ppm y utilizando 0.5 y 1 g de TiO_2/L de solución a partir de 7.5 ppm aproximadamente, siendo mayor el rango de degradación cuando se utilizan 1 g de TiO_2/L de solución.

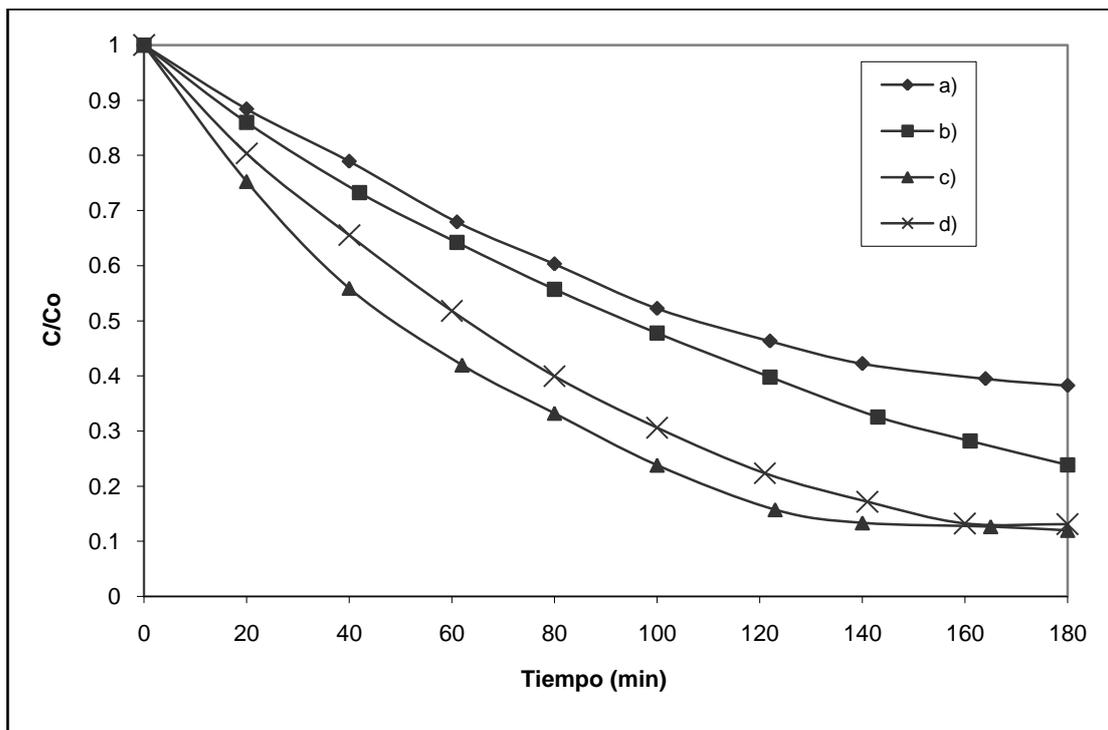


Figura 3.27. Degradaciones de AM a una concentración inicial de 10 ppm y $\text{pH}_{\text{inic}} = 7$, con contenido variable de (TiO_2): a) 0.5 g de TiO_2/L de solución, b) 1 g de TiO_2/L de solución, c) 1.5 g de TiO_2/L de solución y d) 2.5 g de TiO_2/L de solución.

De acuerdo a las figuras anteriores (figura 3.25 – 3.27), el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ en el que hay una mayor velocidad de degradación es a $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$ pero solo cuando se utilizan 1.5 y 2.5 g de TiO_2/L de solución de catalizador, sin embargo con estas cantidades también hay una mayor absorción de azul de metileno en el catalizador, por lo que en estas gráficas es preferible utilizar 1 g de TiO_2/L de solución, ya que el rango de degradación es mayor, a pH de 4 y 5.5, también a 1 g de TiO_2/L de solución se observa un mayor rango de degradación, por lo que es la cantidad adecuada. Una vez que se ha demostrado que 1 g de TiO_2/L de solución es la cantidad adecuada, al comparar los distintos valores de pH se observa que a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 4, hay un rango de degradación que va de 7.22 a 2.53 ppm, a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5 de 6.7 a 1.4 ppm y a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 7 va de 7.53 a 1.79 ppm, por lo que el

pH_{inicial} adecuado es el de 5.5. Sin embargo en el caso del TiO₂, el pH no es un parámetro que tenga una influencia tan importante en la cinética de degradación de azul de metileno (Lachhed *et al.*, 2002).

PARTE II. Cinética de degradación de azul de metileno.

La cinética de degradación de azul de metileno se logra variando la concentración del colorante y porcentaje de intensidad de luz.

En este caso se manejaron 100 mL de azul de metileno a distintas concentraciones (2, 5, 10, 15 y 20 ppm) y 3 porcentajes de intensidad de luz (56, 82.7 y 100 %), las demás condiciones se mantiene de acuerdo a lo establecido en el capítulo II, también como en la parte I, se normalizan los datos mediante la relación C/Co. Es evidente que a un 100, 82.7 y 56 % de intensidad de luz (figuras 3.28 – 3.30), hay una mayor degradación de azul de metileno cuando este se encuentra en una menor concentración, es decir a 2 ppm, en este caso se optó por utilizar una concentración de 10 ppm como la adecuada, ya que presenta buena velocidad de degradación, además de ser la concentración intermedia de las 5 utilizadas, inclusive, a una intensidad de luz del 56 %, la velocidad de degradación es mayor a 10 ppm que a 15 ppm (figura 3.30).

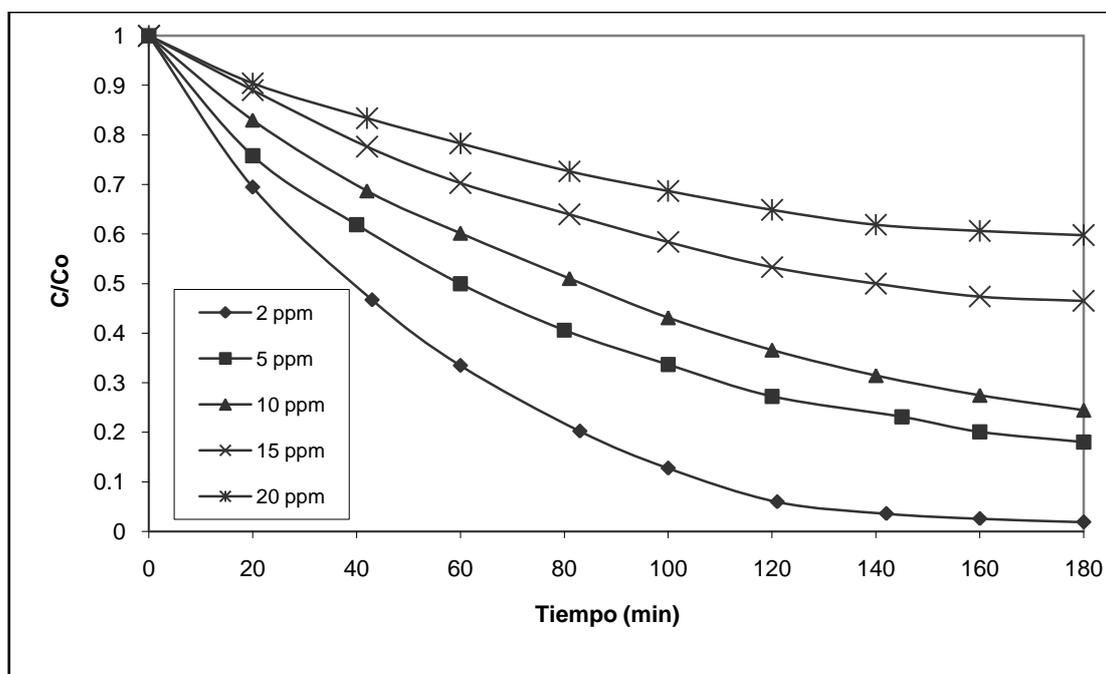


Figura 3.28. Cinética de degradación utilizando un 100 % de intensidad de luz a diferentes concentraciones de azul de metileno.

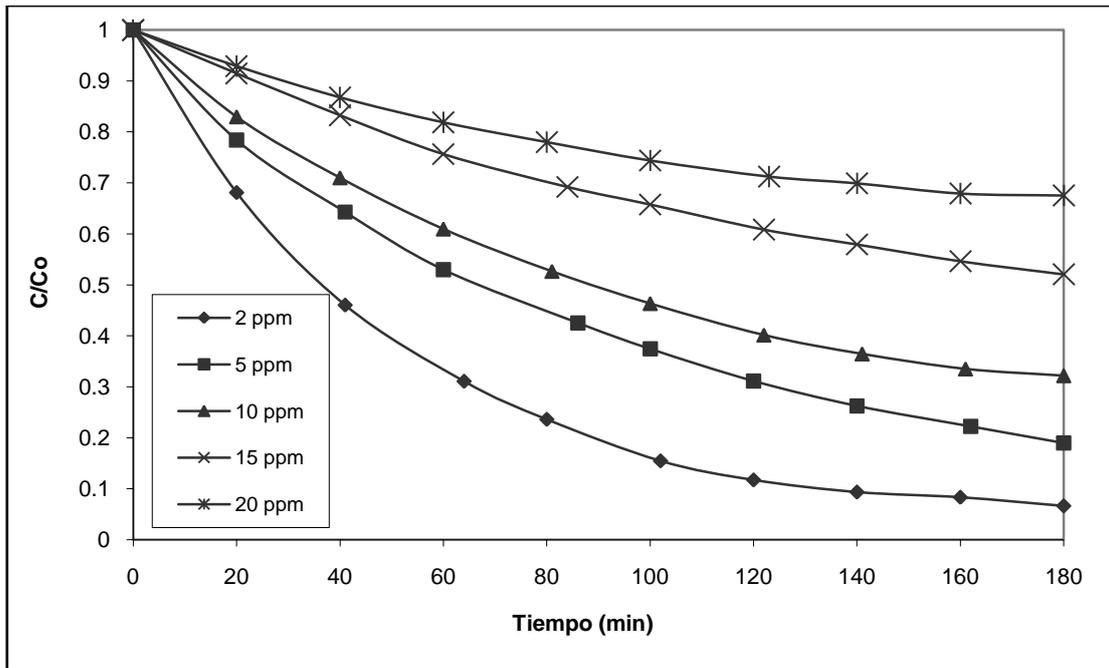


Figura 3.29. Cinética de degradación utilizando un 82.7 % de intensidad de luz a diferentes concentraciones de azul de metileno.

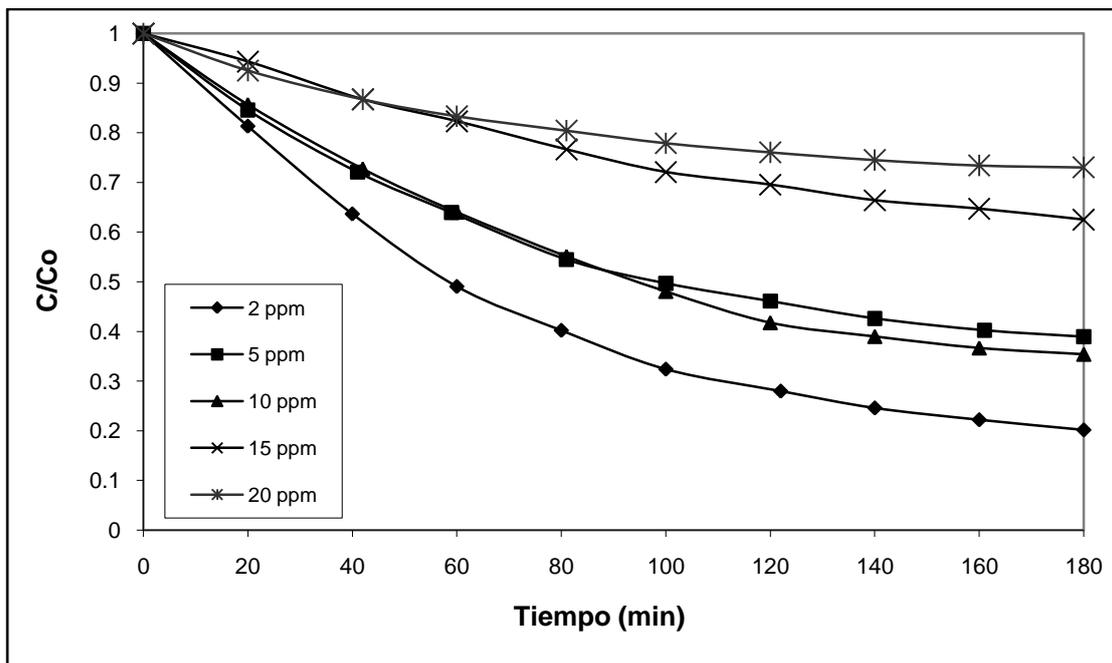


Figura 3.30. Cinética de degradación utilizando un 56 % de intensidad de luz a diferentes concentraciones de azul de metileno.

Respecto a la concentración de azul de metileno, sucede lo mismo que con el porcentaje de intensidad de luz, es decir, conforme aumenta el porcentaje de intensidad de luz hay una mayor degradación de azul de metileno (figura 3.31), esto es debido a que la intensidad de

la lámpara que se utilizó no es tan grande como para que la intensidad fotónica sea un factor que provoque un aumento en la recombinación de electrones. Por lo que en este caso se considera como adecuado un 100 % de intensidad de luz.

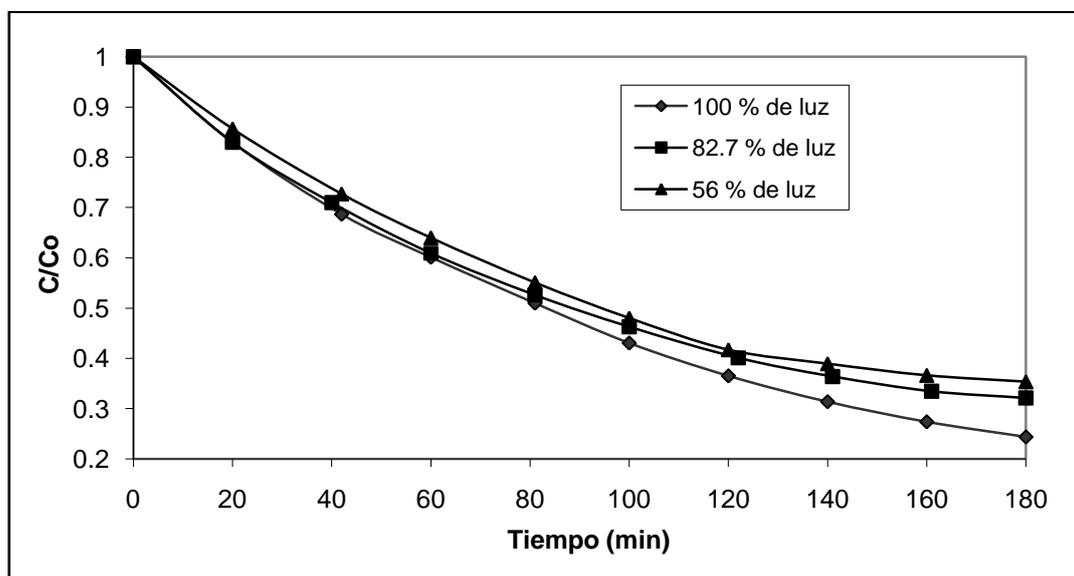


Figura 3.31. Degradaciones AM a una concentración de 10 ppm, a distintos porcentajes de intensidad de luz.

A partir de los datos de las degradaciones de azul de metileno mostradas en las figuras 3.28 – 3.31, se determina la cinética de la reacción de degradación del azul de metileno a partir del modelo de Langmuir Hinshelwood, con lo que se asume que la cinética de la reacción en la interfase es de 1^{er} orden. La velocidad del proceso (V), se escribe como:

$$V = - dC/dt = k K C / (1 + K C)$$

donde su inverso es:

$$1/V = 1/k + (1/k \cdot K) \cdot 1/C$$

Siendo k la constante de velocidad de reacción y K la constante del proceso de adsorción.

Se calcularon los valores de velocidad inicial a 3 minutos y los resultados se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados obtenidos de velocidad y concentración para el cálculo de datos cinéticos, 100% de luz a 3 min de reacción.

C_o (mg/L)	Velocidad (mg/L.min)	$1/C_o$ (L/mg)	$1/V_o$ (L.min/mg)
1.5	0.0013	0.650	751.76
4.8	0.0035	0.208	281.52
9.0	0.0047	0.110	211.44
13.7	0.0043	0.072	229.48
16.3	0.0047	0.061	208.89

Posteriormente, estos datos se graficaron para evaluar el ajuste a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, L-H (figura 3.32).

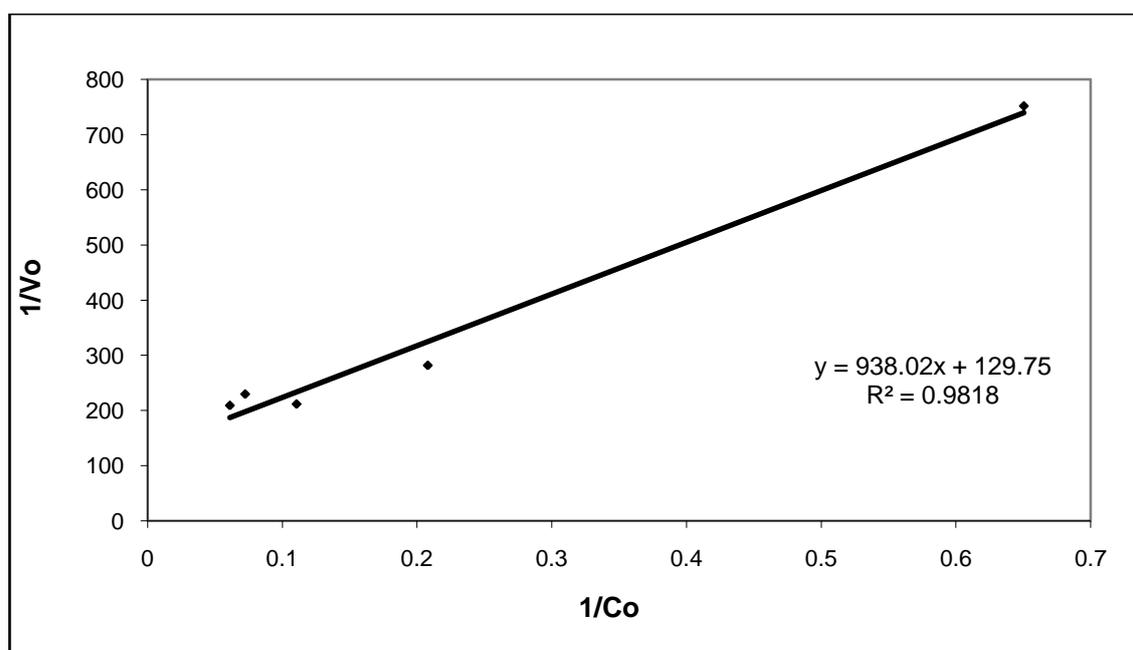


Figura 3.32. Evaluación de la cinética L-H para el proceso fotocatalítico de azul de metileno con luz UV, 100% de luz a 3 min de reacción

Con la ecuación obtenida de la gráfica 3.32, se calcularon la constante cinética y de adsorción, las cuales corresponde a $k = 7.707 \times 10^{-3}$ mg/L.min y $K = 0.13832$ L/mg, de donde se puede decir que en las condiciones encontradas para esta experimentación, la adsorción de azul de metileno sobre la superficie del catalizador es rápida y por lo tanto la

etapa limitante es la reacción química de degradación. Ello permite utilizar estos datos de constantes en el diseño y construcción de foto-reactores.

3.5.2. Degradación de azul de metileno con $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$

En la figura 3.33, se muestran las degradaciones realizadas con $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, con un 0.07, 0.26 y 0.47 % de cantidad de Co_3O_4 , a las condiciones óptimas obtenidas para el TiO_2 , las cuales son: $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 5.5, 1 g de catalizador/L de solución y una concentración de azul de metileno de 10 ppm y 100% de intensidad de luz. Al comparar los 3 porcentajes de intensidad de luz de esta figura no se observa cambio en la velocidad de degradación cuando se utiliza un porcentaje de menor de Co_3O_4 y viceversa, aunque la diferencia entre ellas es mínima, pues es de apenas 0.03 entre la mayor y la menor, con respecto a la relación C/Co , por lo que se considera que no es significativa.

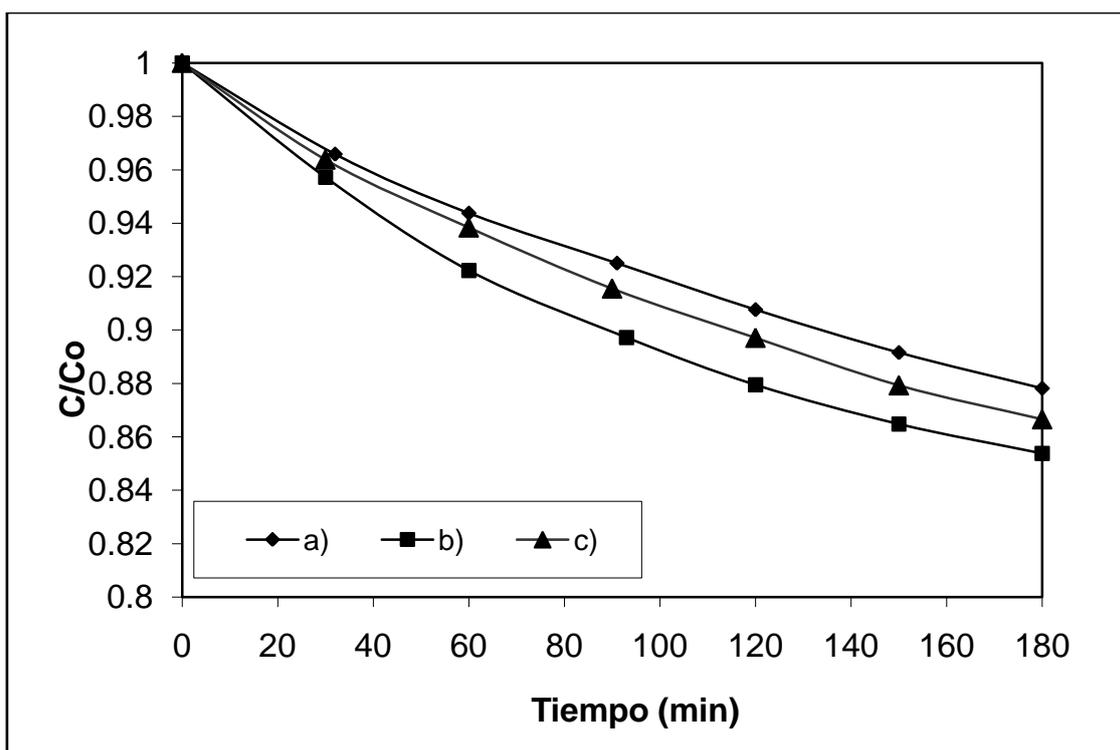


Figura 3.33. Degradaciones de AM con los diferentes catalizadores sintetizados (a) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.47%, b) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.07%, c) $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ - 0.26%), manteniendo fijas las condiciones óptimas obtenidas para el TiO_2 ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 5.5$, 1 g de catalizador/L de solución, y una concentración de 10 ppm de azul de metileno).

Por otro lado, cuando los experimentos con los 3 catalizadores se realizan sin fijar el pH al inicio del experimento (figura 3.34) se observa una mayor velocidad de degradación de azul de metileno en comparación con los experimentos realizados donde se fijó el pH al inicio del experimento. Cuando se fijó el pH al inicio del experimento (figura 3.33) se observa una degradación de 0.86 en la relación C/Co, para el catalizador TiO₂/Co₃O₄ con 0.07 % de Co₃O₄ y en el caso en donde no se fija el pH al inicio del experimento se observa una degradación de 0.59 en la relación C/Co para el mismo catalizador, lo mismo sucede con los otros dos catalizadores, por lo que es evidente que las condiciones determinadas como óptimas para el TiO₂ no son las mismas para el catalizador sintetizado.

Cabe mencionar que la tendencia de degradación entre las figuras 3.33 y 3.34 es la misma, es decir, la velocidad de degradación es mayor cuando se utiliza el catalizador que contiene un 0.07 % de Co₃O₄, seguida del que contiene un 0.26 % de Co₃O₄, por último el que contiene un 0.47 % de Co₃O₄.

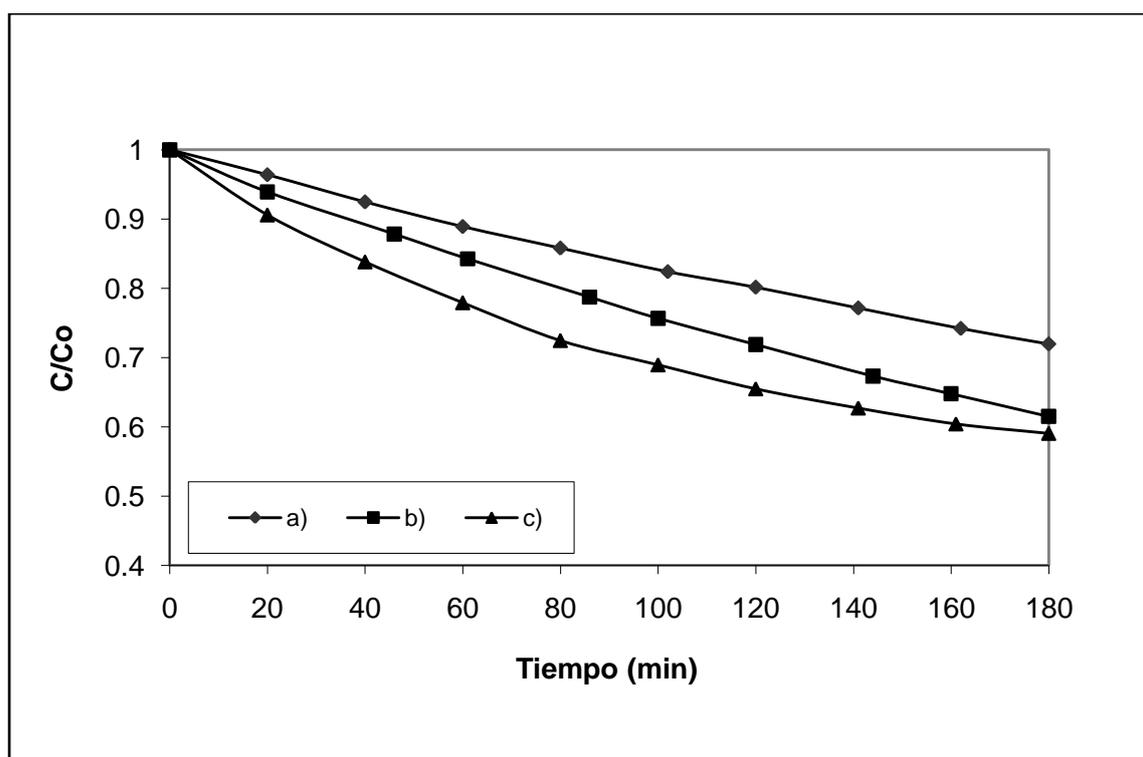


Figura 3.34. Degradaciones de AM con los diferentes catalizadores sintetizados (a) TiO₂/Co₃O₄ - 0.47%, b) TiO₂/Co₃O₄ - 0.27%, c) TiO₂/Co₃O₄ - 0.07%), manteniendo fija solo la concentración del azul de metileno (10 ppm) y la cantidad de catalizador (1 g de catalizador/L de solución).

Como las degradaciones realizadas utilizando solo TiO_2 , muestran que este presenta una mayor fotoactividad que el catalizador sintetizado, por lo que se optó por realizar pruebas con él en ausencia de luz, lo mismo se realizó con el Co_3O_4 , dichas degradaciones se observan en las figuras 3.35 y 3.36. Al comparar estas figuras, se observa claramente que en ausencia de luz UV estos catalizadores degradan muy poco al azul de metileno.

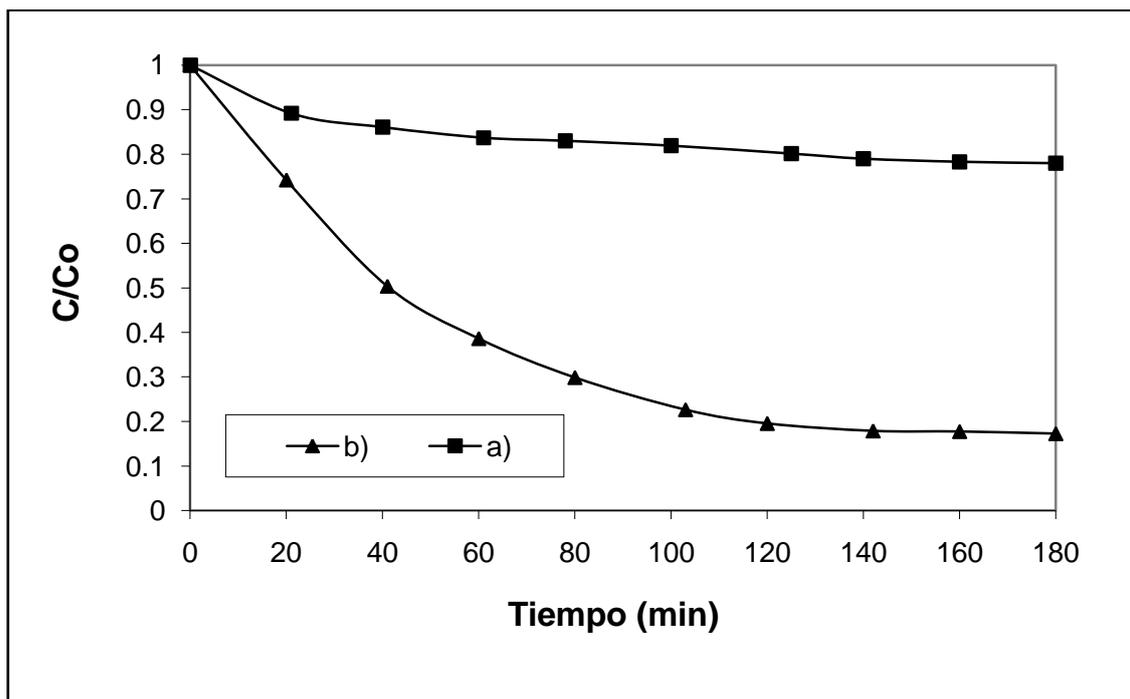


Figura 3.35. Degradaciones de azul de metileno utilizando Co_3O_4 como catalizador (1 g de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{L}$ de solución), b) con y a) en ausencia de luz UV.

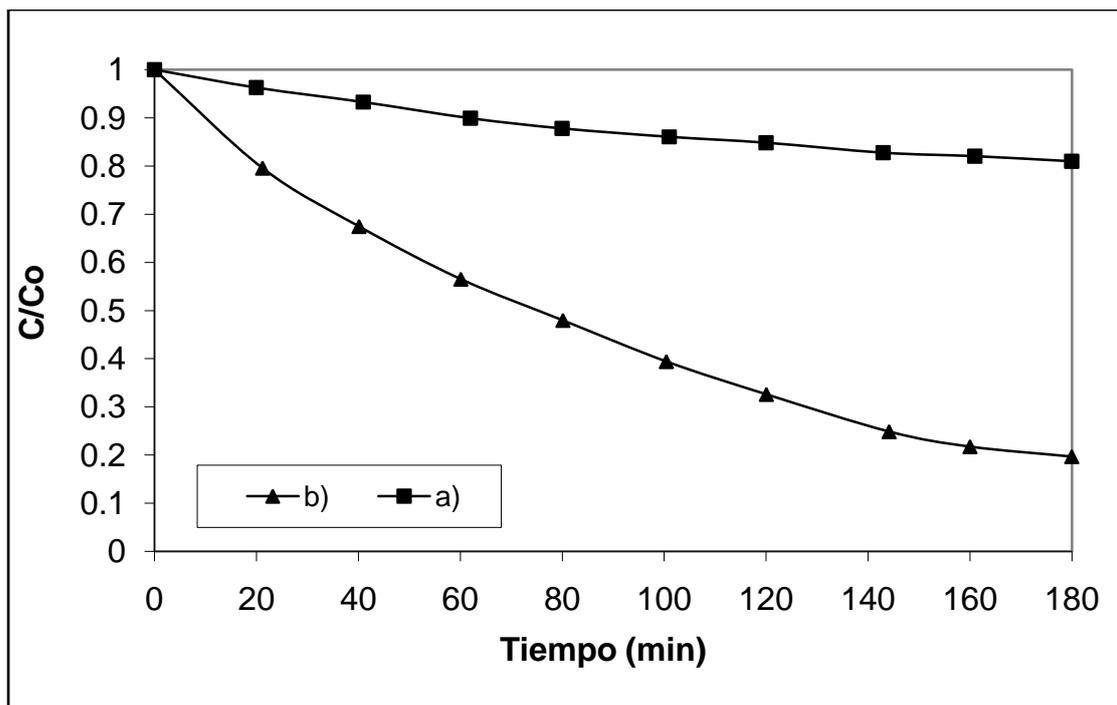


Figura 3.36. Degradaciones de AM utilizando TiO_2 como catalizador (1 g de TiO_2/L de catalizador), b) con y a) en ausencia de luz UV.

La figura 3.37 muestra los gráficos obtenidos de las degradaciones de TiO_2 y Co_3O_4 con y en ausencia de luz UV, además del catalizador de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ que presentó un mayor fotoactividad de los 3 sintetizados. En esta figura es posible observar que los fotocatalizadores que presentan una mayor degradación de azul de metileno son el TiO_2 y el Co_3O_4 ambos con luz UV (figura 3.37 d) y a)), sin embargo la curva que presenta el Co_3O_4 muestra una degradación ligeramente mayor a la del TiO_2 , además de estar mejor definida.

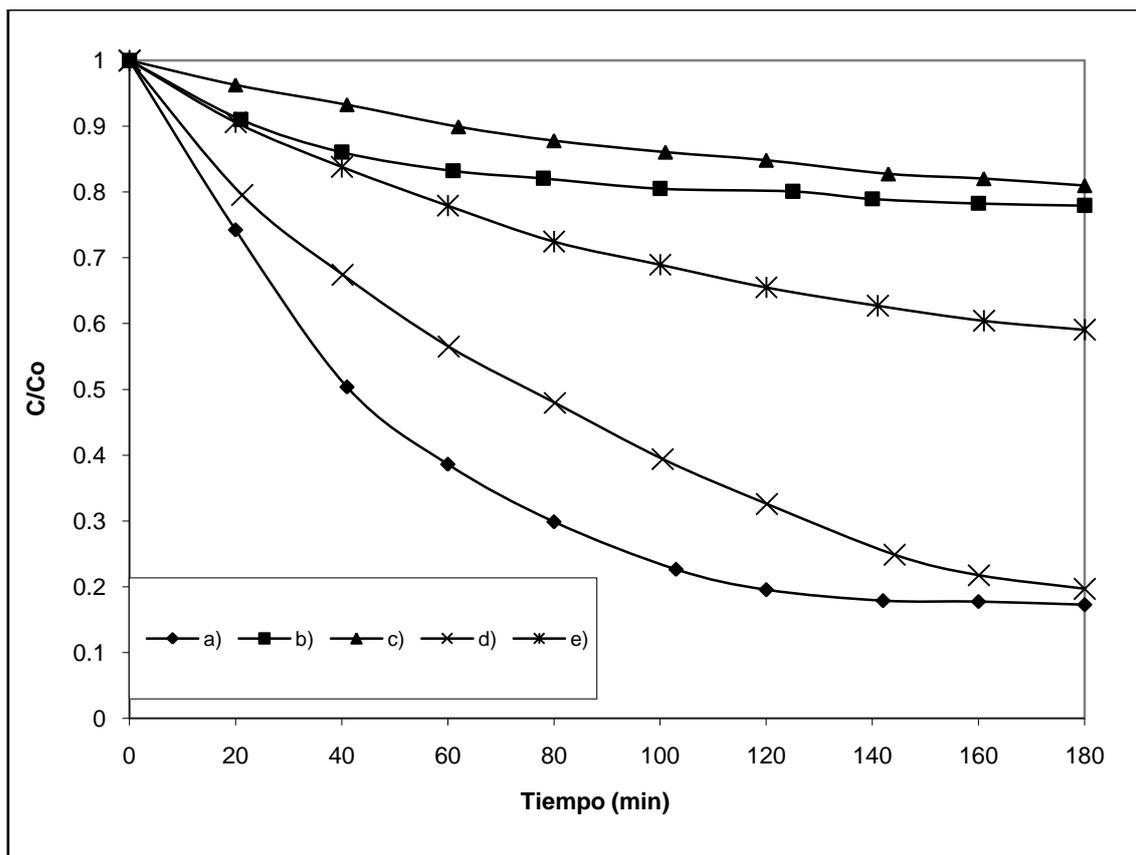


Figura 3.37. Gráfica comparativa de las degradaciones de AM utilizando TiO₂ y Co₃O₄, además del catalizador modificado que muestra mejor actividad catalítica: a) Co₃O₄ con luz, b) Co₃O₄ sin luz, c) TiO₂ sin luz, d) TiO₂ con luz, e) TiO₂/Co₃O₄ - 0.07%.

Por otro lado, el catalizador de TiO₂ modificado con Co₃O₄, presenta un buen comportamiento cinético (inciso e, figura 3.37), sin embargo, éste degrada la mitad de concentración de azul de metileno que el TiO₂ y el Co₃O₄ por si solos. De acuerdo a lo reportado en la literatura para otros fotocatalizadores modificados, como el Co₃O₄/Bi₂WO₆ (Xiao, 2008), el catalizador sintetizado (TiO₂/Co₃O₄) debería presentar una mayor fotoactividad, ya que la presencia del Co₃O₄ en cantidades muy pequeñas (trazas o impurezas), en el TiO₂ disminuiría la recombinación de pares electrón - hueco fotogenerados, aumentando la fotoactividad del catalizador.

Lo mencionado en el párrafo anterior se puede explicar con la figura 3.38, donde se muestran las energías de la banda de valencia y la banda de conducción para el TiO₂ y para el Co₃O₄, en la cual, un fotón emitido por la lámpara de luz UV y con la energía suficiente para igualar o superar la E_g, del Co₃O₄ (el cual tiene una menor E_g), ocasiona la excitación de un e⁻ de la banda de valencia a la banda de conducción (paso 1), que

posteriormente, buscando una mayor estabilidad podría migrar a un nivel de menor energía (paso 2), en este caso la banda de conducción del TiO_2 , pasando de 0.37 eV a -0.3 eV (de acuerdo al electrodo normal de hidrógeno), con lo cual se generarían pares electrón hueco ($e^- - h^+$) de mayor estabilidad, favoreciendo así la fotoactividad del catalizador.

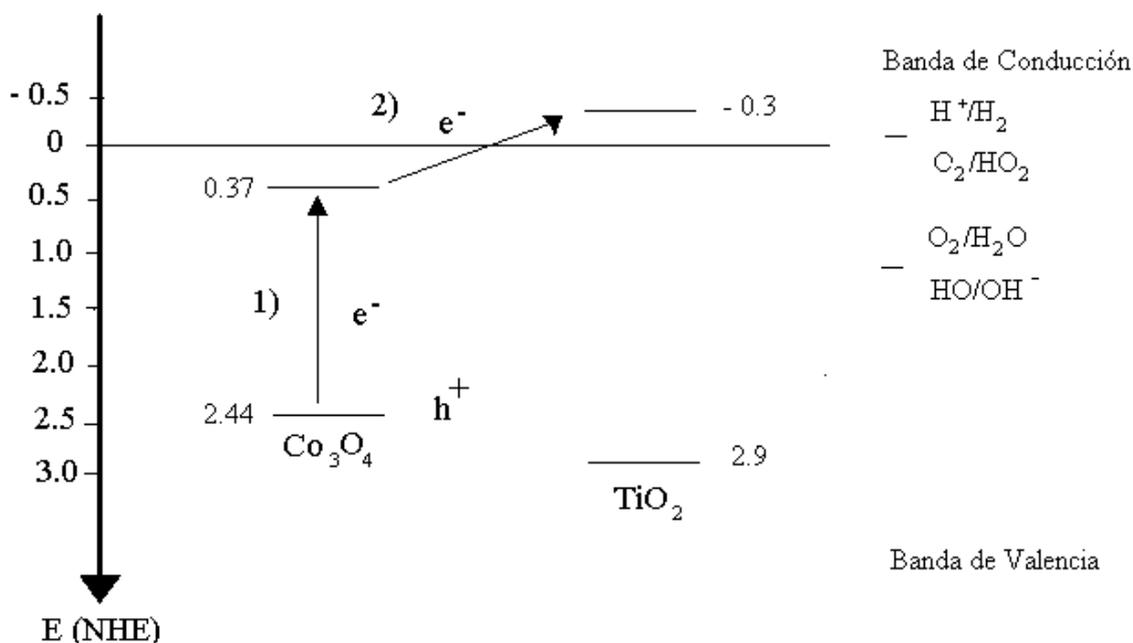


Figura 3.38. Energía de la banda de valencia y de conducción para el TiO_2 (anatasa) y el Co_3O_4 , referido al electrodo normal de hidrógeno.

Hay diversas causas que explican el por que no se presentó un aumento en la fotoactividad del catalizador sintetizado $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, comparado cuando se utilizan el TiO_2 y el Co_3O_4 por separado, una de ellas es que en el catalizador modificado el Co_3O_4 , se encuentra solo en la superficie del TiO_2 y no forman ninguna interacción química importante entre ellos, por lo que la generación de pares electrón – hueco es ineficiente.

Una opción para lograr que se llevara a cabo una interacción química importante entre el TiO_2 y el Co_3O_4 es sintetizar a los dos óxidos por sol – gel, en lugar de utilizar el TiO_2 Degussa P25 y posteriormente, calcinar a los dos compuestos en forma conjunta, probablemente de esta forma se lograrían interacciones químicas más fuertes y por lo tanto una mayor separación de cargas entre el par $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, como la que se muestra en la figura 3.39 entre el par $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

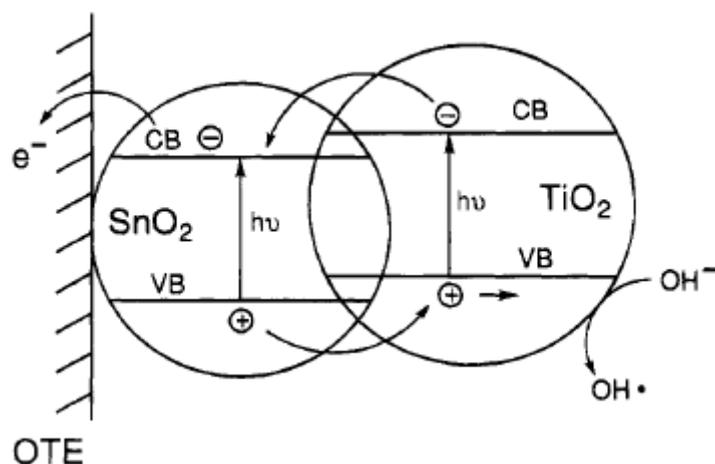


Figura 3.39. Diagrama ilustrativo del principio de separación de carga en el sistema de semiconductores acoplados SnO₂/TiO₂ (Vinodgopal y Kamat, 1995).

El tipo de interacciones que se muestran en la figura 3.39 se logró mediante la elaboración de películas delgadas de entre el SnO₂ y el TiO₂ en un electrodo transparente óptico [optically transparent electrodes (OTE)], este es un método electroquímico donde se logra una degradación fotocatalítica de un colorante (anaranjado ácido 7) [Vinodgopal y Kamat, 1995]. Otra manera de lograr una mayor interacción entre dos semiconductores es un dopaje, una manera de poder determinar si la unión de los catalizadores se trata de un dopaje o solo de una modificación superficial es mediante un estudio de XPS.

CONCLUSIONES

- Se preparó mediante técnicas sol – gel, al óxido de cobalto de valencia mixta (Co_3O_4), con el cual se modificó superficialmente al óxido de titanio comercial Degussa P25.
- Con las pruebas efectuadas a los materiales modificados ($\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$) de DRX, ER y MEB solo se obtuvieron las características propias del TiO_2 , sin embargo, en ninguna de ellas es posible observar la presencia del Co_3O_4 , debido a que la cantidad en la que se encuentra en el catalizador es muy pequeña.
- Fue posible demostrar la presencia del Co_3O_4 en las muestras modificadas ($\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$) a través del espectro de energía de rayos X dispersados y del análisis semicuantitativo elemental.
- Se encontraron las condiciones que favorecen la degradación de azul de metileno con TiO_2 , las cuales son: $\text{pH} = 5.5$, 1 g de catalizador (TiO_2)/L de solución, 10 ppm de concentración de azul de metileno, 100% de intensidad de luz, de acuerdo a los 4 parámetros establecidos como importantes en el diseño de fotoreactores y que además fueron controlables en el laboratorio.
- Se comprobó que las condiciones de pH , % de intensidad de luz, concentración de azul de metileno y cantidad de catalizador encontradas como mejores para el TiO_2 no lo son para el catalizador sintetizado $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, en particular el pH , pues cuando este no se fijó al inicio del experimento se obtuvo una mayor degradación de azul de metileno, que cuando este se fijó inicialmente en 5.5.
- De los 3 catalizadores de $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ sintetizados, el que presentó una mayor fotoactividad fue el que se modificó con un 0.07% de Co_3O_4 , seguido por el que contiene un 0.26% y por último el que contiene 0.47%, lo que indica que entre menor sea la cantidad de Co_3O_4 en el TiO_2 , mayor es la fotoactividad del catalizador en la degradación del azul de metileno.

- Al comparar la fotoactividad de los materiales sintetizados $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$, el TiO_2 y el Co_3O_4 , se observó que estos últimos presentan una mayor actividad fotocatalítica por si solos, pues el agregar Co_3O_4 al TiO_2 en cantidades de trazas demuestra que mediante el método de modificación utilizado en la presente tesis, la interacción química que se logra entre el TiO_2 y Co_3O_4 no es tan importante como para superar la fotoactividad de estos compuestos por separado.

PROPUESTAS

- En la presente tesis se demostró que el TiO_2 Degussa P25 y el Co_3O_4 si forman una interacción química entre ellos y una opción para lograr que dicha interacción sea de mayor fuerza es sintetizar a los dos compuestos por sol gel y calcinarlos conjuntamente.
- Otra forma de lograr esta interacción y que ya se está haciendo es impregnar al Co_3O_4 en películas de TiO_2 por ablación láser, con dicha técnica el compuesto sintetizado ha mostrado una actividad fotocatalítica mayor que los dos compuestos por separado.

BIBLIOGRAFÍA

- A. A. Rodríguez F., P. Letón G., R. Rosal G., M. Dorado V., S. Villar F. y J. M. Sanz G. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Universidad de Alcalá: Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME) 18 – 65.
- A. J. Nozik, y R. Memming, Physical chemistry of semiconductor - liquid Interfaces. *Journal . Physics and. Chemistry* **100** (1996) 13061 – 13078.
- A. K. Aboul-Gheit y S. M. Ahmed. 30-P-20-Zeolite-containing photocatalysts for treatment of waste-water from petroleum refineriesAhmed. *Studies in Surface Science and Catalysis* **135** (2001) 324.
- A. Linsebigler, G. Lu y J. T. Yates Jr. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Review* **95** (1995) 735.
- A. M. Peiró M. Tesis doctoral: “Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde”, Cap. 2. Universidad de Barcelona, España, 2003, 24 – 50.
- A. Mills y S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108** (1997) 1 – 35.
- B. Neppolian, M. V. Shankar y V. Murugesan. Photocatalytic degradation of textile dye commonly used in cotton fabrics. *Studies in Surface Science and Catalysis* **113** (1998) 329 – 335.
- C. J. Brinker y G.W. Scherer (1990). Sol Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing. Academic Press, Boston, New York. 284-291.

- C. Kormann, D. W. Bahnemann y M. R. Hoffmann. Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α -Fe₂O₃, ZnO, TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **48** (1989) 161 – 169.
- C. Orozco B., A. Pérez S., M. N. González D., F. J. Rodríguez V. y J. M. Alfayate B. (2003). Contaminación Ambiental. Una visión desde la Química. Ed. Thomson, España, 63 – 85.
- C. R. López y C. O. Olea. La Microscopía Electrónica en la Caracterización Química Estructural de los Materiales Cristalinos, Vol. 8. *Espacio del divulgador* **2** (2001) 205 – 210.
- D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman (2001). Principios de Análisis Instrumental. 5^a ed. Ed. Mc Graw Hill, España. Cap. 12, 18, 21 y 31. 291 – 316, 463 – 476, 592 – 598 y 864 – 874.
- E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller y A. M. Braun. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing* **36** (1997) 397 – 405.
- G. J. Blanco, R. S. Malato, G. C. A. Estrada, E. R. Bandala, G. Silvia y T. Leal (2001). Cap 3: Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Editado por Miguel A. Blesa, 57-62.
- G. P. Bosch, y J. M. Domínguez (1986). Aplicaciones de los métodos de rayos X. IPN. México. 8 – 11.
- G. V. Samsonov (1982). The Oxide Handbook, IFI/Plenum Press, New York. 685 – 690.

- H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard y Jean – Marie Herrmann. Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV – irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental* **39** (2002) 75 – 90.
- H. Tahiri, N. Serpone y R. Le Van Mao. Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **93** (1996) 199 – 203.
- H. Wang, P. Xu y T. Want, Doping of Nb₂O₅ in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO₃ films. *Thin Solid Films* **388** (2001) 68 – 72.
- H. H. Willard, L. L. Merrit, Jr., J. A. Dean y F. A. Settle Jr. (1991). Métodos Instrumentales de Análisis. 7^a ed., Editorial Iberoamericana, México. Cap. 12, 13 y 25. 313 – 327, 331 – 363 y 747 – 756.
- J. H. Clark R. (1968). The Chemistry of Titanium and Vanadium. An introduction to the chemistry of the early transition elements. Ed. Elsevier Publishing Company. London. 266 – 274.
- J. J. Golstein (1994). Scanning Electron Microscopy and Dispersive X – Ray Microanalysis, U. S. 928.
- J. M. Ortega E. Técnicas nucleares aplicadas al estudio de piezas arqueológicas y obras de arte. *Revista Contacto Nuclear* **47** (2007) 16.
- K. Terho (2003). Preparation of Multifunctional Coating Material and Their Application, VTT Publication 499, ESPOO. 265 – 271.
- K. Vinodgopal y P. V. Kamat. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/Ti O₂ Coupled Semiconductor Thin Films. *Environmental Science and Technology*. **29** (1995) 841 – 845.

- K. Wilke y H. D. Breuer. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **121** (1999) 49 – 53.
- M. Anpo, H. Yamashita y S. G. Zhang. Photoinduced surface chemistry. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1** (1996), 630 – 635.
- M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Baeza, J. Freer, C. Zaror, N. Duran y H. D. Mansilla. Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation. *Water Science and Technology* **40** (1999) 337 – 342.
- M. Ettlinger. Technical Bulletin Pigments, Degussa AG, *Inorganic Chemical Products Division: Düsseldorf* **80** (1993) 1 – 26.
- M. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi y D. W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Review* **95** (1995). 69 – 96.
- M. Long, W. Cai, J. Cai, B. Zhou, X. Chai y Y. Wu. *Journal of Physical Chemical. B* **110** (2006) 20211.
- M. Matsuoka y M. Anpo. Photoluminescence properties and photocatalytic reactivities of Cu^+ /zeolite and Ag^+ /zeolite catalysts prepared by the ion-exchange method. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **7** (2003) 451 – 459.
- M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona y E. García. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. *Solar Energy* **66** (1999) 169-182.
- M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj y R. Jayavel. Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO_2 films prepared by sol – gel process. *Thin Solid Films* **516** (2008) 3776 – 3782.

- N. Shimizu, C. Ogino, M. F. Dadjour y T. Murata. Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ pellets in water. *Ultrasonics Sonochemistry* **14** (2007) 184 – 190.
- O. Castaño L. (2004). Síntesis y Caracterización de Láminas Delgadas Superconductoras de Altas Corrientes Críticas de YBa₂Cu₃O_{7-δ} Obtenidas por M.O.D. Barcelona.
- O. M. Alfano, M. I. Cabrera, A. E. Cassano Modeling of light scattering in photochemical reactors. *Chemical Engineering Science* **49** (1994) 5327 – 5346.
- O. Quiroz C. Tesis Licenciatura: Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de ZnO, Fe₂O₃ y ZnFe₂O₄. IPN, México, 2002, 34 – 40.
- P. Morales Gil. Tesis Licenciatura: Síntesis y caracterización de óxidos cobalto – níquel para la reacción de formación de oxígeno. UAEM campus Toluca, 2001. Cap. 3 y 4, pp. 36, 46 – 52.
- P. V. Kamat, R. Huehn y R. Nicolaescu. Sense and Shoot Approach for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water. *Journal Physics and Chemistry. B* **106** (2002), 788 – 794.
- Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao y X. Tan. Photocatalytic degradation of methylene blue over Co₃O₄/Bi₂WO₆ composite under visible light irradiation. *Catalysis Communications* **9** (2008) 1247 – 1253.
- R. I. Bickley, T. González – Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano y R. J. D. Tilley. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry* **92** (1991) 178 – 190.

- R. J. Candal, S. A. Bilmes y M. A. Blesa (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G Cap. 4: Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. Editado por Miguel A. Blesa. 79 – 85.
- R. S. Young. Cobalt (1960). Its chemistry, metallurgy, and uses. Ed. Reinhold Publishing Corporation, New York, 78 – 80.
- S. E. Braslavsky y K. N. Houk. Glossary of Terms used in Photochemistry. *Photochromism* (2003) 976 – 1032.
- S. R. Morrison (1980). Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes. Ed. Plenum Press. Nueva York, EEUU.
- S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy y V. Murugesan. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77 (2003) 65 – 82.
- U. Diebold. The Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports* 48 (2003), 53 – 229.
- W. H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering* 9 (1987) 335-352.
- W. Pérez F. Tesis Licenciatura: Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de Fe₂O₃/TiO₂ para la degradación de compuestos orgánicos. Universidad de Tabasco, México, 2006, 8 – 20.

- X. Domènech, W. F. Jardim y M. I. Litter (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G Cap. 1: Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación De Contaminantes. Editado por Miguel A. Blesa. 22 – 25.
- X. Luo, J Han, W. Chu, X. Wang y Q. Cheng. Syntesis and photocatalytic property of Co_3O_4 nanorods. *Material Science and Engineering B* **137** (2007) 268 – 271.
- Y. Zhangfu, J. Zhang, B. Li y J. Li. Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO_2 films synthesized by a modified sol – gel method. *Thin Solid Films* **515** (2007) 7091 – 7095.