



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Elaboración de materiales semiconductores
fotocatalíticos con potencial aplicación en remediación
ambiental (tratamiento de agua).

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

José Antonio León Ramos.



MÉXICO, D.F.

2010



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Gustavo Tavizon Alvarado
VOCAL: MC. Ciro Eliseo Márquez Herrera
SECRETARIO: Dr. Martín Daniel Trejo Valdez
1er. SUPLENTE: Q. Martha Patricia Juárez Morales
2° SUPLENTE: Dr. Marcos Flores Àlamo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Investigación Básica y Aplicada en Nanomateriales y Polímeros de La Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional.

NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Dr. Martín Daniel Trejo Valdez

NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

José Antonio León Ramos

Agradecimientos.

Se agradecen las facilidades y el apoyo otorgado por el Laboratorio de Catálisis y Materiales de La ESIQIE-IPN.

Al IF-UNAM, Roberto Hernández, Técnico del Laboratorio Central de Microscopía, Manuel Aguilar, Difracción de Rayos X.

Al Dr. Martín Daniel Trejo Valdez por permitirme trabajar bajo su tutela, por apoyarme en la experimentación y redacción de la tesis además de su paciencia para resolver mis dudas, muchas gracias.

A mi padre el Sr. Félix León Sánchez y mis hermanos: Enrique, Roció, Juan Carlos, Fabiola, Sandra y Jessica.

A mi tío el Sr. Lino León Sánchez.

Dedicada a mi madre:

Antonia Ramos Anaya

Índice.

Resumen	i
Introducción	ii
1. Antecedentes	1
1.1. Fotocatálisis heterogénea	2
1.2. Fotocatálisis y TiO ₂	5
1.2.1. Dopaje del TiO ₂	8
1.3. Método Sol-gel	10
1.4. Método hidrotermal	14
2. Desarrollo experimental	16
2.1. Preparación de catalizadores	17
2.1.1. Reactivos	17
2.1.2. Procedimiento de síntesis hidrotermal	18
2.2. Caracterización de catalizadores	20
2.2.1. Difracción de rayos X	20
2.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	20
2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
2.2.4. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)	21
2.2.5. Fisisorción de Nitrógeno	22
2.3. Evaluación catalítica	23
2.3.1. Reactivos	23
2.3.2. Equipo para la evaluación	23
2.3.3. Temperatura	25
2.3.4. Efecto del pH	26
2.3.5. Reacciones fotocatalíticas	27
2.3.6. Reacción fotoquímica	28
2.3.7. Efecto del agente oxidante	28
2.3.8. Efecto del tipo de catalizador	29
2.3.9. Efecto de la concentración de azul de metileno	29
2.3.10. Efecto en la concentración de azul de metileno al no irradiar luz al sistema	30
2.3.11. Efecto de la calcinación en los catalizadores	30

2.3.12. Diseño del reactor, intensidad de la radiación, y masa de catalizador utilizada en las experimentaciones	31
3. Resultados y discusión	32
3.1. Caracterización de los catalizadores	33
3.1.1. Difracción de rayos X	33
3.1.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	36
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
3.1.4. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	44
3.1.5. Fisisorción de Nitrógeno	46
3.2. Evaluación catalítica de orgánicos en agua	47
3.2.1. Reacciones fotocatalíticas	47
3.2.2. Reacción fotoquímica	52
3.2.3. Efecto del tipo de catalizador	53
3.2.4. Efecto de la concentración de azul de metileno	54
4. Conclusiones	60
5. Perspectivas	63
6. Referencias	65
7. Anexos	69
7.1. Difracción de rayos X, método de polvos	70
7.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	71
7.3. Semiconductores directos e indirectos	75
7.4. Principio de Franck-Condon	77
7.5. Curva de calibración del azul de metileno	79
7.6. Calculo de la conversión del azul de metileno	80
7.7. Publicaciones	81

Resumen.

La fase cristalina de TiO_2 anatasa con propiedades fotocatalíticas se obtuvo por síntesis sol-gel asistida por un proceso hidrotermal a temperaturas moderadas. Las muestras de TiO_2 dopadas con óxido de Tungsteno fueron también obtenidas mediante este enfoque sintético.

La oxidación fotocatalítica del azul de metileno en agua fue monitoreada para estudiar la influencia del grado de dopaje de Tungsteno en el TiO_2 y su influencia en la degradación.

La constante de la velocidad de reacción se incremento ajustando el grado de dopaje de tungsteno en las muestras de TiO_2 hidrotermales. También, fue observada una fotodegradación más rápida del azul de metileno usando muestras dopadas con tungsteno que fueron calcinadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados fueron comparados con los obtenidos de las degradaciones usando Degussa P-25 como fotocatalizador. La estructura y propiedades ópticas de los óxidos de TiO_2 fueron estudiadas por SEM, difracción de rayos X, UV-Vis y la técnica de espectroscopia DRIFT.

Introducción.

En México el 63% del agua utilizada proviene de fuentes superficiales y el 37% proviene de acuíferos. Según la comisión nacional del agua (CONAGUA), la sobreextracción del agua subterránea representa casi el 40% del uso total de esta. Actualmente, sólo el 30% de las aguas servidas reciben algún tipo de tratamiento. La CONAGUA estima que el 52% del total de los recursos hídricos superficiales está muy contaminado, mientras que el 39% está contaminado de forma moderada y sólo el 9% es de calidad aceptable [1].

La detección de contaminantes orgánicos derivados de medicamentos en lagos, mantos freáticos y sistemas de distribución de agua potable es un tema delicado que acapara la atención de la opinión pública en la presente década. Una gran parte de los medicamentos recetados a pacientes, sus metabolitos derivados, así como también otros agentes químicos usados en diagnósticos clínicos se descargan directamente en aguas residuales. Por ejemplo, las soluciones yodadas de agentes contrastantes de diagnósticos clínicos producen la totalidad de los compuestos orgánicos halogenados en las aguas de desecho de hospitales. Una comparación hecha entre la concentración de fármacos y agentes de diagnóstico clínicos a la entrada y a la salida de una planta de tratamiento de agua indicó que estos actúan como fuentes puntuales de contaminación de agua potable. Esto es debido en gran parte a las técnicas de remoción poco cuantitativas con que se opera generalmente en las plantas de tratamiento [2].

Es necesario entonces diseñar y probar procesos de tratamientos de aguas residuales que permitan eliminar estos residuos orgánicos hasta intervalos de concentraciones menores a las de algunas decenas de partes por billón.

Entre las tecnologías comúnmente utilizadas para la eliminación de contaminantes del agua, se encuentran la absorción, típicamente en carbón activado, en donde se remueven los contaminantes del agua, no son destruidos sino trasladados a una fase sólida que necesitará de una disposición final como un residuo peligroso [3].

La fotocatalisis se muestra como una herramienta poderosa para la destrucción de los contaminantes orgánicos. El uso de materiales fotocatalíticos a base de TiO_2 resulta apropiado en la eliminación de carbamazepina, ácido clofibrico, iomeprol y iopromide, etc. [4]. En general, el objetivo de aplicar la fotocatalisis en el tratamiento de aguas es para la transformación, desactivación y finalmente la reducción de contaminantes ambientales persistentes ó xenobióticos. Adicionalmente, los métodos que usan de las técnicas fotocatalíticas son por lo general, sencillas y de bajo costo.

Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos [5].

Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g L^{-1} , a menos que se recurra a una etapa previa de dilución.

En este trabajo se elaboraron materiales de TiO_2 dopados con óxidos de WO_3 por síntesis sol-gel e hidrotérmica, que son aproximaciones sintéticas de bajo costo y con las cuales se obtienen materiales cristalinos de alta pureza, en buen rendimiento y control de tamaño de partícula. Esta técnica emplea temperaturas moderadas (menos de $200 \text{ }^\circ\text{C}$). El estudio de la actividad fotocatalítica de los materiales se llevó a cabo caracterizando la degradación de estándares de azul de metileno, se eligió el azul de metileno porque tiene intensa absorción de la luz UV-Visible (entre 400 y 750 nm).

1. Antecedentes

1.1. Fotocatálisis heterogénea

Se entiende como fotocatalisis heterogénea el proceso que implica la utilización conjunta de la luz ultravioleta y un material sólido inorgánico semiconductor, para promover una transformación química. La radiación incidente que inicia esta secuencia de transformaciones pertenece a una región de longitudes de onda (región visible del espectro o del ultravioleta de bajas energías) que será absorbida preferentemente por el semiconductor (o catalizador) más que por el sustrato de interés. Contrariamente a lo que podría deducirse, la luz no actúa como catalizador, sino como activador o inductor de la catálisis, consumiéndose en el proceso [6].

Para comprender un poco más el mecanismo de fotocatalisis heterogénea, es necesario tener en cuenta la estructura energética de los semiconductores. Los sólidos cristalinos, desde el punto de vista cuántico, poseen diferentes niveles energéticos (orbitales) en los cuales se encuentran alojados los electrones que los componen.

Al combinarse los orbitales atómicos discretos de energía similar de los diferentes átomos del cristal, se obtienen orbitales deslocalizados en todo el sólido, los cuales se agrupan en continuidades energéticas llamadas “bandas” [7].

Los niveles energéticos resultantes de la combinación de orbitales atómicos se agrupan en dos bandas diferentes, las cuales están separadas por un espacio que define los diferentes tipos de materiales (conductores, semiconductores y aislantes), esto es, la banda de conducción (BC), formada por los orbitales ocupados por los electrones de valencia, y la banda de valencia (BV), formada por los orbitales asociados al primer estado excitado, vacíos de electrones. En los materiales conductores, las BC y BV se solapan. En los materiales semiconductores y aislantes se extiende una zona de alta energía en la que no existen orbitales y es inaccesible para los electrones, esta zona recibe el nombre de brecha energética o band gap y su amplitud oscila entre 1 y 4 eV para los semiconductores.

Los semiconductores pueden conducir electricidad, debido al aumento de la energía térmica o a la incidencia de un fotón de luz de energía igual o superior a la del band gap, provocando la promoción de un electrón (e^-) de la BV a la BC, dejando una vacante en la primera, con carga formal positiva, lo que recibe el nombre de hueco (h^+). Ambos portadores de carga, electrón-hueco, pueden moverse libremente en sus respectivas bandas, aunque si existe un campo eléctrico se desplazarán en sentidos opuestos como consecuencia del diferente signo de carga. Estas partículas cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie del semiconductor donde son atrapadas y facilitan una reacción de oxidación-reducción en presencia de oxígeno (ver figura 1.1.1) [8].

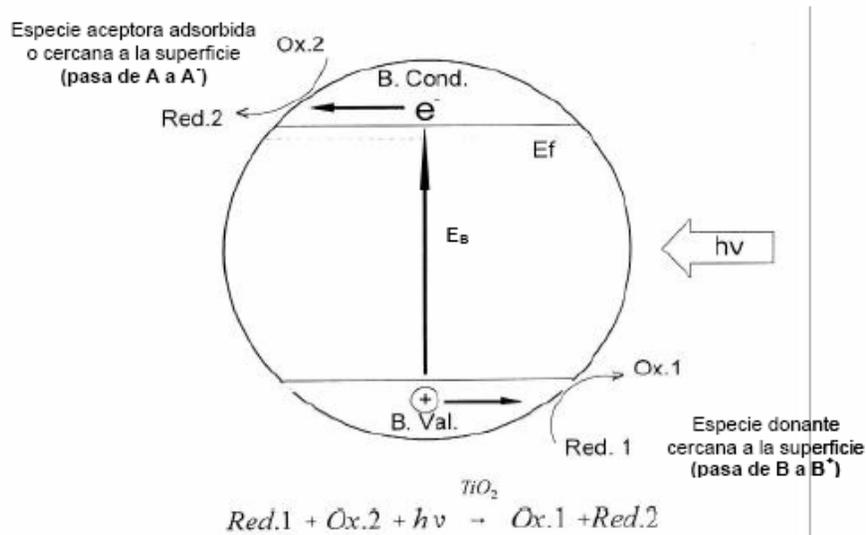


Figura 1.1.1. Intercambio electrónico en la superficie del catalizador.

Respecto a la fuente de luz necesaria para los procesos de fotocatalisis, la luz ultravioleta (UV), puede aprovecharse del sol, como fuente natural y de fuentes artificiales con el uso de lámparas comerciales de xenón, mercurio, etc. Siendo más concretos, se sabe que el sol irradia una potencia de 3.8×10^{23} kW, de los cuales la tierra intercepta 1.7×10^{14} kW; la mayor parte de esta potencia llega a la tierra por radiación y el 99% de la misma está comprendida entre las longitudes de onda 276 y 4960 nm. Del total de la energía asociada a la radiación solar, tomando el espectro considerado como patrón por la ASTM (American Society for Testing Materials) normalizado a 1000 W/m^2 , el 7.82% de dicha radiación es debido a la luz ultravioleta (UV, de longitud de onda $< 400 \text{ nm}$, el 47.33% corresponde a la luz visible y el 44.85% restante es debido a la radiación infrarroja (IR de longitud de onda $> 700 \text{ nm}$) [9].

La fracción del espectro electromagnético más importante para una reacción fotocatalítica, es la radiación ultravioleta.

1.2. Fotocatálisis y TiO_2

Un proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en factores como:

- La activación de la superficie de un semiconductor.
- La generación del par electrón-hueco.
- La generación del radical hidroxilo.
- La energía incidente en el sistema (UV) que active la reacción.

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un compuesto de gran interés tecnológico. El TiO_2 presenta cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión tipo $\alpha\text{-PbO}_2$. Como lo requiere la regla electrostática de valencia (electroneutralidad), cada átomo de O es compartido por tres (3) octaedros. Para el rutilo y el TiO_2 de alta presión, cada octaedro tiene dos (2) lados comunes con otros octaedros; en la brookita hay tres (3) y en la anatasa cuatro (4) lados compartidos por octaedros (ver figura 1.2.1) [10]. Por lo anterior, el rutilo y la fase de alta presión son las formas más estables del TiO_2 , por ello muchos compuestos cristalizan tipo rutilo y algunos tipo $\alpha\text{-PbO}_2$, mientras que muy pocos ejemplos se conocen de materiales que presentan estructuras anatasa y brookita.

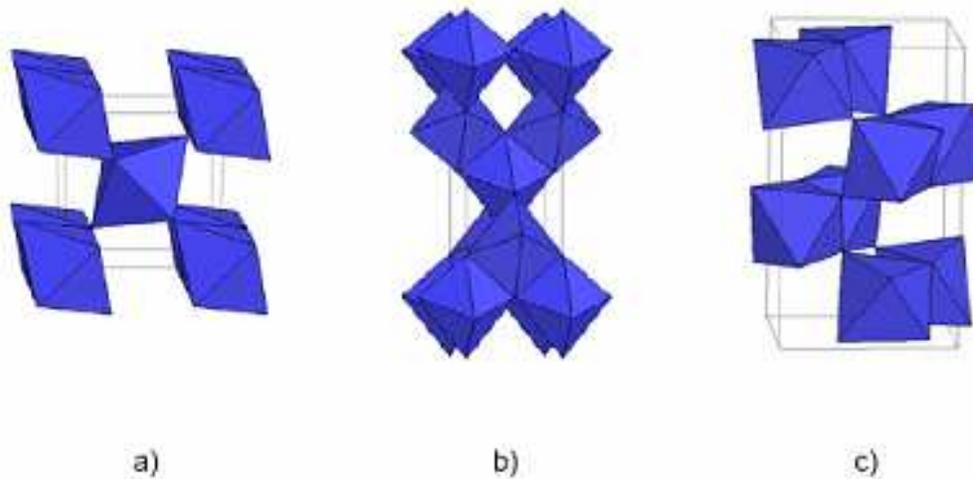
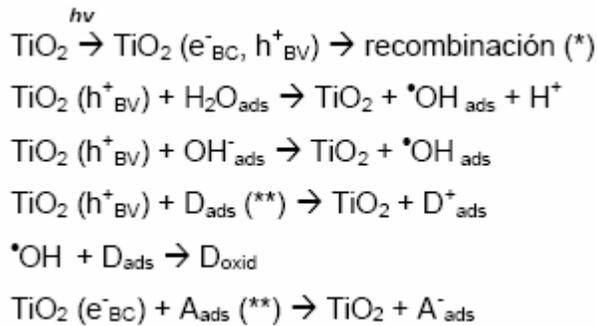


Figura 1.2.1. Estructuras cristalinas del TiO₂: a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.

El dióxido de titanio, especialmente como fase anatasa, es ampliamente utilizado como catalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente [11]; un gran número de trabajos [12] han reportado que el TiO₂ es un buen fotocatalizador debido a que el TiO₂ posee un adecuado valor de brecha energética (~3 eV) [13]. El polvo de dióxido de titanio puede ser obtenido por un método hidrotérmal, utilizando como solución precursora a una sol-gel típica.

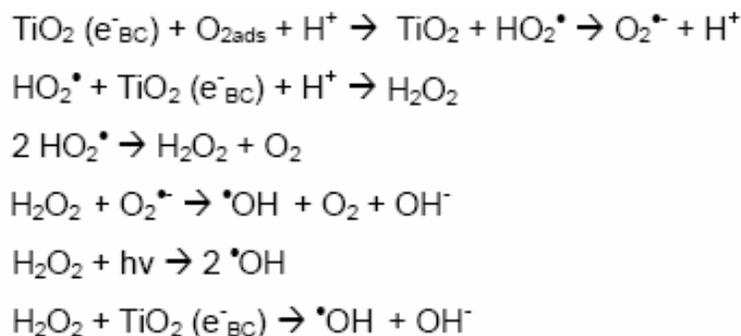
El dióxido de titanio (TiO₂) utiliza el espectro de la luz ultravioleta con longitud de onda < 387 nm, esto se debe a que la energía de la brecha energética del TiO₂ es $E_g = 3.2$ eV, por lo que la estimulación energética que generan los fotones UV sobre su superficie es suficiente para generar el par electrón-hueco, y dar lugar a las reacciones redox con la materia orgánica presente en el medio.

El proceso de la fotocatalisis se basa en la secuencia de reacciones siguientes (refiriéndose a la figura 1.1.1):



(*) e^-_{BC} y h^+_{BV} pueden recombinarse o ser atrapados en la superficie del semiconductor por una especie aceptora u oxidante (A) (O_2) o una especie donante o reductora (B).

Se observa que el mecanismo de oxidación se realiza por el ataque del hueco o por medio del radical $\cdot\text{OH}$, en su forma libre o adsorbida, esta vía de oxidación permite llegar en muchos casos, a la completa mineralización de los substratos orgánicos a CO_2 y H_2O . Generalmente (A) es el O_2 disuelto y se transforma en un radical aniónico superóxido (O_2^-) que puede influir en la forma adicional de $\cdot\text{OH}$.



Para llegar a la completa mineralización de un determinado contaminante, pueden aparecer y desaparecer previamente toda una serie de compuestos intermedios de la reacción. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no sólo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen, hasta la completa desaparición de todos los compuestos no deseables, aún en el caso de tener inicialmente un único contaminante.

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. Algunos de los parámetros más importantes son: pH, características del catalizador, temperatura, intensidad de la radiación, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, agente oxidante.

1.2.1. Dopaje del TiO₂

El dopaje del TiO₂ se ha investigado ampliamente en fotocatalisis. Uno de los objetivos perseguidos es favorecer la separación de cargas y por tanto la eficiencia del proceso mediante la inserción de nanopartículas metálicas en la red.

Por acumulación de electrones se puede incrementar además la velocidad de reducción del oxígeno, paso más lento generalmente que la oxidación de los huecos. Otro de los objetivos que persigue el dopar al TiO_2 es desplazar su absorción hacia la región visible [14].

En un trabajo sistemático realizado por Choi y colaboradores [15], se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} a niveles entre 0.1 y 0.5% incrementó significativamente la fotoreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co^{3+} y Al^{3+} provocó una disminución en la fotoreactividad. Se pudo correlacionar los efectos observados con la concentración relativa de portadores atrapados. Los autores postulan una compleja dependencia de la fotoreactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante.

Un factor clave en el diseño y estudio de fotocatalizadores, es el control del proceso de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, los cuales se encargan de iniciar los procesos redox de moléculas que llegan a adsorberse en el material. También, se debe controlar la disponibilidad de los sitios fotoexcitados de la superficie del catalizador.

Combinar TiO_2 con otros óxidos metálicos (V_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , etc.) es una aproximación sintética en la que actualmente se concentra un gran interés, ya que estos óxidos promueven la separación de carga de los pares electrón-hueco fotoproducidos en la brecha energética del TiO_2 incrementando por mucho su eficiencia como catalizador. En el TiO_2 anatasa ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) dopado con WO_3 ($E_g = 2.8 \text{ eV}$) por ejemplo, el W(VI) puede actuar como una trampa de los electrones fotoexcitados provenientes del bandgap del TiO_2 . Este electrón captado por el W(V) se transfiere entonces directamente a las especies reducibles (contaminantes orgánicos). Adicionalmente, las propiedades ácidas de la superficie del catalizador se incrementan con la presencia de óxido dopante modificando la afinidad por las moléculas a degradar [16].

1.2. Método Sol-gel

En las dos últimas décadas, se ha comenzado a probar otros métodos no convencionales para la preparación de catalizadores, uno de ellos es el método sol-gel que proporciona una nueva vía de preparación de catalizadores de tipo óxido metálico. El sol es una suspensión coloidal en un líquido de partículas sólidas de tamaño entre 1 y 100 nm; se puede obtener por hidrólisis o condensación parcial de una sal inorgánica o un alcóxido metálico. La condensación de las partículas del sol en una red tridimensional origina el gel que es un material difásico (un disolvente encapsulado en un sólido), provocando un aumento rápido en la viscosidad.

El tiempo necesario para el cambio en la viscosidad es el tiempo de gelación. Los materiales formados tras este periodo se denominan acuasol (o acuagel) cuando el agua se utiliza como disolvente y alcosol (o alcogel) cuando se utiliza alcohol como disolvente [17].

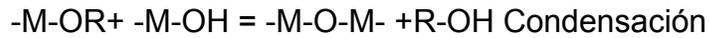
Dentro de los precursores o materiales de partida que pueden utilizarse en el método sol-gel tenemos los alcóxidos metálicos, sales inorgánicas y suspensiones coloidales estables de soles preformados.

Debido a que los alcóxidos son los más utilizados, puesto que se puede disponer comercialmente de los mismos en alta pureza, y a que su química en disolución está bien documentada, se limita la discusión a esta clase de precursor.

Las preparaciones sol-gel, que tienen como precursores alcóxidos metálicos $M(OR)_x$, habitualmente son realizadas utilizando como disolvente un alcohol con una pequeña cantidad de agua como co-reactante.

Mediante la hidrólisis de los precursores, seguida de la condensación de las especies parcialmente hidrolizadas, se forma una red tridimensional macromolecular para formar acoplamientos -M-O-M-.

En el caso de la preparación de un único óxido, las dos reacciones mencionadas anteriormente pueden describirse de la siguiente forma:



donde X= H o R (grupo alquilo) y M = Si, Ti, Zr, etc.

Debido a que la hidrólisis y la condensación son reacciones de desplazamiento nucleofílico, la reactividad de los alcóxidos metálicos en estas reacciones dependerá de la carga positiva parcial del átomo metálico y de su número de coordinación [18]. En general, cuanto más largo y pesado es el grupo alcóxido unido al metal, menos reactivo será en la hidrólisis y en la condensación [19].

Cualquier parámetro que afecte a una o a ambas reacciones influirá en las propiedades del producto final. De hecho, Livage y col. [20] estiman que las propiedades finales de un material sol-gel dependen de las velocidades relativas de los procesos de hidrólisis y condensación, como se muestra en la Tabla 1.3.1, y éstas se pueden modificar controlando diferentes parámetros tales como, naturaleza y concentración del precursor, disolvente utilizado, temperatura, contenido de ácido (o base) y concentración de agua.

vr de hidrólisis	vr de condensación	Resultado
Lenta	Lenta	Coloide / Sol
Rápida	Lenta	Gel Polimérico
Rápida	Rápida	Gel Coloidal / Precipitado Gelatinoso
Lenta	Rápida	Precipitación controlada

Tabla 1.3.1. Efecto de la velocidad relativa (vr) de hidrólisis y condensación en la estructura del gel.

La cantidad de agua generalmente se expresa en términos de relación de hidrólisis, h , que se define como el número de moléculas de agua por mol de alcóxido metálico $M(OR)_x$. Existen tres intervalos de valores de h significativos:

- $h < 1$: no hay exceso local de agua, la gelación o precipitación no se produce debido a que hay muy pocos grupos M-OH.
- $1 < h < x$: se pueden formar geles poliméricos.
- $h > x$: la adición de agua en exceso a los alcóxidos puede formar polímeros entrecruzados, geles particulares o precipitados.

1.4. Método Hidrotermal

El método hidrotermal ha sido muy popular suscitando el interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas particularmente en los últimos 15 años. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. El método hidrotermal se hizo muy popular al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar [21].

La característica mas relevante de este método es que permite mantener el disolvente en estado liquido a temperaturas a las que a presión atmosférica se encontraría en estado gaseoso, y ello se consigue manteniendo el reactor herméticamente cerrado de forma que se genera una presión endógena (que se origina por una causa interna) debida a la propia evaporación del disolvente hasta que se alcanza el equilibrio liquido-vapor a una determinada temperatura de trabajo.

Ello permite la existencia de un medio líquido que soporte procesos de cristalización/disolución en condiciones extremas de presión y temperatura y con una actividad del disolvente, termodinámicamente diferente, y facilita la obtención de nuevas fases o de distintas microestructuras en una misma fase. Dado que las condiciones de síntesis se asemejan a las que se dan bajo la corteza terrestre, el método hidrotermal se uso originalmente para la síntesis de minerales [22].

2. Desarrollo

experimental

2.1. Preparación de catalizadores

La síntesis de los materiales fotocatalíticos de TiO_2 se llevo a cabo por el método hidrotermal. Como solución precursora del TiO_2 se partió de una solución sol-gel típica de tetraisopropoxido de titanio (TiPT)-etanol de concentración 0.4 Mol/L, $\text{pH}=1.27$ y una relación molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{TiPT}$ de 0.82. Las muestras de TiO_2 dopadas con oxido de tungsteno se preparan usando un método similar a la síntesis de TiO_2 anatasa, como se describe en un párrafo posterior. Como precursor de tungsteno se utilizó al tungstato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El dopaje de las soluciones con $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ va de un rango de 0.5 a 5 %mol/mol.

2.1.1. Reactivos

- Tetraisopropoxido de titanio, (TiPT): Aldrich, 97%.
- Agua desionizada.
- Alcohol etílico (EtOH): Fermont, grado absoluto.
- Tungstato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): J. T. Baker.
- Ácido clorhídrico (HCl): J. T. Baker, 38%.

2.1.2. Procedimiento de síntesis hidrotermal

Para la síntesis de TiO_2 anatasa sin dopar, se tomaron 7.5 mL de la solución precursora sol-gel y se colocaron en un vaso de precipitados al cual se agregaron 16 mL de etanol absoluto y 1.57 mL de agua desionizada agitando vigorosamente en una parrilla de agitación magnética durante 15 min.

Al término de la agitación, esta solución se coloca en la copa de teflón de una autoclave marca PARR de 45 mL (figura 2.1.2.1). Posteriormente, se sella la autoclave y se introduce en una mufla a una temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas.

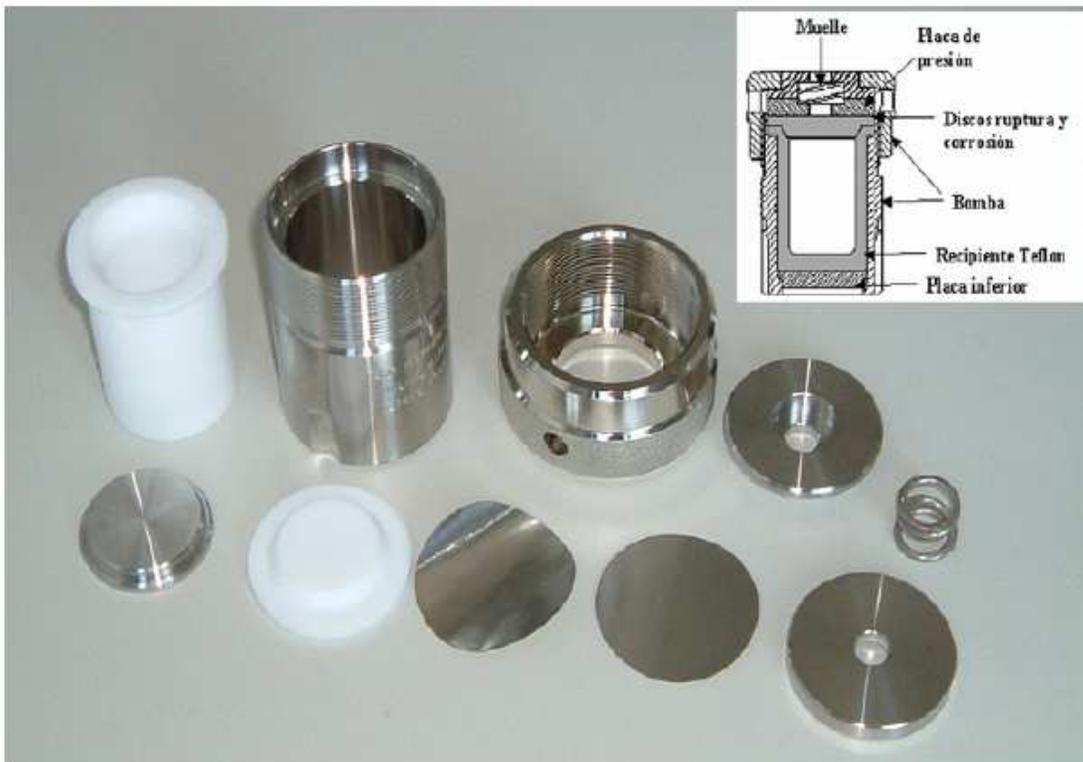


Figura 2.1.2.1. Autoclave empleado para preparar las síntesis hidrotermales.

Una vez cumplidas las 12 horas en la mufla, se saca la autoclave y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado blanco el cual se decanta y se transfiere a un vaso de centrifuga donde se le agrega etanol absoluto para después centrifugarlo 15 min a 4500 rpm. La suspensión se vuelve a centrifugar y se pone a secar en la estufa.

Para la síntesis de los óxidos de TiO_2 dopados con óxido de tungsteno, en un primer paso la masa de sal de tungsteno que corresponde al grado de dopaje de la muestra se disuelve en un volumen de 1.57 mL de agua desionizada.

En un segundo paso, la solución acuosa de tungsteno se agrega poco a poco en alícuotas de 0.050 mL con una pipeta Eppendorff a un vaso de precipitados que contiene 7.5 mL de la solución precursora sol-gel mas 16 mL de etanol absoluto. Durante la adición de la sal de tungsteno se agita vigorosamente con la ayuda de una parrilla de agitación magnética. Esta mezcla se agita durante 15 minutos.

Al término de la agitación, la solución se coloca en la copa de teflón de la autoclave, se sella y se introduce en una mufla a una temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Una vez cumplidas las 12 horas en la mufla, la solución se saca de la autoclave, se decanta y se colocada en un vaso de centrifuga donde se le agrega etanol absoluto, se lleva a la centrifuga donde permanece 15 min a 4500 rpm, se vuelve a decantar y se pone a secar en la estufa.

2.2. Caracterización de los catalizadores

2.2.1. Difracción de rayos X

La Difracción por Rayos X (XRD) es un método no destructivo (ver anexo 7.1) para el análisis de una amplia gama de materiales, en este caso los catalizadores. Como ejemplos de su aplicación se incluyen: el análisis de fase cualitativo y cuantitativo, la cristalografía, y la determinación de su estructura. Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X Philips PW 2400.

2.2.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Una de las características más importantes de los semiconductores es su brecha energética, la cual determina la longitud de onda necesaria para conseguir excitar un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y producir un hueco en la banda de valencia (par electrón-hueco e^-h^+). Para determinar la E_g , es necesario registrar el espectro de reflectancia difusa. Para la medición del espectro de reflectancia difusa se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca GBC modelo Cintra 20, equipado con una esfera de integración. Los espectros se registraron en el intervalo de 200 a 500 nm con una resolución de 0.96 nm y una velocidad de 200 nm/min.

2.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación y caracterización superficial de materiales (ver anexo 7.2), sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra.

Al equipar al microscopio electrónico de barrido con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar un análisis químico elemental. Para los análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM 5600LV, equipado con sistema de análisis Noarn y un difractor Phillips (X 'Pert) con un monocromador Cu K α .

2.2.4. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Los análisis de FT-IR son una herramienta rápida y sencilla para la identificación de compuestos orgánicos presentes en los catalizadores. Los espectros de reflectancia difusa se registraron en un equipo marca Nicolet modelo Nexus 470 FT-IR ESP proporcionado con un detector MCT y de reflectancia difusa, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 300 escaneos.

2.2.5. Fisisorción de nitrógeno

El área específica es otra característica que determina el desempeño de un semiconductor. Al aumentar ésta, también aumenta la cantidad de especies absorbidas, lo que mejora la transferencia de cargas desde el semiconductor a los reactivos, debido a que existe una mayor cantidad de moléculas disponibles para reaccionar con los electrones o huecos generados. Para determinar el área específica se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020.

2.3. Evaluación catalítica

2.3.1. Reactivos

- Azul de metileno.
- Agua destilada.
- Aire de un compresor.
- Dióxido de titanio (Degussa P-25)
- Dióxido de titanio (obtenido por el método hidrotermal).
- Dióxido de titanio (obtenido por el método hidrotermal dopado con tungsteno de 0.5:00 a 5:00 en %mol).

2.3.2. Equipo para la evaluación

La oxidación fotocatalítica del azul de metileno se llevo a cabo en un reactor anular cilíndrico de vidrio cuyo centro es una funda donde se coloca una fuente de luz ultravioleta (figura 2.3.2.1). El volumen total del reactor es de 250 mL y la fuente de luz utilizada fue una lámpara de luz negra Hitachi FL8BL-B 8W. Esta fuente de luz proporciona una amplia gama de luz ultravioleta de 320 a 390 nm con una emisión máxima en el ultravioleta de $\lambda_{\text{máx. (emission)}} = 355 \text{ nm}$, y una intensidad de luz de $732 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

En cada experimento se lleno el reactor con 100 mL de una suspensión compuesta por una solución acuosa de azul de metileno y el polvo de TiO_2 . Esta suspensión se homogenizó previamente en un baño ultrasónico durante 20 minutos para dispersar perfectamente al catalizador. Como fuente de oxígeno, se burbujeó aire en el reactor con un flujo de $23 \text{ cm}^3/\text{s}$. El aire es introducido por cuatro entradas localizadas en la parte de abajo del cristal del reactor, de manera que el TiO_2 se re-dispersa homogéneamente todo el tiempo (figura 2.3.2.1). En cada experimento se cubrió la parte exterior del reactor con papel aluminio para no dejar escapar luz ultravioleta y aprovechar que el TiO_2 refleja la luz.

Para cada experimento, se tomaron muestras de 3 mL cada 10 minutos, desde tiempo cero hasta un máximo de 120 minutos, dependiendo de la velocidad de degradación producida por las condiciones de reacción. Cada muestra se filtró utilizando una jeringa con un filtro comercial PTFE de $2 \mu\text{m}$ para separar la solución de azul de metileno de las partículas de catalizador antes de su análisis.

La degradación del azul de metileno fue monitoreada mediante la medición del espectro de absorción UV-Vis de las muestras irradiadas en un rango de longitud de onda de 800-200 nm. Estas mediciones se realizaron con un espectrofotómetro modelo UV-1601 SHIMADZU.

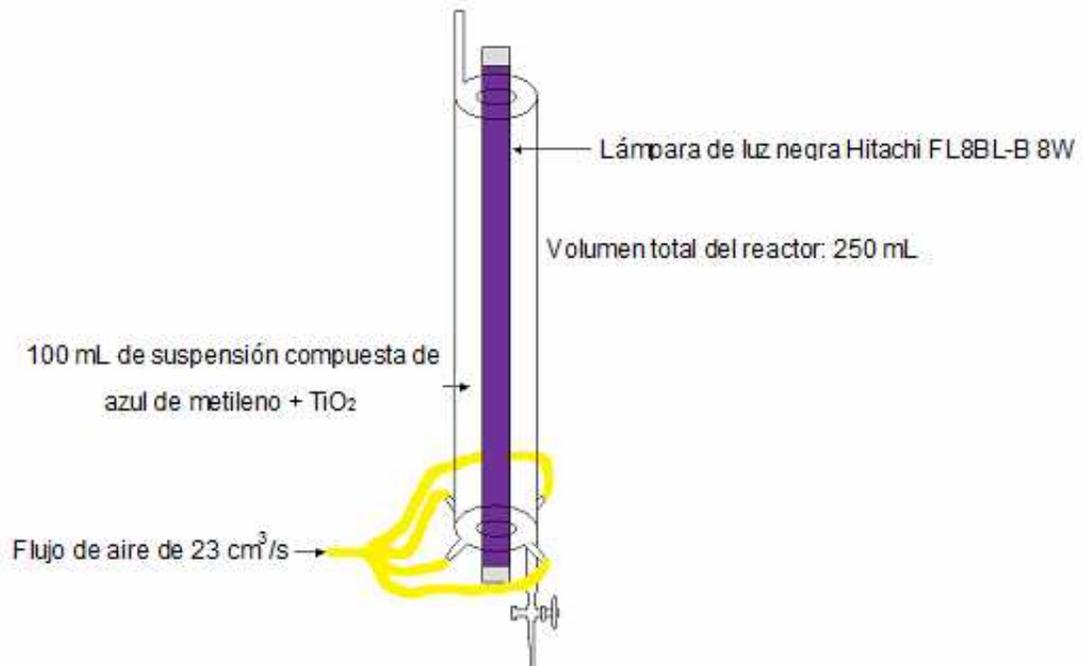


Figura 2.3.2.1. Esquema del reactor utilizado.

2.3.3. Temperatura

En general, el proceso global de degradación fotocatalítica no es muy sensible a la temperatura. Esto se debe a que la energía de activación térmica ($kT = 0.026$ eV), es muy baja comparada con la energía de activación del TiO₂ (3.2eV) por lo que su contribución al proceso de generación del par e^-h^+ es despreciable.

Como consecuencia, no es necesario suministrar calor al sistema reactivo, característica que hace atractivos a los procesos fotocatalíticos para su utilización en el tratamiento de aguas contaminadas, por lo que en los experimentos realizados en este trabajo no se controló la temperatura.

2.3.4. Efecto del pH

El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El dióxido de titanio es anfótero, es decir, actúa como base en medios ácidos y como ácido en medios básicos, para contrarrestar el pH del medio.

En principio, los electrones de la banda de conducción podrían reducir a los iones H^+ (el potencial redox del par H^+/H_2 es mayor que el potencial redox de la banda de conducción), por lo que el TiO_2 podría descomponerse con liberación de oxígeno proveniente del sólido y de hidrógeno proveniente del agua.

Sin embargo, la descomposición anódica se ve inhibida porque en su reemplazo se oxida el agua, reacción de potencial más favorable.

Si bien no se puede evitar completamente la fotocorrosión del dióxido de titanio, es factible disminuirla a niveles insignificantes desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador.

Gracias a esta posibilidad, se puede usar el TiO₂ en fotocátalisis en general. En este trabajo no se monitoreo ni se controlo el pH debido a que no se siguió la aparición y desaparición de toda una serie de compuestos intermedios de la reacción, solo se midió el pH al inicio y al final de las reacciones fotocatalíticas.

2.3.5. Reacciones fotocatalíticas

Para determinar la actividad fotocatalítica de los catalizadores se utilizó la reacción de descomposición del Azul de Metileno. El catalizador se incorporó a la solución de azul de metileno, esta suspensión se introdujo en un baño ultrasónico durante 20 minutos para dispersar al catalizador para después introducirla en el reactor, se burbujeo aire en el reactor y se procedió a la degradación utilizando luz ultravioleta.

Estas reacciones se llevaron a cabo en un reactor fotocatalítico tipo Batch equipado con una lámpara de longitud de onda en la región del ultravioleta. Se utilizo el Espectrofotómetro UV-Vis modelo UV-1601 SHIMADZU, para determinar la concentración del azul de metileno sin degradar tomando como base la banda del máximo de absorción 664.5 nm del espectro UV-Vis de esta misma sustancia.

2.3.6. Reacción fotoquímica

Para estudiar la reacción fotoquímica del azul de metileno se realizó un experimento utilizando una solución de azul de metileno de concentración de 20 ppm, en este caso no se agregó catalizador y se realizó bajo las mismas condiciones descritas en las reacciones fotocatalíticas.

2.3.7. Efecto del agente oxidante

El agente oxidante es imprescindible para la degradación del azul de metileno, ya que participa en la reacción de oxidación: es el responsable de una de las dos semireacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso.

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más 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.

Para este trabajo se empleó como agente oxidante aire de un compresor, burbujeado en el reactor con un flujo de $23 \text{ cm}^3/\text{s}$, este flujo fue elegido porque permite una buena dispersión del catalizador en la solución de azul de metileno y no ocasiona derrames en el reactor.

2.3.8. Efecto del tipo de catalizador

Los catalizadores obtenidos por el método hidrotermal (no dopados, dopados, calcinados y sin calcinar) fueron comparados con el catalizador de referencia TiO_2 Degussa P-25, todos los catalizadores fueron evaluados bajo las mismas condiciones. Se toma como catalizador de referencia el dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P-25 por ser el catalizador no soportado más empleado y que hasta ahora es uno de los de mayor efectividad.

2.3.9. Efecto de la concentración de azul de metileno

Para describir la cinética del proceso fotocatalítico se preparó una solución de azul de metileno de 50 ppm, a partir de ésta se prepararon soluciones en un matraz aforado de 100 mL diluyendo con agua destilada, se realizaron experimentos para concentraciones de azul de metileno de 10, 20 y 35 ppm, para determinar su efecto sobre la velocidad de reacción de degradación.

En todos los experimentos se mantuvo la concentración de los catalizadores constante. Los experimentos fueron realizados bajo las condiciones descritas en las reacciones fotocatalíticas tanto para el Degussa P-25, sol-gel no dopado y para los sol-gel dopados con 0.5 % mol a 5 % mol de W.

2.3.10. Efecto en la concentración del azul de metileno en la oscuridad

Para cuantificar la cantidad de colorante que se adsorbe en la superficie del catalizador, se llevó a cabo un experimento utilizando una suspensión de azul de metileno 35 ppm y catalizador obtenido por el método hidrotermal con un 0.5 % mol de W, el procedimiento es el descrito en las reacciones fotocatalíticas solo que en este caso no se irradia con luz ultravioleta, el experimento duro 120 minutos.

2.3.11. Efecto de la calcinación en los catalizadores

Para determinar el efecto sobre la velocidad de degradación de un catalizador calcinado obtenido por el método hidrotermal, se calcinaron catalizadores a 450 °C durante 8 horas.

Las cinéticas de degradación se estudiaron para una concentración de azul de metileno de 35 ppm y se realizaron bajo las mismas condiciones descritas en las otras reacciones fotocatalíticas.

2.3.12. Diseño del reactor, intensidad de la radiación y masa de catalizador utilizada en las experimentaciones

Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo. El reactor utilizado en los experimentos fue diseñado en La ESQIE – IPN, y utiliza el modelo de lámpara Hitachi FL8BL-B 8W, la masa de catalizador óptima para este reactor es de 1 g/L.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de los catalizadores

3.1.1. Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X de las muestras obtenidas por el método hidrotermal dopadas con óxido de tungsteno se presentan en la figura 3.1.1.1, los índices de Miller presentados en la figura 3.1.1.1 son calculados con la ecuación 3.1.1.1 que es la ley de Bragg aplicada a la red tetragonal:

$$\text{Sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2/a^2} \right] \quad (3.1.1.1)$$

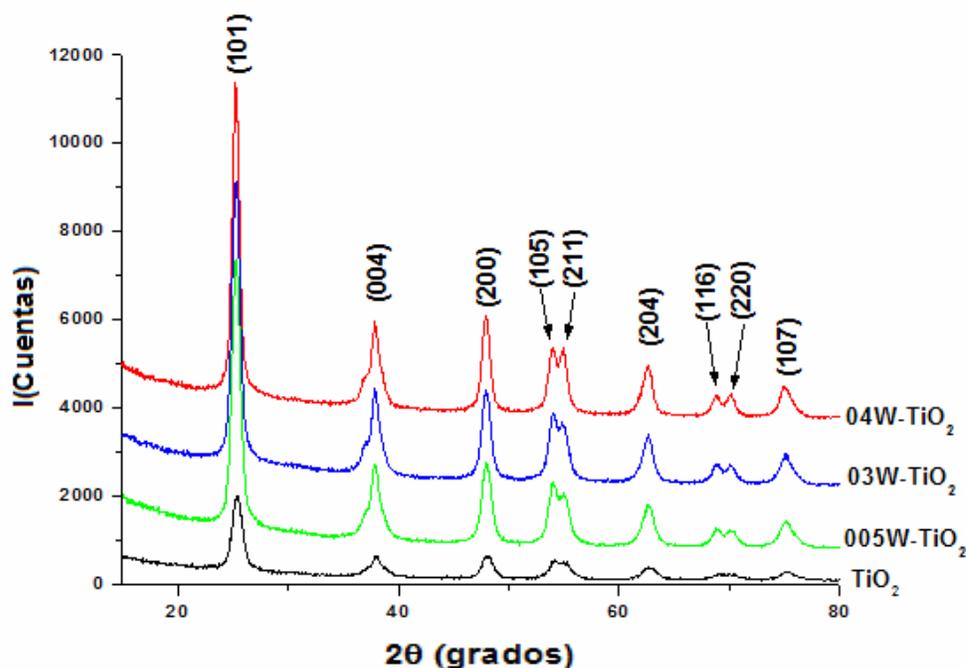


Figura 3.1.1.1. Difracción de rayos X e índices de Miller de las muestras obtenidas por el método hidrotermal, TiO₂ = muestra sin dopar, 005W-TiO₂ muestra con 0.5% mol de tungsteno, 03W-TiO₂ = muestra con 3% mol de tungsteno, 04W-TiO₂ = muestra con 4% mol de tungsteno.

En la figura 3.1.1.1 se presentan los patrones de difracción de las muestras obtenidas por el método hidrotérmal, no dopada y dopadas (TiO_2 , 005W- TiO_2 , 03W- TiO_2 y 04W- TiO_2), estos patrones corresponden bien con los reportados en el JCPD 21-1272 para la fase anatasa del TiO_2 , y por lo tanto en las muestras no está presente la fase rutilo. Los parámetros a y c de la red tetragonal fueron calculados con la ecuación 3.1.1.1 usando $\lambda = 0.154056$ nm (longitud de onda de la radiación del cobre) y los valores de los picos de difracción 2θ de (200) y (004).

Para la muestra hidrotérmal de TiO_2 no dopada se obtuvieron valores de parámetros de red de $a = 3.7829$ Å y $c = 9.4677$ Å. Estos valores son muy cercanos a los reportados para el TiO_2 anatasa ($a = 3.7842$ Å y $c = 9.5146$ Å). Los patrones de difracción de las muestras hidrotérmal de TiO_2 dopadas con óxido de tungsteno no muestran cambios apreciables en comparación con el patrón de difracción medido a la muestra no dopada.

El único cambio que se observa en la figura 3.1.1.1 es el ensanchamiento del pico de difracción (004) que se obtiene con el aumento directo del contenido de tungsteno en las muestras de TiO_2 hidrotérmal. Esta característica podría estar relacionada con un cambio en las características de red tales como un aumento (o disminución) del tamaño de cristal.

Este cambio se estima utilizando la relación de Scherrer (ecuación 3.1.1.2) y los datos de difracción medidos a las muestras de TiO₂ hidrotermales dopadas con oxido de tungsteno:

$$B_{\text{crystallite}} = \frac{k\lambda}{L\cos\theta} \quad (3.1.1.2)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados (radiación Cu K α en nuestro caso), L es el tamaño de cristal, θ es el ángulo de Bragg, y B es el ancho de la altura media del pico de difracción de rayos X. k es una constante cuyo valor varia entre 0.89 y 1.39 y por lo general se toma como cerrado a la unidad [23].

Dado que la precisión de los análisis de los tamaños de cristal por este método es de $\pm 10\%$, la estimación de valores usando $K=1$ es justificable. Los tamaños de cristal calculados para las muestras de TiO₂ hidrotermales dopadas con oxido de tungsteno se muestran en la tabla 3.1.1.1.

Como se muestra en la tabla 3.1.1.1, encontramos que un aumento en el contenido de tungsteno en las muestras de TiO₂ hidrotermales entre 0 y 5 % (mol/mol) promueve un aumento en el tamaño de cristal de anatasa de 7.62 a 11.94 nm.

Muestra	Relación molar $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	Tamaño de cristal (nm)
TiO ₂	0	7.62
005W-TiO ₂	0.5	7.66
01W- TiO ₂	1	8.51
02W- TiO ₂	2	9.61
03W- TiO ₂	3	9.66
04W- TiO ₂	4	11.2
05W- TiO ₂	5	11.94
005- TiO ₂ tratada térmicamente 450 °C	0.5	10

Tabla 3.1.1.1. Valores de tamaño de cristal de las muestras de TiO₂ hidrotermales. Estos datos se obtuvieron a partir de la ecuación 3.1.1.2 usando K=1.

3.1.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La figura 3.1.2.1. muestra el espectro de reflectancia difusa de las muestras de TiO₂ hidrotermales, estos datos se compararon con la reflectancia medida de Degussa P-25. El espectro de reflectancia de Degussa muestra el borde típico de reflectancia el cual corresponde al band gap indirecto intrínseco en 390 nm (3.18 eV). Hemos observado que el efecto de dopar la anatasa TiO₂ con tungsteno da un incremento en el tamaño de cristal, debemos esperar que el efecto del dopaje también cambie los valores de band gap de las muestras de TiO₂ hidrotermales.

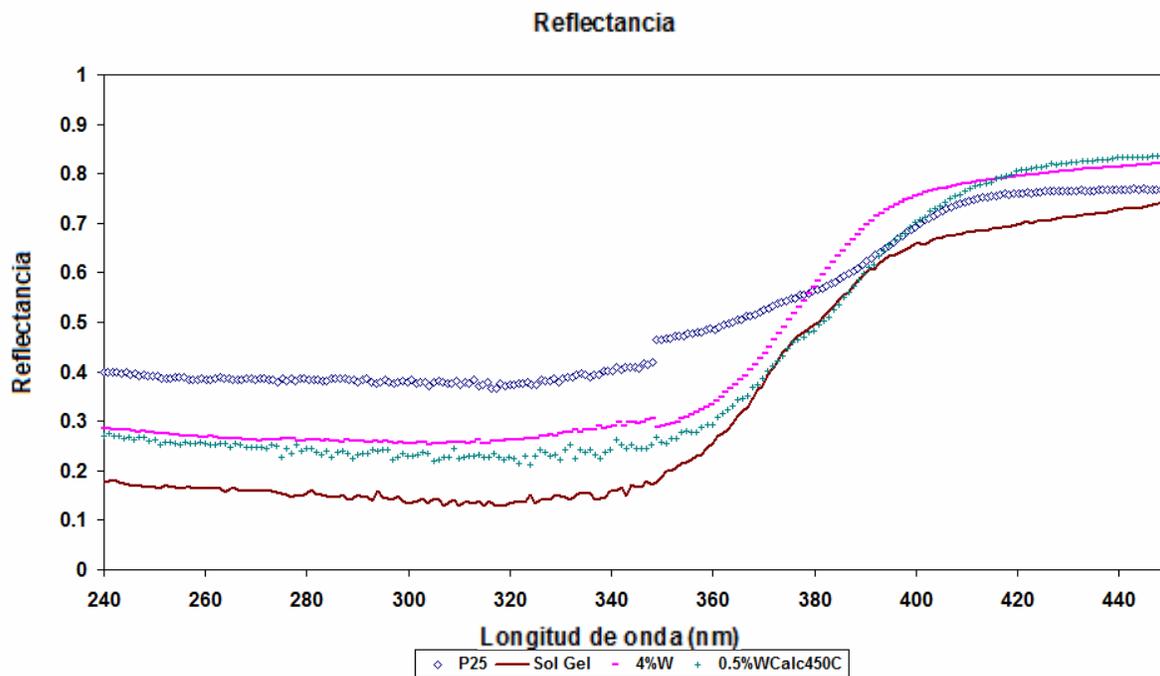


Figura 3.1.2.1. Espectro de reflectancia difusa de las muestras de TiO₂ hidrotérmico y de Degussa P-25.

La brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción de los semiconductores se obtuvo mediante el espectro de reflectancia difusa, de una manera similar a lo reportado en la referencia [24], para el band gap directo del material, el coeficiente de absorción α , está directamente relacionado con el band gap de energía, E_g , por la expresión:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{con} \quad A \approx \frac{q^2 \left[2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right]^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (3.1.2.1)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz, m_h^* y m_e^* es la masa efectiva del hueco y del electrón respectivamente, q es la carga elemental, n es la parte real del índice de refracción y c es la velocidad de la luz [25].

El coeficiente de absorción α , también puede expresarse como una función de los datos de reflexión:

$$2\alpha t = \ln \left[\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}} \right] \quad (3.1.2.2)$$

Donde t es el espesor de la muestra, R_{\max} y R_{\min} son los valores máximo y mínimo de reflectancia, R es la reflectancia de un fotón de energía, $h\nu$.

Los óxidos metálicos pueden ser semiconductores directos o indirectos, dependiendo de si la transición electrónica es dipolo permitida o prohibida, siendo en el último fonón asistida (Ver anexo 7.3).

El TiO_2 es un semiconductor indirecto, pero las muestras nanoestructuradas se estudian, por simplicidad, como semiconductores directos. Este es un resultado general derivado del hecho que el confinamiento de cargas en un espacio limitado provoca que sus funciones de onda se extiendan en un vector de momentum, lo que a su vez aumenta la probabilidad de una transición directa tipo Franck-Condon en semiconductores indirectos (ver anexo 7.4) [26].

El *band gap* de semiconductores nanocristalinos puede ser entonces estimado como se hace con los semiconductores directos usando la ecuación 3.1.2.2. De esta manera se debe graficar $h\nu \cdot \ln \left[\frac{(R_{\max} - R_{\min})}{(R - R_{\min})} \right]^2$ contra la energía $h\nu$.

De este gráfico, la extrapolación de una línea recta hasta el eje de las abcisas da el valor del ancho de banda del semiconductor. La figura 3.1.2.2. muestra la extrapolación de una línea recta hasta $h\nu=0$ para una muestra obtenida por el método hidrotermal de 005W-TiO₂ y calcinada a 450 °C y la figura 3.1.2.3 muestra la extrapolación de una línea recta hasta $h\nu=0$ para una muestra obtenida por el método hidrotermal de 005W-TiO₂.

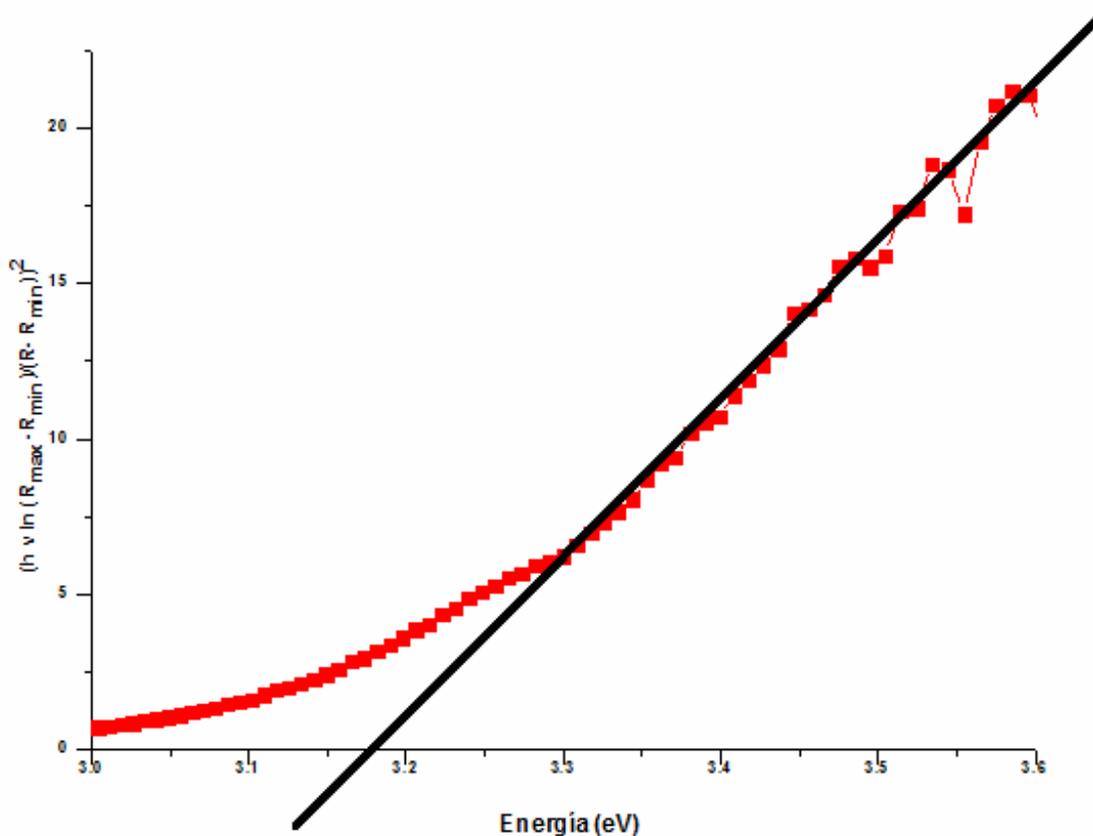


Figura 3.1.2.2. Extrapolación de una línea recta hasta $h\nu=0$ de una muestra hidrotermal 005W-TiO₂ calcinada a 450 °C.

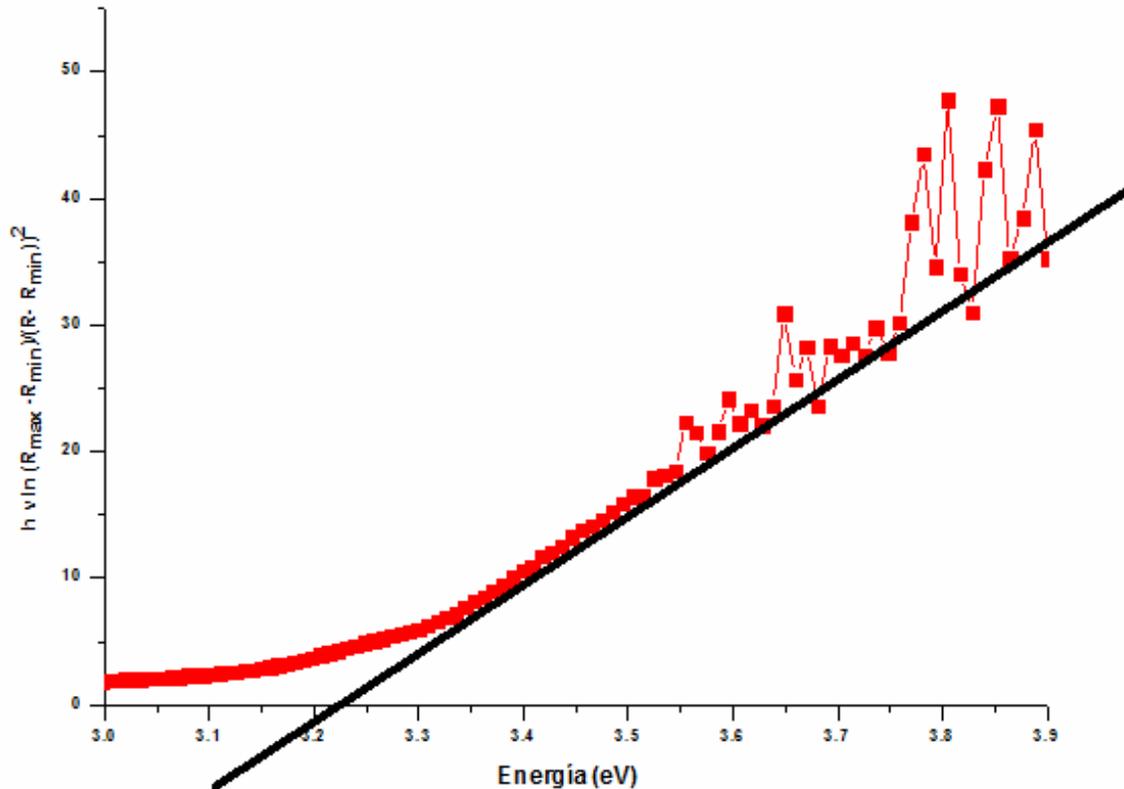


Figura 3.1.2.3. Extrapolación de una línea recta hasta $h\nu=0$ para una muestra de TiO_2 hidrotérmal 005 W- TiO_2 .

Al utilizar este método, se estimó el band gap de las muestras obtenidas por el método hidrotérmal de TiO_2 dopadas con tungsteno, los datos se presentan en la tabla 3.1.2.1. El valor de band gap de la muestra comercial de Degussa P-25 también se estimó con este método, el valor obtenido fue de 3.18 eV que corresponde bien con el valor reportado por varios autores [14]. Se encontró que los valores obtenidos para las muestras hidrotérmal están cerca de los obtenidos por K. Madhusudan y colaboradores [27].

Estos autores reportaron valores de E_g entre 3.3 y 3.4 para TiO_2 anatasa con un tamaño promedio de partícula de 5 -10 nm [27]. Reportan también que, cuando el tamaño de cristal es menor a 39 nm, si se usa el enfoque de semiconductores directos, los valores teóricos de band gap son más próximos a los reales, comparando contra los obtenidos del cálculo para semiconductores indirectos.

Dado que en este trabajo obtuvimos tamaños de cristal entre 7.62 y 11.94 nm, creemos que la estimación de los band gap usando la ecuación 3.1.2.2 es una buena aproximación.

En la tabla 3.1.2.1 se observan los valores obtenidos de band gap de las muestras hidrotermales y del Degussa P-25, estos valores son muy cercanos, no se aprecia un cambio notable, por lo que el efecto del dopaje no cambia considerablemente los valores de band gap.

Muestra	Band gap (eV)
Degussa P25	3.18
TiO ₂	3.20
005W-TiO ₂	3.21
01W-TiO ₂	3.23
02W-TiO ₂	3.23
03W-TiO ₂	3.3
04W-TiO ₂	3.29
05W-TiO ₂	3.31
005W-TiO ₂ (tratada térmicamente a 450 °C)	3.18

Tabla 3.1.2.1. Energías de band gap para las muestras obtenidas por el método hidrotermal y para la muestra comercial de Degussa P-25.

3.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de SEM de las muestras de TiO₂ hidrotermales se muestran en la figura 3.1.2.1. De esta figura, las muestras de TiO₂ hidrotermales presentan una forma irregular en forma de agregados con tamaños entre 10 y 0.1 μm. El incremento de la concentración de tungsteno no afectó considerablemente la morfología de las partículas, tampoco se aprecia un cambio considerable al calcinar a 450 °C una muestra (figura 3.1.3.1 (d)).

En las partículas obtenidas por el método hidrotermal generalmente existen agregados compactos con algunas partículas sueltas. Como se discutirá mas adelante esta propiedad textural de las muestras es coherente con la baja absorción de azul de metileno en la superficie de las muestras. Un análisis de EDS en la superficie de las muestras de TiO_2 hidrotermales reveló la presencia de Ti, O, W, C y Cl (tabla 3.1.3.1). Como demuestran los datos de la tabla 3.1.3.1, las muestras de TiO_2 hidrotermales fueron dopadas efectivamente con tungsteno por el aumento de la sal sódica de tungsteno en la solución precursora sol-gel.

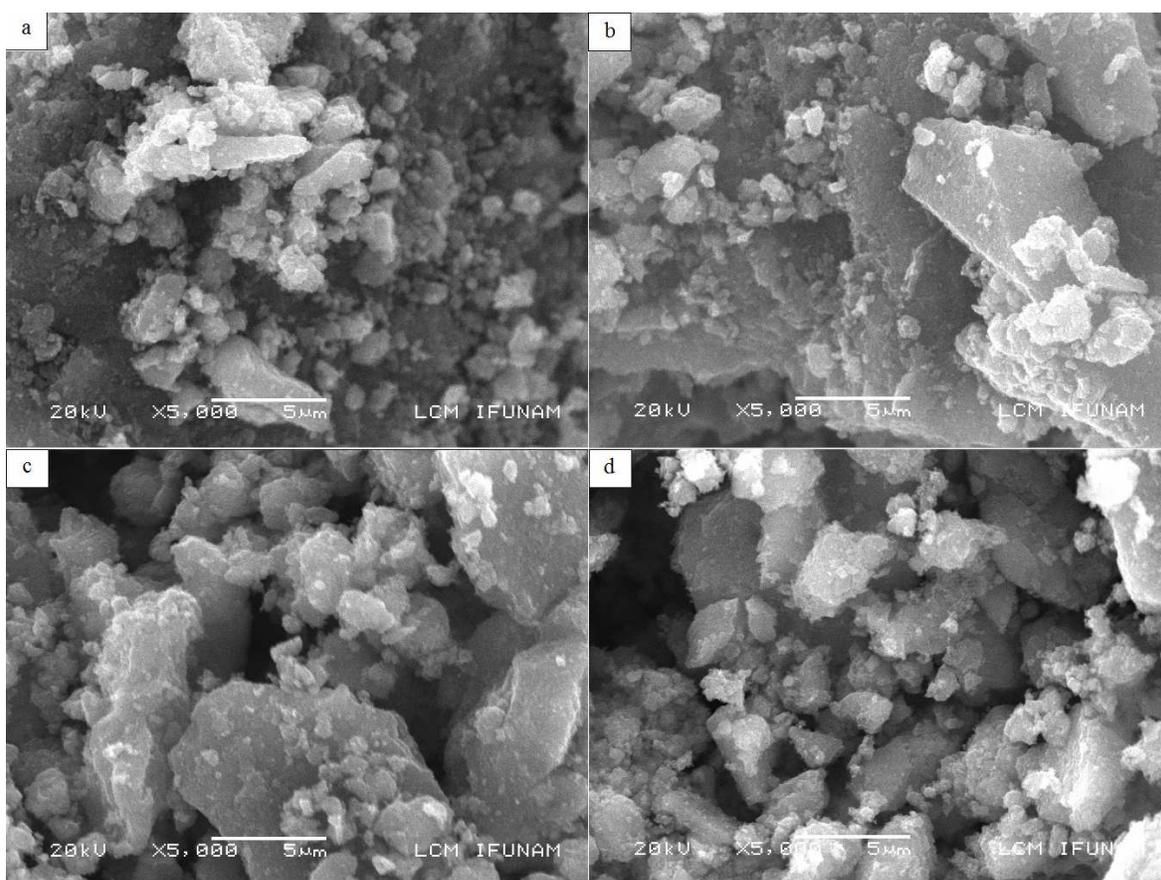


Figura 3.1.3.1. Imágenes de SEM para las muestras de TiO_2 hidrotermales. (a) dopada al 1% W, (b) dopada al 2% W, (c) dopada al 3% W y (d) dopada al 1% W calcinada a 450 °C.

Muestra	Elemento (Wt %)				
	Ti	O	W	C	Cl
005W-TiO ₂	78.64	19.14	1.47	-----	0.74
01W-TiO ₂	85.62	9.5	1.54	2.87	0.48
02W-TiO ₂	84.46	6.93	6.82	1.42	0.37
03W-TiO ₂	81.33	8.08	8.4	2.0	0.2
04W-TiO ₂	60.41	28.44	10.58	-----	0.57
05W-TiO ₂	55.32	31.57	12.73	-----	0.38
01W-TiO ₂ tratada térmicamente 450 °C	88.89	6.71	3.24	1.16	0.0

Tabla 3.1.3.1. Análisis EDS para las muestras de TiO₂ hidrotermales dopadas con óxido de tungsteno.

3.1.4. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Debido a que pudo quedar atrapado material orgánico después de la síntesis hidrotermal, es necesario someter a las muestras obtenidas por el método hidrotermal a una calcinación, para determinar la existencia de residuos de material orgánico después del proceso de calcinación, se registro el espectro DRIFT (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa) de los catalizadores frescos y calcinados.

En la figura 3.1.4.1 se muestran las mediciones de DRIFT de la muestra hidrotermal de TiO_2 dopada al 1% W, fresca y tratada térmicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$, el espectro mostró la pérdida de materia orgánica tal como pone de manifiesto la desaparición de las bandas del espectro infrarrojo situadas en 2987 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} y 2860 cm^{-1} que corresponden a modos de vibraciones simétrica y antisimétrica de grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ (grupos metileno y metilo).

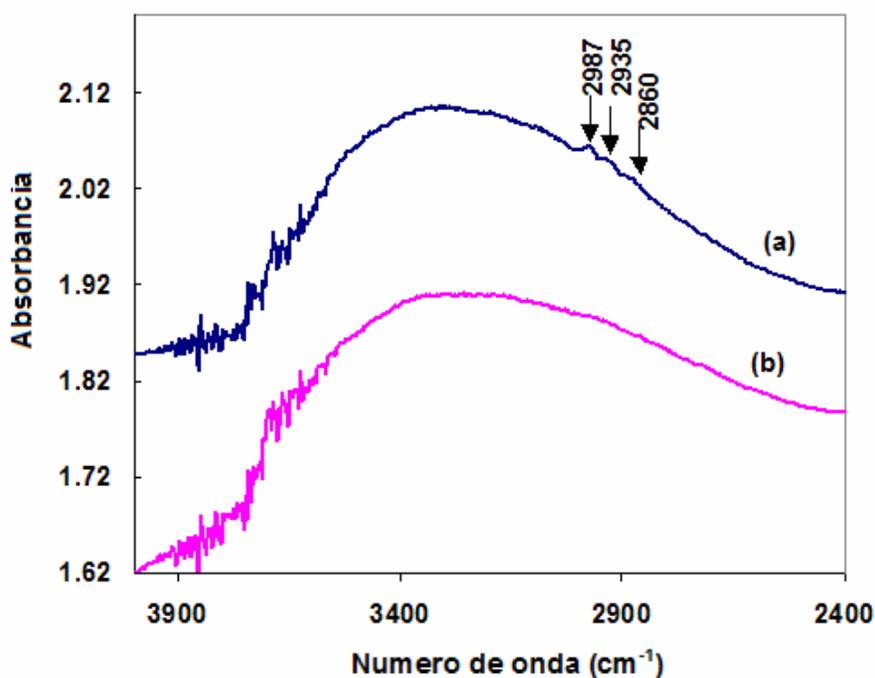


Figura 3.1.4.1. Espectro DRIFT de la muestra hidrotermal 01W-TiO₂: a) muestra hidrotermal, y b) muestra hidrotermal tratada térmicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.5. Fisisorción de nitrógeno.

Un método básico de medición de área superficial es el método BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938) que implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia [28].

Las mediciones BET mostraron que las muestras de TiO_2 hidrotermales presentan un área específica que está alrededor de un valor de $38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, resultados que son inferiores al área específica de la Degussa P-25 ($50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

3.2. Evaluación catalítica de la degradación de orgánicos en agua

3.2.1. Reacciones fotocatalíticas

La figura 3.2.1.1 muestra el espectro UV-Vis del azul de metileno. En este trabajo el grado de conversión inducido por fotocatalisis se estimó midiendo la desaparición de la banda de absorción a 664.5 nm.

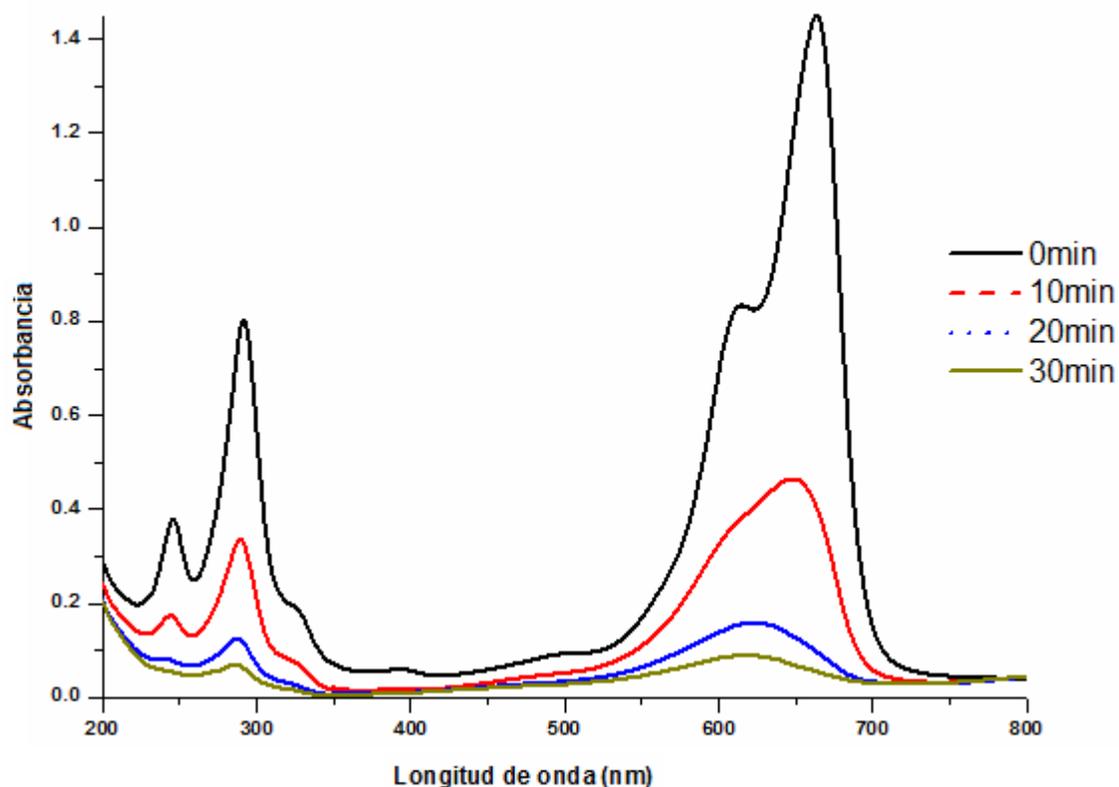


Figura 3.2.1.1. Espectro UV-vis del azul de metileno.

Las concentraciones iniciales de azul de metileno fueron de 10, 20 y 35 ppm (0.03, 0.0618 y 0.098 mM respectivamente). El tiempo de irradiación con luz ultravioleta para cada experimento fue de un máximo de 120 minutos, dependiendo de la velocidad de degradación producida por las condiciones de reacción.

Para la degradación del azul de metileno se utilizaron los catalizadores obtenidos por el método hidrotermal (no dopado y dopados de 0.5 a 5 %mol de tungsteno), los resultados obtenidos se compararon con los obtenidos utilizando Degussa P-25 como fotocatalizador.

Para establecer la comparación entre las muestras obtenidas por el método hidrotermal y usando Degussa P-25, se transforman las lecturas de absorbancias a unidades químicas de concentración. Esto se consigue mediante una curva de calibración de azul de metileno de la cual se interpola directamente los valores de absorbancia medidos en las alícuotas de los experimentos para estimar el grado de conversión de azul de metileno contra tiempo de irradiación (ver anexo 7.5 y 7.6).

Las figuras 3.2.1.2, 3.2.1.3 y 3.2.1.4 muestran las mediciones de conversión del azul de metileno realizadas a partir de suspensiones que contenían a los óxidos de TiO_2 obtenidos por el método hidrotermal ó al catalizador de referencia Degussa P-25.

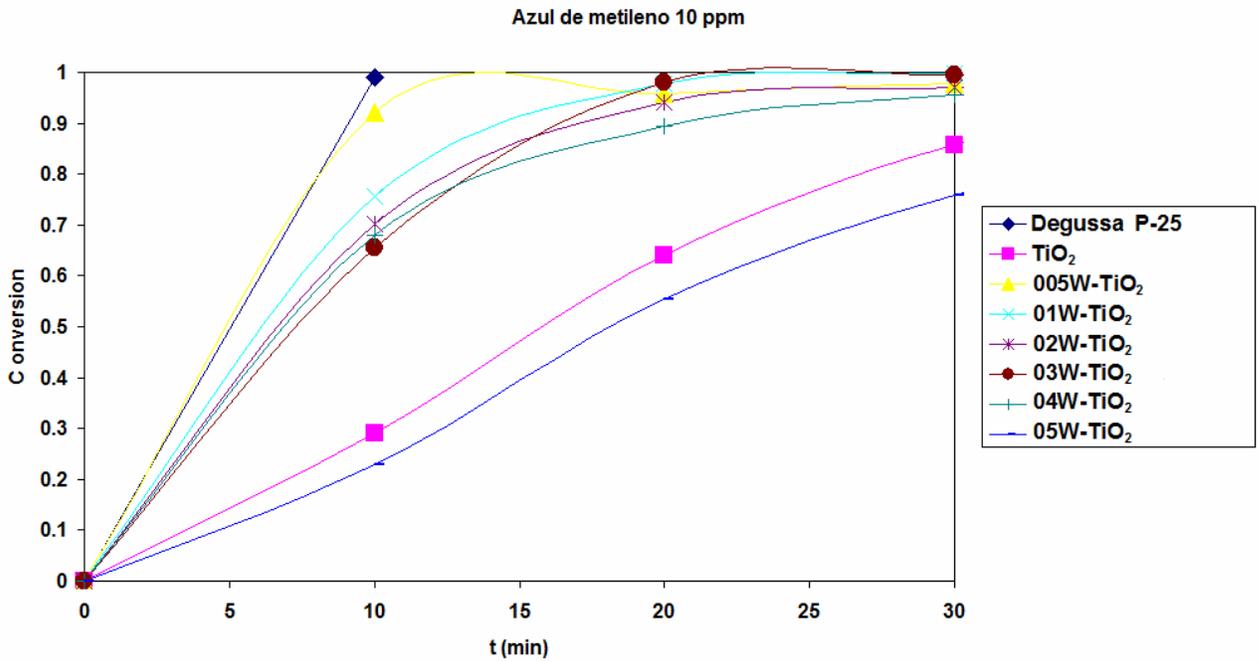


Figura 3.2.1.2. Conversión de azul de metileno (concentración inicial de 0.03 mM) contra tiempo.

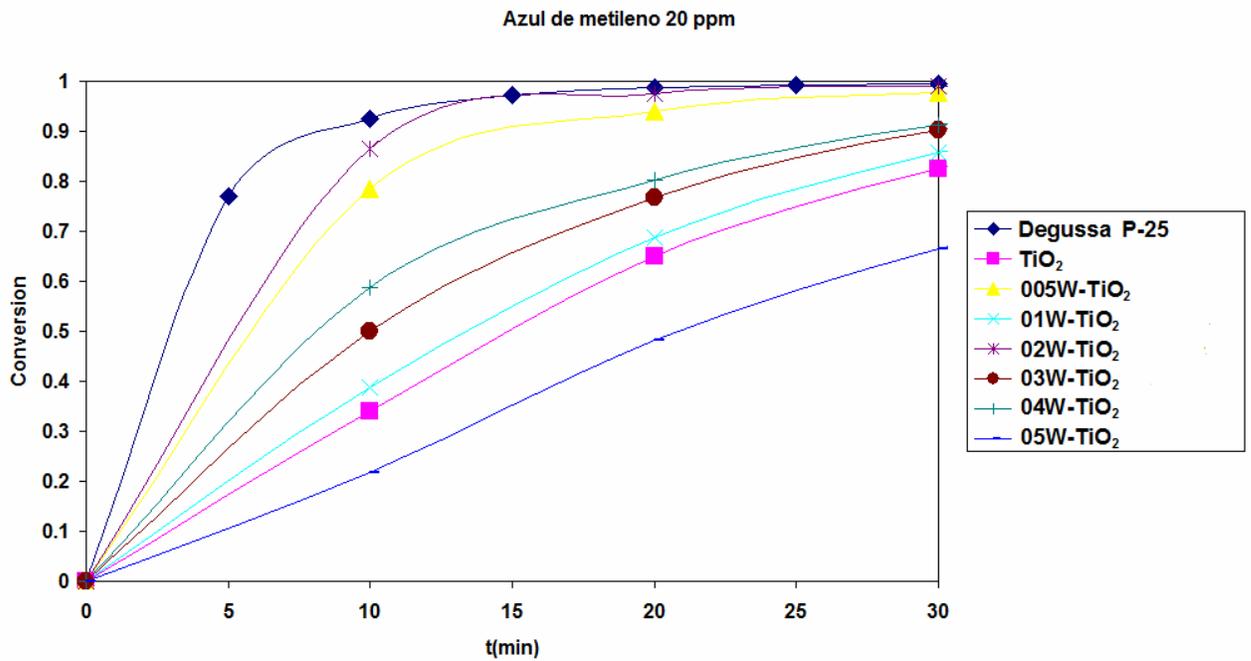


Figura 3.2.1.3. Conversión de azul de metileno (concentración inicial de 0.0618 mM) contra tiempo.

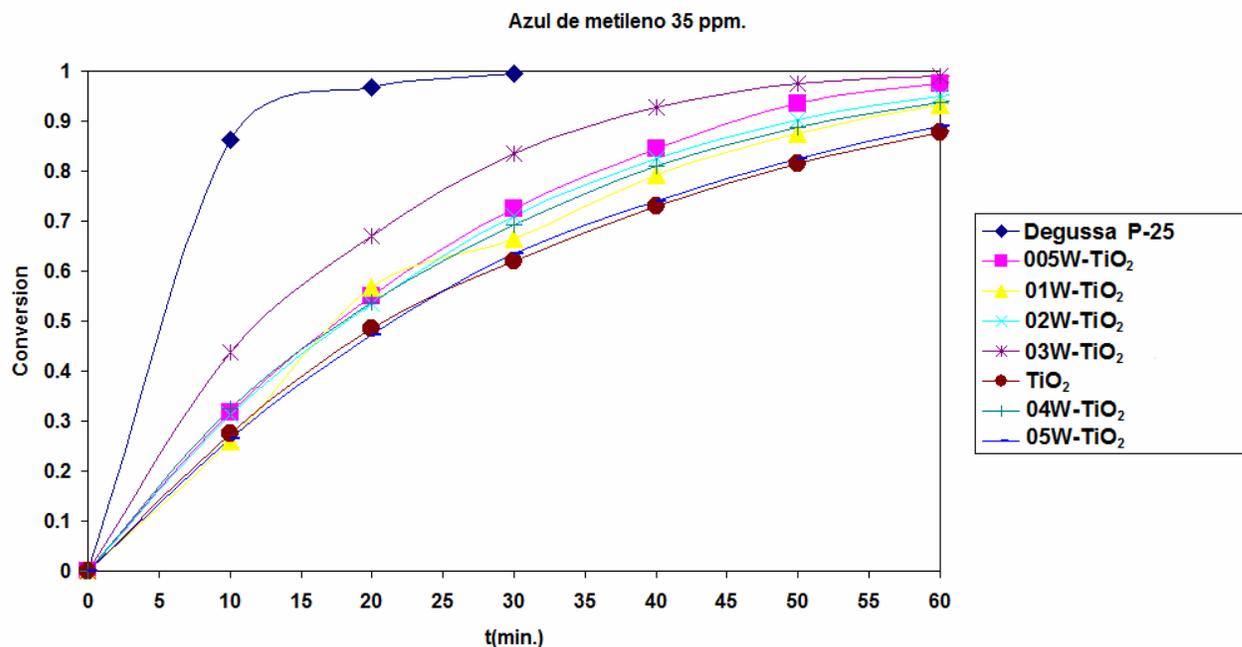


Figura 3.2.1.4. Conversión de azul de metileno (concentración inicial de 0.098 mM) contra tiempo.

Como se puede apreciar en las figuras 3.2.1.2, 3.2.1.3 y 3.2.1.4 las dispersiones que contienen muestras dopadas con tungsteno (excepto la muestra 05W-TiO₂) presentaron una conversión mas rápida comparados con las muestras hidrotermales no dopadas.

Sin embargo también se puede apreciar que las dispersiones que contienen muestras de Degussa P-25 tienen las conversiones más rápidas. Un factor clave que controla la eficiencia de un fotocatalizador es la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, ya que está controla a su vez la disponibilidad de sitios fotoexcitados en la superficie del catalizador.

Entonces, el aumento de la conversión del azul de metileno medido de las muestras hidrotermales dopadas con tungsteno puede ser explicado en términos de una mejora de la separación de cargas que fue promovido por el acoplamiento del óxido de tungsteno con la anatasa TiO_2 .

Debido a que no se siguió la aparición y desaparición de toda una serie de compuestos intermedios de las reacciones, no se monitoreó ni se controló el pH, únicamente se midió el pH al inicio y al final de las reacciones fotocatalíticas.

Muestra	pH al inicio de la reacción	pH al final de la reacción (2 hrs)
TiO ₂	4.07	4.01
005W-TiO ₂	4.69	4.38
01W- TiO ₂	6.00	5.57
02W- TiO ₂	6.58	6.23
03W- TiO ₂	4.49	4.09
04W- TiO ₂	4.85	4.76
05W- TiO ₂	5.83	5.55
P-25	6.77	6.59

Tabla 3.2.1.1. Medición del pH al inicio y al final de las reacciones fotocatalíticas.

Como se puede observar en la tabla 3.2.1.1, no hay un cambio notable de pH al final de las reacciones fotocatalíticas, solo disminuye un poco debido a que no se puede evitar completamente la fotocorrosion del TiO_2 , algo que se puede notar es que el pH varía con el grado de dopaje de las muestras.

3.2.2. Reacción fotoquímica

Como se puede apreciar en la figura 3.2.2.1 menos de un 10% del azul de metileno fue convertido por el uso de la radiación UV sin agregar catalizador (fotólisis), por lo que la conversión fotocatalítica del azul de metileno se ha logrado solo con la presencia de los catalizadores obtenidos por el método hidrotérmal ó de Degussa P-25.

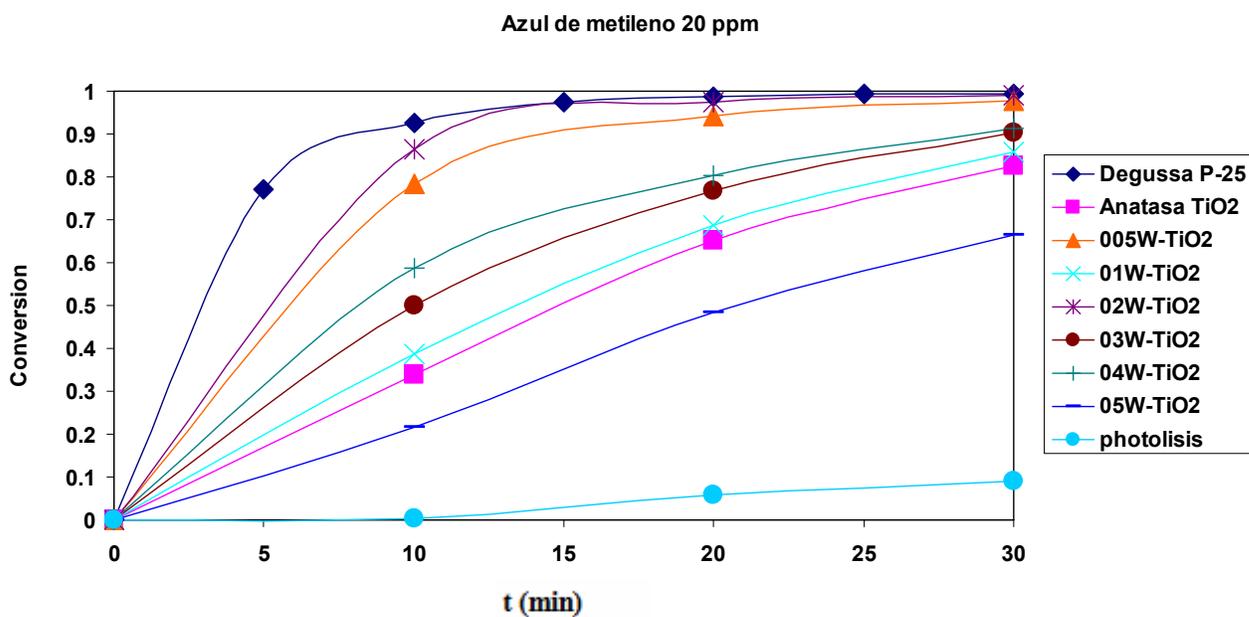


Figura 3.2.2.1. Conversiones de azul de metileno utilizando los óxidos de TiO₂ hidrotérmal, el Degussa P-25 y la fotólisis (sin catalizador), la concentración inicial del azul de metileno fue de 0.0618 mM.

3.2.3. Efecto del tipo de catalizador

Los catalizadores obtenidos por el método hidrotermal, tanto los dopados (calcinados y sin calcinar) como la muestra sin dopar, fueron comparados con el catalizador de referencia TiO_2 Degussa P-25, todos evaluados bajo las mismas condiciones de reacción.

En la figura 3.2.1.2 la concentración inicial del azul de metileno es de 0.03 mM (10 ppm), se puede observar que el perfil de actividad fotocatalítica presenta una degradación del colorante del 99% para ambos materiales (Degussa P-25 y TiO_2 hidrotermales), sin embargo, el catalizador comercial logra degradar al colorante en 10 minutos de reacción, volviéndose la degradación mas lenta con los materiales de TiO_2 hidrotermales, en donde el catalizador de TiO_2 hidrotermal que logra degradar mas rápido al colorante (20 minutos de reacción) es el 005W- TiO_2 .

En las figuras 3.2.1.3 y 3.2.1.4 (la concentración inicial del azul de metileno es de 0.06 y 0.098 mM respectivamente) también se puede observar que el catalizador comercial logra degradar al colorante en menos tiempo de reacción (20 y 30 minutos) que las síntesis de TiO_2 hidrotermales.

En general las síntesis de TiO_2 hidrotermales que logran degradar al colorante en menos tiempo de reacción son la 005W- TiO_2 y la 03W- TiO_2 . Al calcinar a 450 °C a estas muestras hidrotermales, se observa que tienen un mejor desempeño fotocatalítico en la degradación del azul de metileno.

Esto puede apreciarse de la figura 3.2.6.1, en donde la concentración inicial del azul de metileno es de 0.098 mM (35 ppm) y se hace una comparación con Degussa P-25 y las muestras TiO₂ hidrotermales calcinadas y sin calcinar.

Sin duda el Degussa P-25 sigue siendo el catalizador que logra degradar al colorante en menos tiempo de reacción, pero hay una mejoría muy notable al calcinar las síntesis hidrotermales.

Esta diferencia en tiempos de degradación podría explicarse en base al área específica de las muestras, las hidrotermales poseen un área de alrededor de 38 m²g⁻¹, la cual es inferior a la de Degussa P-25, 50 m²g⁻¹.

3.2.4. Efecto de la concentración de azul de metileno

Se llevaron a cabo experimentos para concentraciones de azul de metileno de 10, 20 y 35 ppm (0.03, 0.0618 y 0.098 mM), para determinar su efecto sobre la velocidad de reacción de degradación, todos los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción.

La figura 3.2.4.1 muestra la variación de las velocidades de reacción medidas a partir de suspensiones (azul de metileno mas catalizador) que contienen distintas concentraciones del colorante.

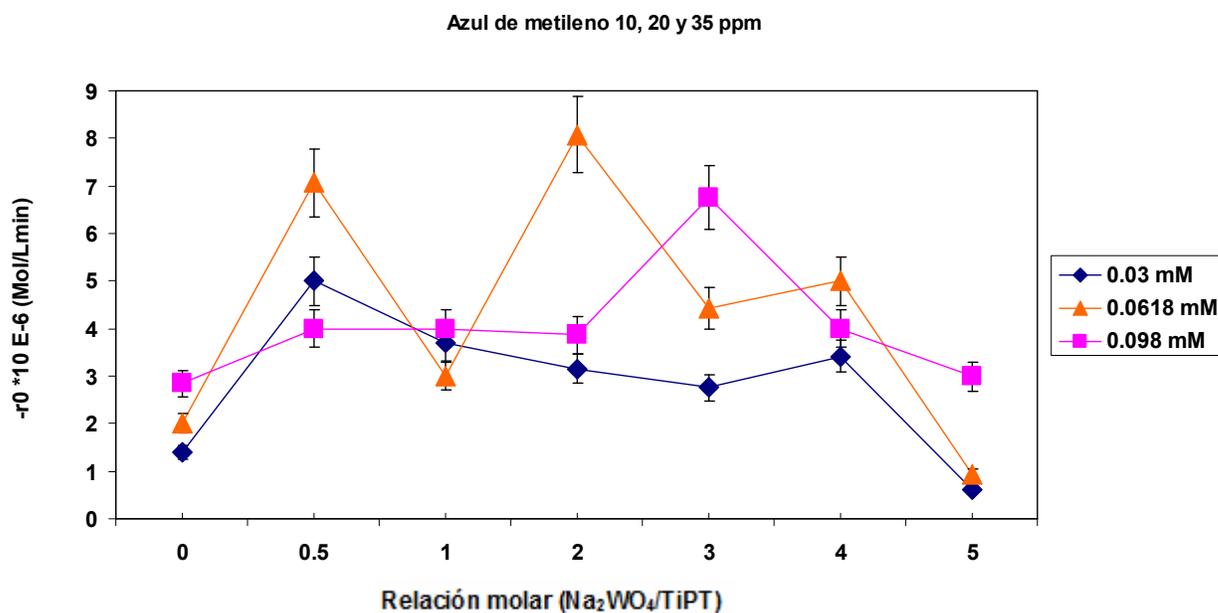


Figura 3.2.4.1. Constantes de velocidad de reacción contra las concentraciones de los óxidos de TiO_2 obtenidos por el método hidrotérmal dopados con tungsteno. Las concentraciones iniciales del azul de metileno se indican en la figura.

Para obtener el valor de las velocidades de reacción, en cada reacción estudiada se ajusto el perfil de concentración contra tiempo a una función polinómica para tener la concentración en función del tiempo $C=f(t)$, al derivar esta función se tiene la derivada de la concentración con respecto al tiempo $f' = a + 2bX + 3CX^2 +$ etc., el valor de la constante de velocidad se aproxima al valor de a ya que $2bx$ y $3CX^2$ son bastante pequeños y se pueden despreciar [29].

De esta figura, una característica particular que se puede apreciar es el aumento de la velocidad de reacción de las muestras no dopadas cuando la concentración inicial del colorante se incrementó de 0.03 mM a 0.06 mM. Esto también se observó en la mayoría de las muestras hidrotermales dopadas con tungsteno.

Las mediciones BET demuestran que las muestras de TiO_2 hidrotermales presentan un área específica que se centró alrededor de un valor de $38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ resultados que son inferiores al área específica de la Degussa P-25 ($50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Entonces, es posible que un aumento de la concentración del colorante en un factor de dos promoviera un aumento de la interacción entre las moléculas de colorante y los sitios activos del catalizador. Sin embargo, a partir de la figura 3.2.4.1 se aprecia también que la constante de reacción decrece nuevamente cuando la concentración inicial del colorante se incrementa ahora en un factor de tres. Esto puede explicarse de la siguiente manera.

Como se aprecia en la Figura 3.2.1.1, el azul de metileno también presenta una importante absorción de 200 a 400 nm que coincide con la irradiación de longitud de onda de la fuente de luz UV. Entonces, el número total de fotones que podrían ser utilizados por la fotocatalisis se ve reducido frente a un aumento excesivo del número de moléculas del colorante.

Por otra parte, las muestras hidrotermales de TiO_2 , 005W- TiO_2 , 01W- TiO_2 , 02W- TiO_2 y 03W- TiO_2 , calcinadas a 450 °C, mostraron constantes de reacción cuatro o tres veces mayores que la muestra hidrotermal de TiO_2 no dopada.

Sin embargo, estas constantes de reacción resultan ligeramente inferiores a la obtenida utilizando Degussa P-25 como fotocatalizador (ver datos de la tabla 3.2.1.1). Este resultado podría ser consecuencia de la baja área específica de las muestras hidrotermales de TiO_2 . Se calcinaron muestras de TiO_2 hidrotermales (03W- TiO_2 y 005W- TiO_2) a 450 °C durante 8 horas. Las experimentaciones fueron para una concentración de azul de metileno de 35 ppm. Como puede observarse en la figura 3.2.4.2, la calcinación de los óxidos de TiO_2 hidrotermales produce una mejora significativa de la conversión con respecto a los óxidos de TiO_2 hidrotermales no calcinados.

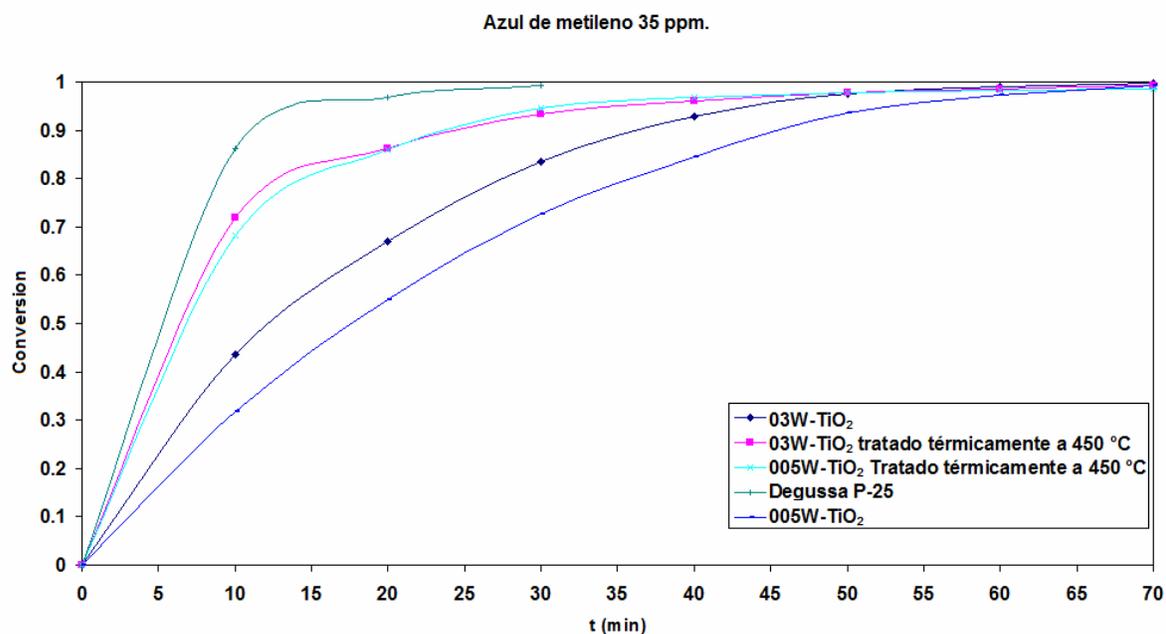


Figura 3.2.4.2. Conversión de azul de metileno con una concentración inicial de 0.098 mM utilizando óxidos de TiO₂ hidrotermales calcinados y no calcinados.

Lo anterior puede corroborarse observando las velocidades de reacción obtenidas en los experimentos en los que se utiliza el fotocatalizador hidrotermal de 005W-TiO₂ tratado térmicamente a 450 °C (ver datos de la tabla 3.2.4.1 y la figura 3.2.4.3).

Muestra	Degussa P25	005W-TiO ₂	01W-TiO ₂	02W-TiO ₂	03W-TiO ₂
-r ₀ (Mol/Lmin)	15.67 × 10 ⁻⁶	9.14 × 10 ⁻⁶	7.77 × 10 ⁻⁶	7.7 × 10 ⁻⁶	9.62 × 10 ⁻⁶

Tabla 3.2.4.1. Constantes de velocidad de reacción medidas a muestras de TiO₂ obtenidos por el método hidrotermal tratadas térmicamente a 450 °C. Los datos son comparados con la constante de velocidad de reacción del catalizador de referencia Degussa P-25. La concentración inicial del azul de metileno es de 0.098 mM (35 ppm).

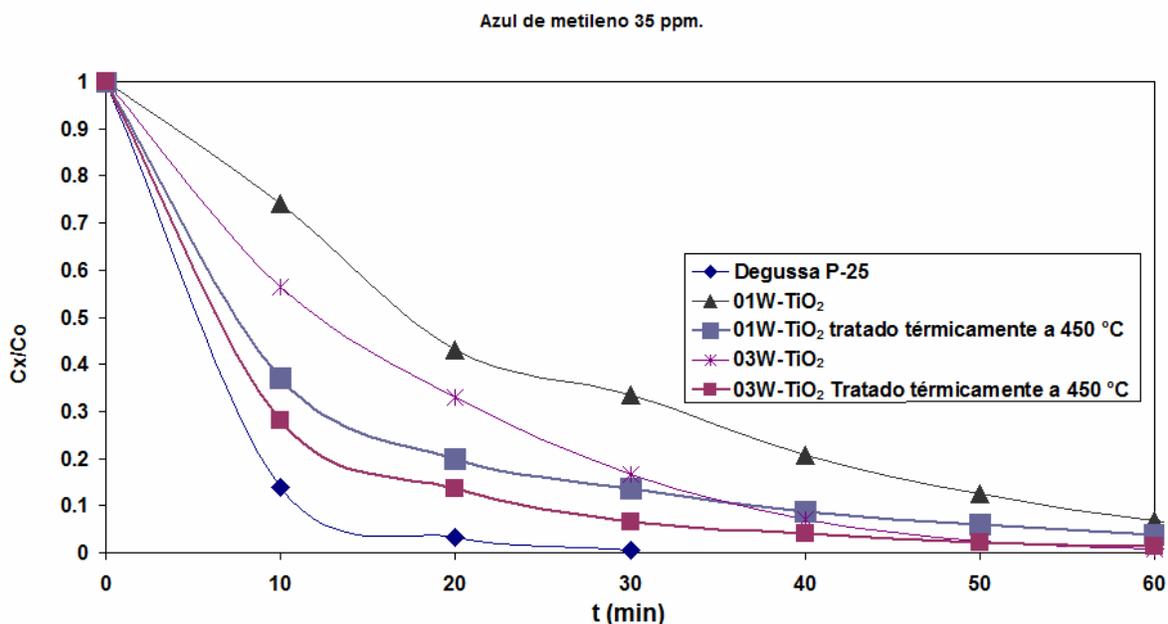


Figura 3.2.4.3. Concentración relativa del azul de metileno contra tiempo de irradiación. La concentración inicial del azul de metileno es de 0.098 mM (35 ppm). Los catalizadores utilizados se indican en la figura.

Como se mencionó en un párrafo anterior, las mediciones de DRIFT en las muestras hidrotermales de TiO₂ tratadas térmicamente a 450 °C mostraron pérdida de materia orgánica (ver figura 3.1.4.1). Por otro lado, la comparación de las micrografías de SEM mostradas en la figura 3.1.3.1, se puede apreciar que no hay un cambio notable de la textura cuando se trata térmicamente a 450 °C a las muestras hidrotermales de TiO₂.

Estas observaciones también sugieren que el valor de la constante de reacción de degradación del azul de metileno aumenta al calcinar los óxidos debido a la pérdida de materia orgánica remanente de la síntesis hidrotermal.

4. Conclusiones

1. Se sintetizaron óxidos de TiO_2 dopados con tungsteno por el método hidrotermal partiendo de una solución precursora sol-gel de TiO_2 .
2. La caracterización estructural de los óxidos de TiO_2 hidrotermales se hizo por la técnica de difracción de rayos X de polvos. En las muestras sólo se encontró presente la fase anatasa.
3. El dopaje con óxido de tungsteno promovió el incremento del tamaño de cristal de la TiO_2 anatasa, pero no promueve un cambio considerable en los valores de band gap.
4. La caracterización de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró que el dopaje con tungsteno no afecta considerablemente la textura del material, tampoco se observa un cambio considerable al calcinar las muestras hidrotermales a $450\text{ }^\circ\text{C}$.
5. El estudio cinético de fotooxidación del azul de metileno demostró que las muestras de TiO_2 dopadas con tungsteno presentan una conversión más rápida del indicador en comparación con la muestra de TiO_2 anatasa sin dopar.
6. Se encontró que las muestras hidrotermales presentan un área específica más baja en comparación con el valor de la Degussa P25.

7. La velocidad de degradación del azul de metileno se vio incrementada con el aumento de la concentración inicial del azul de metileno de 0.03 a 0.06 milimolar.
8. La velocidad de conversión del azul del metileno se mejoró mediante el uso de muestras hidrotermales sometidas a un tratamiento térmico a 450 °C.
9. El tratamiento térmico a 450 °C promovió no sólo la pérdida de remanentes orgánicos atrapados después de la síntesis hidrotermal, sino también el aumento del tamaño de cristal.
10. El valor de la constante de reacción de degradación del azul de metileno aumentó al calcinar los óxidos de TiO₂ hidrotermales.

5. Perspectivas

A fin de completar este trabajo, se debe de hacer un estudio de la cinética de degradación de fármacos (acetaminofen, naproxeno, etc) dispersos en agua utilizando oxidos de TiO_2 dopados con tungsteno.

Para llegar a la completa mineralización de los fármacos, pueden aparecer y desaparecer toda una serie de compuestos intermedios de la reacción, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen.

Dada la elevada dificultad de seguimiento de todos los productos intermedios posibles, se puede seguir la evolución del proceso de fotocátalisis de forma fiable mediante el seguimiento del Carbono Orgánico Total (TOC).

El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de TOC cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales.

La determinación del TOC es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico [30].

6. Referencias

[1] López Rojas Claudia Ibet, Quesada Mora Marisol, Santiago Jacinto Patricia, Valenzuela Zapata Miguel, Trejo Valdez Martín Daniel. Síntesis de materiales compositos y estudio de sus propiedades fotocatalíticas para la degradación de contaminantes orgánicos dispersos en agua. XXI semana nacional de la docencia e investigación en Química UAM-Azcapotzalco (2008). Memoria completa, 329-345.

[2] Sprehe, M., Geissen, S.-U., Vogelpohl, A., Photochemical oxidation of iodized X-ray contrast media (XRC) in hospital wastewater. *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 317–323.

[3] Gelover Santiago Silvia Lucila. Sensibilización de TiO_2 como catalizador prototipo y su aplicación a la degradación de contaminantes orgánicos en agua. Tesis Doctoral. Programa de maestría y doctorado en ingeniería (energía), UNAM (2005). Cap. 1, 2-3.

[4] Doll, T.E., Frimmel, F.H., Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO_2 materials determination of intermediates and reaction pathways. *Water Res.* 38 (2004) 955–964.

[5] Blanco Gálvez Julián, Malato Rodríguez Sixto, Estrada Gasca Claudio A., Bandala Erick R., Gelover Silvia y Leal Teresa. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea. Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo, CYTED (2001). Cap. 3, 52.

[6] Tello Rendón, Erick Danilo. Optimización de tecnologías fotocatalíticas de oxidación avanzada aplicadas al tratamiento de residuos líquidos de laboratorio. Tesis Doctoral, Universidad de las Palmas de Gran Canaria (2000). Cap. 1, 37-41.

[7] Lewis, N. S., Roseblath, M. L. Theory of semiconductor material in photocatalysis. *Fundamental and applications* (1989). Interscience publications. 45-99.

[8] Lawless, D., Serpone, N. and Meisel, D. Role of OH^\cdot Radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study (1991). *J. Phys. Chem.*, 95, 5166-5170.

[9] Blanco, J., Malato, S. Tecnología de fotocatalisis solar, utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales (1996) 31. CIEMAT. Escobar impresores. España.

[10] Müller U., Inorganic Structural Chemistry, second edition. England, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, 57-58.

[11] Bevilacqua Elsa, Huntsman European Environment, Health and Safety Manager Tioxide Europe SAS, 2008. 3.

[12] Arconada N., Durán A. Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO₂ – anatasa producidos por sol-gel. X Congreso Nacional de Materiales (Donostia - San Sebastián, 18-20 Junio 2008).

[13] Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., Rodríguez Páez, J. E. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales (2009); SI (3): 931-937.

[14] Portela Rodríguez, Raquel. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. Tesis Doctoral (2008) Universidad de Santiago de Compostella. Cap. 1, 28.

[15] W. Choi, A. Termin y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98, 13669-13679 (1994).

[16] Puddu V, Mokaya R, Li Puma G. Novel one step hydrothermal synthesis of TiO₂/WO₃ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Chem Commun (Camb)*. 2007 Dec 7;(45):4749-51.

[17] Raquel Mateos Blanco. Relación entre las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica de sólidos con Mo, Bi-Mo o Pd, en distintas reacciones de oxidación (DO, OS y CCM). Tesis doctoral, Universidad de Salamanca (2008) 2-5.

[18] J. Livage, C. Sánchez; *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 11 .

[19] L.L. Hench, J.K. West; *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.

[20] J. Livage, M. Henry, C. Sánchez; *Prog. Solid St. Chem.* 18 (1988) 259 .

[21] http://joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf. Consultada el 15/09/2009

[22] Muñoz Rojas, David. Nuevos óxidos de Ag y Cu por intercalación electroquímica y otros métodos suaves, síntesis y caracterización de los sistemas Ag₂Cu₂O_{4+□} y Ag-Cu-M-O (M = Cr, Mn). Tesis Doctoral Universidad de Barcelona (2004). Cap. 1, 14-15.

[23] C. Suryanarayana and M. Grant Norton, X-Ray Diffraction, *A Practical Approach*, Plenum Press, New York and London, 1998, Chpt. 6.

- [24] G P Joshi, N S Saxena, R Mangal, A Mishra and T P Sharma, Band gap determination of Ni–Zn ferrites, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26, No. 4, June 2003, pp. 387–389.
- [25] S. Sirohi and T. P. Sharma, *Opt. Mater.*, 13 (1999) 267.
- [26] S.S. Iyer and H. Xie, *Light emission from silicon*, *Science*, 260 (1993) 40-46.
- [27] K. Madhusudan Reddy, Sunkara V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2002) 239-245.
- [28] <http://www.si-mex.com.mx/BOLETINES/TecMicromeritics.pdf>, consultada el 1 de Septiembre de 2009.
- [29] Gutiérrez Gómez, Ricardo. Degradación simultanea de cromo hexavalente y de naftaleno mediante fotocátalisis. Tesis ESIQIE-IPN (2007). Cap. 3, 60-61.
- [30] Blanco Gálvez Julián, Malato Rodríguez Sixto, Estrada Gasca Claudio A., Bandala Erick R., Gelover Silvia y Leal Teresa. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea. Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo, CYTED (2001). Cap. 3, 56-57.
- [31] <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/diffraction/powder.html>, consultada el 15 de Septiembre de 2009.
- [32] http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/Exposicion_rx_polvos_5043.pdf, consultada el 29 de Septiembre de 2009.
- [33] <http://www.reduaz.mx/eninvie/CD2k6/Inst/66.pdf>, consultada el 29 de Septiembre de 2009.
- [34] Guzmán Ramírez, David. Análisis semiempirico de las propiedades electrónicas y ópticas de semiconductores nanoestructurados. Tesis doctoral ESIME Culhuacan-IPN (2007) Cap 2, 29-30.
- [35]. M. Fox. *Optical properties of solids*. Oxford University Press. 2001.
- [36] Del Valle Chacon Roa, Cecilia. Fabricación y caracterización de películas luminiscentes de $\text{HfO}_2:\text{Sm}^{+3}$. Tesis de Maestría CICATA-IPN (2007) Cap. 1, 9-10.

7. Anexos

7.1. Difracción de rayos X, método de polvos.

Generalmente los rayos x se generan en un tubo de rayos x que consiste en un tubo evacuado con un filamento de tungsteno en un lado y del otro una placa metálica. Al hacer pasar una corriente por el filamento se desprenden electrones que son acelerados mediante una diferencia de potencial para así chocar con la placa metálica, el choque genera una transición electrónica la produce los rayos x.

El fenómeno de la difracción, característico, de las ondas electromagnéticas consiste en la dispersión y el curvado, aparente de las ondas, cuando se encuentran con un obstáculo. La difracción es un fenómeno interferencial y como tal supone la superposición de ondas coherentes. Y la anulación de las incoherentes.

La longitud de onda asociada a la energía característica de los rayos X es del orden de las distancias de enlace de los compuestos químicos. Los compuestos cristalinos poseen intrínsecamente un arreglo a largo alcance. La unidad mínima estructural que se repite infinitamente se conoce como celda unitaria.

El polvo producto de la molienda de algún compuesto cristalino difracta los Rayos X. Un haz de rayos X que pasa a través de una muestra microcristalina genera un patrón de difracción bien definido y característico. La información obtenida se interpreta mediante la ley de Bragg, más o menos de una manera simple.

La difracción de rayos X se usa para confirmar la identidad de un material cristalino y la composición en el caso de ser una mezcla [31]. Actualmente los difractómetros de rayos x consisten en una fuente de rayos x, una plataforma movable para muestras, un detector de rayos x, y una computadora que controla en sistema electrónico asociado al equipo. La fuente de rayos x es de Cobre ($\lambda = 1.54$ amstrong) o Molibdeno ($\lambda = 0.71$ amstrong) [32].

7.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

El principio de operación del SEM (Scanning Electron Microscopy) consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados (figura 7.2.1), con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV (50 KeV). El haz es enfocado sobre la superficie de la muestra para realizar un barrido de la misma, siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La radiación resultante provocada por el impacto de electrones en la muestra, es colectada por un detector y amplificada para cada posición del haz.

La variación en la intensidad de la señal debida a la interacción del haz con la superficie de la muestra, provoca una variación en la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con el haz. La relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos, genera una imagen topográfica magnificada de la muestra.

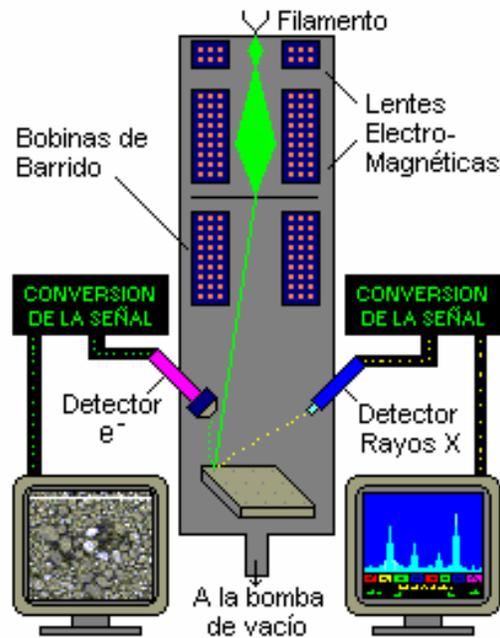


Figura 7.2.1. Componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La interacción entre el haz de electrones y la muestra (ver Figura 7.2.2) genera señales asociadas a diferentes propiedades del material como: composición de la superficie, morfología, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local y otras propiedades que permiten caracterizar los materiales. La interacción electrón-muestra se divide en dos clases:

1. **Dispersión elástica.** La dispersión elástica afecta la trayectoria del haz de electrones incidente en la muestra sin alterar la energía cinética del electrón. La dispersión elástica es responsable del fenómeno de retrodispersión de electrones en el SEM.

2. Dispersión inelástica. Existen diferentes tipos de dispersión inelástica que producen una transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra. La dispersión inelástica provoca la generación de electrones secundarios de diferentes tipos como: electrones Auger, rayos X característicos, bremsstrahlung (continuos), pares electron-hueco en semiconductores y en aislantes, radiación electromagnética en la región visible, ultravioleta y en el infrarrojo (catodoluminiscencia) del espectro, vibraciones puntuales (fonones), y oscilaciones de electrones en metales (plasmones).

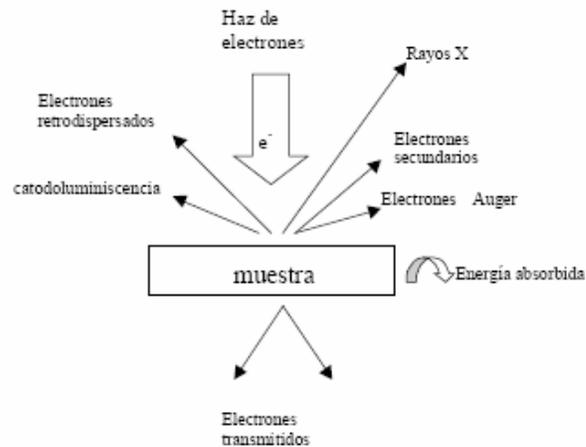


Figura 7.2.2. Electrones resultantes de la interacción del haz electrónico y la muestra.

Los electrones secundarios y los electrones retrodispersados son conocidos como los modos de operación del SEM. Los electrones secundarios (de baja energía) que se encuentran muy próximos a la superficie de la muestra, proporcionan imágenes tridimensionales de la morfología de los materiales.

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados, depende del número atómico promedio de los átomos de la muestra. De modo que los átomos más pesados generan mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen obtenida empleando este modo de operación del SEM, revela diferencias en la composición química del material observadas mediante diferencias de contraste.

El SEM realiza el análisis químico cualitativo y cuantitativo, midiendo la energía y la distribución de intensidad de la señal de rayos X, generados por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y generan la emisión de rayos X, con una longitud de onda (λ) característica de los elementos presentes en la muestra.

La intensidad que corresponde a una longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento presente en el material (ver Figura 7.2.3) [33].

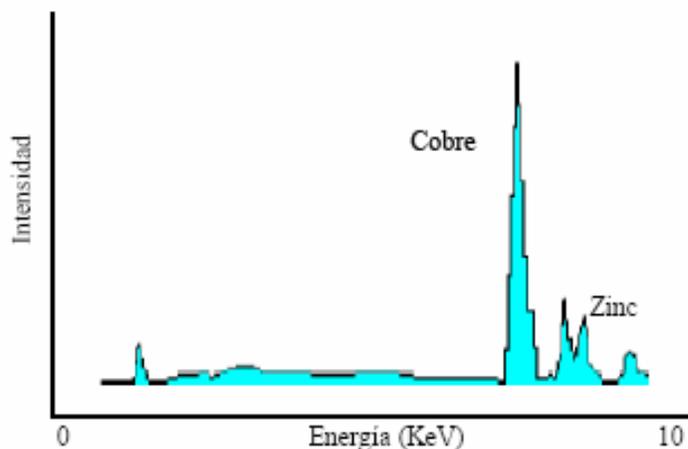


Figura 7.2.3. Espectro de rayos X empleando el SEM.

7.3. Semiconductores directos e indirectos.

En el caso de semiconductores de intervalo directo (figura 7.3.1 a), el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia coinciden en un mismo punto sobre una línea vertical. Basta una transición (excitación de un electrón de modo que cambie de una banda a otra) de este tipo llamada transición directa del electrón, para que se haga posible la emisión de una partícula de luz (fotón), con el subsecuente proceso de recombinación del par electrón hueco así formado. Como la energía del par electro-hueco producto de la excitación, generalmente se produce entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia del fotón emitido tendrá una energía aproximadamente igual a la de la brecha del semiconductor.

En los semiconductores de intervalo indirecto (figura 7.3.1. b), el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden en un mismo punto sobre la vertical y para que ocurra una transición es necesario de un segundo proceso, conocido como fonón. Si se consigue excitar lo suficientemente a un electrón en un semiconductor de intervalo indirecto de la banda de valencia a la banda de conducción, el tipo de transición que se produce es un proceso de segundo orden donde se requiere de un “acomodamiento” entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, ya que la recombinación electrón hueco tiende a producirse en la zona donde la banda de energía prohibida es menor, es decir, entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia.

Este acomodamiento se lleva a cabo por medio de un segundo proceso energético que representa cuantos de energía de vibración en el cristal (fonones).

Lo que hace de los semiconductores de tipo indirecto poco eficientes para la emisión de luz. Un proceso de segundo orden como de fotones + fonones, es menos probable; y se pierde mucha energía en forma de calor en semiconductores de este tipo producto de los procesos fonónicos. La tasa de transiciones de una banda a otra es mucho menor en un semiconductor de tipo indirecto que en los de tipo directo. La energía fonónica es energía no radiactiva; se producen sin emisión de fotones. Para que sea posible la transición de electrones entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia en semiconductores indirectos se requiere una combinación de transiciones radiactivas (fotones) y no radiactivas (fonones). El silicio y el germanio son material de este tipo. [34].

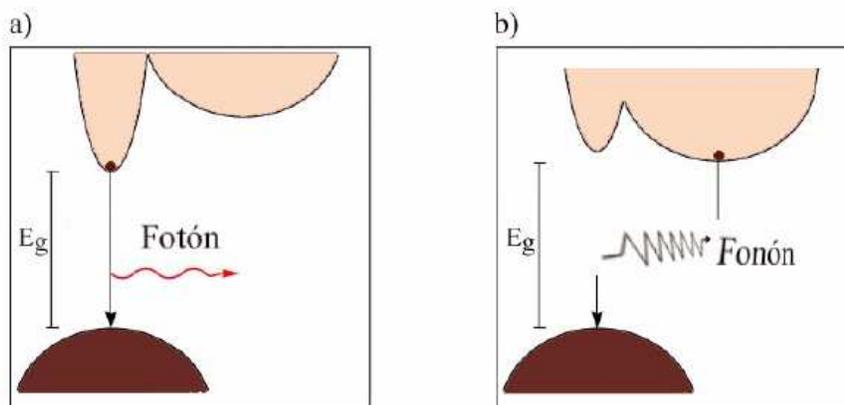


Figura 7.3.1. Tipos de semiconductores. a) Semiconductor directo, b) Semiconductor indirecto

7.4. Principio de Franck-Condon.

El principio de Franck-Condon establece que las transiciones electrónicas de un estado a otro en la curvas de energía potencial pueden ser descritas por líneas verticales debido a que estas transiciones son tan rápidas que los núcleos no se mueven durante la transición.

En la figura 7.4.1, observamos que la transición correspondiente a la absorción comienza en el nivel vibracional mas bajo del estado fundamental, mientras que la emisión comienza en el nivel mas bajo del estado excitado seguida por una relajación no radiativa, que ocasiona la presencia de las bandas de absorción y emisión tal como se observa al lado derecho de la figura. El ancho de estas bandas se debe a los acoplamiento de los estados electrónicos con los diferentes modos vibracionales de la red [35].

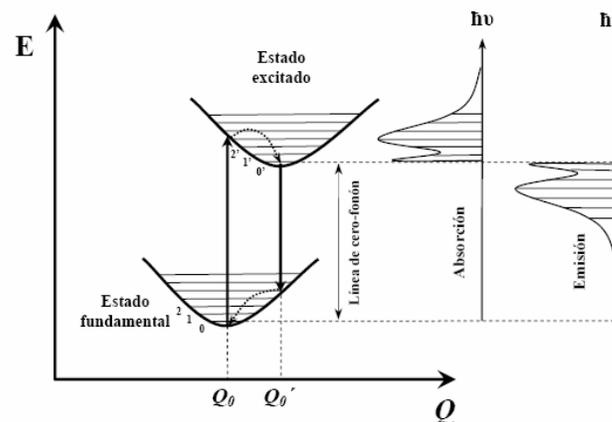


Figura 7.4.1. Diagrama de coordenada configuracional para una impureza atómica en estado fundamental y en estado excitado dentro de una red cristalina.

Las transiciones del nivel vibracional mas bajo del estado fundamental al nivel mas bajo del estado excitado se conoce como la línea de cero-fonon y puesto que no hay cuantos vibracionales implicados en esta transición las líneas de absorción y emisión ocurren a la misma frecuencia. Por lo tanto, en el espectro de absorción habrá una banda correspondiente a las transiciones electrónicas cuyas energías son mas altas que la línea de cero-fonon, mientras que en los espectros de emisión habrá una banda correspondiente a las transiciones de baja energía de dicha línea. Por lo general los picos aparecen lejos de la linea de cero-fonon debido a las diferencias entre Q_0 y Q_1 [36].

7.5. Curva de calibración del azul de metileno.

En la figura 7.5.1 se muestra la curva de calibración elaborada para el azul de metileno, las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro modelo UV-1601 SHIMADZU se utilizaron soluciones acuosas de azul de metileno menores a 35 ppm a las cuales se les determino la absorbancia en el pico máximo ubicado en 664.5 nm.

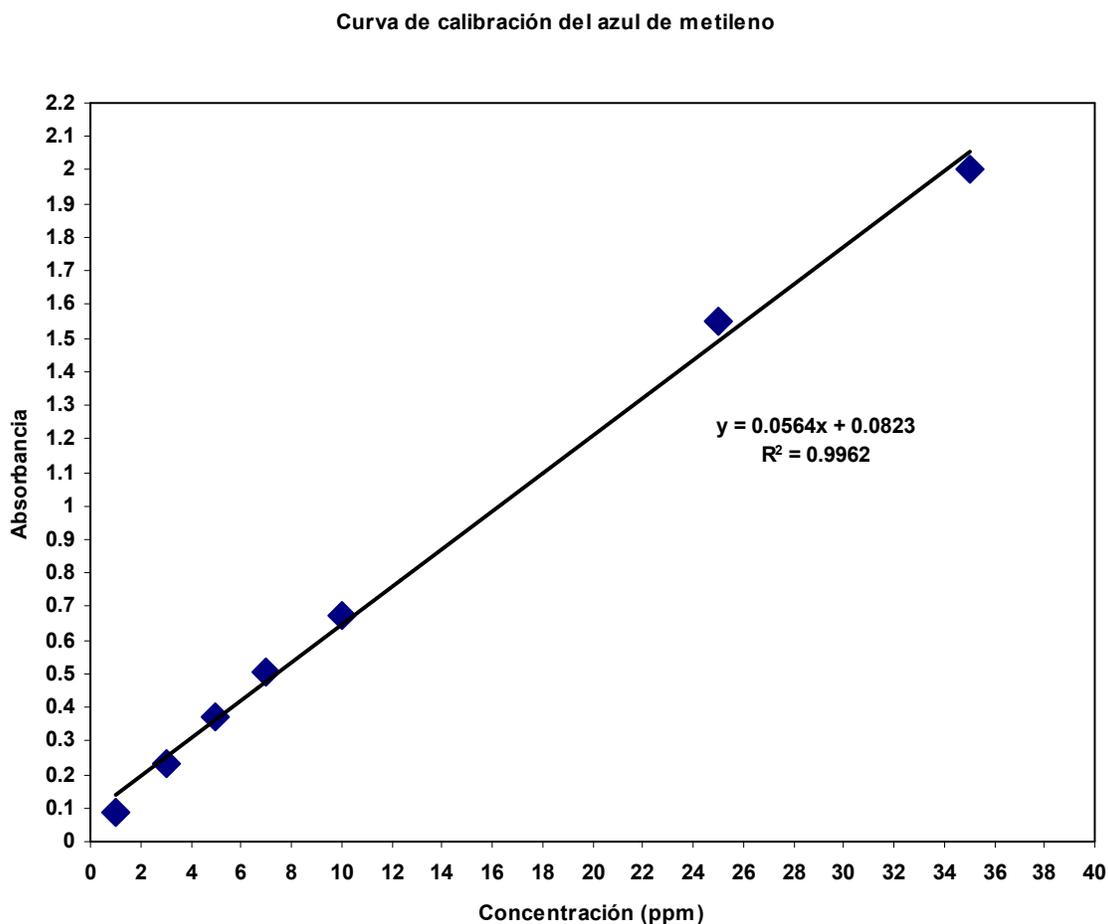


Figura 7.5.1. Curva de calibración para el azul de metileno en función de la absorbancia (UV-1601 SHIMADZU). El pico utilizado para la lectura se ubica en 664.5 nm.

7.6. Cálculo de la conversión del azul de metileno.

Para calcular las conversiones del azul de metileno se aplicó la fórmula en función de concentraciones. Los datos de absorbancias obtenidos durante la parte experimental se transformaron a concentración utilizando la curva de calibración mostrada en la figura 7.5.1.

$$X_{\text{Azul de metileno}} = \frac{C_0 \text{ Azul de metileno} - C_{\text{Azul de metileno}}}{C_0 \text{ Azul de metileno}} \quad (7.6.1)$$

Donde:

$X_{\text{Azul de metileno}}$ conversión del azul de metileno

$C_0 \text{ Azul de metileno}$ Concentración inicial del azul de metileno

$C_{\text{Azul de metileno}}$ Concentración del azul de metileno al tiempo t de reacción

7.7. Publicaciones.

Editorial Manager^(tm) for Journal of Sol-Gel Science and Technology
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Synthesis of tungsten doped-TiO₂ by using a simple Sol-gel-hydrothermal approach

Article Type: Original Paper

Keywords: Sol-gel; hydrothermal synthesis; anatase phase TiO₂; Photocatalysis

Corresponding Author: Dr. Martin Daniel Trejo Valdez, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Instituto Politécnico Nacional

First Author: Martin D Trejo Valdez

Order of Authors: Martin D Trejo Valdez; José A León Ramos; Daria Kibanova; Yesenia Mar Santiago;
Manuel Aguilar Franco; Patricia Santiago Jacinto