



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
DE SÍLICE-TIO₂ PARA LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES ORGÁNICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

RAFAEL CASTELLANOS CAMPILLO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Jesús Gracia Fadrique
VOCAL: Profesor: Juan Mario Morales Cabrera
SECRETARIO: Profesora: Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva
1er. SUPLENTE: Profesora: Ileana Rodríguez Castañeda
2° SUPLENTE: Profesora: Alejandra Mendoza Campos

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de nanocatálisis, Laboratorio 222, Edificio de Ingeniería Química,
Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

_____ **Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva**

SUPERVISOR TÉCNICO:

_____ **Dra. Lina Angélica Calzada Navarro**

SUSTENTANTE:

_____ **Rafael Castellanos Campillo**

Índice

1. RESUMEN.....	7
2. INTRODUCCIÓN.....	9
3. OBJETIVOS	12
3.1 Objetivo general.....	12
3.2 Objetivos particulares	12
4. MARCO TEÓRICO.....	13
4.1 Colorantes	13
4.1.1 Clasificación de los colorantes.....	14
4.1.2 Azul de metileno.....	15
4.2 Contaminación del agua.....	16
4.2.1 Contaminación del agua causada por colorantes.....	16
4.2.2 Tecnologías de tratamiento de agua residual.....	17
4.3. Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea	20
4.3.1 Teoría de bandas	20
4.3.2 Degradación fotocatalítica de colorantes con semiconductores.....	23
4.4. Dióxido de titanio	25
4.4.1 Propiedades del TiO₂	25
4.4.2 TiO₂ como fotocatalizador	27
4.4.3 Mecanismo de degradación del azul de metileno.....	28
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
5.1 Preparación de catalizadores	33
5.1.1 Síntesis del soporte SBA-15.....	33
5.1.3 Preparación de catalizadores TiO₂/SBA-15 mediante impregnación incipiente	33
5.1.4 Dopaje del catalizador 30% TiO₂/SBA-15 con ZnO por impregnación incipiente	34
5.2 Técnicas de caracterización	34

5.2.1 Fisisorción de nitrógeno	34
5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EED)	37
5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	38
5.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (ERD UV-vis).....	38
5.2.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	40
5.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica	41
6. RESULTADOS	43
6.1 Fisisorción de Nitrógeno	43
6.1.1 Isotermas de adsorción	43
6.1.2 Distribución de volumen de poro.....	45
6.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EED).....	46
6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	50
6.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (ERD).....	51
6.5 Difracción de rayos X	54
6.6 Actividad fotocatalítica.....	56
7. CONCLUSIONES.....	65
8. ANEXOS	66
8.1 Anexo A. Cálculo de las cantidades para la impregnación de TiO ₂ y ZnO sobre SBA-15.	66
8.2 Anexo B. Determinación de las propiedades texturales del catalizador mediante fisisorción de nitrógeno.....	68
8.3 Anexo C. Cálculo de los porcentajes de TiO ₂ y ZnO, a partir de los porcentajes elementales obtenidos mediante análisis químico.....	72
8.4 Anexo D. Cálculo de los valores de band-gap para los catalizadores preparados y referencias de TiO ₂	74
8.5 Anexo E. Fichas cristalográficas para las fases anatasa y rutilo de TiO ₂	76
8.6 Anexo F. Cálculo del tamaño de cristal de los catalizadores preparados y referencias de TiO ₂	77

8.7 Anexo G. Cálculo de las capacidades de adsorción de los catalizadores preparados y referencias de TiO₂.....	77
8.8 Anexo H. Cálculo de las constantes aparentes de la degradación de AM de los catalizadores y referencias TiO₂.....	78
8.9 Anexo I. Ficha técnica TiO₂ Degussa P-25.....	80
9. Bibliografía.....	82

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la educación de calidad recibida y fomentar en mi un espíritu de superación y gusto por el estudio y la ciencia.

A mi asesora la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva y a mi supervisora la Dra. Lina A. Calzada Navarro por su guía, apoyo, paciencia y comprensión durante el desarrollo de este proyecto, asimismo a los técnicos María Cecilia Salcedo Luna y Rafael Iván Puente Lee por apoyarme con la realización de caracterizaciones, al proyecto DGAPA al Proyecto de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) clave IN-115218 y al subprograma 127 "Formación básica en investigación".

A todos en el laboratorio 222 por todo el apoyo otorgado a lo largo de este año.

A los amigos que estuvieron conmigo a lo largo de la carrera con quienes pase por momentos buenos y malos y a pesar de todo siempre me otorgaron su apoyo, confianza, cariño y sincera amistad, ustedes son parte de esto: Alberto, Mario, Christian, Rubén, Axel, Roberto, Daniel, Ulises, Alexandra, Luis, Adriana y Sandra.

A mis amigos que en poco tiempo se han vuelto una parte importante de mi vida y me han brindado su apoyo y cariño, agradezco las palabras de aliento que me han dado durante los momentos difíciles, así como los buenos momentos que hemos tenido y los que nos faltan, también son parte importante en este logro y los que vienen: Juan B, Dulce, Hugo, Kike, Frank, Jona, David, Juan y Erik.

A Sergio, Alejandro, Martín y todos los grandes amigos que la facultad me dio, todos son personas increíbles que han aportado a cumplir este objetivo y estoy seguro de que les esperan grandes cosas, nunca dejen de trabajar por ellas.

Y principalmente a mis tres pilares, que son parte esencial en todos los logros que me han llevado hasta donde estoy, que siempre han sido y serán un ejemplo de perseverancia y esfuerzo, que me alientan a diario a nunca dejar de trabajar por lo que quiero, sin ustedes nada de esto sería posible y no existen palabras para agradecer todo lo que hacen por mí, esto es por y para ustedes los amo, Lidia, Isidro y Alberto.

1. RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de la actividad fotocatalítica, de diferentes catalizadores de dióxido de titanio y dióxido de titanio dopado con óxido de zinc, soportados sobre SBA-15 (Santa Barbara Amorphus) para la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno en solución acuosa.

En la primera parte, se analizó como se modificaban las propiedades catalíticas en la degradación del azul de metileno al emplear SBA-15 con cargas de TiO_2 de 10 y 30 % p/p, depositado en cada catalizador mediante impregnación incipiente.

En la segunda parte, se realizó el dopaje de los catalizadores de TiO_2 con óxido de zinc, mediante impregnación incipiente, con diferentes porcentajes de carga (1 y 5 % p/p) y se analizó su efecto en las propiedades del catalizador respecto a los catalizadores que solamente contenían TiO_2 en la degradación del azul de metileno.

Los catalizadores de TiO_2 fueron sintetizados a partir del precursor: isopropóxido de titanio(IV), mientras que los catalizadores dopados con óxido de zinc fueron sintetizados a partir del precursor: nitrato de zinc hexahidratado.

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (DRX) y espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (ERD-UV-visible).

De igual manera se siguió la reacción de degradación del colorante mediante espectroscopía UV-visible de líquidos, tomando muestras a lo largo del tiempo de reacción.

Los resultados mostraron que mediante impregnación incipiente, el porcentaje de TiO_2 y óxido de zinc depositado sobre el SBA-15 fue igual al establecido en el proyecto, y se

comprobó con los resultados de fisisorción de N_2 los cuales mostraron una reducción en las propiedades estructurales del soporte, debido a la adición de los metales.

Los mapeos obtenidos mediante MET mostraron que, al aumentar la carga de TiO_2 , las propiedades estructurales disminuyen ya que las partículas de TiO_2 se comienzan a aglomerar dentro de los canales del SBA-15, mientras que el ZnO se depositó de manera uniforme en los catalizadores, sin ocasionar taponamiento de los canales del soporte, pero si una disminución en el volumen de poro.

Por otra parte, al aumentar la carga de TiO_2 en los catalizadores, el tamaño de cristal de estos disminuyó, provocando un aumento en el valor de la banda prohibida. Al adicionar el ZnO el tamaño de cristal de los catalizadores disminuyó, así como el valor de banda prohibida de estos catalizadores.

Finalmente, respecto a la actividad fotocatalítica, se encontró que el catalizador con mayor carga de TiO_2 (30% p/p) dio una degradación de azul de metileno mayor que la TiO_2 Degussa P-25. También se encontró que al dopar este catalizador con ZnO , éste aumentó su capacidad de adsorción del colorante de manera significativa, pero al iniciar la etapa de radiación UV, el grado de degradación final alcanzado fue menor que en el catalizador de TiO_2 sobre SBA-15 con carga de 30% p/p.

2. INTRODUCCIÓN

La manufactura y uso de los colorantes artificiales se ha convertido en una enorme industria. Los colorantes artificiales han proporcionado una amplia gama de colores brillantes, sin embargo, su uso tiene un efecto adverso en todas las formas de vida por la alta toxicidad de los efluentes de la industria textil, debido a su contenido de azufre, naftol, nitratos, ácido acético, enzimas, compuestos de cromo y metales pesados como cobre, arsénico, plomo, cadmio, mercurio, níquel y cobalto, convirtiéndolos en una gran preocupación para todo el mundo. Por ello es importante remover estos contaminantes de los efluentes de aguas residuales antes de su disposición final [1], [2].

La industria del teñido y acabado textil ha creado un enorme problema de contaminación mundial; es la número uno en contaminación del agua después de la industria agrícola. Actualmente se producen más de 3,600 colorantes textiles, la industria textil emplea más de 8,000 químicos en varios procesos de producción, teñido e impresión. Se requieren grandes cantidades de agua para estos procesos, el consumo diario de agua de una fábrica textil de producción media de 8,000 kg es cerca de 1.6 millones de litros, 16% de esta se emplea en el teñido y 8% en la impresión. La sección de teñido aporta del 15% al 20% del efluente total de agua de desperdicio [1]. Alrededor del 80% del colorante permanece en la fábrica, mientras que el resto se dirige al drenaje. Se estima que del 17% al 20% de la contaminación industrial del agua proviene de la industria textil. Se han identificado 72 químicos tóxicos en estas aguas residuales, de los cuales 30 no se pueden remover. El agua contaminada fomenta el crecimiento de virus y bacterias haciendo que el agua pierda sus características dejando de ser apta para el consumo humano, además que el uso de ésta en la agricultura puede causar deterioro de los suelos [1], [3], [4].

Para lograr la eliminación de estos colorantes se han desarrollado diferentes métodos de tratamiento, los cuales se pueden clasificar en físicos, químicos y biológicos, que empleados individualmente resultan insuficientes en la remoción de colorantes, pero la combinación de varios métodos puede remover más del 85% de la materia no deseada

[1], [2]. De igual manera se ha optado por el estudio de métodos de oxidación, como la fotocatalisis para lograr la degradación de estas moléculas en un porcentaje cercano al 100%.

La fotocatalisis heterogénea se basa en la oxidación de compuestos a través del empleo de un sólido semiconductor que se activa a una determinada longitud de onda, generando especies transitorias con elevada capacidad oxidante, como el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), el hueco fotogenerado (h^+) o el radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), los cuales pueden reaccionar no selectivamente con cualquier tipo de molécula orgánica o inorgánica, alcanzando niveles de mineralización altos [5].

El empleo de TiO_2 como fotocatalizador ha sido extenso en numerosos estudios debido a las ventajas de las propiedades físicas y químicas que este material presenta, tales como su estabilidad bajo severas condiciones, disponibilidad comercial y excelentes características semiconductoras. Sin embargo, una de las desventajas es su baja área superficial, ya que las partículas pequeñas tienden a aglomerarse en partículas grandes, afectando el desempeño del catalizador. Por esta razón, la síntesis de nanoestructuras, como lo son los nanotubos de TiO_2 , incrementa enormemente el área de contacto al exponer su superficie interna y externa, haciendo accesibles un número mayor de sitios activos por unidad de área dando, consecuentemente, un grado de reacción más alto [6].

Otra de las vías por las que se ha optado para combatir esta desventaja es el uso de soportes mesoporosos, como el SBA-15, el cual es atractivo por sus poros de mayor tamaño, paredes de poro más gruesas y mayor estabilidad hidrotérmica. El catalizador, al estar disperso sobre el soporte, presenta una mayor área superficial, lo cual resulta en una mayor cantidad de sitios activos disponibles para que los reactivos se puedan adsorber, reaccionar y desorber [7].

Además de las propiedades que posee el TiO_2 , se ha observado en diversos estudios que la vía de síntesis de los catalizadores tiene diferentes efectos en las propiedades

físicas y químicas de los catalizadores obtenidos, tales como cambios en la morfología o el tamaño de poros. Por ello, también se debe evaluar la vía de síntesis que produzca el catalizador con las características más acordes a las requeridas en la degradación de colorantes [8].

Así pues, el estudio de materiales nanoestructurados y la modificación de su estructura, resulta atractivo en fotocatalisis heterogénea, para la degradación de contaminantes emergentes, tales como los colorantes orgánicos, como azul de metileno, así como la evaluación del efecto que tienen el método de preparación de los catalizadores en la actividad fotocatalítica de los mismos. Por otro lado, se busca que estos catalizadores presenten mejores resultados que los obtenidos con TiO_2 Degussa P-25, es decir, que den un mayor porcentaje de degradación del colorante azul de metileno.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Investigar el efecto de la carga de óxido metálico en materiales SBA-15 modificados mediante la incorporación de TiO_2 en la superficie, así como la posterior adición de ZnO sobre estos catalizadores, evaluando su desempeño como fotocatalizadores en la degradación del colorante orgánico azul de metileno.

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar catalizadores de $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ con diferentes cargas de TiO_2 empleando el método de impregnación incipiente.
- Caracterizar los catalizadores sintetizados empleando las técnicas de fisisorción de N_2 , difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido–espectroscopía de energía dispersiva (MEB-EED), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (ERD).
- Evaluar el desempeño de estos catalizadores en la degradación fotocatalítica del colorante orgánico azul de metileno.
- Dopar los catalizadores de $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ con ZnO y evaluar su efecto en la actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Colorantes

Un colorante puede ser definido como una sustancia que añadida a otras les proporciona, refuerza o varía el color. La diferencia entre un colorante y un pigmento es que los colorantes al aplicarse se adhieren directamente al sustrato, mientras que los pigmentos lo hacen a través de un adherente que se une al sustrato. Actualmente los colorantes sintéticos son los más utilizados por las industrias textil, de alimentos, pintura e imprenta, principalmente [9], [10].

En química, para que un compuesto se pueda definir como colorante, debe poseer en su estructura grupos cromóforos y auxocromos. Un grupo cromóforo es un grupo molecular que normalmente contiene un enlace π , es decir, contiene una agrupación no saturada en cadena abierta o cerrada. Algunos ejemplos son los grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), nitro ($-\text{NO}_2$), vinilo ($-\text{C}=\text{C}$), imina ($>\text{C}=\text{N}-$), etc [11]. Generalmente es necesario que la estructura de la molécula presente más de un grupo cromóforo para que aparezca el color. A medida que el número de cromóforos aumenta, la radiación absorbida es menos energética y se desplaza al rojo, mientras que las radiaciones complementarias están más desplazadas hacia el azul.

En los grupos auxocromos existen átomos con pares de electrones sin compartir, que también se deslocalizan a lo largo de este sistema conjugado, con lo que incrementa el efecto de movilidad y contribuyen a una mayor deslocalización electrónica debido a que aumenta la conjugación. Ejemplos de los grupos auxocromos son las aminas ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}'$, $-\text{NR}'\text{R}''$), hidroxilo ($-\text{OH}$), sulfhidrilo ($-\text{SH}$), carboxilo ($-\text{COOH}$), halógenos ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ y $-\text{I}$), entre otros. Los grupos auxocromos cumplen dos funciones en la estructura, provocan cambios en la intensidad y tono del color, y al tener grupos ácidos o básicos permiten que la sustancia se una a la superficie de otra, confiriéndole el color [11].

4.1.1 Clasificación de los colorantes

Existen diferentes formas de clasificar a los colorantes, entre ellas se encuentran de acuerdo con su origen, como orgánicos e inorgánicos, y en función de los grupos de colorantes, auxocromos y cromóforos como se mencionó anteriormente.

Los colorantes inorgánicos son aquellos constituidos, como su nombre lo indica, por compuestos inorgánicos encontrados en la naturaleza, que pueden ser modificados por métodos físicos como la pulverización o el secado. A su vez se dividen en, naturales, como los óxidos metálicos, que son de amplio uso en cerámica y pintura; y sintéticos, como las sales de metales de hierro, cobre, cromo y mercurio, utilizados en la coloración de tejidos, cerámica, esmaltes y papeles, entre otros [10].

Los colorantes orgánicos son clasificados de igual manera. Los sintéticos son obtenidos por lo general por la destilación del alquitrán de hulla y se clasifican de acuerdo con el grupo funcional que contiene su molécula. Los más ampliamente utilizados son de tipo azo. Por otra parte, los colorantes orgánicos naturales se clasifican dependiendo de su origen, animal o vegetal [11]. De igual manera es posible establecer diferencias entre los grupos de colorantes en función de la forma de aplicación, dando los siguientes grupos [9]: ácidos cuyo grupo cromóforo forma parte de un ión negativo, utilizados para teñir fibras proteicas (lana y seda) o poliamidas y fibras sintéticas, aplicados en las industrias de alimentos, imprenta, cuero, madera y nylon, se caracterizan por ser solubles en agua, básicos los cuales poseen un grupo cromóforo que contiene, un ión positivo, generalmente una sal de amina o un grupo imino ionizado, utilizados para teñir fibras acrílicas, en la síntesis de nylon modificado, poliéster modificado y muchos medicamentos, también son solubles en agua, dispersos son tintes insolubles que se aplican formando una dispersión muy fina en el agua, se usan para teñir acetato de celulosa y otras fibras sintéticas (poliéster y fibras de acrílico), directos los que presentan una gran afinidad por materiales de algodón, rayón y otras fibras de celulosa, generalmente son sales de ácidos sulfónicos, solubles en agua, reactivos que presentan grupos de compuestos capaces de reaccionar con el sustrato formando

enlaces covalentes, usados para teñir fibras de celulosa y algodón, en general y baño que son sustancias insolubles usadas para teñir algodón.

4.1.2 Azul de metileno

El azul de metileno (AM) fue sintetizado en 1876 a base de anilina como un colorante para la industria textil. Es un colorante orgánico sintético clasificado como básico o catiónico, de acuerdo con la definición de Bronsted-Lowry, pues el colorante en disolución es disociado en iones cloruro con carga negativa, mientras que el catión pertenece propiamente a la estructura que provee el color a la disolución.

Su estructura consta de un grupo imina ($RR'C=NR''$) como grupo cromóforo principal y varios dobles enlaces pertenecientes a los tres anillos aromáticos que incrementan la resonancia de los electrones. Además, contiene aminas terciarias como grupos auxocromos, con grupos metilos como sustituyentes. Pertenece a un grupo de colorantes conocidos como fotosensibilizador y absorbe a una longitud aproximada de 660 nm, por lo que el seguimiento de su degradación puede hacerse a través de la espectrofotometría UV-visible.

La fórmula molecular del AM es $C_{16}H_{18}ClN_3S$, que tiene una masa molecular de 319.85 g/mol [12]:

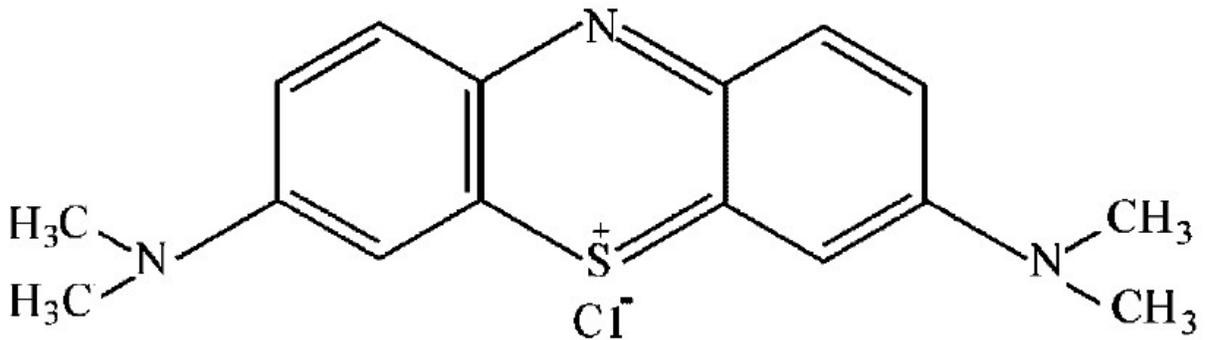


Figura 1. Estructura química del azul de metileno (AM, cloruro de tetrametilitionina, cloruro de 3,7-bis (dimetilamino)-fenazationio).

4.2 Contaminación del agua

La contaminación del agua es la presencia de componentes o factores físicos, químicos o biológicos que producen una condición de deterioro de un cuerpo de agua respecto a algún uso benéfico. El nivel de contaminación necesario para llevar a un cuerpo de agua a un estado de deterioro depende en gran medida del tipo de cuerpo de agua, su ubicación y los tipos de uso benéficos que se le puedan dar, es decir, agua que se considera no apta para el consumo humano puede ser adecuada para otros usos, como el hábitat, el riego o la recreación [13].

4.2.1 Contaminación del agua causada por colorantes

El color es la principal atracción de cualquier producto, independientemente de su calidad y constitución, si es inadecuadamente teñido está destinado a fracasar como producto comercial. Por lo tanto, la manufactura y uso de colorantes sintéticos actualmente se ha convertido en una industria masiva. Los colorantes sintéticos han provisto una amplia gama de colores brillantes, aunque su naturaleza tóxica se ha convertido en una gran preocupación, ya que su uso tiene un efecto adverso en todas las formas de vida [1]. Concentraciones altas de colorantes en el agua disminuyen gradualmente la penetración de la luz, ocasionando efectos significativos sobre la flora acuática, generando así una reducción de la actividad fotosintética y del oxígeno disuelto en el medio, dificultando el proceso de auto purificación del agua [14]. Cuando se permite que el efluente fluya hacia los campos, este obstruye los poros del suelo, provocando pérdida de productividad debido a que la textura del suelo se endurece e impide el crecimiento de las raíces. Si fluyen por los desagües, ocasiona la corrosión e incrustación de las tuberías del alcantarillado, pudiendo provocar perforaciones en el sistema de alcantarillado, lo que involucraría un gasto para las fábricas [15]. En el caso de los ríos, afecta la calidad del agua potable, haciéndola inadecuada para el consumo humano [1].

La industrialización ha conducido a un incremento considerable en el consumo y descarga de fenoles, pesticidas, colorantes, solventes y otros contaminantes orgánicos

[16]. La industria textil ha creado un enorme problema de contaminación como una de las industrias más intensas químicamente y como el contaminante número uno de agua limpia. Esta industria emplea más de 8,000 químicos en diferentes procesos, muchos de estos químicos son venenosos y dañinos para la salud humana, ya sea directa o indirectamente. Se requieren grandes cantidades de agua en los procesos textiles, por ejemplo, para una fábrica de capacidad promedio de 8,000 kg de producto por día, se necesitan alrededor de 1.6 millones de litros, de los cuales 16% son consumidos en el teñido y 8% en impresión. Para el teñido, el consumo de agua oscila entre los 30-50 litros por kg de ropa, dependiendo del tipo de colorante empleado, este proceso contribuye entre el 15-20% del efluente contaminado total [1].

Los sistemas convencionales de tratamiento físicos, químicos y biológicos utilizados individualmente han resultado ineficaces para tratar estos compuestos, ya que se trata de compuestos con estructuras complejas y de origen sintético [17]. También se han empleado diversos sistemas en la degradación fotocatalítica de colorantes obteniendo diferentes eficiencias, pero los semiconductores (como los óxidos metálicos) son de los más estudiados y empleados, ya sea de manera individual, dopados, o combinados con otros materiales, los cuales han mostrado porcentajes de degradación de colorantes cercanos al 100% [16]. Entre las ventajas que presentan los procesos de fotocatalisis heterogénea, se encuentran la facilidad para recuperar los metales utilizados como catalizadores, la posibilidad de realizar el proceso de manera continua y con altos valores de flujo, así como la combinación con diferentes métodos de tratamiento de aguas residuales, como la adsorción [9].

4.2.2 Tecnologías de tratamiento de agua residual

Se pueden definir cuatro tipos de tecnologías para el tratamiento de efluentes contaminados, las cuales se agrupan en: físicas, químicas, biológicas y procesos combinados. Entre los principales métodos de tratamiento físico de efluentes contaminados, se encuentran los sistemas de filtración, las resinas de intercambio iónico y los procesos de adsorción. En este último, los materiales absorbentes reportados en la literatura se han utilizado desde residuos agroindustriales de bajo

costo, como aserrín, bambú, algas, hojas de pino, entre otros, hasta minerales como magnetita, carbón activado, lignito, etc. Debido a las interacciones electrostáticas entre los materiales adsorbentes y los compuestos que producen la coloración en las aguas residuales, el proceso de adsorción es afectado por las condiciones del medio (pH y temperatura), las características moleculares de los colorantes (grupos funcionales constitutivos) y el tiempo de contacto, entre otras [9]. Estas interacciones electrostáticas pueden ser mejoradas mediante el pretratamiento de los materiales adsorbentes utilizando agentes químicos modificadores, los cuales actúan a nivel de superficie causando la protonación o deprotonación de las moléculas expuestas del material adsorbente.

También existe una importante relación entre el pH y la cinética de adsorción. Las condiciones ácidas en general, favorecen la remoción de grupos colorantes ácidos, directos, reactivos y dispersos, mientras que los medios alcalinos incrementan la remoción de colorantes básicos. En el caso de los colorantes que en solución o en medio acuoso presentan valores de pH alcalinos, los procesos de adsorción son más eficientes cuando involucran como adsorbentes materiales de origen vegetal, con porcentajes de remoción de hasta 98%. El carbón activado, puede llegar a remover por adsorción hasta el 96% del color generado por colorantes directos y el 70% del color asociado al tipo reactivo y disperso. Materiales como quitosano y fosfato de calcio, alcanzan porcentajes de remoción de colorantes de reactivos del 90%, mientras que los polímeros ligados a magnetita y algunos residuos agroindustriales como los tallos de canola, presentan velocidades de remoción significativas (>90%) sobre colorantes ácidos [9], [14].

Por otro lado, en los procesos de tratamiento químicos, frecuentemente se emplean algunas técnicas de oxidación química como; los procesos de ozonación, fenton, ultrasonido, fotocátalisis UV-visible, oxidantes convencionales (peróxido de hidrógeno), procesos de coagulación/floculación y electrocoagulación. Entre estas técnicas, la fotocátalisis y el tratamiento fenton/UV, presentan porcentajes de remoción de color, cercanos al 100%. La remoción de colorantes mediante ozonación puede favorecerse

por condiciones ácidas del medio y el uso de iones metálicos, como hierro y manganeso, al igual que en los procesos de adsorción, en los que existe una gran contribución de la naturaleza del colorante (ácido, básico, reactivo, etc.) sobre el intervalo óptimo de operación de la tecnología [14].

En la electrocoagulación se pueden obtener porcentajes de remoción cercanos al 90%, la cinética de remoción puede ser influenciada por el tipo de electrodo implementado, el cual puede ser de aluminio, hierro, grafito, acero, dióxido de titanio, plomo, platino; entre otros materiales.

El tratamiento fenton/UV sobre los diferentes tipos de colorantes mejora las cinéticas de remoción del carbono orgánico total (COT>70%), manteniendo los porcentajes de decoloración cercanos al 100%. Este proceso se puede optimizar al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno y de Fe(II/III).

Los procesos fotocatalíticos análogos al proceso fenton/UV, utilizan como principal catalizador al dióxido de titanio (TiO₂). A partir de este es posible mineralizar el COT en un 60%, mientras se remueve el color entre 90 y 100%, para periodos de tiempo relativamente cortos (~120 minutos). Esta degradación puede ser optimizada modificando el TiO₂ con iones de otros metales. A esta técnica se le conoce como dopaje [14], [18]–[20].

Por otro lado, los procesos biológicos permiten obtener porcentajes de remoción de color y COT significativos, sin embargo, se realizan a velocidades bajas lo que incrementa sustancialmente los tiempos de tratamiento. En condiciones adecuadas, los organismos pueden reducir una diversidad de sustancias químicas recalcitrantes; la diversidad biológica hace posible encontrar enzimas y microorganismo especializados en la degradación de colorantes específicos [9].

Entre los procesos aplicados para el tratamiento biológico de efluentes residuales de agua, los procesos anaerobios producen una remoción de color y DQO entre el 80 y 100%. Los tratamientos aerobios de mayor importancia reportados en la literatura tienen como base los sistemas de lodos activados y el uso de hongos como *Phanerochaete Chrysosporium* y *Pleurotus*. Bajo condiciones anaerobias es posible remover hasta el 95% de colorantes, como el azul índigo [21].

Por último, los tratamientos combinados son producto de la combinación de tecnologías físicas, biológicas y químicas, logrando optimizar la cinética de remoción de color.

La aplicación de tratamientos combinados disminuye los tiempos promedio de remoción del colorante, al igual que se favorece el incremento de la escala o de los volúmenes sobre los cuales se desarrolla un protocolo. La combinación de tratamientos biológicos y químicos permite obtener eficiencias superiores al 93%, mientras que los procesos iniciales de adsorción más coagulación u oxidación química, eliminan prácticamente en su totalidad el colorante, estos procesos permiten reducir, además, la generación de lodos maximizados en tratamientos con coagulantes, la electrocoagulación o la actividad biológica individual [9], [14]. Lo anterior explica la atención que han atraído los procesos fotocatalíticos en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, debido a que presentan grandes ventajas respecto al resto de las técnicas de tratamiento de aguas residuales, por ejemplo, la posibilidad de combinar estos procesos con tratamientos físicos, como la adsorción, lo que incrementa de manera significativa la actividad fotocatalítica de los catalizadores, dando porcentajes de degradación mayores que las técnicas de tratamiento aplicadas individualmente. La aplicación de procesos fotocatalíticos heterogéneos, presenta ventajas como la fácil recuperación del catalizador empleado, y el bajo requerimiento energético para la activación de estos.

4.3. Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea

4.3.1 Teoría de bandas

La teoría de bandas describe la estructura electrónica de un material cristalino como una estructura de bandas de energía. Se basa en el hecho de que, en un cristal, al superponer un gran número de orbitales atómicos se obtiene un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy cerca en energía y que forman, virtualmente, una banda (Fig. 2). Cuando los átomos individuales se acercan para formar el cristal, se colocan en un arreglo periódico formando una red cristalina, donde sus niveles de energía atómicos interaccionan entre sí, dando lugar a las bandas de energía [22]. La

banda se denomina de conducción (BC) si ésta no se encuentra completamente llena de electrones, si está llena se denomina como banda de valencia (BV) [11].

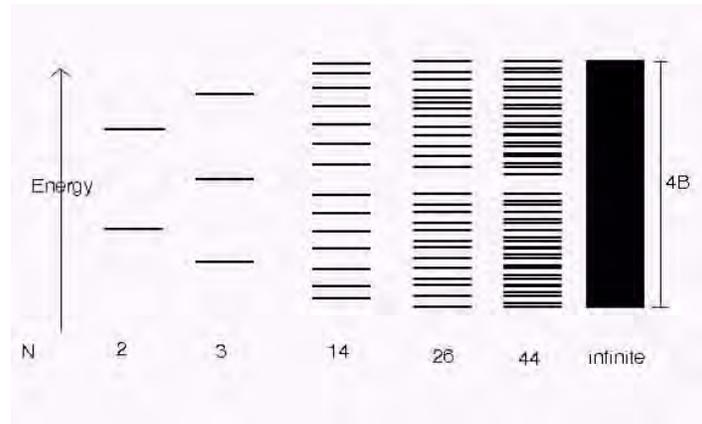


Figura 2. Generación de la banda a partir de la superposición de orbitales moleculares.

A partir de esta teoría se pueden clasificar a los sólidos en tres categorías, de acuerdo con su conductividad, conductores, semiconductores y aislantes [11]

Los conductores son materiales, generalmente metales, cuya estructura electrónica permite conducir la corriente eléctrica a temperatura ambiente. De acuerdo con la teoría de bandas, en estos materiales la BC y BV se encuentran sobrepuestas, lo que permite a los electrones “moverse” libremente entre ambas bandas, lo que le otorga su capacidad para conducir la energía (figura 3).

Por otro lado, los aislantes son materiales con una resistencia a la conducción alta. En el caso de estos materiales la energía que separa a la BC y la BV es muy grande (~ 10 eV) y se conoce como la banda prohibida (E_g), por lo que no es posible llevar un electrón de la BV a la BC y por ende no existe movimiento de los electrones.

En el caso de los semiconductores también existe una brecha entre la BV y la BC. Este valor representa el requerimiento mínimo de energía de un material, para que los electrones de la banda de valencia sean promovidos a la banda de conducción [23]. Para los semiconductores existe esta brecha energética, pero de menor magnitud que

en los aislantes (por ejemplo, para TiO_2 $E_g=3.2$ eV), por lo que un aporte energético brinda a los electrones de la banda de valencia la capacidad para pasar hacia la de conducción, esto permite que el semiconductor se comporte como un material conductor.

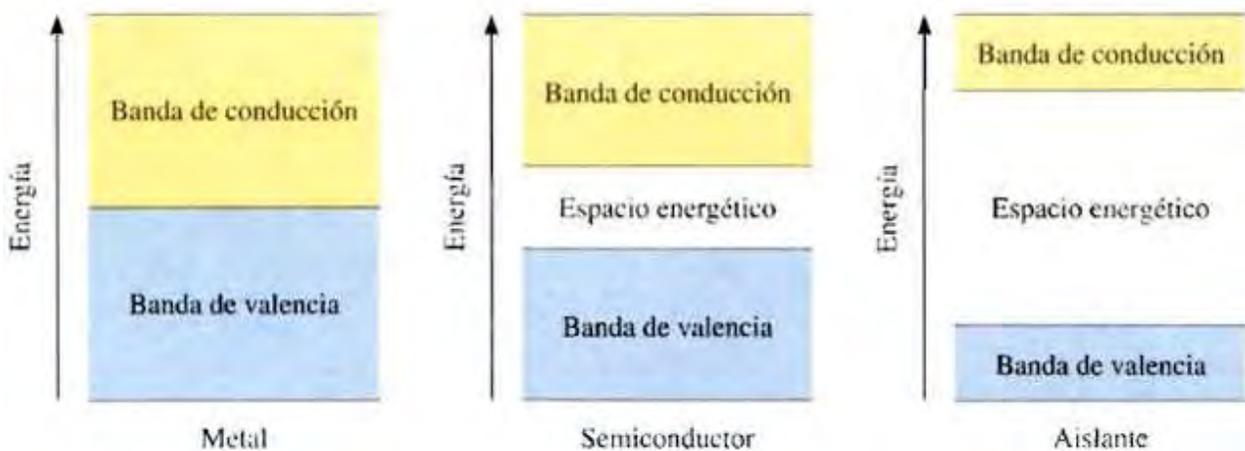


Figura 3. BC y BV para metal, semiconductor y aislante.

En el caso de los semiconductores, al promover un electrón a la banda de conducción, deja un estado vacío en la banda de valencia, generando un “hueco” (h^+), estos pueden tratarse como partículas con carga igual a la de los electrones, pero positiva. A este proceso se le conoce como generación del par electrón-hueco (e^-/h^+). También se puede dar el proceso inverso, en el que algunos electrones de la banda de conducción pueden perder energía, emitiéndola en forma de fotones, por ejemplo, y pasar a la banda de valencia ocupando un nivel energético que estaba libre, es decir recombinándose con un hueco (figura 4) [23].

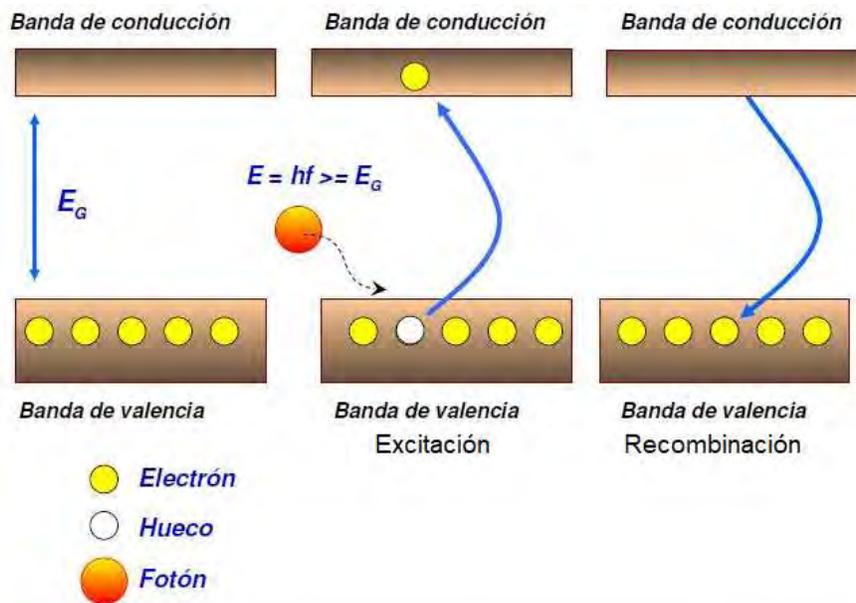


Figura 4. Procesos de generación y recombinación de par hueco-electrón (e^-/h^+) en un semiconductor.

4.3.2 Degradación fotocatalítica de colorantes con semiconductores

En general, el sistema de fotocatalisis heterogéneo empleando materiales semiconductores, consiste en una antena de recolección de luz y diversas especies activas para facilitar la degradación del contaminante.

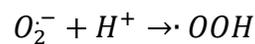
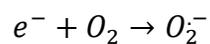
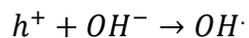
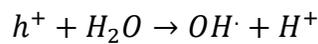
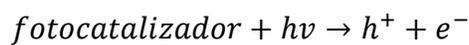
Existe un gran número de materiales semiconductores que pueden emplearse en fotocatalisis como TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , etc. El más empleado es el dióxido de titanio, pues hasta ahora ha demostrado ser un material prometedor tanto para investigación como para aplicaciones prácticas; ya que es altamente fotorreactivo, no tóxico, química y biológicamente inerte, fotoestable y tiene un costo relativamente económico [24].

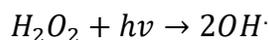
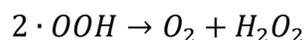
El mecanismo de degradación es distinto para cada contaminante ya que depende de la molécula a ser degradada; sin embargo, coinciden en que principalmente ocurren cinco etapas, considerando que el radical $\text{OH}\cdot$ es la especie oxigenada reactiva más

importante, pues la molécula del contaminante sufre los ataques sucesivos de este radical, facilitando la oxidación del contaminante [23]:

1. Transferencia de los reactivos en la fase fluida.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos sobre la superficie del catalizador sólido.
3. Reacción en la fase adsorbida:
 - i. Adsorción de fotones por el sólido.
 - ii. Creación fotoinducida de electrones y huecos.
 - iii. Reacciones de transferencia de electrones.
4. Desorción de productos.
5. Remoción de productos de la región de interfase.

La serie de reacciones en cadena de oxidación-reducción que ocurren en la superficie foto activada se ha propuesto de la siguiente manera:





Cuando el semiconductor es irradiado con una fuente de energía que posee una energía superior al band gap ($h\nu > E_g$), un electrón de la banda de valencia es llevado hacia la banda de conducción, dejando así un hueco fotogenerado en la BV. Acorde a esto, los pares generados e^-/h^+ , son capaces de migrar hacia la superficie del semiconductor y participar en las reacciones redox. La reacción fotocatalítica usualmente involucra tres principales especies activas: radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), h^+ y radicales superóxido (O_2^-), donde el $\text{OH}\cdot$ es el principal oxidante en la degradación fotocatalítica de los colorantes en medios acuosos [5].

4.4. Dióxido de titanio

4.4.1 Propiedades del TiO_2

El dióxido de titanio tiene una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos, como la medicina, microelectrónica, la industria del papel, etc. Esto debido a su estructura electrónica y cristalográfica, la cual le da algunas propiedades de interés. El dióxido de titanio (TiO_2) tiene una banda prohibida de 3.2 eV. Su estructura es deficiente en oxígenos, lo cual origina estados localizados cerca de la banda de conducción, dándole características de semiconductor.

El TiO_2 se encuentra de forma natural en 3 fases cristalinas: brookita (romboédrica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales) y cada una presenta propiedades específicas para sus diferentes aplicaciones.

Las dos fases más frecuentes del dióxido de titanio son el rutilo y la anatasa. Ambos son tetragonales y contienen seis y doce átomos por celda unitaria, respectivamente. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio. En las dos fases, el octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales mayores que las distancias Ti-O ecuatoriales. La distorsión es ligeramente mayor en anatasa que en rutilo.

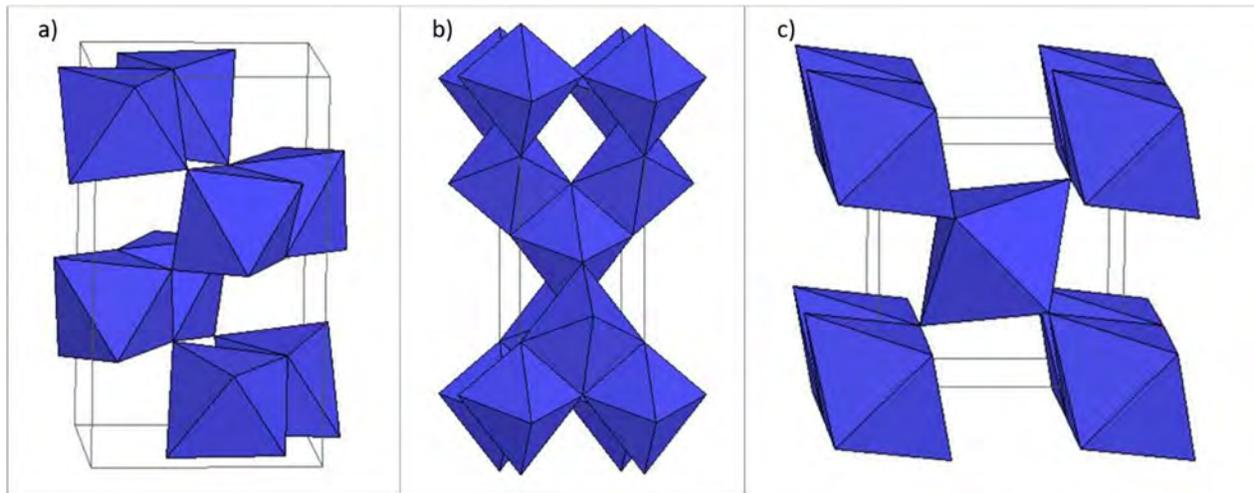


Figura 5. Fases cristalográficas de TiO_2 : a) brookita, b) anatasa, c) rutilo.

Los planos cristalinos expuestos en la superficie del TiO_2 pueden determinar la capacidad reactiva del óxido (actividad catalítica), esto debido a que la reactividad de estos átomos es mayor a la de los internos, ya que en contacto con agua se generan hidroxilos (-OH) por hidroxilación. Esta especie adsorbida en la superficie juega un papel clave en el mecanismo de degradación de contaminantes orgánicos.

Además, mediante la radiación electromagnética, si la energía del fotón que incide sobre el semiconductor de TiO_2 es mayor que su ancho de banda prohibida ocurre una absorción, de manera que un electrón de la banda de valencia (BV) adquiere suficiente energía para ocupar los estados en la banda de conducción (BC). El par electrón-hueco (e^-/h^+) generado conforma una pseudo-partícula con un tiempo de vida media relativamente corto, debido a que pueden ocurrir los siguientes mecanismos [25]:

- a. El electrón se recombina con algún defecto superficial.

- b. El electrón se recombina con centros al interior del material (bulk).
- c. El electrón alcanza la superficie y reduce a la especie A (aceptora).
- d. El hueco alcanza la superficie y oxida a la especie D (donadora).

4.4.2 TiO₂ como fotocatalizador

El TiO₂ ha sido ampliamente estudiado debido a sus propiedades como fotocatalizador. Acosta-Silva y cols. sintetizaron catalizadores de TiO₂/SBA-15 con distintas cargas del óxido metálico, que emplearon en la degradación fotocatalítica de azul de metileno. Observaron que adicionar el TiO₂ no hace que el SBA-15 pierda su meso-estructura. También encontraron que estos catalizadores mostraron una constante aparente (k_{app}) mayor que la del TiO₂ puro, además de que al aumentar la carga de TiO₂ esta constante aumentaba [26].

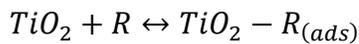
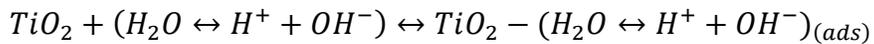
Conceição y cols. prepararon catalizadores TiO₂/SBA-15 y encontraron que los materiales presentan isothermas y ciclos de histéresis correspondientes a materiales mesoporosos con arreglo hexagonal, a pesar de encontrar que el adicionar el metal no hace que el SBA-15 pierda su estructura mesoporosa, si provoca una disminución en otras propiedades, como el volumen de poro, distribución de poro y área superficial, ya que su depósito tiene un efecto de “bloqueo” de los canales de SBA-15, a pesar de este bloqueo se encontró que el TiO₂ depositado sobre SBA-15 mostró una mayor actividad fotocatalítica respecto a la referencia comercial de TiO₂ [27].

Por otra parte, Aggelopoulos y cols. [13] comparan entre TiO₂, ZnO y la aleación de dichos metales, sin soportar, para la degradación de azul de metileno y naproxeno. Encontraron que la constante aparente (k_{app}) para la TiO₂ fue menor que la del ZnO, y muy similar a la de la aleación Ti-Zn. La conclusión sobre la actividad fotocatalítica de la unión de estos dos metales depende de varios factores, como la proporción en la que se encuentran, la naturaleza química del contaminante y las condiciones de la reacción.

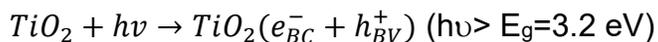
4.4.3 Mecanismo de degradación del azul de metileno

Houas y col. [28] propusieron un mecanismo para la degradación de azul de metileno a partir de la identificación de productos intermediarios mediante la técnica de espectrometría de masas. El proceso se inicia cuando el TiO_2 se irradia con UV, generando los pares electrón-hueco. Al mismo tiempo ocurre la adsorción espontánea del colorante desde la fase fluida hacia la superficie del catalizador. Cada par electrón-hueco formado reacciona con el reactivo adsorbido (R_{ads}) para formar los intermediarios y/o productos finales de acuerdo a las siguientes reacciones, que se pueden clasificar en varias etapas y pueden ocurrir de manera consecutiva, simultánea o alternativa [3]:

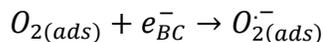
1. Interacción de las especies presentes en el agua con TiO_2 (adsorción):



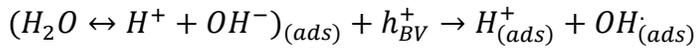
2. Un electrón es promovido de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) derivado de la interacción entre la luz y el TiO_2 dando paso a la generación de un par electrón-hueco (e^-/h^+):



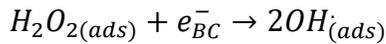
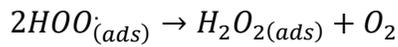
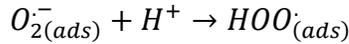
3. El electrón en la BC es tomado por el oxígeno adsorbido para generar el radical superóxido, que ayuda a prevenir la recombinación del par electrón-hueco:



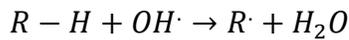
4. El hueco generado reacciona con el agua adsorbida para producir radicales hidroxilo ($OH\cdot$):



5. El radical superóxido producido es protonado formando el radical hidroperoxilo (HO_2^\cdot). Subsecuentemente, el H_2O_2 formado se disocia en radicales hidroxilo (OH^\cdot):

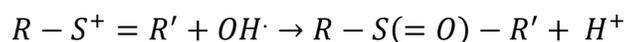


6. Oxidación del reactivo orgánico por ataques sucesivos de radicales hidroxilo (OH^\cdot) o directamente por los huecos:



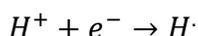
Estos pasos representan una gran variedad de procesos complejos que permiten que el colorante sea destruido por las especies oxidantes hasta lograr su total mineralización. No se puede establecer que este sea el mecanismo universal de degradación, debido a que se pueden proponer diferentes mecanismos para cada conjunto de condiciones experimentales y para cada contaminante [5], [27].

Houas y cols. [28] indicaron que los huecos no oxidaban a la molécula de azul de metileno ya que el reactivo, al ser catiónico, no es donador de electrones. En contraste, los radicales OH^\cdot pueden atacar al grupo funcional $C-S^+=C$ del azul de metileno, que está en interacción electrostática con la superficie de la TiO_2 . Por lo que el primer paso para la degradación de este colorante se atribuye a la división de los enlaces del grupo funcional $C-S^+=C$ de la siguiente manera:

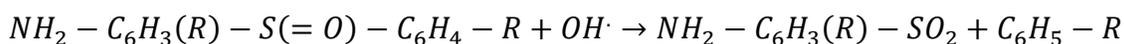


El ataque del OH· implica la apertura del doble enlace del heteroátomo S, provocando que su grado de oxidación cambie de -2 a 0. Sin embargo, el paso de C-S⁺=C hacia C-S(=O)-C requiere la conservación del doble enlace, lo que induce a la apertura del anillo aromático central que contiene los heteroátomos S y N.

Por otra parte, el origen de los átomos de H necesarios para la formación de enlaces C-H y N—H, pueden plantearse de la reducción de protones fotogenerados:



El grupo sulfóxido puede someterse a un segundo ataque por un radical OH· produciendo una sulfona y causando la disociación definitiva de los dos anillos bencénicos:



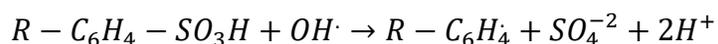
O bien:



Subsecuentemente, la sulfona puede ser atacada por un tercer radical OH· para dar ácidos sulfónicos:



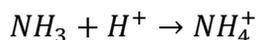
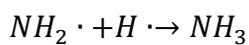
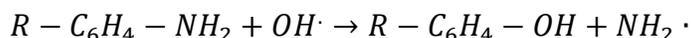
Ahora, el azufre ha alcanzado su máximo grado de oxidación (+6). La formación del ion final SO₄²⁻ puede ser atribuida a un cuarto ataque por OH·:



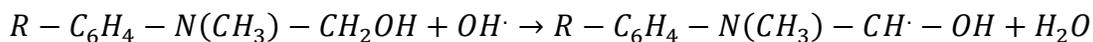
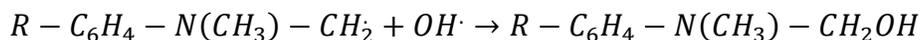
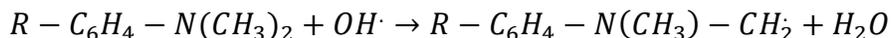
Posteriormente el radical $R-C_6H_4\cdot$ puede reaccionar ya sea con un radical $OH\cdot$, dando como resultado un compuesto fenólico, o con el radical $H\cdot$, generado por la reacción de reducción de protones por electrones fotogenerados.

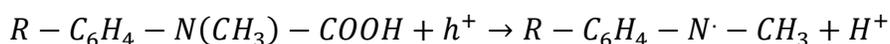
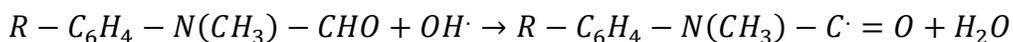
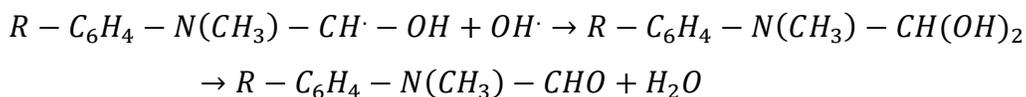
En cuanto a la mineralización de los tres nitrógenos que contiene la molécula de AM, se proponen dos casos. Primero, el grupo imina central sufre una división en el enlace $N=C$ inducido por la ruptura del doble enlace del grupo $-S^+=$ en posición *para* en el anillo aromático central. La saturación de los dos enlaces amino es obtenida por los radicales $H\cdot$, dando la formación de una anilina sustituida

El grupo amino puede ser sustituido por un radical $OH\cdot$ formando el fenol correspondiente y liberando un radical $NH_2\cdot$ el cual genera amoniaco y iones amonio:

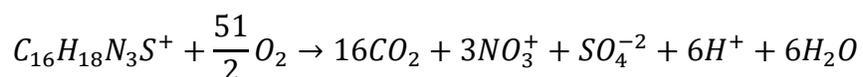


Los grupos simétricos dimetil-fenil-amino sufren una oxidación progresiva de uno de los grupos metilo por ataque de un radical $OH\cdot$, produciendo un alcohol y después un aldehído, el cual es oxidado espontáneamente a un ácido, que posteriormente es descarboxilado a CO_2 :





El radical fenil-metil-amino también es degradado, probablemente por ataques por radicales OH·. El anillo aromático sufrirá hidroxilaciones produciendo compuestos fenólicos, cuya degradación ya ha sido explicada. Finalmente, la formación de iones amonio, provenientes de la oxidación del grupo amino, pueden ser oxidados lentamente a nitratos o pueden ser directamente oxidados a hidroxilamina conduciendo también a la formación de nitratos. De este modo, la estequiometría de la oxidación total del AM con TiO₂/UV muy probablemente sea la siguiente [29]:



5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Preparación de catalizadores

5.1.1 Síntesis del soporte SBA-15

La síntesis del soporte SBA-15 se realizó de acuerdo con el método de Zhao et al. [30]. Para ello se disolvieron 4 g del copolímero PEG-PPG-PEG (Pluronic P-123 $M_n=5,800$ g/mol) en 30 mL de H₂O destilada, posteriormente se agregaron 120 mL de HCl 2M con agitación constante, por 2 horas para su completa disolución. Pasado este tiempo, la solución se vertió en un vaso de teflón y se colocó en un autoclave con la mantilla de calentamiento y el termopar, ajustando la temperatura a 35 °C. Se adicionaron gota a gota 8.5 g de tetraetil ortosilicato (TEOS), como fuente de sílice, con agitación a 200 r.p.m. a una temperatura de 35 °C por 20 horas y posteriormente se sometió a un tratamiento hidrotérmico en un autoclave manteniéndose a 80 °C por 48 horas. El sólido obtenido se filtró a vacío, lavando sobre el embudo con H₂O destilada y posteriormente con etanol. El sólido obtenido se calcinó en la mufla, primero a una temperatura de 100 °C por 30 minutos y posteriormente a 550 °C por 6 horas, con una rampa de calentamiento de 0.8 °C/min [30].

5.1.3 Preparación de catalizadores TiO₂/SBA-15 mediante impregnación incipiente

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación incipiente sobre SBA-15 con cargas de 10 y 30 % p/p de TiO₂, empleando isopropóxido de titanio(IV) como precursor y n-propanol como disolvente. Para cada caso se calculó la masa de precursor necesaria para obtener el porcentaje de TiO₂ requerido (Anexo A). Con esta masa se preparó una disolución del precursor y disolvente, de la cual se tomó un volumen igual al volumen de impregnación del soporte, mismo que se fue agregando gota a gota sobre el SBA-15. Previamente, el volumen de impregnación del soporte se midió utilizando una pipeta graduada con n-propanol, adicionándolo gota a gota, hasta obtener un sólido con una consistencia húmeda parecida al yeso. El volumen empleado para obtener esta consistencia corresponde al volumen de impregnación del soporte,

obteniendo un valor de 3.2 mL_{n-propanol}/g_{soporte}.

Después de la impregnación, el catalizador se dejó secando a temperatura ambiente por un día y finalmente fue colocado en una mufla a 100 °C por 12 horas seguido de calcinación a 500 °C por 4 horas, con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

5.1.4 Dopaje del catalizador 30% TiO₂/SBA-15 con ZnO por impregnación incipiente

De acuerdo con los resultados obtenidos el catalizador 30%TiO₂/SBA-15, que presentó un mejor desempeño fotocatalítico respecto al 10%TiO₂/SBA-15, como se verá en la sección de resultados. Se dopó con ZnO mediante impregnación incipiente con una solución de 1.6 g de Zn(NO₃)₂•6H₂O en 10 ml de agua, de la cual se tomaron 0.6 mL para la impregnación. Después de la impregnación, el material fue secado a 100 °C por 12 horas y posteriormente calcinado a 500°C por 4 horas, con una rampa de calentamiento de 3°C/min. En la tabla 1 se presenta una lista de los catalizadores preparados, así como los códigos y la descripción de cada uno de ellos.

Tabla 1. Lista de catalizadores preparados y su nomenclatura.

Catalizador	Codigo	% p/p TiO ₂	% p/p ZnO
10%TiO ₂ /SBA-15	10TiO ₂	10	-
30%TiO ₂ /SBA-15	30TiO ₂	30	-
1%ZnO30%TiO ₂ /SBA-15	1ZnO-30TiO ₂	30	1
5%ZnO3%0TiO ₂ /SBA-15	5ZnO-30TiO ₂	30	5

5.2 Técnicas de caracterización

5.2.1 Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica es la más usual en la determinación de áreas superficiales, volumen de poro y distribución de tamaños de poros de sólidos, y se basa en la adsorción de nitrógeno a temperatura de N₂ líquido. Se coloca una celda con el catalizador al cual se le aplica como pretratamiento un proceso de desgasificación, con el fin de remover cualquier sustancia adsorbida en el material para después efectuar la medición de propiedades con el llenado de poros con nitrógeno, en función del cambio de presión

relativa. Las isothermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden a los procesos de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando éstos no coinciden.

Mediante esta técnica, los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isothermas que presenten (Fig. 6). Las isothermas de adsorción generalmente se pueden agrupar en seis diferentes tipos, las cuales dan información acerca de la porosidad de los sólidos, así como el tamaño esperado de los mismos.

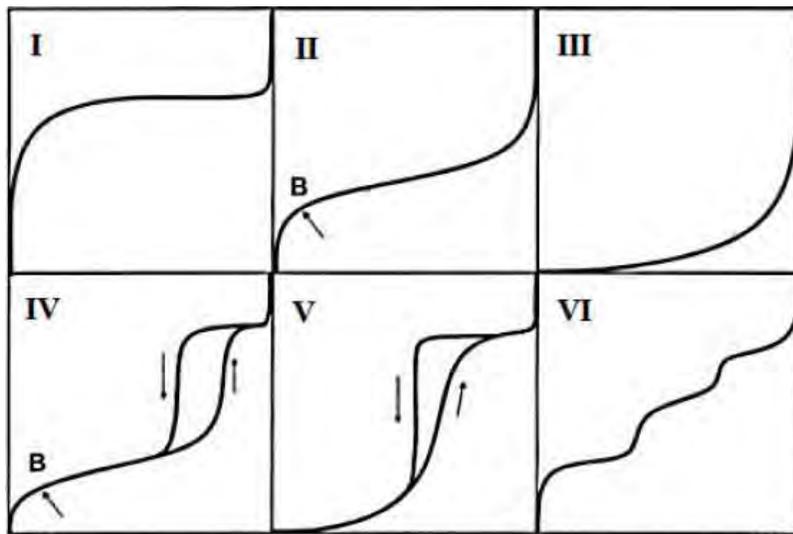


Figura 6. Clasificación de las isothermas de acuerdo con la IUPAC [31].

La isoterma tipo I es característica de los sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña, el volumen de gas adsorbido está limitado a la accesibilidad de los microporos. La isoterma del tipo II se presenta en sólidos no porosos o macroporosos. La forma de la isoterma tipo III indica que en el sistema existe una interacción adsorbato-adsorbato más fuerte que la de adsorbato-adsorbente. La isoterma tipo IV se asocia a la condensación capilar en los mesoporos, indicado por la pendiente elevada que se forma a altas presiones relativas, mientras que en su comienzo es similar a la isoterma tipo II. El tipo de isoterma V es parecido al III, pero nos indica la presencia de mesoporos en el sólido. Por último, la isoterma de tipo VI es

poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Los sólidos pueden ser de naturalezas diferentes, lo que origina que sus poros presenten variedades de formas y tamaños. Una manera de clasificar a los poros de acuerdo con su tamaño fue propuesta originalmente por Dubinin y posteriormente adoptada por la IUPAC [32]:

- Microporos: Diámetro menor a 2 nm
- Mesoporos: Diámetro entre 20 – 500 nm
- Macroporos: Diámetro mayor a 500 nm

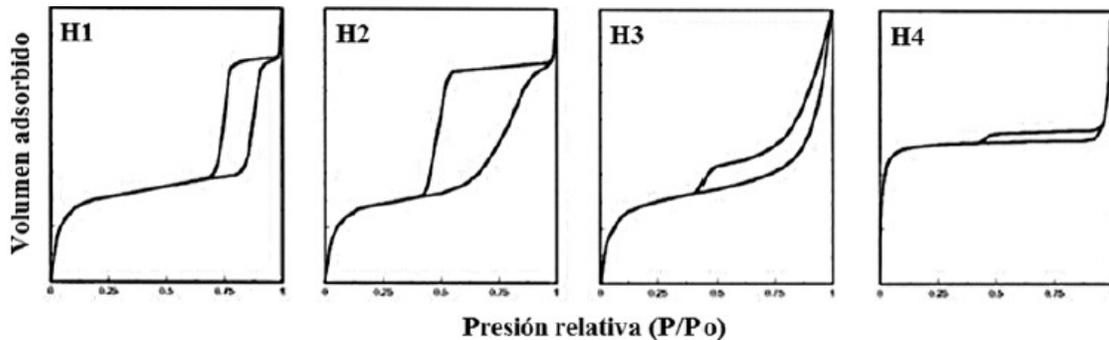


Figura 7. Clasificación de las curvas de histéresis de acuerdo con la IUPAC [31].

De igual manera, existen diferentes tipos de histéresis dependiendo de la forma de los poros (Fig. 7). La IUPAC clasificó estos ciclos en cuatro tipos, los cuales son:

Tipo H1: Asociado a materiales con poros de tamaño uniforme de forma cilíndrica o aglomerados compactos en forma esférica.

Tipo H2: Se identifica en materiales que no presentan uniformidad en forma y tamaño de sus poros.

Tipo H3: Es característica de materiales con poros en forma de rendijas y que

presentan forma y tamaño uniformes.

Tipo H4: Está presente en materiales con poros en forma de rendijas y que presentan forma y tamaño no uniforme.

Con la técnica de fisisorción de N₂, se puede identificar el tipo de poros que tiene un catalizador, así como su volumen, tamaño y distribución de poros.

Las pruebas de fisisorción de N₂ se realizaron con un analizador automático Micromeritics 3-FLEX a temperatura de N₂ líquido (-197.5 °C). Antes de los experimentos, las muestras se desgasificaron ($p < 10^{-1}$ Pa) a 270 °C por 6 horas.

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EED)

La microscopía electrónica de barrido se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie del material a visualizar. Este haz de electrones, enfocado por lentes electromagnéticas a través de una columna con alto vacío, se proyecta sobre la superficie de la muestra donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios. Estos electrones dispersados o emitidos son recogidos por detectores y proyectados sobre una pantalla que proporciona una imagen tridimensional del objeto. Las muestras conductoras son las más fáciles de estudiar, aunque se han desarrollado técnicas que permiten obtener imágenes SEM de muestras no conductoras. El procedimiento habitual consiste en el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película delgada, normalmente de oro o grafito. El grosor de esta película debe ser el adecuado para que sea conductor y no enmascare los detalles de la superficie. Esta técnica proporciona información sobre la morfología y la topografía del sólido.

Cuando se acopla un aditamento para espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), se puede evaluar la composición y cantidad relativa de los elementos que constituyen la muestra, mediante captación de fotones de alta energía emitidos por cada elemento. Esto resulta en un espectro característico de rayos X que se compara

con una base de datos de referencia. Este espectro de energía es graficado y permite establecer el porcentaje másico de cada uno de los elementos detectados. El equipo utilizado para la MEB de los catalizadores fue el microscopio de barrido JEOL 5900 LV con equipo de análisis químico OXFORD ISIS, caracterización realizada en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con átomos pesados, y se pueden dar dos situaciones: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra es proyectado sobre una pantalla formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. Esta técnica da información acerca de la estructura de los materiales, así como de su superficie, se empleó para corroborar el arreglo hexagonal de los poros del SBA-15, así como para observar las partículas de TiO₂ en los catalizadores preparados. Para esta técnica se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto en punto de 1.9 Å, caracterización realizada en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

5.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (ERD UV-vis)

La técnica de ERD UV-vis se emplea para obtener información del entorno de las especies metálicas y orgánicas contenidas en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. Permite estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras, así como el entorno de los átomos. La medida de la reflexión de la luz por la superficie de una sustancia en función

de la longitud de onda proporciona información acerca de la estructura electrónica de los sólidos, así como del estado de la superficie del material.

Pueden realizarse dos tipos de medidas de reflectancia: directa y difusa. La reflectancia directa se realiza midiendo directamente el haz de luz reflejado en el ángulo de reflexión correspondiente. La reflectancia difusa consiste en la medida de la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas direcciones. Para medir la reflectancia difusa se emplea una esfera integradora la cual recoge y envía al detector toda la luz que provenga de la interacción con la muestra, cualquiera que sea su dirección de salida.

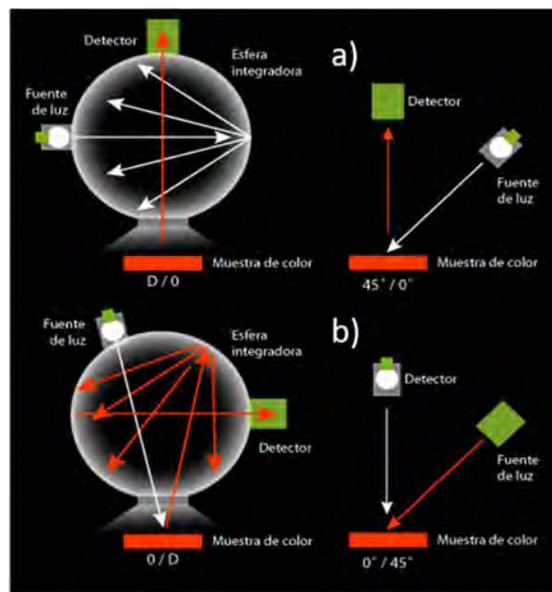


Figura 8. Reflectancia a) directa, b) difusa.

Dentro de los métodos ópticos, la espectroscopía de reflectancia difusa brinda información acerca de las transiciones electrónicas entre las diferentes bandas del sólido. El valor de E_g (energía de band gap) para un semiconductor dado, depende del método de extrapolación utilizado y de la transición electrónica óptica (directa permitida, directa prohibida, indirecta permitida o indirecta prohibida), pudiendo variar el resultado obtenido de un autor a otro. Uno de los métodos más empleados es el de Kubelka-Munk (K-M), basado en la ecuación $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$, donde R es la reflectancia, y es

aplicado por lo general a materiales con alta dispersión, sin embargo, esta no contempla el tipo de transición. El método empleado para el cálculo de los band-gap de los catalizadores fue el gráfico de Kubelka-Munk modificada [33], el procedimiento se encuentra explicado en el Anexo D.

Los espectros de ERD fueron obtenidos en un espectrofotómetro Cary 100 UV-vis marca Varian con una esfera de integración, en un intervalo de 200 a 800 nm para la longitud de onda, empleando politetrafluoroetileno para la obtención de la línea base [4].

5.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se fundamenta en la difracción de un haz de rayos X después de incidir sobre una muestra cristalina con un determinado ángulo Θ , produciendo una difracción cuando se cumplen las condiciones mostradas en la ley de Bragg (Ec. 1). La ley de Bragg indica la relación entre el espaciado interplanar (d) de un material cristalino, la longitud de onda de la radiación de rayos X (λ) y el ángulo de incidencia del haz de rayos X (Θ) siendo n un número entero (generalmente 1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (\text{Ec. 1})$$

La información que puede obtenerse de un difractograma de polvos es: espaciado interplanar, dimensiones de la celda y el tipo de red, intensidad relativa de las difracciones, identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura de los picos de difracción. El tamaño de cristal de la muestra está relacionado en todos los casos con la anchura de los picos, de forma que, picos más estrechos corresponden a muestras más cristalinas y, por tanto, con un tamaño de cristalito mayor. La anchura del pico y el tamaño de cristalito se relacionan mediante la ecuación de Scherrer, $d_p = (k * \lambda) / (B \cos \theta)$, donde d_p es el tamaño de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9, y B es la anchura del pico a altura media expresada en radianes [31]. Los análisis de difracción de rayos X de polvos se realizaron en un equipo SIEMENS D500

usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y una velocidad de barrido de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$ en el intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, caracterización realizada en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

5.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Se evaluó la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno (AM), en presencia de los catalizadores sintetizados y se compararon con el catalizador comercial TiO_2 Degussa P-25 y TiO_2 nanopolvo en fase anatasa. En cada reacción se emplearon 150 mL de la solución acuosa de AM, con una concentración de 20 ppm, a la que se adicionaron 20 mg de catalizador. Las reacciones se realizaron bajo agitación constante en un reactor batch de doble pared con recirculador de agua externo, para mantener una temperatura de 20°C . Se realizaron dos diferentes tipos de experimentos, de dos y de una sola etapa, los cuales se describen a continuación:

a) Adsorción +UV: El sistema fotocatalítico se mantuvo en ausencia de la radiación de la lámpara de luz, esta fue llamada etapa de adsorción, que se llevó a cabo durante 120 minutos, para que el sistema alcanzara el equilibrio de adsorción-desorción del colorante en la superficie del catalizador. Para prevenir el efecto de la contribución por la irradiación de la luz solar el sistema fue cubierto con una caja. Una vez terminada la etapa de adsorción, en la segunda etapa se encendió la lámpara de luz UV ($\lambda=254 \text{ nm}$, $I_0=4400 \mu\text{W cm}^{-2}$) y la reacción se efectuó por 120 minutos más. En esta etapa, el sistema se mantuvo cubierto para asegurar que la irradiación incidente sobre la solución fuera exclusivamente de la lámpara.

b) UV: Estas reacciones fueron realizadas en una sola etapa, excluyendo la etapa de adsorción; es decir, la lámpara de luz UV se mantuvo encendida desde el inicio de la reacción, con una duración de 120 minutos. Para dar seguimiento a la degradación del colorante, la solución de AM fue seguida mediante espectroscopía UV-visible de líquidos. A través de esta técnica es posible medir la absorbancia de un analito en soluciones de diferentes concentraciones. Esta técnica se emplea generalmente en la

determinación cuantitativa de la concentración en solución de especies químicas como iones metálicos de transición y compuestos orgánicos conjugados, las soluciones de este tipo de especies generalmente presentan coloración, por lo que absorben a longitudes de onda de la región UV-visible. Esta técnica permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto con una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia, el método de cálculo es presentado en el anexo G.

Durante ambos experimentos (ads+UV y UV), se tomaron alícuotas de la solución. Cada alícuota se filtró con una membrana de nitrocelulosa de 0.22 μm para retirar el catalizador y fue analizada en un espectrofotómetro UV-vis de líquidos Cary 100 UV-vis marca Varian.

6. RESULTADOS

6.1 Fisisorción de Nitrógeno

6.1.1 Isothermas de adsorción

En la Figura 9 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los diferentes catalizadores preparados, así como el SBA-15 y las referencias de TiO₂ (nanopolvo y Degussa P-25).

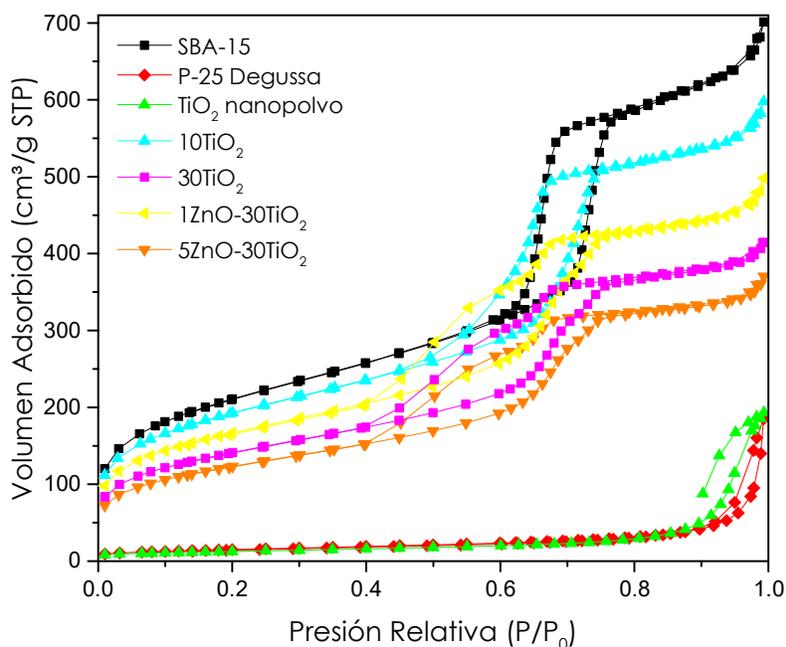


Figura 9. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para SBA-15, referencias de TiO₂ y catalizadores de TiO₂/SBA-15 y ZnO-TiO₂/SBA-15.

Se observa que, tanto los catalizadores como el SBA-15, presentaron isothermas de tipo IV, que es característico de los sólidos mesoporosos. El tipo de histéresis que presentan todos los catalizadores es del tipo H1 de acuerdo con la IUPAC, que se asocia a materiales con poros de tamaño uniforme y forma cilíndrica, lo que concuerda con los resultados esperados debido a las características del SBA-15. Esto indica que al depositar tanto del TiO₂, como el ZnO sobre el SBA-15 no hace que pierda su estructura mesoporosa característica. A partir de estas isothermas también se puede apreciar que el depósito de los óxidos metálicos fue efectuado con éxito, ya que la

condensación capilar en los catalizadores preparados se presentó a presiones relativas menores respecto al SBA-15, esto puede deberse a que los metales al depositarse en la superficie del SBA-15 provocan una disminución en la misma, lo que hace que la formación de la monocapa sea más rápida respecto al SBA-15.

Los materiales de referencia TiO_2 nanopolvo y TiO_2 Degussa P-25 Degussa presentaron ciclos de histéresis a presiones relativas altas. El volumen de N_2 adsorbido por ellos fue bajo en comparación con los catalizadores preparados, debido a que son materiales no porosos.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores, SBA-15 y referencias.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	Volumen de microporo (cm^3/g)	Área de microporo (m^2/g)	Área superficial externa (m^2/g)
SBA-15	730	1.07	7.8	0.042	87	643
10 TiO_2	666	0.91	7.5	0.041	83	583
30 TiO_2	587	0.85	6.5	0.039	81	506
1ZnO-30 TiO_2	578	0.75	6.5	0.034	70	508
5ZnO-30 TiO_2	429	0.56	6.5	0.023	47	382
TiO_2 nanopolvo	25	0.19	-	0.002	5	39

Las propiedades texturales de los catalizadores, SBA-15 y referencias se encuentran reportadas en la Tabla 2. En ésta se aprecia que el área BET disminuye en cada catalizador conforme la carga de óxido metálico aumenta, esta tendencia es observada en la mayoría de las propiedades texturales de los catalizadores, como el volumen de poros, el volumen de microporos, el área de microporos y el área superficial externa, esto debido a que al depositarse el óxido metálico ocupa la superficie de los poros, una parte del óxido metálico se introduce en los microporos del soporte, reduciendo así su área superficial y demás propiedades.

Para el caso del diámetro de poro, se observa una disminución en éste al incorporar la TiO_2 sobre SBA-15, pero al dopar con 1 y 5% de ZnO, no se muestra un cambio en esta propiedad, lo que puede indicar que al adicionar el ZnO no provoca la obstrucción de los poros, pues este se distribuye de manera uniforme en los poros.

6.1.2 Distribución de volumen de poro

En la figura 10 se presenta la distribución de tamaño de poro para el SBA-15, las referencias y los catalizadores. Los valores de máximos de los picos observados en la figura 10 corresponden a los diámetros de poros que se encuentran reportados en la Tabla 2.

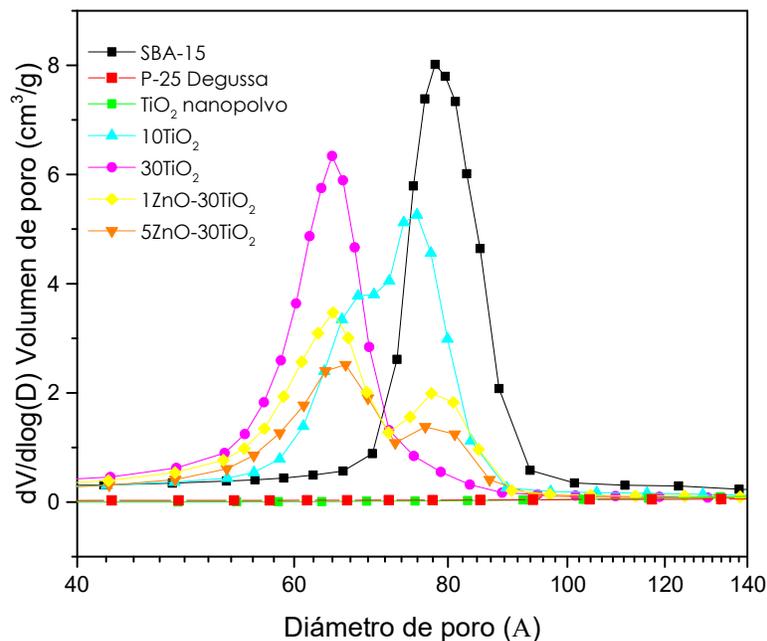


Figura 10. Distribución de tamaño de poro de adsorción para SBA-15, referencias TiO_2 y catalizadores preparados.

Se observa que el tamaño de poro en el soporte SBA-15 es el mayor de todos los materiales (tabla 2), mostrando una distribución monomodal con un máximo único en 7.8 nm, lo que indica que los poros de este material son uniformes.

También se observa que el tamaño de poro disminuyó cuando la carga de TiO_2 aumentó. En el SBA-15 al realizar la impregnación con 10% de TiO_2 se observó una disminución del tamaño de poro de 7.8 a 7.5 nm, además de presentarse un segundo máximo a 6.9 nm. Esta distribución bimodal indica que los poros comenzaron a ocuparse lentamente y la distribución del TiO_2 no es uniforme; es decir, existen poros que aún no tienen TiO_2 en su interior, también se pudo producir la aglomeración de TiO_2 en las entradas de los poros, lo que produciría un cambio en la desorción del N_2 .

En contraste al impregnar con 30% de TiO_2 se presentó solamente un máximo a 6.5 nm, lo que indica que la distribución del TiO_2 en los poros es uniforme, a comparación del catalizador 10 TiO_2 la distribución presentada fue monomodal, lo que indica que al aumentar la carga de TiO_2 , este se distribuye de manera más uniforme y todos los canales contienen TiO_2 en su interior, la reducción en el diámetro de poro fue mayor al depositar la TiO_2 esto se puede atribuir a que las partículas de TiO_2 son de mayor tamaño debido a la gran velocidad de hidrólisis del precursor empleado para la impregnación de TiO_2 .

En los catalizadores con 30% de TiO_2 dopados con 1 y 5% de ZnO aparecen distribuciones de tamaño de poro similares, ambos con distribuciones bimodales, con un primer máximo a 6.5 nm, y un máximo de menor intensidad a 7.7 nm en ambos casos, esto se debe a que al depositarse el ZnO dentro del soporte se distribuye uniformemente ocupando un cierto volumen, lo que provoca que disminuya el volumen de poro y en algunos poros la disminución de su diámetro (Tabla 2).

Finalmente, las referencias de TiO_2 no mostraron ningún máximo, comprobándose que los materiales no presentan poros en su estructura (Figura 5).

6.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EED)

De acuerdo con los resultados obtenidos por MEB-EED (Tabla 3) se observa que el método de impregnación incipiente permite depositar la carga de metal deseada. En

todos los catalizadores las cargas tanto de TiO_2 , como de ZnO fueron muy cercanas a las esperadas. Los cálculos de los porcentajes de TiO_2 y ZnO fueron calculados a partir de los porcentajes elementales y se muestran en el Anexo C.

Tabla 3. Porcentajes p/p de los catalizadores preparados.

Catalizador	TiO_2 %p/p		ZnO %p/p	
	Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
10 TiO_2	10%	10.7%	-	-
30 TiO_2	30%	30.23%	-	-
1ZnO-30 TiO_2	30%	31.7%	1%	0.9%
5ZnO-30 TiO_2	30%	29.1%	5%	5.6%

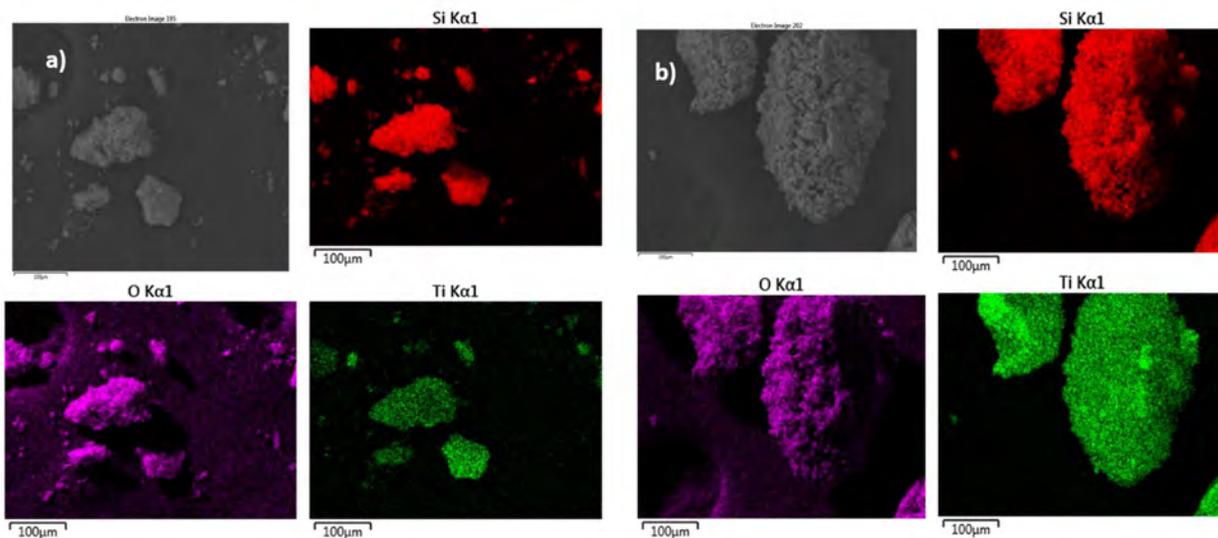


Figura 11. Mapeo por MEB-EED de los catalizadores a) 10 TiO_2 , b) 30 TiO_2 .

En la Fig. 11 se presentan los mapeos elementales obtenidos mediante MEB-EED, en los que la intensidad de color en cada imagen está relacionada con la concentración del elemento. En la Fig. 11 a, para 10TiO_2 se puede apreciar que la mayor concentración de elementos la presentan el silicio y el oxígeno, esto debido a que la carga de titanio es muy baja comparada a estos, que representan la mayor parte del catalizador.

El catalizador 30TiO_2 (Fig. 11 b), se observa que la concentración del titanio, comparada con el 10TiO_2 , aumentó de manera significativa, ya que la carga de este es tres veces mayor en el 30TiO_2 , de igual manera se observa que la intensidad en el silicio presenta una disminución ligera, dado que el porcentaje de este en el catalizador disminuye de manera significativa, de acuerdo con el Anexo C.

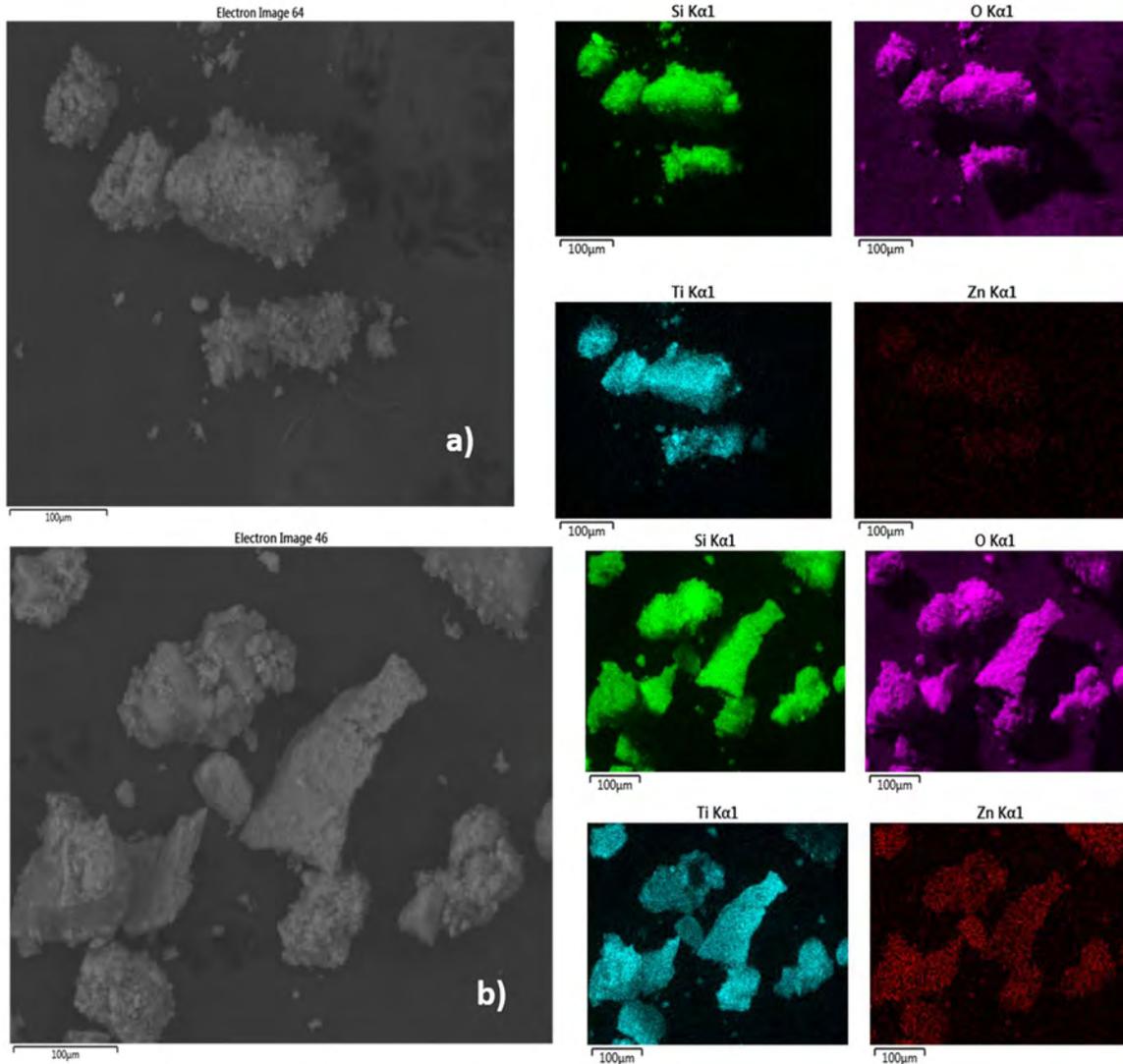


Figura 12. Mapeo por MEB-EED de los catalizadores a) 1ZnO-30TiO₂, b) 5ZnO-30TiO₂.

En la Fig. 12 se presentan los mapeos elementales obtenidos mediante MEB-EED, en los que la intensidad de color en cada imagen está relacionada con la concentración del elemento. En la Fig. 12 a, para el catalizador 1ZnO-30TiO₂ se puede apreciar que las concentraciones obtenidas para cada elemento están acorde a los porcentajes reportados en el Anexo C, el oxígeno que se encuentra en mayor porcentaje con respecto al resto de los elementos es el que presenta la mayor concentración en el mapeo. En contraste; el zinc al presentarse en un porcentaje bajo, con respecto a los demás elementos, presenta una concentración menor respecto al titanio, lo que está acorde con los porcentajes de impregnación de cada metal en el catalizador.

En la figura 12 b se presenta el mapeo obtenido mediante MEB-EED del catalizador 5ZnO-30TiO₂. En el que se observa que el zinc, en comparación al catalizador 1ZnO-30TiO₂, presenta una concentración de ZnO mucho mayor, debido a que su porcentaje es mayor. En los demás elementos (Si, Ti, O) las intensidades se mantienen prácticamente iguales a las de 1ZnO-30TiO₂, debido a que los porcentajes de estos elementos se mantienen sin cambio significativos, esto de acuerdo con lo reportado en el Anexo C.

Con estos resultados se puede explicar lo obtenido mediante fisisorción de N₂, la disminución en las propiedades estructurales se debe el depósito de los metales en cada uno de los catalizadores y el aumento de su concentración en cada catalizador, esto ocasiona ocupación de los poros del SBA-15. Además, al hacer la comparación de los mapeos de los catalizadores 1ZnO-30TiO₂ y 5ZnO-30TiO₂ se aprecia que al aumentar la carga de ZnO esta se distribuye de manera uniforme dentro de la estructura TiO₂/SBA-15, lo cual podría explicar que el diámetro de poro con respecto al 30TiO₂ no haya presentado cambios significativos.

6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la figura 13 se muestran imágenes representativas de MET del soporte SBA-15 y del catalizador 30TiO₂, donde se puede observar que los canales del SBA-15 (Fig. 13 a) están ordenados uniformemente, así como el arreglo hexagonal esperado en este soporte, lo cual es congruente con la isoterma tipo IV y el ciclo de histéresis H1 que presentó en la fisisorción de N₂. Efectuando un acercamiento sobre esta, (Fig. 13 b) podemos observar que los canales se encuentran sin ninguna aglomeración de material; los canales se encuentran libres, ya que no se han impregnado con ningún metal.

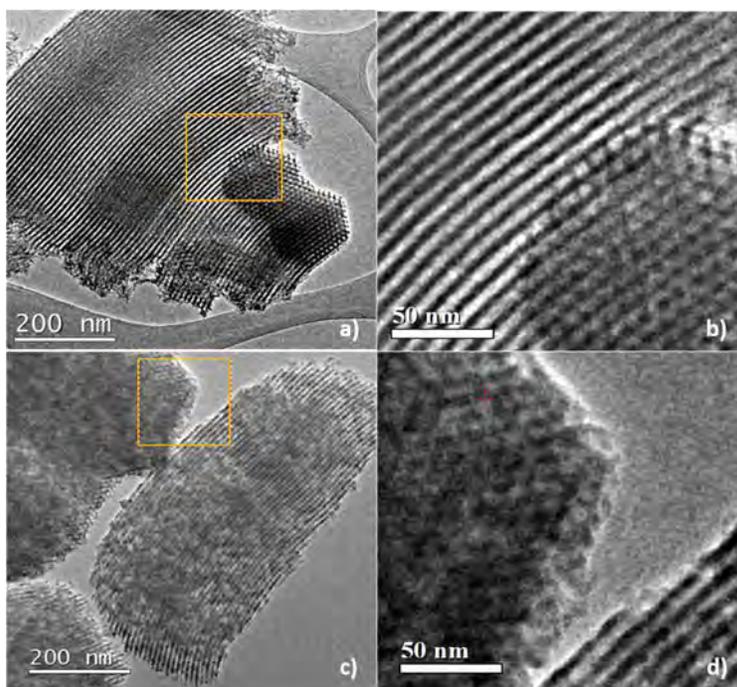


Figura 13. Micrografía MET de SBA-15 (a, b) y 30TiO₂ (c, d).

Al concretar la impregnación con 30% de TiO₂ (Fig. 13 c y d) se observa que el ordenamiento de los canales se mantiene de manera uniforme, lo que concuerda con la isoterma que presentó este catalizador en la fisisorción de N₂. En la imagen se puede apreciar que algunas zonas presentan color más intenso, esto ocurre debido a que se depositaron partículas de TiO₂. Estas partículas presentan diferentes tamaños, las más grandes (~10 nm) bloquean las entradas de los poros provocando aglomeración del metal dentro del SBA-15, esta aglomeración genera tapones en los poros que explican la disminución en las propiedades texturales, como el volumen de poro y diámetro de poro, observados en la caracterización por fisisorción de N₂.

6.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (ERD)

En la figura 14 se presentan los espectros de reflectancia difusa UV-visible de los catalizadores preparados y referencias de TiO₂. Se observa que la energía de borde de adsorción de los catalizadores soportados sobre SBA-15 se desplaza hacia la región azul del espectro en comparación con las referencias TiO₂ nanopolvo y TiO₂ Degussa

P-25; a longitudes de onda más bajas, se necesita una mayor energía para pasar un electrón de la banda de valencia a la de conducción.

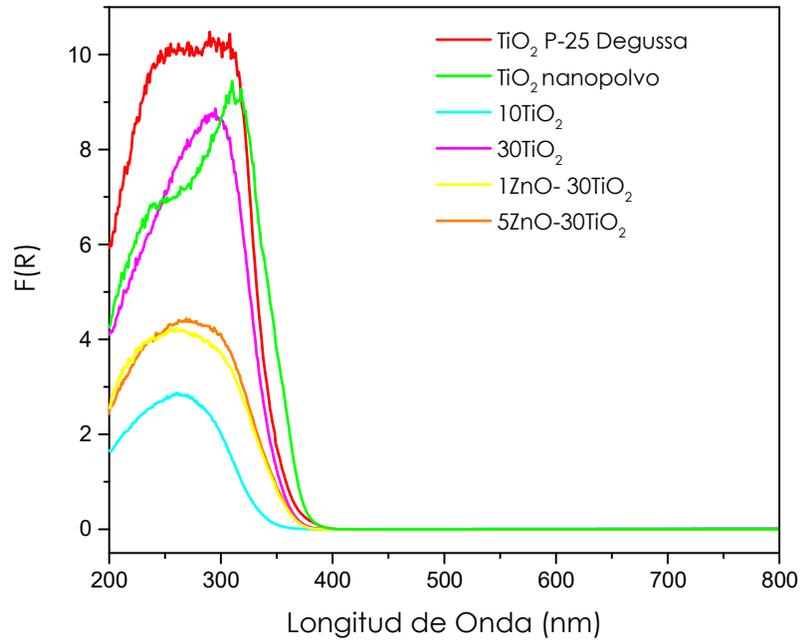


Figura 14. Espectros de reflectancia difusa UV-visible de referencias TiO₂ y catalizadores preparados.

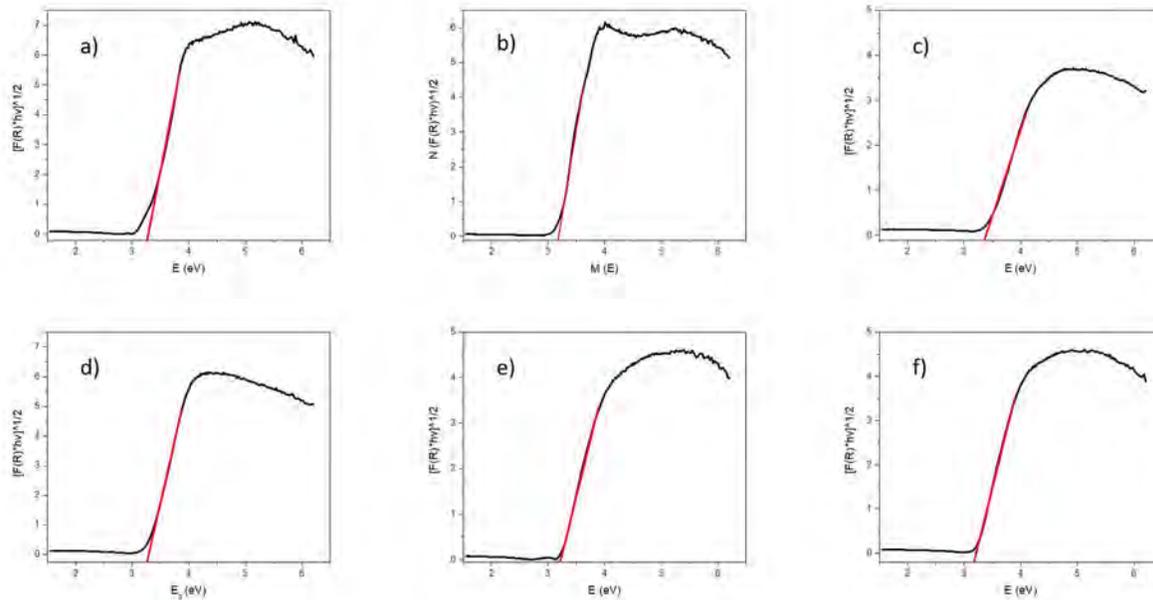


Figura 15. Espectros de reflectancia difusa UV-visible transformados para la determinación de energía de borde de absorción de: a) P-25 Degussa, b) TiO_2 nanopolvo, c) 10TiO_2 , d) 30TiO_2 , e) $1\text{ZnO}-30\text{TiO}_2$, f) $5\text{ZnO}-30\text{TiO}_2$.

En la figura 15 se presentan los espectros de reflectancia difusa UV-visible después de ejecutar el tratamiento de datos para obtener los valores de E_g , los cuales se encuentran reportados en la tabla 4. Se llevaron a cabo ajustes de las pendientes en cada uno de los espectros de reflectancia, explicados en el Anexo D, donde la intersección de la recta con el eje X da el valor de la energía de borde de absorción para cada uno de los catalizadores y referencias. Para las referencias TiO_2 Degussa P-25 y TiO_2 nanopolvo, presentaron valores de E_g cercanos al reportado en la literatura (3.2 eV) de 3.22 y 3.17, respectivamente. Por otra parte, para los catalizadores preparados, el band-gap obtenido resultó tener un valor similar o mayor que los catalizadores de referencia. Cuando la carga de titanio aumenta, el E_g disminuye, esto puede atribuirse a los efectos cuánticos del TiO_2 ocasionados por el aumento del tamaño de cristal del semiconductor. En los catalizadores dopados, el aumento en la carga de ZnO provocó nuevamente una disminución en el valor del band-gap, con respecto a 30TiO_2 .

6.5 Difracción de rayos X

En la figura 16 se muestran los patrones de DRX de los catalizadores $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$, $\text{ZnO-TiO}_2/\text{SBA-15}$, así como el SBA-15 y las referencias de TiO_2 .

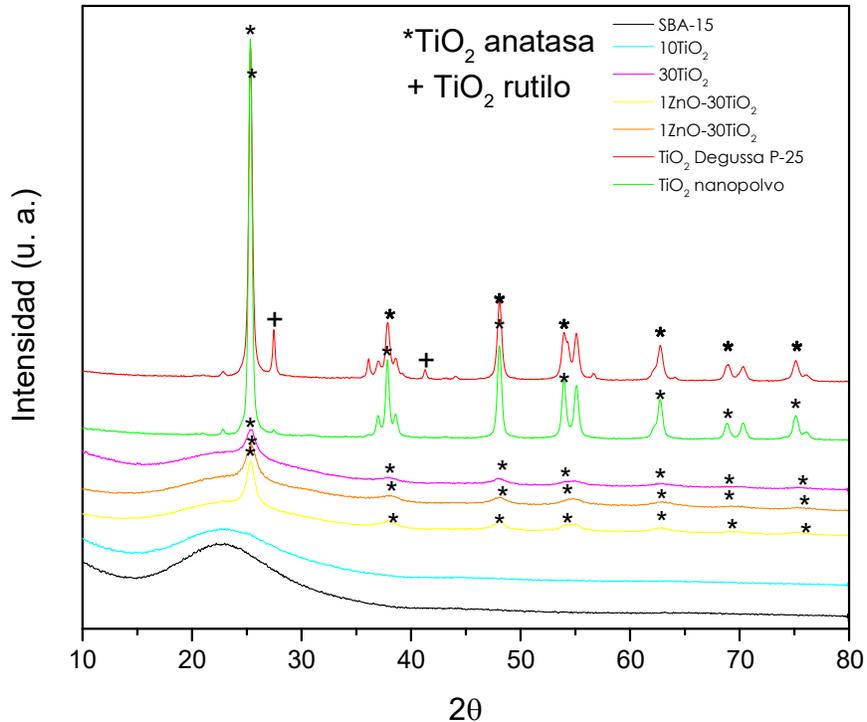


Figura 16. Patrones de DRX de referencias de TiO_2 y catalizadores preparados.

Para el catalizador TiO_2 Degussa P-25, su difractograma muestra picos relacionados a los planes cristalinos de la fase anatasa de TiO_2 (tarjeta JCPDS-ICDD 84-1285), de igual manera se aprecian picos relacionados a la fase rutilo (tarjeta JCPDS-ICDD 88-1172), lo que indica que este material es una mezcla de ambas fases del semiconductor (ver Anexo E). Por otra parte, el difractograma para TiO_2 nanopolvo solamente muestra picos relacionados a la fase anatasa de TiO_2 , lo que indica que este material solamente está conformado por una fase. El difractograma del SBA-15 sólo presenta una señal amplia entre 15° y 35° (2θ) y no se observa ningún pico de difracción, debido a que es un material amorfo. En el catalizador 10- TiO_2 , además de presentarse esta banda

amplia del SBA-15, también se observa un pequeño hombro a $\sim 25.3^\circ$ (2θ) que corresponde a la presencia del TiO_2 , la ausencia de reflexiones y ésta débil señal es indicativa de que el TiO_2 se encuentra disperso en un tamaño pequeño de partícula (< 5 nm) el cual no es detectable por esta técnica de caracterización. Al aumentar la carga de TiO_2 , en el catalizador con 30% se observan picos de difracción, correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 (Anexo E).

En los catalizadores dopados con ZnO se aprecian los mismos picos de difracción correspondientes a la fase anatasa que en el catalizador 30 TiO_2 . Por otro lado, no se detectaron picos de difracción relacionados al ZnO. Esto puede deberse a que las cargas de ZnO en los catalizadores son pequeñas. De acuerdo con los resultados de DRX, MEB y MET reportados, así como las propiedades texturales, el ZnO está bien disperso sobre el SBA-15, lo cual también explica que estos picos no sean detectables para el equipo. Por otro lado, se observa que el pico de difracción correspondiente al plano cristalográfico (1 0 1) de la fase anatasa, situado a 25° (2θ), es de una mayor intensidad en los catalizadores dopados en relación con el catalizador 30 TiO_2 .

Tabla 4. Valores de banda prohibida y tamaño de cristal para los catalizadores.

Catalizador	Banda prohibida (eV)	Tamaño de cristal fase anatasa (nm)
TiO_2 Degussa P-25	3.22	14.7
TiO_2 Nanopolvo	3.17	16.2
10 TiO_2	3.35	n.d.
30 TiO_2	3.26	4.4
1ZnO-30 TiO_2	3.23	2.2
5ZnO-30 TiO_2	3.19	0.9

En la tabla 4 se presentan los valores de la banda prohibida de los catalizadores y las referencias de TiO_2 , así como los tamaños de cristal determinados mediante la ecuación de Scherrer. Se observa que las referencias de TiO_2 presentan los valores más altos de tamaño de cristal y por ende los valores más bajos de band-gap (Tabla 4). En el

catalizador 10TiO₂ no se pudieron detectar picos correspondientes a la fase anatasa de TiO₂ y presentó el valor de banda prohibida más alto de todos debido a que el tamaño de cristal es muy pequeño, como se comentó anteriormente. Al aumentar la carga de TiO₂ en el catalizador 30TiO₂ se pudieron detectar picos de anatasa y determinar así el tamaño de cristal, obteniendo un valor de 8.8 nm (Anexo F), lo que hizo disminuir su valor de band-gap a 3.26 eV. Para los catalizadores 1ZnO-30TiO₂ y 5ZnO-30TiO₂, el tamaño de cristal calculado disminuyó respecto al 30TiO₂ a medida que aumentó la carga de ZnO, esto lo explica Nair y cols. [34] como una contracción de la red cristalina en la dirección axial cuando se sustituye el titanio por el zinc.

6.6 Actividad fotocatalítica

Los catalizadores de SBA-15 modificados con TiO₂ y ZnO y las referencias TiO₂ Degussa P-25 y TiO₂ nanopolvo fueron evaluados en la degradación fotocatalítica del AM, con irradiación UV, así como en el equilibrio de adsorción-desorción para AM en la superficie de los catalizadores. El SBA-15 no fue evaluado en estas reacciones, su nula adsorción fue probada por Acosta Silva [26], en otro trabajos no se ha observado actividad fotocatalítica de este soporte.

Tabla 5. Capacidades de adsorción de AM en los catalizadores y referencias de TiO₂.

Catalizador	Capacidad de adsorción (mg AM/mg catalizador)
TiO ₂ Degussa P-25	2.78E-3
TiO ₂ Nanopolvo	8.63E-3
10TiO ₂	4.84E-2
30TiO ₂	4.39E-2
1ZnO-30TiO ₂	5.14E-2
5ZnO-30TiO ₂	8.17E-2

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica se realizaron dos reacciones, la primera reacción constaba de dos etapas, adsorción y radiación UV, en la etapa de adsorción se evaluó la adsorción del AM durante 2 horas, hasta alcanzar el equilibrio.

a) Reacción con adsorción e irradiación UV:

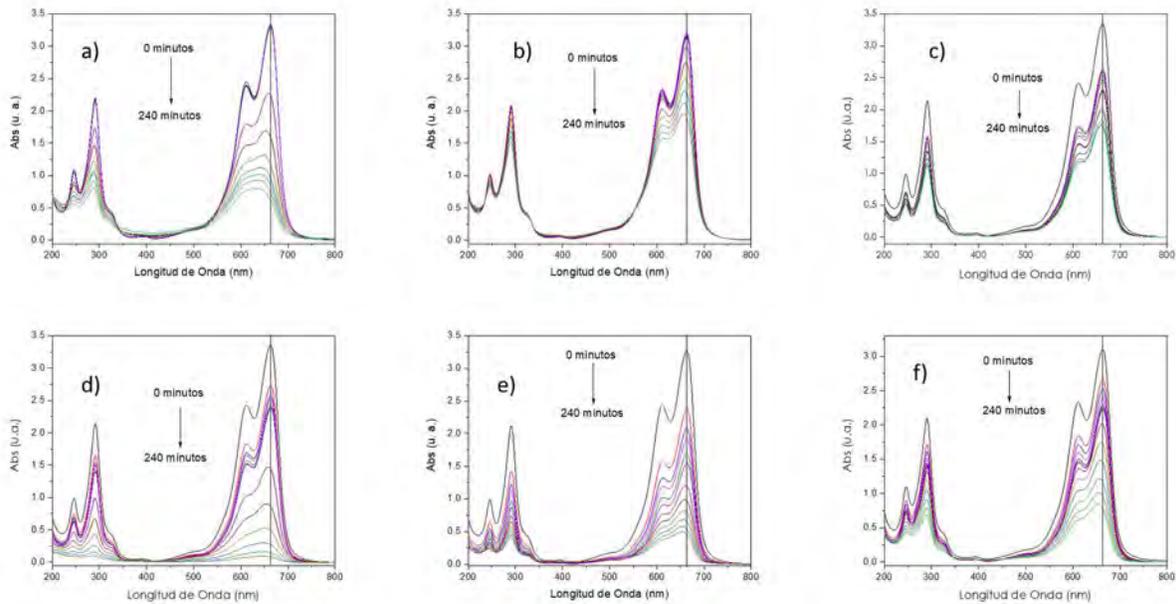


Figura 17. Degradación fotocatalítica de AM con adsorción y radiación UV con a) TiO₂ Degussa P-25, b) TiO₂ nanopolvo, c) 10TiO₂, d) 30TiO₂, e) 1ZnO-30TiO₂, f) 5ZnO-30TiO₂.

En la Figura 17 se presentan los espectros de absorción UV-visible de la evolución de la concentración del AM en las etapas de adsorción y radiación con UV de los catalizadores de SBA-15 modificados con TiO₂ y ZnO y las referencias TiO₂ Degussa P-25 y TiO₂ nanopolvo. En éstos se observó la disminución de la absorción de la banda característica de AM, indicando la decoloración y/o degradación del colorante. Para seguir la decoloración del AM se siguió la señal más intensa, situada a 663 nm, y con esto se construyó el gráfico C/C_0 vs t. En esta primera reacción, previo a la evaluación de la actividad fotocatalítica, se dio una etapa de adsorción del colorante en los materiales, por 120 minutos, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción, posteriormente se dio la etapa de radiación de luz UV por 120 minutos.

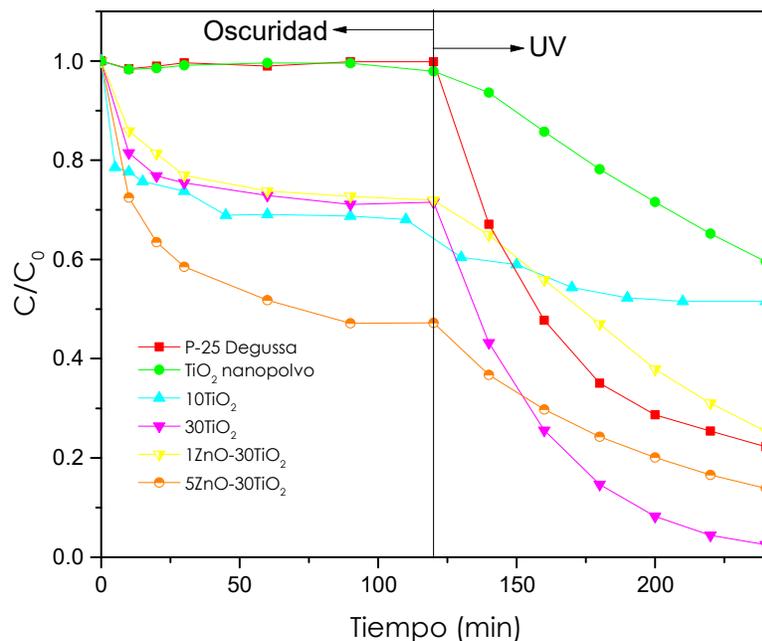


Figura 18. Evolución de la concentración del AM en función del tiempo en las etapas de adsorción y bajo irradiación UV en los catalizadores preparados y referencias de TiO₂ nanopolvo y TiO₂ Degussa P-25 para comparación.

En la figura 18 se presenta el cambio en la concentración del AM de los catalizadores preparados y las referencias de TiO₂.

En la tabla de 5 se muestran las capacidades de adsorción y las constantes aparentes de reacción (k_{app}) de los catalizadores y referencias de TiO₂, su cálculo se explica en el Anexo G. Se observa que las referencias de TiO₂ presentan los valores de capacidad de adsorción más bajos, estos resultados concuerdan con lo obtenido mediante fisisorción de N₂, donde las referencias presentaron isothermas y valores de área superficial muy bajos, correspondientes a materiales no porosos, por lo que el colorante no puede ser adsorbido en estos materiales. Los valores de q_e (capacidad de adsorción) fueron calculados mediante la etapa de adsorción de la primera reacción, mientras que las k_{app} fueron calculados con la segunda reacción, solamente con radiación UV.

En la primera etapa de la reacción, las referencias de TiO₂ nanopolvo y TiO₂ P-25 Degussa no mostraron adsorción del colorante (Tabla 5) debido a que son materiales no porosos con área superficial muy baja, como se observó en los resultados de fisisorción de N₂. Por otro lado, en los catalizadores soportados sobre SBA-15 la adsorción del colorante fue mucho mayor, lo que muestra que tienen una mayor capacidad de adsorción (Tabla 5), lo cual es de esperarse acorde con los resultados de fisisorción de N₂. Por otro lado, los catalizadores con 10 y 30% de TiO₂ mostraron capacidades de adsorción mayores con respecto a las referencias, de $4.88 \cdot 10^{-2}$ y $4.42 \cdot 10^{-2}$, respectivamente, esto debido a que se encuentran soportados sobre el SBA-15, lo cual aumenta el área superficial. Cuando la carga de TiO₂ aumenta de 10 a 30% p/p, la capacidad de adsorción disminuye ligeramente, esto se debe a que el TiO₂ es depositado en los poros de SBA-15 de manera no uniforme y crea aglomeraciones en los canales, reduciendo así el área superficial del catalizador, de acuerdo con lo observado en fisisorción de N₂ y las imágenes obtenidas de este material mediante MET. La adsorción de AM en ambos catalizadores fue muy similar, dando valores de ~70%, debido a que sus capacidades de adsorción son de valores muy similares, mencionados anteriormente. Esto se puede explicar debido a que el SBA-15 tiene un punto isoeléctrico (PIE) de ~2 [16], además de que para el TiO₂ en agua éste es de ~6 [35], y considerando que el pH de la solución del colorante tenía un valor de 7, la superficie del soporte se encontraba cargada negativamente, de modo que, al tener el AM una configuración iónica catiónica [16], da como resultado una atracción electrostática entre la molécula del colorante y la superficie del catalizador, obteniéndose una mayor adsorción.

El catalizador dopado con 1% ZnO mostró una adsorción bastante similar a la de catalizador con 30% de TiO₂ (Tabla 5), por lo que se concluye que al depositar una carga baja de ZnO no influye de manera significativa en la capacidad de adsorción del AM. De acuerdo con los resultados de fisisorción de N₂ y MEB, el ZnO se deposita de una manera uniforme a lo largo del material, ya que, como se mencionó anteriormente, la adición de este semiconductor no ocasiona ninguna disminución en el diámetro de poro; sin embargo, si provoca una disminución tanto en el área superficial, como en el volumen de poro.

El catalizador con dopaje de 5% de ZnO presentó una mayor disminución en la concentración de AM que el resto de los catalizadores, mostrando una adsorción del 50% con respecto de la concentración inicial del colorante, alcanzando el equilibrio de adsorción aproximadamente a los 90 minutos. Este aumento en la capacidad puede ser explicado de acuerdo a Nair y cols. [34], quienes prepararon catalizadores de ZnO soportados en TiO₂ y los evaluaron en la degradación de AM con luz UV, explican que una de las maneras de mejorar la actividad fotocatalítica de un catalizador es dopando con un sustituto de bajo nivel en los sitios catiónicos/aniónicos, los centros foto-activos en el material dopado pueden ser átomos de oxígeno, lugares vacíos cerca del dopante o el dopante en sí, los efectos del dopaje inducidos promueven la adsorción de los reactivos, por lo que al aumentar la cantidad del dopante, ZnO, aumenta la capacidad de adsorción del catalizador, sin embargo, este aumento en la capacidad de adsorción puede ser contraproducente, pues en el caso específico del AM si se adsorbe mayor cantidad de colorante en la superficie del catalizador esto puede impedir el acceso de la luz UV y con esto la activación del catalizador, disminuyendo así su actividad fotocatalítica.

Al iniciar la etapa de irradiación con luz UV, la referencia de TiO₂ nanopolvo dio una degradación del colorante muy baja respecto al resto de los materiales, del 40% al llegar a los 240 minutos, siendo la menor de todos los catalizadores, mientras que la referencia de TiO₂ Degussa P-25 al iniciar esta segunda etapa dio una disminución en la concentración muy notoria (Figura 18), hasta llegar a los 180 minutos (después de 60 minutos de exposición a la luz UV), a partir de este punto la disminución fue más lenta, obteniendo una degradación del ~78% del AM al final de la reacción.

Como se mencionó anteriormente, el catalizador 10TiO₂ presentó una adsorción similar a la de los catalizadores 30TiO₂ y 1ZnO-30TiO₂, sin embargo, en esta segunda etapa la disminución de la concentración del AM fue muy lenta, obteniendo una degradación al final de la reacción de ~50% con respecto a la concentración inicial. El catalizador 30TiO₂ presentó la mayor actividad fotocatalítica de degradación con respecto a los demás catalizadores y referencias de TiO₂, obteniendo un porcentaje de degradación

de ~98% al finalizar la reacción (Fig. 18). En el caso de los catalizadores dopados, se observa que al tener la carga de 1% de ZnO la adsorción fue muy similar que para el catalizador 30TiO₂ a pesar de que el PIE del ZnO es de ~9, indicando que los sitios de ZnO se encuentran cargados positivamente por lo que no se esperaría que presentaran atracción electroestática, esto sugiere que la cantidad adicionada de ZnO no afecta de manera significativa las propiedades del catalizador. Sin embargo, al iniciar la etapa de radiación de luz UV, se observó una disminución en la velocidad de degradación del colorante, llegando al ~77%. De este modo, la carga de 1%ZnO si afecto de manera negativa la capacidad de degradación del catalizador 30TiO₂ para el AM (Fig. 18). Mientras tanto, al adicionar 5% de ZnO la capacidad de adsorción aumentó de manera significativa en el catalizador 5ZnO-TiO₂ (Tabla 5), la velocidad de degradación hacia el AM disminuyó aún más comprado con 30TiO₂, obteniendo una degradación total del 83% a los 240 minutos, quedando por debajo del catalizador 30TiO₂ (Fig. 18).

b) Reacción con irradiación UV:

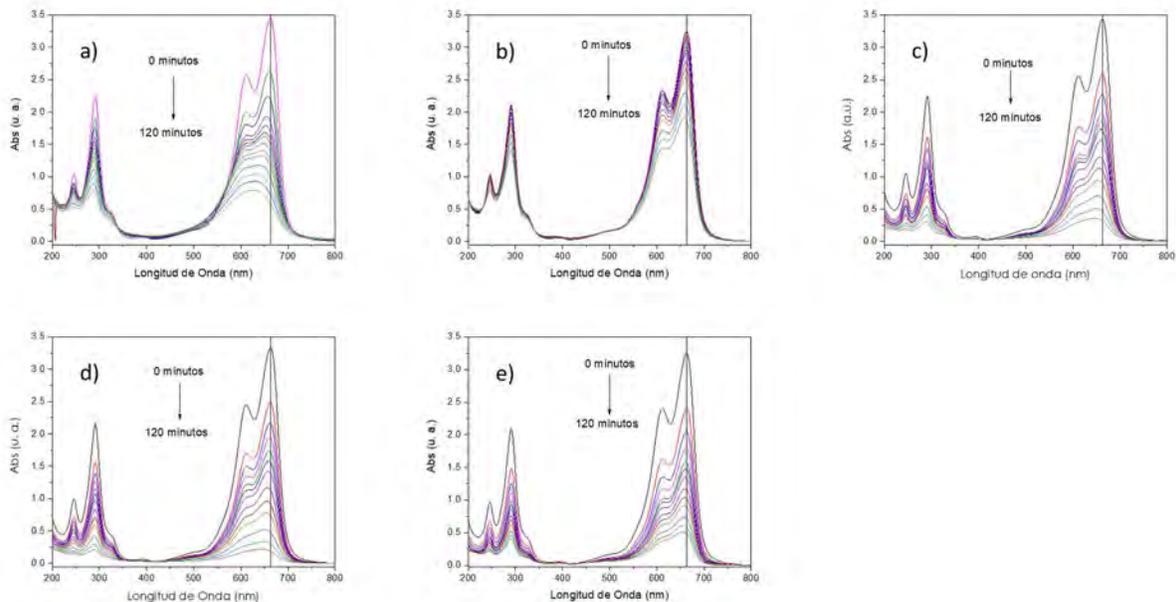


Figura 19. Degradación fotocatalítica del AM sin adsorción con UV con a) TiO₂ Degussa P-25, b) TiO₂ nanopulvo, c) 10TiO₂, d) 30TiO₂, e) 5ZnO-30TiO₂.

Para comparar la actividad fotocatalítica de los catalizadores a la misma concentración de la solución de AM, en esta segunda reacción la radiación con luz UV se mantuvo encendida desde el inicio y el sistema se cubrió con una caja para evitar la contribución de la luz solar en la degradación.

En la Figura 19 se presentan los espectros de absorción UV-visible de la evolución de la concentración de AM para los catalizadores preparados, así como los materiales de referencia TiO_2 , bajo la irradiación de luz UV, donde se observó la disminución de la absorción de la banda a 663 nm, indicando la degradación del colorante.

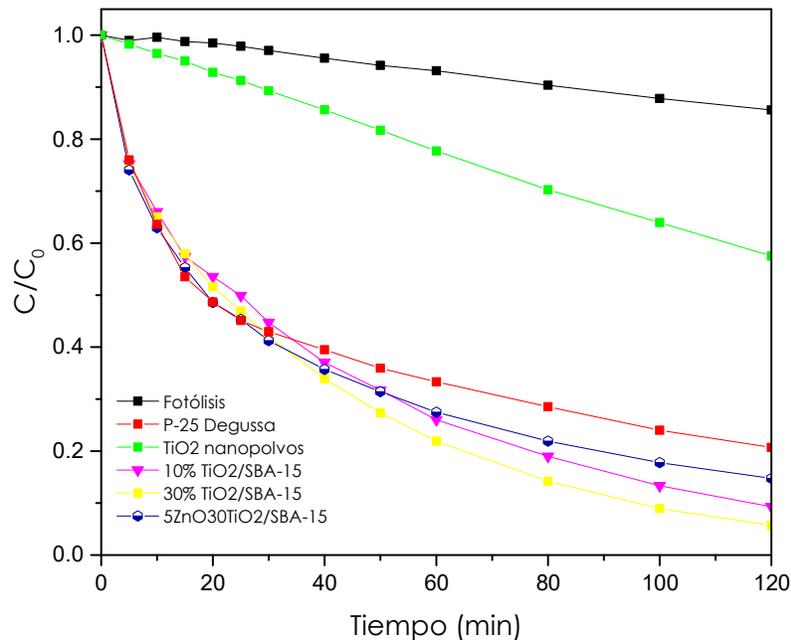


Figura 20. Degradación fotocatalítica del AM con los catalizadores preparados sin la etapa previa de adsorción de AM por 120 minutos. Se incluyen referencias para fines comparativos.

La figura 20 muestra la evolución de la concentración del AM durante la reacción, únicamente con la radiación de luz UV para los catalizadores y referencias de TiO_2 . En esta segunda reacción también se realizó la fotólisis del colorante (solución de AM + lámpara UV) con el objetivo de descartar que la degradación obtenida con los

catalizadores y referencias fuera solamente adjudicada a la radiación de la luz UV, lo cual fue confirmado ya que se observó un bajo porcentaje de degradación (< 20%).

Tabla 6. Constantes aparentes para la degradación de AM de los catalizadores y referencias de TiO₂.

Catalizador	K _{app} (min ⁻¹)
TiO ₂ Degussa P-25	0.0172
TiO ₂ Nanopolvo	0.0046
10TiO ₂	0.0184
30TiO ₂	0.0226
1ZnO-30TiO ₂	0.0089
5ZnO-30TiO ₂	0.0145

En la tabla 6 se presentan las constantes aparentes para la degradación de AM de los catalizadores preparados y referencias TiO₂.

La degradación de AM para TiO₂ nanopolvo fue ~40%, obteniendo la constante aparente más baja de todos los catalizadores probados ($k_{app}=0.0046 \text{ min}^{-1}$). Por otra parte, la referencia TiO₂ Degussa P-25, dio una degradación ~80% al final de la reacción y una constante aparente mayor a la referencia de TiO₂ nanopolvo ($k_{app}=0.0172 \text{ min}^{-1}$).

Al depositar la TiO₂ sobre el SBA-15, en el catalizador 10TiO₂ la constante aparente aumentó respecto al P-25 Degussa ($k_{app}=0.0184 \text{ min}^{-1}$), dando una degradación de AM de ~90% después de los 120 minutos; por otra parte, el catalizador 30TiO₂ tuvo un aumento considerable en la k_{app} (0.0226 min^{-1}) respecto al P-25 Degussa, siendo la constante más grande de todos los catalizadores, dando una degradación final del AM de ~98% al cabo de 120 minutos.

Cuando se adicionó el ZnO al catalizador 30TiO₂, en el caso de 1% de ZnO la constante de velocidad tuvo una reducción del 60% con respecto al catalizador 30TiO₂, indicando una disminución en la actividad fotocatalítica, dando una degradación de AM del ~75% al final de la reacción. Sin embargo, al adicionar una mayor carga de ZnO, 5%, el valor de la constante aparente aumentó aproximadamente a la mitad del valor del catalizador 30TiO₂ ($k_{app}=0.014 \text{ min}^{-1}$), obteniendo una degradación del AM al final de la reacción de ~85%, quedando por debajo del catalizador 10TiO₂, lo que indica que la adición del ZnO disminuye la actividad fotocatalítica del catalizador, pero aumenta su capacidad de adsorción. Al comparar los catalizadores 1ZnO-30TiO₂ y 5ZnO-30TiO₂ se observa que tanto la actividad fotocatalítica como la capacidad de adsorción aumentó con la carga de ZnO de modo que estos dos influyen directamente en la degradación fotocatalítica del AM.

7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores soportados en SBA-15 modificados con TiO_2 y ZnO . Mediante el método de impregnación incipiente el depósito de los óxidos metálicos fue muy cercano al teórico calculado, esto fue comprobado mediante las técnicas de fisisorción de N_2 , MEB y MET, en las cuales se observó la disminución de las propiedades texturales del SBA-15 debido al depósito de los óxidos metálicos en los canales del SBA-15.

Cuando el catalizador 30TiO_2 se dopa con ZnO se observó que la capacidad de adsorción del colorante en la estructura del soporte SBA-15 aumentó respecto al catalizador 30TiO_2 . Sin embargo, la adición de este semiconductor en los catalizadores provocó una disminución de la actividad fotocatalítica de este, por lo que al final de la reacción la degradación total del colorante otorgó un valor menor.

Las pruebas de caracterización de 10TiO_2 y 30TiO_2 demostraron que el catalizador estuvo esparcido de manera uniforme a lo largo del soporte SBA-15, al igual que al adicionar el ZnO , no se presentaron disminuciones en propiedades texturales.

Al efectuar la evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores preparados, a pesar de que la capacidad de adsorción fue mucho mayor con respecto al resto de los catalizadores. La mejor actividad fotocatalítica fue presentada por el catalizador 30TiO_2 , por lo que este catalizador fue el mejor de todos los preparados, incluso que los catalizadores dopados con otro semiconductor (ZnO).

8. ANEXOS

8.1 Anexo A. Cálculo de las cantidades para la impregnación de TiO₂ y ZnO sobre SBA-15.

Cálculo para la preparación del catalizador 10TiO₂:

- Se tomó como base para el cálculo 0.3 g de SBA-15 a impregnar, a partir de esta masa que representa el 90% del catalizador se calculó la masa total del catalizador y la masa de TiO₂:

$$masa_{cat} = \frac{(100\%)(masa_{SBA-15})}{(90\%)} = \frac{(100\%)(0.3 \text{ g})}{(90\%)} = 0.333 \text{ g}$$

$$masa_{TiO_2} = masa_{cat} - masa_{SBA-15} = 0.333 \text{ g} - 0.3 \text{ g} = 0.033 \text{ g}$$

- Con la masa de TiO₂, se calcularon los moles de TiO₂, las mol de isopropóxido de titanio (IV) y su concentración en el volumen de poro para la masa de SBA-15 usada:

$$mol_{isopropóxido} = mol_{TiO_2} = \frac{masa_{TiO_2}}{PM_{TiO_2}} = \frac{0.033 \text{ g}}{79.87 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4.17 * 10^{-4} \text{ mol}_{TiO_2}$$

$$C_{isopropóxido} = \frac{mol_{isopropóxido}}{\text{volumen de poro}} = \frac{4.17 * 10^{-4} \text{ mol}_{isopropóxido}}{1 \text{ mL}} = \frac{4.17 * 10^{-4} \text{ mol}_{isopropóxido}}{\text{mL}}$$

- Se calcularon los mL de isopropóxido necesarios para preparar una solución de 5 mL de isopropóxido, que contuviera los moles de isopropóxido necesarias en 1 mL de la nueva solución

$$mol_{isopropóxido} = (C_{isopropóxido})(\text{mL solución}) = \left(4.17 * 10^{-4} \frac{\text{mol}_{isopropóxido}}{\text{mL}}\right)(5 \text{ mL}) = 2.09 * 10^{-3} \text{ mol}_{isopropóxido}$$

$$masa_{isopropóxido} = (mol_{isopropóxido})(PM_{isopropóxido}) = (2.09 * 10^{-3} mol) \left(284.26 \frac{g}{mol}\right) = 0.593 g$$

$$mL_{isopropóxido} = \left(\frac{masa_{isopropóxido}}{\rho_{isopropóxido}}\right) \left(\frac{1}{pureza_{isopropóxido}}\right) = \left(\frac{0.595 g}{0.97 \frac{g}{mL}}\right) \left(\frac{100 mL}{97 mL}\right) = 0.630 mL$$

- Se calcularon los mL de n-propanol a emplear para la preparación de la disolución

$$mL_{n-propano} = mL_{solución} - mL_{isopropóxido} = 5 mL - 0.63 mL = 4.370 mL_{n-propano}$$

- Estos cálculos son análogos a los realizados para la preparación del catalizador 30TiO₂.

Cálculo para la preparación del catalizador 30TiO₂:

- Para la adición de ZnO al catalizador se tomó como base de cálculo 0.304 g de catalizador 30TiO₂, tomando esta masa como el 69% del total, y se calculó la masa de ZnO necesaria

$$masa_{cat} = \frac{(100\%)(masa_{30TiO_2})}{(70\%)} = \frac{(100\%)(0.304 g)}{(70\%)} = 0.435 g$$

$$masa_{ZnO} = masa_{cat} * \%ZnO^p/p = (0.435 g)(0.01) = 0.004 g$$

- Con la masa de ZnO, se calcularon los moles de ZnO, los moles de nitrato de zinc hexahidratado y su concentración en el volumen de poro para la masa de SBA-15 usada:

$$mol_{nitrato\ de\ zinc} = mol_{ZnO} = \frac{masa_{ZnO}}{PM_{ZnO}} = \frac{0.004 g}{81.41 \frac{g}{mol}} = 5.34 * 10^{-5} mol_{ZnO}$$

$$C_{\text{nitrato de zinc}} = \frac{\text{mol}_{\text{nitrato de zinc}}}{\text{volumen de poro}} = \frac{5.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{\text{nitrato de zinc}}}{0.1 \text{ mL}} = \frac{5.34 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{\text{nitrato de zinc}}}{\text{mL}}$$

- Se calcularon los g de nitrato de zinc hexahidratado necesarios para preparar una solución de 10 mL de nitrato de zinc, que contuviera las mol necesarias en 0.1 mL de la nueva solución

$$\text{mol}_{\text{nitrato de zinc}} = (C_{\text{nitrato de zinc}})(\text{mL solución}) = \left(4.34 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}_{\text{nitrato de zinc}}}{\text{mL}}\right)(10 \text{ mL}) = 0.0053 \text{ mol}_{\text{nitrato de zinc}}$$

$$\text{masa}_{\text{nitrato de zinc}} = (\text{mol}_{\text{nitrato de zinc}})(PM_{\text{nitrato de zinc}}) = (0.0053 \text{ mol}) \left(297.49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 1.59 \text{ g}$$

$$\text{masa}_{\text{nitrato de zinc comercial}} = (\text{masa}_{\text{nitrato de zinc}}) \left(\frac{1}{\text{pureza}_{\text{nitrato de zinc}}}\right) = (1.59 \text{ g}) \left(\frac{100 \text{ g}}{98 \text{ g}}\right) = 1.62 \text{ g}$$

- Estos cálculos son análogos a los realizados para la preparación del catalizador 5ZnO-30TiO₂.

8.2 Anexo B. Determinación de las propiedades texturales del catalizador mediante fisorción de nitrógeno.

Para la determinación del área superficial específica se empleó el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller), basado en el modelo desarrollado por Langmuir extendido a la formación de multicapas. Para aplicar el modelo se hacen las siguientes consideraciones [36]:

- La adsorción se lleva a cabo en un sólido homogéneo donde se adsorbe una molécula de adsorbato por cada sitio de adsorción con la misma interacción.
- No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- Existe la adsorción en multicapas. La cantidad adsorbida en cada capa corresponde a la monocapa completa y las moléculas adsorbidas en la primera capa sirven como sitios de adsorción para la siguiente capa.

El método BET consiste en determinar el volumen de gas necesario para cubrir la superficie de poros internos y área externa con una monocapa completa de adsorbato.

Comúnmente, los puntos obtenidos en la isoterma de adsorción a presiones bajas ($P/P_0 < 0.3$) corresponden a la formación de la monocapa.

La forma lineal de la ecuación de BET en términos de presión parcial es la siguiente:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

Donde:

P = Presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P_0 = Presión de saturación del adsorbato.

V_{ads} = Volumen de gas adsorbido a la presión P a condiciones STP.

V_m = Volumen de gas requerido para la formación de la monocapa.

$C = K_1/K =$ constante de BET que relaciona la constante de equilibrio de adsorción de la formación de la primera capa adsorbida (K_1) con la constante de equilibrio de licuefacción (K).

Al graficar $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ en función de $\frac{P}{P_0}$ con presiones relativas de entre 0.05 hasta 0.3, se obtiene la gráfica de una línea recta como la de la Fig. 21, con ordenada al origen $b = \frac{1}{V_m C}$ y pendiente $m = \frac{C-1}{V_m C}$.

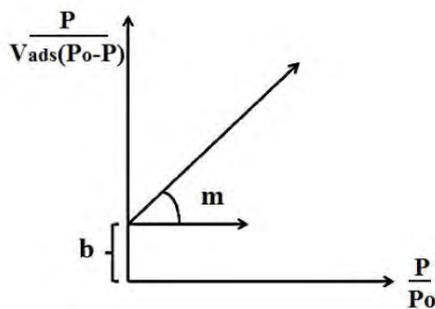


Figura 21. Representación gráfica de la forma linealizada de la ecuación BET.

A partir del cociente de la pendiente entre la ordenada al origen se halla el valor que cuantifica el volumen de gas que corresponde a la formación de la monocapa y la constante de BET.

$$V_m = \frac{1}{b+m} \qquad c = \frac{1}{V_m b}$$

Conociendo el valor de V_m puede calcularse el valor del área superficial por unidad de masa del material a través de la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V}$$

Donde:

S_{BET} = Área superficial específica o área BET [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]

N_A = Número de Avogadro = 6.022×10^{23} [moléculas mol^{-1}]

σ = Área ocupada en la superficie por una molécula adsorbida. Para el N_2 corresponde a 16.2×10^{-20} [$\text{m}^2 \text{molécula}^{-1}$]

V_m = Volumen de la monocapa a STP [mL g^{-1}]

V = Volumen de un mol de gas a STP [$22414 \text{ mL mol}^{-1}$]

En la determinación de la distribución de diámetro de poro de adsorción y desorción se empleó el modelo BJH (Barrett, Joyner y Halenda). Este modelo supone poros cilíndricos con igual longitud, además contempla que ocurren dos fenómenos de adsorción diferentes: adsorción física en las paredes de los poros y condensación capilar (en $P/P_0 > 0.4$).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma M \cos(\alpha)}{RT r \rho}$$

Donde:

P_0 = Presión de saturación

P = Presión a la que se llena el poro

M = Peso molecular

α = Ángulo de contacto del líquido con la pared del tubo capilar

r = Radio de curvatura del menisco

ρ = Densidad del líquido

R = Constante universal de los gases [$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

T = Temperatura [K]

γ = Tensión superficial del adsorbato

Para cada presión de equilibrio, existe un radio verdadero r_v , que es igual al radio r en la ecuación de Kelvin más un incremento δ que se asocia al espesor de la capa adsorbida. Por lo tanto, el radio del poro se puede calcular por medio de la siguiente ecuación:

$$r_v = r + \delta = -\frac{2\gamma M \cos(\alpha)}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \rho}$$

En el caso de la adsorción de nitrógeno, se puede determinar el espesor δ por medio de la ecuación empírica propuesta por Halsey:

$$\delta[\text{Å}] = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Posteriormente el diámetro de poro puede ser calculado con la siguiente ecuación:

$$D_p = 2r_v$$

Finalmente, graficando $\frac{dV}{d \log D_p}$ en función del diámetro de poro D_p se obtiene la distribución de diámetro de poro correspondiente.

8.3 Anexo C. Cálculo de los porcentajes de TiO₂ y ZnO, a partir de los porcentajes elementales obtenidos mediante análisis químico.

Tabla 6. Porcentajes elementales en los catalizadores preparados.

Catalizador	O %p/p	Si %p/p	Ti %p/p	Zn %p/p
10%TiO ₂ /SBA-15	59.6%	34.1%	6.44%	-
30%TiO ₂ /SBA-15	51.77%	30.07%	18.16%	-
1%ZnO30%TiO ₂ /SBA-15	54.4%	25.8%	19.1%	0.7%
5%ZnO30%TiO ₂ /SBA-15	50.5%	27.5%	17.5%	4.5%

- Se tomó como base 1 g de catalizador 10TiO₂ y se calculó la masa de titanio:

$$masa_{Ti} = (masa_{cat})(\%^{p/p} Ti) = (1 g)(6.44\%) = 0.0644 g_{Ti}$$

- Con la masa se calculan las mol de Ti:

$$mol_{Ti} = \frac{masa_{Ti}}{PM_{Ti}} = \frac{0.0644 g}{48 g/mol} = 0.0013 mol_{Ti}$$

- Se calculan las mol TiO₂:

$$mol_{O_{TiO_2}} = (2)(mol_{Ti}) = (2)(0.0013 mol) = 0.0026 mol_{O_{TiO_2}}$$

- Se calcularon los g de TiO₂ y O y el %p/p del semiconductor:

$$masa_{TiO_2} = (mol_{Ti})(PM_{Ti_2}) = (0.0013 mol) \left(79.866 \frac{g}{mol} \right) = 0.104 g_{TiO_2}$$

$$\% p/p TiO_2 = \frac{masa_{TiO_2}}{masa_{total}} * 100 = \frac{0.104g}{1g} * 100 = 10.4\% p/p$$

- Este cálculo es análogo para el catalizador 30TiO₂.
- Se tomó como base 1 g de catalizador 1ZnO-30TiO₂ y se calculó la masa de titanio y zinc:

$$masa_{Ti} = (masa_{cat})(\% p/p Ti) = (1 g)(23.5\%) = 0.235g_{Ti}$$

$$masa_{Zn} = (masa_{cat})(\% p/p Zn) = (1 g)(0.9\%) = 0.009g_{Zn}$$

- Con las masas se calculan las mol de los elementos Ti y Zn:

$$mol_{Ti} = \frac{masa_{Ti}}{PM_{Ti}} = \frac{0.235 g}{48 g/mol} = 0.004 mol_{Ti}$$

$$mol_{Zn} = \frac{masa_{Zn}}{PM_{Zn}} = \frac{0.009 g}{65.41 g/mol} = 0.0001 mol_{Zn}$$

- Se calculan los moles de TiO₂ y ZnO:

$$mol_{TiO_2} = (1)(mol_{Ti}) = (1)(0.004mol) = 0.004 mol_{TiO_2}$$

$$mol_{ZnO} = (1)(mol_{Zn}) = (1)(0.0001mol) = 0.0001mol_{ZnO}$$

- Se calcularon los g de TiO₂ y ZnO, y los %p/p de los semiconductores:

$$masa_{TiO_2} = (mol_{Ti})(PM_{TiO_2}) = (0.004mol) \left(79.866 \frac{g}{mol}\right) = 0.318g_{TiO_2}$$

$$masa_{ZnO} = (mol_{Zn})(PM_{ZnO}) = (0.0001mol) \left(81.409 \frac{g}{mol}\right) = 0.0087g_{ZnO}$$

$$\% p/p TiO_2 = \frac{masa_{TiO_2}}{masa_{total}} * 100 = \frac{0.318g}{1g} * 100 = 31.8\% p/p$$

$$\% p/p ZnO = \frac{masa_{ZnO}}{masa_{total}} * 100 = \frac{0.0087g}{1g} * 100 = 0.87\% p/p$$

- Este cálculo es análogo para el catalizador 5ZnO-30TiO₂.

8.4 Anexo D. Cálculo de los valores de band-gap para los catalizadores preparados y referencias de TiO₂

Los datos obtenidos mediante ERD UV-visible son $F(R)$ y longitud de onda (λ). Para obtener el valor de band-gap se emplea la función Kubelka-Munk (K-M) modificada, donde $n=2$ para TiO₂:

$$[F(R) * hv]^{1/n} = mE + b$$

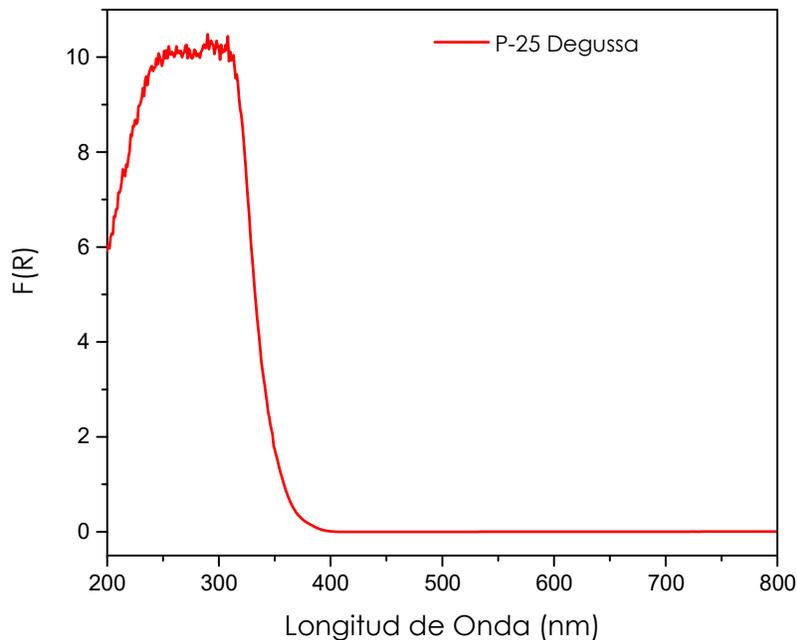


Figura 22. Espectro de ERD para TiO₂ Degussa P-25, de la función K-M.

Para poder emplear la función K-M modificada, se calculó la energía asociada a cada longitud de onda con las siguientes formulas $E = hv$ y $v = \frac{c}{\lambda}$, donde $h=4.14*10^{-15}$ eV*s y $c=3*10^{17}$ nm*s.

Con estos valores calculados se graficaron los valores de la $[F(R)*hv]^{1/2}$ contra la energía. En este nuevo tratamiento se obtiene un espectro con una sección lineal de

pendiente positiva, se extiende esta sección lineal hasta su intersección con el eje X, el valor correspondiente a la energía de banda prohibida.

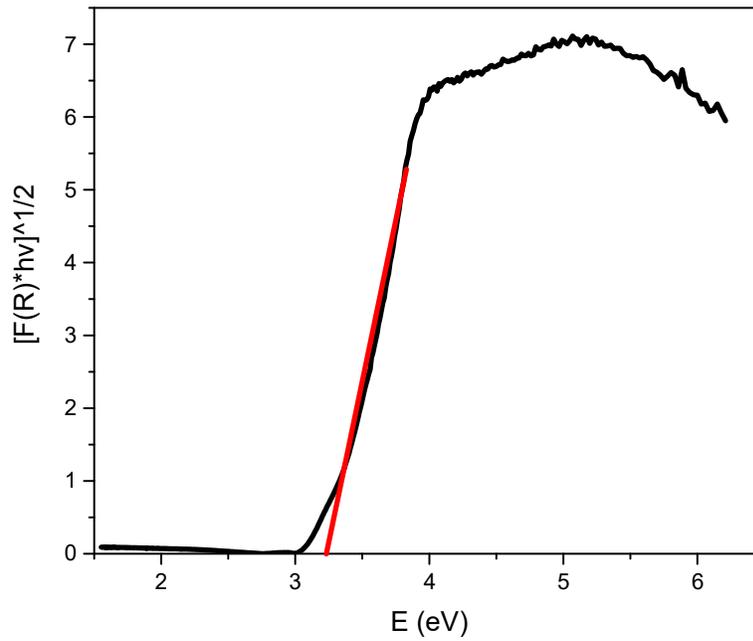


Figura 23. Espectro ERD para TiO_2 Degussa P-25 empleado la función K-M modificada con la intersección en el eje X.

8.5 Anexo E. Fichas cristalográficas para las fases anatasa y rutilo de TiO₂

Tarjeta JCPDS-ICDD 84-1285: Óxido de titanio fase anatasa, TiO₂

84-1285		Wavelength= 1.54060			
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.306	999*	1	0	1
	36.954	60	1	0	3
	37.80	188	0	0	4
Anatase, syn	38.570	72	1	1	2
	48.039	246	2	0	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	53.894	152	1	0	5
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.99	55.064	152	2	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	62.112	27	2	1	3
Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)	62.692	113	2	0	4
	68.767	48	1	1	6
	70.291	52	2	2	0
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	74.067	5	1	0	7
a: 3.7848(3) b: c: 9.5124(12) A: C: 2.5133	75.055	79	2	1	5
	76.038	21	3	0	1
α : β : γ : Z: 4 mp:	78.689	1	2	0	6
Ref: Ibid.	80.756	4	0	0	8
	82.163	5	3	0	3
	82.680	39	2	2	4
	83.161	17	3	1	2
Dx: 3.895 Dm: ICSD #: 202242					

Peak height intensity. R-factor: 0.037. O2 Ti type. PSC: 112. Structural reference: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.26.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Tarjeta JCPDS-ICDD 88-1172: Óxido de titanio fase rutilo, TiO₂

88-1172		Wavelength= 1.54060			
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	27.606	999*	1	1	0
	36.242	445	1	0	1
	39.438	66	2	0	0
Rutile, syn	41.444	167	1	1	1
	44.325	56	2	1	0
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	54.631	485	2	1	1
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.64	57.001	143	2	2	0
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	63.013	65	0	0	2
Ref: Kudoh, Y., Takeda, H., Physica B+C (Amsterdam), 139, 333 (1986)	64.483	68	3	1	0
	65.916	4	2	2	1
	69.442	156	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	70.126	79	1	1	2
a: 4.566(1) b: c: 2.948(2) A: C: 0.6456	72.889	9	3	1	1
	74.929	2	3	2	0
α : β : γ : Z: 2 mp:	76.932	18	2	0	2
Ref: Ibid.	80.260	8	2	1	2
	82.907	34	3	2	1
	84.879	22	4	0	0
	88.147	7	4	1	0
Dx: 4.317 Dm: ICSD #: 085492					

Peak height intensity. R-factor: 0.066. PSC: tP6. Structural reference: Kudoh, Y., Takeda, H., Physica B+C (Amsterdam), 139, 333 (1986). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 61.46.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

8.6 Anexo F. Cálculo del tamaño de cristal de los catalizadores preparados y referencias de TiO₂

Para el cálculo del tamaño de cristal se empleó la ecuación de Scherrer, que relaciona la anchura del pico y el tamaño de cristalito:

$$d_p = (k * \lambda) / (B \cos \theta)$$

Donde d_p es el tamaño de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9 y B , es la anchura del pico a altura media expresada en radianes menos la constante $b = 0.12$.

En el caso de los catalizadores, el valor para $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, la anchura de pico medio y el ángulo θ fue calculado mediante el programa OriginPro 9.1, agregando a la ecuación un factor de 57.3 para convertir grados a radianes.

Ejemplo para TiO₂ Degussa P-25:

$$d_p = \frac{(0.9 * 1.5406)}{\left((0.39 - 0.12) * \cos\left(\frac{25.34}{2}\right) \right)} * 57.3 = 147.3 \text{ \AA} = 14.7 \text{ nm}$$

8.7 Anexo G. Cálculo de las capacidades de adsorción de los catalizadores preparados y referencias de TiO₂.

Para el cálculo de las capacidades de adsorción se realizó una curva de calibración para azul de metileno, a la cual se le realizó una regresión lineal y se obtiene la ecuación de esta:

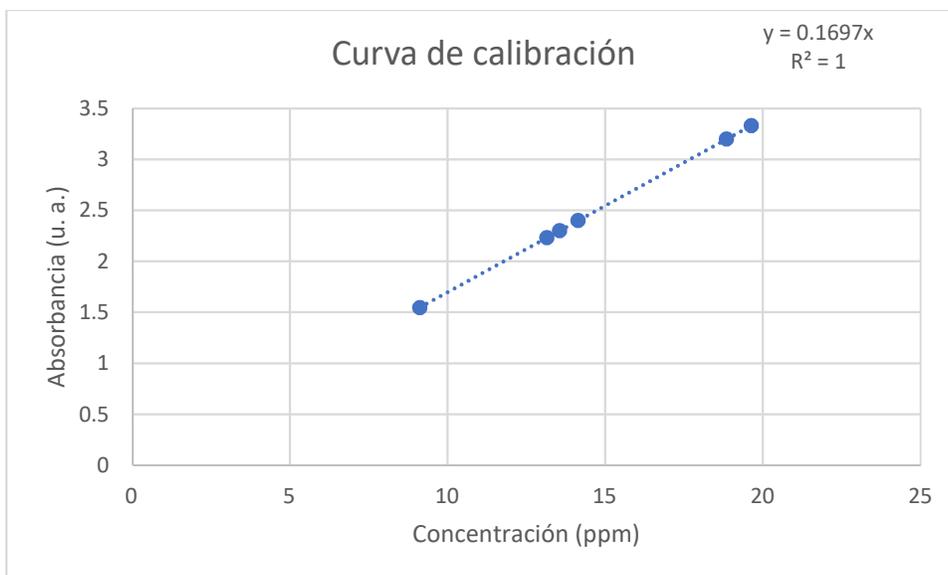


Figura 24. Curva de calibración para AM.

La ecuación de esta regresión lineal es $Abs = 0.1697C$, con esta ecuación se calculó la concentración de la solución de AM, a 120 minutos de la reacción a de la evaluación de la actividad fotocatalítica, para cada catalizador y finalmente se determinó la capacidad de adsorción mediante la fórmula $q_E = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_{cat}}$; donde $C_0 = 20$ ppm, $V = 150$ mL y $m_{cat} = 20$ mg.

Ejemplo para $10TiO_2$:

$$C_t = \frac{(Abs)}{0.1654} = \frac{(2.299)}{0.1654} = 13.55$$

$$q_E = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_{cat}} = \frac{(20 - 13.55ppm)(0.150L)}{(20mg)} = 4.84 * 10^{-2} \frac{mg AM}{mg cat}$$

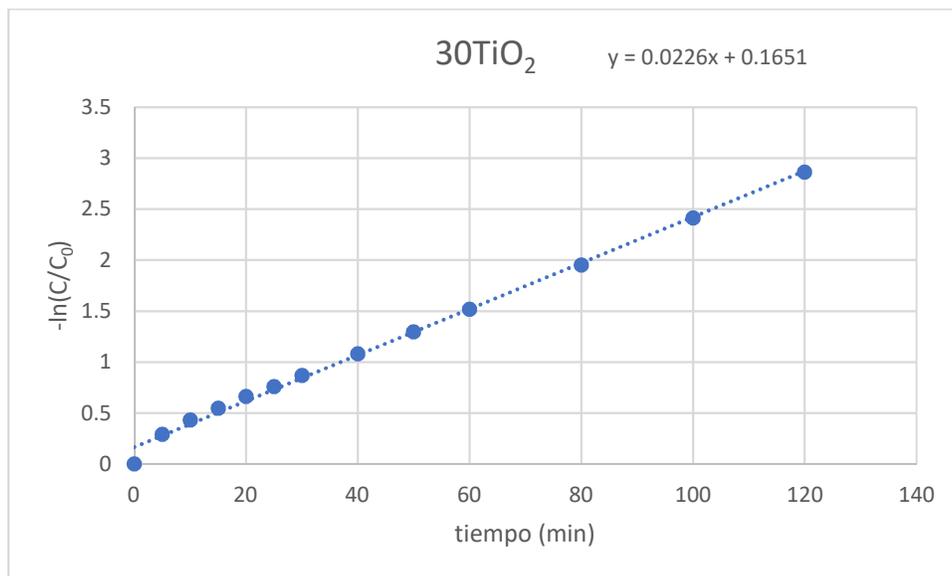
8.8 Anexo H. Cálculo de las constantes aparentes de la degradación de AM de los catalizadores y referencias TiO_2 .

Con los datos obtenidos mediante el espectrofotómetro UV-vis de líquidos, se obtuvo la relación C/C_0 a 663 nm para los diferentes tiempos a los que fueron tomadas las

alícuotas, se graficó $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo y se realizó una regresión lineal, donde la pendiente de la ecuación es el valor de la constante aparente.

Ejemplo para 30TiO_2 :

30TiO_2		
t (min)	C/C ₀	$-\ln(C/C_0)$
0	1.00	0.00
5	0.75	0.29
10	0.65	0.43
15	0.58	0.55
20	0.52	0.66
25	0.47	0.76
30	0.42	0.87
40	0.34	1.08
50	0.27	1.30
60	0.22	1.52
80	0.14	1.95
100	0.09	2.41
120	0.06	2.86



8.9 Anexo I. Ficha técnica TiO₂ Degussa P-25.

1. IDENTIFICATION OF THE PRODUCT AND THE COMPANY

Product Name : Degussa P25 Titanium Dioxide
Use : Research and Development
Address : Nanoshel LLC
3422 Old Capitol Suir 1305
Willmington DE – 19808–
United States
Emergency : +1.532.253.9878



Health	1
Fire	0
Environment	2
Personal Protection	E

2. COMPOSITION & INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical Characterisation : TiO₂
Hazardous Ingredients : Nil

3. HAZARD IDENTIFICATION

Toxicity : No Data Available
Eye Contact : Dust may cause irritation

4. FIRST AID MEASURES

Skin : Wash skin with soap and copious amounts of water
Eyes : Immediate and prolonged irritation treat with copious amounts of water
Ingestion : Wash out mouth with water provided person Is Conscious.

Inhalation : If inhaled, remove to fresh air. If not breathing give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen

5. FIREFIGHTING MEASURES

Extinguishing Data : Water Spray

Unsuitable Extinguishing Data : Carbon Dioxide, Dry Chemical Powder, Polymer Foam

Unusual Firefighting Hazards : Capable of creating a dust explosion

Special Firefighting Procedures : Use normal procedures which include wearing self-contained breathing apparatus and protective clothing to prevent contact with skin and eyes.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal Precautions : Wear respirator, chemical safety goggles, rubber boots and gloves.

Precautions to the Environment : Sweep up, place in a bag and hold for waste disposal.

Cleanup Procedures : Avoid raising dust. Ventilate area and wash spill site after material pickup is complete.

7. HANDLING AND STORAGE

Handling Precautions : Chemical Safety Goggles, Compatible with Chemical-resistant Gloves

Storage : Store in a cool dry place.

Unusable Packaging Materials : Wash thoroughly after handling. Irritating dust. Keep tightly closed

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance

Form : Powder

Colour : White

Odour : No Odour

Safety Related Information

FlashPoint : N/A

Boiling Point : 1843°C

Melting Point : 2972°C

pH : N/A

10. STABILITY AND REACTIVITY

Stability : Completely Stable

Reactivity : Non Reactive/ Non Soluble

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Possible Health Effects

Skin : No effect

Eyes : Irritation

Inhalation : No Chocking Hazard

12. ECOLOGICAL IMPACT

Avoid raising dust. Ventilate area and wash spill site after material pickup is complete.
No Negative Ecological Impact, Data not Available

13. WASTE DISPOSAL

Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator, equipped with an afterburner and scrubber

14. TRANSPORT INFORMATION (UN ÖRNEK OLARAK VERİLMİŞTİR)

HS Code : 32061110

CAS : 13463-67-7

Proper Shipping Name : Degussa p25 Titanium Dioxide

9. Bibliografía

- [1] P. Bhatt and A. Rani, "Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard," *Asian Dye.*, vol. 10, no. 6, pp. 51–54, 2013.
- [2] S. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, "Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process," *J. Environ. Sci. (China)*, pp. 1–22, 2016.
- [3] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [4] A. Sandoval, C. Hernández-Ventura, and T. E. Klimova, "Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis," *Fuel*, vol. 198, pp. 22–30, 2017.
- [5] S. Dong *et al.*, "Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 19, pp. 14610–14630, 2015.
- [6] H. Lachheb, O. Ahmed, A. Houas, and J. P. Nogier, "Photocatalytic activity of TiO₂-SBA-15 under UV and visible light," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 226, no. 1, pp. 1–8, 2011.
- [7] O. Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, and T. Klimova, "SBA-15 supports modified by Ti and Zr grafting for NiMo hydrodesulfurization catalysts," *Catal. Today*, vol. 116, no. 4, pp. 485–497, 2006.
- [8] G. Villegas Suárez, "Degradación de azul de metileno con dióxido de titanio." p. 87, 2014.
- [9] L. F. Barrios-Ziolo, L. F. Gaviria-Restrepo, E. A. Agudelo, and S. A. Cardona Gallo, "Tecnologías Para La Remoción De Colorantes Y Pigmentos Presentes En Aguas Residuales," *Dyna*, vol. 82, no. 191, pp. 118–126, 2015.
- [10] S. Piña Mondragon, "Decoloración biológica del colorante azul directo 2 en un filtro anaerobio/aerobio," p. 98, 2007.
- [11] C. Hernández-Ventura, "Desarrollo de nuevos materiales con base en titania nanoestructurada para degradación de azul de metileno." 2016.
- [12] World Health Organization International Agency for Research on Cancer, "Some

- Drugs and Herbal Products,” vol. 108, 2015.
- [13] C. A. Aggelopoulos, M. Dimitropoulos, and M. Novakovi, “Photocatalytic degradation of naproxen and methylene blue : Comparison between ZnO , TiO 2 and their mixture,” 2017.
- [14] G. S. Colotta, U. Nacional, and M. De San, “Tratamiento Físico-Químico De Aguas Residuales,” *Rev. Per. Quim. Ing. Quím*, vol. 5, no. 2, pp. 64–71, 2003.
- [15] C. De Sousa, M. Colmenares, and A. Correia, “Contaminación bacteriológica en los sistemas de distribución de agua potable: Revisión de las estrategias de control,” *Bol. Mal. Salud Amb*, vol. XLVIII, no. December 2010, 2008.
- [16] L. V. Trandafilović, D. J. Jovanović, X. Zhang, S. Ptasińska, and M. D. Dramićanin, “Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, pp. 740–752, 2017.
- [17] A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, and M. A. Nadeem, “ChemInform Abstract : Principles and Mechanisms of Photocatalytic Dye Degradation on TiO 2 Based Photocatalysts : A Compa,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. August, pp. 37003–37026, 2014.
- [18] L. Garcés, M. Hernández, A. Peñuela, A. Rodríguez, and J. Salazar, “Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis,” *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 2, no. 1, 2004.
- [19] P. V. Nidheesh, M. Zhou, and M. A. Oturan, “An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes,” *Chemosphere*, vol. 197, pp. 210–227, 2018.
- [20] G. Boczkaj and A. Fernandes, “Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 320, pp. 608–633, 2017.
- [21] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, “Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.
- [22] “TEMA 2 . 6 TEORIA DE LAS BANDAS Teoría de bandas.”

- [23] I. Rojas, C. Mora, and H. J. Herrera, "Bandas de energía, origen y consecuencias," *Quantum*, vol. 1, no. 694, 2007.
- [24] E. M. Vera de Juan, "Funcionalización de TiO₂ con grupos tiol para reducción fotocatalítica de Hg(II) en disolución acuosa," p. 71, 2010.
- [25] E. G. Tuesta, "Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio," *Revciumi* 8, vol. 8, no. 2, pp. 21–45, 2004.
- [26] Y. J. Acosta-Silva, R. Nava, V. Hernández-Morales, S. A. Macías-Sánchez, M. L. Gómez-Herrera, and B. Pawelec, "Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 110, pp. 108–117, 2011.
- [27] D. S. Conceição *et al.*, "Photochemical insights of TiO₂ decorated mesoporous SBA-15 materials and their influence on the photodegradation of organic contaminants," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 253, pp. 203–214, 2017.
- [28] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.-M. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 31, no. 2, pp. 145–157, 2001.
- [29] H. Lachheb *et al.*, "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 75–90, 2002.
- [30] D. Zhao *et al.*, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science (80-.)*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–52, 1998.
- [31] O. B. Miró, P. Experimental, and D. Ni, "3. PARTE EXPERIMENTAL 3.1 Catalizadores estudiados," pp. 25–48, 2007.
- [32] A. M. López, Raúl Horacio, Zgrablich, Jorge Andrés, Vidales, "Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte.," *Univ. Nac. San Luis*, 2004.
- [33] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, and A. Sanson, "Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 64, pp. 18–25, 2017.
- [34] R. G. Nair, S. Mazumdar, B. Modak, R. Bapat, P. Ayyub, and K. Bhattacharyya, "The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of Methylene Blue by Zn-doped TiO₂: A Mechanistic approach," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*,

vol. 345, pp. 36–53, 2017.

- [35] Cabello S., “Degradación fotocatalítica del fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato,” p. 328, 2000.
- [36] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.