



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
NANOCATÁLISIS AMBIENTAL

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA TIPO MFI, EN BULTO Y LAMINARES, DOPADAS CON TiO_2
Y SU EVALUACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES EN EL AGUA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:
ANDREA URTAZA RUIZ DE ESPARZA

DIRECTOR DE TESIS
DR. VITALII PETRANOVSKII
CO- DIRECTOR: DR. ROSARIO YOCUPICIO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, AGOSTO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Andrea Urtaza Ruiz de Esparza

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar agradeciendo a mis padres, Celia y Ricardo, por ser los pilares más importantes a lo largo de toda mi vida. Gracias mamá, por todas las horas que me dedicaste para hacer tareas, estudiar y acompañarme a presentar los exámenes, a enseñarme a ser una persona honesta, responsable y dedicada, sin ti no sería la gran estudiante que soy ahora. Gracias papá, por el apoyo incondicional en todas las decisiones que he tomado, tus ánimos, a enseñarme a no darme por vencida y siempre dar para adelante. Que me alcance la vida para poderles regresar todo lo que me han dado.

También le agradezco a mis hermanas, Mariana y Natalia, mis dos compañeras de vida, por enseñarme que a pesar de que hay días buenos y malo, siempre nos tendremos las unas a las otras. Gracias por impulsarme a ser un buen ejemplo y permitirme aconsejarlas en lo que pueda, aunque a veces termino aprendiendo más yo de ustedes.

Le agradezco a toda mi familia por siempre estar al pendiente de mí y por las constantes porras a lo largo de la carrera. Especialmente quiero agradecer a mi tía Claudia, por todo el apoyo que me brindo y por estar siempre presente en mi vida a pesar de la distancia.

De igual manera, le agradezco a Emilio, por ser una pieza fundamental en mi crecimiento como persona, por enseñarme lo mucho que podemos lograr juntos y que no hay distancia que nos lo impida. Gracias por escucharme en mis momentos de crisis, por tus palabras de aliento, por las llamadas de madrugada, por el amor. Gracias por seguir aquí.

Agradezco a mis amigos de León que se tomaban el tiempo de mandarme un mensaje para saber cómo estaba y que me hacían saber lo mucho que me extrañaban y querían.

Gracias a la segunda familia que forme en Ensenada, Dano, Joce, Dani, Jaz, Ian, Sosa, Ruvalcaba, Axel, Luis, Andrés, coincidir con personas como ustedes me lleno de mucha vida. Particularmente le agradezco a Dano, por ser un gran amigo a lo largo de la carrera, por estar conmigo en las buenas y en las malas, por siempre hacerme segunda en todo, por el ejercicio, los viajes, la música, las risas y la buena vibra. De igual manera, agradezco a Joce, por ser una amiga que me hizo sentir en mi hogar, por las noches de películas, las pláticas con café, las mañanas de camino al CNyN y los abrazos (que me siento muy afortunada de haberlos

tenido). Por último a Dani, por siempre contagiarme de buena energía, por las salidas, las cantadas en el coche, el básquet y por las muchas, muchas risas.

También agradezco a Ro, Mike, Marianita, Marina, Gerry y Javi, por todo el amor que me dieron en los últimos semestres, me queda claro que cada uno de ustedes tiene un corazón enorme y es único a su manera. Gracias por permitirme conocerlos más a fondo y por siempre tratarme tan bonito, por los abrazos, la compañía, las porras y por la amistad tan pura y transparente. Los llevaré siempre en mi corazón y los extrañaré mucho.

A las personas que conocí en Ensenada, gracias por hacer de mi estadía en este lugar mucho más amena. Especialmente le agradezco a Paquito, Raúl Tafolla y Juan Peralta, por el deporte y por su atención conmigo, y también a Emiliano por la amistad, los consejos y las pláticas.

A mis profesores, por el tiempo dedicado para enseñarnos una parte de sus conocimientos. En particular, le agradezco a Gerardo Espinola, Adriana Pedroza y Gabriela Guzmán, por ser los mejores profesores que he tenido a lo largo de mi vida académica, gracias a que fueron estrictos y a su calidad de enseñanza, pude mejorar como estudiante. Gracias Gerardo por siempre exigirme más porque creías en mis capacidades, por no dejarme bajar mi esfuerzo y empeño en lo académico, esos empujones ahora están dando frutos.

Les agradezco mucho a mis directores de tesis, Dr. Vitalii Petranovskii y Dr. Rosario Yocupicio, por el tiempo invertido en la realización de este trabajo. Al Dr. Vitalii, le agradezco el haberme abierto las puertas a su grupo de investigación y apoyarme durante el desarrollo del trabajo de una manera muy atenta y amable. A Yocu, le agradezco mucho el haberme aceptado como estudiante y guiarme a lo largo del proceso, por el interés desde el día uno y la constante ayuda en el trabajo, gracias por siempre estar al pendiente y enseñarme lo que realmente es trabajar en equipo. También agradezco a mis sinodales, Dr. Hugo Borbón, Dr. Fabian Murrieta y Dr. Joel Antúnez, por su tiempo y disposición.

Termino agradeciendo al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por estos cuatro años de mucho aprendizaje, estrés, crecimiento y logros llevados a cabo. También agradezco a PAPIIT (proyecto IN115920), a SENER-CONACyT (proyecto 117373) y a la beca SNI por su apoyo económico para poder llevar a cabo los estudios de este trabajo y apoyarme con una beca para la realización de mi tesis.

Índice general	
INTRODUCCIÓN	1
MARCO TEÓRICO	2
<i>Colorantes</i>	2
<i>Azul de metileno</i>	3
<i>Procesos de tratamiento de aguas contaminadas por colorantes</i>	4
<i>Fotocatálisis</i>	6
Semiconductores	8
Zeolitas	10
ANTECEDENTES	12
<i>Uso de TiO₂ como semiconductor para fotocatálisis</i>	12
<i>Uso de zeolitas como soportes de TiO₂ y potenciadores de la actividad fotocatalítica del catalizador</i>	16
<i>Zeolitas laminares</i>	17
HIPÓTESIS	20
OBJETIVOS	21
Objetivo general	21
Objetivos particulares	21
METODOLOGÍA	22
Síntesis	22
<i>Síntesis de zeolita MFI dopada con TiO₂</i>	22
<i>Síntesis de zeolita MFI dopada con TiO₂ con una relación fija de Si/Al=47</i>	22
<i>Síntesis de zeolita MFI laminar</i>	23
<i>Síntesis de zeolita MFI con pilares de TiO₂</i>	23
Caracterización	24
Pruebas de fotodegradación	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
Difracción de rayos X (DRX)	26
Espectroscopia UV-Vis	29
Adsorción-desorción de N ₂	35
Pruebas de fotodegradación	37
CONCLUSIONES	43
REFERENCIAS	45

ANEXOS	51
Anexo 1. Tarjeta cristalográfica de la fase anatasa del TiO_2	51
Anexo 2. Determinación de la banda prohibida a través de la función Kubelka-Munk...	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Jerarquía de la clasificación de colorantes de acuerdo a su origen.	2
Figura 2. Estructura molecular del colorante cloruro de metilitionina, comercialmente conocido como azul de metileno.	3
Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico para la degradación de colorantes.	6
Figura 4. a) Adsorción y actividad fotocatalítica de MB en diferentes tipos de catalizadores bajo irradiación de luz y b) fotodegradación de MB con diferentes relaciones de TiO ₂ /SBA-15.	13
Figura 5. Degradación fotocatalítica de a) azul de metileno y b) anaranjado de metileno utilizando diferentes concentraciones de Pd en el catalizador Pd-TiO ₂	14
Figura 6. Efecto en la actividad fotocatalítica al variar la cantidad de Zr depositada en el catalizador.....	15
Figura 7. Influencia de a) dosis de catalizador y b) concentración inicial del colorante en la eficiencia de fotodegradación del colorante amaranto.	17
Figura 8. Difractogramas de las muestras zeolíticas sintetizadas en bulto.....	26
Figura 9. Difractogramas a (a) bajo ángulo y (b) alto ángulo de los catalizadores sintetizados con zeolita MFI laminar y pilares de TiO ₂	28
Figura 10. Absorbancia utilizando la función Kubelka-Munk para los catalizadores sintetizados en bulto.	30
Figura 11. Absorbancia utilizando la función Kubelka-Munk para las muestras zeolíticas laminares con pilares de TiO ₂	31
Figura 12. Función Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para las muestras zeolíticas en bulto.	32
Figura 13. Función Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para las muestras zeolíticas laminares.....	34
Figura 14. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de poro de los materiales zeolíticos en bulto.	36
Figura 15. Espectro de absorbancia de los materiales zeolíticos sintetizados en bulto.....	37
Figura 16. Ajuste lineal de la degradación del azul de metileno contra el tiempo bajo irradiación de luz UV para las muestras zeolíticas en bulto.....	38
Figura 17. Espectro de absorbancia de las muestras zeolíticas laminares con pilares de TiO ₂ y con diferentes tiempos de agitación.....	40
Figura 18. Ajuste lineal de la degradación del azul de metileno en función del tiempo bajo irradiación de luz UV para las muestras zeolíticas laminares con pilares de TiO ₂	41

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Valor de la banda prohibida para las muestras zeolíticas en bulto.	33
Tabla II. Valor de la banda prohibida para las muestras zeolíticas laminares.....	34
Tabla III. Propiedades texturales de las muestras zeolíticas sintetizadas en bulto.....	35

INTRODUCCIÓN

Los pigmentos y colorantes han estado presentes a lo largo de la historia, pero de manera particular, su presencia en la actualidad en nuestra vida diaria, es más que evidente (Wu *et al.*, 2016); estos se encuentran en una gran cantidad de procesos y productos disponibles en el mercado. Un ejemplo de ello son las industrias textiles que consumen grandes cantidades de agua y colorantes con el objetivo de darle color a sus productos (Crini, 2006). Existen más de 100,000 colorantes disponibles en el mercado y aproximadamente 0.7 millones de toneladas de estos se producen anualmente tanto para la industria textil como para las industrias de paquetería, plásticos y cosméticos (Wu *et al.*, 2016). De dicha producción, el 15% se pierde durante el proceso de teñido y se libera en los efluentes (Houas *et al.*, 2001), lo que da como resultado una cantidad considerable de aguas residuales coloreadas debido a estas industrias (Crini, 2006).

Los colorantes son los primeros contaminantes reconocidos en aguas residuales y su presencia refleja la calidad del agua (Crini, 2006). Una pequeña cantidad de colorante en el agua (menos de 1 ppm para algunos colorantes) es altamente visible y afecta la transparencia de la misma, al igual que la solubilidad de gas en lagos, ríos y otros cuerpos de agua (Banat *et al.*, 1996). Un indicador que muestra la escala del problema está dado por el hecho de que el dos por ciento de los colorantes que se producen son desechados directamente a efluentes acuosos (Crini, 2006). De igual manera, la gran mayoría de los colorantes que terminan en aguas residuales han sido identificados como carcinógenos y mutagénicos y por ende, con la posibilidad de provocar daño en los humanos y en la fauna acuática (Wu *et al.*, 2016).

Es por lo anterior que se buscan métodos o técnicas que ayuden a minimizar o terminar con la contaminación del agua debido a los pigmentos utilizados en las industrias textiles, ya que de no ser así, pueden surgir una gran cantidad de efectos nocivos sobre los seres vivos que tengan contacto con dicho contaminante presente en el agua.

MARCO TEÓRICO

Colorantes

Los colorantes se pueden definir como sustancias que al ser aplicadas a un sustrato imparten color al mismo. Los colorantes son retenidos en el sustrato por absorción, retención mecánica o por un enlace iónico o covalente (Shirata, 1996). Los colorantes se caracterizan por tener grupos cromóforos que son los encargados de dar color, cuyo término proviene del griego *chroma* que significa “color” y *foros* que significa “soportar”. Además, estos grupos requieren la presencia de grupos auxocromos, los cuales intensifican el color, debido a que por sí mismos no tienen la capacidad de impartir color (Contreras, 2018; Sanz Tejedor, 2015).

Los colorantes se pueden clasificar de acuerdo a su origen, propiedades químicas o físicas, características relacionadas con su proceso de preparación o por sus sectores de aplicación (tintas, colorantes dispersos, pigmentos). Con referencia a su origen, los colorantes pueden obtenerse por medios naturales como microorganismos, vegetales, animales o minerales, y a través de síntesis química (sintéticos), esta clasificación se puede observar en la Figura 1.

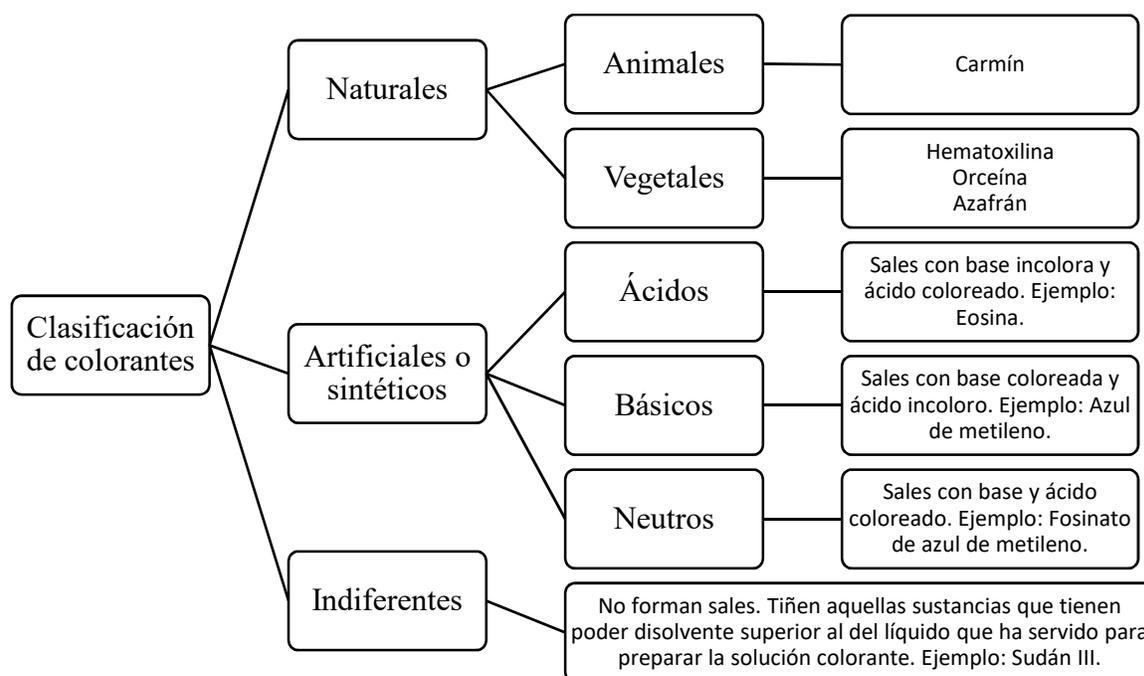


Figura 1. Jerarquía de la clasificación de colorantes de acuerdo a su origen (Vidal, 2012).

Una clasificación sistemática de los colorantes según su estructura química es por medio de su índice de color, esto es: nitroso, nitro, monoazo, azoico, carotenoide, acridina, azina, natural, base de oxidación, inorgánica, entre otros. De igual manera, los colorantes sintéticos pueden clasificarse de acuerdo a las estructuras químicas más predominantes (Doble & Kumar, 2005; Sanz Tejedor, 2015).

Existen distintas variaciones estructurales de los colorantes, tales como colorantes ácidos, reactivos, básicos, dispersos, azo, diazo, a base de antraquinona y complejos metálicos. Todos ellos absorben luz en la región visible, por lo que los efluentes que no son tratados y tienen una gran cantidad de colorantes, reducen la penetración de la luz solar y, en consecuencia, impiden la fotosíntesis. Muchos colorantes son tóxicos para los peces y mamíferos acuáticos, inhiben el crecimiento de microorganismos y afectan la flora y fauna. De igual manera, se ha registrado que son carcinógenos en la naturaleza y pueden causar cáncer intestinal y anomalías cerebrales en fetos (Doble & Kumar, 2005).

Azul de metileno

El azul de metileno (MB, por su nombre en inglés), cuyo nombre científico es cloruro de motiltionina, es el colorante más utilizado para el teñido de algodón, madera y seda (Tan *et al.*, 2008). Es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ y estructura molecular como la que se muestra en la Figura 2. El MB se puede presentar como un cristal verde oscuro o como un polvo cristalino con brillo bronce y su clasificación según el Color Index es CI 52030 (Moreno *et al.*, 2012).

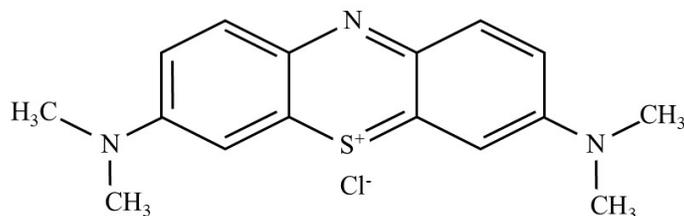


Figura 2. Estructura molecular del colorante cloruro de motiltionina, comercialmente conocido como azul de metileno.

Este colorante tiene las características de ser inodoro, estable en aire y de color azul profundo cuando se encuentra en solución con agua o alcohol (PubChem, 2019). Además, es

usado comercialmente para varias aplicaciones, entre ellas están los textiles, papeles, cueros, aditivos, impresión láser, etc., además de ser un químico extremadamente nocivo que se utiliza principalmente como un colorante (Shahabuddin *et al.*, 2015).

El MB es sintetizado comercialmente mediante la oxidación de *N,N*-dimetilfenilendiamina con dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), seguido de la oxidación adicional en presencia de *N,N*-dimetilanilina (National Toxicology Program, 2008). Las características de alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de naturaleza catiónica justifican su amplio uso en la industria textil (Moreno *et al.*, 2012).

El MB puede causar quemaduras en los ojos de humanos y animales, al igual que podrían ser responsables de lesiones permanentes. Al inhalarlo, puede provocar breves periodos de respiración rápida o difícil, mientras que la ingestión por la boca produce una sensación de ardor y puede causar náuseas, vómitos, sudoración profusa, confusión mental y metahemoglobinemia. Por lo anterior, es necesario el tratamiento de los efluentes que contienen dicho tinte, debido a sus impactos dañinos en las aguas receptoras (Rafatullah *et al.*, 2010).

Procesos de tratamiento de aguas contaminadas por colorantes

En el pasado, los sistemas de tratamiento municipales fueron utilizados principalmente para la purificación de aguas residuales provenientes de las industrias textiles. Sin embargo, estos sistemas dependían especialmente de la actividad biológica, por lo que resultaron ser ineficientes para remover los colorantes sintéticos más resistentes; a partir de ello, es que se desarrollaron y probaron métodos menos sensibles pero más efectivos para la remoción de colorantes (Banat *et al.*, 1996).

En las últimas décadas se han reportado una gran cantidad de tecnologías para remover colorantes de aguas residuales y con ello, disminuir su impacto ambiental. Estos métodos se pueden clasificar de la siguiente manera: físicos, químicos, biológicos y procesos acústicos, radiactivos y eléctricos. Entre ellos se encuentran la degradación sonocatalítica, ultrafiltración micelar química, membranas de intercambio catiónico, degradación

electroquímica, procesos de adsorción/precipitación, degradación química-biológica integrada, esquema de tratamiento biológico-Fenton y adsorción en carbón activado (PubChem, 2019).

Los métodos físicos, tales como procesos de filtración a través de membranas (nanofiltración, osmosis inversa, electrodiálisis) y técnicas de sorción; al igual que métodos químicos, tales como coagulación o floculación combinada con flotación y filtración, floculación-precipitación, electro-flotación y floculación electrocinética, resultaron ser adecuados para la eliminación de diferentes colorantes. Estos métodos no degradan por completo el colorante, sino que disminuyen su concentración en los cuerpos de agua y los llevan de una forma molecular a otra, lo que provoca un segundo contaminante. De igual manera, se han reportado en la literatura diferentes métodos biológicos como la degradación microbiana anaeróbica y aeróbica y el uso de enzimas puras para la eliminación de colorantes de aguas residuales. Las desventajas presentadas por los métodos biológicos son que consumen mucho tiempo y que algunos colorantes son resistentes al tratamiento aeróbico. También se ha reportado la posible producción de compuestos carcinógenos como aminas aromáticas derivadas del tratamiento aeróbico para colorantes (Natarajan *et al.*, 2018).

En los últimos años, los procesos de oxidación avanzada (POA) se han convertido en una opción prometedora como tecnología para el tratamiento de agua y aguas residuales, ya que remueven y mineralizan una amplia gama de contaminantes orgánicos (Thiruvengkatachari *et al.*, 2008). Los POA, además de ser económicos y amigables con el ambiente, son una clase de procesos basados en la generación de radicales hidroxilo (HO^\cdot), especies altamente reactivas que promueven la oxidación de compuestos orgánicos peligrosos (Peternel *et al.*, 2007). Existen varios métodos para producir radicales hidroxilo, por ejemplo, reacciones de Fenton, reacciones de UV, reacciones con ozono y reacciones fotocatalíticas. Las reacciones fotocatalíticas poseen una ventaja sobre otras tecnologías debido a que destruyen a los contaminantes y no solo los transfieren a otra fase, lo que suprime la necesidad de utilizar oxidantes potencialmente peligrosos (Zangeneh *et al.*, 2015).

Fotocatálisis

La fotocatalisis es uno de los POA más efectivos y eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas al generar menos residuos después de dicho proceso (Zangeneh *et al.*, 2015). La fotocatalisis puede describirse como el cambio en la velocidad de las reacciones químicas, o el inicio de éstas, bajo la acción de la luz y en presencia de una sustancia llamada catalizador, el cual absorbe cierta cantidad de energía en forma de luz y forma parte de la transformación química de los participantes en la reacción (Natarajan *et al.*, 2018). Es por lo anterior que la fotocatalisis se caracteriza por ser un método que explota la energía de la luz natural o iluminación artificial, tal como luz ultravioleta, microondas, etc. (Shahabuddin *et al.*, 2015).

Este tipo de reacciones son activadas por la absorción de un fotón con suficiente energía (igual o mayor a la banda prohibida o *band-gap* (E_{bg}) del catalizador). Esta absorción, en un semiconductor, lleva a una separación de carga debido a que un electrón (e^-) proveniente de la banda de valencia del catalizador pasa a su banda de conducción, lo que genera un hueco (h^+) en la banda de valencia (el diagrama presentado en la Figura 3 muestra el proceso anterior). La recombinación del electrón y el hueco debe de prevenirse el mayor tiempo posible para que la reacción fotocatalítica sea favorable (Akpan & Hameed, 2009).

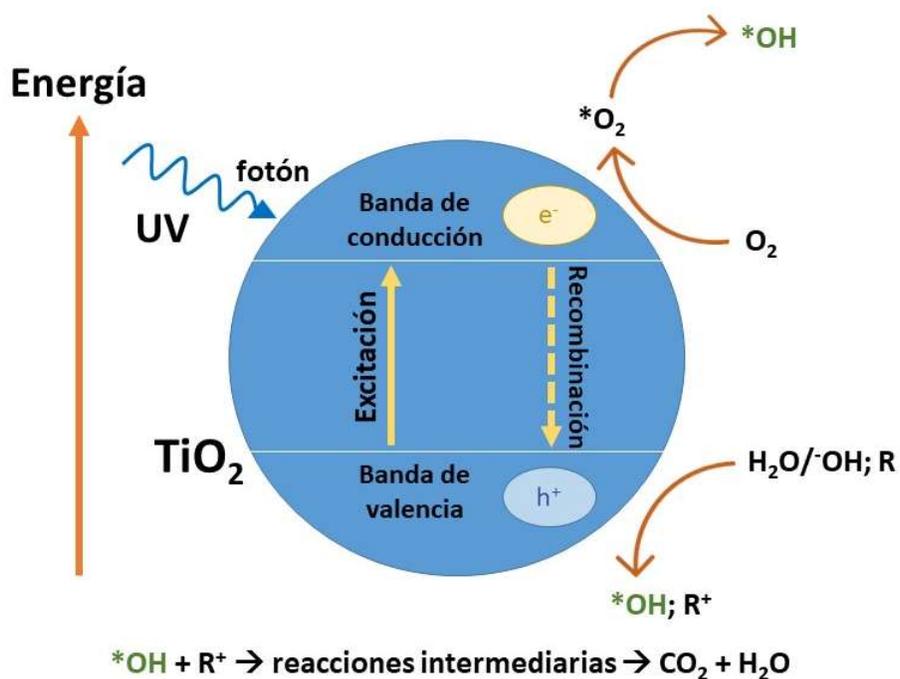


Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico para la degradación de colorantes.

La meta del proceso es lograr una reacción entre los electrones activados y un agente oxidante para producir un producto reducido, al igual que una reacción entre los huecos generados y un agente reductor para producir un producto oxidado. Los electrones generados por la reacción fotocatalítica podrían reducir el colorante o podrían reaccionar con moléculas aceptoras de electrones como el O_2 adsorbido en la superficie de Ti o disuelto en agua, por lo que se reduce a un superóxido O_2^- . Por otro lado, los huecos generados por la reacción fotocatalítica pueden oxidar la molécula orgánica para crear R^+ , o reaccionar con OH^- o H_2O para oxidarlos y obtener radicales OH^\bullet . En conjunto, y con otros agentes altamente oxidantes (radicales peróxido), se han reportado como responsables de la fotodescomposición heterogénea con TiO_2 de sustancias orgánicas, tales como los colorantes. El radical resultante de OH^\bullet , al ser un agente oxidante fuerte, puede oxidar la mayor parte de los colorantes básicos a productos finales ya mineralizados (Akpan & Hameed, 2009).

Con base en lo descrito anteriormente, las reacciones relevantes ocurridas en la superficie del semiconductor que causan la degradación de los colorantes pueden expresarse de la siguiente manera:



Donde hv es la energía del fotón necesaria para excitar y desplazar al electrón dentro de la región de la banda de valencia (BV) hacia la región de la banda de conducción (BC) (Akpan & Hameed, 2009).

En resumen, el mecanismo de trabajo del proceso catalítico puede definirse como un mecanismo químico redox, donde el objetivo de la luz es excitar el sólido que esencialmente es un semiconductor (Natarajan *et al.*, 2018).

Semiconductores

Una parte fundamental en el desarrollo e investigación de materiales fotocatalíticos son los semiconductores, estos son indispensables para que el proceso pueda llevarse satisfactoriamente ya que son absorbentes de luz primarios. Los semiconductores son utilizados en la fotocatálisis debido a su combinación favorable de estructura electrónica, sus propiedades de absorción de luz, sus características de transporte de carga y sus tiempos de vida en su estado excitado (Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).

Los semiconductores pueden actuar como sensibilizadores de luz que son inducidos para los procesos redox debido a la estructura electrónica de los átomos, la cual se caracteriza por tener una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, ejemplos de ellos son TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS y ZnS . Como ya se mencionó anteriormente, cuando dicho material se encuentra bajo irradiación, los electrones de la banda de valencia se desplazan a la banda de conducción con la formación de un hueco, donde estos pares electrón-hueco pueden tanto recombinarse como interactuar separadamente con otras moléculas. Es de aquí que los huecos pueden reaccionar con agentes donadores de electrones o iones hidroxilo para generar especies oxidantes fuertes (OH^\bullet o O_2^-) (Chakrabarti & Dutta, 2004). En otras palabras, la banda de valencia y la banda de conducción de estos materiales se encuentran separadas por una brecha de energía o *band-gap* (banda prohibida) y cuando la superficie absorbe fotones con una energía igual o mayor que la de esta, los electrones de la banda de valencia pueden excitarse y brincar a la banda de conducción, que tiene como efecto la generación de portadores de carga (Akpan & Hameed, 2009).

Dióxido de Titanio como catalizador

El dióxido de titanio (TiO_2) o titania es un material muy conocido, que ha sido ampliamente investigado debido a la estabilidad de su estructura química, su biocompatibilidad y sus propiedades físicas, ópticas y eléctricas. El TiO_2 se puede encontrar en cuatro formas estructurales: *anatasa*, *rutilo*, *brookita* y dióxido de titanio (B). La forma *anatasa* tiene una estructura cristalina correspondiente a un sistema tetragonal y es usada principalmente como un catalizador bajo irradiación UV. En forma de *rutilo*, la estructura también tiene una forma

tetragonal pero es utilizado como pigmento blanco en pintura. La *brookita* tiene una estructura cristalina ortorrómbica. El TiO_2 (B) es un mineral monoclinico y es relativamente nuevo en la familia de titania. El TiO_2 , por lo tanto, es un material versátil que tiene aplicaciones en diferentes productos, tales como: pigmentos para pintura, protectores solares, electrodos electroquímicos, capacitores, celdas solares, pastas dentales y hasta como un colorante de alimentos (Akpan & Hameed, 2009).

La aplicación de este material como un fotocatalizador en el tratamiento de aguas residuales se debe a varios factores:

- a) Las reacciones fotocatalíticas toman lugar a temperatura ambiente.
- b) Las reacciones fotocatalíticas no sufren inconvenientes de reacciones de fotólisis en términos de producción de productos intermediarios, ya que los contaminantes orgánicos son usualmente mineralizados a sustancias no tóxicas como CO_2 , HCl y agua.
- c) El fotocatalizador es barato y puede soportarse en varios sustratos como vidrio, fibras, acero inoxidable, materiales inorgánicos, arena o carbón activado, por lo que se permite un reúso continuo.
- d) Los huecos fotogenerados son extremadamente oxidantes y los electrones fotogenerados reducen el compuesto lo suficiente para producir superóxidos a partir de oxígeno molecular (Akpan & Hameed, 2009).

La efectividad del TiO_2 como fotocatalizador puede incrementarse al doparlo con iones de un metal o no metal. De igual manera, se ha estudiado el efecto que tiene el tamaño de partícula del TiO_2 dentro de la actividad fotocatalítica. Se sabe que en la escala nanométrica, las propiedades físicas y químicas de los semiconductores se comportan de manera diferente a cuando se encuentra en bulto. Reducir el tamaño de las partículas causa un incremento en la actividad fotocatalítica del semiconductor debido al aumento de su área superficial. Esto puede explicarse en términos de un mayor número de sitios activos por metro cuadrado, al igual que una mayor adsorción de contaminantes en la superficie del catalizador. Es por lo anterior que es necesario un control de crecimiento de la partícula para que se encuentre dentro de la escala nanométrica. Una estrategia para obtener partículas de TiO_2 con un tamaño definido es el uso de varios soportes como sílice, alúmina, zeolita,

arcilla, etc. Una alta área superficial, alta capacidad de adsorción y una estructura con cargas hacen a las zeolitas uno de los soportes más adecuados (Khatamian *et al.*, 2010; Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).

Zeolitas

Las zeolitas son materiales porosos cristalinos usados frecuentemente en muchos procesos industriales. Se caracterizan por ser aluminosilicatos altamente porosos con diferentes estructuras en sus cavidades. Sus estructuras consisten en una red tridimensional con cargas negativas en el enrejado, la cuales se balancean con cationes que son intercambiables con ciertos cationes presentes en soluciones (Chen *et al.*, 2018; Crini, 2006). Estos materiales son ampliamente utilizados como catalizadores para la conversión de petróleo a combustibles y en industrias químicas, como sorbentes en procesos de separación de moléculas pequeñas y como intercambiador de iones en detergentes (Roth *et al.*, 2014).

Las zeolitas poseen propiedades muy atractivas como un gran área superficial y volumen de poro interno, poros uniformes y canales con un tamaño de 1.2-1.8 nm. De igual manera, pueden actuar como anfitriones para que los catalizadores semiconductores se dispersen en su superficie, ya que su área se encuentra dentro de un intervalo entre 400 a 600 m²/g con un volumen de poro por encima de 0.1 cm³/g, valores que son comunes para las zeolitas convencionales (Natarajan *et al.*, 2018).

Las zeolitas cuentan con muchas otras propiedades específicas que las vuelven adecuadas para su uso como anfitriones en fotocatalisis, como las siguientes:

- a) Completa estabilidad fotoquímica y una alta inercia térmica y química.
- b) Transparencia a la radiación UV-visible por encima de 240 nm, por lo que deja pasar luz al polvo opaco para alcanzar moléculas del sustrato que se encuentran en posiciones intraparticulares.
- c) Gran adsorción de las zeolitas hacia los compuestos orgánicos dentro de una solución donde se encuentra la molécula del sustrato próxima a los sitios activos del fotocatalizador.

- d) Fuerza de polarización dentro de los poros de la zeolita al variar la carga original de los cationes internos y el tamaño de los canales.
- e) La habilidad de la red zeolítica para participar activamente en los procesos de transferencia de electrones, ya sea como aceptor o donador de electrones (Rafatullah *et al.*, 2010).

Por lo anterior, se plantea que al incorporar moléculas de titanía a la red de la zeolita y ligar partículas a la superficie externa de la misma servirán como sitios catalíticos, además, el contener una red de titanía dentro de la zeolita ha presentado una alta actividad al desarrollar algunas reacciones catalíticas (Mahadwad *et al.*, 2012).

El número de zeolitas posibles es (teóricamente) ilimitado; sin embargo, solo 241 estructuras ordenadas y 11 estructuras parcialmente ordenadas de red han sido aceptadas hasta ahora por la Comisión Estructural de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA Structure Commission por su nombre en inglés). Cada una de las zeolitas registradas cuentan con un código único de tres letras (Baerlocher *et al.*, n.d.). Entre las zeolitas más importantes y utilizadas para dar soporte en reacciones catalíticas se encuentra la mordenita (MOR) y la MFI (ZSM-5), ya que ambas cuentan con una buena estabilidad térmica, actividad catalítica y selectividad (Hudec *et al.*, 1998; Padervand *et al.*, 2012).

Entre las principales investigaciones con que se cuentan para este tipo de materiales se encuentran la síntesis de zeolitas con nuevas estructuras, en particular aquellas con largos canales, donde moléculas más grandes puedan difundirse en los cristales de las zeolitas; esto, mientras la síntesis de zeolitas contenga tanto microporos como mesoporos, ya que la difusión es mejorada en los mesoporos (Roth *et al.*, 2014).

ANTECEDENTES

Debido a las propiedades de las zeolitas previamente establecidas, éstas son utilizadas en las reacciones fotocatalíticas para aumentar la eficiencia del proceso; no obstante, su uso para esta finalidad fue mucho después del inicio de los procesos de oxidación avanzada, es por ello que se empezará por describir los inicios de la investigación y experimentación de los POA y después los avances que se han desarrollado en los últimos años. Posteriormente, se pasará a una de las primeras experimentaciones con zeolitas como soportes y como han sido de gran interés en los últimos años para el mejoramiento del proceso. Es importante recalcar que se han realizado una serie de estudios que involucran el uso de diferentes tipos de zeolitas como soporte de TiO_2 y la evaluación de su desempeño en fotocátalisis, sin embargo, la gran mayoría de los estudios reportados utilizan zeolitas en bulto y muy pocos o casi nada, como laminares.

Uso de TiO_2 como semiconductor para fotocátalisis

El descubrimiento de la fotoactividad del TiO_2 fue a partir de la observación del desprendimiento de pintura de las paredes y la degradación de telas que contenían TiO_2 (Hashimoto *et al.*, 2005). A partir de esto, se empezaron a reportar estudios científicos de su actividad fotocatalítica. Uno de los primeros reportes que se hizo fue en el año de 1938, donde Goodeve *et al.* estudiaron la decoloración de colorantes por TiO_2 (con el nombre de fotosensibilizador), tanto en el vacío como en oxígeno. Ellos reportaron que la absorción de UV produce especies activas de oxígeno en la superficie del TiO_2 que causan una decoloración (Goodeve & Kitchener, 1938). Otra serie de reportes realizados en 1956 por Mashio *et al.* (Kato & Mashio, 1956) titulados “*Autooxidación por TiO_2 como fotocatalizador*” muestran que, al dispersar polvos de TiO_2 en varios solventes orgánicos (alcoholes e hidrocarburos) y después irradiarlos con UV, se observa una autooxidación de los solventes y la formación simultánea de H_2O_2 bajo condiciones ambientales. De igual manera, compararon la actividad fotocatalítica de varios polvos de TiO_2 donde utilizaron doce tipos de anatasa y tres tipos de rutilo y concluyeron que la actividad autooxidativa de la anatasa fue mucho mayor que la de rutilo.

En los últimos años se han llevado a cabo varias investigaciones para mejorar la eficiencia del TiO_2 como fotocatalizador y aumentar los sitios activos en el material. Un método es depositar nanopartículas de TiO_2 en un soporte que tenga una gran área superficial, la cual no solo disperse los centros activos y mejore la difusión de las nanopartículas, sino que también facilite su reciclado (Bai *et al.*, 2020). En 2018, Liou *et al.* reportaron la síntesis de un composito fotocatalizador mediante la incorporación de nanopartículas de TiO_2 en dos diferentes materiales mesoporosos (gel de sílice y SBA-15) y evaluaron su actividad fotocatalítica con una solución de MB. Encontraron que al incorporar TiO_2 a materiales mesoporosos mejora la velocidad de fotodegradación en comparación de nanopartículas de TiO_2 por sí solas. De igual manera, encontraron niveles más altos de adsorción y actividad fotocatalítica para $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ que para $\text{TiO}_2/\text{gel de sílice}$ (Figura 4a) y que al tener una relación menor de $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ se obtenía una mayor fotodegradación (Figura 4b) (Liou *et al.*, 2018).

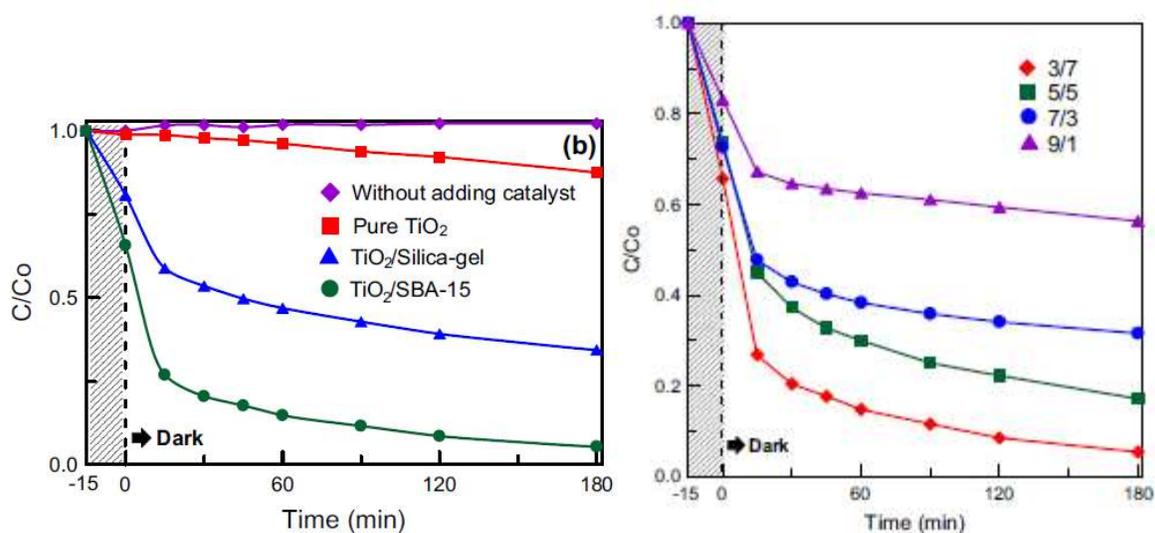


Figura 4. a) Adsorción y actividad fotocatalítica de MB en diferentes tipos de catalizadores bajo irradiación de luz y b) fotodegradación de MB con diferentes relaciones de $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ (Liou *et al.*, 2018).

Otro método para mejorar la eficiencia del TiO_2 es depositar un metal de transición en la superficie del fotocatalizador, el cual puede incrementar la respuesta del rango espectral de las nanopartículas de TiO_2 y hacer más eficiente su actividad (Bai *et al.*, 2020). En 2018, Nguyen *et al.* sintetizaron un catalizador de TiO_2 dopado con paladio (Pd); posteriormente, compararon y evaluaron el desempeño fotocatalítico del mismo a través de pruebas con los

colorantes azul de metileno y anaranjado de metileno, donde realizaron una prueba con cada colorante por separado y en combinación.

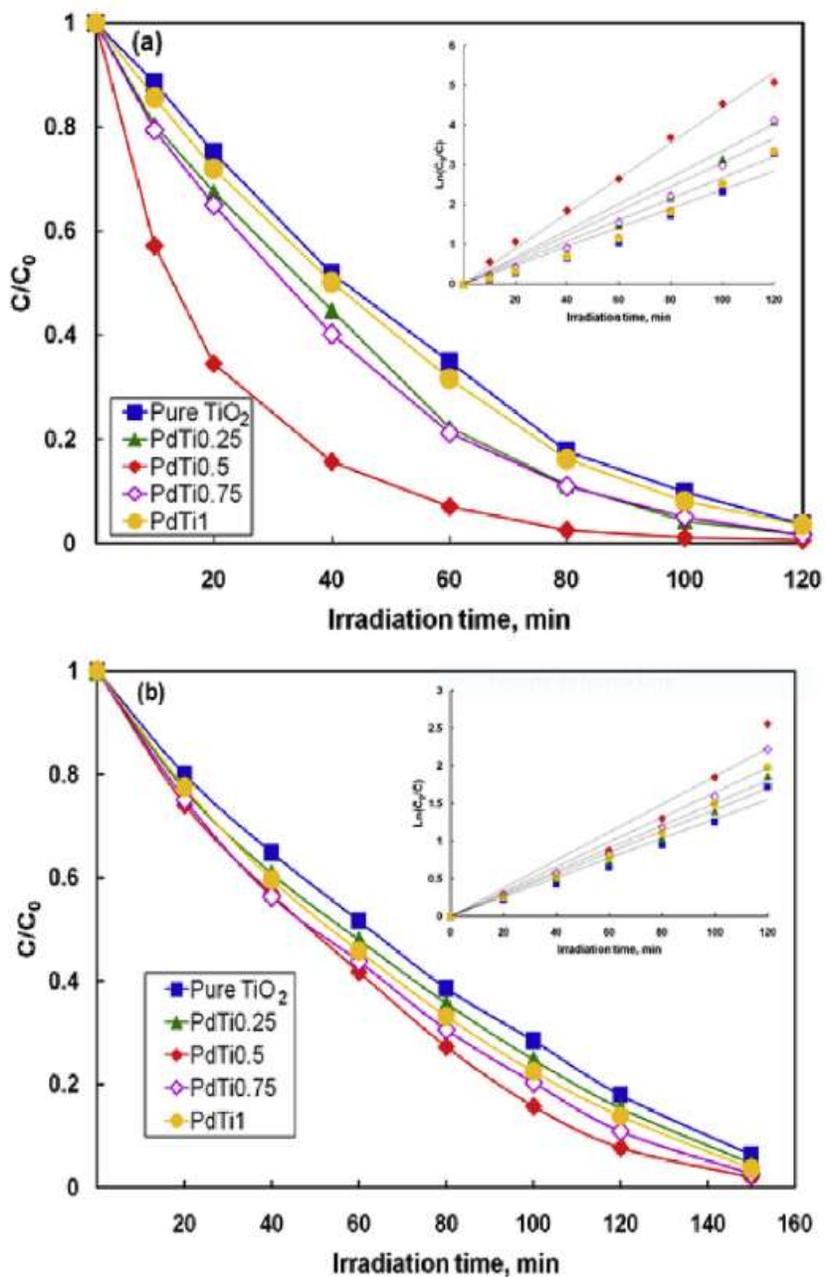


Figura 5. Degradación fotocatalítica de a) azul de metileno y b) anaranjado de metileno utilizando diferentes concentraciones de Pd en el catalizador Pd-TiO₂ (Nguyen *et al.*, 2018).

En sus resultados, obtuvieron una mejora en la degradación de ambos colorantes al adicionar Pd al TiO₂ debido a la disminución del band-gap y el incremento del tiempo de separación de los pares electrón-hueco generados, lo que indica que este catalizador puede

trabajar mejor que TiO_2 puro. De igual manera, sus resultados mostraron una mayor degradación en ambos colorantes por separado para una concentración de 0.5% en peso de Pd en el catalizador (Figura 5) y que el tiempo de degradación fue menor para el azul de metileno que para el anaranjado de metileno, esto debido a que los subproductos del anaranjado de metileno creados durante la degradación fueron duraderos, ya que su enlace azo (-N] N-) apenas se rompió (Nguyen *et al.*, 2018).

La mezcla de los dos métodos anteriores también se ha estudiado para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 . A principios del 2020, Bai *et al.* sintetizaron un catalizador, el cual se preparó al colocar nanopartículas de TiO_2 sobre el tamiz de SBA-15 mesoporoso (TS1), para posteriormente depositar Zr en la superficie de TS1 y obtener $\text{Zr}/\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ (ZTS). En dicha investigación se evaluó el desempeño fotocatalítico del nanocatalizador con pruebas de degradación del colorante rojo X-3B y sus resultados mostraron que el catalizador de ZTS posee una alta actividad fotocatalítica al incorporar una cantidad moderada de Zr (0.2% molar) ya que obtuvieron un mayor porcentaje de degradación del colorante rojo X-3B (96%) para esa cantidad que para otras cantidades de Zr en el catalizador (Figura 6) (Bai *et al.*, 2020).

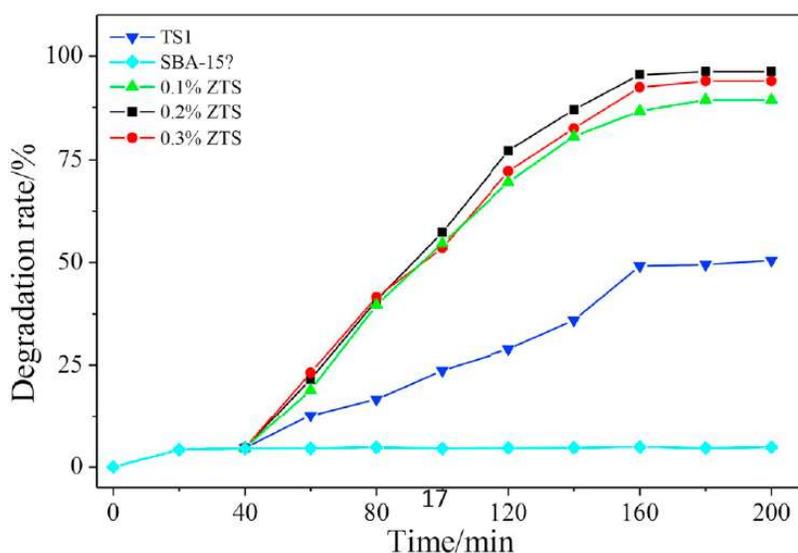


Figura 6. Efecto en la actividad fotocatalítica al variar la cantidad de Zr depositada en el catalizador (Bai *et al.*, 2020).

Uso de zeolitas como soportes de TiO₂ y potenciadores de la actividad fotocatalítica del catalizador

Richard Maling Barrer fue un químico principalmente interesado en la difusión y flujo en sólidos. Los primeros cinco a seis años de su investigación inicial se centraron en la difusión de gases en casi todo menos en las zeolitas: vidrios, películas de metal, carbonos, caucho, etc. Después de conocer los artículos publicados por McBain, su primer acercamiento con las zeolitas fue estudiar las propiedades difusivas de grandes cristales de zeolitas naturales de Islandia, Irlanda del Norte y Nueva Escocia. Las contribuciones de R. M. Barrer en la investigación de zeolitas cubrieron la gama de actividades de investigación más actuales: síntesis y modificación, adsorción, intercambio iónico, química computacional y catálisis. Su trabajo en minerales zeolíticos durante el inicio de 1940 claramente demostró el potencial de uso de zeolitas como separadores de gases, catálisis y posibles usos industriales, y de esta manera, sentó las bases para gran parte de futuras actividades de investigación (David E.W. Vaughan, 2007).

Xu *et al.* en 1997 utilizaron TiO₂ soportado en zeolita microporosa tipo X y Y, al igual que en los tamices moleculares de MCM-41, para estudiar la degradación fotocatalítica de acetofenona en medio acuoso. Encontraron que la fotoactividad del catalizador soportado por la zeolita estaba influenciada por la manera en la que se adicionaba la titania y no por la temperatura que establecían para calcinar la muestra. De igual manera, obtuvieron una mayor actividad fotocatalítica en los catalizadores soportados que poseían una menor proporción de Si/Al en la red cristalina, un mayor tamaño de poro y un porcentaje bajo de TiO₂. Por último, determinaron que al tener zeolita como soporte de titania se previene el crecimiento de grandes cristales de TiO₂ y la conversión a la fase rutilo, también que la cristalinidad de la zeolita es un factor importante en la eficiencia fotocatalítica (Xu & Langford, 1997).

En 2019, Mehta *et al.* sintetizaron un catalizador de TiO₂-zeolita Y que utilizaron para la degradación fotocatalítica del colorante amaranto y estudiaron el efecto de parámetros en el desempeño fotocatalítico, tales como la dosis de catalizador y la concentración inicial del colorante. En sus resultados, obtuvieron una eficiencia de degradación de 96% al incrementar la dosis del catalizador y disminuir la concentración inicial del colorante (Figura 7), ya que con una mayor cantidad de catalizador se incrementaban los sitios activos y al

tener una baja concentración de colorante se tenían más sitios donde las moléculas del colorante pudieran interactuar para degradarse (Mehta *et al.*, 2019).

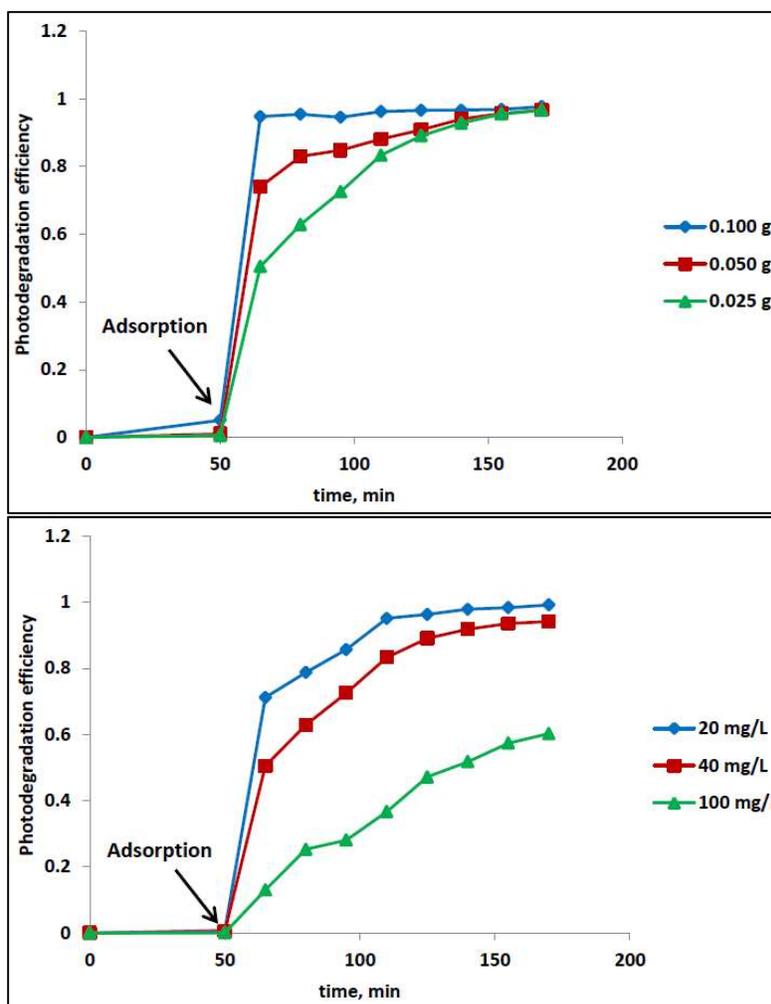


Figura 7. Influencia de a) dosis de catalizador y b) concentración inicial del colorante en la eficiencia de fotodegradación del colorante amaranto (Mehta *et al.*, 2019).

Zeolitas laminares

Los materiales laminares o pilareados se conocen y se han utilizado desde 1970. Estos materiales nacieron de la necesidad de obtener un catalizador mesoporoso y con una mayor cantidad de sitios activos (Roth *et al.*, 2014). En 1988, Vaughan recabó información sobre el desarrollo de materiales laminares a través de la historia y algunas características que se mejoraron a lo largo de los años 80, al igual que su aplicación en reacciones catalíticas. Vaughan menciona que en 1973 se comenzó por el desarrollo de catalizadores amorfos con

poros pequeños con la finalidad de obtener características de un material activo y selectivo como lo es la zeolita. Una de las familias de este tipo de material se designó como VK-3, el cual mostró tener características selectivas para moléculas más grandes y ser un material altamente activo (D. E.W. Vaughan, 1988). Un principio definido por Freeman para placas paralelas establece que este tipo de materiales prueban que un sitio activo bajo un ambiente impuesto, a pesar de su estructura o la molécula reactiva, tendrá una alta actividad catalítica (M.P. Freeman, 1971).

Una combinación del trabajo de Vaughan en el desarrollo de los materiales VK-3, el principio de Freeman y una conferencia dictada por el Prof. Kamil Klier en 1974 sobre la separación de aminoácidos en flogopita concretaron el concepto básico de arcillas pilareadas. A partir de lo anterior, en 1974 se creó “*The W.R. Grace*”, un programa especializado en arcillas pilareadas y del cual surgieron tres patentes sobre los mismos materiales. La primera de ellas desarrollada por Vaughan cubre el concepto de la incorporación de pilares con el uso de polímeros inorgánicos específicos; la segunda desarrollada por Lussier describe métodos para preparar grupos de polímeros más grandes antes, o justo después, del intercambio en la capa; la tercera patente desarrollada por Magee explica métodos para estabilizar productos de arcillas pilareadas (PILC) mediante el intercambio de protones liberados durante el proceso de pilareado. Estas patentes definieron un grupo de materiales, procesos y aplicaciones sobre los cuales se podrían realizar futuras invenciones (David E.W. Vaughan, 2007).

En 1990, Kresge *et al.* sintetizaron MCM-36, la primera zeolita 2D pilareada. En la síntesis de MCM-36, el precursor laminar MCM-22 se intercaló con especies de sílice, lo que llevó a una zeolita MCM-36 meso/microporosa pilareada con sílice y con microporos dentro de las capas zeolíticas y mesoporos entre ellas (Kresge *et al.*, 1992). Emdadi *et al.* en 2017 sintetizaron una zeolita tipo MFI pilareada con titanosilicato y evaluaron su eficiencia como catalizador. La presencia de especies de titanio en los pilares de titanosilicato, los sitios ácidos dados por los sitios de la red de Al-O(H)-Si en las capas de MFI y la mesoporosidad en el catalizador Si/Ti-PMFI permitieron una adsorción eficiente y una buena reacción fotocatalítica, esto lo ejemplificaron al degradar anaranjado de metileno en el agua. En sus pruebas de degradación demostraron que el catalizador de Si/Ti-PMFI resultó ser mejor que

otros catalizadores que utilizaron, principalmente por el número de sitios activos de Ti y la facilidad en la que las moléculas de anaranjado de metileno podían acceder a dichos sitios activos, es decir, que su tamaño era más pequeño que los poros de la zeolita y podían ingresar a ellas sin dificultad (Emdadi *et al.*, 2017).

En 2019, Yocupicio *et al.* reportaron la síntesis de zeolitas tipo MOR y ZSM-5 como fases laminares donde utilizaron el sistema bromuro de hexadeciltrimetilamonio-polietilenglicol (CTAB-PEG) como agente director de la mesoestructura y se basaron en la síntesis hidrotermal para obtener dichos materiales. De igual manera, sometieron las zeolitas laminares obtenidas a un proceso donde se incorporaban pilares de SiO₂ en su estructura. Sus resultados mostraron un aumento considerable de las propiedades texturales del material final. Así, el área superficial en ambos tipos de zeolitas después de haberles incorporado los pilares de SiO₂, aumentó de 255 a 687 m²/g y de 393 a 710 m²/g para la zeolita ZSM-5 y mordenita, respectivamente (Yocupicio-Gaxiola *et al.*, 2019).

HIPÓTESIS

Las muestras zeolíticas laminares con pilares de TiO_2 tendrán un mejor desempeño fotocatalítico en la degradación del azul de metileno en solución acuosa que los catalizadores sintetizados en bulto, esto debido a sus propiedades texturales mesoporosas.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Obtener zeolitas MFI en bulto (3D) y laminares (2D), con variaciones de composición y dopadas con TiO_2 , que sean capaces de degradar azul de metileno en el agua.

Objetivos particulares

- Sintetizar fotocatalizadores con TiO_2 como semiconductor disperso en MFI que tiene composición variable y con estructuras 3D y 2D.
- Conocer las propiedades físicas y químicas de los catalizadores sintetizados a través de las técnicas de difracción de Rayos-X, adsorción-desorción de N_2 y espectroscopia UV-Vis.
- Evaluar el desempeño fotocatalítico de los materiales obtenidos mediante pruebas de degradación del colorante “azul de metileno” en solución acuosa.
- Correlacionar los efectos de composición y mesoestructura de las muestras zeolíticas sobre el desempeño fotocatalítico.

METODOLOGÍA

Síntesis

Síntesis de zeolita MFI dopada con TiO_2

Previo a la síntesis de los materiales zeolíticos, fue necesaria la síntesis de una solución de Silicato de Sodio. Esto debido a que las soluciones comerciales vienen impurificadas con trazas de Al o Fe, lo que alteraría las relaciones Si/Al del material final. Con este propósito se sintetizó una solución de silicato a partir de una mezcla de 29.6 g de SiO_2 (silica, 99.8%, Sigma-Aldrich), 11.6 g de NaOH y 58.5 g de agua desionizada; la mezcla se trató en condiciones hidrotermales en horno a 127 °C por 48 horas.

Para esta síntesis, se mezclaron 39 ml de agua desionizada, 0.77 g de NaOH (98.9%, Sigma-Aldrich), 2.66 g de bromuro de tetrapropilamonio (TPABr, 98%, Sigma-Aldrich) y 21.49 g de Silicato de Sodio (25% en peso de SiO_2 y 10.6% en peso de NaO_2), dicha disolución se mantuvo en agitación por 20 minutos. Se determinaron dos relaciones de Si/Ti para los materiales sintetizados, por lo que al concluir el tiempo de agitación, se añadió gota a gota una solución con 0.143 g de titanato de sodio ($Na_2Ti_3O_7$, Sigma-Aldrich) en 26.6 g de agua desionizada a una mezcla y 0.855 g en 26.6 g de agua desionizada a otra para obtener una relación de Si/Ti de 15.66 y 94 (TiO_2 /MFI-15.66, TiO_2 /MFI-94), respectivamente. Después de unos minutos, se añadió a cada una 24.38 g de una disolución de H_2SO_4 10% en peso y se dejó en agitación hasta la formación de un gel para posteriormente colocar la muestra dentro de una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y calentarla en el horno a 150 °C por cuatro días. Al concluir este tiempo, ambas muestras se filtraron y lavaron con agua destilada y finalmente se calcinaron a 550 °C por cuatro horas.

Síntesis de zeolita MFI dopada con TiO_2 con una relación fija de Si/Al=47

Se realizó una segunda síntesis con las mismas relaciones de Si/Ti = 15.66 y 94, aunque en este caso, se estableció una concentración fija de Al para obtener en el producto final una relación Si/Al=47. De esta manera, se mezclaron 39 ml de agua desionizada, 0.77 g de NaOH, 2.66 g de bromuro de TPABr y 21.49 g de silicato de sodio, dicha mezcla se dejó en agitación por 20 minutos. Luego, se añadió gota a gota una solución con 0.143 g de $Na_2Ti_3O_7$ y 0.1855 g de aluminato de sodio en 26.6 g de agua desionizada a una mezcla y 0.855 g de

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y 0.1855 g de aluminato de sodio en 26.6 g de agua desionizada a otra para obtener una relación de Si/Ti de 15.66 y 94, respectivamente, y una relación fija de Si/Al = 47 en ambas soluciones ($\text{TiO}_2/\text{MFI}-15.66/\text{Al}-47$, $\text{TiO}_2/\text{MFI}-94/\text{Al}-47$). Después de unos minutos, se añadió a cada una 24.38 g de una disolución de H_2SO_4 10% en peso y se dejó en agitación hasta la formación de un gel, para posteriormente colocar la muestra dentro de una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y calentarla en el horno a 150 °C a presión autógena por cuatro días. Al concluir este tiempo, ambas muestras se filtraron y lavaron con agua destilada y finalmente se calcinaron a 550 °C por 4 horas.

Síntesis de zeolita MFI laminar

La síntesis de ésta zeolita se realizó por medio del método hidrotermal donde se disolvieron totalmente 3.123 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, %, Sigma-Aldrich), 0.5205 g de polietilenglicol 20000 (PEG 20000, %, Sigma-Aldrich), 2.66 g de TPABr y 0.47 g de NaOH en 36.3 ml de agua desionizada. Posteriormente, se adicionaron 21.46 g de una solución de silicato de sodio y se agitó la muestra por 20 minutos. Una solución de aluminato de sodio preparada con 0.48 g de NaAlO_2 en 26.6 g de agua desionizada se agregaron gota a gota a la muestra en agitación después de concluir el tiempo. Finalmente, se añadieron 26 g de una disolución de H_2SO_4 10% en peso y se dejó en agitación constante hasta la formación de un gel. La muestra se colocó en una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y se mantuvo a 150 °C por 4 días a presión autógena. Después de este tiempo, el material se extrajo de la autoclave, se filtró y lavó con agua destilada y finalmente se calcinó a 550 °C por 4 horas.

Síntesis de zeolita MFI con pilares de TiO_2

En el desarrollo de esta síntesis, primeramente se estableció una relación de 5.48 g de tetraetil ortotitanato (TEOTi, %, Sigma Aldrich) por cada gramo de zeolita. Sin embargo, en este caso se utilizaron 0.8 g de la zeolita previamente sintetizada, por lo que le agregaron 4.384 g de TEOTi con respecto a la relación establecida. Se hicieron tres muestras con las mismas cantidades, se colocaron en la plancha a 25 °C y se dejaron en agitación por tiempos diferentes: 6, 12 y 24 horas (MFIPTi-6, MFIPTi-12, MFIPTi-24). Cabe resaltar que se les

inyecto N_2 para evitar que la muestra sufriera de hidrólisis parcial por efecto del vapor de agua ambiental, ya que el TEOTi se hidroliza con mucha facilidad ante de este. Después de concluir su tiempo de agitación, la muestra de 12 horas se lavó con metanol y las muestras de 6 y 24 horas se lavaron con acetona, posterior a esto, se colocaron en el horno a $80\text{ }^\circ\text{C}$ alrededor de 6 horas para secarlas. Una vez secas, se pusieron en hidrolisis por 12 horas en H_2O a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente se calcinaron en el horno a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas para obtener la fase anatasa. Cabe destacar que todas las rampas de calentamiento o calcinación para todas las muestras fue manteniendo una tasa de incremento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con la finalidad de no comprometer la mesoestructura frente a la salida por evaporación del H_2O presente en los materiales zeolíticos.

Caracterización

Dentro de la caracterización de las muestras zeolíticas sintetizadas, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (difractómetro de polvos Panalytical-Aeris) para observar la presencia de la fase anatasa en las muestras, al igual que los picos característicos de la zeolita MFI. El equipo trabaja con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.154056\text{ nm}$). Para poder observar dichos picos, los difractogramas se registraron en el intervalo 2θ de 1° - 35° para las muestras laminares y 2θ de 5° a 35° en las muestras en bulto (no laminares).

Se utilizó la espectrometría de UV-Vis para estimar la energía de banda prohibida de cada material zeolítico por medio del tratamiento de los datos en unidades Kubelka-Munk, donde se realizó una gráfica del cuadrado del producto de la función de remisión de Kubelka-Munk y la energía del fotón ($[(FKM)(h\nu)]^2$) en función de la energía de la luz incidente en eV ($h\nu$). El valor de la banda prohibida se obtiene al extrapolar la zona lineal de la gráfica hasta la intersección con el eje de $h\nu$.

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron con las isothermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas del equipo ASAP 2000 de *Micromeritics*, las muestras tuvieron un tratamiento de desgasificación en vacío a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas previo a la adsorción de nitrógeno. El área superficial se midió con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) con presiones relativas de $0.05 < P/P_0 < 0.26$. El diámetro promedio de poro se calculó con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) donde se utilizó la isoterma de desorción de

N₂. El volumen de poro (V_p) se obtuvo de acuerdo a la cantidad adsorbida a una presión relativa de $P/P_0 = 0.96$. El área superficial de microporo (S_{micro}) y el volumen de microporo (V_{micro}) se adquirieron con el método t-plot.

Pruebas de fotodegradación

Las pruebas de actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados se llevaron a cabo en el rango de UV para la degradación del colorante azul de metileno. Se utilizó una cámara de luz marca UVITec, modelo CL 508, compuesta por 5 lámparas UV con una longitud de onda de 300 nm. La muestra fue colocada en un recipiente de cuarzo con una capacidad de 500 ml, y se mantuvo en agitación constante. La evaluación fotocatalítica se realizó con todos los catalizadores sintetizados: TiO₂/MFI-15.66, TiO₂/MFI-94, TiO₂/MFI-15.66/Al-47, TiO₂/MFI-94/Al-47, MFIPTi-6, MFIPTi-12, MFIPTi-24.

Se realizó una prueba para cada uno de los catalizadores, donde se preparó en un matraz aforado de 50 ml una solución de 1 mg de catalizador en agua desionizada para establecer la línea base en el espectrofotómetro UV. De igual manera, se preparó una solución en un matraz aforado de 250 ml que contenía 2 ml de azul de metileno, 5 mg de catalizador y agua desionizada. Se aforaron y se pusieron en agitación ultrasónica hasta lograr la dispersión homogénea del catalizador en la solución. Se colocó la solución con colorante en el recipiente de cuarzo, se colocó un agitador magnético lo suficientemente grande para abarcar casi toda la base del recipiente, se fijó una agitación de 250 RPM y se sometió a la irradiación UV. Cada 15 minutos, se extrajo una alícuota de 3 ml del seno del fluido hasta completar 120 minutos. Una vez concluido el tiempo de reacción, se realizó una medición de la absorbancia de cada una de las alícuotas, utilizando un espectrofotómetro UV-Visible.

Para obtener los valores de conversión del azul de metileno, se obtuvo el valor del área debajo de la curva para cada una de las mediciones y se utilizó la siguiente ecuación:

$$Conversión = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

donde:

A_0 = Área debajo de la curva inicial a tiempo 0 minutos; [min]

A_t = Área debajo de la curva a tiempo x ; [min]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X (DRX)

Se evaluó la estructura cristalina de las siete muestras sintetizadas mediante la técnica de difracción de rayos X. Primeramente, en la Figura 8 se muestran los patrones de difracción correspondientes a las muestras zeolíticas con TiO_2 que se encontraban en bulto, tanto las que tuvieron una relación fija de $\text{Si}/\text{Al} = 47$ como las que no tuvieron dicha relación. Se puede observar en los difractogramas obtenidos que, al establecer la relación de $\text{Si}/\text{Al} = 47$, existe una mayor intensidad en los picos que se encuentran dentro del rango para 2θ de 5° a 10° , los cuales están relacionados con la zeolita MFI. Por otro lado, la muestra $\text{TiO}_2/\text{MFI}-15.66$ muestra el pico con más intensidad en el ángulo de $23^\circ-24^\circ$, el cual también corresponde a la zeolita MFI. Los tres picos característicos de TiO_2 en fase anatasa deben aparecer en los ángulo para 2θ de 25.4° , 37.80° y 48.05° de acuerdo a la tarjeta mostrada en el Anexo 1 (Hanawalt et al., 1938), los cuales no están presentes en ninguna de las muestras sintetizadas en bulto.

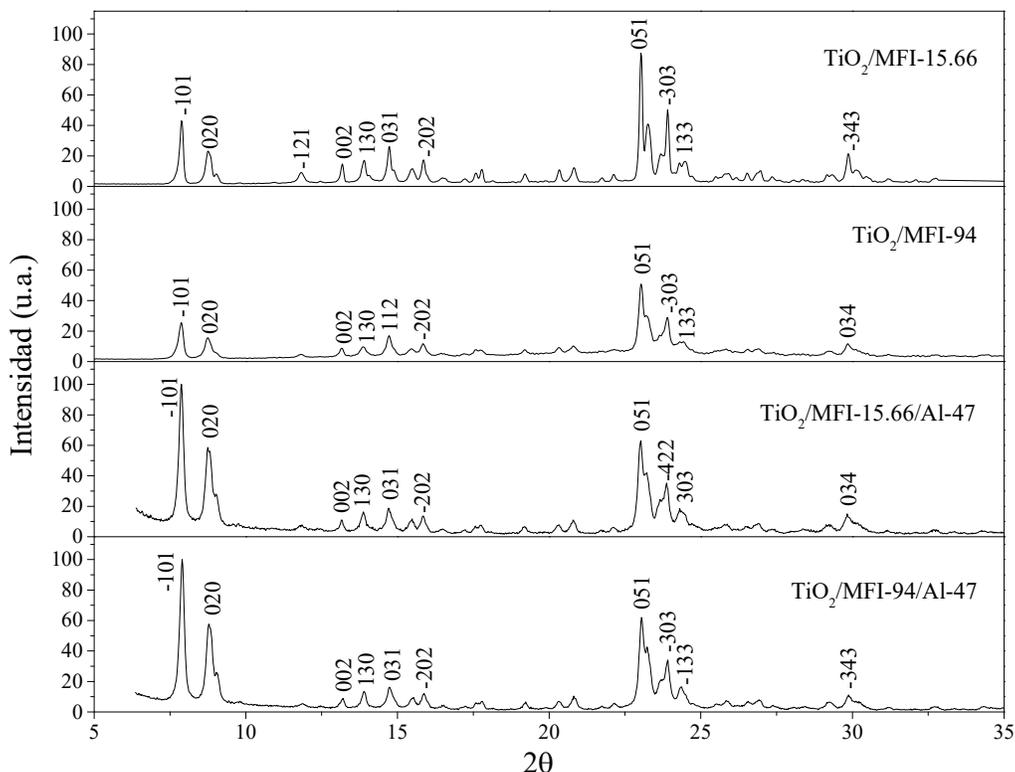


Figura 8. Difractogramas de las muestras zeolíticas sintetizadas en bulto.

El difractograma de TiO₂/MFI-15.66 muestra los picos con más intensidad en los ángulos para 2θ de 7.87°, 8.75°, 23.05° y 23.91° correspondientes a los planos cristalinos (-101), (020), (051) y (-303), respectivamente. Dichos picos están relacionados a los principales picos de difracción de la estructura cristalina de la zeolita MFI (Baerlocher et al.). De manera muy similar, el difractograma de TiO₂/MFI-94 muestra los picos con más intensidad en los ángulos para 2θ de 7.88° correspondiente a los planos (-101), 8.74° para los planos (020), 23.03° de los planos (051) y 23.91 de los planos (-303), los cuales están relacionados a los principales picos de difracción de la estructura cristalina de la zeolita MFI como ya se mencionó anteriormente.

Por otro lado, el difractograma de TiO₂/MFI-15.66/Al-47 muestra señales en los ángulos para 2θ de 7.87°, 8.74°, 23.05° y 23.87° correspondientes a los planos (-101), (020), (051) y (-422), respectivamente, con una diferencia en el último plano a comparación de las muestras sin Al. En cambio, el difractograma de TiO₂/MFI-94/Al-47 muestra señales en los ángulos para 2θ de 7.90°, 8.79°, 23.05° y 23.92°, por lo que tendrá los mismos planos descritos en las muestras sin Al para estos ángulos, es decir, (-101), (020), (051) y (-303), en el mismo orden de los ángulos enlistados. Se observa que hay mayor intensidad en los planos (-101) y (020) cuando se establece la relación de Si/Al = 47, esto significa que la presencia de Al en la muestra zeolítica favorece un mayor crecimiento en las direcciones de dichos planos. Así mismo, al hacer una comparación entre las relaciones de Si/Ti = 15.66 y Si/Ti = 94, se observa una disminución en la intensidad de los picos en ambas muestras con Si/Ti = 94, por lo que al aumentar la concentración de TiO₂ en la zeolita lleva a una mayor intensidad de los picos, es decir, a un mayor crecimiento en los planos establecidos en el difractograma.

Otro factor importante a discutir es la ausencia de TiO₂ en las muestras anteriores. Este resultado pudo deberse a que la cantidad de TiO₂ añadida a la zeolita es muy pequeña o a que el tamaño de las partículas de TiO₂ es menor a 5 nm y no es posible obtener una señal en DRX con dicho tamaño. Una manera de conocer la presencia y el tamaño de las partículas del TiO₂ incorporadas a la zeolita en bulto podría ser a través de microscopía electrónica de transmisión, MET, ya que con esta técnica se pueden observar y medir dichas partículas, desafortunadamente, dichas mediciones están lejos del alcance del presente estudio. Por

último, el difractograma nos muestra que los materiales zeolíticos sintetizados presentan un alto grado de cristalinidad debido a que posee picos de difracción muy bien definidos y estrechos, que se relaciona con la calidad de la cristalinidad.

La Figura 9 muestra los difractogramas obtenidos de las muestras zeolíticas laminares, tanto la MFI sin adición de pilares de TiO_2 incorporados a la estructura. Se observa que el difractograma está dividido en dos partes, donde la parte (a) corresponde a la difracción a bajo ángulo y (b) a la difracción a alto ángulo. De igual manera, se hizo una distinción en los planos correspondientes a la zeolita MFI (planos negros) y a la fase anatasa del TiO_2 (planos azules).

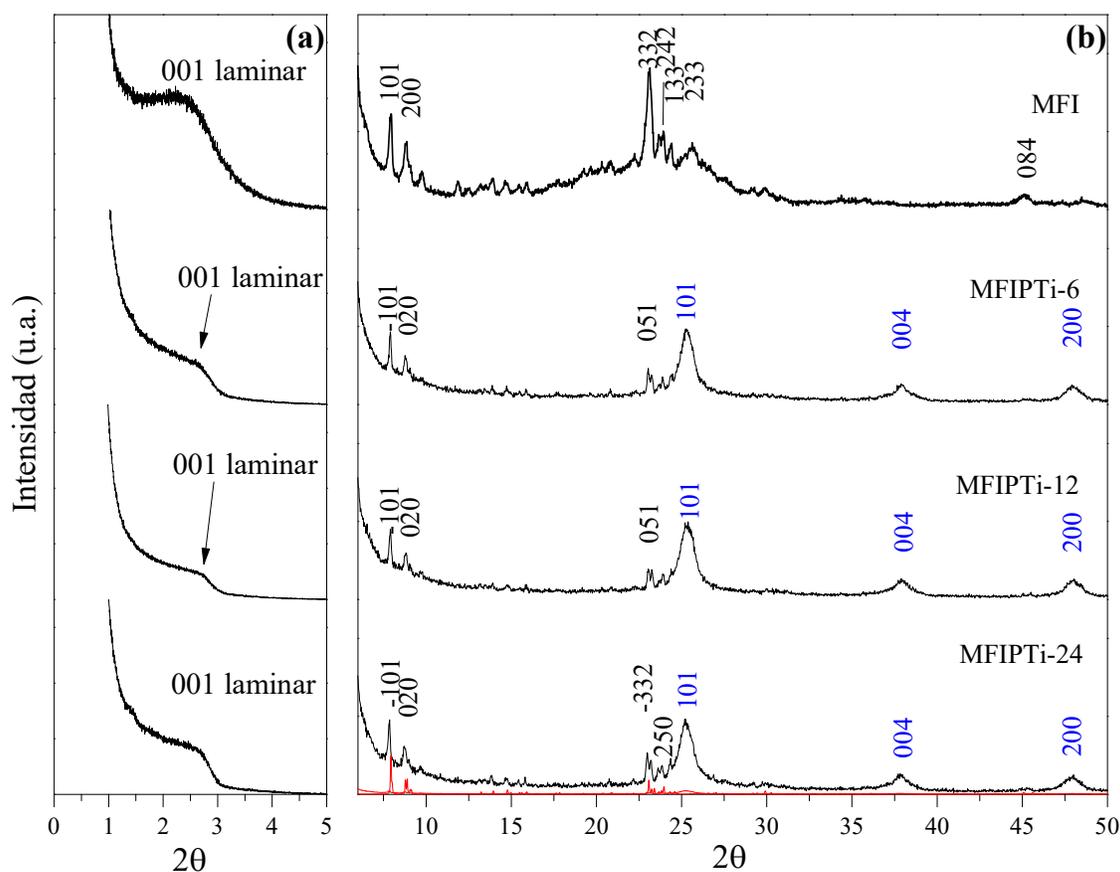


Figura 9. Difractogramas a (a) bajo ángulo y (b) alto ángulo de los catalizadores sintetizados con zeolita MFI laminar (planos en negro) y pilares de TiO_2 (planos en azul). El difractograma de MFI antes de la calcinación se añadió para comparación. El difractograma color rojo representa los picos típicos para la zeolita MFI calcinada, fue obtenido del IZA database (IZA) (Baerlocher et al.).

El difractograma de MFI muestra las señales más intensas en los ángulos para 2θ de 7.95° , 8.85° y 23.14° , a los cuales les corresponde los planos (101), (200), (332), que son los

principales picos de difracción de la estructura cristalina de la zeolita MFI. Los planos que pertenecen a la estructura de la zeolita MFI para las muestras MFIPTi-6, MFIPTi-12 y MFIPTi-24 son prácticamente los mismos, con solo dos planos diferentes en la muestra MFIPTi-24: (-332) y (250); con esto se comprueba la obtención de la estructura MFI. Por otro lado, se observa que los tres materiales con pilares de TiO₂ cuentan con los tres planos principales correspondientes a la fase anatasa del TiO₂, los cuales son (101), (004) y (200), de esta manera se comprueba la correcta incorporación del semiconductor en la estructura de la zeolita. De igual manera, al no haber picos en $2\theta = 27.3^\circ$, se comprueba que no existe la presencia de la fase rutilo en el TiO₂ y que los materiales zeolíticos solo cuentan con la fase anatasa.

La Figura 9(a) muestra los patrones de difracción a bajo ángulo de las muestras zeolíticas sintetizadas. Según Na *et al.*, una señal de difracción a bajo ángulo es un gran indicador de que la muestra presenta mesofases laminares (Na *et al.*, 2010). Para el caso de la muestra MFI, la señal a bajo ángulo es muy notoria y está bien definida, por lo que se comprueba que la zeolita base a la que se le incorporó TiO₂ efectivamente cuenta con una estructura laminar. En tanto a las muestras MFIPTi-6, MFIPTi-12 y MFIPTi-24, también se observa una señal a bajo ángulo pero más tenue que la mostrada por MFI y que el tiempo de agitación influye en la formación de la estructura laminar, ya que la muestra que fue agitada por 24 horas presenta una señal mejor formada que las que fueron agitadas por 6 y 12 horas.

A pesar de que los picos de TiO₂ están muy bien definidos en el difractograma y se muestran señales a bajo ángulo, no hay una certeza de que las partículas de TiO₂ estén en forma de pilares y que más bien se encuentren en la superficie de la zeolita, es por ello que el análisis MET, sería la herramienta adecuada para conocer de qué forma se encuentra el TiO₂ en la zeolita a través de las micrografías que se obtienen de esta técnica, lamentablemente, dicho análisis está fuera del alcance de la presente investigación.

Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 10 se muestra los resultados de absorbancia utilizando la función Kubelka-Munk para las muestras en bulto, los valores que se sustituyeron en dicha función fueron obtenidos

del espectro UV-Vis. Idealmente, la incorporación correcta del TiO_2 en la estructura zeolítica muestra un pico en 215 nm y decrece hasta casi cero durante toda la medición. En este caso, ambas muestras cuentan con una banda en $\lambda = 215$ nm, sin embargo, en la muestra $\text{TiO}_2/\text{MFI-15.66}$ es más pronunciado que en $\text{TiO}_2/\text{MFI-94}$, la cual apenas muestra señal en dicha longitud. Otro fenómeno que presentan es la formación de una meseta en seguida del pico y antes del decrecimiento a casi cero, esto significa que hay una segregación del TiO_2 en la superficie de la zeolita para ambas muestras. El mismo fenómeno sucede para las muestras con Al fijo, sin embargo, la señal mostrada es mucho más clara y la banda a $\lambda = 215$ nm se muestra más pronunciada.

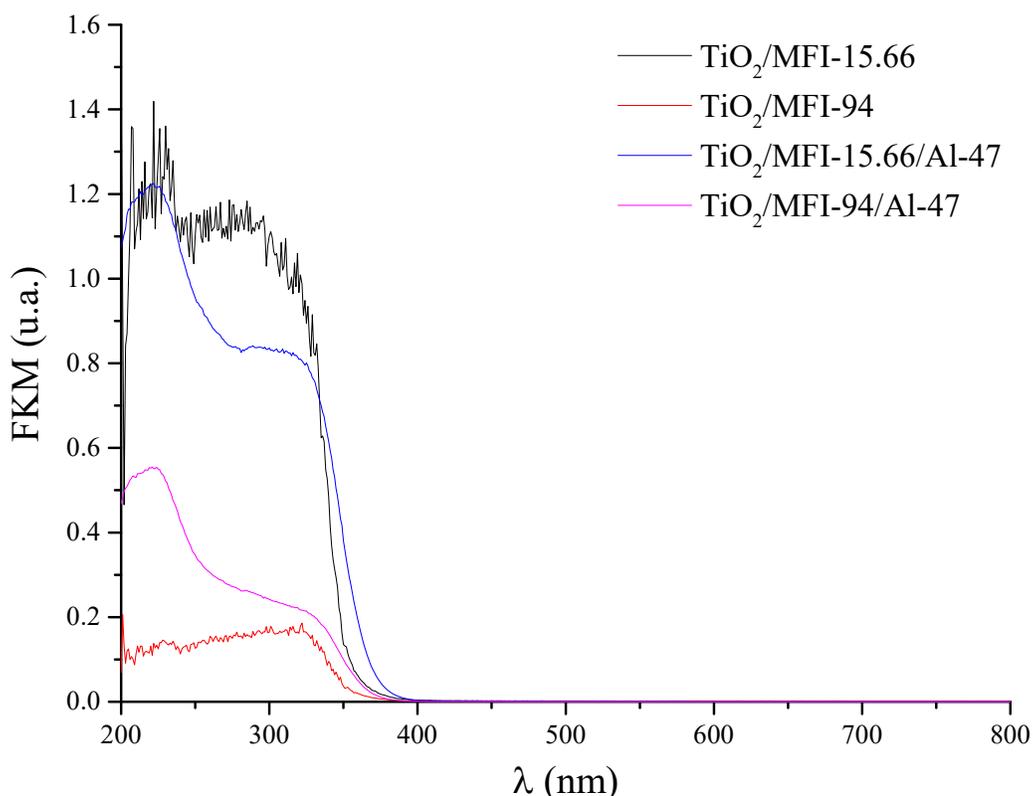


Figura 10. Absorbancia utilizando la función Kubelka-Munk para los catalizadores sintetizados en bulto.

De igual manera, se observa que la zeolita que contiene más cantidad de TiO_2 posee una mayor intensidad de absorción en el rango UV; esto sucede tanto para las muestras que contienen Al como para las que no lo contienen.

La Figura 11 muestra el espectro de absorción aplicando la función Kubelka-Munk para las zeolitas laminares con pilares de TiO_2 . Las tres muestras tuvieron una absorbancia máxima alrededor de los 288 nm y después presentaron un decrecimiento diferente en cada caso.

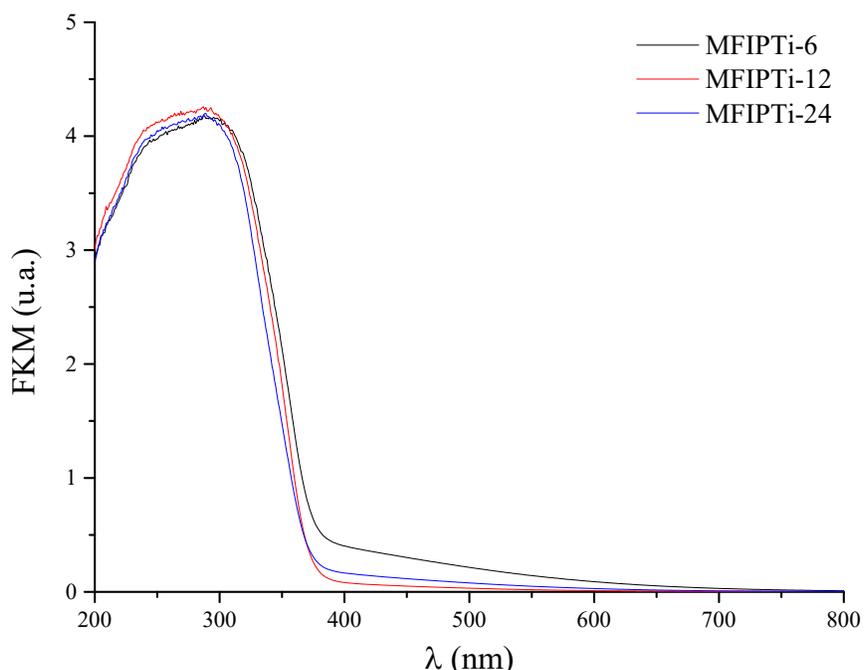


Figura 11. Absorbancia utilizando la función Kubelka-Munk para las muestras zeolíticas laminares con pilares de TiO_2 .

La muestra MFIPTi-6 presenta un decrecimiento pronunciado hasta aproximadamente 380 nm, después se observa que vuelve a decrecer hasta los 700 nm, a pesar de que la absorción es pequeña, esto indica que este material tiene la capacidad para responder a luz visible. En cambio, la muestra MFIPTi-24 tiene el mismo comportamiento pero decrece hasta 600 nm y su absorción es más pequeña, al igual que la muestra MFIPTi-12 que decrece hasta los 500 nm pero la absorción es prácticamente nula; por lo que solo la muestra MFIPTi-6 podría ser utilizada para un estudio fotocatalítico utilizando luz visible y posiblemente muestre resultados.

En estudios anteriores, se ha reportado que al tener una señal de absorbancia en ~ 220 nm corresponde a una transferencia de carga de O^{2-} a Ti^{4+} en especies de Ti con red coordinada tetraédricamente, y para una señal de absorbancia en ~ 280 nm corresponde una transferencia de carga de O^{2-} a Ti^{4+} en especies de Ti con red coordinada octaédricamente

(Přech et al., 2015). Como ya se mencionó anteriormente, las muestras en bulto poseen una banda de absorbancia en los 215 nm, por lo que dichas muestras cuentan con especies de Ti coordinadas tetraédricamente; en cambio, las muestras laminares con pilares de TiO₂ mostraron una banda de absorbancia en 288 nm, considerando sus especies de Ti coordinadas octaédricamente.

A partir del espectro obtenido en la Figura 10 se pueden obtener los valores de la banda prohibida de cada material graficando el cuadrado del producto de la función Kubelka-Munk y la energía del fotón contra la energía de la luz incidente, los cálculos realizados para la realización de las gráficas se muestran en el Anexo 2. Una vez obtenida la gráfica, se hizo una extrapolación en la zona lineal hasta el eje de las abscisas, donde el punto de intersección representa el valor de la banda prohibida del material. La Figura 12 muestra las gráficas obtenidas al realizar lo explicado anteriormente, en ellas también se encuentran las extrapolaciones lineales hasta el eje de las abscisas.

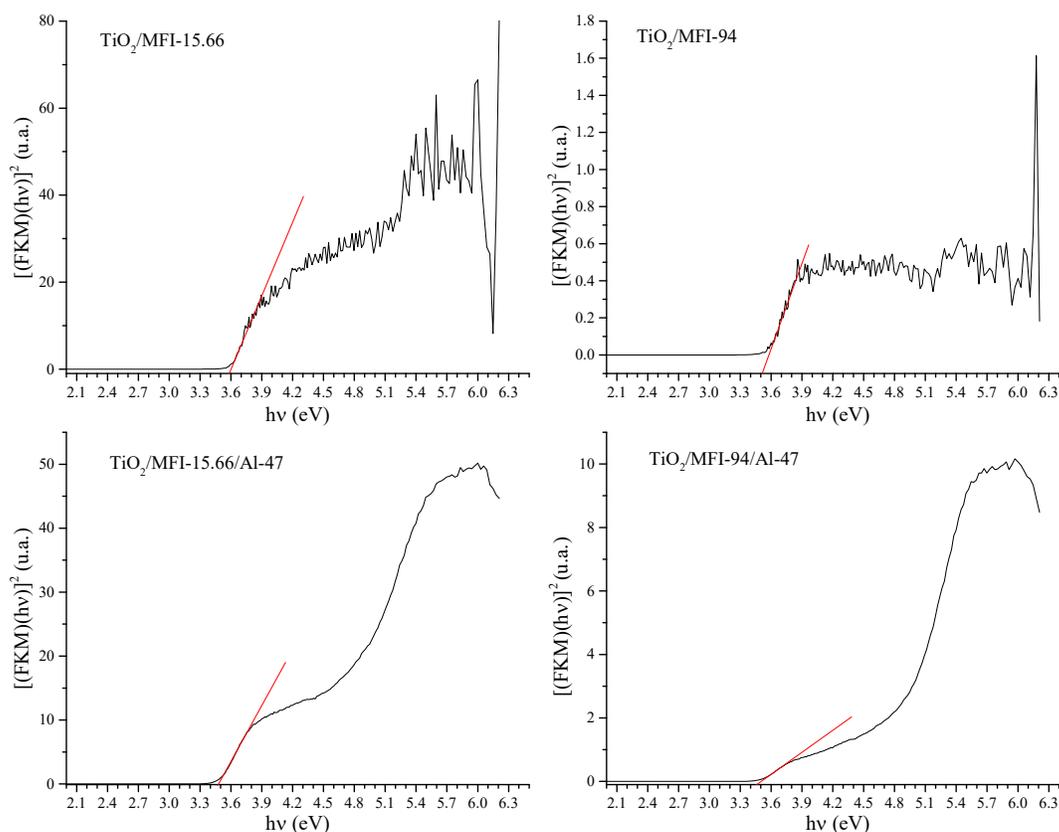


Figura 12. Función Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para las muestras zeolíticas en bulto, donde la extrapolación lineal al eje x permite obtener el valor de la energía de la banda.

Con ayuda de las extrapolaciones lineales, se obtuvo el valor de la banda prohibida de cada muestra zeolítica en bulto, estos valores se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Valor de la banda prohibida para las muestras zeolíticas en bulto.

Muestra	Banda prohibida (eV)
TiO ₂ /MFI-15.66	3.58
TiO ₂ /MFI-94	3.51
TiO ₂ /MFI-15.66/Al-47	3.47
TiO ₂ /MFI-94/Al-47	3.46

Se ha registrado en la literatura que el TiO₂ en fase anatasa tiene una energía de banda prohibida de 3.23 eV (Hellwege et al., 1984), por lo que se esperaba que se obtuvieran valores similares a este de los materiales sintetizados. Como se puede observar, hay una pequeña diferencia entre el valor reportado y el obtenido, por lo que se pueden considerar valores próximos al esperado. De igual manera, existe una disminución del valor cuando se reduce la cantidad del TiO₂ en las muestras sin Al fijo, esto puede deberse al soporte que le da la zeolita al TiO₂ y que es más notorio cuando hay menor cantidad del semiconductor. Por otro lado, las muestras que tienen el Al fijo mostraron un valor muy similar entre ellas pero más bajo que las muestras sin Al, con esto se puede deducir que el Al provoca una ligera disminución en el valor de la banda prohibida.

A pesar de que los valores se encontraron por encima del valor teórico esperado, estos se encuentran dentro del rango de energía de banda prohibida aceptable para el estudio fotocatalítico, ya que las lámparas que se utilizaron (300 nm) emiten una energía de 4.14 eV y esta es suficiente para excitar los electrones de la banda de valencia y poder crear pares electrón-hueco necesarios para la degradación del colorante.

Se realizó el mismo proceso con los espectros obtenidos para las muestras zeolíticas laminares para obtener la gráfica de la Figura 13, en ella también se muestra la extrapolación lineal que se utilizó para obtener los valores de la banda prohibida.

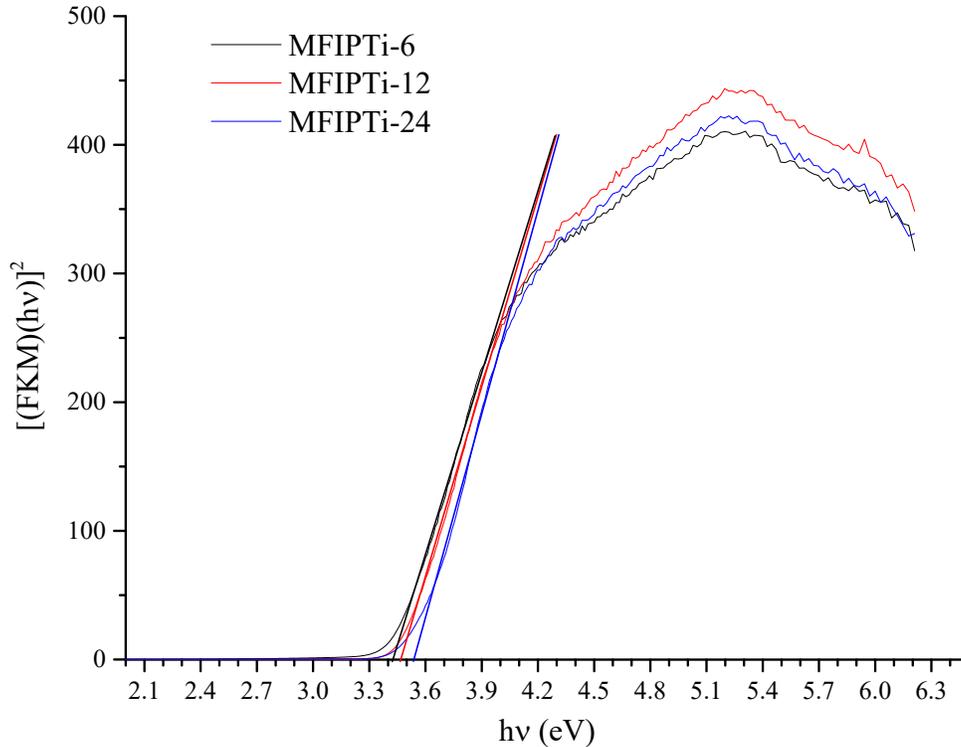


Figura 13. Función Kubelka-Munk en función de la energía del fotón para las muestras zeolíticas laminares, donde la extrapolación lineal al eje x permite obtener el valor de la energía de la banda prohibida.

En la Tabla II se muestran los valores obtenidos de la banda prohibida a partir de las extrapolaciones lineales

Tabla II. Valor de la banda prohibida para las muestras zeolíticas laminares.

Muestra	Banda prohibida (eV)
MFIPTi-6	3.42
MFIPTi-12	3.47
MFIPTi-24	3.53

Como se puede observar, estos valores también se encuentran por encima del valor teórico esperado pero se encuentran dentro del rango aceptable para el estudio fotocatalítico. De igual manera, hay un incremento en el valor de banda prohibida conforme se aumenta el tiempo de agitación de la muestra, por lo que se deduce que si la muestra se agita por un tiempo mayor (>24 horas), el valor de banda prohibida irá aumentando, y si se deja en agitación por un tiempo más corto (<6 horas) se obtendrá una banda prohibida menor. Lo anterior se puede ver influenciado con la cantidad de TiO₂ que se incorpora a los pilares y que, al dejar la muestra con un mayor tiempo de agitación, las partículas de TiO₂ se dispersan más de lo necesario imposibilitando una formación más fuerte de los pilares.

Por otro lado, la muestra MFIPTi-6 tiene el valor más bajo de banda prohibida, por lo que se espera que en el estudio fotocatalítico sea la muestra que tenga un mejor desempeño fotocatalítico bajo luz UV, es decir, que sea la que degrade en mayor porcentaje el azul de metileno en solución acuosa, ya que será la muestra que necesite menos energía para generar los pares electrón-hueco que interaccionarán con la molécula de colorante para mineralizarla.

Adsorción-desorción de N₂

La Tabla III muestra los valores obtenidos del área superficial (S_{BET}), el área superficial de microporo (S_{Micro}), el volumen de poro (V_P) y el volumen de microporo (V_{Micro}) de las muestras zeolíticas sintetizadas en bulto. Se puede observar que tanto S_{BET} , S_{Micro} y V_{Micro} aumentan al tener una mayor concentración de TiO₂, sin embargo, el volumen de poro disminuye en el mismo caso. El tener un valor alto en el área superficial permite suponer que hay una mayor cantidad de sitios activos en las muestras y que, en consecuencia, la muestra TiO₂/MFI-15.66 llevará a un mayor grado de degradación del azul de metileno. En el caso de la disminución en el volumen de poro, este puede suponer una aglomeración de las partículas de TiO₂ en la superficie de la zeolita que impidieron una buena medición del volumen real del poro.

Tabla III. Propiedades texturales de las muestras zeolíticas sintetizadas en bulto.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_{Micro} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)
TiO ₂ /MFI-15.66	285.9	221.7	0.17	0.12
TiO ₂ /MFI-94	217.6	148	0.25	0.08

En la Figura 14 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras zeolíticas TiO₂/MFI-15.66 y TiO₂/MFI-94, donde la isoterma obtenida para TiO₂/MFI-15.66 clasifica dentro del tipo I con una histéresis de tipo H4 y la isoterma de TiO₂/MFI-94 clasifica dentro del tipo IV con una histéresis de H3. Según Thommes M. *et al.* (Thommes *et al.*, 2015), el comportamiento de TiO₂/MFI-15.66 se refiere a un material con microporos estrechos (diámetros < ~ 1 nm), con una posible presencia de mesoporos y una superficie externa muy pequeña, además de contar con una adsorción en monocapa, la presencia de microporos no se aprecia en el gráfico que contiene la distribución de tamaño

de poro debido a que el análisis no mide los poros que tienen un tamaño por debajo de los 2 nm, pero se comprueba la poca cantidad de mesoporos que posee la muestra. Por otro lado, $\text{TiO}_2/\text{MFI-94}$ presentó un comportamiento referido a una adsorción en multicapa de superficies porosas con una mayor concentración de mesoporos y una posible presencia de microporos, esto se comprueba con la distribución de tamaño de poro que se muestra en la gráfica, donde se observa la presencia de mesoporos en la muestra que tienen un tamaño de 22.5 a 50 nm.

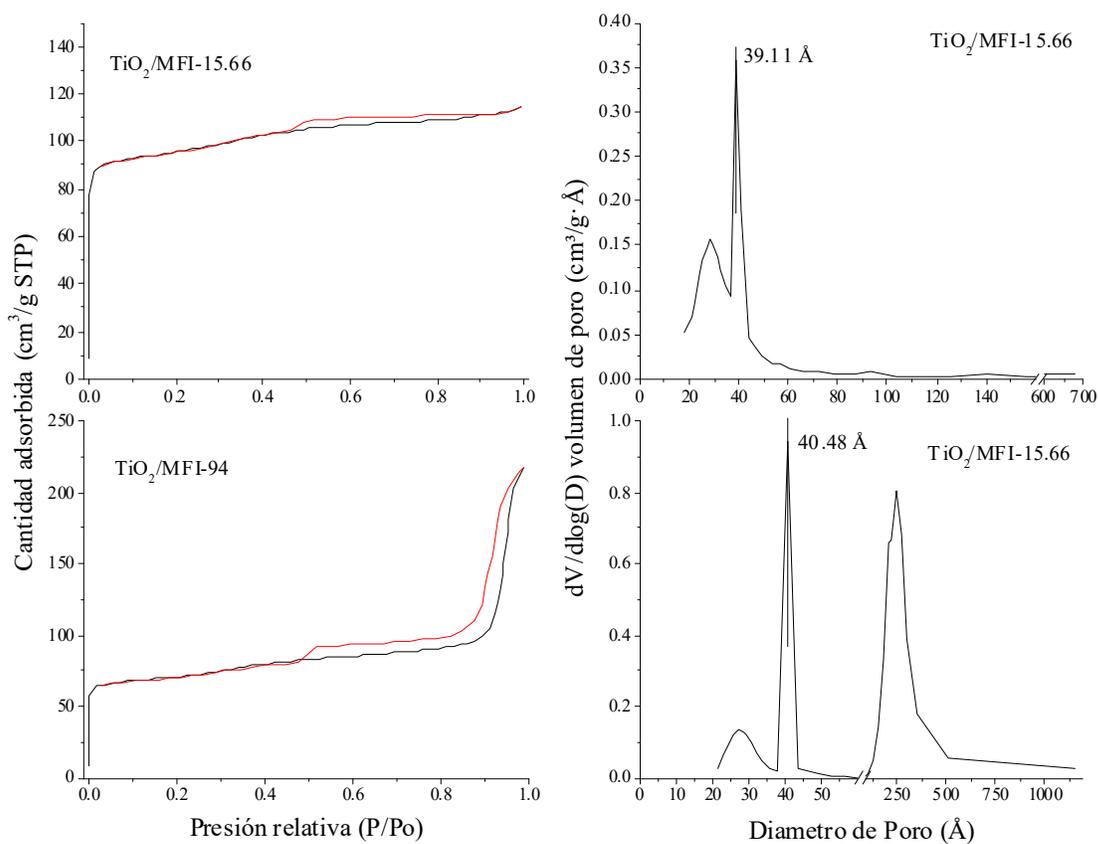


Figura 14. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (columna izquierda) y distribución de poro (columna derecha) de los materiales zeolíticos en bulto.

Al hacer una comparación de la concentración de TiO_2 en las muestras, se puede deducir que dicho parámetro influye en los tipos de poros que presentan los materiales, ya que al tener una mayor concentración se fomenta la formación en mayor cantidad de microporos que de mesoporos; en cambio, al disminuir la concentración, hay una mayor presencia de meso y macroporos en el material.

Pruebas de fotodegradación

Con el objetivo de evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras zeolíticas, en presencia de azul de metileno y radiación UV, se obtuvieron los perfiles de la señal de absorbancia para el azul de metileno (pico mínimo en 630 nm y pico máximo en 665 nm) a lo largo de la reacción. Durante el tiempo de reacción se evaluó la disminución en la intensidad del pico de 665 nm, indicando un descenso gradual de la concentración del azul de metileno en la solución acuosa. En la Figura 15 se muestran los espectros de absorbancia de las muestras zeolíticas sintetizadas en bulto.

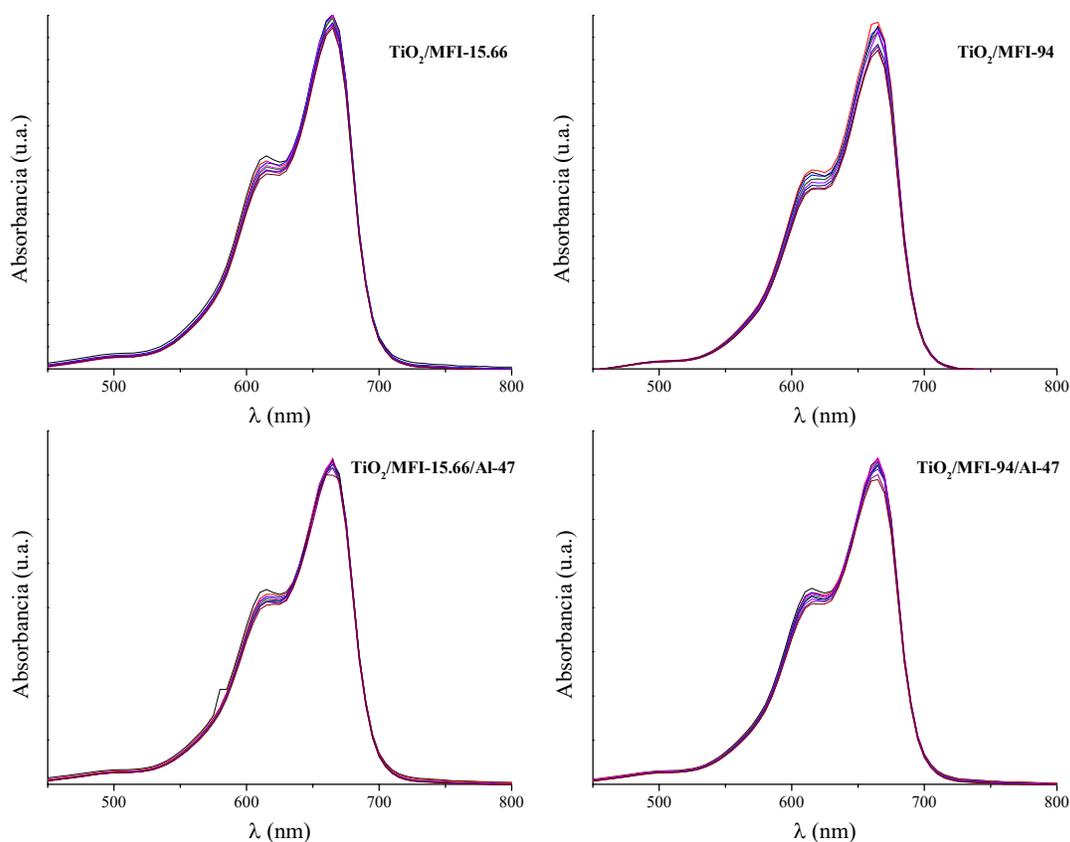


Figura 15. Espectro de absorbancia de los materiales zeolíticos sintetizados en bulto.

Como se puede observar en la figura anterior, existe una disminución de la absorbancia en todas las muestras con el paso del tiempo aunque este sea muy pequeño. A partir de los perfiles de absorbancia, se obtuvo la eficiencia fotocatalítica de los cuatro materiales a partir de la ecuación 1, donde se midió el área bajo la curva de cada espectro comprendida entre los 450 y 750 nm. De esta manera, fue posible comparar el desempeño

fotocatalítico de las muestra zeolíticas en cuanto a la degradación del azul de metileno. En la Figura 16 se encuentra el ajuste lineal del valor de la absorbancia del azul de metileno en función del tiempo de irradiación con luz UV, donde se puede ver que tan bien los valores se ajustan al modelo lineal obtenido.

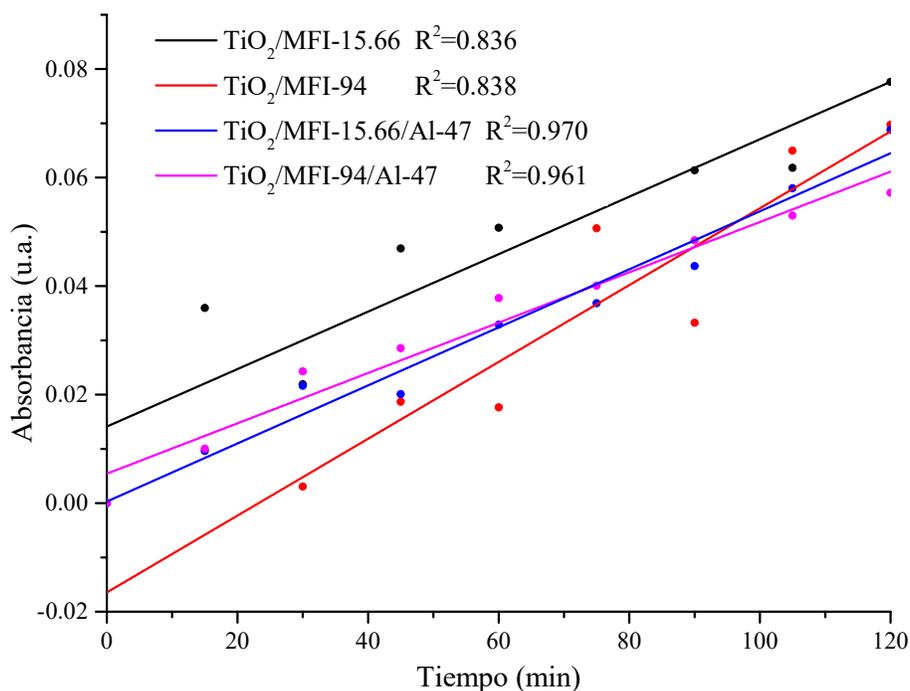


Figura 16. Ajuste lineal de la degradación del azul de metileno contra el tiempo bajo irradiación de luz UV para las muestras zeolíticas en bulto.

En el ajuste se puede observar que las muestras zeolíticas con relación de Al fija presentan un mejor ajuste al modelo lineal, mientras que las muestras sin Al fija tienen un ajuste muy similar pero por debajo de 0.9. Para saber el porcentaje final de degradación del azul de metileno en solución acuosa y en presencia de las muestras zeolíticas sintetizadas, el valor de conversión del último espectro de cada muestra que se obtuvo de la ecuación 1 se sustituye en la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de degradación} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) 100\% \quad (2)$$

por lo que después de realizar la sustitución, se obtuvo una degradación de 7.76%, 6.97%, 6.87% y 5.72% para $\text{TiO}_2/\text{MFI-15.66}$, $\text{TiO}_2/\text{MFI-94}$, $\text{TiO}_2/\text{MFI-15.66/Al-47}$ y $\text{TiO}_2/\text{MFI-94/Al-47}$, respectivamente. De esta manera, se puede establecer que el material con mejor desempeño fotocatalítico fue el $\text{TiO}_2/\text{MFI-15.66}$ a pesar de que los porcentajes de todos los materiales fueron muy bajos.

La razón del bajo porcentaje pudo deberse a tres factores: (i) al tener una mayor concentración de TiO_2 en la zeolita aumenta los sitios activos, pero de igual manera pudo ocasionarse una aglomeración de partículas de TiO_2 en la superficie de la zeolita, lo que impidió el paso de las moléculas del MB a los sitios activos, (ii) al tener una mayor concentración de TiO_2 se generan más microporos que mesoporos en el material, sin embargo, los microporos pueden tener un diámetro menor que el tamaño de la molécula de MB, por lo que se imposibilita la entrada hacia el interior de la zeolita donde también existen sitios activos, y (iii) al reducir la concentración del TiO_2 en la zeolita hay una mayor cantidad de mesoporos pero menor cantidad de sitios activos, por lo que la molécula de MB puede entrar fácilmente a la zeolita e interactuar con los sitios activos pero estos no serán suficientes para la degradación.

Es necesario realizar otros análisis que nos muestren la morfología del material y se puedan observar las partículas de TiO_2 para comprobar cuál fue la verdadera causa del bajo desempeño fotocatalítico, al igual que observar si existe una aglomeración de las partículas de TiO_2 en la superficie, medir los diámetros de poro y verificar que tienen un tamaño menor a la molécula del MB.

A continuación, en la Figura 17 se muestran los espectros de absorbancia para las muestras zeolíticas laminares con pilares de TiO_2 y con diferentes tiempos de agitación: 6, 12 y 24 horas.

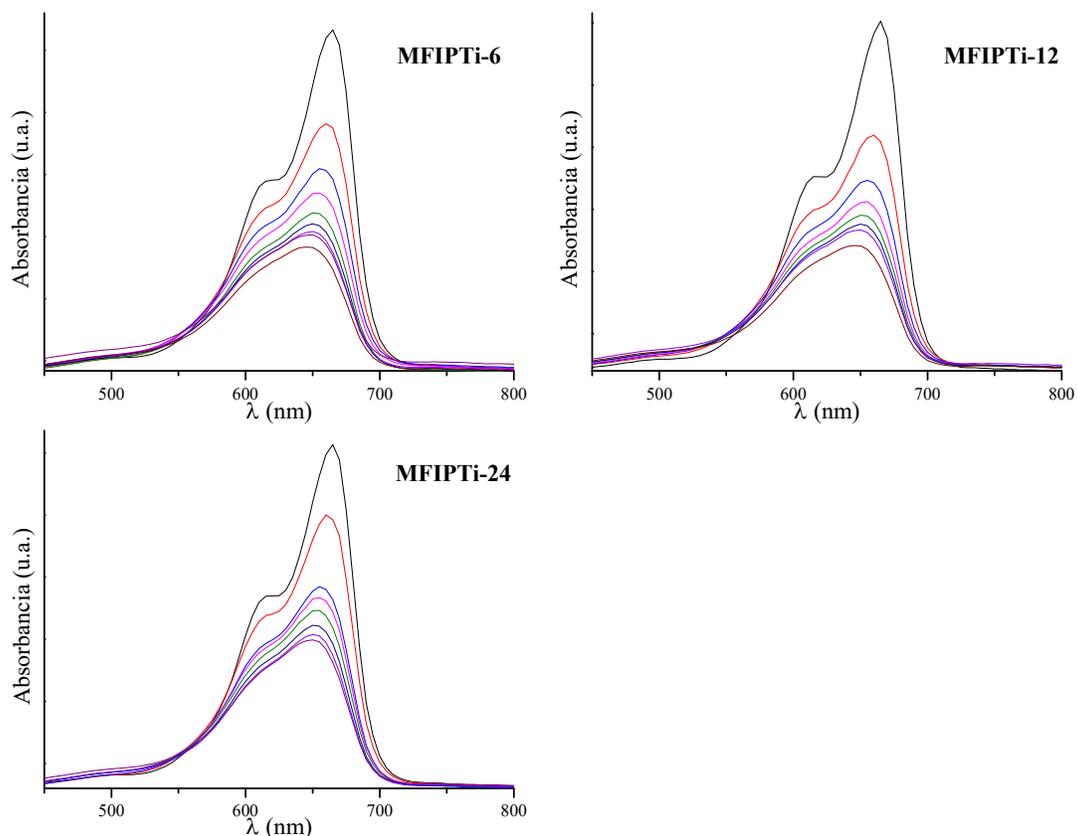


Figura 17. Espectro de absorbancia de las muestras zeolíticas laminares con pilares de TiO_2 y con diferentes tiempos de agitación.

A comparación de las muestras en bulto, se puede observar que las muestras laminares arrojaron una mejor degradación del azul de metileno bajo irradiación UV ya que muestran una mayor disminución de los picos de absorbancia en función del tiempo de exposición. Al igual que con las muestras en bulto, a partir de los perfiles de absorbancia y las mediciones del área bajo la curva de cada espectro, se obtuvo la eficiencia fotocatalítica de las tres muestras zeolíticas laminares con ayuda de la ecuación 1. De esta manera, se pudo comparar el desempeño fotocatalítico de las muestras zeolíticas con respecto a la degradación del azul de metileno. La Figura 18 muestra el ajuste lineal de la absorbancia del azul del metileno en función del tiempo bajo irradiación de luz UV de la muestra, de igual manera muestra que tan bien se ajustan los datos al modelo lineal obtenido.

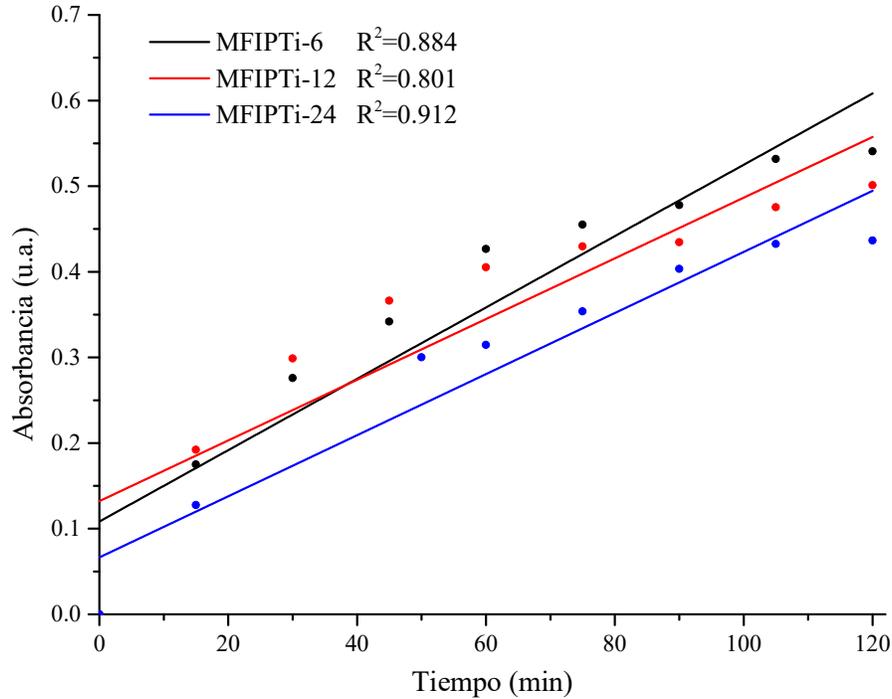


Figura 18. Ajuste lineal de la degradación del azul de metileno en función del tiempo bajo irradiación de luz UV para las muestras zeolíticas laminares con pilares de TiO₂.

En el ajuste presentado en la Figura 18 se aprecia que la única muestra que posee un coeficiente de correlación mayor a 0.9 corresponde a MFIPTi-24, por lo que los valores correspondientes a dicha muestra son los que presentan el mejor ajuste al modelo lineal. Por otro lado, las muestras MFIPTi-6 y MFIPTi-12 tienen un coeficiente que se encuentra debajo de 0.9, sin embargo el ajuste al modelo lineal de los valores de ambas muestras se considera que es bueno.

Para obtener el porcentaje final de degradación del azul de metileno en la solución acuosa después de los 120 minutos bajo la luz UV, se utilizó la ecuación 2 donde se sustituyeron los valores obtenidos del estudio. Se obtuvo una degradación de 54.07% para la muestra MFIPTi-6, 50.12% para MFIPTi-12 y 43.67% para MFIPTi-24, estos valores muestran que estos materiales, a comparación de los que se encuentran en bulto, presentan un mejor desempeño fotocatalítico para la degradación del azul de metileno diluido en agua. También se puede observar que el tiempo de agitación es un factor importante, ya que hay una diferencia del porcentaje de degradación de casi 10% entre la muestra MFIPTi-6 y MFIPTi-24, donde hay una diferencia de 18 horas de agitación. Con esto, se puede deducir que al dejar la muestra en agitación por un tiempo prolongado (>24 horas) se obtendrá una

muestra zeolítica con una fase laminar más notoria, tal como se mostró en el difractograma de la Figura 9. Sin embargo, la presencia o la incorporación de pilares de TiO_2 entre las láminas sería menor ya que la degradación del colorante se ve afectada por la cantidad de TiO_2 que hay en la muestra utilizada para el estudio. Por otro lado, al dejar la muestra en agitación por un tiempo más corto (<6 horas), se obtendrá una muestra zeolítica con una fase laminar menos notoria en los difractogramas pero con una presencia e incorporación mayor de pilares de TiO_2 , los cuales fueron responsables del valor obtenido de la degradación. Quizas, los buenos resultados mostrados por MFIPTi-6 sean debidas a diferencias en los detalles texturales de esta respecto a MFIPTi-12 y MFIPTi-24.

De igual manera, las zeolitas laminares poseen propiedades texturales que favorecen el desempeño fotocatalítico de la degradación de los colorantes, entre ellas están: (i) se tiene una mayor área superficial en la que pueden interaccionar más moléculas del colorante con los sitios activos del catalizador para mineralizarse, (ii) el espaciado entre las láminas de las zeolitas es más grande que el tamaño de las moléculas del colorante, por lo que dichas moléculas no presentan dificultad para entrar al interior de la zeolita e interaccionar con los pilares de TiO_2 , y (iii) al tratarse de una zeolita laminar con pilares de TiO_2 , existe una menor probabilidad de que las partículas del TiO_2 se aglomeren e impidan el paso de las moléculas del colorante al interior.

Finalmente, el haber obtenido una buena eficiencia fotocatalítica de los materiales zeolíticos laminares con pilares de TiO_2 , abre la oportunidad de trabajar en un futuro con otras variantes que puedan fomentar un mejor resultado en la degradación de colorantes en el agua, ya sea la incorporación de un metal de transición a los pilares para hacer más eficiente la actividad fotocatalítica o el cambio de TiO_2 por otro semiconductor para evaluar su desempeño y establecer cual semiconductor es el mejor para el mismo fin.

CONCLUSIONES

Fue posible sintetizar zeolitas MFI en bulto dopadas con TiO_2 y con diferentes relaciones de Si/Ti, lo cual fue de suma importancia para hacer comparaciones entre la concentración de TiO_2 presente en el material y las diferencias en las propiedades físicas y químicas. De igual manera, se logró modificar zeolita MFI laminar con pilares de TiO_2 con diferentes tiempos de agitación en su síntesis para poder comparar la influencia que tiene la agitación en las propiedades físicas y químicas al igual que en su desempeño fotocatalítico. Adicionalmente, los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas que permitieron comprender sus propiedades texturales, cristalinidad, ancho de banda y desempeño fotocatalítico.

Las muestras zeolíticas sintetizadas en bulto tuvieron una baja actividad catalítica al degradar el azul de metileno, con valores $\leq 10\%$, esto debido a que, por un lado, los microporos de las muestras fueron más pequeños que el tamaño de la molécula del MB, mientras que por otro, una gran concentración de partículas de TiO_2 pudieron haber fomentado una aglomeración en la superficie o a la entrada de las porosidades e impidieron el paso de las moléculas de MB a los sitios activos; y por último, el reducir la concentración de TiO_2 aumenta la cantidad de mesoporos que contribuye al paso de las moléculas de MB a los sitios activos, pero no hay una cantidad suficiente para degradar la molécula.

Por otro lado, las muestras zeolíticas laminares fueron capaces de degradar hasta un 50% el colorante azul de metileno en solución acuosa después de 120 minutos de irradiación UV, por lo que tuvieron un mejor desempeño fotocatalítico que las muestras zeolíticas sintetizadas en bulto, probando así la hipótesis. Lo anterior fue gracias a que se presentó una mayor disposición de sitios activos presentes en las especies de Ti que se encontraban en los pilares incorporados a la zeolita. Esto fue posible ya que, al tener un espacio mayor que el tamaño de la molécula del MB entre las láminas de zeolita, se fomentó la dispersión de las mismas moléculas hacia las especies de TiO_2 . De igual manera, el valor de banda prohibida obtenido mostró indicios que el desempeño fotocatalítico iba a ser favorable debido a que se generarían pares electrón-hueco con menor requerimiento energético.

Los planes a futuro son analizar las propiedades texturales de las zeolitas laminares ya que, debido a la situación actual ante el COVID-19, no se pudieron realizar dichos análisis. Esto tiene como objetivo comprobar la mejora de ellas y como se involucran con el resultado

de la degradación fotocatalítica, además de compararlas con las obtenidas de las zeolitas sintetizadas en bulto. De igual manera, se tiene planeado el análisis de todas las muestras a través de microscopía electrónica de transmisión para conocer la morfología de las muestras y comprobar que hubo aglomeraciones de especies de TiO_2 en la superficie de las muestras sintetizadas en bulto, al igual que comprobar la correcta formación de los pilares de TiO_2 en las muestras zeolíticas laminares.

REFERENCIAS

- Abdullahi, S. S., Güner, S., Koseoglu, Y., Murtala, I., Adamu, B. I., & Abdulhamid, M. I. (2016). Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics (NAMPA)*, 35(May), 241–246.
- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039>
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., Meier, W. M., & Olson, D. H. (n.d.). *Database of Zeolite Structures*. Retrieved May 25, 2020, from <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Bai, L., Wei, M., Hong, E., Shan, D., Liu, L., Yang, W., Tang, X., & Wang, B. (2020). Study on the controlled synthesis of Zr/TiO₂/SBA-15 nanophotocatalyst and its photocatalytic performance for industrial dye reactive red X–3B. *Materials Chemistry and Physics*, 246 (September 2019). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122825>
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7)
- Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.013>
- Chen, F., Zhang, L., Feng, G., Wang, X., Zhang, R., & Liu, J. (2018). Trivalent ions modification for high-silica mordenite: A first principles study. *Applied Surface Science*, 433, 627–638. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.086>
- Contreras, R. R. (2018). *El origen del color en la naturaleza : una introducción a la química del color*. Sello Editorial Publicaciones del Vicerrectorado Académico de la ULA. https://www.researchgate.net/publication/44517679_El_origen_del_color_en_la_naturaleza_una_introduccion_a_la_quimica_del_color_Ricardo_Rafael_Contreras
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.

Bioresource Technology, 97(9), 1061–1085.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>

Doble, M., & Kumar, A. (2005). {CHAPTER} 10 - Degradation of Dyes. *Biotreatment of Industrial Effluents*, 111–122. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-075067838-4/50011-7>

Emdadi, L., Tran, D. T., Zhang, J., Wu, W., Song, H., Gan, Q., & Liu, D. (2017). Synthesis of titanosilicate pillared MFI zeolite as an efficient photocatalyst. *RSC Advances*, 7(6), 3249–3256. <https://doi.org/10.1039/c6ra23959e>

Goodeve, C. F., & Kitchener, J. A. (1938). Photosensitisation by titanium dioxide. *Transactions of the Faraday Society*, 34(570), 570–579. <https://doi.org/10.1039/TF9383400570>

Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., & Frevel, L. K. (1938). Chemical Analysis by X-Ray Diffraction: Classification and Use of X-Ray Diffraction Patterns. *Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition*, 10(9), 457–512. <https://doi.org/10.1021/ac50125a001>

Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 44(12), 8269–8285. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>

Hellwege, K.-H., Madelung, O., Schulz, M., & Weiss, H. (1984). *Landolt-Börnstein Neue Serie*. Springer-Verlag Berlin.

Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145–157. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)

Hudec, P., Smiešková, A., Židek, Z., Zúbek, M., Schneider, P., Kočířík, M., & Kozánková, J. (1998). Adsorption properties of ZSM-5 zeolites. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 63(2), 141–154. <https://doi.org/10.1135/cccc19980141>

Kato, S., & Mashio, F. (1956). *Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst*. Abtr Book Annu

- Meet Chemical Society of Japan., p.233. (*Citado de:* (Hashimoto *et al.*, 2005)).
- Khatamian, M., Hashemian, S., & Sabae, S. (2010). Preparation and photo-catalytic activity of nano-TiO₂/ZSM-5 composite. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 13(3), 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2010.10.002>
- Kresge, C. T., Roth, W. J., Simmons, K. G., & Vartuli, J. C. (1992). *No Title* (Patent No. 92/011935).
- Liou, T. H., Hung, L. W., Liu, C. L., & Zhang, T. Y. (2018). Direct synthesis of nano titania on highly-ordered mesoporous SBA-15 framework for enhancing adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Porous Materials*, 25(5), 1337–1347. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0544-5>
- Freeman, J. (1971). *Colloid Interface*.
- Mahadwad, O. K., Parikh, P. A., Jasra, R. V., & Patil, C. (2012). Photocatalytic degradation of reactive black-5 dye using TiO₂-impregnated activated carbon. *Environmental Technology*, 33(3), 307–312. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.572919>
- Mehta, K., Panda, S., Asthana, S., & Kumar, P. (2019). *Photocatalytic degradation of Acid Red 27 using TiO₂ supported Zeolites*. 21(8), 851–860.
- Moreno, A., Figueroa, D., & Hormaza, A. (2012). Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. *Producción + Limpia*, 7(1), 9–18.
- Na, K., Chol, M., Park, W., Sakamoto, Y., Terasaki, O., & Ryoo, R. (2010). Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12), 4169–4177. <https://doi.org/10.1021/ja908382n>
- Natarajan, S., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 65, 201–222. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>
- National Toxicology Program. (2008). *NTP TECHNICAL REPORT ON THE TOXICOLOGY AND CARCINOGENESIS STUDIES OF METHYLENE BLUE TRIHYDRATE IN*

F344/N RATS AND B6C3F 1 MICE. <http://ntp.niehs.nih.gov>

- Nguyen, C. H., Fu, C. C., & Juang, R. S. (2018). Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *Journal of Cleaner Production*, 202, 413–427. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.110>
- Padervand, M., Salari, H., Ahmadvand, S., & Gholami, M. R. (2012). Removal of an organic pollutant from waste water by photocatalytic behavior of AgX/TiO₂ loaded on mordenite nanocrystals. *Research on Chemical Intermediates*, 38(8), 1975–1985. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0519-8>
- Peternel, I. T., Koprivanac, N., Božić, A. M. L., & Kušić, H. M. (2007). Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.072>
- Přech, J., Eliášová, P., Aldhayan, D., & Kubů, M. (2015). Epoxidation of bulky organic molecules over pillared titanosilicates. *Catalysis Today*, 243(C), 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.002>
- Pruneda de la Fuente, B. J. (2012). *Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇* (Tesis de pregrado). Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.
- PubChem. (2019). *Methylene blue (CID:6099)*. PubChem. <https://doi.org/10.1186/s13063-015-1058-6>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Roth, W. J., Nachtigall, P., Morris, R. E., & Čejka, J. (2014). Two-dimensional zeolites: Current status and perspectives. *Chemical Reviews*, 114(9), 4807–4837. <https://doi.org/10.1021/cr400600f>
- Sanz Tejedor, A. (2015). *La industria de los colorantes y pigmentos*. Química Orgánica Industrial. <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>

- Shahabuddin, S., Sarih, N. M., Ismail, F. H., Shahid, M. M., & Huang, N. M. (2015). Synthesis of chitosan grafted-polyaniline/Co₃O₄ nanocube nanocomposites and their photocatalytic activity toward methylene blue dye degradation. *RSC Advances*, 5(102), 83857–83867. <https://doi.org/10.1039/c5ra11237k>
- Shirata, Y. (1996). *Colorantes naturales de Mexico*. Biblioteca Nacional de Antropología e Historia.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.031>
- Thiruvengkatahari, R., Vigneswaran, S., & Moon, I. S. (2008). A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(1), 64–72. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Vaughan, D. E.W. (1988). Pillared clays - a historical perspective. *Catalysis Today*, 2(2–3), 187–198. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(88\)85002-8](https://doi.org/10.1016/0920-5861(88)85002-8)
- Vaughan, David E.W. (2007). Contributions of R. M. Barrer to zeolite synthesis. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 170, Issue A). Elsevier B.V. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80827-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80827-5)
- Vidal, D. B. (2018). *Colorantes y Coloración*. http://melissapuentes.weebly.com/uploads/1/1/0/9/11098901/colorantes_y_coloracion_i.pdf
- Wu, Q. Yun, Liang, H. Qing, Li, M., Liu, B. Tong, & Xu, Z. Kang. (2016). Hierarchically porous carbon membranes derived from PAN and their selective adsorption of organic dyes. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, 34(1), 23–33.

<https://doi.org/10.1007/s10118-016-1723-6>

Xu, Y., & Langford, C. H. (1997). Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, zeolite X, and zeolite Y. *Journal of Physical Chemistry B*, *101*(16), 3115–3121. <https://doi.org/10.1021/jp9624941>

Yocupicio-Gaxiola, R. I., Petranovskii, V., Antúnez-García, J., & Fuentes Moyado, S. (2019). One-pot synthesis of lamellar mordenite and ZSM-5 zeolites and subsequent pillaring by amorphous SiO₂. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, *9*(4), 557–565. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0935-1>

Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. L., Habibi, M., Akia, M., & Hasnain Isa, M. (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *26*, 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>

ANEXOS

Anexo 1. Tarjeta cristalográfica de la fase anatasa del TiO₂

Para verificar la presencia de los picos característicos de la fase anatasa en los difractogramas obtenidos, se utilizó la siguiente tarjeta.

Name and formula

Reference code:	00-001-0562
Mineral name:	Anatase
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3.7300
b (Å):	3.7300
c (Å):	9.3700
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Measured density (g/cm ³):	3.90
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	130.36
Z:	4.00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Mineral
Quality:	Blank (B)

Comments

Deleted by:	Deleted by NBS card 21-1272, see 4-477.
Color:	Brown
General comments:	T.P. to a-anatase at 642 C. To rutile at 915.
Optical data:	A=2.4880, B=2.561, Sign=-

References

Primary reference:	Hanawalt, et al., <i>Anal. Chem.</i> , 10 , 475, (1938)
Optical data:	<i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i>
Unit cell:	<i>Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i>

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.52000	25.281	100.0
2	1	0	3	2.37000	37.934	24.0
3	2	0	0	1.88000	48.376	40.0
4	1	0	5	1.70000	53.888	28.0
5				1.66000	55.296	24.0
6	2	1	3	1.48000	62.728	24.0
7	1	1	6	1.36000	68.999	8.0
8				1.34000	70.178	8.0
9	1	0	7	1.26000	75.374	11.0
10	3	0	3	1.16000	83.219	6.0
11	3	1	4	1.05000	94.381	3.0
12	3	1	6	0.95000	108.357	2.0
13	4	0	2	0.91300	115.066	2.0
14	4	1	1	0.89400	119.001	2.0

Figura A.1. Tarjeta de las propiedades cristalográficas de la fase anatasa del TiO_2 (Hanawalt et al., 1938).

Anexo 2. Determinación de la banda prohibida a través de la función Kubelka-Munk

La idea original del uso del espectro de reflectancia difusa, obtenido de muestras nanoestructuradas con semiconductores en ellas, para calcular la energía de banda prohibida (E_p) fue propuesta por la teoría de Kubelka-Munk en 1931. La teoría de Kubelka-Munk considera que se forma una capa de partículas que absorben y dispersan la luz, las cuales son uniformes y se encuentran aleatoriamente distribuidas, cuyas dimensiones son mucho menores que el espesor de la capa. Dicha capa tiene dimensiones laterales infinitas y es iluminada por una luz monocromática a una longitud de onda λ .

Cuándo se considera que el espesor de la capa es infinito (sólido ópticamente grueso) y una capa en la interface es completamente opaca, la función Kubelka-Munk a cualquier λ es:

$$FKM = F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (3)$$

$$\text{y } R_\infty = \frac{1}{10^{\wedge} \text{abs}} \quad (4)$$

donde FKM es la función de Kubelka-Munk, R_∞ es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa, y k y s son las constantes de absorción y dispersión, respectivamente. En la estructura de banda parabólica, la E_p y el coeficiente de absorción están relacionados a través de la relación de Tauc. La relación de Tauc para una banda prohibida directa de un material está dado por la expresión:

$$ah\nu = A(h\nu - E_p)^n \quad (5)$$

donde a es el coeficiente lineal de absorción, ν es la frecuencia de la luz, y A es la constante de proporcionalidad. El exponente en el paréntesis, n , se toma como $\frac{1}{2}$ para los materiales con una banda prohibida directa. Cuando la radiación incidente se dispersa de una manera perfectamente difusa, el coeficiente de absorción k se vuelve igual a $2a$. En este caso, al considerar el coeficiente de dispersión s como constante respecto a la longitud de onda, la función Kubelka-Munk es proporcional al coeficiente de absorción a , al aplicar la ecuación 3, se obtiene la siguiente relación:

$$[(FKM)(h\nu)]^2 = A(h\nu - E_p) \quad (6)$$

La gráfica de $(ahv)^2$ en función de hv se traza y la energía de la banda prohibida de la muestra analizada se extrae de la extrapolación de la zona lineal hasta el eje de las abscisas (Abdullahi et al., 2016; Pruneda de la Fuente, 2012).

De los datos obtenidos del espectro UV-Vis, los correspondientes a la absorbancia se sustituyeron en la ecuación 4 para el cálculo de R_∞ , posteriormente se utilizó la ecuación 3 sustituyendo R_∞ para obtener la Función Kubelka Munk. Finalmente se multiplicó la FKM por la energía del fotón y el resultado se elevó al cuadrado. Se realizó la gráfica de $(FKM \cdot hv)^2$ vs hv , la cual es la que se muestra en las Figuras 12 y 13. La tabla A.2 muestra los datos necesarios para el cálculo de la energía del fotón en eV.

Tabla A.2. Relación y constantes necesarias para el cálculo de la energía del fotón utilizando la longitud de onda.

Ecuación Energía del Fotón	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Constante de Planck (h) [eV*s]	4.14×10^{-15}
Velocidad de la luz (c) [m/s]	3×10^8