



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

MEMBRANAS FOTOCATALÍTICAS DE NANOTUBOS Y
NANOALAMBRES DE TiO_2 SENSIBILIZADO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN INGENIERÍA

(ENERGÍA)

P R E S E N T A

M.I. SUSANA LÓPEZ AYALA

DIRECTORA DE TESIS

DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ

ENERO DE 2011



Centro de Investigación
en Energía



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Jesús Antonio del Río Portilla
Secretaria: Dra. Marina Elizabeth Rincón Genzález
1er Vocal: Dra. Gabriela Moeller Chávez
2do Vocal Dr. Carlos Ángeles Chávez
3er Vocal Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
1er Suplente: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea
2do Suplente Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México. Temixco, Morelos.

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARINA ELIZABERTH RINCÓN GONZÁLEZ

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A MI FAMILIA, POR EL APOYO ECONÓMICO Y MORAL

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA, POR LA BECA OTORGADA.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, POR EL APOYO ACADÉMICO: DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES AL DR. HERIBERTO PFEIFFER Y A SU ALUMNO DE POSGRADO; AL DR. BOKHIMI, LUIS RENDÓN Y AL PERSONAL DEL LABORATORIO CENTRAL DE MICROSCOPIA DEL INSTITUTO DE FÍSICA.

AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA, POR EL APOYO ECONÓMICO, ACADÉMICO Y POR LA UTILIZACIÓN DE SUS INSTALACIONES. A LA COORDINACIÓN DE DOCENCIA: A LOS DOS ÚLTIMOS COORDINADORES, ASISTENTES Y OFICINISTAS; AL TALLER MECÁNICO, ESPECIALMENTE A MIGUEL Y ESTEBAN; AL PERSONAL DE LA BIBLIOTECA; DEL DEPARTAMENTO DE COMPRAS; A LA SECRETARIA TÉCNICA, ESPECIALMENTE AL ARQUITECTO FRANCISCO ROJAS; AL PERSONAL TÉCNICO PARTICULARMENTE A MARÍA LUISA RAMÓN Y ROGELIO MORÁN, AL PERSONAL ACADÉMICO, POR SU APOYO EN LA COMPRESIÓN DE ALGUNOS TEMAS CONSULTADOS ASÍ COMO POR EL APOYO EN EQUIPOS Y REACTIVOS, ESPECIALMENTE, A LAS DRAS. ROCÍO NAVA Y ANA KARINA CUENTAS

AL DR. CARLOS ÁNGELES CHÁVEZ DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, POR EL APOYO EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

A LA MAESTRA LOURDES RIVERA Y A XITLALI DEL INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA, POR EL APOYO EN EL ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

A MIS COMPAÑEROS DE DOCTORADO, ESPECIALMENTE A ESTEBAN MONTIEL, MARCIANO SÁNCHEZ, LIZBETH MORALES Y JULIO CESAR CALVA, Y EN GENERAL A TODOS LOS COMPAÑEROS CON LOS QUE CONVIVÍ MÁS ESTRECHAMENTE.

FINALMENTE AL COMITÉ TUTORIAL Y AL JURADO DE EXAMEN POR EL ESFUERZO QUE HICIERON PARA MEJORAR LA TESIS: DR. HERIBERTO PFEIFFER, DR. JESÚS ANTONIO DEL RÍO PORTILLA, DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS, DR. CARLOS ÁNGELES CHÁVEZ, DRA. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS, DRA. GABRIELA MOELLER CHÁVEZ.

Y POR SUPUESTO A LA DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ POR EL ESFUERZO PARA MEJORAR LA TESIS Y POR ACEPTARME EN SU GRUPO.

Índice

Resumen

Abstract

Capítulo 1

| | |
|--|---|
| Introducción | 1 |
| 1.1 Antecedentes..... | 1 |
| 1.2 Motivación..... | 2 |
| 1.3 Justificación..... | 3 |
| 1.3.1 Objetivo general..... | 3 |
| 1.3.2 <i>Objetivos específicos</i> | 3 |
| 1.4 Hipótesis..... | 4 |
| 1.5 Estructura de la tesis..... | 4 |

Capítulo 2

| | |
|--|----|
| Marco teórico | 5 |
| 2.1 Síntesis sol-gel..... | 5 |
| 2.1.1 <i>Síntesis sol-gel por la ruta polimérica</i> | 5 |
| 2.1.2 <i>Reacciones sol gel con alcóxidos de metal</i> | 6 |
| 2.1.3 <i>Control de las variables de síntesis sol-gel del TiO₂ por la ruta polimérica</i> | 8 |
| 2.2 Porosidad, geometría y dopado de materiales de TiO ₂ | 9 |
| 2.2.1 Sensibilizado y obtención Membranas de TiO ₂ /AAO..... | 11 |
| 2.2.2 <i>TiO₂ mesoporoso y la imposición de geometría</i> | 12 |
| 2.3 Catálisis y fotocatalisis heterogénea con materiales de TiO ₂ sensibilizado..... | 12 |
| 2.3.1 <i>TiO₂ como soporte de catalizadores: catálisis heterogénea</i> | 13 |
| 2.3.2 <i>Materiales de TiO₂ sensibilizados: fotocatalisis heterogénea</i> | 13 |
| 2.3.3 <i>Procesos de Oxidación Avanzada en la remoción de colorantes</i> | 14 |
| 2.3.3.1 <i>Mecanismos de generación de radicales ·OH mediante PAOs</i> | 15 |
| 2.3.3.2 <i>Parámetros de operación que afectan la eficiencia de oxidación</i> | 17 |
| 2.3.3.3 <i>Orden de reacción</i> | 18 |
| 2.3.4 <i>Reducción de CO₂</i> | 18 |
| 2.3.4.1 <i>Mecanismos de Reducción fotocatalítica de CO₂</i> | 19 |
| 2.3.4.2 <i>Parámetros que afectan la eficiencia de reducción fotocatalítica</i> | 20 |

Capítulo 3

| | |
|--|-----------|
| Metodología..... | 22 |
| 3.1 Metodología general de Síntesis Sol-Gel..... | 22 |
| 3.1.1 <i>Síntesis de Pellets de TiO₂</i> | 24 |
| 3.1.2 <i>Síntesis de pellets de TiO₂ sensibilizado con Cu(I) y Cu(II)</i> | 26 |
| 3.1.3 <i>Técnica de calcinado de geles de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂</i> | 27 |
| 3.1.4 <i>Técnicas de recubrimiento de membranas de AAO</i> | 27 |
| 3.1.5 <i>Síntesis de embranas de TiO₂/AAO y Cu_xO-TiO₂/AAO</i> | 28 |
| 3.2 Caracterización de materiales..... | 29 |
| 3.2.1 <i>Técnicas de caracterización de materiales</i> | 30 |
| 3.2.2 <i>Metodología de Indexación y ajuste de datos por porosidad en la caracterización óptica</i> | 32 |
| 3.2.3 <i>Preparación de muestra y/o dispositivos para la caracterización</i> | 34 |
| 3.3 Metodología experimental para la aplicación de materiales en Reacciones catalíticas/fotocatalíticas..... | 36 |
| 3.3.1 <i>Degradación oxidativa de colorantes</i> | 36 |
| 3.3.2 <i>Métodos de seguimiento de la reacción</i> | 38 |
| 3.4 Reducción Fotocatalítica de CO ₂ | 40 |

Capítulo 4:

| | |
|--|-----------|
| Membranas y Pellets de TiO₂ Sensibilizados Con CuCl(I)..... | 42 |
| 4.1 Caracterización estructural y morfológica de TiO ₂ /AAO y pellets de TiO ₂ | 42 |
| 4.2 Caracterización estructural y morfológica de membranas y pellets sensibilizados con Cu(I)..... | 47 |
| 4.2.1 <i>Efecto del cobre en la estabilidad del TiO₂ 1D: formación de nanofilamentos y materiales nanolaminares</i> | 53 |
| 4.3 Caracterización secundaria de pellets y membranas de TiO ₂ /AAO..... | 57 |
| 4.3.1 <i>Caracterización de membranas por EIE</i> | 57 |
| 4.3.2 <i>Análisis de superficie de pellets sensibilizados con Cu(I)</i> | 60 |
| 4.3.3 <i>Caracterización óptica de naoestructuras</i> | 61 |
| 4.4 Discusión de resultados..... | 62 |

Capítulo 5

| | |
|---|-----------|
| Membranas y pellets de TiO₂ sensibilizados con precursores de Cu(II)..... | 64 |
| 5.1 Caracterización estructural y morfológica de pellets y membranas..... | 64 |
| 5.2 Caracterización primaria de pellets..... | 71 |
| 5.3 Caracterización secundaria de pellets y membranas..... | 74 |
| 5.3.1 <i>Caracterización de superficie</i> | 74 |
| 5.3.2 <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIE de pellets y membranas</i> | 77 |
| 5.3.3 <i>Caracterización óptica de pellets y membranas</i> | 80 |
| 5.4 Discusión de resultados..... | 83 |

| | |
|--|------------|
| Capítulo 6 | |
| Aplicación de materiales: catálisis/fotocatálisis..... | 86 |
| 6.1 Catálisis y fotocatalisis heterogénea oxidativa de colorantes en soluciones acuosas..... | 86 |
| 6.1.1 <i>Optimización de parámetros para la degradación con pellets dopados con Cu.....</i> | <i>89</i> |
| 6.1.2 <i>Efecto de la geometría y orden.....</i> | <i>95</i> |
| 6.2 Reducción fotocatalítica de CO ₂ | 99 |
| 6.3 Discusión de resultados..... | 101 |
| Capítulo 7 | |
| Conclusiones..... | 104 |
| Bibliografía..... | 106 |
| Anexo 1: Información sobre la caracterización..... | 120 |
| Anexo 2: Producción científica..... | 128 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1. Características de soles geles de titania con isopropanol..... | 25 |
| Tabla 3.2. Características de soles y geles de titania con etanol..... | 25 |
| Tabla 3.3. Características de soles, geles y Pellets de Cu _x O-TiO ₂ con CuCl..... | 26 |
| Tabla 3.4. Condiciones de síntesis de Pellets de Cu _x O-TiO ₂ con precursores de Cu(II)..... | 28 |
| Tabla 3.5. Características de soles de titania y tiempos de recubrimiento del AAO..... | 26 |
| Tabla 3.6. Características de soles de titania dopada con Cu y tiempos de Recubrimiento del AAO..... | 26 |
| Tabla 4.1. Valores de los elementos de los circuitos equivalentes obtenidos por simulación de datos obtenidos por EIE de TiO ₂ /AAO (flujo) en sistema abierto y cerrado (con isopropanol)..... | 58 |
| Tabla 4.2. Valores de los elementos de los circuitos equivalentes obtenidos por simulación de datos por EIE de TiO ₂ /AAO (inmersión) en sistema cerrado (con etanol) | 59 |
| Tabla 4.3. Análisis de superficie de pellets de Cu _x O-TiO ₂ | 61 |
| Tabla 5.1. Densidad Aparente (DA) de pellets Cu _x O-TiO ₂ | 72 |
| Tabla 5.2. Resumen del análisis de superficie de pellets y nanoestructuras de Cu _x O-TiO ₂ | 77 |
| Tabla 5.3. Valores de los elementos de circuitos equivalentes obtenidos por simulación de datos de EIE en membranas de Cu _x O-TiO ₂ /AAO..... | 78 |
| Tabla 5.4. Valores de los elementos de circuitos equivalentes obtenidos por simulación de datos de EIE de pellets de Cu _x O-TiO ₂ | 79 |
| Tabla 5.5. Brecha prohibida (E _g) de titania y CuO en membranas (CuCl ₂ como precursor)..... | 82 |
| Tabla 5.6. Brecha prohibida de TiO ₂ y CuO en pellets (Cu(HCO ₂) ₂ como precursor)..... | 83 |
| Tabla 6.1. Características de los colorantes NA1 y AA36..... | 85 |
| Tabla 6.2. Parámetros de degradación de NA1..... | 94 |
| Tabla 6.3. Constante de velocidad de reacción, k _r , en la decoloración de NA1, (membranas y pellets).... | 99 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Formación de redes de óxidos por hidrólisis y polimerización de alcóxidos de metal..... | 7 |
| Figura 2.2. Formas de diferentes nanoestructuras 1D..... | 10 |
| Figura 2.3. Estrategias para incrementar la actividad fotocatalítica de la titania..... | 14 |
| Figura 2.4. Diagrama energético para la producción de CO ₂ | 20 |
| Figura 3.1. Metodología de síntesis sol-gel de TiO ₂ , membranas de TiO ₂ /AAO y TiO ₂ 1D..... | 23 |
| Figura 3.2. Metodología de síntesis sol-gel de pellets de Cu _x O-TiO ₂ , membranas de Cu _x O-TiO ₂ /AAO y Cu _x O-TiO ₂ 1D..... | 24 |
| Figura 3.3. Fotos de geles de titania obtenidos con asopropanol y etanol..... | 25 |
| Figura 3.4. Fotos de geles y pellets de Cu _x O-TiO ₂ con precursores de Cu(II)..... | 27 |
| Figura 3.5. Foto de los sistemas en flujo e inmersión..... | 28 |
| Figura 3.6. Imagen de resolución atómica obtenida por MET en alta resolución y Transformada Rápida de Furrier, FFT..... | 33 |
| Figura 3.7. Imagen de la preparación de dispositivos para su caracterización por EIE..... | 35 |
| Figura 3.8. Imagen de la preparación de materiales para mediciones ópticas..... | 36 |
| Figura 3.9. Diagrama de la optimización de parámetros en la degradación decolorantes..... | 36 |
| Figura 3.10. Fotos de reactores usados en la remoción de colorantes en condiciones de Oscuridad, luz difusa y luz UV..... | 37 |
| Figura 3.11. Metodología para estudiar el efecto de la geometría en la degradación de NA1..... | 38 |
| Figura 3.12. Metodología para la reducción fotocatalítica de CO ₂ a metanol..... | 40 |
| Figura 3.13. Dispositivos empleados en la reducción fotocatalítica de CO ₂ a metano..... | 41 |
| Figura 4.1. DRX de TiO ₂ /AAO en Brag-Bretano y ángulo rasante. Sistema abierto y cerrado, por flujo y con isopropanol como solvente..... | 43 |
| Figura 4.2. Imágenes de MEB de membranas de AAO, TiO ₂ /AAO. Sistema abierto y cerrado, por flujo y con isopropanol..... | 44 |
| Figura 4.3. Imágenes de MEB de TiO ₂ /AAO con etanol como solvente..... | 45 |
| Figura 4.4. Imágenes de nanoestructuras de TiO ₂ por MEB y MET..... | 46 |
| Figura 4.5. XRD de pellets de TiO ₂ sintetizados con etanol e isopropanol y TiO ₂ de Degussa..... | 46 |
| Figura 4.6. Imágenes de MET de pellets de TiO ₂ e histograma de frecuencia de tamaño de cristal.... | 47 |
| Figura 4.7. DRX de pellets de Cu _x O-TiO ₂ . y diámetro medio de cristal de anatasa en pellets. Cu/Ti entre 0.0-0.04, CuCl(I) como precursor..... | 48 |
| Figura 4.8. Tamaño medio de cristal de anatasa en membranas de TiO ₂ /AAO y Cu _x O-TiO ₂ /AAO obtenidas por Flujo e inmersión..... | 49 |
| Figura 4.9. DRX de membranas de Cu _x O-TiO ₂ /AAO obtenidas por flujo..... | 49 |
| Figura 4.10. DRX en ángulo rasante de membranas de Cu _x O-TiO ₂ /AAO..... | 50 |
| Figura 4.11. Imágenes de MEB de Membranas de Cu _x O-TiO ₂ , por flujo..... | 51 |
| Figura 4.12. Imágenes de MEB de nanoestructuras de Cu _x O-TiO ₂ por Inmersión y flujo..... | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.13. Imágenes de MET de nanoestructuras de TiO ₂ dopada con Cu y Pared de una de ellas. CuCl(I) como precursor..... | 53 |
| Figura 5.14. EDX de nanomateriales de Cu _x O-TiO ₂ | 54 |
| Figura 4.15. imágenes de MET de Cu _x O-TiO ₂ 1D desestabilizado y formación de nanofilamentos..... | 55 |
| Figura 4.16. Imágenes de MET de materiales nanolaminares nanoláminas..... | 56 |
| Figura 4.17. Esquematización de la formación de nanofilamentos y materiales nanolaminares..... | 57 |
| Figura 4.18. Diagramas de Nyquist, IZI y Bode de TiO ₂ /AAO obtenidas con isopropanol en sistema abierto y cerrado..... | 58 |
| Figura 4.19. Diagramas de Nyquist, IZI y Bode de TiO ₂ /AAO por inmersión, obtenidas con alcohol etílico y en sistema cerrado..... | 59 |
| Figura 4.20. Circuitos representativos encontrados en la simulación de datos por EIE..... | 59 |
| Figura 4.21. Isotermas de adsorción y perfil de poro de pellets de Cu _x O-TiO ₂ . CuCl(I) como precursor... | 60 |
| Figura 4.22. Espectro de absorción y Eg de TiO ₂ 1D y materiales laminares..... | 62 |
| Figura 5.1. XRD de pellets de Cu _x O-TiO ₂ , pellets obtenidos con precursores de Cu(II)..... | 65 |
| Figura 5.2. Imágenes de MET de pellets Cu _x O-TiO ₂ | 66 |
| Figura 5.3. Tamaño medio de cristal de anatasa en pellets de Cu _x O-TiO ₂ e histograma de frecuencia de tamaño de cristal | 67 |
| Figura 5.4. Indexación mediante imágenes de MET en alta resolución y FFT de anatasa y Cu(OH) ₂ (II) en pellets de Cu _x O-TiO ₂ | 68 |
| Figura 5.5. Imágenes de MEB de Nanoestructuras de Cu _x O-TiO ₂ con CuCl(II) como precursor..... | 69 |
| Figura 5.6. Imágenes de MET de nanoestructuras de Cu _x O-TiO ₂ con CuCl(II) como precursor..... | 70 |
| Figura 5.7. Imágenes de MET de desestabilización incipiente de nanoestructuras de material 1D..... | 71 |
| Figura 5.8. Efecto del precursor de Cu en la perdida peso en geles de Cu _x O-TiO ₂ mediante ATG..... | 72 |
| Figura 5.9. Efecto del precursor de Cu en la distribución de tamaño de pellet de Cu _x O-TiO ₂ por curva granulométrica..... | 73 |
| Figura 5.10. Efecto del precursor de Cu en el Coeficiente de uniformidad y diámetro equivalente de pellets en Cu _x O-TiO ₂ | 73 |
| Figura 5.11. Esquematización de la influencia del tamaño, forma de cristal y compactación en el tamaño de pellets de Cu _x O-TiO ₂ | 74 |
| Figura 5.12. Isotermas de adsorción-desorción de pellets de Cu _x O-TiO ₂ | 75 |
| Figura 5.13. Isotermas de adsorción-desorción y distribución de volumen poro de pellets de TiO ₂ y Cu _x O-TiO ₂ 1D. CuCl ₂ como precursor de Cu..... | 75 |
| Figura 5.14. Isotermas de adsorción y perfil de poro en tres lotes de pellets de Cu _x O-TiO ₂ . CuCl ₂ (II) como precursor de Cu, Cu/Ti = 0.16..... | 76 |
| Figura 5.15. Circuitos equivalentes encontrados en la simulación de datos obtenidos por EIE en pellets y membranas de Cu _x O-TiO ₂ | 80 |
| Figura 5.16. Espectros de Reflectancia difusa, transmitancia y brecha prohibida de Cu _x O-TiO ₂ /AAO con de CuCl ₂ como precursor de Cu..... | 81 |
| Figura 5.16. Espectro de reflectancia difusa y brecha prohibida, en transiciones directas e indirectas de pellets de TiO ₂ y Cu _x O-TiO ₂ con CuCl ₂ como precursor..... | 82 |
| Figura 5.17. Espectro de reflectancia difusa y brecha prohibida, en transiciones directas e indirectas de Pellets de TiO ₂ y Cu _x O-TiO ₂ Cu(HCO ₂) ₂ como precursor..... | 83 |
| Figura 6.1. Fotos de la decoloración de NA1 sin catalizador o con pellets de TiO ₂ con TiO ₂ DEGUSSA P25, con pellets de Cu _x O-TiO ₂ , bajo las mismas condiciones de reacción..... | 88 |
| Figura 6.2. Pruebas de actividad fotocatalítica en la decoloración de NA1 con y sin pellets mesoporosos de TiO ₂ activados con luz UV a 60 y 80 °C..... | 89 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.3. Efecto del precursor de Cu en condiciones de obscuridad, luz difusa y UV, en la decoloración de NA1..... | 90 |
| Figura 6.4. Variación del la constante de velocidad de reacción, k, en función del la iluminación, contenido y tipo precursor Cu en pellets mesoporosos..... | 91 |
| Figura 6.5. Efecto de la temperatura y dosis de H ₂ O ₂ En la Decoloración de NA1..... | 91 |
| Figura 6.6. Efecto del reuso de Pellets de Cu _x O-TiO ₂ en el tiempo de decoloración de NA1 y lixiviación de Cu, a pH entre 4-5..... | 92 |
| Figura 6.7. Efecto del pH en la decoloración de NA1 y lixiviación del Cu..... | 93 |
| Figura 6.8. Degradación de AA36 con pellets de TiO ₂ y Cu _x O-TiO ₂ | 94 |
| Figura 6.9. Esquematización de los mecanismos operativos en la decoloración de AA36 y NA1, con pellets mesoporosos de Cu _x O-TiO ₂ | 95 |
| Figura 6.10. Efecto de la dosis de H ₂ O ₂ en la decoloración y DQO, con pellets de Cu _x O-TiO ₂ | 96 |
| Figura 6.11. Comparación del desempeño de membranas (Cu _x O-TiO ₂ 1D) y pellets en la decoloración y DQO..... | 97 |
| Figura 6.12. Esquematización de la distribución de los reactivos en la superficie de membranas y pellets durante la degradación de NA1..... | 97 |
| Figura 6.13. Decoloración y disminución de DQO de NA1 con Cu _x O-TiO ₂ /AAO a 90°C..... | 98 |
| Figura 6.14. Fotos del sistema CO ₂ -NaOH-H ₂ O-Pellets de TiO ₂ con cronicidad del TiO ₂ mesoporoso... | 99 |
| Figura 6.15. Obtención de metanol con pellets de Cu _x O-TiO ₂ , sintetizados con precursores inorgánicos de Cu bajo iluminación (UV) y en obscuridad..... | 100 |

Resumen

Los problemas medioambientales de degradación de colorantes tipo azo y remoción de CO₂ requieren de ser abordados con la preparación y caracterización de nanomateriales novedosos, que ofrezcan la oportunidad de nuevas propiedades y arquitecturas. En este proyecto se fabricaron *membranas* fotocatalíticas de nanotubos y nanoalambres de titania sensibilizada con Cu mediante la síntesis sol-gel de nanoestructuras 1D, y *pellets* mesoporosos nanocristalinos en conglomerados 3D, utilizando precursores orgánicos e inorgánicos de Cu(I) y Cu(II). Para determinar la influencia del orden, geometría, tamaño de cristal y el dopado, se estudió el desempeño de ambos tipos de nanoarquitecturas en la degradación oxidativa de tintes tipo azo, y se presentan resultados preliminares del desempeño de los pellets en la reducción de CO₂. Para la síntesis se utilizó la técnica sol-gel asistida por plantillas de AAO, y la preparación y calcinación controlada de geles. En el llenado del AAO se compararon las técnicas de inmersión y flujo, encontrando tendencias claras de la evolución de nanotubos a nanoalambres con el tiempo de flujo o inmersión. Se encontró también que el precursor de Cu(I) a concentraciones bajas desestabiliza la red del TiO₂, causando el desdoblamiento de los materiales 1D y originando la formación de nanoláminas, mientras que a mayor concentración genera la formación de nanofilamentos. En contraste, materiales dopados con Cu(II) no forman nanofilamentos y la formación de nanoláminas es incipiente. Se encontró una dependencia clara en las propiedades texturales y tamaño de cristal de los pellets con relación al contenido y tipo de precursor de Cu. Los precursores inorgánicos mostraron los tamaños de cristal más pequeños y al igual que en las membranas el tamaño de cristal tiende a disminuir a mayor contenido de Cu. Se proponen mecanismos para explicar la diferencias observadas entre los precursores de Cu(I) y Cu(II), así como entre los precursores orgánicos e inorgánicos. La aplicación de pellets y membranas en la remoción de tintes mostró tanto actividad catalítica como fotocatalítica, con velocidades de reacción mayores para el negro ácido 1 (AB1) que para el amarillo ácido 36 (AY36). Se propone que además de la ruta fotocatalítica no selectiva por radicales hidroxilos, están activos mecanismos de reacción tipo Fenton en oscuridad, y la adsorción y fotodegradación directa del AY36. Se observó también una menor actividad de las membranas con nanoestructuras 1-D relativa a los pellets mesoporosos 3-D, y tendencias diferentes en relación al precursor inorgánico utilizado. Esto revela que es el tamaño de poro (sustancialmente más pequeño en los pellets), más que la geometría unidimensional o el orden, lo que determina el mecanismo de degradación, ya que un menor tamaño de poro limita el acceso del tinte. La actividad fotocatalítica y catalítica de los pellets en la reducción de CO₂ y producción de metanol se observó sólo en el material sensibilizado, sugiriendo un papel relevante del Cu en la generación de electrones tanto térmicamente (estados dopantes del Cu cercanos a la banda de conducción del TiO₂), como bajo iluminación (fotogeneración a través de CuO). La obtención y contraste de diferentes nanoestructuras de TiO₂ sensibilizado con Cu, permitió innovar en el diseño y síntesis de materiales para remediación ambiental, así como contribuir científicamente en el estudio de nanoestructuras 1-D dopadas con Cu.

Abstract

Environmental problems such as the degradation of azo dyes and the removal of carbon dioxide (CO₂) must be face up with the preparation and characterization of novel nanomaterials, which bring the advantage and possibility of new properties and new architectures. In this project, photocatalytic membranes based on copper doped titania nanotubes and nanowires arrays were fabricated by means of sol-gel methods intended for the synthesis of 1D nanostructures, and for mesoporous pellets constituted by 3D nanostructures, using organic and inorganic precursors of Cu(I) and Cu(II). To determine the effect of order, geometry, crystal size, and doping, the effectiveness of both types of nanoarchitectures (1D vs 3D) in the oxidative degradation of azo dyes was studied, as well as the performance of pellets in the reduction of CO₂. Anodized alumina oxide (AAO) template assisted sol-gel routes were used for the synthesis of the membranes, and controlled calcination of xerogels for the preparation of mesoporous pellets. Immersion and flow techniques were implemented for the filling of AAO, finding a clear evolution from nanotube to nanowire as the flow or immersion time increases. Destabilization of the titania network was observed in the insertion of Cu(I), which at low concentration causes the unfolding of 1D nanostructures and the formation of nanosheets, and at high concentration the formation of nanofilaments. In contrast, Cu(II) doping does not show the presence of nanofilaments and the formation of nanosheets is incipient. The pellets textural properties and titania crystal size were influenced by the content and type of Cu-precursor, with the inorganic Cu salts showing the smallest titania crystallites and a tendency to decrease as the Cu content increases; similar results were found for the membranes. To explain the differences between Cu(I) and Cu(II), and between organic and inorganic precursors, some mechanisms were proposed. Application of pellets and membranes in the removal of azo dyes show both catalytic and photocatalytic activities, with reaction rates that appear larger for the removal of acid black 1 (AB1) when compared to acid yellow 36 (AY36). To explain these results, a Fenton-type reaction mechanism and the direct degradation of dyes were proposed in addition to the non-selective hydroxyl route. Membranes with nanostructures 1-D show lower effectiveness than 3-D mesoporous pellets in AB1 degradation, and opposite tendencies with respect to the influence of inorganic Cu-precursors. These results indicate that pore size (sensibly smaller in the pellets), and not the one-dimensional geometry of the nanostructures or their order, is the major factor determining the mechanism (i.e., small pores limit the access of bulky dye molecules and favor the most efficient hydroxyl route, particularly if the pore wall is constituted by small crystallites). Catalytic and photocatalytic reduction of CO₂ to methanol were observed only in Cu-doped pellets, suggesting a relevant role of Cu in the thermal generation of electrons (doping states close to the titania conduction band), and during illumination (photogeneration of electrons through semiconducting CuO). The comparison of different Cu-sensitized TiO₂ nanostructures allowed for the innovation on the design and synthesis of nanomaterials aimed for environmental remediation, and also for the understanding of nanostructures 1-D sensitized with Cu.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Los materiales de dióxido de titanio (TiO₂ o titania) tienen importancia debido a su aplicación en áreas tan importantes como son la catálisis, fotocatalisis [1, 2], sensado de gases [3], sistemas fotovoltaicos [4], almacenamiento de energía [5], entre otros. Las razones del interés en los materiales de TiO₂ son [6, 7]: (a) es estable químicamente y con resistencia a deteriorarse en ambientes ácidos o alcalinos, (b) no es fácil su envenenamiento, (c) su síntesis es segura, fácil y económica, (d) se puede usar en reacciones de oxidación-reducción [3]. Los materiales de TiO₂ se continúan optimizando para aprovechar al máximo su potencial, entre las estrategias utilizadas están:

- (a) Incrementar el área superficial [8]. El incremento del área superficial beneficia el desempeño de dispositivos basados en la interacción de TiO₂ con su entorno; es decir puede aumentar la eficiencia en sistemas catalíticos, fotocatalíticos, en sensado de gases o almacenamiento de energía. Se incrementa el área superficial por disminución del tamaño de partícula y/o de cristal, o por la imposición de porosidad, generando materiales nanoestructurados y/o mesoporosos.
- (b) Incorporación de metales de transición [9, 10]. La presencia de estos metales o sus óxidos puede ser benéfica, ya sea por el aumento de la respuesta del TiO₂ en la región visible (referida como sensibilizado) o por la contribución directa del metal/óxido como la fase activa, con la titania actuando como soporte. La interacción soporte-fase activa es otra ventaja que ofrecen los materiales de TiO₂ dopados con óxidos de metal.
- (c) Imposición de geometría [8, 11, 13]. La geometría de TiO₂ como materiales con dimensionalidad, tales como nanoestructuras 1D, (nanohilos, nanotubos y nanoalambres) y nanodispositivos 2D (nanocintas o nanoláminas), muestran propiedades peculiares, únicas y diferentes de los materiales en bulto. Estas propiedades se pueden atribuir a la limitación del movimiento de los electrones en las dimensiones confinadas (efectos cuánticos). Por otra parte, nanoestructuras en dos dimensiones presentan las mayores áreas superficiales aprovechables.

La síntesis de geles y aerogeles produce materiales en conglomerados nanocristalinos mesoporosos. En contraste, el uso de la técnica sol-gel combinada con el uso de plantillas de Óxido de Aluminio anódico (AAO) tiene la ventaja de imponer geometría de nanotubo o nanoalambres, que depende del grado de llenado de los poros del AAO, además de que los nanomateriales aparecen como arreglos ordenados. Las características del AAO usualmente están

entre 0.2-0.02 μm de diámetro de poro, 60 μm de longitud, con densidad de poro en el intervalo de $10^9 - 10^{11}$ cm^2 y porosidad del 25-50% [14, 15]. El proceso de recubrimiento de membranas de AAO y la obtención de los nanomateriales son relativamente sencillos y no requieren de instrumentación sofisticada. Por otra parte, la estrategia de sintetizar TiO_2 mesoporoso a partir de geles calcinados, tiene la ventaja de ser poco costosa, aunque los parámetros de geometría y orden son difíciles de controlar, particularmente sin la presencia de surfactantes o agentes micelares que la impongan.

La aplicación de materiales mesoporosos y unidimensionales de TiO_2 como catalizadores y fotocatalizadores en reacciones de oxidación o reducción comprende una amplia variedad de materiales [16-18]. Sin embargo, es de particular interés el uso del cobre como dopante o fase activa en materiales de TiO_2 ya que el Cu o sus sales son baratas, disponible comercialmente, presentan actividad catalítica en reacciones de óxido-reducción y sus óxidos de metal son activos fotocatalíticamente. La adición de precursores de metales en soles de titania para recubrir membranas de policarbonato, por impregnación ha sido reportado con Co [19], obteniendo nanoestructuras 1D. Reportes similares para la obtención de nanoestructuras 1D de TiO_2 dopado con Cu no se encontraron, en contraste, existe abundante literatura que reporta la obtención de nanomateriales y materiales en bulto de TiO_2 sensibilizado con fases del cobre por la técnica de impregnación [9, 20-24]. La conversión catalítica y foto catalítica del fenol CO, CO_2 y NO así como en la degradación oxidativa de colorantes orgánicos ha sido explorada ampliamente, pero no así el dopado con Cu, particularmente si éste se combina con el efecto de la geometría 1D o la mesoporosidad de la titania.

1.2. Motivación

La decoloración de aguas residuales de industria como la textil y la de colorantes, entre otras, es de gran relevancia ambiental debido a que estas industrias generan enormes cantidades de desechos generando serios problemas relacionados con el color, además de su posible toxicidad de sus derivados [25-26]. El color en aguas es un gran problema ya que la concentración del colorante puede ser menor a la de cualquier otro compuesto tóxico permitido por la legislación y, sin embargo es capaz de colorear el suelo y la vegetación circundante a los cuerpos de agua. Existen muchos métodos de decoloración de colorantes tipo azo, sin embargo, muchos de los colorantes son recalcitrantes [25], por lo que los métodos convencionales de tratamiento son ineficientes. Por otra parte, los subproductos generados en la decoloración son tóxicos para microorganismo usados en métodos convencionales de tratamiento (lodos activados, por ejemplo) [26]. Los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) que utilizan a materiales de TiO_2 como fotocatalizador para generar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) [26], son los procesos más prometedores en la decoloración total o parcial de efluentes que contienen a los colorantes con las características mencionadas. La remoción color en efluentes se puede realizar con PAOs o bien en procesos acoplados biológicos anaerobios-aerobios o PAO-aerobio. Con respecto a el uso de los PAOs, es de interés aportar científicamente al estudio de materiales de TiO_2 dopados con iones de cobre ya que aunque existen reportes de su uso en la degradación de algunos colorantes [10, 27],

su estudio no se ha realizado de manera sistemática y, adicionalmente, se pretende aportar científicamente para entender el efecto del orden, geometría, tamaño de cristal y porosidad de las nanoestructuras

Otra problemática medioambiental relevante es el secuestro y remoción de CO₂ del ambiente, dado el calentamiento global del planeta [17]. Los materiales de titania dopados con cobre han sido reportados como materiales capaces de ser usados como fotocatalizadores para la obtención de metanol a partir de CO₂ y agua utilizando reacciones de reducción fotocatalítica [9, 28]. Resulta de interés mejorar las propiedades de mesoporosidad y tamaño de cristal de pellets de titania dopados con cobre y presentar su desempeño en la remoción de CO₂, así como su conversión a metanol.

1.3. Justificación

En esta tesis se explora la síntesis de geles calcinados para la obtención de pellets de TiO₂ (nanopartículas de TiO₂ en forma de conglomerados de tamaño milimétricos) y la síntesis sol-gel asistida con plantillas de AAO para la obtención de membranas de TiO₂/AAO. Estos materiales fueron dopados con Cu para la modificación controlada de sus propiedades funcionales. Se comparó su eficiencia como catalizadores/fotocatalizadores en dos reacciones modelo de relevancia ambiental, la oxidación catalítica/fotocatalítica de colorantes y la reducción de CO₂ a metanol. La obtención y contraste de diferentes nanoestructuras de TiO₂ sensibilizado con Cu, pretende innovar en el diseño y síntesis de materiales, así como contribuir científicamente en la determinación del efecto de compuestos de Cu y sus precursores, estructura, morfología, orden y geometría de las nanoestructuras.

1.4. Objetivo general.

Preparar y caracterizar membranas, pellets y nanoestructuras de TiO₂ sensibilizado con cobre, para su aplicación, catalítica y/o fotocatalítica, en remediación ambiental.

1.4.1. Objetivos específicos

- Síntesis de arreglos ordenados de nanotubos y nanoalambres de Cu_xO-TiO₂ y Cu_xO-TiO₂ mesoporoso.
- Determinación de efecto del precursor de cobre en las características de cristalinidad, morfología y sensibilizado.
- Aplicación de Cu_xO-TiO₂ mesoporoso en la degradación de tintes colorantes tipo azo, así como la determinación del efecto del orden, geometría, tamaño de cristal y sensibilizado de materiales Cu_xO-TiO₂ en sus propiedades catalíticas y fotocatalíticas.
- Aplicación de pellets de CuO_x-TiO₂ en conversión de CO₂ a metanol.

1.5. Hipótesis

El orden, geometría, tamaño de cristal y sensibilización de materiales de TiO₂ influyen en sus propiedades catalíticas y fotocatalíticas. La síntesis del TiO₂ sensibilizado mesoporoso o en forma de membranas inorgánicas disminuye el costo y complejidad de los dispositivos de remediación ambiental.

1.6. Estructura de la tesis

Capítulo 1. Introducción. En este capítulo se presenta una descripción de la importancia en la investigación de los varios los materiales de TiO₂ en múltiples aplicaciones y en específico en procesos catalíticos y fotocatalíticos. También se incluye la motivación que generó la investigación de nuevos materiales de TiO₂ sensibilizado, la justificación, los objetivos y la hipótesis de trabajo.

Capítulo 2. Marco Teórico. En este capítulo se describe en forma detallada los principios básicos que describen cada uno de los temas estudiados: síntesis sol-gel, nanomateriales, porosidad, generación de membranas, nanoestructuras 1D, 2D y 3D (materiales nanoestructurados en bulto), dopado con Cu, aplicación catalítica y fotocatalítica en catálisis oxidativa de colorantes y reductiva de CO₂.

Capítulo 3. Metodología. Aquí se describe la metodología de síntesis sol-gel (y los resultados de la síntesis), de la caracterización de materiales y de su aplicación catalítica y fotocatalítica

Capítulo 4. Membranas y pellets de TiO₂ sensibilizados con CuCl(I). En este capítulo se dan los resultados concernientes a la caracterización de materiales de TiO₂ dopados con el precursor CuCl(I). Este capítulo comprende la caracterización estructural, morfológica y secundaria de membranas y pellets. En la caracterización estructural y morfológica se detalla la formación de nanoláminas y nanofilamentos, característico de materiales dopados con el precursor de Cu(I).

Capítulo 5. Membranas y pellets sensibilizados con precursores de Cu(II). Aquí se dan los resultados concernientes a los la caracterización de materiales de TiO₂ dopados con precursores de cobre CuCl(II). Las varias secciones que forman este capítulo son: resultados en la caracterización estructural, morfológica, primaria y secundaria de membranas y pellets. Se presenta la influencia del precursor de Cu en el tamaño de cristal, morfología y sensibilizado en los materiales sintetizados.

Capítulo 6. Aplicación de materiales: catálisis/fotocatálisis. En este capítulo se presentan los resultados en la aplicación de los materiales de TiO₂ sensibilizado con precursores de Cu(II). Se muestran los resultados en la optimización de degradación de colorantes y, posteriormente se compara la velocidad de decoloración de membranas y pellets. También se muestran resultados en la reducción de CO₂ con agua para la obtención de metanol, utilizando pellets mesoporosos obtenidos con precursores inorgánicos de cobre.

Capítulo 7. Conclusiones. Aquí se resumen los logros y resultados más relevantes obtenidos en el proyecto de doctorado.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Síntesis sol-gel

La preparación de materiales por síntesis sol-gel involucra la formación de un *sol* (partículas de tamaño nano o micrométrico que pueden ser suspendidas en solventes), seguido por la formación de un *gel* (estructura tridimensional compuesta de una fase coloidal continua, formada por polimerización, que se encuentra inmersa en un solvente). Típicamente se usan dos rutas de *síntesis sol-gel*: la ruta de dispersión coloidal en un medio acuoso [29, 30], con el uso de precursores inorgánicos como las sales de metal y agua; y la ruta polimérica con precursores metal-orgánicos, agua y alcohol [29-32]. La primera ruta utiliza la hidrólisis en agua, para formar lo que llamamos un “sol como partícula coloidal”, seguido de la formación del gel; mientras que el segundo método involucra la hidrólisis en alcohol, mediante la adición de una pequeña cantidad de agua, para generar especies intermedias que reaccionan para formar agua (condensación) y polímeros inorgánicos, conocidos como “soles poliméricos”, que posteriormente gelan.

La síntesis sol-gel mediante la dispersión coloidal en medio acuoso se realiza en dos pasos: (1) la obtención de un precipitado, al reaccionar el agua con el precursor inorgánico, (2) la dispersión coloidal, que se realiza mediante la peptización (proceso en el que los precipitados disminuyen su tamaño para formar sistemas coloidales) con el uso de ácidos [30] o bases [31], para obtener coloides altamente dispersados [32]; mientras que la síntesis de materiales por la ruta polimérica se realiza en una sola etapa, en la que con el mezclado apropiado de los componentes, es posible obtener soluciones poliméricas que generan geles.

2.1.1 *Síntesis sol-gel por la ruta polimérica*

Alrededor del año de 1970 quedó demostrado que soluciones de alcóxidos de metal producen geles y estos pueden ser convertidos en polvos, pellets o monolitos por calentamiento a temperaturas mucho más bajas [29, 32-34]. A través de los años se han obtenido materiales a baja temperatura y se ha ampliado a la obtención de vidrios y cerámicas de todo tipo incluyendo

materiales ópticos, electrónicos y biomédicos [34]. La evolución del proceso sol-gel por la ruta polimérica puede estar compuesta de tres etapas progresivas:

- (1) El uso de compuestos metal-orgánicos como materiales precursores.
- (2) La formación de materiales a partir de geles.
- (3) La modificación de las propiedades de los materiales por la variación molecular estructural.

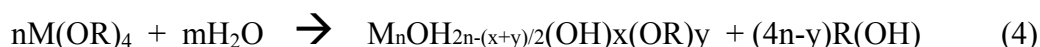
La última de estas etapas puede ser la más significativa en el campo de la ciencia de materiales que proporciona la capacidad tecnológica a los científicos para crear materiales estables a bajas temperaturas, así como el diseño molecular en la morfología y polimerización orgánica-inorgánica, la síntesis de compuestos a escala nanométrica, el control de porosidad (geles, aerogeles, membranas), la coordinación, valencia y estados estequiométricos inusuales, el estado líquido a temperatura ambiente para uso en recubrimientos [29]. Actualmente se trabaja en retos de como mejorar los procesos de fabricación existentes para obtener productos mejorados o más baratos (optimización), dar un valor adicional a los productos existentes, por ejemplo diversificar su funcionalidad (valorización) y, la creación nueva y única de materiales imposibles de llevar a cabo por otro camino (innovación) [32]. La investigación en la ciencia sol-gel muestra la siguiente tendencia [32]:

- (a) La diversificación de aplicaciones.
- (b) El incremento en la investigación en materiales híbridos orgánico-inorgánicos.
- (c) La geometría de los materiales.

Las ventajas del proceso sol gel por la ruta polimérica se resumen en: (a) bajas temperaturas de síntesis; (b) buen mezclado y homogeneidad de los materiales a nivel molecular; (c) control del tamaño, formas y propiedades de partículas; (d) nuevos sólidos no cristalinos; (e) habilidad de introducir varios componentes en una sola etapa (varios catalizadores) y; (f) posibilidad de crear varios tipos de materiales y de obtener estructuras y propiedades de materiales a través de la selección apropiada de los precursores sol-gel [29, 32, 35].

2.1.2 Reacciones sol gel con alcóxidos de metal

Los alcóxidos de metal del grupo III y V B, que constituyen una gran porción de los sistemas formadores de nuevos materiales, se sintetizan fácilmente y están disponibles comercialmente a precios razonables. Los alcóxidos de metal tienen la fórmula general de $M(OR)_n$, donde M es un metal con valencia n, y R es un grupo alquilo. Debido a la electronegatividad del oxígeno, el enlace M-O-R con frecuencia está fuertemente polarizado. La Fig. 2.1 muestra una representación esquemática de las reacciones de hidrólisis y polimerización que conduce a la formación de la red del óxido [29]. Como es evidente, de la Fig. 2.1, el polímero nunca puede ser un óxido puro. Una ecuación de hidrólisis que toma en cuenta la variabilidad de la composición química y la naturaleza polimérica a través de la condensación es:



donde n es el número de iones de metal polarizados en una red de óxidos, “ x ” y “ y ” son el número de grupos terminales OR y OH en la red.

Polimerización química de redes de óxidos

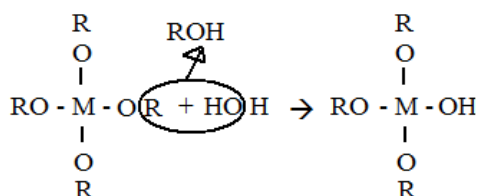
Precursor: $M(OR)_m$

M: Metal (Al, Zr, Ti, Si, P, etc.)

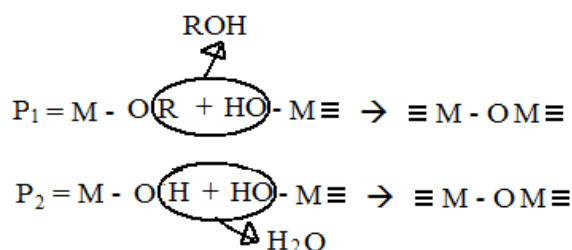
m : Valencia de M

R: Grupo alquilo

Hidrólisis



Polimerización



P_1 y P_2 son oligómeros o polímeros

Producto final

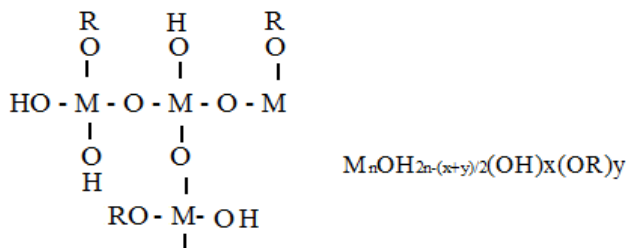


Figura 2.1. Formación de redes de óxidos por hidrólisis y polimerización por condensación de H_2O del alcóxidos de metal. Las cadenas principales deben estar formadas siempre por grupos terminales OH u OR [29]

Las diferencias en los materiales por soluciones sol-gel con un solo precursor cae en tres categorías básicas: (1) tamaño molecular (extensión de las redes del óxido); (2) topología de red (lineal, cíclica, etc.); (3) naturaleza de grupos terminales (OR, OH). La naturaleza de los grupos terminales es la que tiene mayor influencia en el procesamiento de estos materiales. Cuando los bordes están constituidos por completo de grupos alquilo, el encuentro molecular no conduce a la formación de más redes [36]. Por otra parte, cuando el número de enlaces terminales son grupos

hidroxilo (OH), la expansión de la red ocurre rápidamente durante el envejecimiento o concentración [32].

2.1.3 Control de las variables de síntesis sol-gel del TiO₂ por la ruta polimérica

La policondensación hidrolítica de alcóxidos de titanio, bajo condiciones ambientales, conduce a la formación de precipitados. Los precipitados pueden ser prevenidos por el control cuidadoso de la interacción molecular durante la hidrólisis, lo cual puede realizarse por el control del agua agregada, la dilución del sistema y por la presencia de cantidades críticas de ciertos ácidos [catalizadores] [37]. El efecto de los parámetros del sistema sol-gel del TiO₂ y alúmina han sido ampliamente estudiados [30, 37-39]. En general los parámetros más importantes son:

La relación molar ácido/Ti. En la obtención de soles, la precipitación se evita por la adición de HCl o HNO₃. El ácido no permite a partículas de titanio hidratado precipitarse por la reacción con el agua; es decir, actúa como un catalizador al evitar la formación de conglomerados. Al adicionar el ácido podemos formar iones positivos de titania que repelerán a otros iones también positivos con lo que es posible obtener soles de titania.

La relación molar H₂O/Ti. La cantidad de agua agregada es importante para controlar la formación de soles o geles con terminales OR u OH. El control de la velocidad de hidrólisis está influenciado por la disponibilidad de agua. Soles con poca agua darán geles con mayor porción de terminales OR, mientras que con la adición de suficiente agua es posible obtener geles con terminales OH.

La relación molar alcohol/Ti. El alcohol es un diluyente del precursor de titanio, por lo que evita que la reacción se lleve a cabo de forma abrupta.

El tipo de alcohol usado como solvente. La velocidad de hidrólisis se ve afectada por el tipo de solvente usado en la preparación de soles y geles de titania [38, 29].

La relación molar segundo precursor metálico/Ti (dopante/Ti). La síntesis sol-gel ofrece la facilidad de poder incorporar varios componentes metálicos en una sola etapa, ya sea como alcóxidos de metal o como sales metálicas. En el proceso sol-gel del TiO₂, su configuración en el gel se ve afectada por las relaciones molares H⁺/Ti, H₂O/Ti y alcohol/Ti, sin embargo, es de esperar que el segundo componente metálico también influya en la configuración del titanio en el sol y gel, ya que la hidrólisis y condensación del titanio se ven modificadas por la introducción de otros metales [40].

El tipo de precursor del material dopante. El tipo de precursor del material dopante, es un parámetro importante debido a que estos pueden afectar las características de los materiales. Sales metálicas iónicas y orgánicas pueden tener impacto en variables como el tamaño de cristal, dispersión del dopante, entre otros.

Secado de geles. Un gel es una matriz sólida que encapsula a un solvente líquido y necesita ser secado para removerlo. El tiempo entre la formación del gel y el secado se conoce como envejecimiento [39]. El gel no es estático durante el envejecimiento, y continúan los procesos de hidrólisis, condensación, además de la expulsión del solvente, por lo que las condiciones de secado afectan al material [38]. El secado por evaporación (tal como el que ocurre en el calentamiento del gel) induce a presión por capilaridad asociada con interfases vapor líquido en un poro. Durante el secado es frecuente que la presión por capilaridad colapse la red porosa. Las muestras secadas a presión atmosférica, conocidas como xerogeles, en general, tienen áreas superficiales y volumen de poro bajos. Sin embargo, si el secado por expulsión del líquido es lento, puede afectar menos la estructura del material.

Tratamiento térmico de materiales. La síntesis de materiales por polimerización química a baja temperatura no modifica en forma significativa la composición de la microestructura, son los procesos térmicos y termodinámicos (tiempo y temperatura) los factores principales determinantes de la microestructura [41-42]. La remoción de compuestos orgánicos estructurales por degradación térmica es un proceso diferente a la remoción de orgánicos por hidrólisis. La reacción de hidrólisis remueve los orgánicos por el reemplazo con grupos hidroxilo y puentes de oxígeno bajo condiciones de equilibrio; en la degradación térmica se rompen enlaces [43]. La estabilización de estructuras a bajas temperaturas permite la preservación de áreas superficiales altas y otras propiedades de catalizadores y soportes de catalizadores [43-46]. Por otra parte, la porosidad de materiales se ve afectada por los procesos termodinámicos [46-47]. La velocidad de calentamiento afecta las propiedades físicas de materiales tales como área superficial, cristalinidad y porosidad [47]. Para la preservación de la porosidad es necesario introducir una técnica de calcinado en la que el aumento de temperatura sea gradual para evitar lo más posible el rompimiento de redes y destrucción de porosidad [47]. Diseñar porosidad a escala nanométrica tiene implicaciones significantes en filtros moleculares, membranas de geles y aerogeles [48-52].

2.2 Porosidad, geometría y dopado de materiales de TiO₂

Los nanomateriales de TiO₂ comprenden a materiales 0D [53-54] como las nanopartículas; materiales 1D [11-12] como los nanotubos, nanoalambres, nanobarras, nanobarras huecas, nanofibras, la Fig. 2.2 ilustra algunas geometrías 1D, [8], nanomateriales 2D [13, 55] como las nanohojas, nanolistones, y 3D como los materiales formados a partir de nanopartículas en conglomerados desordenados (como lo son los pellets o monolitos obtenidos a partir de la síntesis sol-gel), y ordenados de nanomateriales para formar esferas, barras y otras formas en arquitecturas 3D [50, 56, 57]. En general se nombran 1D, 2D y 3D a materiales en los que la longitud área o volumen respectivamente son las dimensiones dominantes, sin embargo, en todos estos materiales se tiene una porción en bulto, solo los materiales como el grafeno o los nanotubos de carbón unipared son materiales 1D y 2D que no presentan componentes en bulto. El TiO₂ unidimensional ha recibido mucha atención en la última década [11-12] y un resumen breve de las principales

técnicas de síntesis incluye la anodización electroquímica de titanio, el depósito electroquímico en platillas duras, síntesis hidrotermal y la técnica sol-gel asistida con plantillas suaves y duras [11-12, 58-66]. El uso de la técnica sol-gel asistida con de plantillas duras porosas ofrece la oportunidad de obtener arreglos ordenados 1D [53, 67-68]. La membrana porosa más ampliamente usada para obtener nanoestructuras soportadas es el AAO [61]. Por otra parte, la eliminación de la membrana permite la obtención de arquitecturas 1D sin orden que forma conglomerados tipo espagueti [12, 61]. En lo que respecta a los materiales 2D como son los nanolistas y nanohojas su obtención es variada y pueden presentar propiedades únicas debido al arreglo de su estructura [69-70].

La porosidad es una parte importante de los materiales, si la química final es etiquetada como catálisis, sensado o almacenaje de energía [71]. Estas estructuras porosas se crean con el control de los componentes estructurales y el tamaño de poro deseado. Algunas técnicas que usan al procesos sol-gel para producción de porosidad son: la asistida por plantillas suaves como los surfactantes [66], la cual crea porosidad periódica y es con frecuencia el principal camino para la creación de porosidad [71]; el uso de síntesis sol gel asistida con plantillas duras como membranas porosas [58-61]; el uso de la síntesis con copolímeros en block [72]; y la síntesis de geles y aerogeles [67, 71].

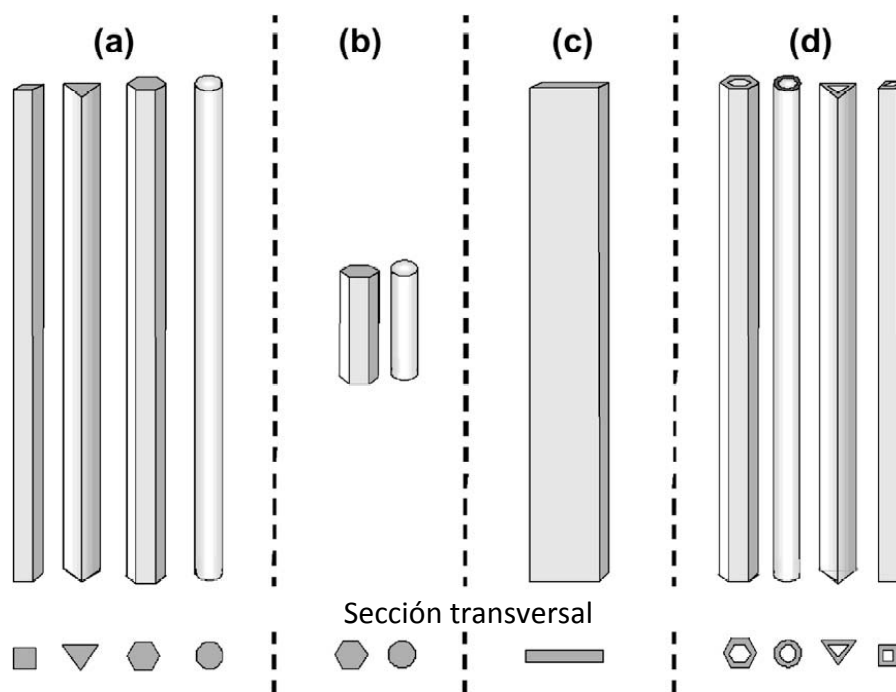


Figura 2.2. Formas de las diferentes nanoestructuras 1D (a) nanoalambres, (b) nanobarras cortas; (c) nanocintas y, (d) nanotubos [8].

Aunque la síntesis química de los materiales mesoporosos elaborados con surfactantes ha sido considerable [66, 68], estos materiales sufren de problemas asociados al taponamiento de poros, ya que la porosidad periódica es unidimensional y mesoscópica por lo que las obstrucciones internas pueden cerrar las paredes de los poros del material [58]. En aplicaciones catalíticas, las estructuras mesoporosas tridimensionales con redes continuas pero sin periodicidad, ofrecen rutas de transporte alrededor de la obstrucción. La continuidad de redes mesoporosas no periódica en tres dimensiones es característica de materiales derivados de la síntesis sol-gel y proporciona un componente crítico en el establecimiento de la velocidad catalítica [66].

Para facilitar el manejo de los nanomateriales en una aplicación dada, existe la necesidad de fabricar materiales en bulto pero con microestructura en la nanoescala (materiales nanoestructurados) [73], dadas las propiedades únicas de estos materiales [74]. La formación de pellets milimétricos, a partir de la calcinación de geles poliméricos de TiO_2 , presentan la ventaja de su fácil recuperación cuando son usados como catalizadores o fotocatalizadores heterogéneos para la degradación de contaminantes en agua y aire; sin embargo sin el uso de agentes micelares o tensoactivos, estos materiales no presentan orden ni geometría de poro.

2.2.1 Sensibilizado y obtención Membranas de TiO_2/AAO

Los trabajos reportados en el sensibilizado del TiO_2 con metales u óxidos de metal indican un incremento en el espectro de fotorrespuesta [75], propiedades catalíticas y fotocatalíticas [1, 9, 20-21] y, propiedades de ferromagnetismo [19]. En particular los bajos costos y disponibilidad del cobre y su actividad como catalizador en muchas reacciones de oxidación y reducción hacen muy atractivo su uso como agente dopante para el TiO_2 [9, 20, 22-24, 29, 76-81]. Con respecto al impacto de los materiales en el medio ambiente, nanopartículas de materiales basados en TiO_2 y CuO pueden tener impacto negativo [82], sin embargo, el catalizador en bulto no es tóxico [83-84]. El sensibilizado de nanotubos de TiO_2 con Cu sólo se ha reportado por impregnación en dos etapas, esto es, la previa formación de TiO_2 1D y su posterior dopado por impregnación [85].

La síntesis de nanoarquitecturas realizada por la técnica sol-gel asistida con plantillas duras como el AAO, se realiza por el llenado de los poros de la plantilla con soles de titania [59-61], con y sin adición de otro precursor metálico y, puede dar las fases, formas y cristalinidad deseados. El llenado de los poros se puede llevar a cabo por flujo, presión, electrodeposición, capilaridad, deposición química de vapor [12]. Las membranas de AAO son las plantillas más usadas en la fabricación de nanomateriales 1D y son obtenidas por procesos de anodización donde se puede variar el diámetro del poro. Los poros en las membranas son uniformes y paralelos, por el control de su geometría, las dimensiones de los nanomateriales depositados pueden ser controladas. Por otra parte, *el llenado de poros de la membrana de AAO por el proceso sol-gel* tiene la ventaja de que con una apropiada manipulación de las condiciones de hidrólisis y condensación se puede controlar el depósito del óxido de metal u óxidos de metal en las plantillas adecuadas, ya que los materiales constituyentes pueden ser mezclados a nivel molecular [29]. El método de crecimiento

de las partículas en los poros de la plantilla involucra la hidrólisis de moléculas precursoras para obtener soles, y debido a la acción de capilaridad, recubrimiento de las paredes de los poros con partículas que lentamente se polimerizan para formar el gel [12]. El éxito de la técnica se resume en [11, 86]:

- (a) control de la nucleación y crecimiento, restricción del tamaño a nanómetros;
- (b) mantener una concentración de monómeros alta (una polimerización pobre)

La obtención de nanoestructuras a partir de la síntesis sol gel asistida con membranas de AAO, se realiza mediante la disolución de la membrana de AAO en soluciones de NaOH [61].

2.2.2 *TiO₂ mesoporoso y la imposición de geometría*

La síntesis sol-gel de materiales mesoporosos de TiO₂, con y sin dopado, ha sido realizada principalmente utilizando plantillas suaves como surfactantes [87-89], aunque también existen reportes sobre mesoporosidad en materiales obtenidos a partir de la calcinación de geles [90-94]. La porosidad aleatoria en las redes continuas [71], ofrece la ventaja de su comparación con materiales con porosidad periódica y diferente geometría en la eficiencia catalítica/fotocatalítica de los materiales, esto es el contraste del desempeño catalítico de nanoestructuras porosas de TiO₂ con geometría de poro diferente, es posible utilizando la síntesis sol-gel.

2.3 Catálisis y fotocatalisis heterogénea con materiales de TiO₂ sensibilizado

La *catálisis* es un proceso por el cual se aumenta o disminuye la velocidad de una reacción química; mientras que las sustancias que aumentan la actividad catalítica son denominadas catalizadores y las que los desactivan venenos catalíticos. Los catalizadores funcionan proporcionando un mecanismo alternativo y una menor energía de activación. Por lo tanto, más colisiones moleculares tienen la energía necesaria para alcanzar el estado de transición. El catalizador puede aumentar la velocidad de reacción o de la selectividad, o permitir que la reacción ocurra a menores temperaturas o menores energías de activación en la reacción química. Por otra parte, cuando se habla de *fotocatálisis* se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato y generalmente se usan semiconductores como catalizadores. Los catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos, dependiendo de si están en la misma fase del sustrato. La catálisis y/o fotocatalisis homogénea ofrece varias ventajas sobre la heterogénea ya que todos los sitios activos son accesibles por estar en la misma fase que los reactivos y productos; sin embargo, muchos sistemas catalíticos homogéneos no son comercializados, porque de sus mayores desventajas es la dificultad de separar al catalizador de los productos de la reacción [95]. Para vencer este problema, se ha investigado varias estrategias; entre las que está el anclaje del catalizador en un soporte, lo que se ha referido como “catálisis homogénea heterogeneizada” [95]. Por otra parte, en sistemas

fotocatalíticos se busca la sensibilización de los materiales para incrementar su actividad fotocatalítica en la región visible [96].

2.3.1 TiO₂ como soporte de catalizadores: catálisis heterogénea

Existe interés en el uso de la catálisis heterogénea con semiconductores como soporte de catalizadores y en particular en el uso de materiales basados en TiO₂, debido al efecto benéfico que tiene la interacción soporte-catalizador ya que en materiales nanométricos o nanoestructuras este efecto se incrementa [10, 76, 97-100]. El TiO₂ ha sido usado como soporte en procesos catalíticos, que incluyen la oxidación de CO, oxidación de hidrocarburos y la reducción catalítica de NO, debido a la alta actividad de las especies activas a temperaturas relativamente bajas [21-23, 78, 101]. Las características de la microestructura, morfología estructural del soporte o el método por el cual la especie activa es introducida, afectan no solo la dispersión también la estructura y ambiente químico de las especies activas [70].

2.3.2 Materiales de TiO₂ sensibilizado para fotocatalisis heterogénea

El uso de semiconductores como fotocatalizadores es un área de estudio interesante para tratar contaminantes ambientales [102]. Gran parte del trabajo previo sobre el uso de materiales de TiO₂ se ha enfocado casi exclusivamente a materiales de TiO₂ sin dopar. Entre las desventajas de usar materiales basados sólo en TiO₂ está la amplia brecha prohibida del TiO₂ (3.2 eV), que limita su uso, ya que se debe manejar luz UV para que se lleve a cabo alguna reacción [102]. Además, existe una fotorrespuesta lenta en la degradación de contaminantes [102]. Uno de los principales retos para la aplicación de fotocatalizadores de TiO₂ es incrementar la fotosensibilidad del catalizador y, para lograrlo, se ha ensayado crear niveles de energía dentro de la brecha prohibida o mover adecuadamente la banda de conducción para que los fotones de baja energía sean capaces de excitar a los electrones [16]. La sustitución de cationes Ti⁴⁺ por otros cationes que tenga un tamaño equivalente es una de las formas. La introducción de cationes extraños por síntesis sol-gel, en algunos casos ha sido favorable [16]. La transferencia de electrones de la banda de conducción del TiO₂ a otro semiconductor puede ser una buena forma para aumentar la fotoactividad, al reducir la velocidad de recombinación de carga en el TiO₂ fotoexcitado [16]. Con base en esto, el TiO₂ se ha combinado con varios óxidos semiconductores. La combinación de una gran área superficial y la accesibilidad a la misma, causada por la presencia de catalizadores metálicos permite mejorar la degradación fotocatalítica en la región visible, sin embargo, hay que tener en cuenta que la eficiencia fotocatalítica también depende del contenido del metal, la naturaleza del contaminante orgánico y del medio de la fotorreacción [25]. La Fig. 2.3 muestra las estrategias adoptadas para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO₂ y para activar la respuesta del TiO₂ en la región visible [16].

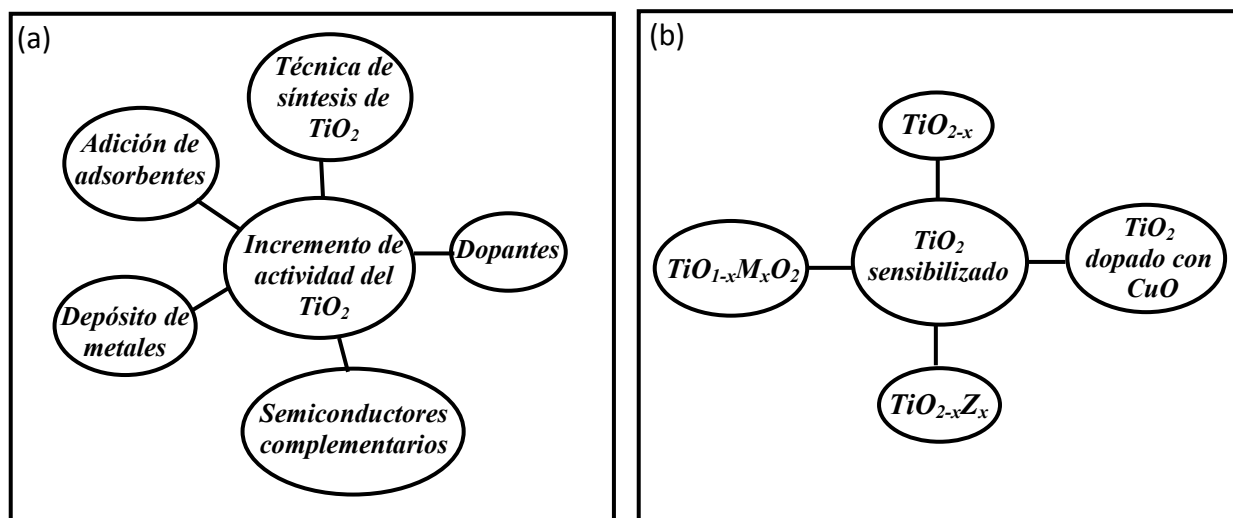


Fig. 2.3. Estrategias para incrementar la actividad fotocatalítica de la titania (a), rutas para activar la fotoactividad del TiO₂ en la región visible (b) [16].

Se ha utilizado una amplio número de iones de metal (Fe, Zn, V, Cr, Mn, Cu, Co, Mo, Ru, Os, etc.), para dopar al TiO₂ [1, 9-10, 16, 19, 22, 78-81, 87, 103-107]. De entre los materiales dopantes mencionados, el cobre ha sido estudiado como dopante en la fotodegradación de contaminantes orgánicos [49-52], entre ellos los colorantes sintéticos tipo azo [108], y la fotorreducción del CO₂ [20, 28]. Nomura et al. [20], usaron catalizadores de Cu/Al₂O₃ y de Cu/TiO₂ y estudiaron el efecto del tipo de soporte, TiO₂ y Al₂O₃. El comportamiento reductor del CuO-TiO₂ se reportó con el TiO₂ en forma de nanotubos [22], además de la comparación de varios materiales nanométricos [109]. El estudio de los materiales de TiO₂ dopado con cobre ha sido extenso, sin embargo, no existen estudios sobre materiales de TiO₂ con geometría y dopados con cobre confinados en membranas porosas. Aunque existen reportes de confinamiento con otro metal [19], la utilización del cobre no se ha reportado. Por otra parte, un estudio sistemático de comparación de materiales con y sin orden tampoco se ha realizado.

2.3.3 Procesos Avanzados de Oxidación en la remoción de colorantes

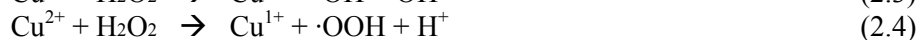
Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) son un grupo de tecnologías prometedoras [2, 25-26, 110-114], que están basadas en la generación de una especie altamente oxidativa, como lo es el radical hidroxilo ·OH, que es capaz de oxidar rápidamente una amplia variedad de contaminantes, por no ser selectivo [25]. Los PAOS han sido estudiados en la remoción de amplia

variedad de colorantes orgánicos [25]. Entre los procesos considerados como PAOs están los procesos Fenton y foto-Fenton, la radiólisis, la fotocatalisis heterogénea con semiconductores, la combinación de sonólisis y Luz UV con oxidantes (UV/H₂O₂, UV/O₃) [25, 112]. El uso de semiconductores para la producción de radicales ·OH con frecuencia se refiere al proceso fotocatalítico y la generación de radicales ·OH, mediante el proceso Fenton heterogéneo, no ha sido estudiado a detalle [113].

Gran parte de los colorantes sintéticos, entre los que se encuentran los colorantes tipo azo (con el grupo funcional azo: N=N) [114], presentan problemas ambientales debido a su difícil remoción por métodos convencionales de tratamiento, además de su posible toxicidad y/o carcinogenicidad. Entre los colorantes con problemas de decoloración y/o toxicidad están el Negro Ácido 1 (NA1) y Amarillo Ácido 36 (AA36). El colorante NA1 es del tipo diazo (dos enlaces N=N) y AA36 monoazo (un enlace N=N). Ambos colorantes presentan problemas de toxicidad [114]. Aunque el AA36 es más tóxico para los microorganismos usados en lodos activados [114], es posible degradarlo con procesos anaerobios, ya que es posible adsórbelo en lodos o flocúlos y no es tóxico para los microorganismos anaerobios [114]. Pero el proceso de decoloración total no se lleva a cabo por esta ruta debido a que los microorganismos responsables de la misma presentan envenenamiento por los subproductos generados en la decoloración (aminas aromáticas). Para poder remover por completo los colorantes, con las características descritas, se tiene que acoplar un proceso que rompa los enlaces azo y genere subproductos que si se eliminan por procesos aerobios [25]. El rompimiento de los enlaces azo y la generación de subproducto se puede realizar por degradación anaerobia o por procesos químicos oxidativos: los (PAOs) [25]. Los PAOs presentan menores tiempos de degradación que los procesos anaerobios. El colorante NA1, que no es tan tóxico como el AA36, es más difícil de eliminar de aguas contaminadas ya que no se adsorbe en el lodo, y pasa por el sistema de lodos activados (u otro similar) sin ser degradado [114]. De ambos colorantes el más estudiado ha sido el NA1, debido a que se puede remover con el uso de sistemas UV/H₂O₂/semiconductor, UV/semiconductor, UV/H₂O₂, entre otros [93, 115-119]. En lo que respecta al colorante AA36 sólo existen algunas referencias en donde lo degradan con electrocoagulación [120-121].

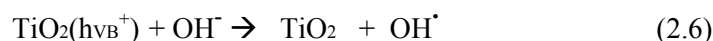
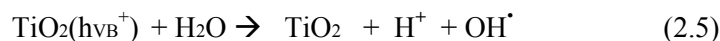
2.3.3.1 Mecanismos de generación de radicales ·OH mediante PAOs

El proceso Fenton es uno de los métodos más activos para la generación especies altamente oxidantes y está reportada su alta eficiencia en la degradación de colorantes en agua [25]. Haber y Weiss [122] describieron el proceso como la descomposición de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) catalizado por iones de Fe(II). Actualmente está demostrado que catalizadores homogéneos de Fe [123-124] y Cu [125] son capaces de generar radicales hidroxilo en presencia de H₂O₂:

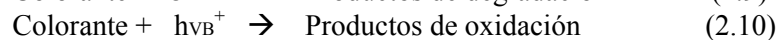


Sin embargo, el CuO(II), no presenta por sí sólo actividad catalítica y es necesario la presencia de Cu(I) para que se lleve a cabo la reacción tipo Fenton [126]. En el caso de catalizadores de CuO depositados sobre soportes, existe evidencia de interacción del CuO con el soporte [126]; esto hace posible la presencia de Cu(I). Si el soporte es TiO₂ mesoporoso producido por sol-gel, la propensión de esta ruta de síntesis a formar centros reductores del tipo Ti³⁺ favorece la reducción de Cu(II) a Cu(I) y, por ende, la generación de radicales hidroxilo en presencia de H₂O₂ y condiciones de oscuridad.

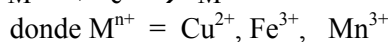
Por otra parte, el mecanismo básico para la generación de radicales OH por fotocatalisis involucra la adsorción de un fotón, la generación de un par electrón-hueco (e⁻ + h⁺) y la subsecuente producción de ·OH. Teniendo como semiconductor modelo al TiO₂ y a los colorantes como sustrato de la reacción, tenemos las posibles reacciones [25, 127]:



La interacción del colorante puede darse con el radical ·OH (ec. 2.9), con el h⁺ o e⁻ generados en el semiconductor (ecs. 2.10 y 2.11). En el primer caso la degradación es más rápida, mientras que la generación de productos de oxidación, es una ruta lenta que necesita la adsorción del colorante en el semiconductor.



Por otra parte, la adición de iones de metales de transición en el TiO₂ puede inducir a reacciones tipo Fenton e incrementar la velocidad de reacción, por la participación de los iones como fuente de formación de radicales ·OH, debido a que los metales pueden atrapar electrones [128]:



2.3.3.2 Parámetros de operación que afectan la eficiencia de oxidación

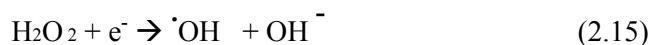
En la catálisis tipo Fenton el establecimiento de los parámetros de operación es la clave del sistema. Es necesario ajustar la concentración de catalizador y H₂O₂, pH, temperatura, entre otros. Estos parámetros determinan la eficiencia general para la producción y consumo de radicales hidroxilo [129]. Por otra parte, en catálisis heterogénea, además de la influencia de los parámetros mencionados, es importante la iluminación y su intensidad, ya que los fotones son la fuente productora de radicales hidroxilo.

Temperatura: la activación de fotocatalizadores no requiere calentamiento [127], por lo que la fotocatálisis se lleva a cabo a temperatura ambiente y la Energía de Activación (EA) es nula, mientras que la EA aparente es muy pequeña (unos pocos KJ/mol), en el intervalo de 20-80°C. Sin embargo, a muy baja temperatura (-40-0°C), la actividad disminuye y la EA aparente se incrementa. Por otra parte, en sistemas catalíticos la temperatura puede ser un factor importante para la activación del catalizador [129].

pH. Afecta la carga de la superficie del catalizador y el estado de ionización del sustrato [130]. La adición de metales puede influir en el cambio de pH del TiO₂ en medio acuoso [128]. En general, las condiciones de la superficie del catalizador indican que tipo de compuestos orgánicos pueden ser adsorbidos en el catalizador. Para compuestos orgánicos que pueden ser protonados o desprotonados, el cambio de pH influye, en la cantidad adsorbida y en el modo en que la superficie del catalizador se acompleja. La acomplejación involucra la coordinación sustrato-superficie y las etapas de oxidación fotocatalítica/catalítica [129].

Carga de catalizador. Tanto en procesos por lotes y continuos, las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa del catalizador. Sin embargo, arriba de un cierto umbral, la masa de catalizador y la velocidad de reacción son independientes. Este límite depende de la geometría y condiciones del fotorreactor [127].

Dosis de H₂O₂. En procesos catalíticos, como el Fenton, el H₂O₂ es un componente principal en la reacción que interviene directamente en la formación de radicales ·OH y su dosis adecuada permite una velocidad de degradación más eficiente [129]. En el proceso UV/TiO₂/H₂O₂ el H₂O₂ se usa para mejorar las velocidades de degradación ya que el H₂O₂ es aceptor de electrones con eficiencia más alta que el O₂. Se usa para promover la generación de ·OH a través de las siguientes reacciones [110]:



Intensidad de iluminación y longitud de onda [127, 130]. La luz provee los fotones para la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. La variación de la velocidad de reacción como una función de la longitud de onda sigue el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a su energía de brecha prohibida. En la degradación fotocatalítica la intensidad de la luz afecta la eficiencia cuántica general y determina la velocidad de fotorreacción, huecos y electrones generados en un semiconductor iluminado.

2.3.3.3 Orden de la reacción

El estudio cinético en la degradación de colorantes comprende el cálculo de la velocidad de reacción [131]. Para ello se puede utilizar las fórmulas que obtienen a la constante de velocidad de reacción k . Existen varios modelos, sin embargo, la representación con la fórmula general:

$$dC/dt = k(C_0)^n \quad (2.18)$$

que expresa que el cambio en la concentración del colorante con respecto al tiempo es proporcional a una constante de velocidad k , que puede estar influenciada por la concentración inicial C_0 si $n > 0$. Con esta fórmula es posible saber el orden (n) de la reacción de soluciones con colorantes.

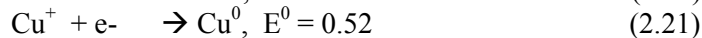
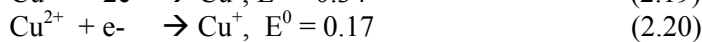
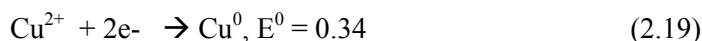
2.3.4. Reducción fotocatalítica de CO₂

Las continuas innovaciones en procesos fotocatalíticos han inducido a la captura de CO₂ como una aplicación potencial para convertirlo a productos como metano, metanol y etanol. Otra característica de la reducción fotocatalítica de CO₂ es el uso de la energía solar [132]. Ya que el CO₂ es un compuesto relativamente inerte y estable, su reducción es difícil, y para su conversión se requerían condiciones severas (alta presión y/o temperatura). Sin embargo, en 1979 Inoue et al. [133], reportaron, por primera vez, la reducción fotocatalítica de CO₂ en solución acuosa y condiciones ambientales, para producir formaldehído (HCHO), ácido fórmico (HCOOH), metanol (CH₃OH), y cantidades traza de metano (CH₄), para ello utilizaron varios semiconductores activados con irradiación de lámparas de mercurio y xenón. Después de este hallazgo, la conversión fotocatalítica del CO₂ ha sido estudiada con mucho tipos de catalizadores: CdS [134-135], ZrO₂ [136-139], MgO [140-141], ZnO [142], Ti-MCM [143-144], NiO/InTaO₄ [145], CuO en soportes [146], TiO₂ en tamices moleculares [147] y materiales de TiO₂ [17]. La evolución de la reducción fotocatalítica de CO₂ sobre materiales de TiO₂ se resume en: Adachi et al. (1994) [148] usaron catalizadores de Cu-TiO₂ con agua como reductor, lámpara de xenón de 450 W y presión, obteniendo metano y etileno. En ese mismo año Mizuno et al. [149], utilizaron TiO₂ y cobre metálico suspendidos en agua en condiciones supecríticas a $\lambda = 340$ nm, obteniendo HCOOH, metanol y H₂. En 1995 Yamashita et al., y Anpo et al. [150-151] utilizaron TiO₂, agua y las mismas condiciones de presión e iluminación, para obtener metano, metanol y CO. Al

mismo tiempo, Yamashita et al. [152], reportó que la adición de Cu(II) en la matriz de TiO₂ puede mejorar la eficiencia y selectividad a metanol y sugirió que el Cu(I) es determinante para su formación. Para 1996 Mizuno et al. [153], utilizaron TiO₂ y soluciones acuosas de NaOH 0.2M para producir ácido fórmico, metanol, etanol, metano, etano y etileno. De 1997 a 1998 se utilizaron materiales de TiO₂ y de TiO₂ en zeolitas y matrices de SiO₂ utilizando agua, CO₂ líquido, soluciones de 2-propanol 1M y nitrato de litio a diferentes condiciones de presión e iluminación, obteniendo metano, metanol, ácido fórmico, CO, formiato, CO₂, amonio y urea [135, 154-58]. En 1999 se reporta la utilización de TiO₂ con incorporación de otros metales y/o óxidos de metal utilizando agua como reductor produciendo acetona, etanol, metanol, formaldehído, ácido fórmico, metano y etano [159-160]; además se continúa con el uso del TiO₂ incorporando varias fuentes reductoras como son el metanol, etanol, 2-propanol, HNO₃, HCl y H₃PO₄. [161]. En el año 2002 Tseng et al. [162], utilizan catalizadores TiO₂ dopados con Cu metálico y soluciones de NaOH obteniendo en forma efectiva metanol. Los mismos investigadores en 2004 sintetizan y aplican catalizadores de Cu-TiO₂ obtenidos por la técnica sol-gel [82], para el mismo fin. De 2005 a la fecha se han utilizado una gran variedad de materiales de TiO₂ con incorporación de varios metales, diversos reductores e intensidad de iluminación [163-167]. Sin embargo, la utilización de materiales de TiO₂ con la incorporación de CuO [9] es un área interesante ya que ha mostrado ser eficaz para obtener sólo metanol y reducir la cantidad de subproductos.

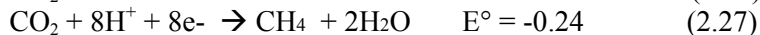
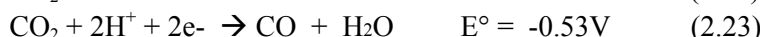
2.3.4.1. *Mecanismos de Reducción fotocatalítica de CO₂*

Varias investigaciones han mostrado que el cobre ha mejorado la actividad fotocatalítica del TiO₂ en la reducción del CO₂ sin reportar que especies son las que están presentes [148, 149] y con intentos de: (a) entender el efecto de las fases del cobre en la reducción fotocatalítica del CO₂ [9], (b) saber cual de las especies del cobre (Cu⁰, Cu(I) o Cu(II)) contribuyen de manera significativa. Slamet et al. [9] reportaron que la utilización de CuO-TiO₂ obtuvo la mayor eficiencia en la obtención de metanol a partir de CO₂, y que el CuO es el dopante más activo comparado con las otras especies (Cu⁰-TiO₂, Cu₂O-TiO₂). Termodinámicamente es posible que los electrones queden atrapados en los iones de metal dentro del semiconductor, si el potencial de reducción del Mⁿ⁺ es más positivo que el borde de la banda del TiO₂. La consideración para seleccionar al CuO como dopante está basada en su potencial redox, el cual presenta la habilidad de atrapar electrones. Los potenciales redox para Cu⁺ y Cu²⁺ son [163]:



Por otra parte, el potencial para la reducción del CO₂ a CO_2^- es de -1.9 V contra NHE [168], lo que es termodinámicamente desfavorable en fotocatalisis, ya que la banda de conducción del TiO₂

oscila entre 0 a 1 V contra NHE (figura 2.4a). Son más probables las etapas multielectrónicas asistidas por protonación:



Una de las formas de reducir la problemática anterior y alcanzar el potencial requerido, para la formación de radicales $\cdot\text{CO}_2^-$, es acoplar al TiO_2 con semiconductores tipo p. La interfaz n- TiO_2 con p-CuO además de favorecer la reducción del CO_2 también favorece la separación del par electrón-hueco (h^+ y e^-) fotogenerados (Fig. 2.4b).

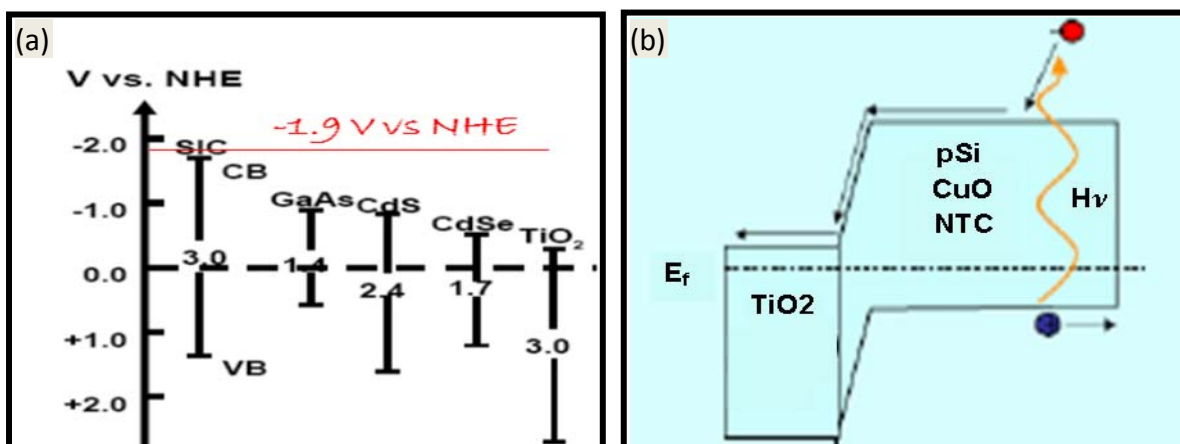


Fig. 2.4. Diagrama energético para la producción de CO_2 . (a) energía necesaria para llevar a cabo la hidrogenación de CO_2 . El TiO_2 por abajo del potencial requerido; (b) unión de semiconductores p-n para garantizar la separación de huecos (h^+) y electrones (e^-) generados (no recombinación). La unión tipo p-n puede garantizar el potencial requerido.

2.3.4.2 Parámetros que afectan la eficiencia de reducción fotocatalítica

Los principales factores que influyen en la reducción fotocatalítica del CO_2 con catalizadores de TiO_2 son [17]:

longitud de onda e intensidad de la luz. El uso de longitudes de onda más cortas que la brecha prohibida del TiO_2 ($\lambda = 254 \text{ nm}$), favorece la reducción del CO_2 . Una mayor longitud de onda disminuye la producción de metanol.

Temperatura. A mayores temperaturas las reacciones fotocatalíticas proceden con mayor eficiencia ya que la velocidad de reacción se incrementa por la mayor frecuencia de colisión y la velocidad de difusión

Adición de reductores. El reemplazamiento del agua o inclusión de reductores se realiza para poder eficientar la reducción del CO_2 y, evitar las reacciones de producción de H_2 y H_2O_2 que son posibles con el agua.

Secuestro del CO_2 . Para hacer más eficiente la producción de metanol, en sistemas acuosos, es necesario atrapar al CO_2 ya que este tiene una baja solubilidad en agua. Esto se realiza con el uso de soluciones secuestradoras como son las de NaOH .

Relación molar $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. La eficiencia de reducción del CO_2 está influenciada por la relación molar del agua y CO_2 , incrementándose la reactividad con el aumento de la cantidad de agua, sin embargo un exceso de agua evita la reacción.

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología de síntesis sol-gel para la obtención de pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂, membranas de TiO₂/AAO y Cu_xO-TiO₂/AAO; las técnicas de caracterización utilizadas y la metodología implementada en la oxidación de tintes tipo azo mediante reacciones catalíticas/fotocatalíticas y en la reducción de CO₂.

3.1 Metodología general de Síntesis Sol-Gel

La síntesis sol-gel de materiales se llevó a cabo en dos etapas:

Etapas 1: *Síntesis sol-gel de pellets de TiO₂, membranas de TiO₂/AAO y nanoestructuras de TiO₂ 1D.* La Fig. 1 muestra la metodología implementada en las pruebas experimentales, para encontrar las condiciones idóneas en la obtención de los materiales. Se ensayó la variación de las relaciones molar H₂O/Ti, H⁺/Ti, alcohol/Ti.

Para membranas de TiO₂/AAO se consideró además:

- Se usó alcohol etílico e isopropílico, para investigar el efecto en las características de crecimiento de los soles.
- Una relación agua/Ti baja para evitar la gelación.
- Dos técnicas para el recubrimiento de las membranas, flujo e inmersión, con tiempo de inmersión o de flujo variables.
- La calcinación de los materiales a 450°C durante una hora.

Para obtener al TiO₂ unidimensional, las membranas de TiO₂/AAO se sumergieron en una solución acuosa de NaOH al 5% en peso por 1 h y se enjuagaron varias veces con agua destilada y posteriormente se centrifugaron para la separación del líquido.

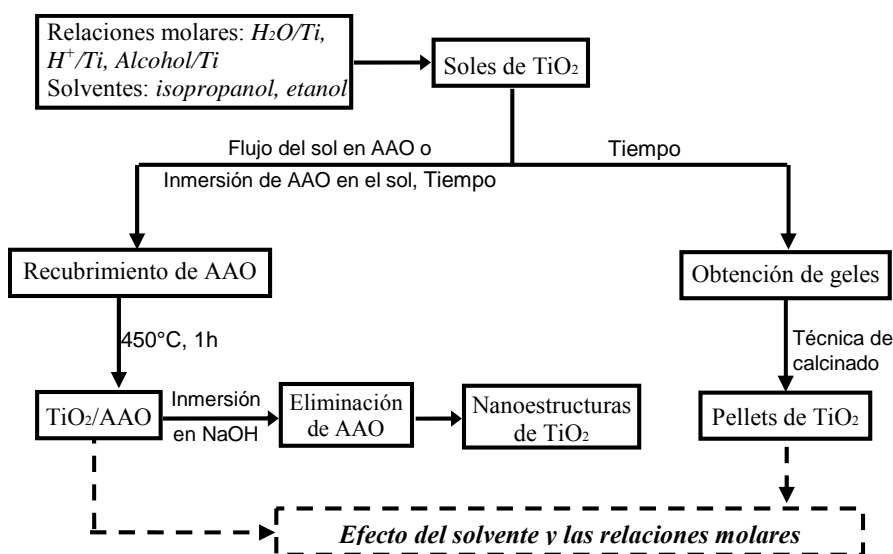


Figura 3.1. Metodología de síntesis sol-gel de pellets de TiO_2 , membranas de TiO_2/AAO y TiO_2 1D

La síntesis de pellets de TiO_2 se realizó a partir de la calcinación de geles, para ello se consideró:

- Dos tipos alcohol como diluyentes del precursor de titanio.
- Una relación molar agua/Ti alta para una gelación rápida (1 día) y obtención de geles con terminales OH.
- Un protocolo de secado y calcinado para mantener las características de porosidad.

Etapa 2: Síntesis sol-gel de pellets de $\text{Cu}_x\text{O}-\text{TiO}_2$, membranas de $\text{Cu}_x\text{O}-\text{TiO}_2/\text{AAO}$ y nanoestructuras 1D de $\text{Cu}_x\text{O}-\text{TiO}_2$. La Fig. 3.2 muestra la metodología implementada para obtener pellets de $\text{Cu}_x\text{O}-\text{TiO}_2$ y membranas de $\text{Cu}_x\text{O}-\text{TiO}_2/\text{AAO}$. Se trabajó con las relaciones molares, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$, H^+/Ti y alcohol/Ti, encontradas en la etapa 1. Sólo se varió la relaciones molar Cu/Ti. La metodología de depósito, calcinación y obtención de nanoestructuras 1D fueron las utilizadas en la obtención de materiales sin cobre. Para el dopado de pellets y membranas se consideró el uso de sales de Cu(I) y Cu(II):

- CuCl(I) en relaciones molares Cu/Ti bajas debido su baja solubilidad en el sol de titania. Se varió la relación Cu/Ti en el intervalo de 0-0.04
- Para Cu(II) se usaron cloruro cúprico (CuCl_2 (II)), nitrato cúprico, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (II) y formiato cúprico $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$. Se manejaron relaciones molares Cu/Ti más altas a las obtenidas con sales de CuCl(I) , en el intervalo de 0-0.16

Los materiales 1D y otras nanoestructuras, en forma de conglomerados tipo espagueti, se obtuvieron, para comprobar los recubrimientos dentro o fuera de poros del AAO con el TiO_2 y el $\text{Cu}_x\text{O}-\text{TiO}_2$. En la aplicación catalítica/fotocatalítica se consideró adecuado la comparación de membranas y pellets, ya que ambos tienen características similares: son de dimensiones en bulto

pero con microestructura en la nanoescala (pellets milimétricos y membranas de 1.3 cm de diámetro).

La síntesis de soles se realizó con isopropóxido de titanio IV (Sigma-aldrich), alcohol etílico e isopropílico (Sigma-aldrich), HCl 35% en peso (J-T Baker), agua desionizada ($1.8\mu\Omega$), cloruro de cobre I y II (CuCl , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y formiato de cobre II ($\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$ hidratado) (J-T Baker), membranas de AAO (Anodisc 13, watman), con diámetro de 13 mm, 60 μm de espesor y 20 nm de diámetro promedio de poro.

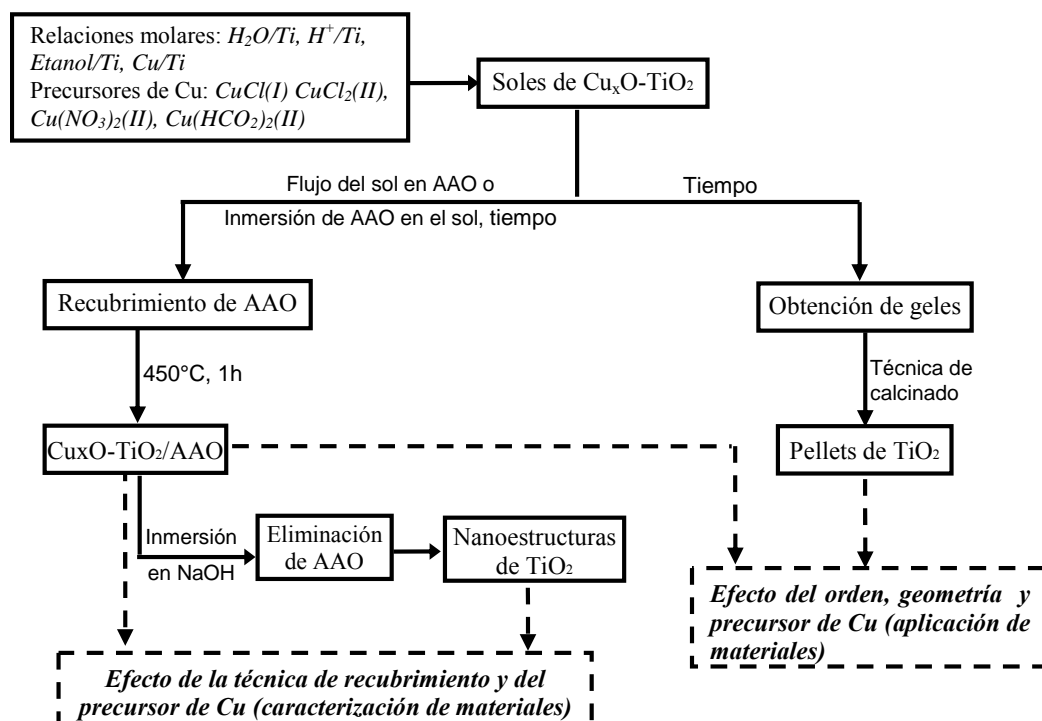


Figura 3.2. Metodología de síntesis sol-gel de pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$, membranas de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2/\text{AAO}$ y nanoestructuras de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$

3.1.1 Síntesis de Pellets de TiO_2

Los resultados de la síntesis de pellets de TiO_2 obtenidos con alcohol isopropílico se resumen en la tabla 3.1. Hubo un aumento en la opacidad y disminución del tiempo de gelado al incrementar la relación H_2O_2 . Los soles se obtuvieron a relaciones molares H^+/Ti mayores a 0.15. En todos los experimentos se obtuvo un gelado con turbiedad. En el proceso de secado (más de un mes) los geles cambiaron de turbios a transparentes (Fig. 3.3a-b).

Tabla 3.1. Características y Composición (Relaciones molares) de soles y geles de TiO₂ con isopropanol

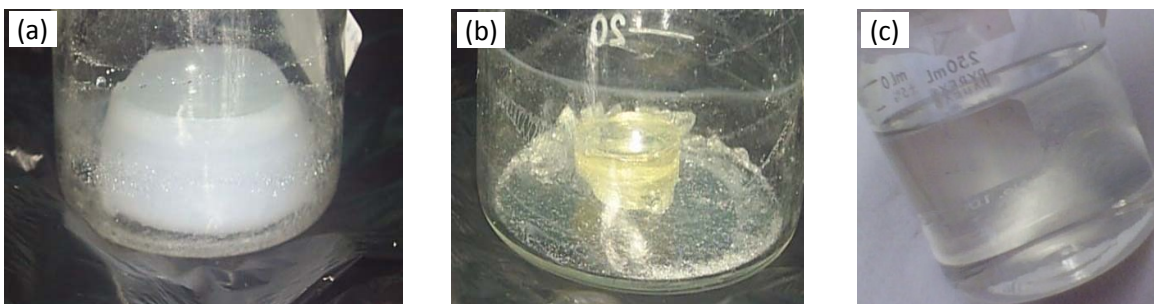
| H ₂ O/Ti | H ⁺ /Ti | C ₃ H ₈ O/Ti | Tiempo de gelado, h | Condiciones del sol y gel |
|---------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------|---|
| 1.2 | 0.05-0.15 | 45 | ---- | Sol turbio, sin gelado |
| 1.2 | 0.18-0.23 | 45 | >1 mes | Sol transparente, gelado, lento, más de 1 meses, gel transparente que cambio a turbio |
| 2.5 | 0.18 | 45 | ---- | Sol transparente, gelado, gel turbio |
| 3.5 | 0.18 | 45 | 170 | Sol transparente, Gel turbio, sin turbiedad 15 días después de la gelación |
| 3.9 | 0.18 | 45 | 72 | Sol transparente, Gel turbio, transparente después de dos meses |
| 4.3 | 0.18 | 45 | 48 | Sol transparente, Gel turbio |
| 4.8 | 0.18 | 45 | 10 | Sol transparente, Gel turbio |

Las características de soles y geles poliméricos sintetizados con etanol se resumen en la tabla 3.2. Se varió la relación molar H⁺/Ti y se dejó constante la relación H₂O/Ti en 4.8. Se observó que a partir de la relación H⁺/Ti de 0.18, el gel obtenido no muestra turbiedad al momento gelar (después de 1 día). El tiempo de gelado se incrementó con el aumento de la relación H⁺/Ti,

Tabla 3.2. Características y Composición (Relaciones molares) de soles y geles de TiO₂ con etanol

| H ₂ O/Ti | H ⁺ /Ti | C ₂ H ₅ O/Ti | Condiciones del sol y gel | |
|---------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------------|--|
| | | | T. de gelado, días | Observaciones |
| 4.8 | 0.13 | 45 | 12h | Sol transparente, gel turbio; transparente a los 15 días |
| 4.8 | 0.18 | 45 | 1 | Sol transparente gel sin turbiedad |
| 4.8 | 0.23 | 45 | 3 | Sol transparente gel sin turbiedad |
| 4.8 | 0.28 | 45 | 4 | Sol transparente gel sin turbiedad |

La Figura 3.3 muestra fotos de geles obtenidos con alcohol isopropílico y etílico, en ellos podemos observar geles obtenidos con isopropanol, antes (a) y después del secado (b), así como el gel obtenido con alcohol etílico (c), con las mismas relaciones de síntesis del obtenido con isopropanol.

**Figura 3.3.** Fotos de Geles de titania con isopropanol (a) en proceso de secado, (b) sin solvente y; (c) con etanol.

3.1.2 Síntesis de pellets de TiO₂ sensibilizado con Cu(I) y Cu(II)

Las características de soles y geles obtenidos con sales de CuCl y su técnica calcinación se muestran en la tabla 3.3. Con las relaciones molares H⁺/Ti, H₂O/Ti, etanol/Ti constantes, se varió la relación molar Cu/Ti en el intervalo de 0.0-0.04 dada la baja solubilidad del Cu en el sol de titania. Al aumentar la relación Cu/Ti disminuyó el tiempo de gelado pero se incrementó la formación opacidad en geles. La calcinación se realizó, después de que el sol geló, utilizando la técnica de calcinación descrita en 3.1.3, obteniéndose pequeños gránulos o pellets milimétricos.

Tabla 3.3. Condiciones de síntesis de soles, geles y Pellets de Cu_xO-TiO₂ con CuCl

| H ⁺ /Ti | Soles de Cu _x O-TiO ₂ | | | t. de gelación (horas) | Características del calcinado |
|--------------------|---|-----------|---------|---------------------------|--|
| | H ₂ O/Ti | etanol/Ti | Cu/Ti | | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.00000 | 72 | Velocidad de calentamiento: 1°C/min Obtención de pellet milimétricos |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.00625 | 24 | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.01000 | 24 | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.02000 | 12 | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.04000 | 0.5 | |

La tabla 3.4 presenta los resultados de la síntesis de pellets de TiO₂ sensibilizado con sales de Cu(II). Dada la mayor solubilidad de estas sales en el sol de titania, las relaciones molares Cu/Ti abarcaron el intervalo de 0-0.16. Al igual que en los geles obtenidos con Cu(I), también se observó un aumento de turbiedad y disminución del tiempo de gelado con el aumento de la relación Cu/Ti. La Fig. 3.4 muestra los geles obtenidos con los tres tipos de sales utilizadas (Fig. 3.4a), algunos pellets de Cu_xO-TiO₂ obtenidos con precursores de Cu(NO₃)₂ y Cu(HCO₂)₂ (Fig. 3.4b), y los obtenidos con CuCl₂ y el TiO₂ sin Cu (Fig. 3.4c). No hubo diferencias significativas, en tiempos de gelación y turbidez generada por la adición de las diferentes sales de Cu. Pero, si hubo diferencia en la coloración de los pellets obtenidos después de la calcinación: pellets con precursores de Cu(NO₃)₂ y CuCl₂ mostraron coloración negra, mientras que con pellets con Cu(HCO₂)₂, la coloración negra se observó a relaciones molares Cu/Ti ≤ 0.04 y se fue transformando a verde con el aumento de la relación Cu/Ti.

Tabla 3.4. Condiciones de síntesis de Pellets de Cu_xO-TiO₂ con precursores de Cu(II)*

| H ⁺ /Ti | Soles de Cu _x O-TiO ₂ | | | Aplicación en | Características de la gelación | Características del calcinado |
|--------------------|---|-----------|-------|----------------------|-----------------------------------|---|
| | H ₂ O/Ti | Etanol/Ti | Cu/Ti | | | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.00 | Oxidación, reducción | Transparente | Velocidad de calentamiento: 10°C/10 min Obtención de pellets milimétricos |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.02 | Reducción | Transparente | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.04 | Oxidación, reducción | Poco turbio | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.08 | Oxidación, reducción | Turbio | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.12 | Reducción | Turbio | |
| 0.18 | 4.8 | 45 | 0.16 | Oxidación, reducción | Turbio | |

*precursores de Cu: Cu(HCO₂)₂, Cu(NO₃)₂ y CuCl₂

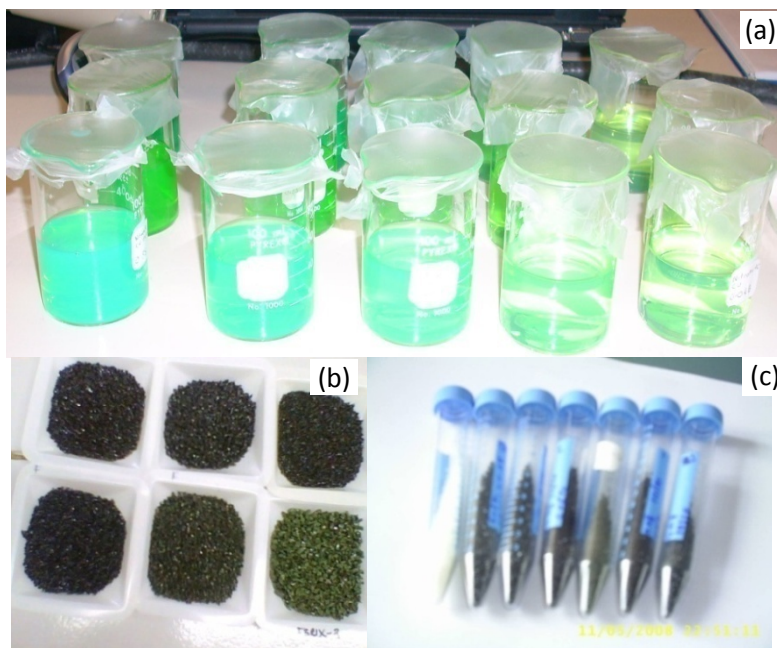


Figura 3.4. (a) Fotos de geles y pellets de TiO_2 dopados con Cu. (b-c) pellets obtenidos con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$ (b) y, con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y CuCl_2 (c) como precursores de Cu. pellets de Color blanco: TiO_2 libre de Cu

3.1.3 Técnica de calcinado de geles de TiO_2 y $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$

La calcinación de los geles de TiO_2 y $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ se realizó en forma lenta para evitar el colapso de los poros debido a la evaporación brusca del solvente. Se consideró:

1. Calentamiento gradual de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para pellets con $\text{CuCl}(\text{I})$ como precursor de Cu y de $10^\circ\text{C}/10$ min para pellets obtenidos con precursores de $\text{Cu}(\text{II})$ y, de temperatura ambiente hasta 90°C .
2. De 90°C a 150°C ($1^\circ\text{C}/\text{min}$ o $10^\circ\text{C}/10$ min), mantenido por 2 horas para un volumen de 50 mL de gel, con ajuste del tiempo de secado (a 90, 150°C) de acuerdo al volumen.
3. Calentamiento de 150 a 200°C ($1^\circ\text{C}/\text{min}$ o $10^\circ\text{C}/10$ min), mantenido por una hora.
4. Calentamiento de 200 a 450°C y sostenido por una hora.

3.1.4 Técnicas de recubrimiento de membranas de AAO

El recubrimiento de membranas, para la formación del TiO_2 1D, se muestra en la Fig. 3.5. Se esquematiza la obtención de membranas por Flujo e inmersión. En la técnica de flujo (Fig. 3.5a), las membranas de AAO se colocaron en el fondo de jeringas de vidrio de 10 mL, y se paso a través de ellas al sol, el cual se recolectó en matraces Erlenmeyer. Todos los recipientes se cubrieron con tapas de teflón para aislarlos de la humedad ambiental, que causó problemas de

gelación. Para controlar la velocidad de flujo, a una gota por segundo, se utilizó una bomba peristáltica. Al mismo tiempo que se realizó el recubrimiento por flujo, membranas de AAO se pusieron en el fondo de vasos de precipitado (Fig. 3.5b), para que ambos procesos estuvieran bajo las mismas condiciones ambientales. Después del tiempo de recubrimiento, las membranas se secaron, a temperatura ambiente, y se calcinaron a 450 °C por una hora.

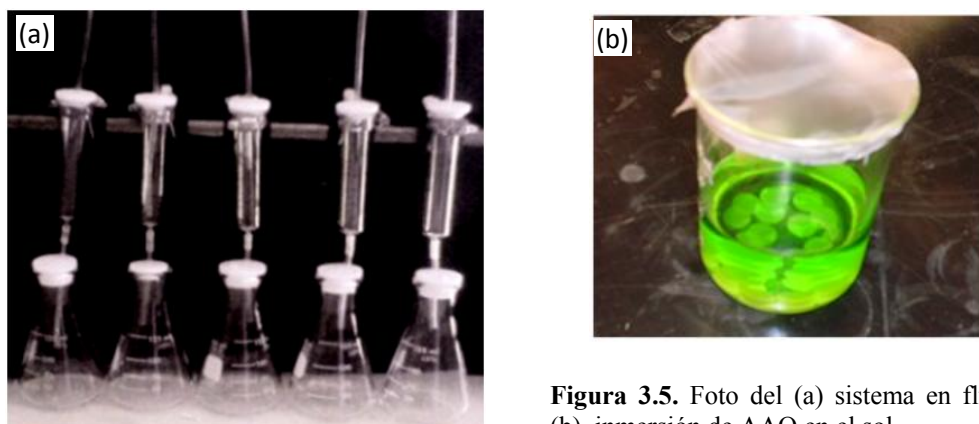


Figura 3.5. Foto del (a) sistema en flujo y, (b), inmersión de AAO en el sol.

3.1.5 Síntesis de membranas de TiO_2/AAO y Cu_xO-TiO_2/AAO

Los resultados de los experimentos hechos para obtener soles de titania, con alcohol etílico e isopropílico, utilizados para el recubrimiento de membranas, se muestran en la Tabla 3.5. Se mantuvieron constantes las relaciones molares H_2O/Ti , C_3H_7OH/Ti y, H^+/Ti se varió en el intervalo de 0.05-0.45. En soles con isoporpanol existió formación de precipitados a relaciones molares ≤ 0.015 , en contraste, en soles obtenidos con etanol no hubo formación de precipitados en las relaciones molares probadas.

Tabla 3.5. Características de soles de TiO_2 y tiempos de recubrimiento del AAO

| H^+/Ti (mol/mol) | H_2O/Ti (mol/mol) | C_3H_7OH/Ti (mol/mol) | C_2H_5OH/Ti (mol/mol) | t Inmersión (h) | t flujo (h) | Características del sol |
|-----------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|----------------|----------------------------|
| 0.05-0.15 | 1.2 | 45 | --- | ---- | | Con precipitados |
| 0.05-0.15 | 1.9 | --- | 45 | 3, 4, 6 | | Sol transparente |
| 0.18-0.45 | 1.2 | 45 | --- | | 3, 4, 6 | Sol transparente |

La tabla 3.6 muestra los resultados de experimentos hechos para la obtención de soles de TiO_2 con alcohol etílico y sales de Cu(I) (E1) y de Cu(II) (E2), como precursores de Cu, en membranas

de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2/\text{AAO}$. Los tiempos de flujo e inmersión y condiciones de síntesis para todas las membranas sensibilizadas con Cu fueron los mismos.

Tabla 3.6. Características de soles de titania dopada con Cu y tiempo de recubrimiento del AAO

| H^+/Ti | $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ti}$ | *E1. Cu/Ti | **E2. Cu/Ti | t. de flujo/inmersión, h |
|------------------------|--------------------------------|---|------------|-------------|--------------------------|
| 0.13 | 1.2 | 45 | 0.000 | 0.00 | 3.5, 4.5, 5.5 |
| 0.13 | 1.2 | 45 | 0.006 | 0.04 | 3.5, 4.5, 5.5 |
| 0.13 | 1.2 | 45 | 0.020 | 0.08 | 3.5, 4.5, 5.5 |
| 0.13 | 1.2 | 45 | 0.040 | 0.16 | 3.5, 4.5, 5.5 |

*Precursor de Cu(I): CuCl ; **E2: precursores de Cu(II): $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y CuCl_2

3.2 Caracterización de materiales

La caracterización de materiales se dividió en:

a. Caracterización estructural y morfológica

Se realizó Difracción de Rayos X (DRX), en Bragg-Bretano y ángulo rasante con un equipo de DRX Rigaku Dmax 22200; Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo SEM-Stereoscan 440-Leyca Cambridge y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) con un Microscopio JEOL JEM-2010F Fast-TEM fueron las técnicas de caracterización elegidas para la Caracterización estructural y morfológica.

b. Caracterización de las propiedades relevantes de los materiales.

En esta caracterización se utilizaron técnicas que ofrecieron información con la que se puede cuantificar, mediante modelos matemáticos de propiedades como área superficial, porosidad, conductividad iónica y electrónica, entre otros. Se dividió en:

Caracterización primaria. Se clasificaron como técnicas primarias debido a que ofrecen información acerca del comportamiento de los materiales cuando están recién formados, o en proceso de formación. Se obtuvo el análisis Termo-Gravimétrico, ATG, utilizando el analizador térmico TA Q500; la densidad aparente, DA, usando Balanza analítica y probeta de 10 mL y; Análisis granulométrico, AG, utilizando tamices de 21 cm de diámetro marca Fisher brand test sieve y un equipo agitados de tamices marca W. S Tyler, con especificaciones para pruebas estándar de tamizado de Estados Unidos E11 de la ASTM.

Caracterización secundaria. Las técnicas de caracterización fueron el análisis de superficie mediante isoterma de adsorción-desorción de N_2 , con el equipo analizador de superficies Nova 1200e; análisis de interfaces por Espectroscopia de Impedancia electroquímica, EIE, usando un Analizador de impedancia grain-phase solartron; y caracterización óptica, con un Espectrofotómetro UV-Vis. Shimadzu UV-31001PC. La tabla 7 muestra los principios básicos de cada técnica y los materiales a los que se caracterizó.

3.2.1 Técnicas de caracterización de materiales

Difracción de Rayos X, (DRX) [169-171]: Se basa en la dispersión coherente de un haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones

Brag-Bretano [169-171]: La difracción se describe con la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d\sin(\theta)$. n es un núm. entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, θ el ángulo entre los rayos y los planos de dispersión.

Ángulo Rasante, AR [172]: De acuerdo al ángulo de incidencia que se está variando, esto es el ángulo rasante contra 2θ , es posible obtener información de la superficie o el fondo del material. Ángulos rasantes pequeños muestran poca penetración en la muestra por lo que se dice que se caracteriza la superficie, mientras si se va aumentando el valor del ángulo rasante se va penetrando en el interior de la muestra. Si al aumentar el ángulo de incidencia se va incrementando alguna fase cristalina, este material está siendo depositado dentro de la plantilla o soporte usados, si por el contrario al ir aumentando el ángulo rasante la fase cristalina permanece constante, entonces el material está solo en la superficie del material.

Tamaño de Cristal [173-174]: En general el cálculo del tamaño promedio de cristal se obtiene con la ecuación de Scherrer cuando se hace análisis de DRX [9,10]: $D = \frac{A\lambda}{B\cos\theta}$ donde: D es el tamaño de cristal promedio, A es una constante de proporcionalidad con valores cercanos a la unidad (shape factor ~ 0.9), θ es el ángulo de difracción, B es el ancho promedio del pico.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (175). Utiliza electrones en vez de luz para formar una imagen. Un haz de electrones enfocados y dirigidos por lentes electromagnéticas llegan a una muestra y entonces otros electrones (secundarios) son expulsados de la muestra. Los detectores recogen los electrones secundarios y los convierten a una señal que se envía a una pantalla de visión similar a la que está en una televisión ordinaria, produciendo una imagen.

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) [176]. Comprende una amplia variedad de instrumentos utilizados para detectar la interacción de un haz de electrones con la muestra. La interacción de las fuerzas electrostáticas de los electrones en su paso a través de la materia causa el desvío de electrones (electrón scattering), lo cual hace posible el MET. El grado de desvío de los electrones se presenta de acuerdo al grado de penetración de los electrones en la muestra.

Alta resolución: permite observar materia en la escala de los nanómetros y angstroms, se detecta a los electrones que sólo se transmiten a lo largo de la muestra.

Contraste Z: se observan imágenes por medio de la detección de la interacción de electrones con los núcleos atómicos de la muestra. Esta interacción hace posible un desvío alto de los electrones. Es necesario proporcionar mucha energía para que se de la interacción núcleo atómico-electrón

Identificación de fases cristalinas: La indexación es un método utilizado para identificar fases cristalinas en MET. Con imágenes de alta resolución es posible obtener imágenes de resolución atómica y con la utilización de la Transformada Rápida de Fourier (FFT) se puede obtener puntos con los que es posible formar vectores que pueden ser relacionados con los planos cristalográficos de un material dado. En la sección 3.3.3 Se describen la metodología empleada para la indexación y en el anexo 1 se realizan los cálculos de la indexación

Análisis Termo-gravimétrico (ATG) [177-178]. Mide la variación de masa de un compuesto en función de la temperatura [2], en una atmósfera controlada. La variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa [3]

Densidad Aparente, DA o densidad en el aire [179-180]. Magnitud aplicada en materiales porosos que forman cuerpos con intersticios de aire, tal que la densidad total del material es menor que la densidad del material poroso si se compactase. La DA de la mezcla aire-sólido es:

$$DA = \frac{m_A}{V_A} = \frac{m_T + m_a}{V_T + V_a}$$

m_A = masa aparente, m_T = masa total, m_a = masa del aire, V_A = volumen aparente, V_T = volumen total, V_a = volumen del aire. Para material granular o fibras se utiliza el examen mediante el vertido del material en un cilindro graduado y el empacamiento del material por un minuto. La DA es la masa del material dividido por el volumen establecido.

Análisis granulométrico [181]. Análisis de granos de diferentes tamaños. Los materiales sólidos se pasan por una serie de tamices graduados que los separan de acuerdo al tamaño de malla que los retienen, con ello se obtiene.

Curva granulométrica [182]: Gráfica que se presenta en escala "log-normal". Toma en cuenta el peso total y los pesos retenidos para graficar el porcentaje en peso retenido que cada diámetro de malla ha obtenido. Permite visualizar la tendencia homogénea o heterogénea que tienen los tamaños de grano (diámetros) de las partículas.

Diámetro Equivalente DE [181]: es el diámetro obtenido al ponderar la suma de los tamaños de diámetro de partícula que se retiene por tamizado

Coefficiente de uniformidad CU [181]. Igual a D_{60}/D_{10} ; donde D_{60} es el diámetro o tamaño por debajo del cual queda el 60% en peso del material y; D_{10} es el diámetro o tamaño por debajo del cual queda el 10% en peso del material

Análisis de superficie [183-184]. Analiza superficies para dar información acerca de la porosidad y área superficial de los materiales. Se utiliza la adsorción de gases en la superficie de materiales.

Isotermas de ads-des: obtenido al graficar el gas adsorbido Vs. la presión relativa (P/P_0).

Área superficial, A_s : es el área por gramo de un material. Para su obtención se aplicaron dos modelos matemáticos: BET y el DFT.

Diámetro \bar{O} , Volumen, V_p , distribución de tamaño de poro: aplicación del modelo BJH.

La teoría de los parámetros obtenidos por análisis de superficie se explican en el anexo 1

Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIE) [185-186]. La EIE se efectúa por la aplicación de un voltaje directo y uno alterno (perturbación) a través de un material, y registrando la respuesta sinusoidal de la corriente en función de la frecuencia de la perturbación. La intensidad de la corriente y su desfase relativo a la aplicación del voltaje, proporcionan información sobre el carácter resistivo o capacitivo de los materiales. La información que se obtiene por EIE es a partir de los circuitos equivalentes que se obtienen de las curvas experimentales de impedancia a diferentes frecuencias. En estos circuitos las resistencias representan elementos que no dependen de frecuencia, mientras que los capacitores representan diferentes zonas del material que acumulan carga dependiendo de la frecuencia del voltaje aplicado. En general en sistemas porosos hay elementos que representan la resistividad de la membrana, la resistencia de los poros causada por problemas de penetración de iones, la capacitancia de la doble capa (esto es atracción electrostática de la superficie) y zonas de carga en materiales semiconductores.

Caracterización óptica [187-188]. Describe el comportamiento de la luz UV, visible y rayo infrarrojos con la materia. La luz se puede reflejar (R), transmitir (T) o absorber (A). $\%R + \%T + \%A = 100\%$ de la luz que pasa a través de un material determinado

Reflectancia Difusa, RD: es la fracción de radiación incidente reflejada por una superficie en todas las direcciones (hacia fuera de la cara).

Transmitancia, T: La transmitancia óptica es la fracción de luz incidente que pasa a través de una muestra.

3.2.2 Metodología de Indexación y ajuste de datos por porosidad en la caracterización óptica

Indexación: Los requerimientos para la indexación por MET en alta resolución son [189]:

- a. Encontrar una imagen de resolución atómica,
- b. El análisis químico o conocer los precursores de síntesis del material,
- c. Tener a la mano las tablas de DRX de las posibles estructuras cristalinas,
- d. Tener las ecuaciones para el cálculo de los ángulos entre planos de una estructura dada en las tablas de DRX.

La figura 3.6a muestra una imagen de resolución atómica obtenidas por MET en alta resolución, y la Fig. 3.6b su transformación a puntos mediante FFT y a partir de ella, la obtención de vectores formados al trazar una línea al unir dos puntos recíprocos. El FFT trasforma las líneas de átomos del la imagen de resolución atómica, en puntos que representan planos cristalográficos (Fig. 3.6b). Cada punto tiene un recíproco con lo cual se pueden formar vectores y con ellos puede obtener las distancias interplanares de cada vector y el ángulo entre vectores. Los ángulos entre vectores deben ser iguales a los ángulos de una

fase dada (ortorrómbica, tetraédrica, cúbica, etc.) mientras que las distancias interplanares a las dadas en tablas de fases cristalinas de DRX. La comparación entre distancias interplanares y ángulos entre planos, obtenidas en imágenes transformadas (FFT), con los dados por las tablas de DRX para los planos, y los calculados de los ángulos con las fórmulas adecuadas al sistema cristalino, es posible identificar las fases cristalinas. También se debe obtener la dirección cristalográfica (dirección o punto desde donde se observa la fase encontrada). En el anexo1 se dan los cálculos realizados para la identificación de las fases cristalinas en pellets.

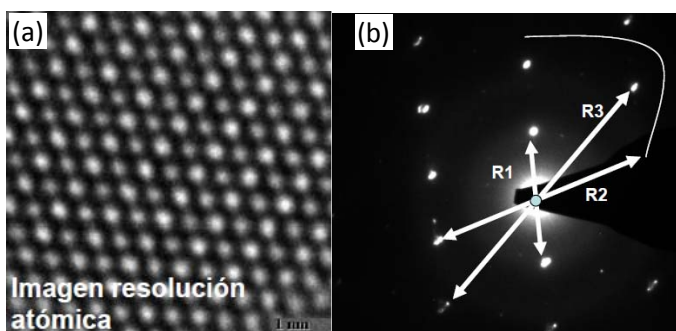


Figura 3.6. (a) imagen de resolución atómica obtenida por MET en alta resolución y, (b) transformada Rápida de Furrier, FFT, obtenida de la imagen de resolución atómica y los vectores formados.

Ajuste de datos por porosidad. La caracterización óptica de membranas se realizó por la medición de la transmitancia (T) y reflectancia difusa (R). Con estos parámetros se calcularon los coeficientes de absorción con la fórmula:

$$\alpha d = \ln \left[\frac{((1-R)^4 + 4T^2R^2)^{1/2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (3.1)$$

Deducida de las formulas dadas en [188], donde α es el coeficiente de absorción de la muestra (TiO_2/AAO o $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2/\text{AAO}$) y d es el grosor del recubrimiento. La corrección de α se realizó por la interferencia de la porosidad de la muestra [190-191]. Se uso la ecuación:

$$\alpha_c = \frac{\alpha - \alpha_{\text{AAO}} f_{\text{AAO}}}{f_c} \quad (3.2)$$

donde α_c enel coeficiente de absorción correido por porosidad α_{AAO} es el coeficiente de absorción del AAO, f_{AAO} es la porción solida del AAO y f_c es la porción solida del material corregido:

P_i = porosidad de AAO recubierto con TiO_2 o Cu_xO-TiO_2

$$f_c = f_{AAO}(d_2-d_1)$$

$$f_c = \frac{P_i * L d_2 * (d_2 - d_1)}{4d_k^2 L} = \frac{P_i * d_2 * (d_2 - d_1)}{4d_k^2} \quad (3.3)$$

donde d_2 es diámetro de poro del AAO y d_1 es el diámetro del poro del AAO + la capa de material que recubre al poro, d_k es la distancia de separación entre los centros de dos poros y L es la longitud del nanotubo, d_1-d_2 = capa del recubrimiento del AAO, TiO_2 o $Cu-TiO_2$

Para el AAO:

$$f_{AAO} = \frac{P_i * d^2}{4d_k^2} \quad (3.4)$$

donde d es el diámetro del poro del AAO

Para el cálculo de la brecha prohibida (E_g) se utilizó la ecuación que describe la absorción óptica de transiciones directas ($n=2$) e indirectas ($n=1/2$) en materiales cristalinos [32]. Al graficar $(\alpha_c E)^n$ contra E se obtiene la brecha prohibida, al extrapolar la parte lineal de la curva y tomar el valor obtenido al inicio del eje (absorción).

La caracterización óptica de pellets de TiO_2 y Cu_xO-TiO_2 , se realizó mediante la medición de la reflectancia difusa y mediante el uso de la función Kubelka-Munk que transformó a una magnitud que proporciona al coeficiente de absorción (α):

$$F(R) = \alpha/s = (1-R)^2/2R \quad (3.5)$$

donde s es el coeficiente de dispersión que se asumió constante en el intervalo de energía considerado. El coeficiente de absorción fue el corregido (α_c) por porosidad de la muestra (p) usando la ecuación:

$$\alpha_c = \alpha/(1-p) \quad (3.6)$$

$1-p$ es fracción sólida de los pellets. La porosidad usada fue la encontrada por medio del modelo BJJ aplicado a las isotermas de adsorción de N_2 (Tabla 5.2). La obtención de la brecha prohibida se realizó de la misma forma que con las membranas.

3.2.3 Preparación de muestra y/o dispositivos para la caracterización

DRX: para la medición del DRX las membranas se colocaron en los porta muestras, tal como salieron de la síntesis. Se realizaron barridos de las muestras en Bragg-Bretano y ángulo rasante. Con Bragg-Bretano se obtienen las características de cristalinidad de las muestras en penetración

milimétrica; mientras que con la técnica de ángulo rasante se pretende investigar el grado de recubrimiento y penetración en poro del TiO_2 y $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ en membranas de AAO. Para la caracterización de pellets, estos fueron molidos y puestos sobre porta muestras.

MEB. Para la caracterización mediante MEB, las membranas se recubrieron con una capa de oro, debido a que el microscopio sólo muestra imágenes de materiales conductores. Para el recubrimiento se utilizó un esquivo de sputtering;

MET: Las muestras para el análisis por MET deben ser lo suficientemente delgadas de manera que sean relativamente transparentes a los electrones, alrededor de 100Å . Los materiales, pellets y nanomateriales, se suspendieron en alcohol etílico para manipularlos y colocar sólo una pequeña cantidad sobre rejillas de cobre, para MET de alta resolución o en contraste Z; o en rejillas de oro cuando se determinan los elementos presentes en los materiales, a fin de evitar la interferencia del Cu.

EIE: Para la realización de EIE se usaron dos sustratos de vidrio conductor (ITO), en medio de los que se colocó la membrana o los pellets, agregando dos gotas de K_2SO_4 0.5M como electrolito (Fig. 3.7). Se cubrió con cinta adhesiva las orillas del ITO para asegurar que no existiera corto circuito, ocasionado por el contacto entre ambos ITOS. Las membranas se colocaron sobre uno de los vidrios conductores, mientras que los pellets se adhirieron con resina de esmalte de uñas sin color y mezclado con pintura de plata.

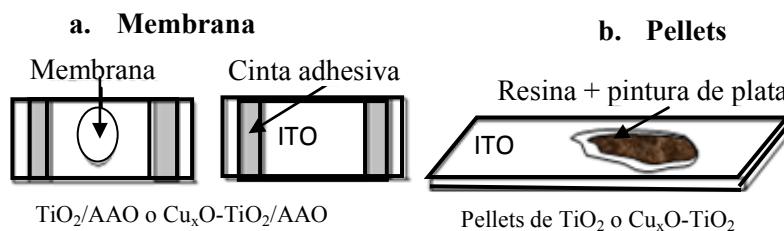


FIG. 3.7. Dibujo de la preparación de dispositivos para su caracterización por EIE

Análisis de superficie: para el análisis de superficie fue necesario eliminar el contenido de gas en los poros por lo que a los pellets se les aplicó el procedimiento marcado en el manual para este fin. La eliminación de aire se realizó por 12 h a 150°C .

Caracterización óptica: en la obtención de los espectros de reflectancia difusa y transmitancia de los materiales, fue necesario fijarlos sobre sustratos para su fácil manipulación. La figura 3.6 muestra la forma en que fueron fijados los materiales. Para membranas se utilizó un cuadro de acetato de 3×3 cm, al que se hizo un orificio de 1×1 cm en el centro del recuadro y en el orificio se

colocó a la membrana fijando la orilla con diurex (Fig. 3.8a). En el caso de los pellets (Fig. 3.8b), se molieron y adhirieron al sustrato de vidrio (portaobjetos) con resina transparente. Se usó como blanco el portaobjeto con resina.

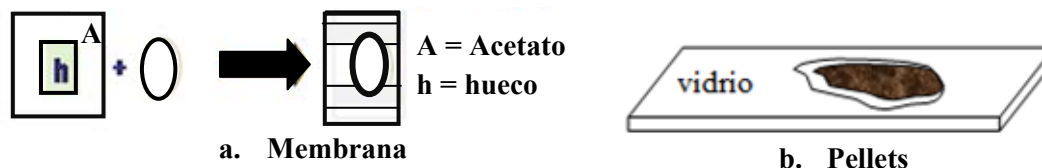


Figura 3.8. Dibujo de la preparación de dispositivos para mediciones ópticas.

3.3 Metodología experimental en la aplicación de materiales en reacciones catalíticas-fotocatalíticas

3.3.1 Degradación oxidativa de colorantes

Los materiales se probaron en la decoloración de soluciones del tinte Negro Acido 1 (NA1) en concentración de 100 mg/L. Se realizaron dos etapas experimentales:

- **Optimización de parámetros con pellets de TiO_2 dopado con Cu.** Se utilizaron 0.5g/L de pellets como catalizadores, obtenidos con precursores de Cu(II), y relaciones molares en el intervalo de 0.0-0.16. La figura 3.9 esquematiza la metodología de optimización.

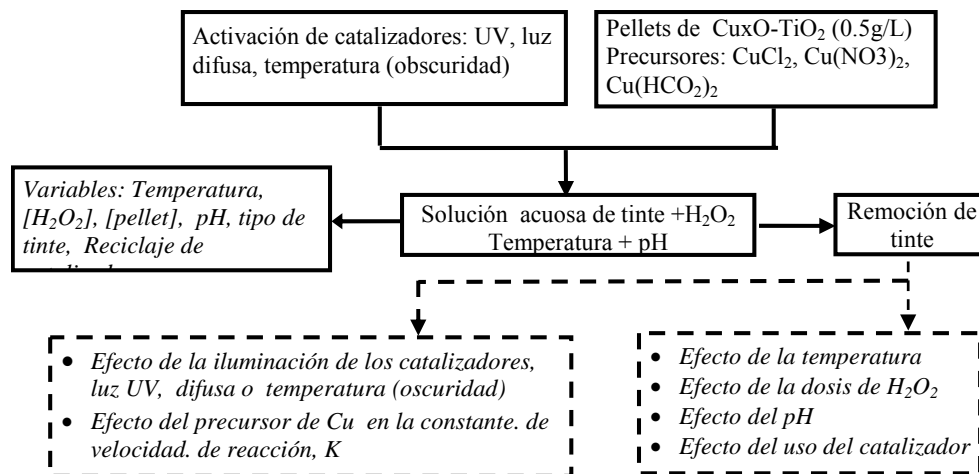


Figura 3.9. Diagrama de la optimización de parámetros en la degradación de colorantes

Se determinó el efecto de:

(a) *La iluminación y del precursor de Cu.* Los experimentos se realizaron en la oscuridad, con luz difusa (0.4 W/m^2) y luz UV (4 W/m^2); a $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.4 \text{ g/L}$ y $\text{pH} = 3$ y con pellets obtenidos con los tres precursores de Cu(II). La figura 3.10 muestra los recipientes usado como reactores. Se adecuaron tres tipos de recipientes como reactores y cubrieron con tapas de teflón, a la que se hizo dos orificios para la toma de muestra y control de temperatura. Para experimentos con luz difusa se usó un matraz Elenmeyer, en los experimentos en oscuridad se usó un matraz Elenmeyer pintado de negro y en los experimentos con luz UV un vaso de precipitado con la tapa de teflón perforada en el centro para introducir una lámpara de luz negra (luz UV).

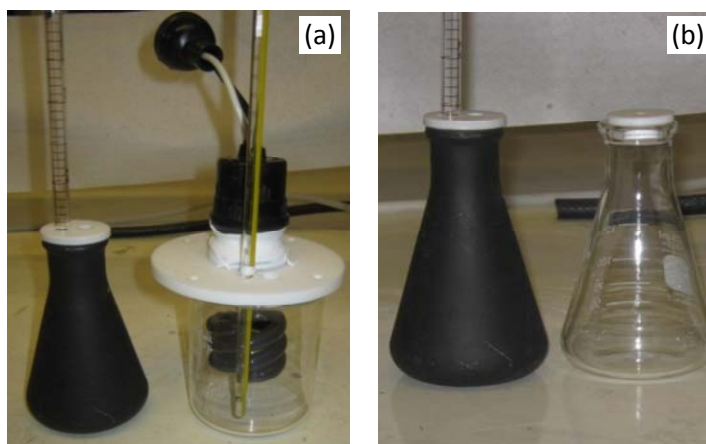


Figura 3.10. Fotos de reactores usados en la remoción de colorantes en condiciones de oscuridad con luz difusa y luz UV

(b) *La temperatura.* $40\text{-}90^\circ\text{C}$ con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.4 \text{ g/L}$ y $\text{pH} = 3$ y con pellets obtenidos con el precursor CuCl_2 ;

(c) *de la dosis de H_2O_2 .* Se varió en el intervalo de $550\text{-}3400 \text{ mg/L}$, a 80 y 90°C , $\text{pH} = 3$; y con pellets obtenidos con el precursor CuCl_2

(d) *del pH.* Se varió el pH en el intervalo de $3\text{-}9$ a $T = 90^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.7 \text{ g/L}$; y con pellets obtenidos con el precursor CuCl_2 . En estos experimentos También se determinó el Cu total en la solución decolorada (pruebas de lixiviación de Cu).

(e) *tipo de tinte.* Se utilizó al tinte Amarillo Ácido 36, AA36, para compararlo con NA1. Las condiciones de reacción fueron $\text{pH} = 3$, $T = 90^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.7 \text{ g/L}$; y con pellets obtenidos con el precursor CuCl_2 .

• **Efecto de la geometría.** Se comparó la degradación de NA1 con pellets y membranas. Para agregar la misma cantidad de catalizador, el de los pellets y el confinado en el AAO, se disolvió

una cierta cantidad de membranas y se pesaron las nanoestructuras obtenidas. se necesitaron en promedio 50 membranas para generar 0.05 g de depósito de TiO_2 y $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$. Se utilizaron 10 membranas y 0.01 g de pellets por 100 mL de solución de tinte con una concentración de 100 mg/L. Ambos materiales se obtuvieron con CuCl_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como precursores y relación molar $\text{Cu/Ti} = 0.08$

La figura 3.11 esquematiza la metodología empleada.

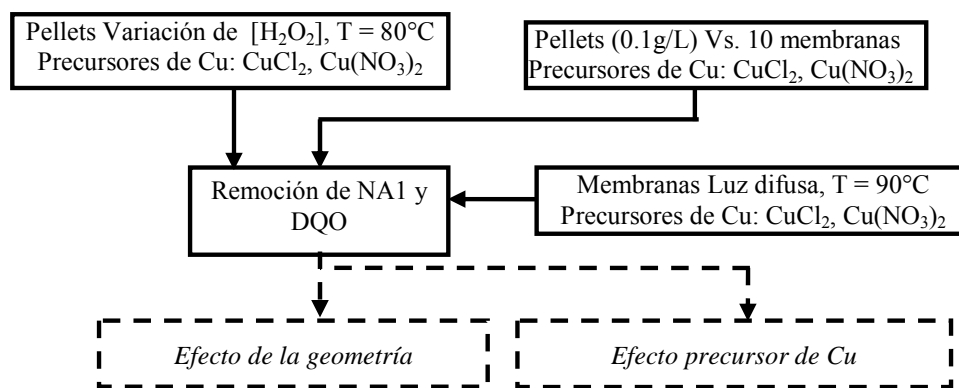


Figura 3.11. Metodología para estudiar el efecto de la geometría en la degradación de NA1

Los experimentos realizados fueron:

- Reevaluación de la concentración de H_2O_2 .* Se varió la $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en el intervalo de 340-1700 mg/L a $T = 80^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$. y pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$
- Comparación de pellets y membranas.* Se trabajó a 80°C , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 850$ mg/L y $\text{pH} = 3$.
- Comparación de membranas con distinto precursor de Cu.* Se trabajó a de 90°C , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 850 mg/L y $\text{pH} = 3$.

3.3.1.1 Métodos de seguimiento de la reacción

Concentración de colorante. Para poder cuantificar la concentración del NA1 y AA36, en un tiempo de reacción dado, se obtuvieron los espectros de absorción de ambos tintes, utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis. Shimadzu UV-31001PC. Se obtuvo la λ a la que los tintes tienen su pico de máxima absorción. Para obtención de las curvas de calibración, de ambos tintes, se realizaron mediciones de absorbancia a una serie de soluciones acuosas de concentración conocida, a 618 nm, para NA1 y 420 nm para AA36 (sus picos máximos de absorción). Se graficó la intensidad de la absorbancia contra la concentración de tinte, para obtener una línea y, con la

ecuación de la recta, obtener la concentración de tinte. Por otra parte, con ambos tintes se cuidó el pH a que fue tomada la absorbancia, principalmente para en AA36, ya que este tinte tiene como característica cambiar bruscamente de color con la variación del pH. Para AA36 el pH se fijó en 3, mientras que para el NA1 fue de tres, excepto en los experimentos donde se probó la influencia del pH.

Demanda Química de Oxígeno, DQO [192-93]. Es una medida del oxígeno, equivalente al contenido de la materia orgánica en muestras que son susceptibles a la oxidación, y es utilizada para el monitoreo en sistemas que implican el control de la contaminación, por reducción de contaminantes orgánicos. Se utilizó el método de reflujo cerrado, debido a su mayor capacidad oxidante y a su fácil manipulación. Por este método se oxida la muestra mediante una mezcla de ácido crómico y ácido sulfúrico, en soluciones fuertemente ácidas y con exceso de dicromato de potasio.

Carbono Orgánico Total, COT [194]. Es la medida de la cantidad de materia orgánica presente en agua. El método empleado para su determinación es el reportado los manuales de Hach. El COT se determina por aspersión de la muestra bajo condiciones ligeramente ácidas para remover el carbono inorgánico. La técnica específica que en el exterior de un vial el carbono orgánico es digerido por persulfato y ácido para formar CO_2 . Durante la digestión el CO_2 se difunde a través del agente indicador de pH colocado en una ampulla interna desorbiendo al CO_2 como ácido carbónico. El H_2CO_3 cambia el pH de la solución indicadora, la cual cambia de color. El cambio de color es proporcional a la cantidad de carbono orgánico total presente en la muestra.

Color en unidades Pt-Co [192,195]. La unidad de color adoptada como referencia que utiliza una solución de 1 g/L cloro-platino de sodio equivalente a 500 mg/L de Platino. La unidad de color se conoce como Escala de “Hanzen” y se expresa en términos de unidades Platino Cobalto (Pt-Co), debido a que a las soluciones de platino se les adiciona una pequeña cantidad de cloruro de cobalto para intensificar el color y brillo de las soluciones. Es un método colorimétrico común para comprar la intensidad de muestras pintadas de color amarillo. En muestras sumamente coloreadas no es adecuado hacer diluciones debido a que la muestra diluida no es directamente proporcional al grado de disolución. Este método no es apto para expresar el color de muestras con patrones de color diferentes al de la soluciones Pt-Co. Para el caso de NA1 la medición al final de la decoloración si es adecuada ya que la coloración de los subproductos es amarilla.

Cobre total en agua [192, 196-197]. Se usó el método colorimétrico de Hach, en el que se mide el color al formarse complejos Cu-porfirina. Comprende las etapas de la adición de un agente quelador con al menos una porfirina para formar una solución cobre-porfirina, y la medición de la concentración de dicho complejos de cobre-porfirina por método colorimétrico.

3.3.2 Reducción Fotocatalítica de CO_2

La reducción de CO₂ se realizó como se esquematiza en la Fig. 3.12. Se utilizaron pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂ obtenidos con CuCl₂ y Cu(NO₃)₂ como precursores de Cu bajo condiciones de iluminación y oscuridad por 6 h. La medición de los productos (metanol) se realizó por cromatografía de gases.

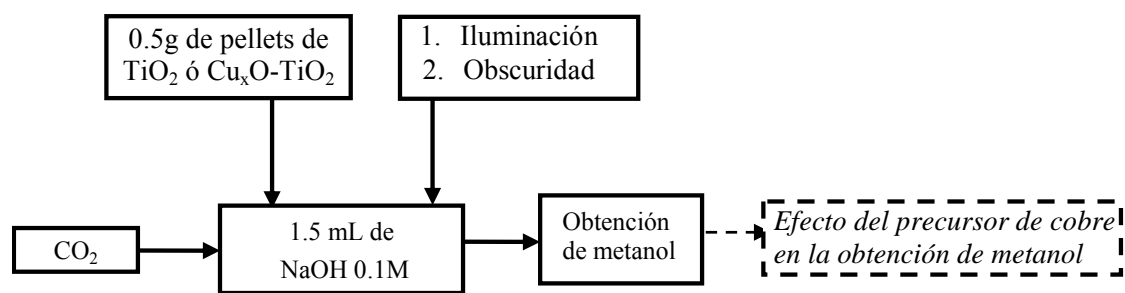
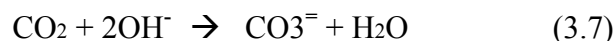


Figura 3.12. Metodología para la reducción fotocatalítica de CO₂ a metanol.

Una de las problemáticas de la obtención de grandes conversiones de CO₂ a productos de valor agregado, como el metanol, es la baja solubilidad del CO₂ en agua. Se ha secuestrado al CO₂ de varias formas, una de ellas es trabajar con soluciones acuosas de NaOH. Cuando el CO₂ es absorbido en la solución de NaOH, debemos considerar la reacción global:



Con esta reacción es posible obtener la concentración de CO₂ en soluciones de NaOH. El CO₂ se burbujeó a viales de 5 mL con 1.5 mL de NaOH 0.1M por 15 minutos, posteriormente se agregó 0.5 g de pellets y perlas de ebullición (para distribuir al catalizador en la pared donde se irradia la muestra), volviéndose a burbujear CO₂ por 3 minutos. Se saturó una solución de NaOH con CO₂, para obtener 50 μmol/mL de CO₂. Posteriormente, se cerró el vial y colocó en una caja con paredes cubiertas con aluminio (Fig. 3.13), que contenía un termómetro para la medición de la temperatura. Los viales se colocaron a 10 cm de una lámpara de luz UV-Vis, para tener 100 W/m² de intensidad de luz. La Fig. 3.13 se esquematiza la colocación de las muestras. La temperatura tomada adentro de la caja de aluminio, pero fuera de los viales, estuvo en el intervalo de 40-43°C. La identificación del metanol se realizó por cromatografía de gases. Después de 6 h de iluminación, se tomó un mL del líquido dentro de los viales y se pasó a través de la columna cromatográfica. Para la determinación de la concentración de CO₂ se construyó una curva de calibración haciendo pasar en la columna cromatográfica soluciones de metanol en butanol, a concentración conocida (anexo 1), con los que se relacionó la intensidad del pico de metanol con la concentración del mismo.

Figura 3.13. Dispositivos empleados en la reducción fotocatalítica de CO₂ a metanol



3.3.2 *Discusión de resultados*

En este capítulo se logró establecer la metodología general para desarrollar el trabajo experimental en la síntesis de materiales de TiO₂ dopados con Cu, así como su caracterización y aplicación en dos reacciones de relevancia ambiental: la degradación oxidativa de colorantes y la reducción fotocatalítica de CO₂.

En la síntesis de materiales, además de los detalles de las técnicas empleadas para la obtención de membranas y pellets también se describen las características de los soles y geles generados. Se tuvo éxito en la síntesis sol-gel de pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂ con tamaño milimétrico. También se obtuvieron membranas de TiO₂/AAO y Cu_xO-TiO₂/AAO por dos métodos de recubrimiento, así como nanoestructuras 1D y 2D al disolver la membrana de AAO. La optimización de las relaciones molares H⁺/Ti, H₂O/Ti y alcohol/Ti permitió la obtención de soles transparentes. El uso de precursores orgánicos e inorgánicos de cobre generó materiales con características diferentes que serán estudiados en detalle en los capítulos subsecuentes.

4. MEMBRANAS Y PELLETS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS CON CuCl(I)

Aquí se presentan los resultados en la caracterización de membranas y pellets sensibilizados con CuCl(I). Se realizó la caracterización estructural y morfológica, mediante Difracción de rayos X, DRX, Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, y Microscopía de Electrónica de Transmisión, MET. A si mismo se realizó la caracterización de pellets y membranas por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIE, Análisis de Superficies. También se incluye la caracterización óptica de nanoestructuras.

4.1 Caracterización estructural y morfológica de TiO₂/AAO y pellets de TiO₂

En la síntesis de membranas de TiO₂/AAO se trabajó con la mínima cantidad de agua (agua/Ti =1.2) para que la hidrólisis y condensación se realizarán lentamente, las relaciones molares H⁺/Ti y alcohol/Ti fueron de 0.13 y 45 respectivamente. La Figura 4.1 muestra los difractogramas de DRX de membranas de TiO₂/AAO sintetizadas con isopropanol como solvente y obtenidas por flujo. La Fig. 4.1a muestra los difractogramas de membranas con 0, 3, 4 y 6 h de flujo en un sistema abierto, esto es, sin cubrir jeringas ni recipientes contenedores del sol. Podemos apreciar que el pico característico del TiO₂ en su fase de anatasa (JCPDS 21-1272) se incrementó al incrementar el tiempo de flujo. Sin embargo, al analizar DRX en ángulo rasante (fig. 4.1b) de membranas con 6 h de flujo, los picos de anatasa son de intensidad similar en ángulos de incidencia bajos (0.2) que en altos (1-2) lo cual indica que no hubo penetración del TiO₂ en los poros del AAO, ya que los ángulos bajos registran los materiales cristalinos en la parte superficial mientras que en ángulos de incidencia altos se obtiene la suma de los materiales cristalinos de la superficie y del interior de la muestra. Por lo anterior, el crecimiento del TiO₂ fue en la superficie de la membrana. La

Fig. 4.1c muestra difractogramas de membranas con las mismas condiciones de síntesis que membranas anteriores pero en sistema cerrado, es decir, con los recipientes y jeringas cubiertas con tapas de teflón. Se puede apreciar que los picos de anatasa apenas son visibles después de 3 h. El pico de anatasa inicia su formación a tiempo ≥ 4 h de flujo. En contraste con lo obtenido con el sistema abierto, los difractogramas de la membrana con 6 h de flujo (Fig. 4.1d) obtenidos por ángulo rasante mostraron un aumento en el pico de TiO₂ con el aumento del ángulo incidente. Esto indicó que existe TiO₂ tanto en la superficie como dentro los poros del AAO. El control de la humedad fue necesario para evitar que el TiO₂ creciera rápidamente y se depositara fuera de los poros del AAO.

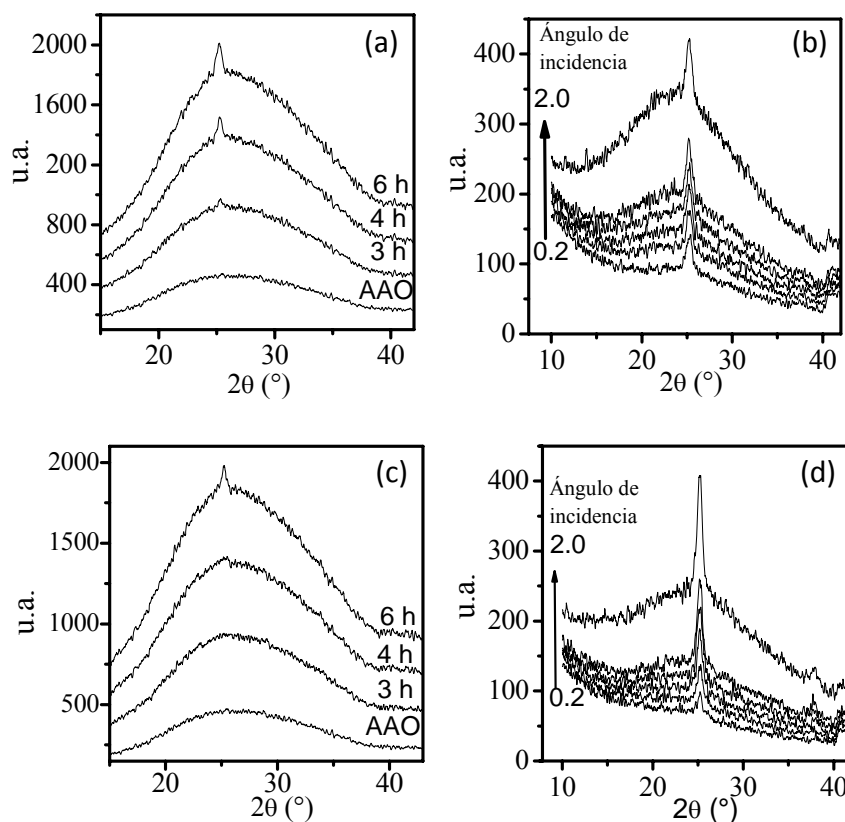


Figura 4.1. DRX de TiO₂/AAO, (a) DRX en Bragg-Bretano y sistema abierto y, (b) DRX en ángulo rasante en sistema abierto con 6 h, (c). DRX en Bragg-Bretano y sistema cerrado y, (d) DRX en ángulo rasante con sistema cerrado y 6 h. Sistema en flujo, H⁺/Ti = 0.18, isopropanol/Ti = 45, H₂O/Ti = 1.2

La figura 4.2 muestra la caracterización mediante MEB de membranas de AAO (Fig. 4.2a), membranas de TiO₂/AAO con 6 h de flujo, en sistema abierto y cerrado, con isopropanol como solvente y 6 h de flujo (4.2b-c). En la membrana en sistema abierto podemos notar que el TiO₂ se depositó encima del AAO y concuerda con lo que obtenido en la caracterización por haz rasante de membranas con los mismos parámetros de síntesis. La Fig. 4.2c muestra una imagen de MEB de una membrana obtenida bajo las mismas condiciones de síntesis que la membrana de la Fig. 4.2b (y DRX de la Fig. 4.1d) pero en un sistema cerrado (con control de humedad). La membrana está totalmente recubierta de TiO₂ y no es posible apreciar si hubo recubrimiento de poro, sin embargo, con los resultados por ángulo rasante se puede concluir que hubo un depósito homogéneo fuera y dentro de los poros. La Fig. 4.2d muestra la imagen de una membrana bajo las mismas condiciones de la membrana 4.2c pero con una relación molar H⁺/Ti de 0.4, que es mayor a las condiciones de las tres membranas anteriores (H⁺/Ti = 0.18). En esta membrana se puede observar que hay penetración en poro pero la membrana está poco cubierta con anatasa.

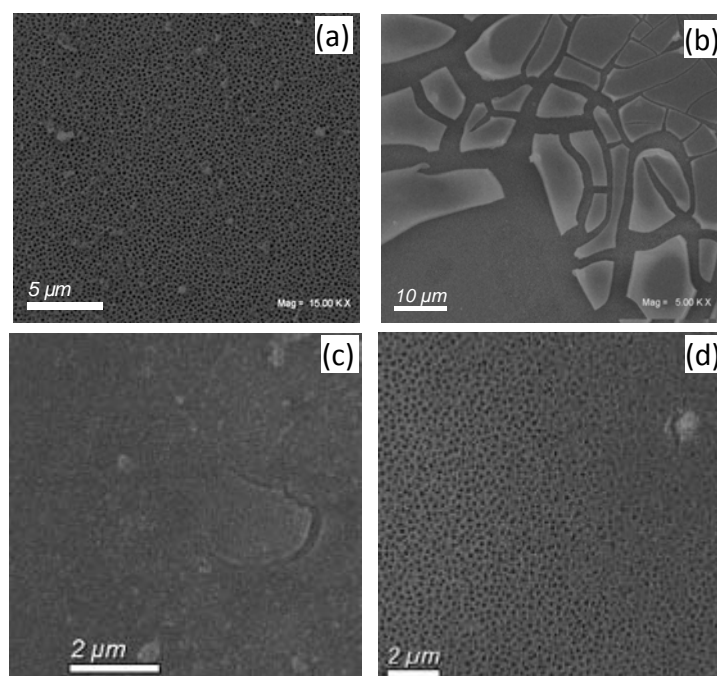


Figura 4.2. Imágenes de MEB de (a) membranas de AAO, (b) TiO₂/AAO, sistema abierto, H⁺/Ti = 0.18, (c) sistema cerrado, H⁺/Ti = 0.18, (d) sistema abierto, H⁺/Ti = 0.4. Isopropanol/Ti = 45, H₂O/Ti = 1.2 y 6h de flujo.

Para membranas sintetizadas con isopropanol como solvente es posible concluir que el pH de sol tiene influencia en la velocidad de crecimiento de los nanotubos o nanoalambres que se forman en los poros de la membrana y que además es importante controlar la humedad ambiental para poder correlacionar con la velocidad del depósito de la titania. La Fig. 4.3 Muestra imágenes de MEB de membranas obtenidas con los mismos parámetros de síntesis que la membrana de la Fig. 4.2c, pero usando como solvente alcohol etílico. Se apreció poco recubrimiento de membrana a 4 y 6 h de inmersión. Por esta razón se decidió disminuir la relación H⁺/Ti de 0.18 a 0.13. El uso de etanol como solvente permite tener mayor control de la hidrólisis y condensación.

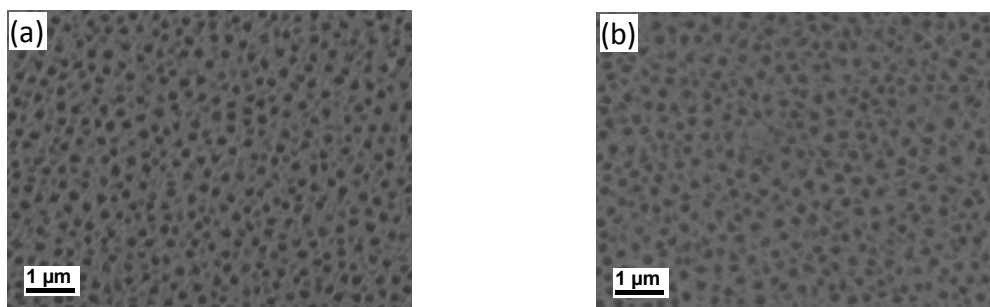


Figura 4.3. Imágenes de MEB de (a) TiO₂/AAO (a) 4h y, (b) 6 h de inmersión. H⁺/Ti = 0.18, etanol/Ti =45, H₂O/Ti = 1.2.

Las condiciones de síntesis utilizadas para la obtención de membranas fueron H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45 y en sistema cerrado. La figura 4.4 muestra imágenes de MEB (4.4a) y MET (4.4b-d) de nanoestructura 1D obtenidas de membranas de TiO₂/AAO con estas características de síntesis y después de la disolución del AAO en soluciones acuosas de NaOH al 5% en peso. Por MET fue posible determinar la presencia de nanotubos y nanovarillas en depósitos con 5.5 h de inmersión. Las nanomateriales encontrados corresponden a las características de los poros de la membrana de AAO como se aprecia en imágenes representativas de la Fig. 4.4. Los diámetros de los nanoalambres fueron de 200 nm en promedio y mayores que los de los nanotubos (20-98 nm). Esto indica que los poros más pequeños se llenan más rápido. En contraste Z fue posible diferenciar materiales por la coloración, donde el color blanco correspondió a fases más pesadas, y el material sin forma de color blanco alrededor la nanoestructura 1D, de la Fig. 4.4.c se asumió como alguna fase del aluminio más pesada que el TiO₂ que no se eliminó completamente. También podemos observar material sin forma alrededor de la nanoestructura de la Fig. 4.4d.

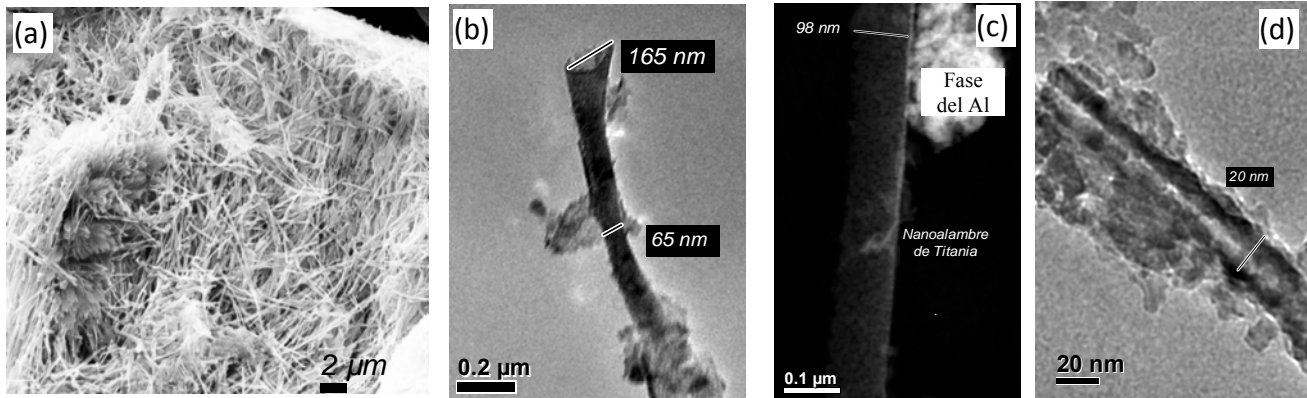


Figura 4.4. Imágenes de Nanoestructuras de TiO₂: (a) MEB, 5.5 h de flujo. (b) MET de nanotubo de TiO₂, (c) MET de nanovarilla de TiO₂ y, (d) MET de TiO₂ 1D. H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2 y Etanol/Ti = 45, sistema cerrado.

Con respecto a los pellets, la Fig. 4.5 muestra las diferencias en cristalinidad inducida por el tipo de alcohol. Los sintetizados con etanol (Fig. 4.5a) sólo presentaron la fase anatasa mientras que las fases cristalinas de pellets sintetizados con alcohol isopropílico (Fig. 4.5b) y el TiO₂ de Degussa (Fig. 4.5c) fueron la anatasa y el rutilo. Los pellets sintetizados con etanol e isopropanol muestran menor cristalinidad que el TiO₂ P25 (picos más angostos). Los pellets de titania mostraron menor tamaño de cristal, de ~10 - ~11 nm, que lo obtenido para el TiO₂ P25 (24 nm).

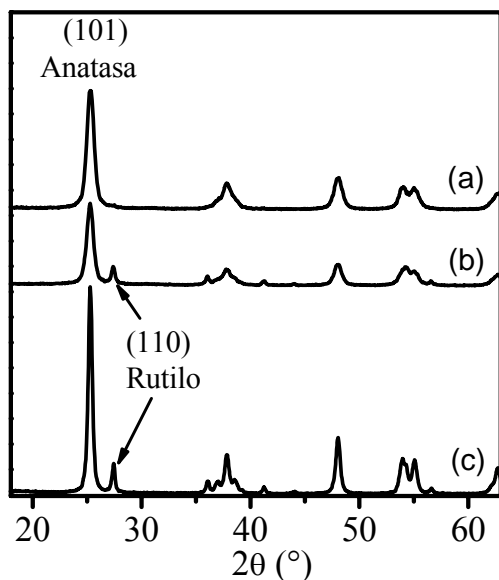
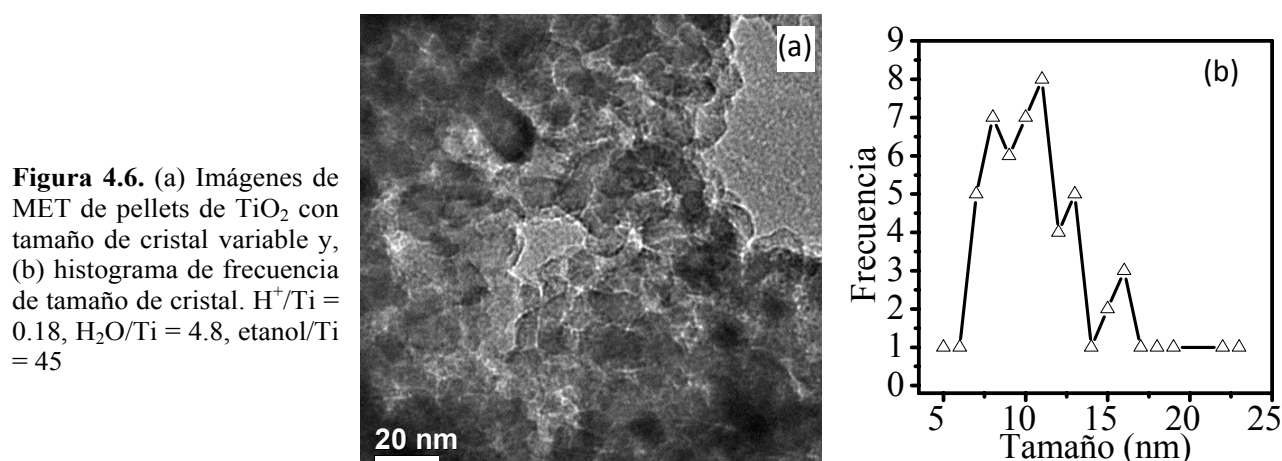


Figura 4.5. DRX de pellets de TiO₂ (a) con etanol, (b) isopropanol y, (c) TiO₂ de Degussa. Para pellets: H⁺/Ti = 0.18, H₂O/Ti = 4.8, alcohol/Ti = 45

La imagen obtenida por MET de nanocristales de pellets triturados de TiO₂ así como el histograma de frecuencia de tamaño de cristal, se muestran en la Fig. 4.6. A pesar de que no se puede atribuir la porosidad encontrada a los pellet, debido al proceso de molienda, si fue posible apreciar el tamaño de cristal de los materiales (Fig 4.6a). La Fig. 4.6b muestra el histograma de frecuencia de tamaño de cristal, los cuales estuvieron en el intervalo de 8 a 13 nm, con pico máximo en 11 nm, que concuerda con el tamaño de 11.2 nm obtenido por DRX.



4.2 Caracterización estructural y morfológica de pellets y membranas sensibilizados

La figura 4.7 muestra difractogramas de DRX y tamaño de cristal de la anatasa mediante la fórmula de Scherrer, correspondiente al pico en ~ 25.3 , de pellets de Cu_xO-TiO₂ elaborados con CuCl(I) como precursor, con relación molar en el intervalo de 0.0-0.04. La Fig. 4.7(A) muestra difractogramas donde sólo se aprecian picos que correspondieron a la fase anatasa, lo cual puede indicar un tamaño de cristal muy pequeño, o bien que la cantidad de Cu es menor al límite de detección de la técnica. La Fig. 4.7B muestra que el tamaño de cristal promedio de la anatasa libre de Cu se mantuvo en el intervalo de 9.8-11.7 nm, aunque existe un mínimo del tamaño de cristal en pellets con relación molar de Cu/Ti = 0.01. Esta variación puede estar dentro del intervalo de error de la medición, sin embargo, coincide con el comportamiento de las isoterms de adsorción. La tendencia a disminuir o aumentar el tamaño de cristal de titanía con el contenido de Cu ha sido observada en matrices de óxido de zinc dopadas con diferentes metales. Está relacionada con la forma en que se incorporan los dopantes en la red cristalina de la matriz principal [199]. También es posible la coexistencia de óxidos segregados a altos contenidos de dopante (en nuestro caso Cu).

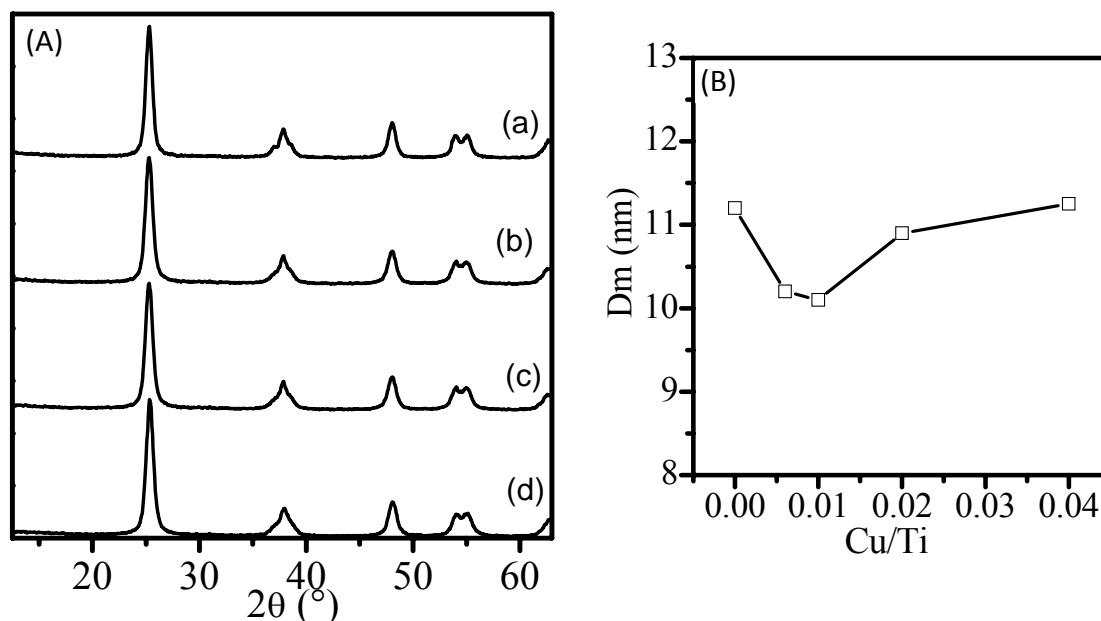
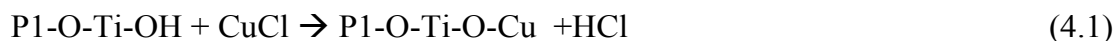


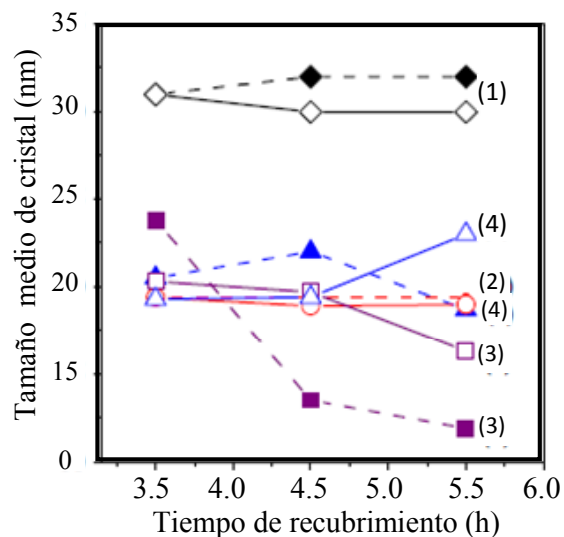
Figura 4.7. (A) DRX de pellets de Cu_xO-TiO₂ con Cu/Ti: (a) 0.006, (b) 0.01, (c) 0.02 y (d) 0.04; (B) Diámetro medio de cristal de anatasa en pellets. CuCl(I) como precursor, H₂O/Ti = 4.8, H⁺/Ti = 0.18, etanol/Ti = 45.

También se obtuvo el tamaño medio de cristal de anatasa en membranas de TiO₂/AAO y Cu-TiO₂/AAO obtenidas con CuCl(I) como precursor de Cu. La figura 4.8 muestra la variación del tamaño medio de cristal con respecto al tiempo de flujo o inmersión y/o contenido de Cu. Fue notorio que las membranas sin dopado con Cu presentaron mayores tamaños de cristal, en el intervalo de 29-33 nm, mientras que en membranas sensibilizadas con Cu se obtuvieron tamaños entre ~15~25 nm. Al estudiar el efecto del tiempo de flujo o inmersión en el tamaño de cristal de membranas dopadas con Cu, se encontró que las que no mostraron variación significativa fueron las obtenidas con Cu/Ti = 0.006 tanto por flujo como por inmersión; mientras que con Cu/Ti = 0.02 hubo una tendencia a disminuir el tamaño de cristal de anatasa con el tiempo de flujo o inmersión, teniendo una mayor caída las membranas obtenidas por flujo. Por otra parte, con la relación molar Cu/Ti = 0.04 y por flujo no hubo tendencia alguna. También fue notable que en 5.5 h, de flujo o inmersión existió mayor dispersión de valores de tamaño de cristal. Se puede decir que la introducción del Cu en el sol de titania fue el causante de la disminución del tamaño de cristal en las membranas. Esto puede explicarse tomando en cuenta que la interacción del Cu(I) con el coloide en formación de titania puede generar HCl:



dando como resultado el bloqueo de una terminal en crecimiento, además de la acidificación del sol, con lo que es posible mantener tamaños de cristal pequeños.

Figura 4.8. Tamaño medio de cristal de anatasa en membranas de TiO₂/AAO y Cu_xO-TiO₂/AAO (- - -) membranas obtenidas por Flujo; (—) membranas obtenidas por inmersión. (1) Cu/Ti = 0, (2) Cu/Ti = 0.006, (3) Cu/Ti = 0.02 y, (4) Cu/Ti = 0.04.



Los patrones de DRX de membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO elaboradas con CuCl(I) se muestran en la Figura 4.9. Las membranas se sintetizaron con relaciones molares H₂O/Ti = 4.8, H⁺/Ti = 0.13 y etanol/Ti = 45. Se puede observar que con el incremento del tiempo de flujo aumentó el pico característico de la anatasa. Aunque sólo se muestra el difractograma de membranas obtenidas por flujo, las membranas obtenidas por inmersión con la misma relación molar Cu/Ti = 0.006, presentan un comportamiento similar. En membranas sintetizadas a partir de soles con mayor contenido de cobre (Cu/Ti = 0.02 y 0.04), los picos de TiO₂ son menos intensos.

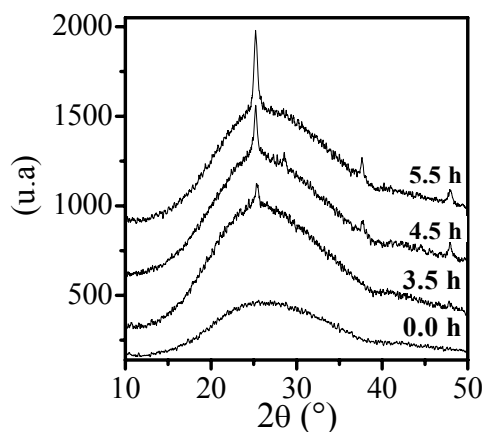


Figura 4.9. Membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO obtenidas por flujo con Cu/Ti = 0.006, H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45.

Los estudios de comprobación del recubrimiento de poros, realizados por DRX en haz rasante, se muestran en la Figura 4.10. Los resultados de la membrana obtenida con 3.5 h de flujo y Cu/Ti = 0.006 (Fig. 4.10a), no mostraron formación de picos característicos de anatasa a ángulos bajos (ángulos rasantes de 0.2-0.4). Los picos de anatasa se empezaron a visualizar a partir de ángulos de 0.6 en adelante. Sin embargo, el pico de anatasa sí se incrementó con el aumento del ángulo con lo que podemos decir que existió penetración en poro. La Fig. 4.10b muestra los difractogramas en haz rasante de la membrana obtenida por flujo con 4.5h y Cu/Ti de 0.006. En estos difractogramas podemos notar que siguen un patrón parecido a la membrana anterior, aunque los picos del TiO₂ fueron más intensos, lo que implicaría que hubo un mayor llenado de poros, y por la poca o nula intensidad del pico de anatasa a ángulos de incidencia bajos el recubrimiento de la superficie fue poco o nulo. Por otra parte, las Figs. 4.10c muestra los difractogramas en haz rasante de membranas obtenidas con tiempos de inmersión de 3.5 h y Cu/Ti de 0.04. La baja intensidad de los picos puede indicar un depósito menor o más disperso.

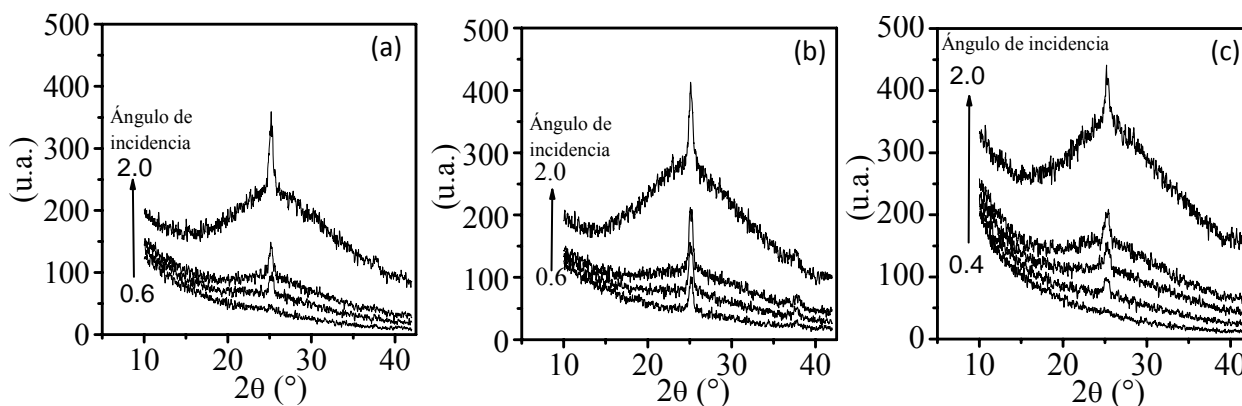


Figura 4.10. DRX en Angulo rasante de membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO con (a) Cu/Ti = 0.006, 3.5 h de flujo (b) Cu/Ti = 0.006, 4.5 h de flujo y, (c) Cu/Ti = 0.04, 3.5 h de inmersión. H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45.

La Fig. 4.11 muestra algunas imágenes de MEB de las membranas de Cu-TiO₂/AAO en las que se varió la relación molar Cu/Ti en 0.006, 0.02 y 0.04. La Fig. 4.11a muestra la imagen de una membrana de Cu_xO-TiO₂/AAO con relación molar Cu/Ti = 0.006 y 5.5 h de flujo. Se puede observar un total recubrimiento de los poros, incluso fue notable una capa de TiO₂ en la superficie de 100-200 nm de espesor. La Fig. 4.11b muestra una membrana con 4.5 h de inmersión y Cu/Ti = 0.02, en ella se puede observar un recubrimiento uniforme de poros y superficie de la membrana, los tamaños de poro se fueron haciendo más estrechos y más

separados entre si (se comparó con membranas de la figura 4.2a), lo cual fue una señal de llenado parcial de los poros más grandes y el llenado completo de los poros más pequeños.

También fue notable la coloración más clara de las membranas con relación molar Cu/Ti = 0.02 que las de Cu/Ti = 0.006. La coloración más clara se debe a que el promedio de peso atómico del Cu_xO-TiO₂ es mayor al del TiO₂ y Al₂O₃, lo que hace que la membrana más oscura corresponda al menor contenido de Cu. La Fig. 4.11c muestra la imagen de una membrana con 5.5 h de inmersión y Cu/Ti de 0.02; como se puede observar, el recubrimiento uniforme de la membranas anterior, con iguales condiciones de síntesis pero diferente tiempo de inmersión, se pierde y el crecimiento de la titania se manifestó en la superficie de la membrana sin haber llenado completamente los poros. La membrana de la Fig. 4.11d, con 5.5 h de inmersión y Cu/Ti = 0.04, mostró menor recubrimiento de poros, incluso es posible diferenciar zonas no recubiertas que se manifiestan como manchas oscuras.

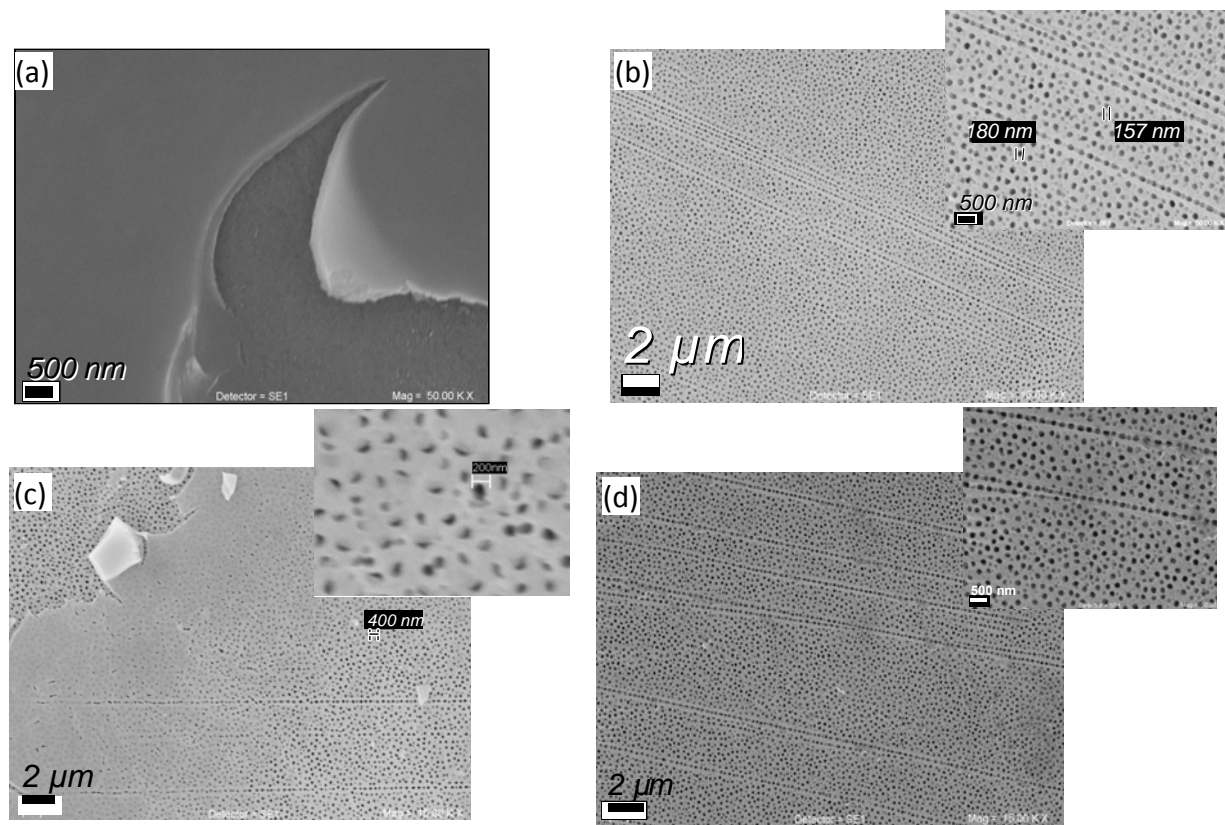


Figura 4.11. Imágenes de MEB de membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO obtenidas en (a) 5.5 h de flujo, Cu/Ti = 0.006, (b) 4.5 h de inmersión, Cu/Ti = 0.02, (c) 6 h de inmersión, Cu/Ti de 0.02 y (d) 6 h de inmersión y Cu/Ti = 0.04. H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45.

Para corroborar el llenado de poros, deducido mediante el análisis de DRX, en haz rasante, e imágenes de MEB, se disolvió el AAO en soluciones de NaOH al 5% en peso, para obtener imágenes de MEB de las nanoestructuras formadas. La Fig. 4.12 muestra nanoestructuras de Cu_xO-TiO₂/AAO con Cu/Ti = 0.006 y de 5.5 h de flujo (4.12a) e inmersión (4.12b). En contraste con las imágenes de nanoestructuras 1D de TiO₂ obtenidas a partir de membranas de TiO₂/AAO (Fig. 4.4a), las imágenes mostradas en la Fig. 4.12a-b cambiaron de materiales 1D a 2D (nanoláminas). Aparentemente la presencia del Cu en el TiO₂ desestabiliza al nanotubo y puede ser atacado por el NaOH, de tal forma que fue posible abrir y desdoblar la nanoestructura unidimensional. La principal diferencia entre las nanoláminas obtenidas de depósitos por inmersión (Fig. 4.12a) con las obtenidas por flujo (Fig. 4.12b), es el mayor desdoblamiento de las primeras dado que sus paredes son más delgadas. Las últimas conservan algo de la forma tubular debido a que la técnica de flujo tiende a dar depósitos más gruesos. La obtención de paredes más gruesas se debe a que con el sistema en flujo se obtienen concentraciones constantes de nanopartículas y es posible tener un acceso constante a ellas para su depósito en la membrana; mientras que por inmersión solo se tiene acceso a los coloides por difusión y después del deposito de la nanopartícula en la membrana se forma un gradiente de concentración. El mecanismo de formación de nanoláminas se discutirá en la siguiente sección.

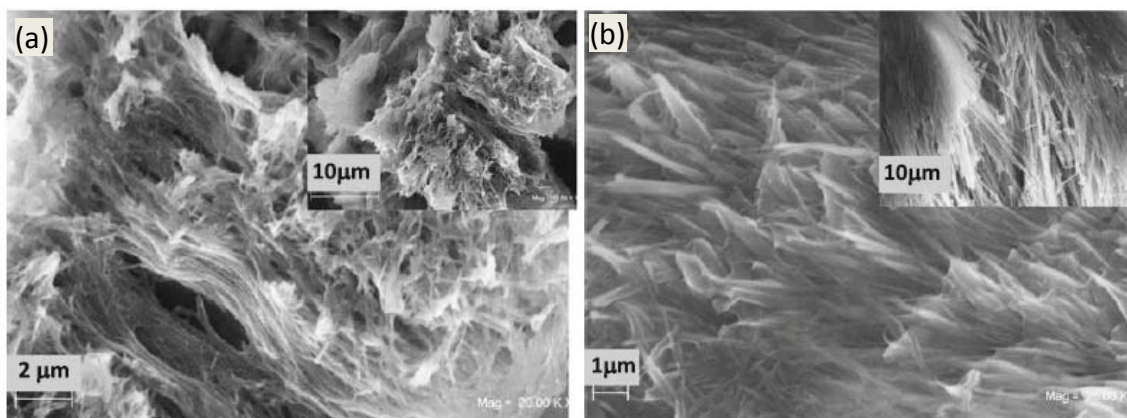


Figura 4.12. Imágenes de MEB de nanoestructuras de Cu_xO-TiO₂ (a) por inmersión y (b) por flujo. Cu/Ti = 0.006, H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45.

En relación a la forma en que se incorporó el cobre en la titania, la Fig. 4.13 muestra nanoestructuras de titania dopadas con Cu y a pared de una de ellas (Fig. 4.13b) en donde se muestran pequeñas nanopartículas identificadas mediante indexación CuO y Cu(OH)₂. Esto

confirma que el Cu(I), con el tratamiento térmico, se transformó a Cu(II). Los tamaños de las nanopartículas de cobre tuvieron diámetros ≤ 5 nm.

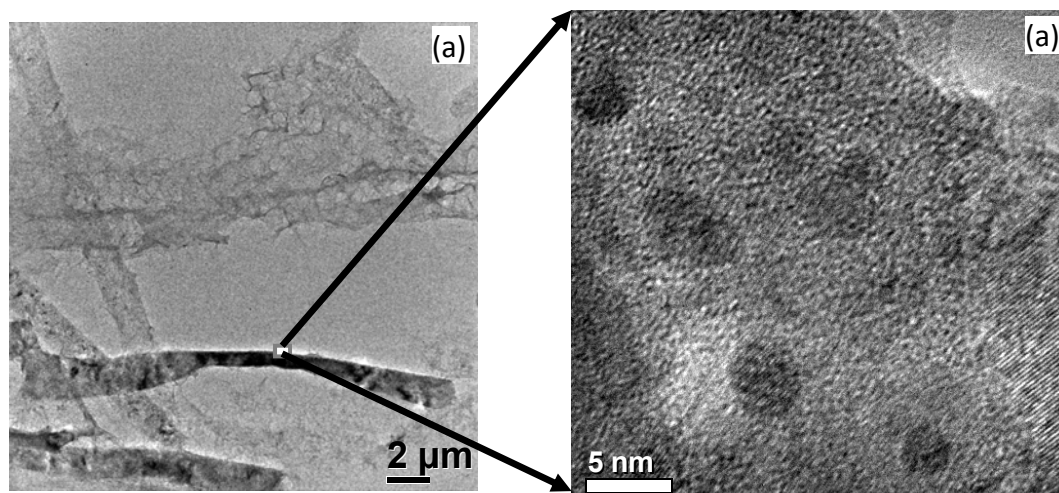


Figura 4.13. (a) nanoestructuras de titania dopada con Cu y (b) Pared de nanoestructura. 5.5 h de inmersión CuCl (I) como precursor, Cu/Ti = 0.02, H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45.

4.2.1 Efecto del Cu(I) en la estabilidad del TiO₂ 1D: Formación de materiales nanolaminares y nanofilamentos

La figura 4.14 corrobora por medio de EDX la presencia del cobre en las nanoestructuras, mientras que las imágenes de la figura 4.15 muestran a detalle la desestabilización de los nanotubos y/o nanovarillas. La formación de nanoláminas parece darse de la superficie hacia el interior de las nanoestructuras, no sólo en la superficie que es donde se adhiere la alúmina residual después de la eliminación de la alúmina porosas (AAO). El análisis por EDX se realizó a imágenes obtenidas por MET en contraste Z. La Fig. 4.14a muestra el EDX de una región donde predominan las fases del Cu. Las fases de cobre, más pesadas que el TiO₂, son del color blanco. La Fig. 4.14b muestra el EDX de la zona color gris en donde predomina la fase del Ti, aunque también existen picos de cobre lo cual indicaría el dopado del TiO₂ con CuO, puesto que tanto en el CuO como en el TiO₂ el promedio de los números atómicos es casi el mismo, por lo que no debe existir diferencia en la coloración de ambos. También podemos ver picos de plata y oro, los cuales corresponden a las rejillas donde se depositaron las nanoestructuras. En los insertos de la Fig. 4.14 podemos notar que los compuestos de cobre, en general, están

relativamente bien dispersados, aunque hay una polidispersidad en tamaño. La Figura 4.15 corresponde a zonas de las nanoestructuras en donde fue notorio que el dopado con Cu causó la desestabilización de las nanoestructuras generándose nanofilamentos. En la Fig. 4.15a es posible observar que la desestabilización del Cu_xO-TiO₂ unidimensional se dio mediante la formación de filamentos de la superficie hacia el fondo de las nanovarillas. En las imágenes de las Figs. 4.15b-d se aprecia la desestabilización de los nanomateriales unidimensionales también con la formación de nanofilamentos. Estas imágenes corresponden a nanoestructuras obtenidas de membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO con Cu/Ti = 0.02.

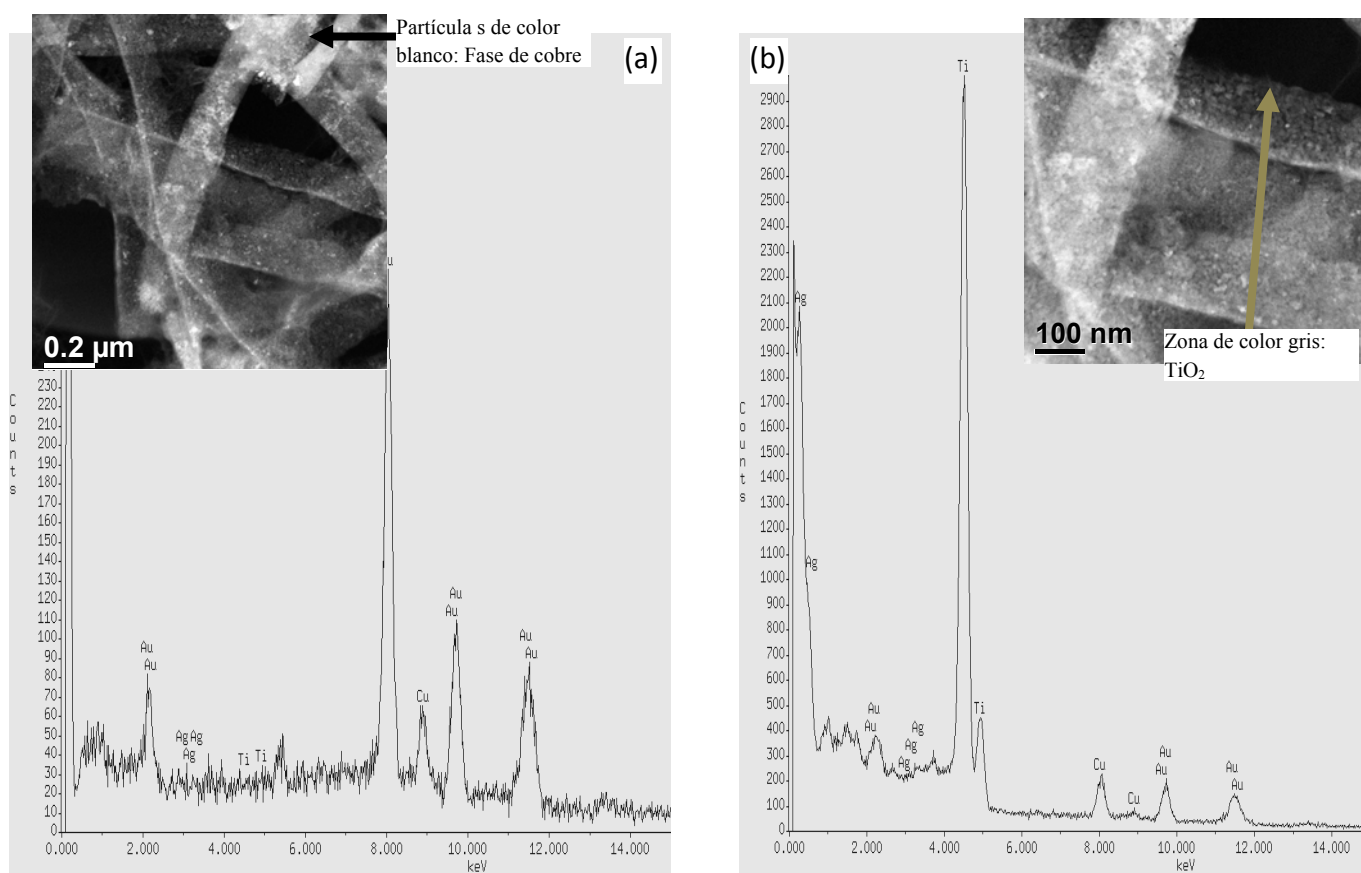


Figura 4.14. EDX de nanomateriales Cu_xO-TiO₂. (a) Zona de fases de Cu, (b) zona de la fase anatasa. Cu/Ti = 0.02, 5.5 h de inmersión. Condiciones del sol: H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45.

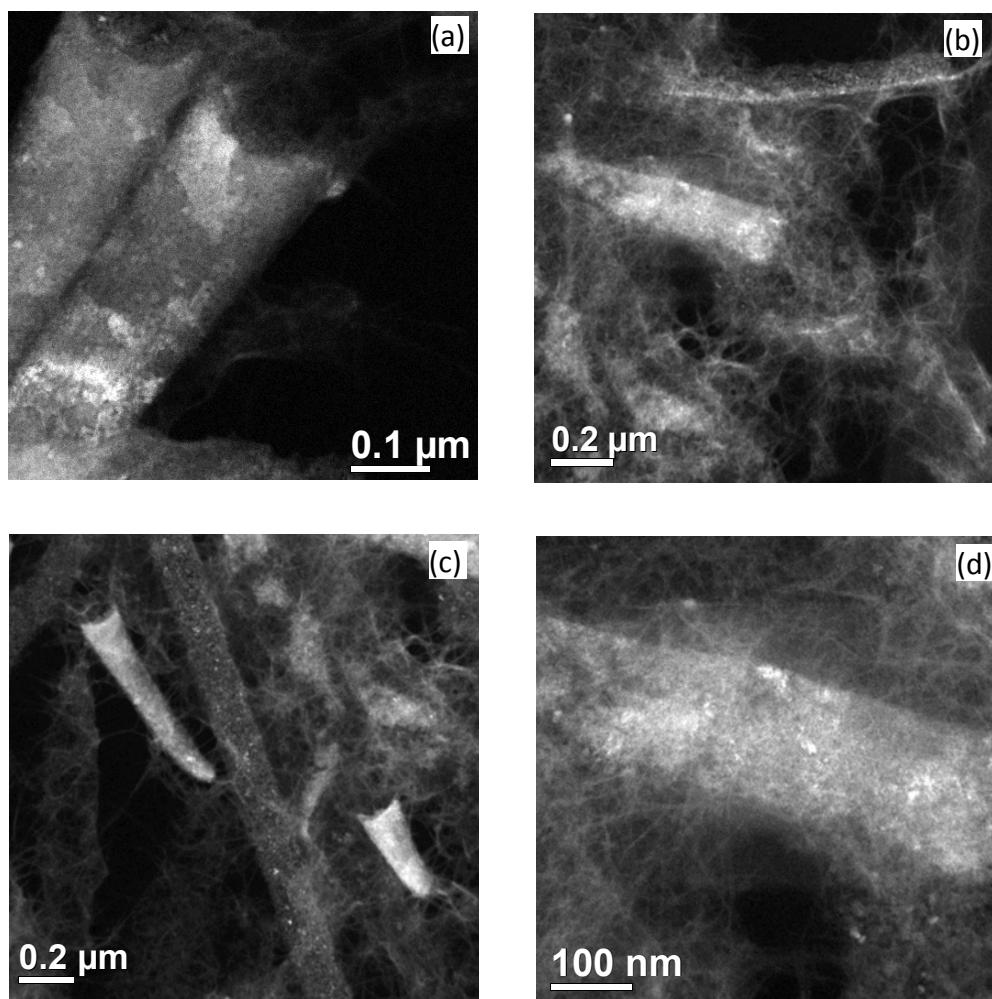


Figura 4.15. Imágenes de MET de Cu_xO-TiO₂ 1D desestabilizado y la formación de nanofilamentos. Cu/Ti de 0.02 y 5.5 h de inmersión. Condiciones del sol: H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45

En contraste, una cantidad apreciable de nanoláminas fueron encontradas en nanoestructuras obtenidas a partir de membranas de Cu_xO-TiO₂ con Cu/Ti = 0.006, (menor contenido de Cu). La Fig. 4.16 muestra imágenes de materiales nanolaminares, nanoláminas ó nanolistones acuerdo al largo del material laminar. En estas imágenes podemos observar que el ancho de los materiales es \geq a 1 μ m, lo cual no corresponde al diámetro de poro del AAO (\leq ~250 nm). También se puede observar una capa en las orilla del material laminar que puede indicar la formación de titanatos.

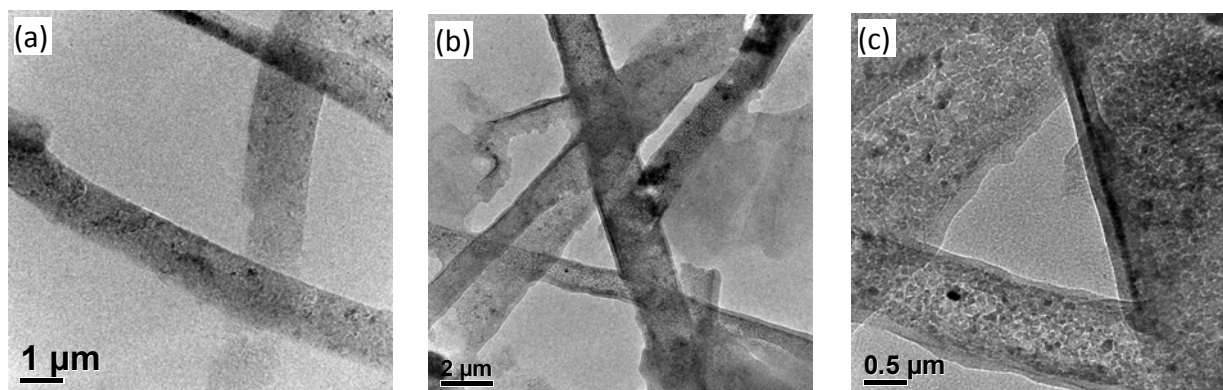


Figura 4.16. Imágenes de MET de materiales nanolaminares. Cu/Ti = 0.006, 5.5 h de inmersión, $H^+/Ti = 0.13$, $H_2O/Ti = 1.2$, etanol/Ti = 45

De acuerdo a la imágenes mostradas en las Figs. 4.15 y 4.16 asumimos los siguientes pasos para la formación de las nanoláminas y los nanofilamentos:

- a. En ambos materiales la presencia del cobre es determinante para la desestabilización de las nanovarillas y los nanotubos. Podemos diferenciar tres tipos de cobre contenido en los nanomateriales 1D formados en los poros de la membrana de AAO
 1. CuO en bulto soportado sobre el TiO₂
 2. CuO dispersado a lo largo del área superficial del TiO₂ 1D
 3. Iones de Cu²⁺ intercalados en la red de titania o introducido superficialmente en la red del TiO₂
 4. La formación de titanatos de Cu_x-Ti_{2-x}O₂, una vez que las membranas de TiO₂/AAO fueron sumergidas en la solución acuosa de NaOH, ya sea por los iones de Cu²⁺ intercalados o introducido superficialmente en la red del TiO₂.
- b. Los materiales nanolaminares se forman a bajos contenidos de cobre, por lo que mucha del área del Cu_xO-TiO₂ 1D no es afectada por la presencia del Cu y Sólo la parte del nanotubo en donde el cobre pudo introducirse, intercalarse o dispersarse es reactiva a la presencia del NaOH y permite abrir la nanoestructura. A lo largo de la orilla del material laminar es posible observar una pequeña capa (Fig. 4.16) que asumimos son los titanatos de Cu-TiO₂, lo que puede corroborar el ataque del NaOH. La figura X esquematiza la forma en la que proponemos se forma el material nanolaminar.
- c. En lo que respecta a los nanofilamentos, estos se forman a relaciones molares Cu/Ti mayores, por lo que la mayor parte de la red de titania se ve afectada por la presencia del cobre. Esto hace posible que el ataque del nanotubo y nanovarilla sea volumétrico, manifestándose como nanofilamentos (ver la Fig. 4.17).

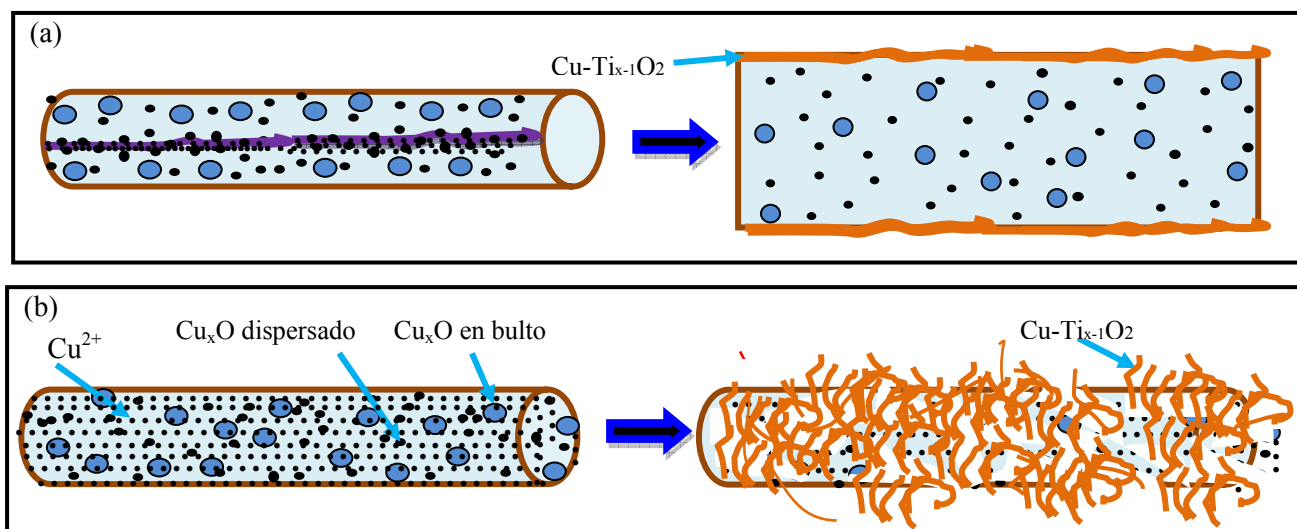
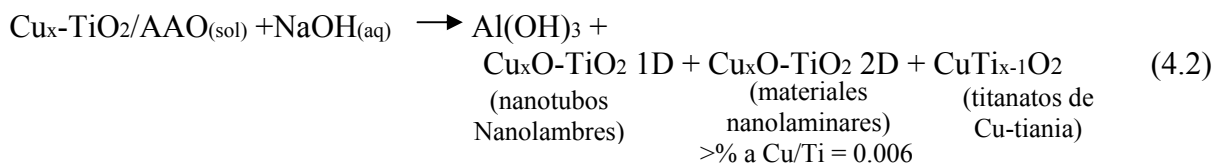


Figura. 4.17. Esquemización de (a) la formación de materiales nanolaminares y, (b) la formación de nanofilamentos, a partir de Cu_xO-TiO₂ 1D

El mecanismo propuesto para formación de estos materiales se resume en:



4.3 Caracterización secundaria de pellets y membranas de TiO₂/AAO

4.3.1 caracterización de membranas por EIE

La Fig. 4.18 presenta la caracterización mediante EIE de membranas de TiO₂/AAO, obtenidas con isopropanol como solvente. Se varió la relación H⁺/Ti en sistemas abierto (SA) y cerrado (SC) con 6 h de flujo. Se presentan las curvas de Nyquist, de Bode y de IZI de datos obtenidos experimentalmente y el ajuste obtenido por medio del programa equivrt (Línea negra). El programa equivrt también se utilizó para encontrar los circuitos equivalentes para cada membrana, así como los valores de los elementos de los circuitos equivalentes (tabla 4.1).

En todos los casos la (chi)² estuvo entre 5E-3 y 1E-4, lo que dio confianza en la buena simulación. Fue posible representar todas las mediciones con un mismo circuito equivalente, con dos resistores y dos capacitores no-ideales en combinación en serie y paralelo. Fue notoria la diferencia de las curvas entre las membranas con H⁺/Ti = 0.23 en sistema abierto y cerrado. La resistencia R1, representa la resistencia del electrolito y de la película en bulto mientras que

R2 representa la resistencia dentro del poro, esta última es más alta para nanoalambres debido a la dificultad del electrolito a penetrar los poros. Con el sistema cerrado aparentemente, la membranas se llenó de nanoalambres de TiO₂, ya que su R2 fue muy alta (2000 kΩ) a bajas frecuencias; además de que presentó alta conductividad a altas frecuencias (Tabla 4.1). La formación de nanovarillas en sistema cerrado, en membranas con los mismos parámetros de síntesis, se sugirió en el análisis de las Figs. 4.1 y 4.2.

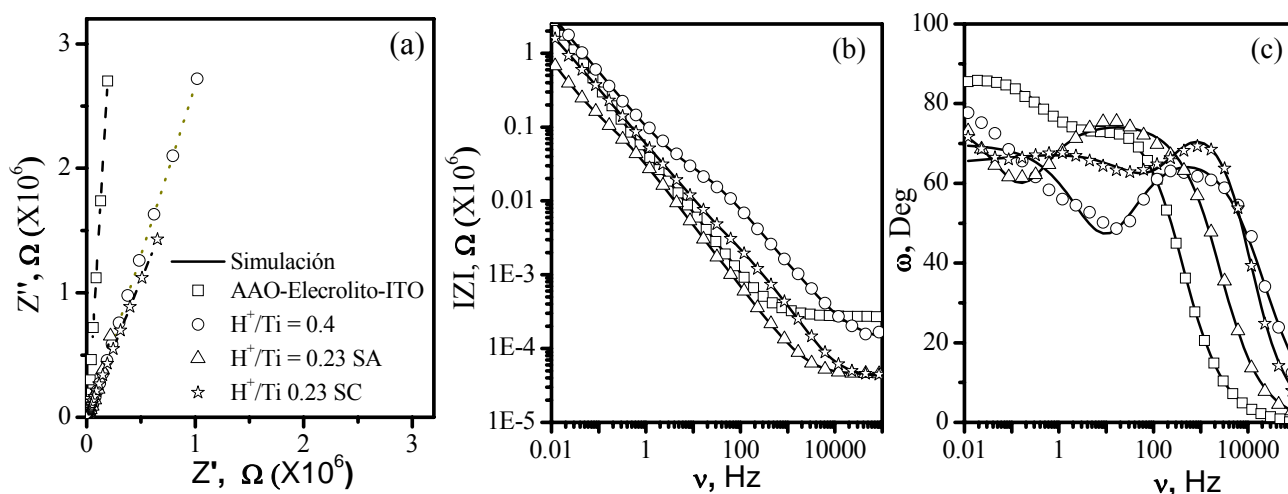


Figura 4.18. Diagramas de (a) Nyquist, (b) IZI y, (c) de Bode de TiO₂/AAO obtenidas con isopropanol, variando la relación H⁺/Ti y en sistema abierto (SA) y cerrado (SC). H₂O/Ti = 1.2, isopropanol/Ti = 45 y 6 h de flujo

Tabla 4.1. Valores de los elementos de circuitos encontrados por simulación de datos obtenidos por EIE en membranas en sistema abierto y cerrado. H₂O/Ti = 1.2, isopropanol/Ti = 45 y 6 h de flujo

| H ⁺ /Ti | Circuito equivalente | R (ohm) | CPE1 F | n1 | R2 (kΩ) | CPE3 F | n3 |
|--------------------|----------------------|---------|----------|-------|---------|---------|------|
| 0.23(SC) | R1(Q1[R2Q2]) | 43 | 7.8E-6 | 0.091 | 2000 | 1.2 E-5 | 0.9 |
| 0.23(SA) | R1(Q1[R2Q2]) | 44 | 4.16E -5 | 0.82 | 52 | 1.3 E-5 | 0.85 |
| 0.4 (SA) | R1(Q1[R2Q2]) | 120 | 3E-6 | 0.7 | 15 | 1.0 E-6 | 0.8 |

Por otra parte, la figura 4.19 presenta los diagramas de Nyquist, IZI y Bode de membranas de TiO₂/AAO obtenidas con alcohol etílico con tiempos de inmersión de 4, 5 y 6 h, en sistema cerrado (SC) y con H⁺/Ti = 0.18. Los circuitos equivalentes encontrados por simulación fueron los mostrados en la Fig. 4.20. Los elementos de fase constante, CPEs, empezaron a mostrar diferencias después de 4 h de inmersión. Sin embargo, R2 estuvo en valores de 30 y

24 después de 4 y 6 h de inmersión respectivamente (Tabla 4.2). Esto puede indicar una mayor formación de nanotubos en las paredes de la membrana, lo cual concuerda con lo encontrado por MEB y mostrado en la Fig. 4.3.

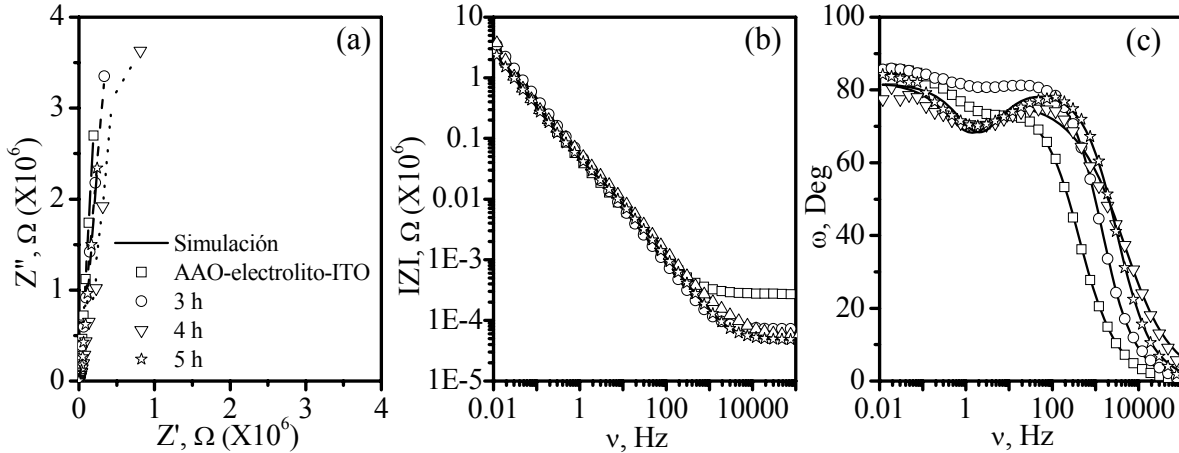


Figura 4.19. Diagramas de (a) Nyquist, (b) IZI y, (c) de Bode de TiO₂/AAO, obtenidas con etanol con variación del tiempo de inmersión y en sistema cerrado (SC). H⁺/Ti = 0.18. H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45 y 6 h de flujo

Tabla 4.2. Valores de los elementos de circuitos equivalentes. Membranas TiO₂/AAO obtenidas por inmersión

| T. Inmersión, (h) | Circuito equivalente | R (Ω) | CPE1 F (E-6) | n1 | R2 (KΩ) | CPE3 F (E-6) | n3 | CPE3 F (E-6) | n3 |
|----------------------|-------------------------|----------|-----------------|-----|------------|-----------------|-----|-----------------|-----|
| 3 | R1(Q1[R2Q2]) | 70 | 3 | 0.9 | 1.5 | 18 | 1 | -- | --- |
| 4 | R1([Q1Q2][R2Q3]) | 50 | 4 | 0.9 | 30 | 7 | 0.8 | 730 | 0.4 |
| 6 | R1([Q1Q2][R2Q3]) | 50 | 5 | 0.9 | 24 | 9 | 0.7 | 1.4 | 1 |

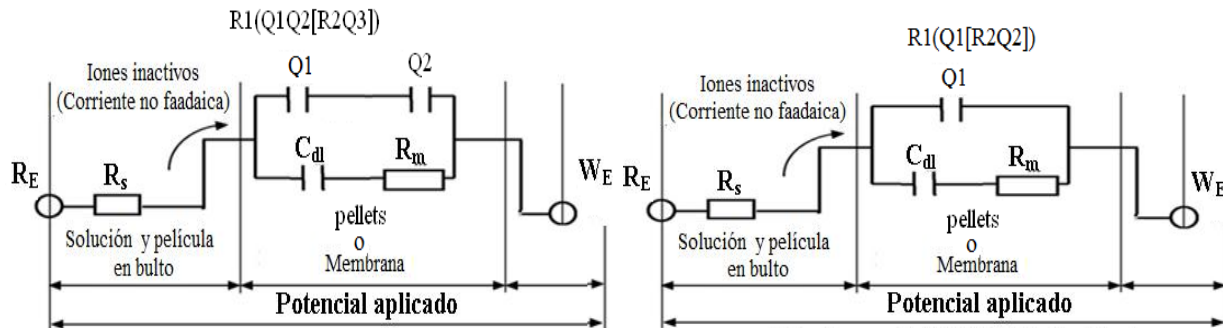


Fig. 4.20. Circuitos representativos encontrados en la simulación de datos obtenidos por EIE; de membranas

La comparación del TiO₂/AAO obtenido por flujo (con alcohol isopropílico) y por inmersión (con alcohol etílico), indica que las últimas tuvieron tiempos de relajación más lentos y mayores ángulos de fase (cerca a 90°). El mayor tiempo de relajación puede asociarse a la mayor penetración del electrolito en los poros de la membrana lo cual es indicativo de menor recubrimiento de las membranas, que concuerda con las imágenes obtenidas por MEB (Fig. 4.3) en donde se ve poco recubrimiento de estas membranas.

4.3.2 Análisis de superficie de pellets sensibilizados con Cu(I)

El análisis de superficie de pellets se presenta en la figura 4.21. Se muestran isoterma de adsorción y perfil de poro (BJH) de pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂. Todas las isotermas obtenidas fueron del tipo IV (ver anexo 1), por lo que ellas histéresis, característica de los materiales mesoporosos. Se observó que hay una separación entre las isotermas con mayor y menor adsorción de N₂, relativa a los pellets de TiO₂, siendo los materiales con menor relación Cu/Ti, los que presentaron menor adsorción de N₂ (Cu/Ti de 0.006 y 0.01). Con el modelo BHJ se obtuvo la distribución y diámetro de poro. Se obtuvo una distribución bimodal de tamaño de poro con valores cercanos a 2 nm en el pico menos grande y en el intervalo de de 3.7-6 nm para el pico principal, obteniendo valores más altos con los materiales con mayor Cu/Ti (0.02 y 0.04), al igual que el volumen de poro que estuvo entre 0.16-0.23. cc/g (Tabla 4.1).

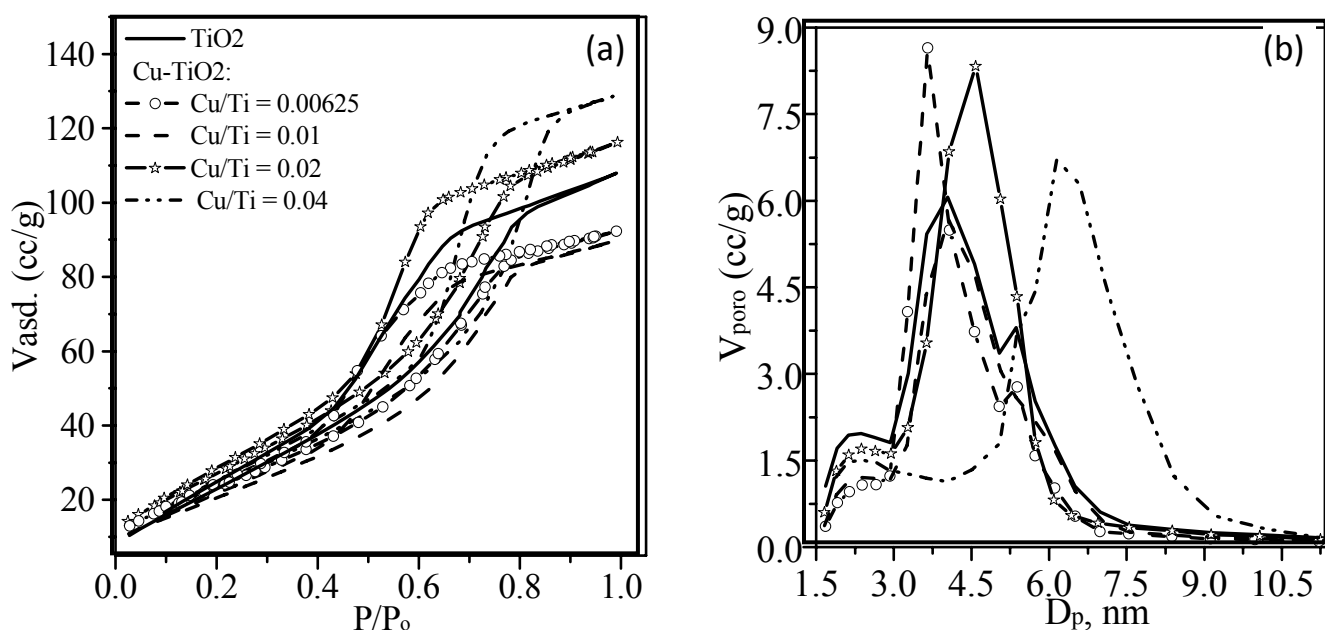


Figura 4.21. Isotermas de adsorción (a) y perfil de poro (b) de pellets de Cu_xO-TiO₂. CuCl(I) como precursor de Cu

El área superficial (As) se calculó con los modelos BET y NLDFT. El As por NLDFT es más confiable ya que la modelación por BET solo toma la parte lineal de la isoterma (anexo 1) y depende de la constante C. Los valores de As por BET estuvieron entre 85 -112 m²/g, con una constante C ente 15-28. Se consideraron valores poco confiables debido a que se toma a que C = 50 tiene un error relativo de 0.02 y C < 50 muestran mayor error (anexo 1). Los valores de As modelados con NLDFT estuvieron en el intervalo de 59-78 m²/g. La Tabla 4.3 resume los valores encontrados. La disminución del As y Volumen de poro en pellets con bajas concentraciones de Cu puede ser causado una buena dispersión del Cu en el TiO₂, la cual puede influir en la generación de mayor compactación del material y con ello disminuir el As y volumen de poro. Si se relaciona estos resultados con los obtenidos en el tamaño de cristal, por DRX, podemos decir que a relaciones bajas de cobre el tamaño de cristal disminuye y por tanto puede haber mayor compactación del material y con ello disminuir el AS. Al aumentar nuevamente el tamaño de cristal podemos obtener mayor porosidad (la unión de cristales más grandes generan porosidad, entre ellos, más grande). Una esquematización de estos fenómenos se describe a detalle en el capítulo 5).

Tabla 4.3. Análisis de superficie de pellets de Cu_xO-TiO₂

| Material | Cu/Ti | AS _{BET} , m ² /g | AS _{NLDFT} , m ² /g | Ø _p BJH, nm | V _{poro} BJH, cc/g |
|-----------------------|-------|--|--|---------------------------|--------------------------------|
| TiO ₂ -P25 | 0.000 | ----- | 47 | ----- | ----- |
| p-TiO ₂ | 0.000 | 103.74 | 70 | 4 | 0.20 |
| Cu-TiO ₂ | 0.006 | 94.2 | 65 | 3.7 | 0.17 |
| Cu-TiO ₂ | 0.010 | 85.5 | 59 | 4 | 0.16 |
| Cu-TiO ₂ | 0.020 | 112.31 | 78 | 4.6 | 0.21 |
| Cu-TiO ₂ | 0.040 | 98.42 | 65 | 6 | 0.23 |

Condiciones de síntesis: H⁺/Ti = 0.18, H₂O/Ti = 4.8, etanol/Ti = 45

4.3.3 Caracterización óptica de nanoestructuras

La caracterización óptica de nanoestructuras de TiO₂ 1D y nanoláminas de Cu_xO-TiO₂, analizadas como una solución coloidal, se muestra en la Fig. 4.22. Se obtuvo el espectro de absorción de las nanoestructuras y la brecha prohibida, E_g, fue calculada de las ecuaciones que describen la absorción óptica de transiciones directas (n =2) en materiales cristalinos [32]. De la curva de (αdE)ⁿ vs. E, se obtuvo el E_g al extrapolar la parte lineal de la curva al inicio de la absorción. Para el TiO₂ 1D y las nanoláminas de Cu_xO-TiO₂, el E_g estuvo sustancialmente corrido al rojo (Fig. 4.22b) en contraste con la brecha prohibida del TiO₂ obtenida como TiO₂/AAO y reportados en el capítulo 5.

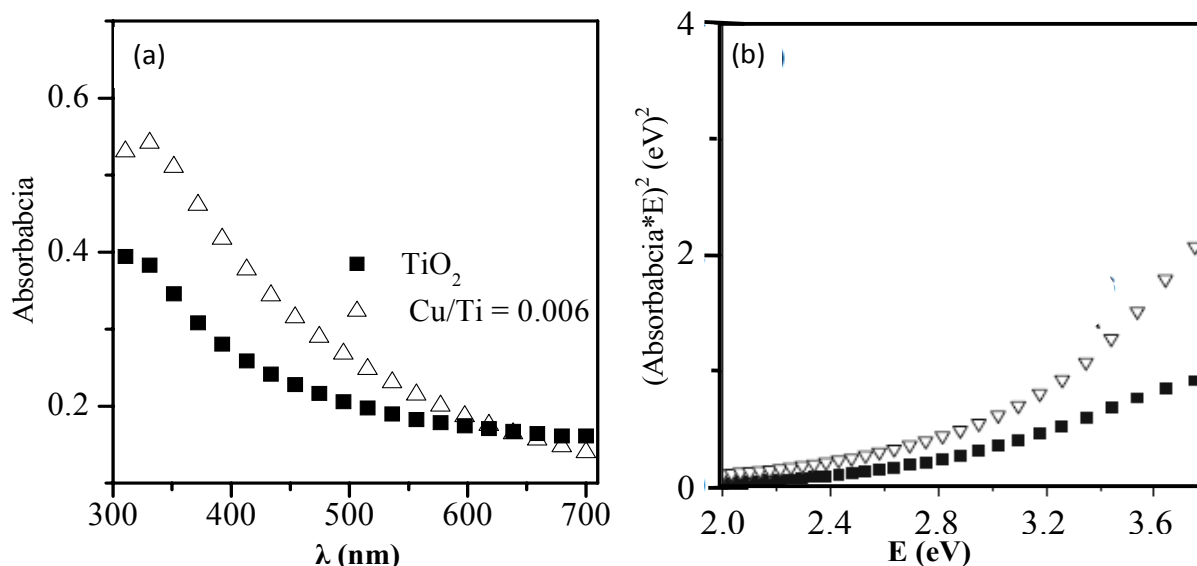


Figura 4.22. (a) Espectro de absorción y (b) brecha prohibida (E_g) de TiO₂ 1D y nanoláminas de Cu_xO-TiO₂. Cu/Ti = 0.006, 6 h de flujo.

4.4 Discusión de resultados

Los resultados encontrados en la obtención de nanomateriales de titania sensibilizada con Cu, confinados en matices porosas indican que se logró la obtención de nanoarreglos geométricos de nanotubos y nanoalambres en membranas de AAO, utilizando dos técnicas de depósito, flujo e inmersión. Con ambas técnicas de recubrimiento, el cambio de nanotubos a nanoalambres dependió del tiempo de recubrimiento, las características de la plantilla (AAO) y el contenido de Cu. Los nanotubos y nanoalambres fueron materiales policristalinos sensibles a la presencia de la sal de Cu(I). La presencia del cobre disminuyó la formación de los coloides de titania causando tamaños de cristal de anatasa más pequeños y con paredes más delgadas y contribuyó al recubrimiento de los poros del AAO. La incidencia del Cu en el tamaño de cristal del TiO₂ pudo estar facilitada por defectos de superficie y/o una gran concentración de grupos hidroxilo [200], sin embargo, se sugiere que el menor tamaño de cristal puede ser causado por la introducción del Cu en la red de titania con lo que se bloquea una terminal en crecimiento y produce HCl. La formación de las nanoláminas se asume que se debió a la baja estabilidad al NaOH del Cu_xO-TiO₂ causada por la abundante introducción e intercalación de los iones de Cu en el TiO₂ 1D, más que a una geometría mal lograda durante el recubrimiento del AAO. El tamaño de cristal más pequeño y la superior estabilidad química al NaOH del Cu_xO-TiO₂ 1D obtenidos por flujo, sugiere diferentes mecanismos de crecimiento en las técnicas de flujo e inmersión. La técnica de flujo produjo recubrimientos más gruesos conformados de cristales pequeños (nucleación rápida-

crecimiento lento), mientras que la técnica de inmersión favoreció la formación de nanotubos con paredes más delgadas conformadas de cristales más grandes (nucleación lenta - crecimiento rápido). Ninguna de estas diferencias se manifestó en una clara diferencia en el espectro de absorción óptica de los coloides de las nanoestructuras, siendo más notorio el corrimiento al rojo del espectro de absorbancia de soluciones coloidales de nanoestructuras 1D de TiO₂ en relación con el brecha prohibida de membranas de TiO₂/AAO. Este cambio no puede ser explicado por diferencias en la geometría o el tamaño de partícula, ya que también se ha reportado para materiales no tubulares y en nanopartículas de TiO₂ de 18 nm [199]. El cambio más bien refleja la sensibilización por defectos en la red de la titania (esto es una abundancia de estados de valencia del Ti más bajos) que puede ser incrementado por los cambios locales en la relación Ti/O en el ambiente confinado del AAO.

La formación de nanoláminas y nanofilamentos pudo ser constatada por MET. En las imágenes se mostró la desestabilización de nanotubos y nanoalambres de titania dopada con cobre. Los mecanismos de desestabilización se siguieron de manera exsitu por MET, encontrando que el mayor contenido de Cu favoreció la formación de nanofilamentos, mientras que un menor contenido de Cu dio como resultado la presencia de nanoláminas de Cu_xO-TiO₂. En el mecanismo de desestabilización, la introducción e intercalación del Cu fue importante y permitió la formación de Cu-titanatos al interactuar el TiO₂ 1D sensibilizado con Cu, con el medio de disolución del AAO.

Por otra parte, la caracterización de pellets de Cu_xO-TiO₂/AAO no evidencia la presencia de Cu por DRX, Sin embargo, si mostró un efecto en el tamaño de cristal y en el tamaño y distribución de poro, obteniéndose una disminución en el tamaños de cristal a $Cu/Ti \leq 0.01$ y un aumento después de este valor. Las isotermas de adsorción y el diámetro de poro mostraron un comportamiento similar, lo cual sugirió que a relaciones molares de Cu/Ti bajos se dio una sensilización al introducirse el Cu en la red de titania y acidifical el medio de disolución; sin embargo, a $Cu/Ti \geq 0.02$ el crecimiento del Cu parece darse fuera de la red de titania. Los estudios por EIE constataron la penetración en poro de los coloides de TiO₂ y proporcionaron datos que pueden ser complementados con los estudios de DRX por haz rasante y MET

La relevancia de los resultados obtenidos con materiales sintetizados con CuCl (I) como precursor de Cu y baja relación molar Cu/Ti es debida a la importancia de la obtención de nanotubos, nanovarillas, nanoalambres, nanoláminas y nanofilamentos de titania dopada con Cu. La literatura presenta reportes de rutas de síntesis para la obtención del TiO₂ en todas estas geometrías, pero hay pocos reportes para el estudio de geometrías novedosas de materiales dopados. El único reportado por está ruta de síntesis se refiere a la obtención de nanoláminas de TiO₂ dopado con Zr [201].

5. MEMBRANAS Y PELLETS DE TiO₂ SENSIBILIZADOS CON PRECURSORES DE Cu(II)

En este capítulo se dan los resultados en la caracterización de membranas y pellets sensibilizados con precursores de Cu(II). Se realizó la caracterización estructural y morfológica, mediante Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía de Electrónica de Transmisión (MET); primaria por medio de un Análisis Termo-Gravimétrico (ATG) de geles, Densidad Aparente (DA) y Análisis Granulométrico (AG) de pellets y; secundaria por medio de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) de pellets y membranas, Análisis de superficie de pellets y nanoestructuras y, la caracterización óptica de pellets y membranas.

5.1 Caracterización estructural y morfológica de membranas y pellets

Tanto en pellets como en membranas los precursores de Cu(II) usados fueron dos sales inorgánicas, Cloruro de cobre (II) (CuCl₂) y nitrato de cobre (II) (Cu(NO₃)₂), y una orgánica, formiato de cobre (II) (Cu(HCO₂)₂). Los difactogramas de la figura 5.1 corresponden a pellets con relaciones molares Cu/Ti = 0.04 (a), 0.08 (b) y 0.16 (c). Existió poca diferencia entre precursores y los cambios más claros se dieron en función del contenido de Cu. A partir de Cu/Ti = 0.08 los picos de las fases de cobre empezaron a ser visibles, y se hicieron más intensos a mayor relación Cu/Ti. Las fases de Cu encontradas correspondieron al CuO (JCPDS 45-0937) y Cu(OH)₂ (JCPDS 13-0420), con el pico de Cu(OH)₂ desfasado.

El análisis por MET de pellets de Cu_xO-TiO₂ se muestra en la Fig. 5.2. Las imágenes son en contraste Z (a-b) y en alta resolución (c-d), y corresponden a pellets con relación molar Cu/Ti = 0.16 y con CuCl₂ (II) como precursor de Cu. La Fig. 5.2a muestra una imagen donde se aprecia que al material con polidispersidad, y policristalinidad del Cu (puntos blancos). La Fig. 5.2b es un acercamiento de la Fig. 5.2a, y se observan un material nanoparticulado que forma poros entre partículas en una estructura tipo esponja y de coloración blanca, lo que nos indicó una buena dispersión, la intercalación y/o introducción del Cu en la titania. La Figura 5.2c muestra un acercamiento de la estructura tipo esponja, en ella se muestran cristales de Cu_xO-TiO₂. En las Figs. 5.2d-f podemos distinguir algunos cristales de titania (con diámetro entre 9-12 nm). También observamos cristales esféricos de Cu_xO-TiO₂ (Figs. 5.2e-f, diferentes a los característicos de la anatasa que por ser estructuras tetraédricas no forman cristales esféricos, son casi esféricos (Fig. 5.2d)

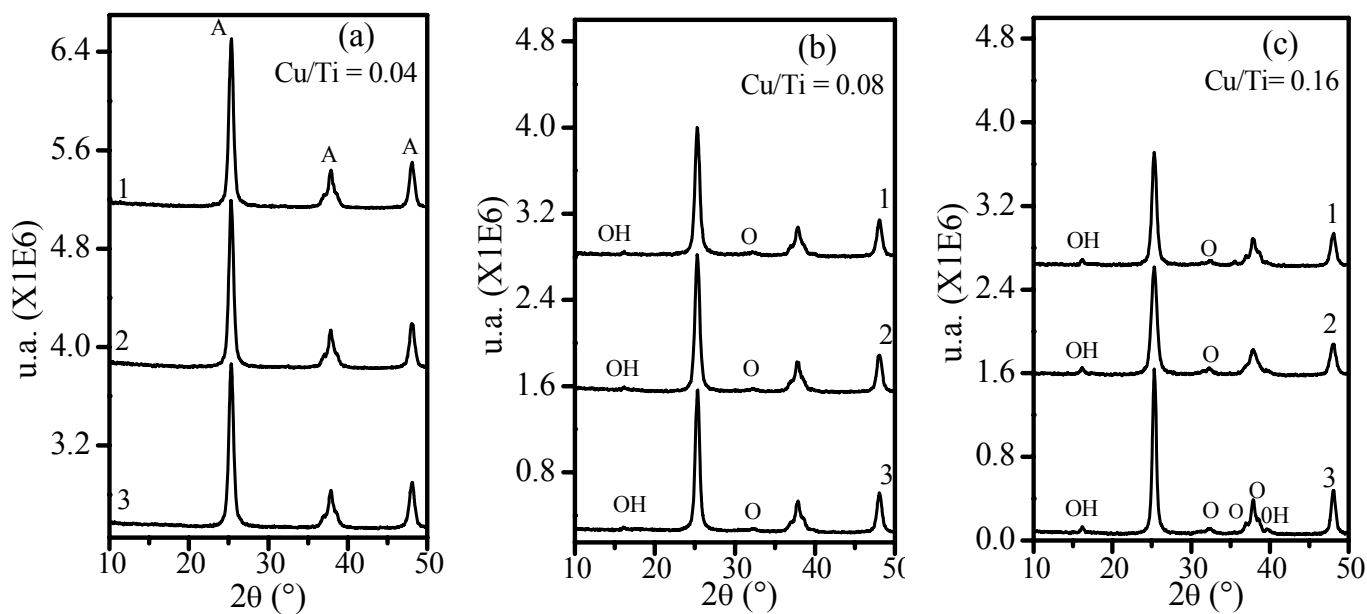


Figura 5.1. DRX de pellets de Cu_xO-TiO₂. (a) Cu/Ti = 0.04, (b) Cu/Ti = 0.08. (c) Cu/Ti = 0.16. Precursores de Cu: (1) CuCl₂, (2) Cu(NO₃)₂, (3) Cu(HCO₂)₂. A: Anatasa, OH:Cu(OH)₂, O:CuO.

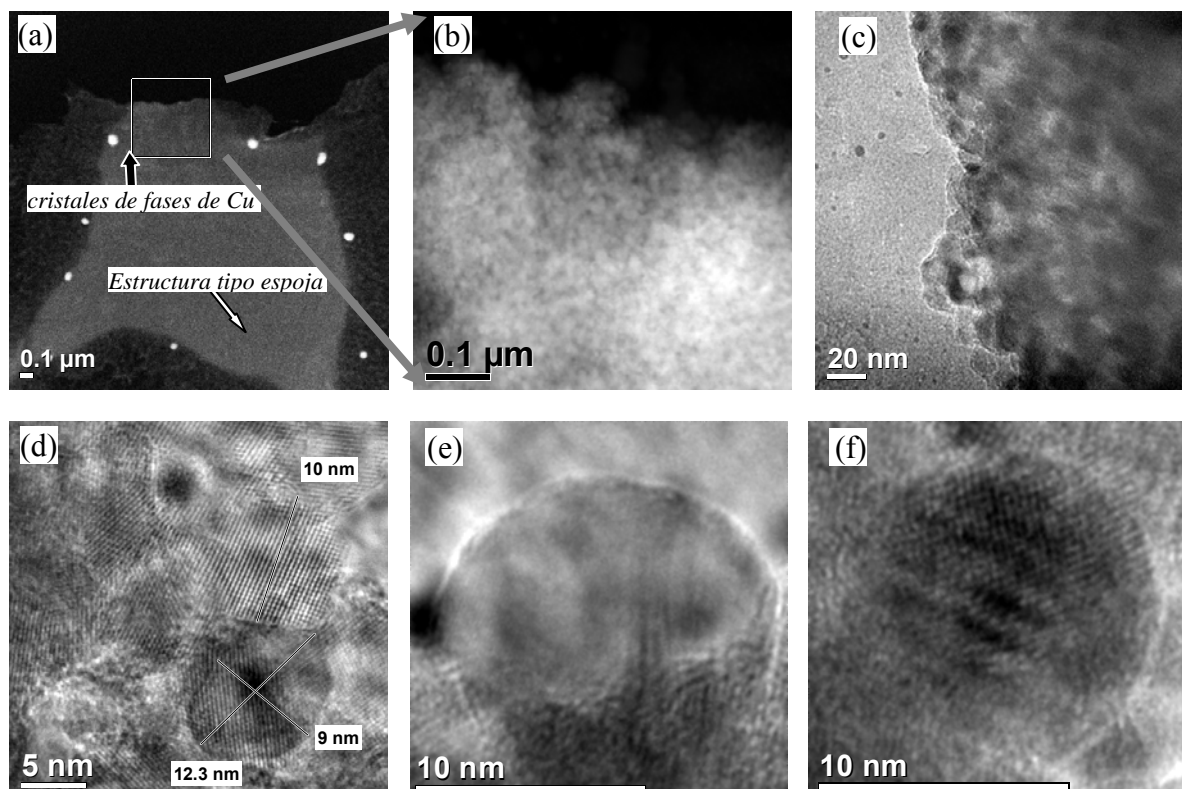


Figura 5.2. Imágenes de MET de pellets Cu_xO-TiO₂. (a) pellet tridimensional (b) estructura tipo esponja; (c) cristalitas que forman la estructura tipo esponja, (d-f) tamaños de cristales de Cu-TiO₂

La Figura 5.3 muestra el tamaño de cristal de anatasa en los pellets obtenidos con los tres precursores de Cu (Fig. 5.3a) calculados con la ecuación de Scherrer, así como el histograma de frecuencia de tamaños de cristales de titania, obtenido de imágenes de MET y pellets molidos con Cu/Ti = 0.16 (Fig. 5.3b). Las diferencias entre precursores se manifestaron en el tamaño de cristal de la anatasa (pico localizador en $2\theta \sim 25.3$) (Fig. 5.3a). En el caso de pellets obtenidos a partir de Cu(HCO₂)₂ el tamaño medio de cristal de anatasa aumentó al aumentar la relación Cu/Ti; mientras que para los pellets a partir de precursores inorgánicos, disminuyó al aumentar la relación Cu/Ti. En la medición del tamaño medio de cristal de anatasa, se realizaron tres procesos de síntesis (lotes) para obtener tres repeticiones. En general, la máxima diferencia en tamaño de cristal entre lotes fue de ± 1.27 nm. Por otra parte, la fig. 5.3b muestra que existe un pico máximo de número de cristales en 9 nm, lo que está cercano a lo obtenido por XRD en donde se obtuvo un tamaño medio de cristal de anatasa de ~ 10 nm.

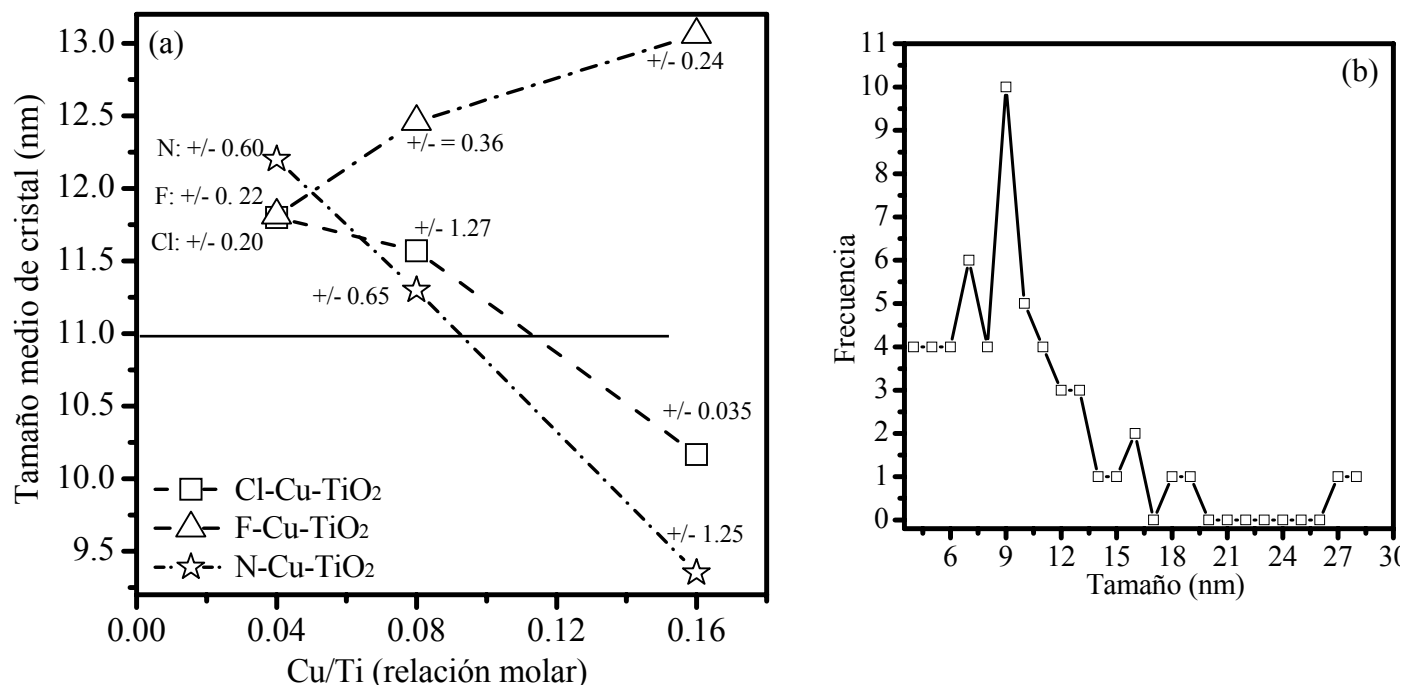
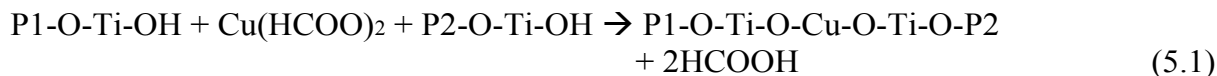
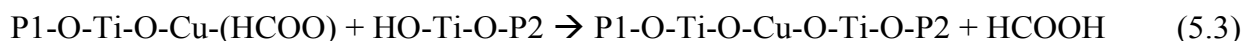
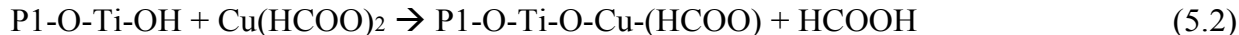


Figura 5.3. Tamaño de cristal de anatasa. (a) efecto del precursor de Cu. Precursores de Cu: F= Cu(HCO₂)₂, N= Cu(NO₃)₂, Cl = CuCl₂, (b) histograma de frecuencia de tamaño de cristal, obtenido de imágenes de MET, en pellets obtenidos con CuCl₂ como precursor de Cu. H⁺/Ti = 1.8, H₂O/Ti = 4.8, etanol/Ti = 45.

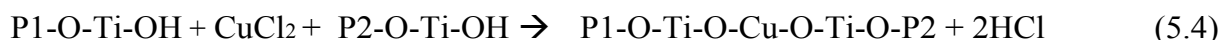
Como se vio en el capítulo 4, sección 4.2, la introducción de iones de Cu(I) en la red de titania genera la acidificación del sol y la formación de cristales de titania más pequeños. En contraste, con precursores de Cu (II), éste promueve el crecimiento de la titania para la mayoría de las condiciones de síntesis (Fig. 5.3a). Es más, se observó que en el precursor orgánico el crecimiento se favorece con mayor contenido de Cu, mientras que en los precursores inorgánicos el mayor tamaño de cristal se da a contenidos de Cu pequeños. Lo anterior se puede explicar tomando en cuenta la valencia (II) del Cu y la influencia del anión de la sal:



P1 Y P2 son polímeros de titania generados en la hidrólisis y condensación del precursor de Ti (Fig. 2.1). El ácido fórmico (HCOOH) es un ácido débil que sólo se disocia en 1%, por lo que no afectaría de gran forma el crecimiento de los coloides y a diferencia de lo obtenido con el Cu(I), que trunca la cadena de la red, el Cu(II) favorece la unión con otro coloide y puede incluso moderar el crecimiento en etapas:



La diferencia con los precursores inorgánicos es que en éstos el ácido generado es fuerte, por lo que acidifica el sol e inhibe su crecimiento a mayor contenido de ácido (esto es, a mayor contenido de Cu):



Otra posible consecuencia de la introducción del cobre en la red de titania se pudo manifestar en el cambio de forma del cristal de TiO₂ casi específico a esférico en el TiO₂ sensibilizado (figs. 5.2e-f),

La identificación de algunas fases cristalinas se realizó mediante una metodología de indexación utilizando imágenes de resolución atómica, obtenidas con MET en alta resolución, y aplicando la Transformada Rápida de Fourier, FFT. Se indexó al TiO₂ y Cu(OH)₂, las Figs. 5.4a-c, muestran imágenes de MET en resolución atómica y su transformación a puntos por FFT. En la Fig. 5.3b y se dan los vectores y la orientación cristalográfica. Con los vectores encontrados y los ángulos entre ellos, comparados con las fases de la anatasa y del Cu(OH)₂, por DRX, fue posible concluir que se tiene al, Cu(OH)₂ y anatasa, además del CuO encontrado por DRX, como fases predominantes. Los cálculos realizados para la indexación se presentan en el anexo 1.

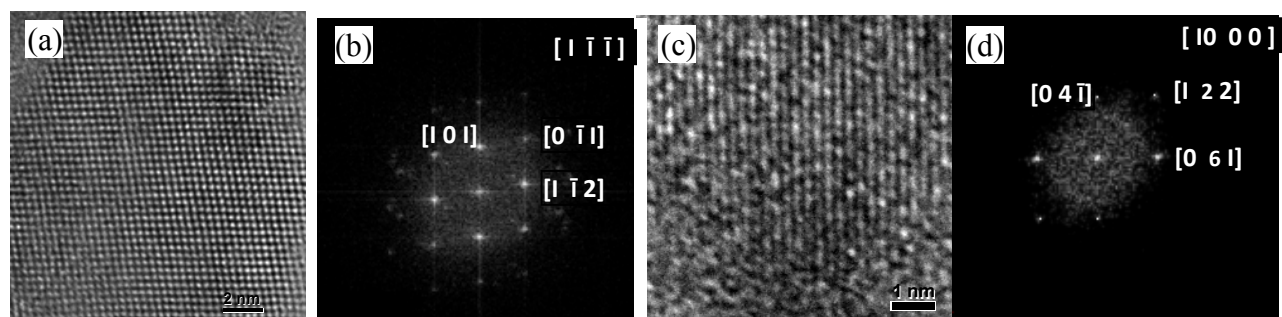


Figura 5.4. Imágenes de MET de en resolución atómica y su FFT para la identificación de las fases cristalográficas de anatasa (a-b) e hidróxido de cobre (II) (c-d), en pellets.

Por otra parte, se caracterizó por MEB a membranas sintetizadas con CuCl₂(II) como precursor de Cu, con tiempo de inmersión de 5.5 h y relaciones molares Cu/Ti de 0.04, 0.08 y 0.16. La disolución de las membranas dio lugar a los nanomateriales presentados en las imágenes de MEB de la Fig. 5.5. Fue notable que estos nanomateriales no presentaron una alta desestabilización, como la encontrada en los nanomateriales sintetizados con CuCl(I), a pesar de mayores contenidos de Cu. Sin embargo, si se examina con detenimiento a las

imágenes, es posible apreciar que la geometría tubular tiende a perderse a mayor relación molar Cu/Ti de manera similar a lo encontrado con CuCl(I), aunque en mucho menor intensidad.

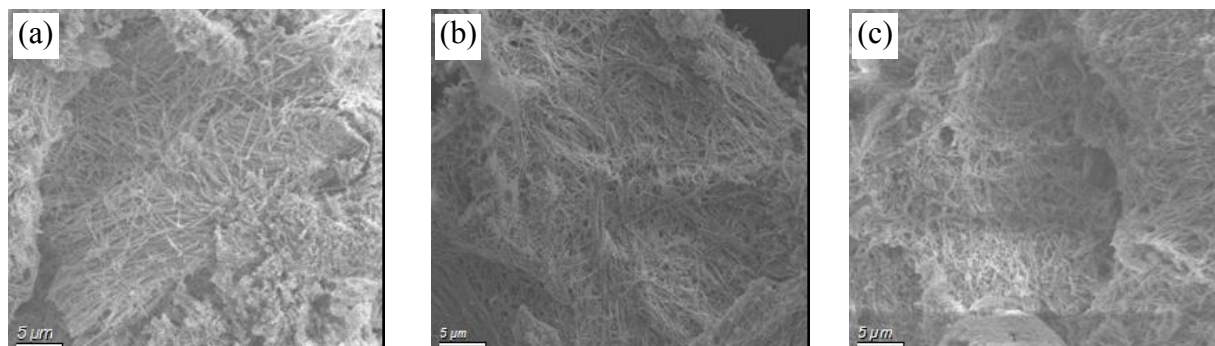


Figura 5.5. Imágenes de MEB de nanoestructuras de Cu_xO-TiO₂. (a) Cu/Ti = 0.04 y, (b) Cu/Ti = 0.08 y, (c) Cu/Ti = 0.16. CuCl₂ como precursor de Cu. 5.5 h de inmersión, H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45

En lo que respecta a la caracterización de las nanoestructuras de Cu_xO-TiO₂ mediante MET, la Fig. 5.6 se muestran las imágenes en contraste Z (5.6a) de los obtenidos con CuCl₂ y 5.5 h de inmersión. Se puede apreciar la coloración menos gris en comparación con el TiO₂ 1D (Fig. 4.4a). También es notable la ausencia de cúmulos o cristales decorando al nanomaterial como se apreció en los nanomateriales obtenidos con CuCl(I) (insertos de la Fig. 4.14), efecto quizá de la mayor solubilidad de las sales de Cu(II). Se encontró también que los nanomateriales presentan porosidad entre partículas y por XRD se obtuvo un tamaño de cristal de anatasa de 27 nm para membranas obtenidas con el CuCl₂ y de 22 nm para membranas obtenidas con Cu(NO₃)₂. Las fases de Cu se observaron en imágenes de met con ~5 nm de diámetro. La Fig. 5.5b muestra un nanotubo formado en poros de diámetro ~200 nm, mientras que la Fig. 5.5c muestra la pared de una de las nanovarillas mostradas en la Fig. 5.6a, donde se encontraron incrustadas nanopartículas de fases de Cu (se indexaron por MET, con la técnica descrita en el capítulo 3). Del análisis de un número opcional de nanoestructuras, por MET y MEB, podemos concluir que al igual que lo obtenido con sales de CuCl(I), el llenado de poros se manifestó con un amplia distribución de grosores de pared y con y una distribución amplia de tamaños de nanovarillas debido a la amplia distribución de tamaños de poro de las membranas de AAO utilizadas. Las imágenes de MET fueron útiles para encontrar nanotubos de mayor tamaño y nanovarillas de menor tamaño que los nanotubos.

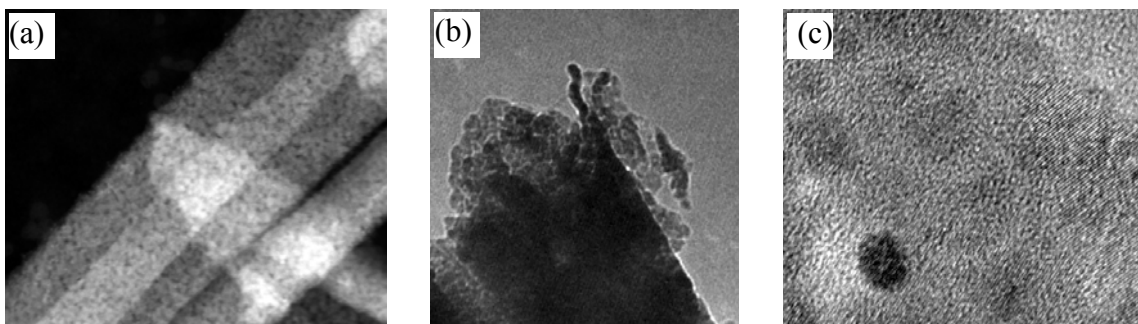


Figura 5.6. Imágenes de MET de nanoestructuras de Cu_xO-TiO₂. (a) Nanovarillas, (b) nanotubo, (c) pared de nanovarilla dopada con Cu. CuCl₂ como precursor. 5.5 h de inmersión, H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45

La Fig. 5.7 muestra imágenes de MET de materiales 1D obtenidos con Cu(II) (Fig. 5.7a), así como el inicio de la desestabilización de nanoestructuras (Fig. 5.7b), y la incipiente formación de nanoláminas (Fig. 5.7c). Los materiales nanolaminares se encontraron en muy baja proporción, dominando la presencia de nanoarquitecturas 1D. Este comportamiento contrasta con el observado en materiales elaborados con el precursor de Cu(I), reportado en el capítulo 4, donde a bajas relaciones molares se observaron únicamente nanoláminas mientras que a relaciones molares Cu/Ti = 0.02 hubo formación de nanofilamentos. Una posible explicación de la mayor desestabilización de los materiales con el precursor de Cu(I) sería la mayor diferencia en la valencia de los dos precursores de Cu relativos a la valencia del Ti⁴⁺. La Fig. 5.7 muestra imágenes de MET de materiales 1D obtenidos con Cu(II) (Fig. 5.7a), así como el inicio de la desestabilización de nanoestructuras (Fig. 5.7b), y la incipiente formación de nanoláminas (Fig. 5.7c). Los materiales nanolaminares se encontraron en muy baja proporción, dominando la presencia de nanoarquitecturas 1D. Este comportamiento contrasta con el observado en materiales elaborados con el precursor de Cu(I), reportado en el capítulo 4, donde a bajas relaciones molares se observaron únicamente nanoláminas mientras que a relaciones molares Cu/Ti = 0.02 hubo formación de nanofilamentos. Una posible explicación de la mayor desestabilización de los materiales con el precursor de Cu(I) sería la mayor diferencia en la valencia de los dos precursores de Cu relativos a la valencia del Ti⁴⁺. Es decir, la incorporación de Cu(II) queda embebida en la red de titania (Ecs. 5.1 a 5.4), mientras que el Cu(I) ocupa sitios terminales (Ec. 4.1) y dado que inhibe el crecimiento del cristal, su incorporación relativa es mayor.

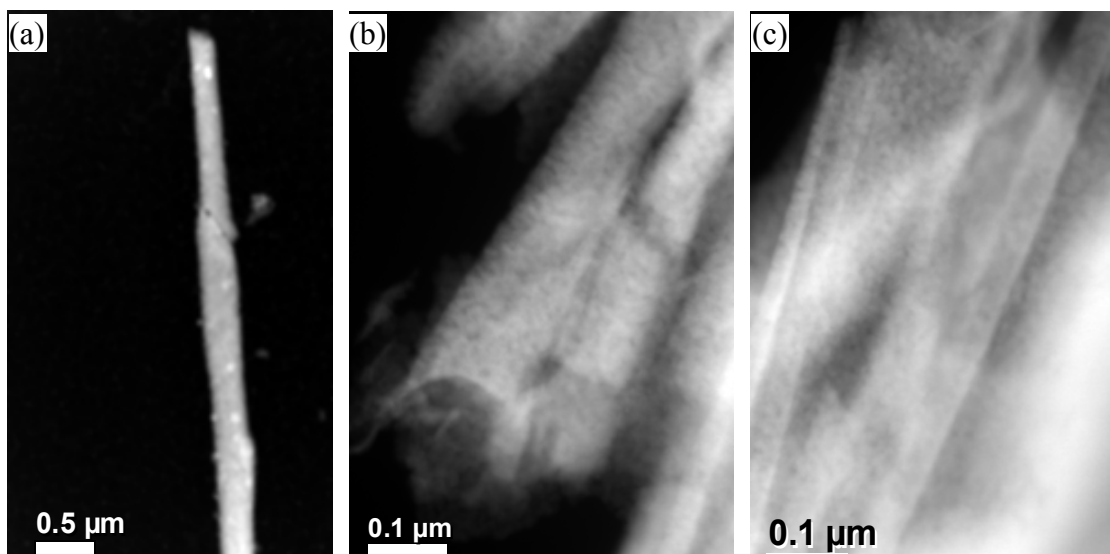


Figura 5.7. Imágenes de MET de nanoestructuras de Cu_xO-TiO₂, Cu/Ti = 0.16 y 5.5 h de inmersión. (a) Nanovarilla, (b) desestabilización de nanomateriales, (c) formación de nanoláminas. CuCl₂ como precursor. H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45

5.2 Caracterización primaria de pellets

La Fig. 5.8 muestra el ATG de geles de Cu_xO-TiO₂ obtenidos con los tres precursores de Cu, en ambiente de nitrógeno y relaciones molares en el intervalo de Cu/Ti de 0.04-0.016. La medición de las muestras se realizó después de un tiempo de evaporación del solvente, para minimizar las pérdidas de masa durante el manejo de las muestras. Como se puede observar de la figura, las diferencias entre precursores de Cu aumentó al incrementar la relación Cu/Ti. Las pérdidas relacionadas con el alcohol y el agua se dieron a temperaturas de 100-120 °C y de 180-200 °C, respectivamente. A 100°C y Cu/Ti = 0.08, la mayor pérdida de masa se observó en los precursores inorgánicos (0.25 u.a.) con una caída abrupta en geles elaborados con el precursor de nitrato. A Cu/Ti = 0.16 las diferencias entre precursores son más notables, observándose más claramente la caída abrupta a 100 °C del gel con nitrato de Cu (II). Esto indica una mayor retención de alcohol en estas muestras. Se observó la siguiente tendencia en la velocidad de la pérdida de masa: Cu(HCO₂)₂ < Cu(CuCl₂) < (Cu(NO₃))₂. Esta tendencia está directamente relacionada con la cinética del proceso de sol-gel, mismo que está determinado por los procesos de hidrólisis y condensación de los precursores de Cu y Ti, particularmente si hay incorporación de los aniones de la sal de Cu durante la policondensación (esto es, los aniones pueden actuar como ligandos y moderar el crecimiento del sol).

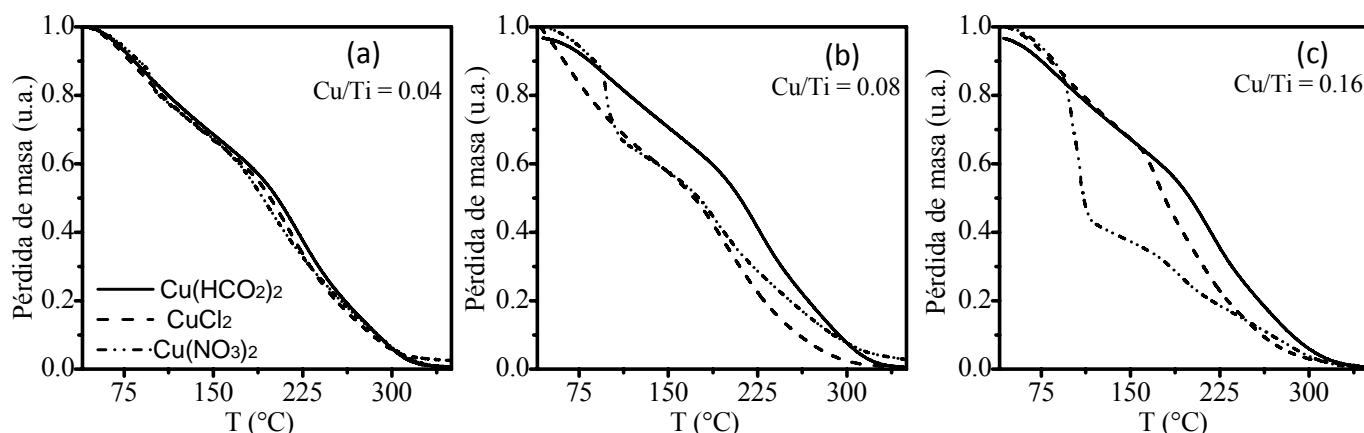


Figura 5.8. Efecto del precursor de cobre en la pérdida peso en geles de Cu_xO-TiO₂ mediante ATG. H⁺/Ti = 0.18, H₂O/Ti = 4.8, etanol/Ti = 45

Los resultados en la medición de la DA se muestran en la Tabla 5.1. Con los tres precursores de Cu la DA se incrementó al aumentar la relación molar Cu/Ti. A Cu/Ti = 0.16. El valor más alto o más bajo está relacionado con el valor más bajo o alto de pérdida de masa por ATG, con los tres tipos de precursores, y una menor compactación en los pellets sintetizados con Cu(HCO₂)₂.

Tabla 5.1. Densidad Aparente (DA) de pellets Cu_xO-TiO₂ obtenidos precursores de Cu(II)

| Cu/Ti (mol/mol) | DA (mg/ml) | | |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | F-Cu-TiO ₂ | Cl-Cu-TiO ₂ | N-Cu-TiO ₂ |
| 0.04 | 1.02 | 1.08 | 1.06 |
| 0.08 | 1.10 | 1.13 | 1.16 |
| 0.16 | 1.16 | 1.18 | 1.22 |

La pérdida de peso registrada hasta 350°C en N₂ fue complementada con el análisis granulométrico de los pellets a 450 °C en aire (Fig. 5.9 y 5.10). En la figura 5.9 se muestra la distribución de tamaño de pellet, de materiales con los tres precursores de Cu usados. Existió una distribución de tamaños más homogénea con los precursores inorgánicos y con menor retención de granos en mallas de diámetro mayor contrario a lo obtenido con pellets obtenidos con el precursor de Cu orgánico. La grafica 5.10 muestra el (CU) y diámetros equivalente (D_{eq}). En pellets obtenidos con Cu(NO₃)₂ como precursor de Cu, el CU (Fig. 5.10a), mostró la más alta sensibilidad al incremento de la relación molar Cu/Ti, en estrecha semejanza con los resultados obtenidos por ATG; mientras que los D_{eq} más grandes fueron para pellets con Cu(HCO₂)₂ como precursor de Cu (Fig. 5.10b), en el intervalo de 0.7-1.5 mm, mostrando tendencia a aumentar el D_{eq} con el incremento de Cu/Ti. Los pellets obtenidos con los precursores inorgánicos disminuyeron su D_{eq} al aumentar la relación Cu/Ti.

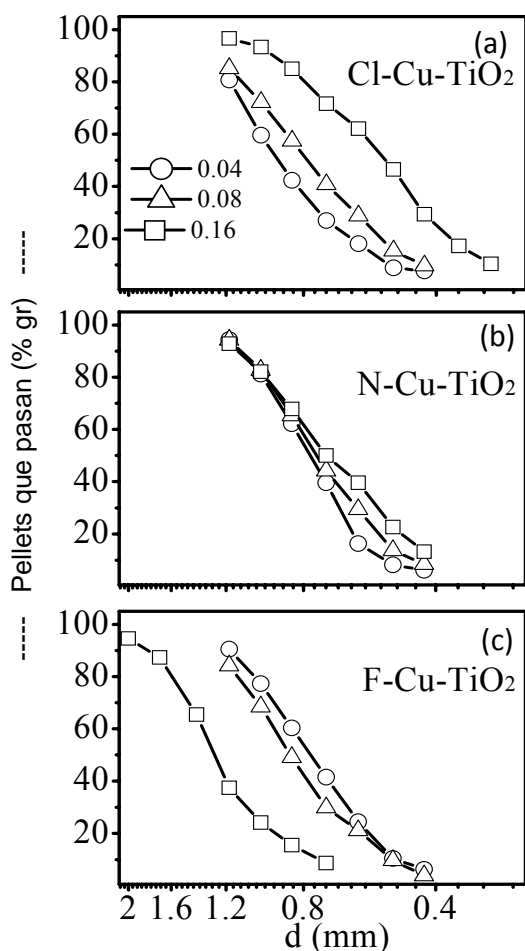


Figura 5.9. Efecto del precursor de Cu en la distribución de tamaño de pellet de Cu_xO-TiO₂ por curva granulométrica

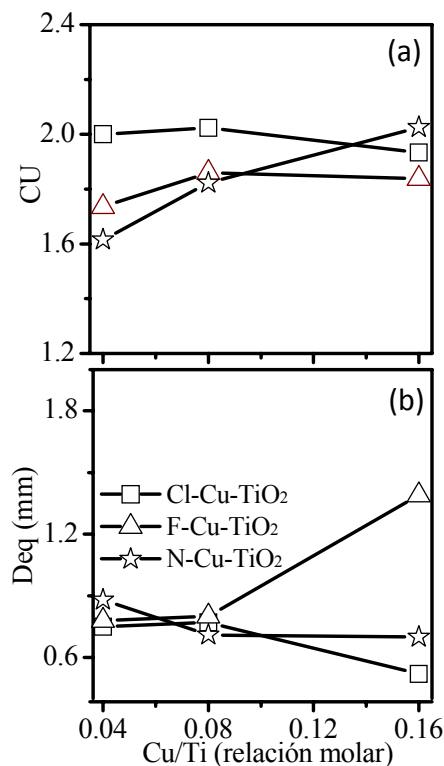


Figura 5.10. Efecto del precursor de Cu en el: (a) Coeficiente de uniformidad y, (b) diámetro equivalente en pellets de Cu_xO-TiO₂

Estas tendencias, que concuerdan con lo obtenido en el tamaño de cristal obtenido por DRX (Fig. 5.1d), sugieren que las mayores fracturas de los pellets, así como la mayor densidad está relacionada con el aumento de bordes por diámetro de cristal más pequeño. La Fig. 5.11 esquematiza la posible ruta de formación de pellets. El tamaño de cristal pequeño genera más bordes para fractura, y la menor compactación de los pellets obtenidos con CuCl₂ como precursor con respecto a los obtenidos con Cu(NO₂)₃ origina un menor tamaño de pellet a Cu/Ti = 0.16 (Fig. 5.11a). La mayor compactación de los pellets obtenidos con Cu(NO₃)₂ origina mayor unión entre cristales y las fracturas son menores que en los pellets obtenidos con CuCl₂ como precursor. En pellets de Cu(HCO₂)₂, a pesar de la menor compactación, el tamaño de cristal mayor origina menor cantidad de bordes para las fracturas y origina pellets de mayor tamaño.

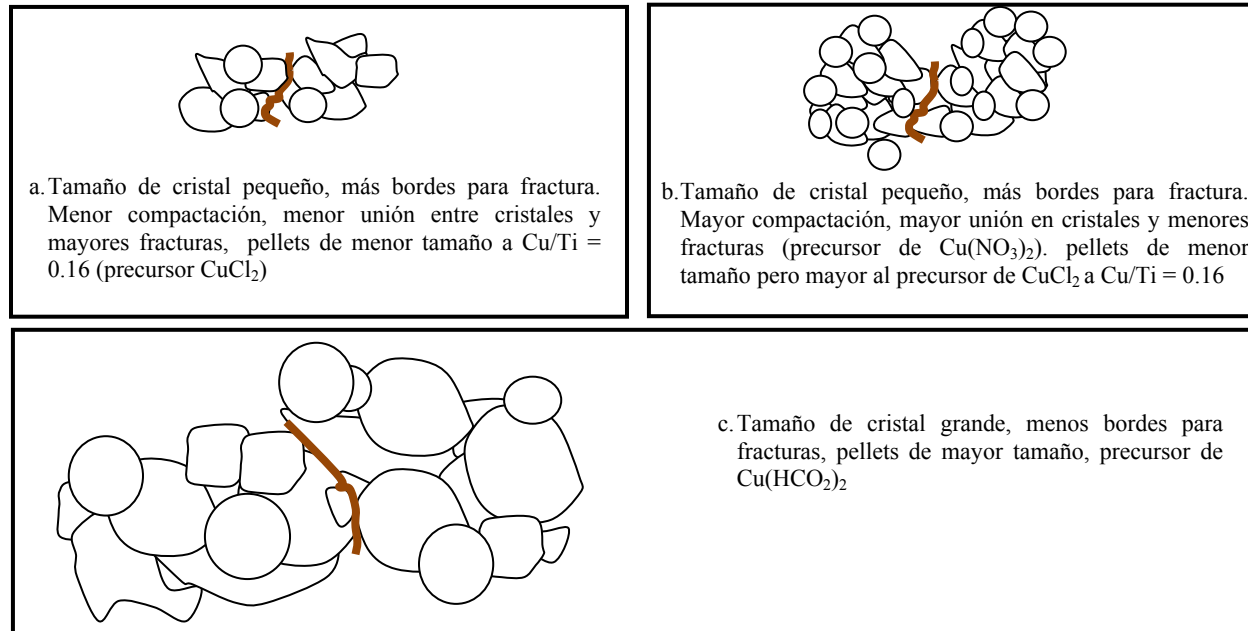


Figura 5.11. Esquematación de la influencia del tamaño de cristal, forma y compactación en el tamaño de pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$

5.3 Caracterización secundaria de pellets y membranas

5.3.1 Caracterización de superficie

La Figs. 5.12 y 5.13 muestran las isotermas de adsorción-desorción y distribución del volumen de poro de pellets de TiO_2 , $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ y $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ 1D. Como se puede observar en las figuras, todos los materiales mostraron isotermas con histéresis del tipo IV (para pellets tipo H1, para nanoestructuras del tipo H3, reportadas en el anexo 1), indicativo de mesoporosidad. En pellets obtenidos con $\text{Cu(HCO}_2)_2$, como precursor, se incrementó la adsorción N_2 con el aumento del Cu; en concordancia con su menor compactación. En contraste, el aumento de Cu en precursores inorgánicos disminuyó la adsorción de N_2 . El $\text{Cu(NO}_3)_2$ fue el más sensible al incremento de la relación molar Cu/Ti , esto se vio reflejado principalmente en la disminución Øp . La isoterma de adsorción-desorción de nanoestructuras de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ 1D obtenidas de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2/\text{AAO}$ con 5.5 h de inmersión y $\text{Cu/Ti}=0.16$, mostrada en la Fig. 5.13a, no existió la parte asintótica al final de la P/Po, señal de macroporosidad. Los pellets de TiO_2 libres de Cu reportaron el más alto volumen de adsorción (~ 170 cc/g). El volumen de gas adsorbido tuvo el siguiente comportamiento: pellets de $\text{Cu}_x\text{OTiO}_2 < \text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ 1D < pellets de TiO_2 .

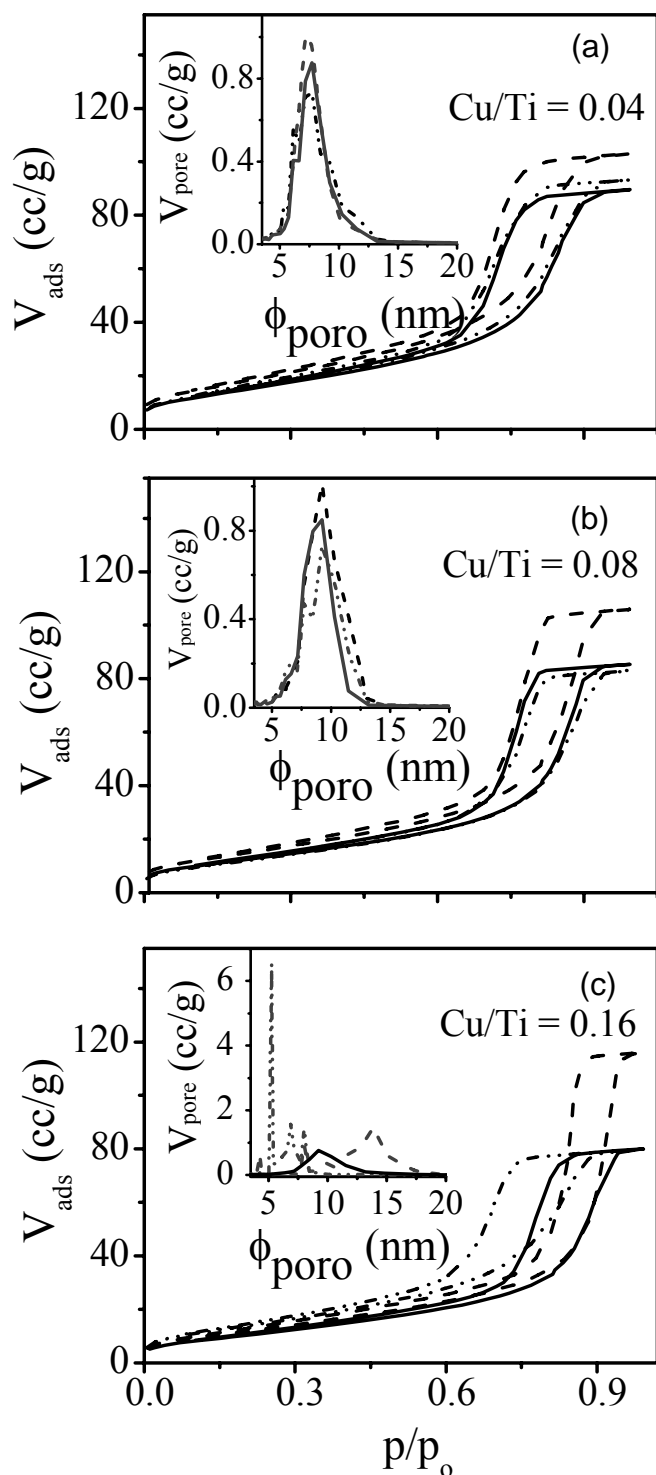


Figura 5.12. Isothermas de adsorción-desorción de pellets de Cu_xO-TiO_2 con (---) $Cu(HCO_2)_2$, (-·-·-) $Cu(NO_3)_2$, (—) $CuCl_2$ como precursores de Cu. $H^+/Ti = 0.18$, $H_2O/Ti = 4.8$, etanol/Ti = 45

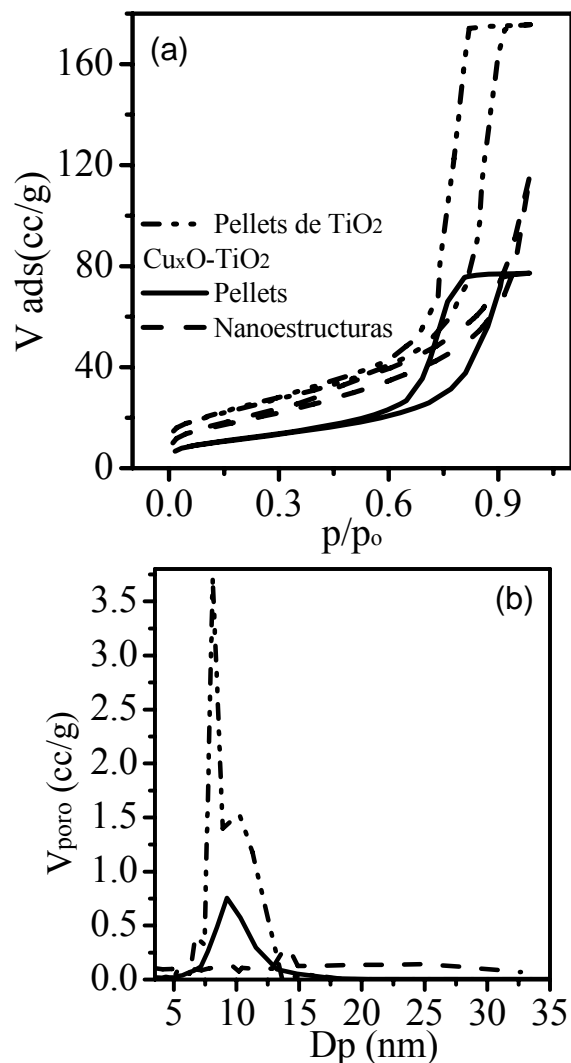


Figura 5.13. (a) Isothermas de adsorción-desorción y, (b) distribución de volumen de poro de pellets de TiO_2 y Cu_xO-TiO_2 y Cu_xO-TiO_2 1D. En pellets $H^+/Ti = 0.18$, $H_2O/Ti = 4.8$; en nanoestructuras 1D, 5.5 h de inmersión de membrana, $H^+/Ti = 0.13$, $H_2O/Ti = 1.2$, etanol/Ti = 45, $CuCl_2$ como precursor de Cu

La Fig. 5.13b muestra la distribución de volumen de poro de los pellets y nanoestructuras. Los pellets de TiO₂ mostraron una distribución de poro bimodal con picos del $\bar{\phi}_p$ en 8 y 11 nm; mientras que los pellets de Cu_xO-TiO₂ (insertos de la Fig. 5.12) con las mas bajas relaciones Cu/Ti mostraron similitud. Sin embargo, a Cu/Ti = 0.16 cada precursor de Cu tuvo una distinta distribución de volumen de poro: Los pellets sintetizados con Cu(HCO₂)₂ cambiaron a valores de $\bar{\phi}_p$ más grande (14 nm), el Cu(NO₃)₂ a valores más bajos (4 nm). El comportamiento de los pellets en el análisis de superficie también puede ser explicado utilizando la Fig. 5.11. La menor compactación y el mayor tamaño de cristal de pellets obtenidos con el precursor orgánico, permiten la generación de $\bar{\phi}_p$ grande; en contraste, debido a su tamaño de cristal más pequeño y a su mayor compactación, los pellets obtenidos con Cu(NO₃)₂, provocan el tamaño de poro más pequeño. En pellets obtenidos con el CuCl₂ como precursor, la menor compactación de los pellets obtenidos con CuCl₂, le permite no cambiar el $\bar{\phi}_p$ a Cu/Ti = 0.16, a pesar de su tamaño de cristal pequeño (el tamaño de cristal tiende a disminuir con el aumento de la relación cu/Ti en pellets obtenidos con precursores inorgánicos).

En el Cu_xO-TiO₂ 1D Existieron poros en el intervalo de 2 a ~35 nm (Fig. 5.13b), es decir hubo mucha mesoporosidad pero variabilidad en el tamaño de poro, aunque el pico principal se ubicó en 15 nm. La figura 5.14 muestra la repetitividad de la síntesis ya que compara los resultados de tres lotes distintos Con Cu/Ti = 0.16 y CuCl₂ como precursor. También se realizaron repeticiones para pellets obtenidos con Cu(HCO₂) y Cu(NO₃)₂ los resultados del área superficial por BET y NLDFT, mientras que en la distribución, volumen y diámetro de poro se utilizó el modelo BJH.

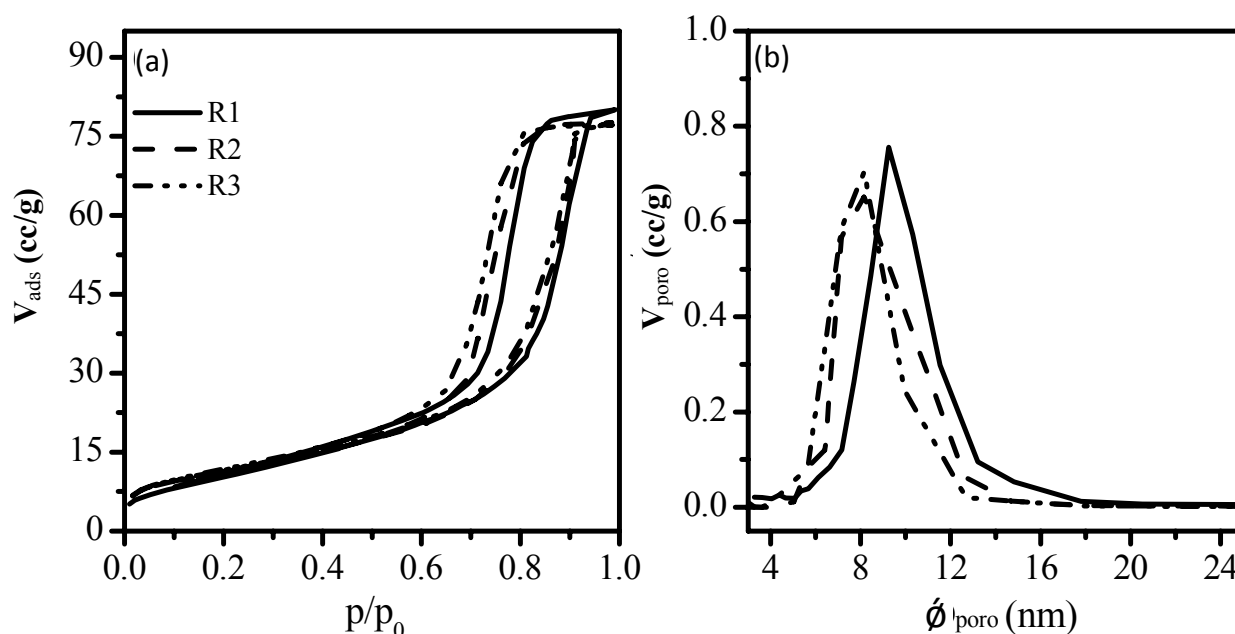


Figura 5.14. Isothermas de adsorción-desorción (a) y perfil de poro (b), de tres lotes de pellets de Cu_xO-TiO₂. CuCl₂ (II) como precursor de Cu, Cu/Ti = 0.16, H⁺/Ti = 0.18, H₂O/Ti = 4.8, etanol/Ti = 45

la estimación de este parámetro. Otra diferencia entre los pellets obtenidos con Cu(I) y los obtenidos con Cu(II) es el mayor tamaño de poro encontrado en los últimos, efecto inducido por las diferencias en técnica de calcinado, ya que en los primeros se incremento la temperatura 1°C/min; mientras que en los últimos el incremento fue de 10°C/10 min.

Para todos los materiales dopados con cobre, el $A_{S_{NLDFT}}$ estuvo en el intervalo de 32-51 m²/g con el valor más alto para el precursor de cobre orgánico. El $A_{S_{NLDFT}}$ de los pellets de TiO₂ libre de Cu fue de 70 m²/g y el de las nanoestructuras de 51 m²/g. Hubo similitud en el tamaño de poro con los tres precursores de Cu y bajas relaciones Cu/Ti, obteniéndose tamaños de poro entre 7 – 9 nm. A relaciones molares Cu/Ti = 0.16 los diámetros de poro mostraron mayor variabilidad como fue explicado.

Tabla 5.2. Resumen del análisis de superficie de pellets y nanoestructuras de Cu_xO-TiO₂

| Material | Cu/Ti (mol/mol) | $A_{S_{BET}}$ (m ² /g) | C | $A_{S_{NLDFT}}$ (m ² /g) | $\bar{\phi}_{BJH}$ (nm) | $V_{P_{BJH}}$ cc/g |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|----|--|----------------------------|-----------------------|
| Pellet- TiO ₂ | 0.00 | 85 | 45 | 70 | 8, 11 | 0.28 |
| Pellet-F-Cu-TiO ₂ | 0.04 | 68 | 54 | 51 | 7.2 | 0.17 |
| Pellet-N-Cu-TiO ₂ | 0.04 | 55 | 54 | 44 | 7.2 | 0.17 |
| Pellet-Cl-Cu-TiO ₂ | 0.04 | 46 | 45 | 38 | 7.7 | 0.18 |
| Pellet-F-Cu-TiO ₂ | 0.08 | 59 | 45 | 45 | 9.2 | 0.15 |
| Pellet-N-Cu-TiO ₂ | 0.08 | 45 | 45 | 35 | 9.2 | 0.13 |
| Pellet-Cl-Cu-TiO ₂ | 0.08 | 53 | 42 | 42 | 8.6 | 0.13 |
| Pellet-F-Cu-TiO ₂ | 0.16 | 56 | 48 | 43 | 14 | 0.14 |
| Pellet-N-Cu-TiO ₂ | 0.16 | 46 | 54 | 37 | 4.3 | 0.14 |
| Pellet-Cl-Cu-TiO ₂ | 0.16 | 40 | 42 | 32 | 9.2 | 0.130 |
| Nanoestructura-Cl-Cu-TiO ₂ | 0.16 | 69 | 45 | 51 | 15 | --- |

5.3.2 EIE de pellets y membranas

La tabla 5.3 muestra los valores y los elementos de los circuitos equivalentes encontrados para membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO obtenidas por inmersión. En todos los casos la chi-sqrd estuvo en valores entre 7E-3 y 1E-4, lo que da confiabilidad en la simulación de los datos experimentales. Para Cu_xO-TiO₂/AAO se obtuvieron circuitos equivalentes del tipo (R1(Q1C2) y R1(Q1[Q2C3]) con el primero describiendo el comportamiento de membranas con Cu/Ti de 0.04 y 0.08, y el segundo el comportamiento de las membranas con Cu/Ti de 0.16. Las capacitancias estuvieron en el orden de las esperadas para la capacitancia de la doble capa (μF) y; para Cu/Ti = 0.04 y 0.08 parece aumentar con el tiempo de inmersión, siguiendo un recubrimiento

progresivo de los poros del AAO. El valor de R corresponde a la resistencia del ITO y el electrolito, y en todos los casos estuvo en el intervalo bajo de 23-40 Ω . El carácter capacitivo es determinante en la respuesta de las membranas con elementos de fase constante (CPE), indicando rugosidad de los electrodos y/o presencia de procesos difusivo ($n \sim 0.5$).

Tabla 5.3. Valores de los elementos de circuitos equivalentes obtenidos por simulación de mediciones de EIE a membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO

| Cu/Ti | Tiempo de Inmersión, (h) | Circuito equivalente | R (ohm) | CPE1 F | n1 | CPE2 F | n2 | C F |
|-------|--------------------------|----------------------|---------|----------|------|--------|------|---------|
| 0.04 | 3.5 | R(QC) | 40 | 4.15E-6 | 0.80 | ---- | ---- | 1.2 E-6 |
| 0.04 | 4.5 | R(QC) | 34 | 4.16E -6 | 0.71 | ---- | ---- | 1.8 E-6 |
| 0.04 | 5.5 | R(QC) | 23 | 4.8E-6 | 0.77 | ---- | ---- | 2.1 E-5 |
| 0.08 | 3.5 | R(QC) | 30 | 3.74E-6 | 0.82 | ---- | ---- | 1.0 E-6 |
| 0.08 | 4.5 | R(QC) | 28 | 4.2E-6 | 0.76 | ---- | ---- | 1.3 E-6 |
| 0.08 | 5.5 | R(QC) | 35 | 3.9E-6 | 0.69 | ---- | ---- | 1.5 E-6 |
| 0.16 | 3.5 | R(Q[QC]) | 40 | 2.7 E-6 | 0.92 | 2.8E-6 | 0.33 | 2.3E-6 |
| 0.16 | 4.5 | R(C[QC]) | 40 | 1.1 E-6 | 1.0 | 5.2E-6 | 0.5 | 2.53E-6 |
| 0.16 | 5.5 | R(C[QC]) | 39 | 2.1 E-6 | 1.0 | 1.8E-6 | 0.5 | 2.4E-6 |

La Tabla 5.4 muestra los circuitos equivalentes utilizados para simular la impedancia y los valores de los elementos, de pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂ con relaciones molares de 0.04 a 0.16 y a pH del electrolito entre 6-3. Con relaciones molares Cu/Ti de 0.04 y 0.08 a todos los pH, se encontraron los circuitos RQ y R(Q[QC]), excepto para pellets con Cu/Ti = 0.08 y pH 3 donde un capacitor cambió por un resistor. Los pellets con relación molar Cu/Ti = 0.16 mostraron circuitos equivalentes más variables aumentando su complejidad al disminuir el pH. Los valores de la resistencia R1 estuvieron entre 64 y 551 ohms, teniendo valores más altos los pellets con mayor contenido de Cu y pH más bajo. Los pellets de Cu-TiO₂ con Cu/Ti = 0.04 mostraron una disminución en la resistencia al disminuir el pH. Cuando se presentó una segunda resistencia, R2, ésta estuvo en el $\sim 10^4$ para pellets con Cu/Ti = 0.08, pH 3 y para Cu/Ti = 0.16 y pH 5. Los CPE1 y CPE2 estuvieron en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-9} F, con n1 en 0.55- 0.94, y n2 entre 1-0.38. Los capacitores estuvieron en el intervalo de 10^{-7} - 10^{-8} F.

Tabla 5.4. Valores de los elementos de circuitos equivalentes obtenidos por simulación de mediciones de EIE en pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂/AAO

| Cu/Ti | pH | Circuito Eq. | R (ohm) | R (ohm) | CPE1 | n1 | CPE2 | n2 | C | CPE4 | n4 |
|-------|----|--------------|---------|---------|--------|------|---------|-------|---------|--------|------|
| 0.0 | 5 | RQ | 78 | ---- | 5.2E-7 | 0.92 | ----- | ---- | ---- | | |
| 0.0 | 4 | R(Q[QC]) | 102 | ---- | 2.4E-7 | 0.93 | 9.7E-6 | 0.5 | 1.4E-7 | ---- | ---- |
| 0.0 | 3 | R(Q[QC]) | 73 | ---- | 6.6E-7 | 0.94 | 5.1E-6 | 0.5 | 5.1E-7 | ---- | ---- |
| 0.04 | 6 | RQ | 142 | ---- | 2.0E-7 | 0.90 | ---- | ----- | ---- | ---- | ---- |
| 0.04 | 5 | RQ | 138 | ---- | 2.6E-7 | 0.87 | ---- | ----- | ---- | ---- | ---- |
| 0.04 | 4 | RQ | 98 | ---- | 8.1E-7 | 0.86 | ---- | ----- | ---- | ---- | ---- |
| 0.04 | 3 | RQ | 65 | ---- | 1.4E-6 | 0.86 | ---- | ----- | ---- | ---- | ---- |
| 0.08 | 6 | RQ | 79 | ---- | 1.6E-6 | 0.78 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| 0.08 | 5 | R(QW) | 128 | ---- | 3.0E-7 | 0.74 | 2.1E-7 | 0.5 | ---- | ---- | ---- |
| 0.08 | 4 | R(Q[QC]) | 295 | ---- | 4.0E-7 | 0.65 | 1.97E-6 | 0.41 | 2.9E-7 | ---- | ---- |
| 0.08 | 3 | R(Q[RQ]) | 551 | 1.74E4 | 1.7E-7 | 0.71 | ---- | ---- | 1E-8 | ---- | ---- |
| 0.16 | 6 | R(QC) | 258 | ---- | 4.4E-8 | 0.73 | ---- | ---- | 1.5E-8 | ---- | ---- |
| 0.16 | 5 | R(Q[RQ]) | 213 | 2.3E4 | 2.0E-7 | 0.82 | 4.2E-7 | 0.82 | ---- | ---- | ---- |
| 0.16 | 4 | R(QC[CQ]) | 550 | ---- | 7.0E-9 | 0.55 | 2E-9 | 1.0 | 1.85E-7 | 2.9E-7 | 0.56 |
| 0.16 | 3 | R(RQ[QC]) | 364 | 1.93E-6 | 1.2E-7 | 0.82 | 3.9E-7 | 0.38 | 1.8E-8 | --- | --- |

CuCl₂ como precursor de Cu. Cu/Ti en el intervalo de 0.04- 0.16, H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45.

La Fig. 5.15 muestra la complejidad de algunos de los circuitos encontrados que validan los diferentes elementos con procesos fisicoquímicos que dependen de la porosidad, grado de orden, presencia de Cu y pH interfacial. En general sigue predominando la respuesta capacitiva, los elementos indicativos de rugosidad y procesos difusivos ($n \sim 0.5$), estos últimos en los pellets de TiO₂ sin Cu o con relaciones Cu/Ti ≥ 0.08

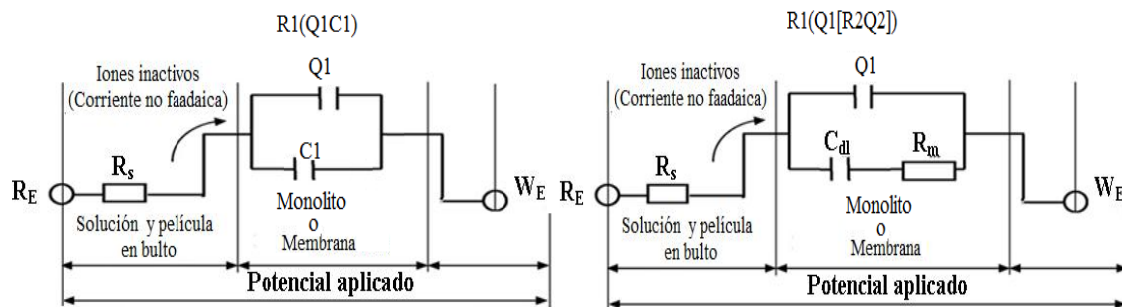


Fig. 5.15. Circuitos representativos encontrados en la simulación de datos obtenidos por EIE.

5.3.3 Caracterización óptica de pellets y membranas

Para obtener la brecha prohibida de los materiales se realizó la corrección por porosidad (capítulo 3 en 3.2.1) y se graficó $(\alpha cE)^2$ contra E , con lo que se asumen transiciones directas. La figura 5.16 muestra los resultados de la reflectancia difusa, transmitancia y determinación de las brechas prohibidas, en membranas de TiO₂/AAO y de Cu_xO-TiO₂/AAO en función del tiempo de inmersión y de la relación molar Cu/Ti. Las figuras 5.16-(a)-(c) se refieren al TiO₂ sin Cu y en ellas es posible apreciar que la reflectancia aumenta con el tiempo de inmersión además, existe un corrimiento sustancial en el umbral de absorción en las curvas de transmitancia una vez que se depositó el TiO₂; la tendencia de la brecha de energía relativa al tiempo de inmersión no parece significativa y si dentro del error experimental. Los valores concuerdan con lo reportado para el TiO₂. La reflectancia es mayor a menor tiempo de inmersión y es a 3.5 h donde se tiene la mayor brecha de energía. Las curvas de reflectancia y transmitancia de materiales dopados con Cu no parecen seguir una tendencia única con respecto al tiempo de inmersión (Figs. 5.16 (d)-(i)). A mayor contenido de Cu (Figs. 5.16 (j)-(l)) la tendencia se revierte, dando un comportamiento similar a la titania sin dopar, excepto que los umbrales de absorción de las curvas de transmitancia se corren a menores longitudes de onda a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Este comportamiento se reflejó como un quiebre en la curva del modelo de transición directa, dando dos valores de brecha de energía que pueden ser atribuidos a la contribución del TiO₂ y compuestos de Cu. El efecto del tiempo de inmersión en la brecha de energía es mas claro a relaciones Cu/Ti = 0.16, corrimiento al rojo, excepto para la relación Cu/Ti = 0.16, donde se obtienen valores tan bajos como 2.5-2.6 eV.

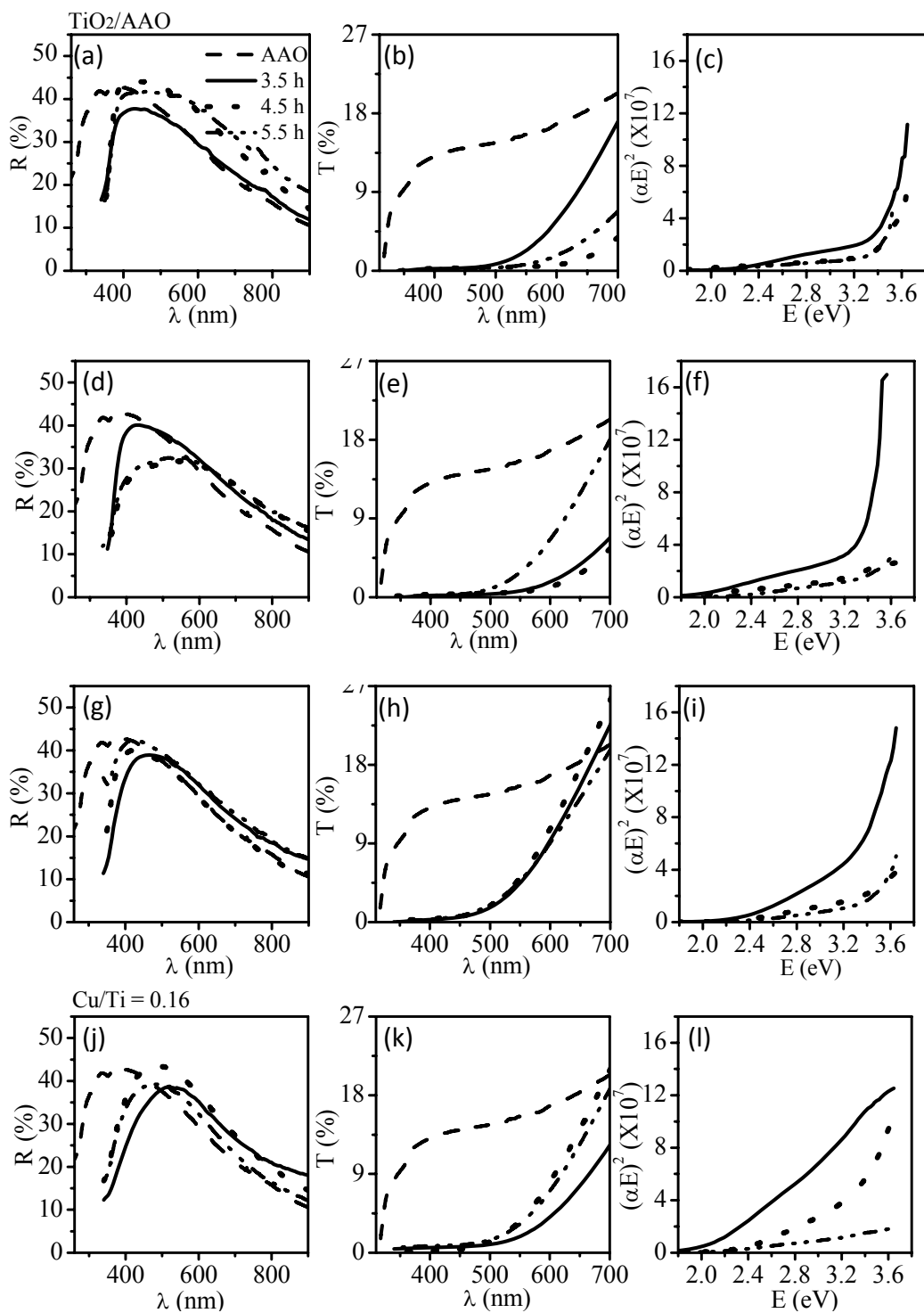


Figura 5.16. Espectros de (a) Reflectancia difusa, (b) transmitancia y (c) brecha prohibida de membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO con de CuCl₂ como precursor de Cu. Cu/Ti en el intervalo de 0.04- 0.16, H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, etanol/Ti = 45.

La tabla 5.5 resume los valores de brecha de energía encontrados. Los valores de brecha prohibida de las fases de Cu, estuvieron en el intervalo de 1.9-2.2 eV. En membranas con Cu/Ti = 0.04 se corren a valores ligeramente mayores que en membranas con mayor contenido de Cu, obteniéndose para Cu/Ti = 0.08, Eg entre 2.3-2.4 eV y para Cu/Ti = 0.16, Eg entre 2.06-2.31 eV. Estos valores coinciden con valores reportados para materiales de tamaño nanométrico del CuO [188], ya que la brecha prohibida del CuO en bulto es de 1.2 eV. Por otra parte, la brecha de banda asignada al TiO₂ estuvo en el intervalo de 3.32-3.24

Tabla 5.5. Brecha prohibida de TiO₂ y CuO en de TiO₂/AAO y Cu_xO-TiO₂/AAO con CuCl₂ como precursor

| T (h) | Eg1 (eV) Cu/Ti | | | | Eg2 (eV) Cu/Ti | | |
|----------|-------------------|------|------|------|-------------------|------|------|
| | 0.0 | 0.04 | 0.08 | 0.16 | 0.04 | 0.08 | 0.16 |
| 3.5 | 3.24 | 3.28 | 3.12 | 2.53 | --- | 2.3 | 2.07 |
| 4.5 | 3.32 | 2.98 | 3.12 | 3.08 | 1.9 | 2.3 | 2.31 |
| 5.5 | 3.30 | 3.12 | 3.25 | 2.60 | 2.2 | 2.4 | 2.06 |

Con respecto a las propiedades ópticas de los pellets, las figuras 5.17 y 5.18 muestran los espectros de reflectancia difusa y la determinación de la brecha prohibida (asumiendo transiciones directas e indirectas) de pellets obtenidos con CuCl₂ y Cu(HCO₂)₂, respectivamente. El contenido de Cu, en los espectros de absorción, causa el corrimiento al rojo en la brecha de energía y en transiciones directas parece correlacionar con el aumento de la relación Cu/Ti. El Eg de los compuestos de Cu es menor a lo esperado (CuO = 1.2 eV en bulto), pero coincide con lo reportado por López y colaboradores [109]. La dependencia del pico cercano a 1.5 eV al contenido de Cu, está relacionada a transiciones energéticas del Cu²⁺ [127-128], y la absorción a 2.75 eV, más notoria en pellets a partir de Cu(HCO₂)₂, y ha sido relacionada a transferencias de carga interfacial de la banda de valencia del TiO₂ al Cu(II) (esto es, a la presencia de Cu(I) producto de la reducción de CuO) [127-128], y/o al band gap de CuO tipo p nanométrico [5, 6].

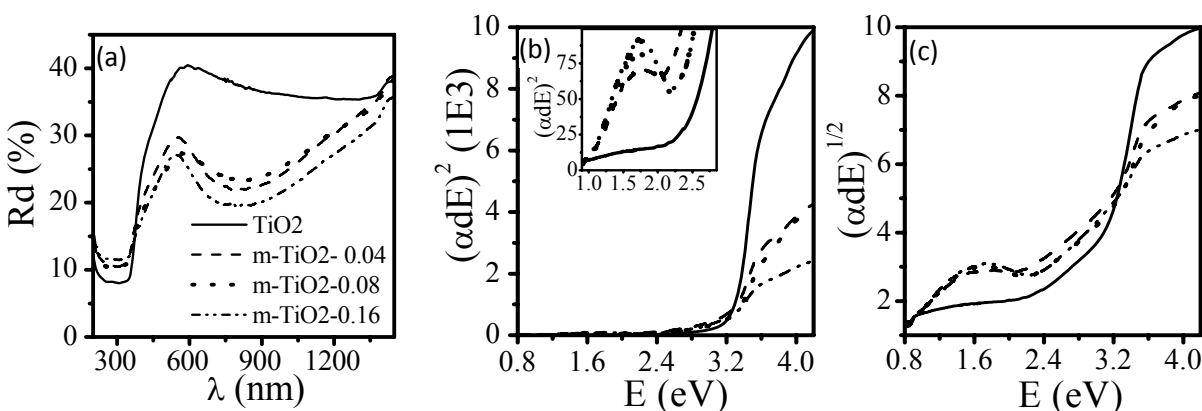


Figura 5.17. Espectro de efectancia difusa (a), y brecha prohibida, en transiciones directas (b) e indirectas (c), de pellets de TiO₂ y Cu-TiO₂ con CuCl₂ como precursor de Cu, H⁺/Ti = 0.18, H₂O/Ti = 4.8, etanol/Ti = 45

Tabla 5.6. Brecha prohibida de TiO₂ y CuO de pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂. (CuCl₂ como precursor)

| Cu/Ti | E _g ^{titania} (eV) | E _g ^{CuO} (eV) |
|-------|--|------------------------------------|
| 0 | 3.30 | --- |
| 0.04 | 3.24 | 1.02 |
| 0.08 | 3.22 | 1.06 |
| 0.16 | 2.15 | 1.05 |

Contrario a lo observado en pellets provenientes de sales de Cu inorgánicas, los materiales formados con precursores orgánicos del tipo del formiato muestran correlaciones claras en relación al contenido de Cu, tanto en el modelo de transición directa como indirecta. A mayor contenido de cobre existió un efecto sensibilizador que se resume en la tabla 5.6 y que parece afecta directamente la brecha de banda del TiO₂.

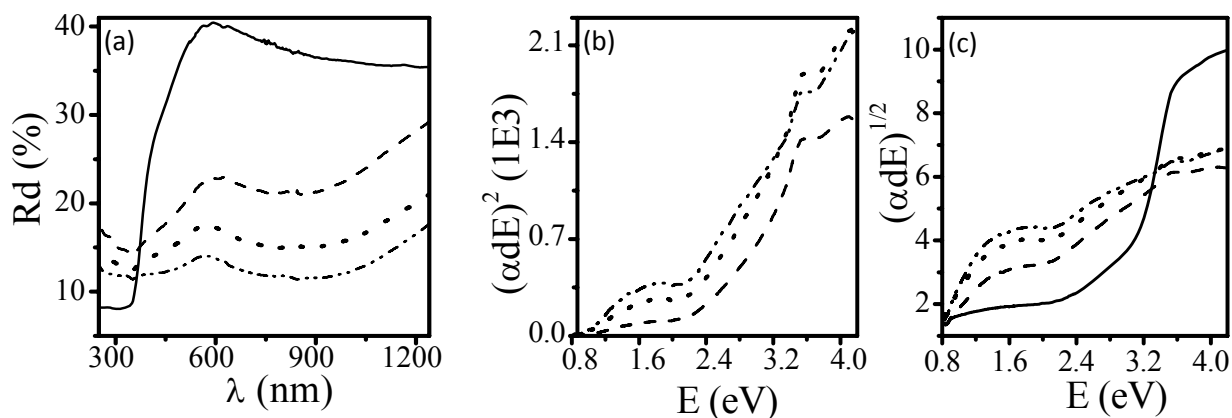


Figura 5.18. Espectro de reflectancia difusa (a), y brecha prohibida, en transiciones directas (b) e indirectas (c), de pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂ con Cu(HCO₂)₂ como precursor de Cu. H⁺/Ti = 0.18, H₂O/Ti = 4.8, etanol/Ti = 45

5.4 Discusión de resultados

Los resultados en la microscopía de transmisión de electrones de pellets mostraron a materiales con tamaño de cristal nanométrico con un pico máximo en 11 nm para la titania, cercano a lo encontrado por DRX. Además fue notable la presencia de cristales esféricos, forma diferente a la titania o al CuO; esta estructura corresponde más bien a fases cúbicas, como el Cu₂O, sin embargo no se obtuvo señal por DRX del Cu₂O y debido a las condiciones de síntesis es poco probable la

presencia de este en los materiales. Los materiales se asemejan a estructuras tipo esponja con porosidad aleatoria, en conglomerados milimétricos formados por las uniones entre cristales de TiO₂ o Cu_xO-TiO₂. El análisis por DRX y la indexación por MET mostró que las fases de cobre predominantes en los pellets de Cu_xO-TiO₂ fueron el CuO y Cu(OH)₂. Por mediciones de DRX, en pellets formados con precursores de Cu inorgánicos se observó una disminución de tamaño de cristal de la anatasa con el aumento de la relación Cu/Ti, en contradicción con la disminución observada en pellets provenientes de precursores de Cu orgánico. Con estos resultados y los encontrados en el capítulo 4, donde el tamaño de cristal disminuye al adicionar CuCl, fue posible proponer un mecanismo en el que se relaciona la sensibilización de la titania, al introducirse el Cu en la red, y la acidificación del sistema con el comportamiento del tamaño de cristal: la disminución del tamaño de cristal con el precursor de Cu(I) y aumento con los precursores de Cu(II). La generación de ácidos fuertes en precursores inorgánicos, causa una disminución de tamaño con el aumento de la relación Cu/Ti, mientras que con el precursor orgánico se genera un ácido débil. Mediante el análisis por ATG y complementado con el coeficiente de uniformidad obtenido por granulometría, se observó que los pellets obtenidos con Cu(NO₃)₂, son más sensibles al aumento de la relación Cu/Ti, y con el ATG se observó que existe una disminución de las velocidades de hidrólisis y condensación, producto de la mayor acidificación por el mayor dopado del mismo (mayor caída en el tamaño de cristal con el aumento de la relación Cu/Ti, a pesar de que el HNO₃ generado es menos fuerte que el CuCl₂). El análisis granulométrico mostró diámetros equivalentes entre 1.5 y 0.5 mm teniendo valores más pequeños los pellets obtenidos con precursores de cobre inorgánico. La mayor compactación y menor tamaño de cristal de pellets obtenido con Cu(NO₃)₂, a relación Cu/Ti = 0.16, generó un material con menor adsorción de N₂, y tamaño de poro y As, en contraste con el precursor de Cu orgánico, que debido a su mayor tamaño de cristal y menor compactación, generó los valores más altos en adsorción de N₂, tamaño de poro y As.

Las isotermas de las nanoestructuras 1D también mostraron histéresis, con tamaño de poros en 4-35 nm, indicativo de la mesoporosidad interna de los nanomateriales y de la debida al ensamble de las estructuras 1D (esto es porosidad en el interior de las nanoestructuras 1D). Aunque también hubo indicios de macroporosidad (porosidad de los tubos formados en los poros de AAO)

Los espectros de EIE de pellets de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂ y membranas de TiO₂/AAO y Cu_xO-TiO₂/AAO, elaborados con CuCl₂, sugirieron fenómenos debidos a rugosidad de los electrodos y difusión en poros. En los materiales soportados en AAO no fue evidente la presencia de capacitores que pudieran correlacionarse con las propiedades de los semiconductores de TiO₂, en contraste, los pellets de Cu_xO-TiO₂, mostraron elementos de fase constante con valores en los nF que pueden ser correlacionados con la zona de espacio de carga del semiconductor (agotamiento). En pellets, se puede decir que existió una dependencia de la conductividad iónica/electrónica a la presencia del cobre y al pH de la solución electrolítica. Una posible explicación de las diferencias encontradas en pellets y membranas podría ser las dimensiones de los materiales 1D donde el largo de los nanotubos hace dominante la capacitancia de la

doble capa, mientras que en los pellets abunda la presencia de material manométrico que permite detectar la contribución de las propiedades semiconductoras

La caracterización óptica de pellets de Cu_xO-TiO₂ y membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO obtenidas con el precursor CuCl indicaron tamaños de cristal más pequeños de CuO en membranas y poco efecto del Cu en la brecha prohibida del TiO₂, excepto para relaciones molares Cu/Ti = 0.16. En general los pellets de Cu_xO-TiO₂ con el precursor de Cu orgánico mostraron valores de brecha prohibida con tendencias más clara que los obtenidos con el CuCl₂ como precursor. A mayor contenido de cobre los materiales producidos con precursores orgánicos mostraron un corrimiento al rojo mayor con el aumento de la relación Cu/Ti, además de la posible producción de Cu₂O por la reducción del CuO.

Fue evidente que el tipo de precursor de Cu juega un papel importante en las características estructurales, morfológicas, ópticas y de conductividad electrónica e iónica de membranas y pellets. Existieron diferencias en tamaños de cristal de membranas y pellets obteniéndose mayores tamaños de cristal en membranas (~25 nm) que en pellets (~10nm). lo que puede ser una propiedad clave que beneficia a los pellets con respecto a las membranas como se analizará en el capítulo 6.

En el caso del Cu(I), este mostró una gran sensibilización de membranas y con ello una mayor desestabilización de las mismas obteniendo además de las nanoestructuras 1D, nanoláminas y nanohilos de Cu_xO-TiO₂. Caso contrario en nanoestructuras de Cu_xO-TiO₂ 1D obtenidas con CuCl₂ como precursor de Cu, en las que se vio poca desestabilización de los nanotubos y nanovarillas sin llegarse a apreciar la formación de nanohilos y solo unos pocos nanoláminas en TiO₂ 1D con Cu/Ti = 0.16.

Los materiales 1D mostraron diferente comportamiento en su brecha prohibida con respecto a los pellets. En los pellets fue notorio la formación de un abultamiento a E pequeña (1.5 eV), mientras que en membranas la formación de dos quiebres evidenció la formación de TiO₂ sensibilizado y CuO con tamaño manométrico.

6 APLICACIÓN DE MATERIALES: CATALISIS/FOTOCATALISIS

En este capítulo se describe el desempeño en catálisis y fotocatalisis de los mejores nanomateriales de TiO₂ sensibilizado con precursores de Cu(II) y cuya síntesis y caracterización se discutió en detalle en capítulos anteriores. Se seleccionaron dos reacciones modelo de relevancia ambiental:

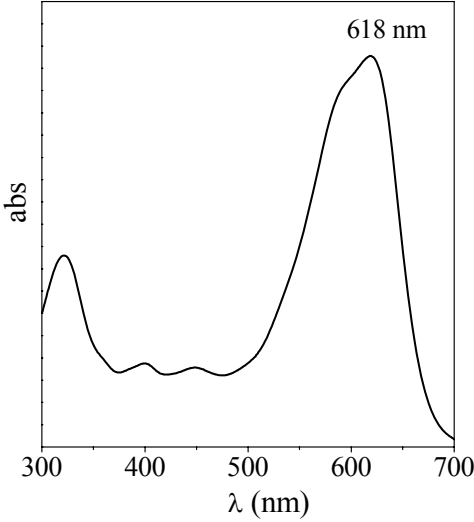
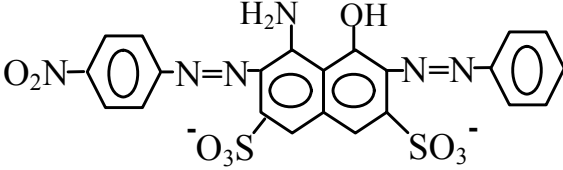
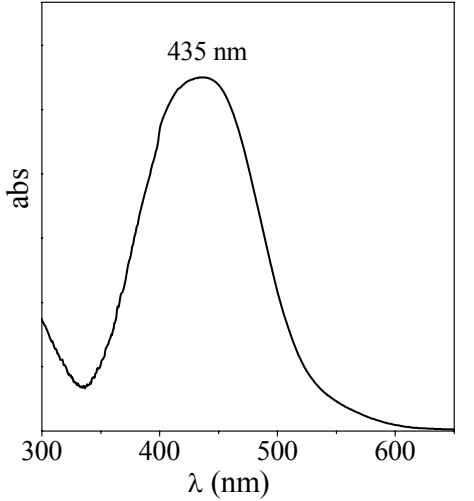
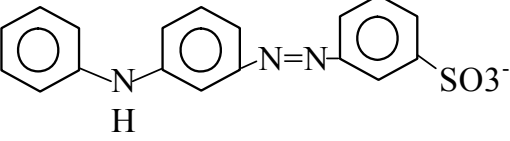
- (a) *La decoloración de aguas con colorantes tipo azo*
- (b) *Reducción fotocatalítica de CO₂*

En el primer objetivo se optimizaron los parámetros de reacción utilizando pellets elaborados bajo condiciones de síntesis iguales pero variando la relación Cu/Ti. Se estudió el efecto de la geometría y orden de los poros al comparar el desempeño de membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO y pellets de Cu_xO-TiO₂. Para el segundo objetivo se utilizaron únicamente los pellets Cu_xO-TiO₂

6.1 Catálisis y fotocatalisis heterogénea oxidativa de colorantes en soluciones acuosas

Se eligieron a los colorantes Negro Ácido 1 (NA1) y Amarillo Ácido 36 (AA36) tomando en cuenta su dificultad de degradación por procesos de tratamiento convencionales y por su frecuencia de uso en industrias como la textil, de cosméticos, entre otras. La Tabla 6.1 presenta los espectros de absorción, fórmulas químicas y características de nomenclatura y composición química de los colorantes negro ácido 1 (NA1) y amarillo ácido 36 (AA36) [3].

Tabla 6.1. Características de los colorantes Negro Ácido 1 (NA1) y Amarillo Ácido 36

| Espectro de absorción | Datos de identificación y Estructura Química |
|--|--|
|  | <p> No. CAS:1064-48-8 No. C.I.: 20470 Nombre C.I.: Negro Ácido 1 λ max (nm): 618 contenido de tinte (%): 50 Color: azul oscuro intenso Tipo de tinte diazo Fórmula: $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$ </p>  |
|  | <p> No. CAS: 587-98-4 No. C.I.: 13065 Nombre C.I.: Amarillo Ácido 36 λ max (nm): 420 contenido de tinte (%): 50 Color: Rojo-amarillo Tipo de tinte Monoazo Fórmula: $C_{18}H_{14}N_3NaO_3S$ </p>  |

Para el monitoreo de las reacciones se obtuvieron curvas de calibración de NA1 y AA36 mediante espectroscopia UV-Vis, utilizando las longitudes de onda de los picos de absorción más pronunciados, 618 nm para NA1 y 435 para AA36. En pruebas de actividad catalítica se comparó a los pellets de TiO_2 y de Cu_xO-TiO_2 con el TiO_2 P25 de Degussa. Los experimentos se realizaron bajo condiciones de iluminación del laboratorio (luz difusa, 0.4 W/m^2), con 3.4 g/L de H_2O_2 , $T = 80^\circ\text{C}$, $[NA1] = 100 \text{ mg/L}$, $[pellets] = 0.5 \text{ g/L}$ y $Cu/Ti = 0.08$. La Fig. 6.1 muestra fotos en los que

se aprecia que tanto los pellets de TiO_2 como el TiO_2 P25 no tienen actividad aparente con las condiciones de iluminación (Figs. 6.1a-b). En contraste, los pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ decoloraron a NA1 rápidamente, mostrando una coloración naranja después de 15 min y la decoloración total en 25 min (Figs. 6.2c-e). A 80°C la decoloración por adsorción fue despreciable con pellets. No se realizaron pruebas de adsorción en el TiO_2 de Degussa, sin embargo, a temperatura ambiente se apreció que los polvos de este material se tiñeron de azul, señal de adsorción después de varias horas de contacto.

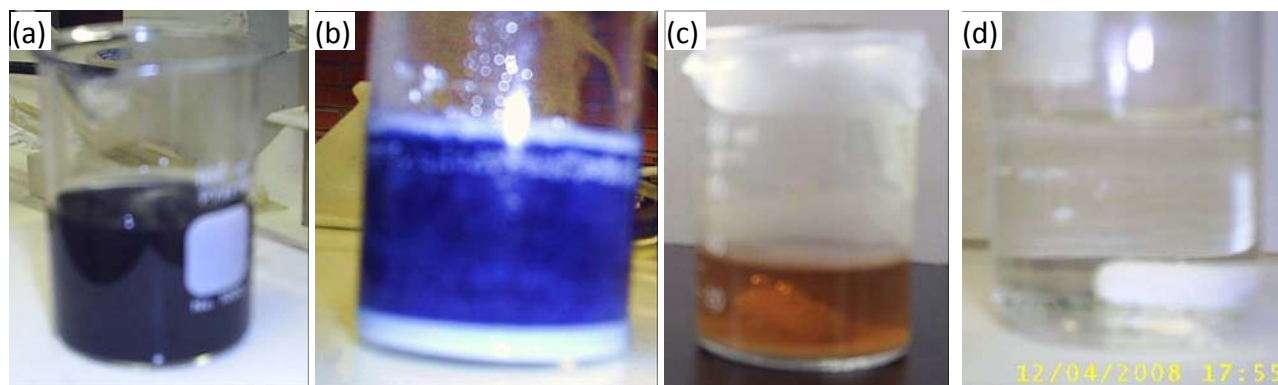
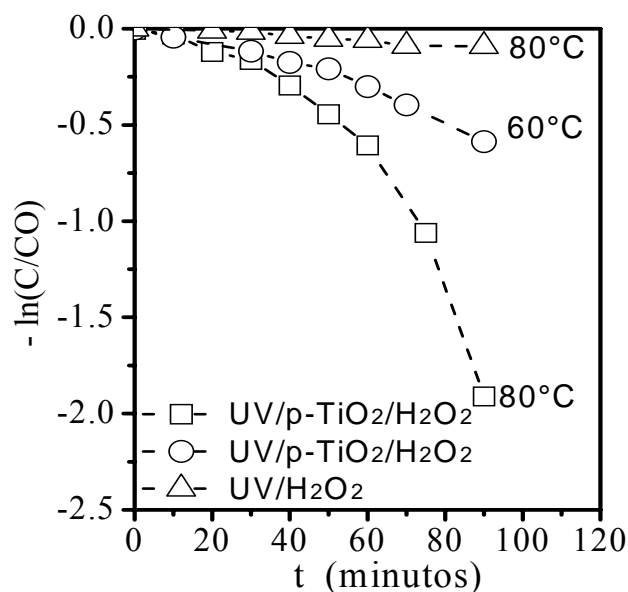


Figura 6.1. Fotos de la decoloración de NA1: (a) sin catalizador o con pellets de TiO_2 , (a) con TiO_2 DEGUSSA P25, 1h de reacción; 1 h de reacción (c-e) pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$, 15 y 24 min de reacción 3.4 g/L de H_2O_2 , $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{NA1}] = 100$ mg/L, $[\text{pellets}] = 0.5$ g/L, $\text{Cu/Ti} = 0.08$

Se realizaron pruebas de actividad fotocatalítica con pellets de TiO_2 , bajo condiciones similares a las descritas en el párrafo anterior y a las temperaturas de 60°C y 80°C , utilizando una lámpara de luz negra (UV) con intensidad de 4 W/m^2 . La figura 6.2 muestra que la mayor actividad fotocatalítica se registró a 80°C ya que a 90 min de reacción el $-\ln(C/\text{Co})$ fue mayor de 2, mientras que a 60°C el $-\ln(C/\text{Co})$ fue menor de 1. Sin catalizador el $-\ln(C/\text{Co})$ fue menor a 0.1. De la Fig. 6.3 también se aprecia que las reacciones con pellets de TiO_2 no siguieron una cinética de primer orden y esto es más notorio para la reacción a 80°C . A esta temperatura es posible observar dos zonas, una de menor pendiente y con k en el orden de 0.007 min^{-1} y otra de mayor pendiente con constante k de 0.037 min^{-1} . La mayor decoloración a temperatura mayor sugiere etapas de reacción endotérmicas con energías de activación aparente capaces de compensarse con el incremento de temperatura. La decoloración con el sistema UV/ H_2O_2 fue poca en 90 min y coincide las fuentes bibliográficas, que reportan la decoloración de NA1 con el sistema UV/ H_2O_2 , pero utilizan una mayor intensidad de luz UV [115-116] que la usada en este trabajo.

Figura 6.2. Pruebas de actividad fotocatalítica en la decoloración de NA1 con y sin pellets mesoporosos de TiO₂ activados con luz UV a 60 y 80 °C. [H₂O₂] = 3.4 g/L, [pellets] = 0.5 g/L



6.1.1 Optimización de parámetros para la degradación con pellets dopados con Cu

Se desarrollaron experimentos para degradar al colorante NA1 con diferentes condiciones de iluminación: obscuridad, luz difusa, (0.4 W/m²) y luz ultravioleta (4 W/m²). La figura 6.3 muestra los resultados de la decoloración como función del precursor de Cu y las condiciones de iluminación. Con los pellets mesoporosos sintetizados con CuCl₂ y Cu(NO₃)₂ se obtuvieron los menores tiempos de decoloración; esto se manifestó principalmente a relaciones molares más bajas y bajo condiciones de iluminación difusa y UV. Para la relación molar Cu/Ti = 0.16 los tiempos de decoloración siguieron el siguiente orden: t_{UV} (~12 min) < t_{LD} (~15 min) < t_0 (~20 min), mientras que para de Cu/Ti = 0.08 fue de t_{UV} (~16 min) < t_{LD} (~21 min) < t_0 (~32 min) y para Cu/Ti de 0.04 de t_{UV} (~20 min) < t_{LD} (~25 min) < t_0 (~37 min). Siendo los pellets sintetizados a partir de Cu(HCO₂)₂ los que reportan los tiempos más altos. El mejor desempeño de los pellets obtenidos con precursores orgánicos concuerda con los resultados reportados en la caracterización óptica, donde el crecimiento del Cu en bulto puede contribuir a la disminución de la actividad catalítica/fotocatalítica. Sin embargo en la comparación de los dos precursores inorgánicos, que presentaron tendencias similares, es necesario tomar en cuenta varios factores: el mayor o menor grado de compactación, el área superficial, el tamaño de poro y el tamaño de cristal. Debido al menor tamaño de cristal y mayor área superficial, los pellets obtenidos con Cu(NO₃)₂ y Cu/Ti = 0.16 serían los tendrían mejor desempeño, sin embargo, al parecer la mayor compactación de estos y el tamaño de poro menor pueden estar causando problemas de atascamiento de los supproductos en los poros y disminuyendo la decoloración en la etapa final de la reacción (que fue lo que pasó, al inicio de la decoloración los pellets obtenidos con Cu(NO₃)₂ mostraron mayor velocidad de decoloración, sin embargo al finalizar la reacción fueron los pellets obtenidos con CuCl₂ los que presentaron menores tiempos de decoloración).

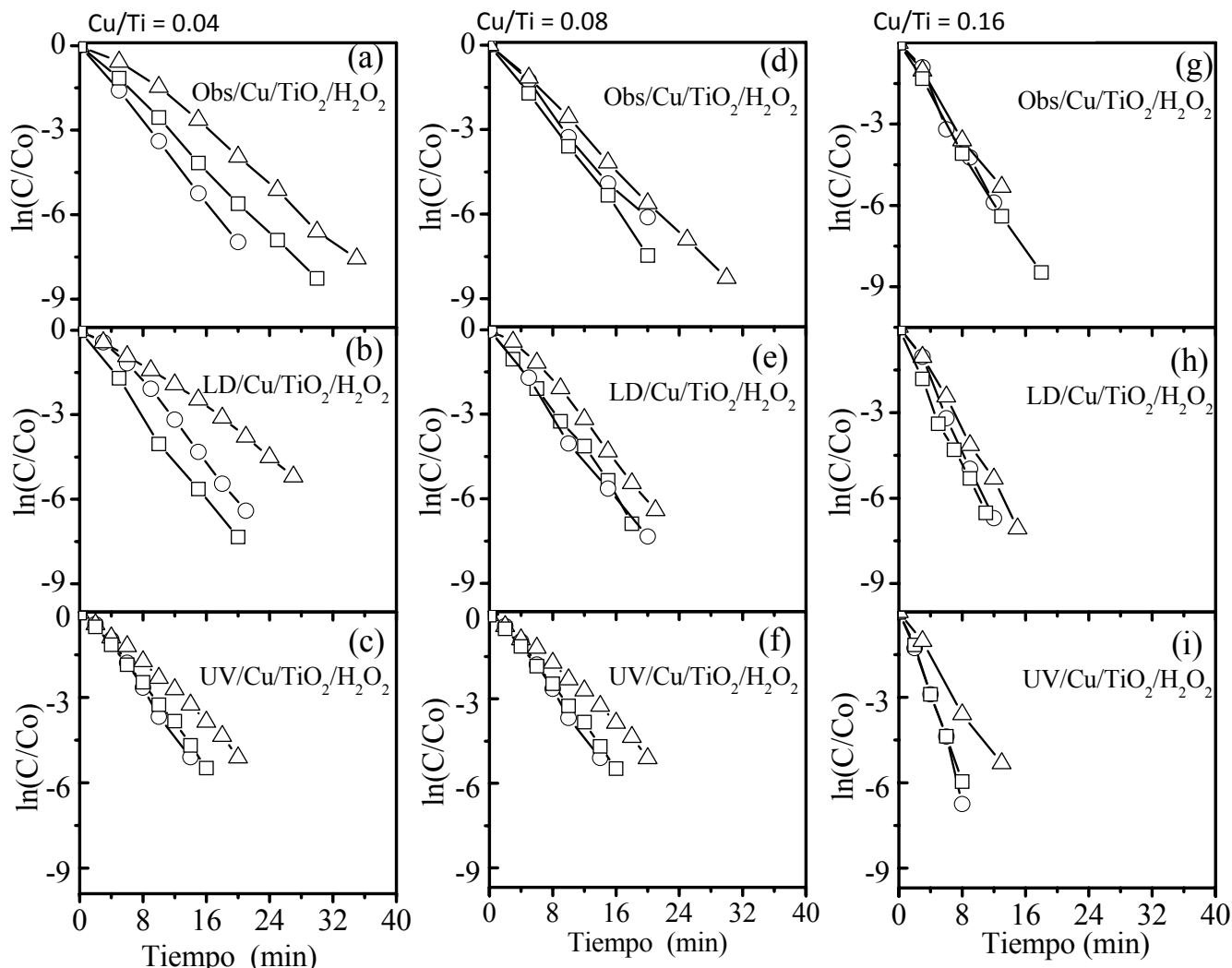


Figura 6.3. Efecto del precursor de cobre en condiciones de obscuridad, luz difusa y UV, en la decoloración de NA1. Precusores de cobre: Δ – $Cu(HCO_2)_2$, O – $CuCl_2$, \square – $Cu(NO_3)_2$. $80\text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2O_2] = 3.4\text{ g/L}$, $[pellets] = 0.5\text{ g/L}$

Con respecto a la constante de velocidad de reacción, k , la Fig. 6.4 muestra los valores obtenidos con diferentes condiciones de iluminación, en función del contenido de Cu y de los precursores utilizados. En todos los casos se encontró una cinética de primer orden. En obscuridad (catálisis), la k estuvo en el intervalo de $0.2\text{-}0.5\text{ min}^{-1}$; con luz difusa entre $0.2\text{-}0.6\text{ min}^{-1}$ y con luz UV en el de $0.2\text{-}0.8\text{ min}^{-1}$. La R^2 estuvo en el orden de 0.99 en todos los casos. La fotoactivación de los catalizadores es más notoria a relaciones altas de Cu/Ti y en catalizadores obtenidos con precursores inorgánicos. Las actividades catalíticas tuvieron el siguiente comportamiento: $CuCl_2 \approx Cu(NO_3)_2 > Cu(HCO_2)_2$.

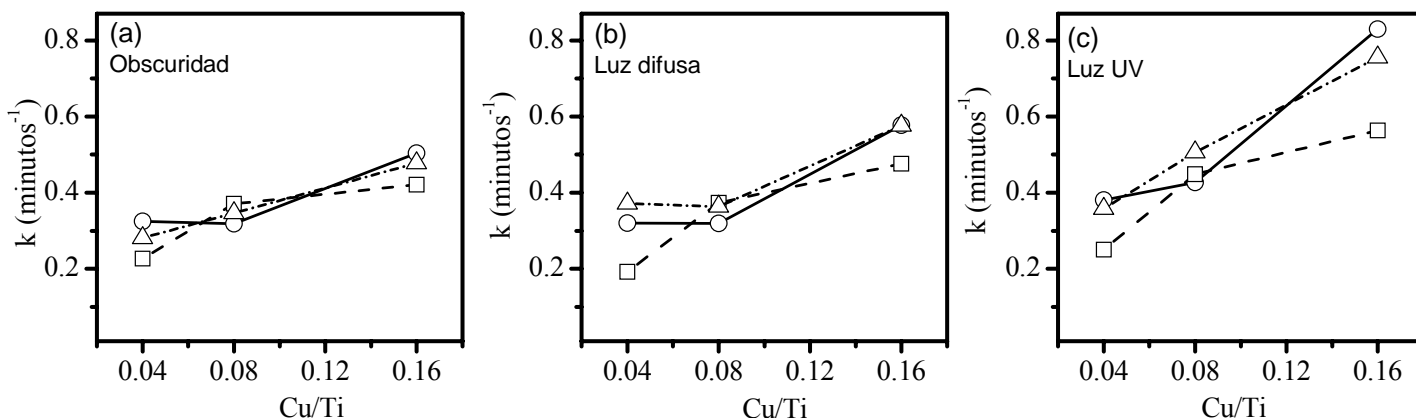


Figura 6.4. Constante de velocidad de reacción, k , en función del tipo de iluminación, contenido, tipo de precursor de Cu en los pellets mesoporosos. Precursores de Cu: Δ - $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$, O - CuCl_2 , \square - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. $\text{H}^+/\text{Ti} = 0.18$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 4.8$, etanol/Ti = 45.

La figura 6.5 muestra el efecto de la temperatura (6.5a) y dosis de H_2O_2 (6.5b) en la decoloración de NA1 usando pellets obtenidos con CuCl_2 como precursor. De manera similar a lo observado con pellets mesoporosos de TiO_2 , la remoción del colorante no está relacionada con procesos de adsorción, dado que a 40°C la remoción del colorante fue menor de 4% en 60 min. La decoloración dependió fuertemente de la temperatura y se llevo a cabo en unos pocos minutos, para temperaturas de 80 y 90°C . El tiempo más corto de decoloración (8 min) correspondió a la más alta relación molar Cu/Ti y mayor temperatura. En la mayoría de los materiales, concentraciones más altas de 1.7 g/L de H_2O_2 no ayudaron a disminuir el tiempo de remoción del color, excepto para la relación molar Cu/Ti = 0.04 a 80°C , donde existió una dependencia clara con el contenido de H_2O_2 .

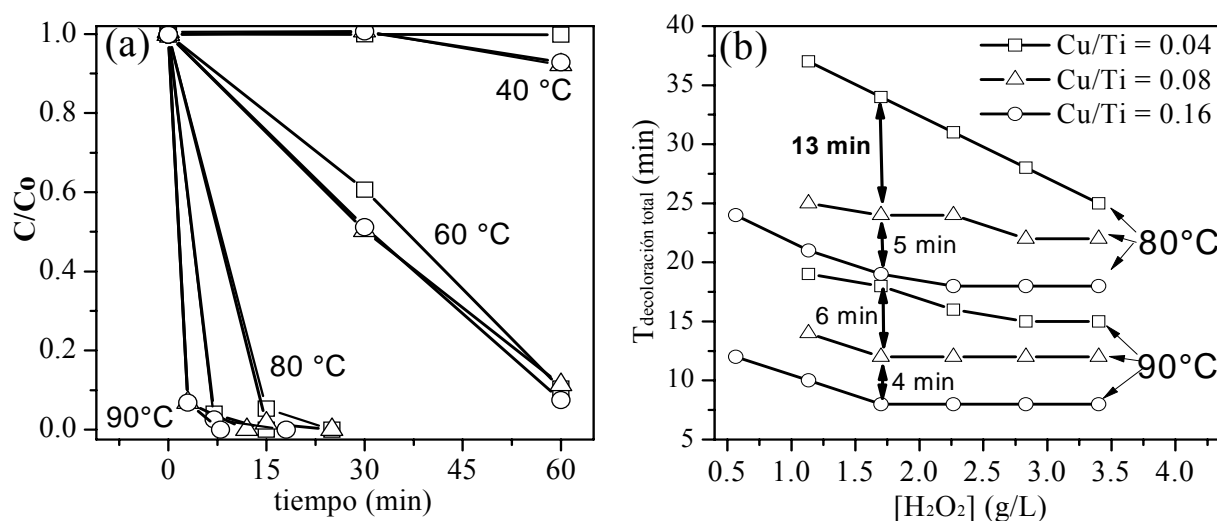


Figura 6.5. Efecto de (a) la temperatura y, (b) dosis de H_2O_2 . En la Decoloración de NA1. pH = 3, $[\text{NA1}] = 100$ mg/L, $[\text{pellets}] = 0.5$ g/L. Para $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.4$ g/L. Pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ con CuCl_2 como precursor

La Fig. 6.6 muestra el efecto del pH y del reuso de los pellets mesoporosos, obtenidos con CuCl_2 como precursor de Cu, en la decoloración de 100 mg/L de NA1 y en la lixiviación del Cu en reacciones llevadas a cabo a 90°C con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.7 \text{ g/L}$ y $[\text{pellets}] = 0.5 \text{ g/L}$. Los pellets fueron reusados 6 veces sin reactivar o filtrar al catalizador. La reacción se paró cuando se consiguió la decoloración casi total, que en unidades de color Pt-Co varió entre 30-90. Sólo se tomó el peso del catalizador al inicio del primer uso y al final del último, encontrándose que la pérdida del catalizador después del 6to uso es $\sim 50\%$ y estuvo constituida por los polvos más finos que se perdieron al decantar la solución decolorada. Para la relación molar Cu/Ti de 0.16 la lixiviación del Cu fue del 0.2% con respecto al contenido original de cobre en los pellets, perdiendo un poco más en el primer ciclo (0.24%). Dadas las tendencias observadas, casi lineales, en el tiempo de reacción consideramos que la pérdida de actividad catalítica/fotocatalítica fue debida principalmente a la pérdida de catalizador más que a la lixiviación del Cu. La lixiviación de cobre también contribuye a que se tengan tiempos de reacción más altos. El hecho de que a pH altos se tengan los mayores tiempos de reacción y dado que a estos pH el lixiviado de Cu es menor, sugeriría un papel muy activo de iones de cobre en la solución o bien la pérdida del Cu más activo en los polvos más finos (esto es, nanopartículas de CuO de menor tamaño y mayor área relativa)

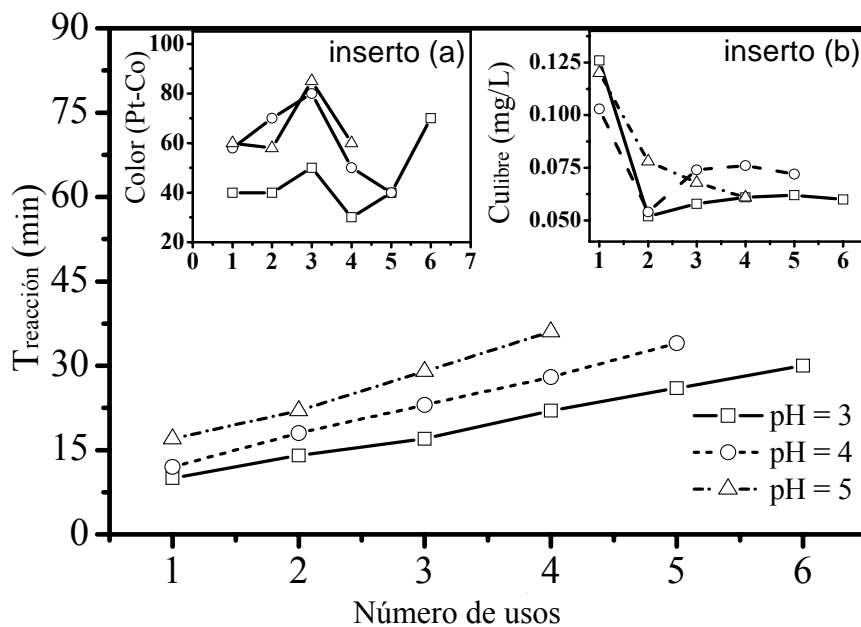


Figura 6.6. Efecto del reuso de Pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ en el tiempo de decoloración de NA1, a pH entre 4-5. Decoloración (inserto a) y lixiviación de Cu (inserto b). $[\text{NA1}] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{pellets}] = 0.5 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.7 \text{ g/L}$, $T = 90^\circ\text{C}$. CuCl_2 como precursor

El efecto de un intervalo más amplio de pH en el tiempo de reacción, color en unidades Pt-Co y lixiviación de Cu se muestra en la Fig. 6.7. El mejor tiempo de decoloración se dio a pH de 3 y la lixiviación de Cu estuvo en el intervalo de 0.12-0.045 mg/L de Cu total libre que corresponde al 0.22-0.08% del contenido de Cu en el catalizador, valor muy por debajo de los límites máximos permisibles de cobre en agua potable (1.3 mg/L) [14]. El mejor desempeño a pH 3 es posible porque permite a la superficie del catalizador cargarse positivamente lo que puede evitar que el tinte se adsorba en mayor grado, con lo cual se puede dejar que el agua o H_2O_2 y los sitios activos puedan generar radicales hidroxilos.

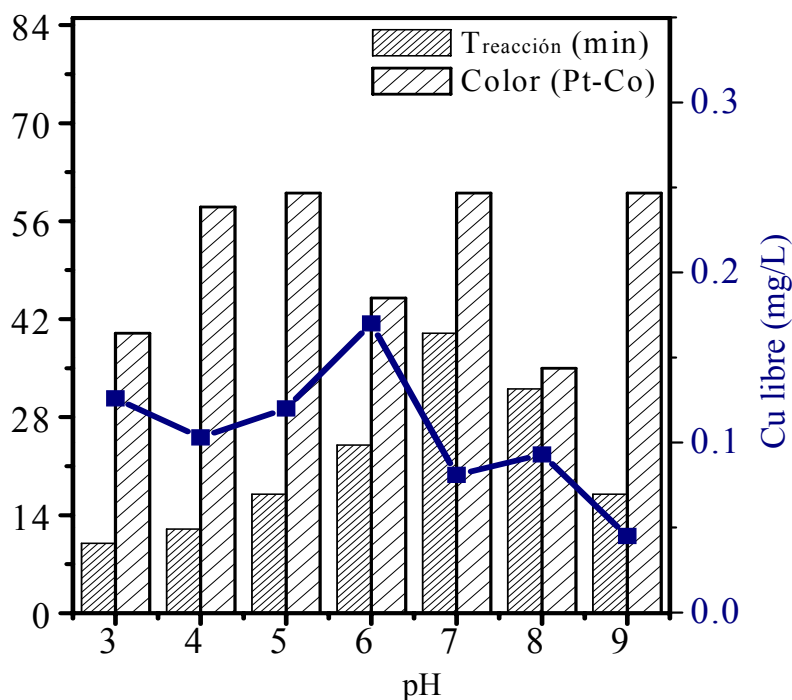


Figura 6.7. Efecto del pH en la decoloración de NA1 y lixiviación del Cu. [NA1] = 100 mg/L, [pellets] = 0.5 g/L, $[H_2O_2]$ = 1.7 g/L, T = 90°C

Para verificar que la pérdida de color efectivamente correspondiera a la conversión del colorante en CO_2 (mineralización), se obtuvo el grado de mineralización mediante la medición del carbono orgánico total (COT). La tabla 6.2 presenta los resultados de mediciones obtenidas en tiempos de reacción de 24 min. Se compararon pellets mesoporosos con y sin cobre, así como el desempeño de los diferentes precursores utilizados. Se puede observar que el mayor grado de mineralización se dio con el uso de pellets con precursores de $CuCl_2$, mientras que los obtenidos con $Cu(HCO_2)_2$ presentaron la menor mineralización. El color, en unidades Pt-Co, siguió la misma tendencia del COT mostrando poca diferencia en pellets con precursores inorgánicos de Cu. El color en Pt-Co

no es un valor lineal y es muy subjetivo para NA1 pero en las soluciones decoloradas, si son valores confiables y pueden contrastar con lo obtenido con diluciones del colorante en donde se obtuvo un color en Pt-Co de 1500 unidades.

Tabla 6.2. Parámetros de degradación de NA1. [NA1] = 100 mg/L, [pellets] = 0.5 g/L, [H₂O₂] = 1.7 g/L, T = 80°, Cu/Ti = 0.08

| Catalizador | COLOR (Pt-Co) | COT (mg/L) |
|---------------------------------|------------------|---------------|
| TiO ₂ P25 | >550* | 21.4 |
| TiO ₂ , pellets | >550* | 21.4 |
| F-Cu-TiO ₂ , pellets | 82 | 9 |
| N-Cu-TiO ₂ , pellets | 12 | 7 |
| Cl-TiO ₂ , pellets | 3 | 6 |

Límite de detección, con dilución dio un valor de 1500

El desempeño de los materiales en la remoción de AA36 se muestra en la Fig. 6.8. Se usaron pellets mesoporosos de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂ sintetizados con CuCl₂ como precursor de Cu y relaciones Cu/Ti = 0.16. Los experimentos se desarrollaron con luz difusa, [H₂O₂] = 1.7 g/L, 90°C, [pellets] = 0.5 g/l. Al igual que con NA1, no se observó la decoloración de AA36 con pellets mesoporosos de TiO₂, mientras que con los pellets de Cu_xO-TiO₂ ésta ocurrió en 16 minutos, Fig. 6.8d, el doble del tiempo requerido en la degradación de NA1.

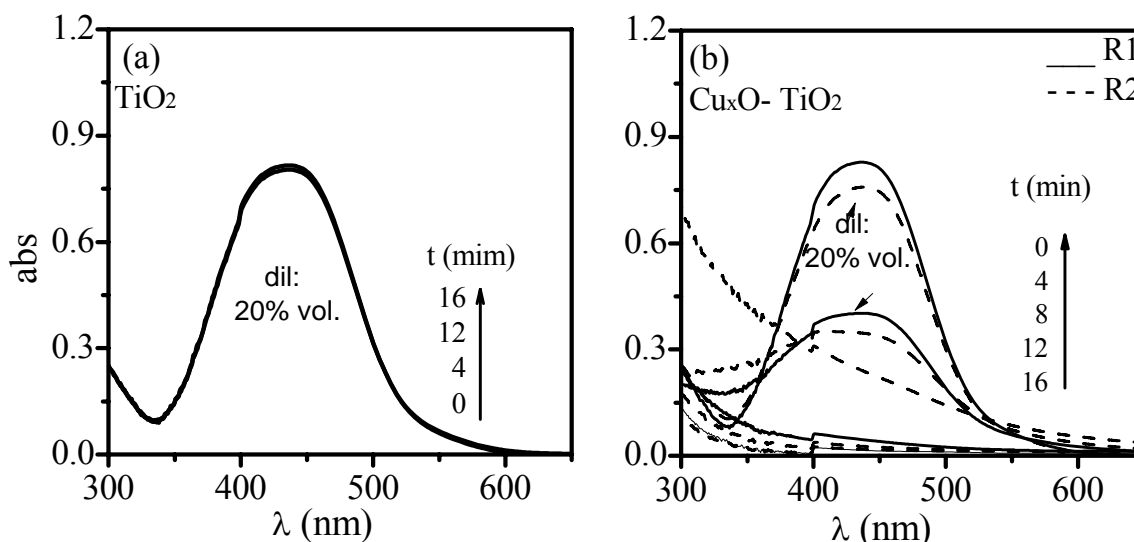


Figura 6.8. Degradación de AA36 con pellets de (a) TiO₂ y (b) Cu_xO-TiO₂ con Cu/Ti = 0.16, T = 90°C, pH = 3, [AA36] = 100 mg/L, [pellets] = 0.5 g/L

Una posible explicación de la más lenta velocidad de degradación puede ser el cambio en el mecanismo, tal como se esquematiza en la fig. 6.9. El menor tamaño de la molécula de AA36 favorece una adsorción del colorante en los pellets y por ende su destrucción vía la transferencia de carga. Además, la absorción de AA36 en 435nm sugiere estados electrónicos del colorante posicionados para la oxidación directa del mismo a través de la donación de electrones de la banda de conducción del CuO y/o TiO₂. La destrucción no selectiva a través de radicales $\cdot\text{OH}$ pudiera no ser la ruta principal de degradación de este colorante. En contraste, los estados electrónicos de NA1 favorecen la destrucción del colorante vía la ruta del $\cdot\text{OH}$, dado que su absorción a 618 nm pudiera no ser suficiente para donar los electrones requeridos en la oxidación directa. La competencia de los colorantes por los fotones más energéticos y eficientes en la producción de $\cdot\text{OH}$ podría ser otro factor a tomar en cuenta.

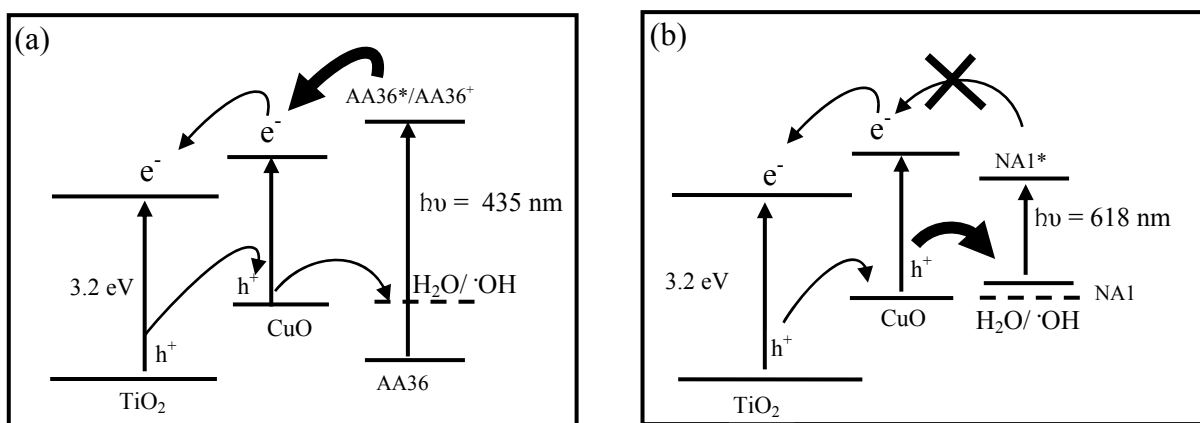


Figura 6.9. Esquematización de los mecanismos operativos en la decoloración de AA36 y NA1, con pellets mesoporosos de Cu_x-TiO₂. (a) oxidación directa (b) oxidación vía $\cdot\text{OH}$

6.1.2 Efecto de la geometría y orden

Para hacer la comparación de materiales con porosidad y orden contrastantes, se decoloró 100 mg/L de NA1 utilizando 0.1 g/L de pellets mesoporosos de Cu_xO-TiO₂ y 10 membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO, con un depósito total estimado de 0.1 g/L (después de 5.5 h de inmersión). En ambos casos se utilizó CuCl₂ y Cu(NO₃)₂ como precursores de Cu, Cu/Ti = 0.08 y luz difusa con 0.4 W/m² de intensidad

La Fig. 6.10 muestra los resultados obtenidos en la decoloración y en la DQO en función de la dosis de H₂O₂ y con pellets mesoporosos obtenidos con los precursores mencionados. La reacción puede considerarse de primer orden, aunque aparentemente tiene un arranque lento. La dosis adecuada de H₂O₂ en la decoloración fue de 850 mg/L y dado que este reactivo interfiere con la determinación confiable de la DQO, los valores deben ser analizados de manera relativa. En todos

los experimentos hubo una disminución de la DQO de ~110 a ~15 mg/L de O₂ para la menor dosis de H₂O₂ y de ~260 a ~150 mg/L de O₂ con la dosis mayor obteniendo color en unidades Pt-Co < 60. Los tiempos de decoloración sugieren un mejor desempeño de los materiales obtenidos con CuCl₂ y coincidieron con lo obtenido al decolorar con 0.5 g/L de pellets.

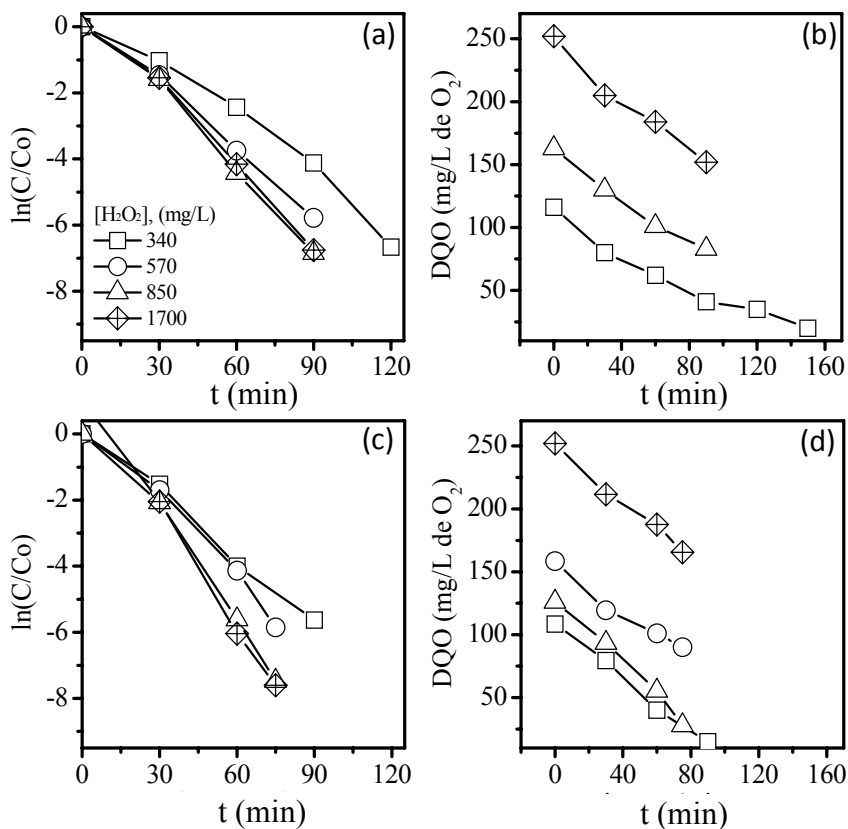


Figura 610. Efecto de la dosis de H₂O₂ en la decoloración y DQO usando pellets de Cu_xO-TiO₂. [Pellets] = 0.1 g/L, Cu/Ti = 0.08, T = 80°C, precursores de Cu: Cu(NO₃)₂ (a-b) y CuCl₂ (c-d). DQO: dilución al 50% en

Para contrastar los resultados, de la degradación de NA1, de pellets con los obtenidos con membranas de Cu_xO-TiO₂/AAO, la Fig. 6.11 compara los resultados obtenidos en la decoloración y disminución de la DQO. Se puede apreciar que la velocidad de reacción es mayor en los pellets que en las membranas, requiriendo estas el doble del tiempo de reacción (~200 min). El efecto del tipo de precursor de Cu es más claro en los pellets que en las membranas, no siendo evidente en estas gráficas que las membranas obtenidas con CuCl₂, como precursor, den mejores resultados que las membranas obtenidas con Cu(NO₃)₂; sin embargo, el color en unidades Pt-Co si mostró un menor tiempo de decoloración total en experimentos con membranas obtenidas con Cu(NO₃)₂

como precursor (15 minutos menos). La clara tendencia de las membranas a adsorber al colorante podría explicar su menor velocidad de decoloración y dado que bloquea la ruta del $\cdot\text{OH}$ y favorece la transferencia de carga, que en el caso de NA1 no es eficiente. La Fig. 6.12 esquematiza los fenómenos de superficie que también contribuyen a determinar los mecanismos de degradación. Podemos observar que los tamaños de cristal de la titania en las membranas son mayores a los obtenidos en pellets mesoporosos. Esto favorece Bandas de valencia más positivas en estos últimos y fuerzas motrices más grandes para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$

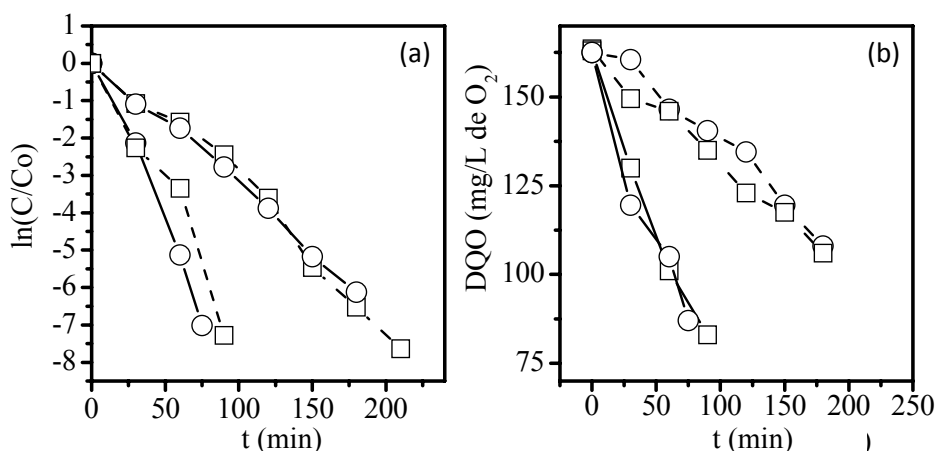


Figura 6.11. Comparación del desempeño de pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ y membranas de $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2/\text{AAO}$ en la (a) decoloración y, (b) DQO. Membranas de $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2/\text{AAO}$ con 5.5 h de inmersión, a 80°C y Cu/Ti de 0.08, luz difusa, $[\text{catalizador}] = 0.1 \text{ g/L}$

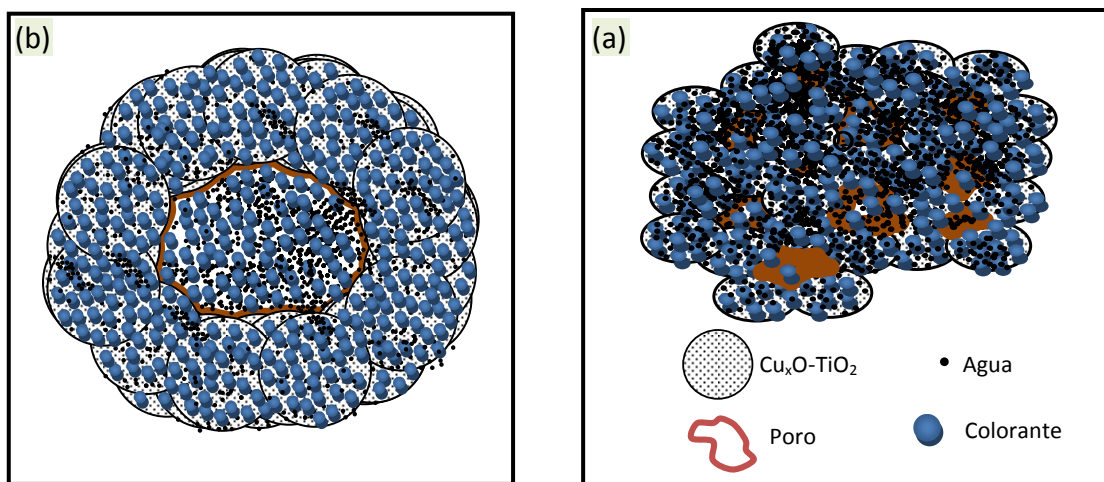


Figura 6.12. Esquematización de la distribución de los reactivos en la superficie de (a) membranas y, (b) pellets, cuando ocurre degradación del colorante NA1

La fig. 6.13 muestra el efecto del precursor de Cu en la decoloración y en la disminución de la DQO con membranas de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2/\text{AAO}$ a 90°C . Al igual que en los experimentos a 80°C , las membranas obtenidas con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, decoloraron en menor tiempo a NA1, aunque se observó no solo en el color Pt-Co, sino también en la desaparición de NA1 (disminución de la absorbancia a 618 nm). Los tiempos de desaparición de NA1 estuvieron en 75 y 120 minutos para las membranas obtenidas con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y CuCl_2 respectivamente, mientras que la DQO disminuyó de 160 a 105 mg/L en 75 minutos en membranas, con el precursor de nitrato de Cu, y de 160 a 100 mg/L en 120 minutos, en membranas con el precursor de CuCl_2 . El efecto del precursor en las membranas se explica por el hecho de que a mayor temperatura la adsorción del colorante en la superficie del catalizador disminuye y permite apreciar las diferencias debidas a las propiedades intrínsecas de los materiales. Los resultados sugieren que las características de cristalinidad impuestas con el precursor de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ son más adecuadas en el proceso catalítico, esto es menor tamaño de cristal y poro, en contraste los pellets son más sensibles a problemas de atascamiento o difusión en los poros, debido a una morfología más complicada (por una mayor compactación de los cristales) y un menor tamaño de poro.

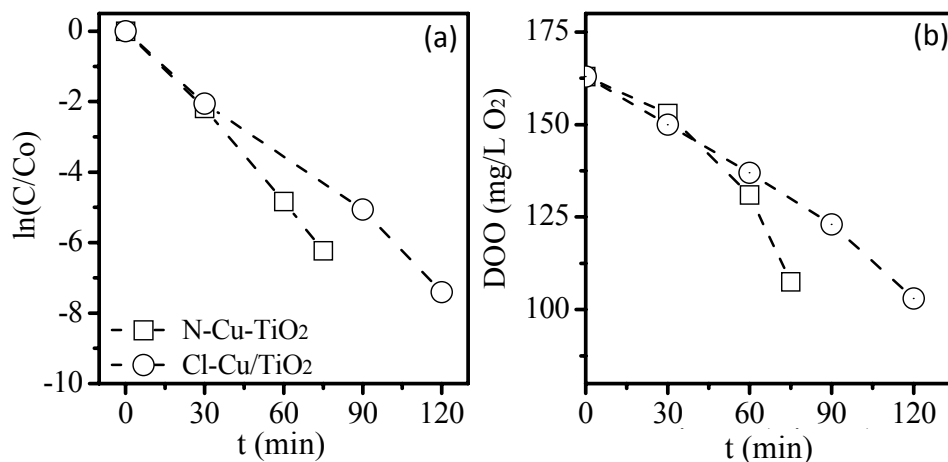


Figura 6.13. (a) Decoloración y, (b) disminución de la DQO con Membranas de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2/\text{AAO}$, 5.5 h de inmersión. Reacción a 90°C , Cu/Ti de 0.08, luz difusa, [catalizador] = 0.1 g/L, [NA1] = 100 mg/L

La tabla 6.3 muestra las constantes de velocidad de reacción de pellets y membranas. Podemos observar que las mayores k las tienen las reacciones llevadas a cabo con pellets. También se observó el incremento de la k con el aumento de la temperatura en reacciones llevadas a cabo con membranas. Este aumento concuerda con el proceso endotérmico explicado en la desorción de colorantes.

Tabla 6.3. Constante de velocidad de reacción, k, asumiendo reacciones de primer orden en membranas y pellets

| precursor | Material | T (°C) | k (min-1) | R ² |
|-----------------------------------|-----------|--------|-----------|----------------|
| CuCl ₂ | pellets | 80 | 0.09 | 0.988 |
| CuCl ₂ | membranas | 80 | 0.03 | 0.972 |
| CuCl ₂ | membranas | 90 | 0.06 | 0.993 |
| Cu(NO ₃) ₂ | pellets | 80 | 0.08 | 0.974 |
| Cu(NO ₃) ₂ | membranas | 80 | 0.03 | 0.994 |
| Cu(NO ₃) ₂ | membranas | 90 | 0.08 | 0.997 |

Cu₂O-TiO₂/AAO con 5.5 h de inmersión, Cu/Ti de 0.08. Luz difusa, [catalizador] = 0.1 g/L, pH = 3, [H₂O₂] = 850 mg/L

6.2 Reducción fotocatalítica de CO₂

La Fig. 6.14 muestra fotos de las pruebas hechas con pellets mesoporosos de TiO₂ en la fotorreducción de CO₂. 0.5 g de pellets fueron introducidos en viales de 4 mL con 1.5 mL de una solución acuosa de NaOH 0.1M saturadas con CO₂. Se estudió la reducción bajo condiciones de iluminación UV-Vis de 100 W/m², así como en oscuridad. Para las condiciones de oscuridad se pintaron los viales y se colocaron al lado de viales de vidrio (Fig. 6.14). Con los pellets de TiO₂ no se obtuvo señal alguna de metanol u otro compuesto orgánico tanto en condiciones de iluminación y oscuridad en 6h de iluminación y con temperatura entre 35-43 °C. Al inicio del experimento (Fig. 5.14a), los pellets de TiO₂ son de color blanco pero al transcurrir el tiempo de iluminación toman una coloración azul (Fig. 6.14b) y después de 4 h de reacción la coloración azul oscuro cambio a casi negra, indicando cromicidad de los pellets mesoporosos de TiO₂. La cromicidad del TiO₂ se ha observado en películas que se polarizan catódicamente por lo que es indicativa la presencia de electrones en la banda de conducción del TiO₂ y de reacciones de reducción debido a estos. Lo interesante es que estos electrones no reducen al CO₂, o bien lo reducen y no producen otros compuestos orgánicos, o están comprometidos en otras reacciones más eficientes en la superficie del TiO₂ (por ejemplo protonación de la superficie).

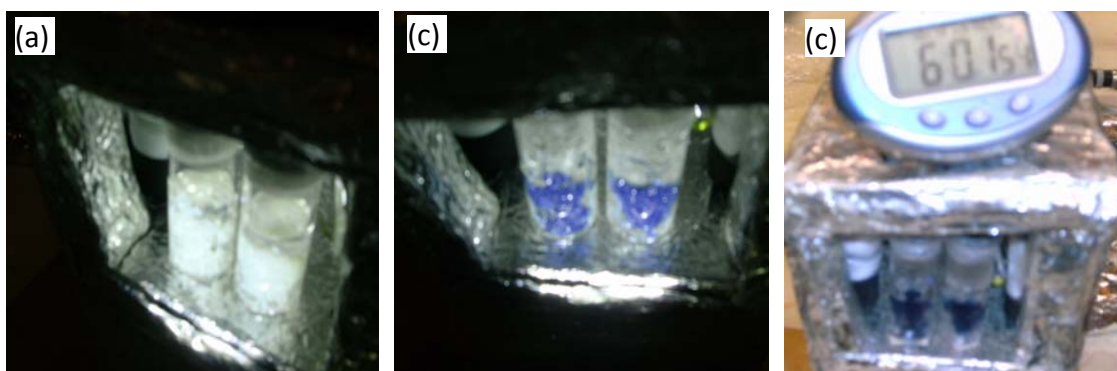
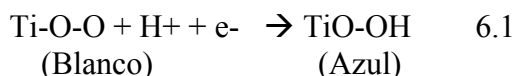


figura 6.14. Fotos que muestran la cromicidad del TiO₂ en el sistema CO₂-NaOH-H₂O-Pellets de TiO₂. (a) t-iluminación = 0 min, (b) una hora de iluminación, (c) al final de la iluminación

En lo que respecta al desempeño de pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ en la fotorreducción del CO_2 , se usaron los obtenidos con CuCl_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, con relaciones molares Cu/Ti entre 0.04- 0.16, bajo las mismas condiciones de iluminación y obscuridad y con los mismos parámetros de reacción utilizados con pellets de TiO_2 . La Fig. 6.15 muestra que tanto en condiciones de iluminación como de obscuridad se produce metanol, en 6 h, y que ésta es mayor en condiciones de iluminación. Podemos observar que existieron dos relaciones molares Cu/Ti que originaron máximos de generación de metanol en catalizadores producidos con ambos precursores. Sin embargo, es notable una superior generación de metanol con los pellets a partir del precursor CuCl_2 .

La similitud de algunos resultados catalíticos (en la obscuridad) y fotocatalíticos (con iluminación) es difícil de explicar en reacciones de reducción, particularmente porque los electrones involucrados están en los niveles de las bandas de conducción del TiO_2 y Cu_xO y termodinámicamente esto no se podría acceder con temperatura. Sin embargo, se puede descartar la obtención de resultados falsos positivos debido a la posibilidad de que se trate de exceso de alcohol en los pellets, por el utilizado en el proceso de síntesis, ya que es poco apropiada, dado que se trabajó con etanol y lo que se está detectando es metanol. Sin embargo problemas relacionados con derrame de solución durante la iluminación o la exposición al calor, en los viales en obscuridad, pueden tener influencia en la concentración de metanol encontrada en ambos procesos, por lo que un mayor control en la hermeticidad de los reactores podría dar diferencias mayores entre ambos procesos.

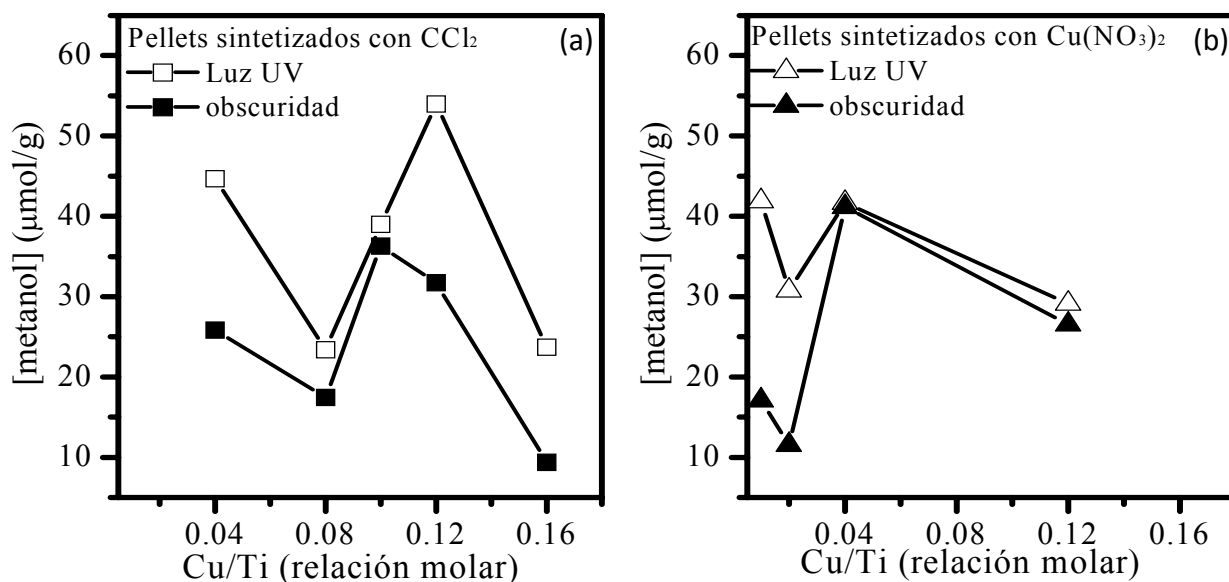


Figura 6.15. Obtención de metanol con pellets de Cu-TiO_2 , (a) sintetizados con CuCl_2 como precursor de cobre y; (b) con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como precursor de cobre. Ambos bajo condiciones de iluminación con luz UV-Vis y de obscuridad en 6 h de iluminación o temperatura ($40-43^\circ\text{C}$)

En el caso de la fotocatalisis es de esperar una mayor activación y por ende, mayor producción de hidrógeno, el cual causa la presión en los viales, y por lo tanto, mayor derrame y pérdida de metanol en estos. Los resultados sugieren la imposición de condiciones más severas del control de presión en los viales y un número confiable de repeticiones experimentales, para la comprobación de resultados, además de la realización de pruebas para mejorar los parámetros de operación (variación de la temperatura, de la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, del tiempo de reacción, entre otros)

Una posible ruta de generación de metanol por catálisis reductiva (en condiciones de oscuridad), es que en la reducción está involucrada la banda de conducción (electrones), que en el TiO_2 está $\sim 3\text{eV}$, arriba del estado base (la banda de valencia). Si el TiO_2 está dopado por el Cu, entonces quizás se podría considerar un estado dopante cerca de la banda de conducción que podría ionizarse (pasar los electrones a la banda de valencia) con mucho menor energía que los 3 eV. Para que el estado dopante done electrones a 40°C (casi a 30 meV).

6.3 Discusión de resultados

Los pellets de TiO_2 presentaron actividad fotocatalítica, mientras de los de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ presentaron tanto actividad fotocatalítica como catalítica, en las reacciones de oxidación responsables de la degradación de NA1. Aunque el rol del cobre en catálisis y fotocatalisis usando materiales de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ ha sido publicado y discutido en la literatura, los trabajos se refieren a diferentes rutas de síntesis y a diferentes contaminantes. El estudio sistemático de los parámetros de síntesis abordados en esta tesis nos permite corroborar o acotar algunos de los mecanismos citados en la literatura.

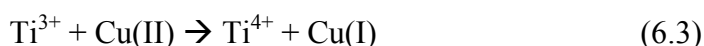
En la degradación de colorantes la actividad fotocatalítica es relativamente fácil de explicar y mucho del esfuerzo continua en la simplificación de reactores, disminución de costos y reducción de tiempo, como ejemplo la decoloración de soluciones acuosas de NA1 en concentraciones de 50 mg/L mediante la foto-oxidación (UV/ H_2O_2) fue reportada por Shu y Chang [115-116], utilizando intensidad de radiación relativamente alta ($750 - 5000 \text{ W/m}^2$) para obtener una decoloración completa en 7 minutos, así como cinéticas de primer orden. La decoloración con dosis más bajas (8 W/m^2) usando catalizadores bimetalicos de Cu-Fe fue reportado por Yip et al. [117], obteniendo tiempos de decoloración entre 60-120 minutos, mientras que Zielińska et al. [118], usaron una lámpara de mercurio de 180 W en combinación con catalizadores de TiO_2 modificados, logrando la decoloración de 50 mg/L de NA1 en tiempos de 20-50 minutos. Aunque muchos trabajos han empleado diferente concentración de fotocatalizadores, intensidad de luz y geometría de reactores.

Sin embargo en catálisis heterogenes de TiO_2 dopado con metales el mecanismo reportado es fotocatalítico y sólo escatalítico el uso de la catálisis homogénea con el reactivo de Fenton. En la degradación catalítica de NA1, Sun et al. [119] usaron el reactivo de Fenton para degradar 50 mg/L de NA1 en menos de 30 minutos con 3 mg/L $\text{Fe}^{2+/3+}$ y ayudado con la sonificación. Por lo tanto, bajo condiciones de oscuridad la degradación de NA1, con los materiales sintetizados,

puede llevarse a cabo por un mecanismo parecido al Fenton, en el que es necesario la presencia del cobre como Cu(I):



Aunque, no se encontraron evidencias por XRD de especies de Cu(I) en los pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$, los estudios ópticos sugieren la formación de Cu(I) por transferencia de carga interfacial durante la iluminación. Es más, el Cu(I) producido durante la iluminación evita la recombinación del par electrón hueco y puede reducir al oxígeno adsorbido abriendo la ruta de la peroxidación [99, 108, 109]. Así mismo, bajo condiciones de oscuridad la generación de Cu(I) puede deberse a la presencia de centros reductores de Ti^{3+} :



Se observó una alta dependencia de la actividad catalítica/fotocatalítica a muchas de las propiedades de los materiales, principalmente al contenido de Cu y cuando éste es bajo ($\text{Cu/Ti} = 0.04$). A concentración de Cu ($\text{Cu/Ti} = 0.16$), la abundancia de fases de óxidos de cobre impacta en la reacción catalítica, pero anula las diferencias observadas en los diferentes tipos de precursores. El menor desempeño del precursor $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$ es evidente cuando la ruta fotocatalítica está accesible (materiales iluminados) y probablemente se debe a las diferencias en las propiedades ópticas de los materiales que sugieren la formación de CuO en bulto cuando se usa el formiato de Cu como precursor, dando como resultado una menor interacción Ti-O-Cu. Resultados similares se encontraron para la decoloración del colorante azul de metileno utilizando nanocompuestos de CuO-TiO_2 , a concentraciones de Cu altas actuó como un centro de recombinación del par electrón hueco [10]. En general, las propiedades texturales de los pellets mostraron una correlación baja con la actividad catalítica y fotocatalítica durante la decoloración de NA1, aunque fue notorio un mejor desempeño de los catalizadores con una distribución de tamaño de poro más amplia. Aparentemente de 7-9 nm es la mesoporosidad óptima para la actividad catalítica/fotocatalítica de pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ en la degradación de colorantes orgánicos con problemas de persistencia en ambientes acuosos. Por otra parte, la lixiviación del cobre no es significativa ya que ésta se mantuvo en valores menores de 0.15 mg/L de Cu a 90°C , lo cual está por abajo del límite máximo permisible para agua potable y por ende, abajo de lo establecido para aguas residuales tratadas. Las pruebas hechas para la comparación de los colorantes AA36 y NA1 sugirieron que el primero tiene mayor dificultad de remoción, probablemente porque el mecanismo de decoloración de AA36 es por ataque directo al colorante, mientras que para NA1 la generación de radicales OH es la ruta de degradación (no selectiva). La remoción AA36 se realizó en 16 minutos, el doble de la remoción de NA1.

Con respecto a la comparación de pellets y membranas, los primeros dieron mejores tiempos de decoloración. Los factores que afectaron la velocidad de decoloración fueron los tamaños de cristal de pellets (~11 nm) y membranas (~20 nm), así como el tipo de porosidad. El menor tamaño de cristal de los pellets favorece la fuerza motriz para la producción de $\cdot\text{OH}$, mientras sus

poros más restrictivos a la penetración del colorante, permiten la formación selectiva de radicales $\cdot\text{OH}$. El efecto de precursores también fue diferente en pellets y en membranas, apreciándose en pellets que la mayor velocidad de reacción correspondió a los sintetizados con CuCl_2 como precursor, mientras que en membranas el mejor desempeño correspondió al precursor de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La velocidad de reacción en los pellets parece ser más sensible a problemas de difusión y atascamiento en poro, de productos de reacción, por un menor tamaño de poro, mientras que en las membranas estos problemas no se presentan y es más relevante el bloqueo de los sitios generadores de radicales $\cdot\text{OH}$ por la adsorción del colorante.

En lo que corresponde a la reducción de CO_2 , debido a las condiciones de reacción (viales de vidrio y probablemente a la competencia de reacciones como la protonación) no se obtuvo metanol con pellets mesoporosos de TiO_2 , sin embargo, se presentó cromicidad en los pellets al ser expuestos a la luz lo cual indicó la presencia de electrones en la banda de conducción del TiO_2 , y de reacciones de reducción debido a estos. Se obtuvo metanol con pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$, en condiciones de iluminación y oscuridad. La primera ruta es congruente con lo esperado, pero la obtención de metanol en condiciones de oscuridad fue algo no esperado.

7. CONCLUSIONES

En este proyecto se abordó la síntesis y caracterización de membranas fotocatalíticas de nanotubos y nanoalambres de TiO₂ sensibilizado con Cu, contrastando el desempeño catalítico y fotocatalítico en reacciones oxidativas y reductivas con el de pellets mesoporosos (nanocristales en conglomerados milimétricos). Se validó que el tamaño de cristal, distribución de poros y contenido de Cu en la titania influyen en las propiedades catalíticas y fotocatalíticas, más que el orden y geometría unidimensional, y que la obtención de membranas y pellets de fácil manipulación, disminuye el costo y complejidad de los dispositivos de remediación ambiental. La decoloración de aguas sintéticas e llevo a cabo con éxito, así como la obtención de metanol.

Como conclusiones más relevantes se tienen:

- La obtención de nanoarreglos ordenados de nanotubos y nanoalambres de TiO₂ y Cu_xO-TiO₂ por el llenado progresivo de membranas de AAO mediante las técnicas de flujo e inmersión,
- La obtención de nanofilamentos y materiales laminares por la desestabilización del material 1D, causada por el Cu(I),; mientras que con CU(II) sólo se observó desestabilización incipiente sin formación de nanofilamentos
- Las fases predominantes del Cu en membranas y pellets fueron el CuO y Cu(OH)₂. Las propiedades texturales y el tamaño de cristal de la titania y CuO se vieron influenciadas por el contenido y tipo de precursor de Cu
- Mediante un mecanismo propuesto, se observó que existe una relación entre tamaño de cristal y el sensibilizado por la introducción del Cu en la red del TiO₂ y la generación de ácidos durante este evento.
- El tamaño de cristal promedio y de poro de la titania es menor en pellets que en membranas con y sin dopado con Cu.
- Por EIS se encontró que tanto en membranas como en pellets existen fenómenos de difusión o rugosidad, sin embargo las capacitancias de las membranas fueron las de la doble capa (μF), mientras que en pellets se evidenció la zona de espacio de carga de semiconductores (nF).
- Las membranas sensibilizadas a partir de precursores inorgánicos muestran dos umbrales de absorción relacionadas con la brecha prohibida (E_g) del TiO₂ y CuO. El valor de E_{g-CuO} sugiere tamaños nanométricos de CuO y tendencias poco claras en cuanto a la relación Cu/Ti, además de que E_{g-TiO2} muestra un fuerte corrimiento hacia el rojo únicamente a contenidos de Cu altos. En contraste, E_{g-CuO} en pellets está dentro de los valores de los materiales en bulto, tanto para precursores inorgánicos como orgánicos, pero en estos últimos si se hay tendencias claras respecto al aumento de Cu/Ti, disminuyendo el valor

de E_{g-TiO_2} y aumentando el de E_{g-CuO} . La absorción a 2.75 eV se relacionó con la presencia de Cu(I) originado por la transferencia de carga interfacial del TiO_2 al Cu(II).

- En la degradación catalítica y fotocatalítica de tintes, los pellets tienen mejor desempeño que las membranas, particularmente aquellos elaborados a partir de precursores inorgánicos. El menor desempeño de los pellets obtenidos con el precursor orgánico parece correlacionar con el menor tamaño de cristal del CuO en bulto.
- La mayor velocidad de degradación del AB1 en relación al AY36, y la mayor eficiencia de pellets en relación a membranas, sugiere rutas de degradación distintas determinadas por el tamaño de poro y tamaño de cristal de la titania, más que por la geometría u orden. Se propone que en AY36 la fotocatalisis es directa, mientras que en AB1 es a través de radicales OH, dado el posicionamiento de los estados electrónicos de los tintes. Así mismo, en membranas y pellets, el menor tamaño de poro de los pellets discrimina la penetración y adsorción de tintes, favoreciendo la ruta fotocatalítica de los radicales OH, mientras que en los poros más grandes de las membranas ambos mecanismos están en competencia. Para la reacción catalítica se propone un mecanismo tipo Fenton.
- La reducción de CO_2 en metanol se observó en pellets mesoporosos sensibilizados con Cu, tanto catalítica como fotocatalíticamente. Se propone la presencia de estados dopantes de Cu muy cerca de la banda de conducción de titania para explicar la producción de metanol en condiciones de oscuridad.
- La obtención de nanomateriales de TiO_2 ya sea como membranas o como pellets sensibilizados con Cu, ambos con mesoporosidad controlada, impactó de manera notable en la degradación de colorantes, ya que se logró en tiempos menores o equivalentes a los reportados con reactores más complejos. En lo relativo a la reducción de CO_2 , los resultados son prometedores y ameritan que se continúe explorando su optimización

Recomendaciones para futuras investigaciones

- Validar la presencia de Cu(I) mediante otras técnicas de análisis más sensibles, así como la presencia de estados dopantes del Cu cercanos a la banda de conducción del TiO_2 .
- Utilizar plantillas con poros más pequeños, o bien, ajustar los parámetros de síntesis para aumentar el diámetro de poro de los pellets, de manera que la comparación de membranas y pellets sea con poros del mismo orden de magnitud y con cristalinidad similar, y de ese modo poder diferenciar mejor el efecto de la geometría y el orden.
- Continuar con la reducción de CO_2 a metanol en membranas y pellets obtenidas de precursores inorgánicos, optimizando el reactor empleado y el método de seguimiento de la reacción
- Iniciar estudios con materiales laminares y nanofilamentos de titania dopada con Cu.

Bibliografía

- [1] M. Morán-Pineda, S. Castillo, R. Gómez. (2002). Low temperature CO oxidation on Au/TiO₂ sol-gel catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* 76, 375.
- [2] D. Chatterjee, S. Dasgupta. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* 6, 186.
- [3] H. Miyazaki, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira. (2005). Hydrogen-sensing properties of anodically oxidized TiO₂ film sensors: Effects of preparation and pretreatment conditions. *Sensors Actuators B.* 108, 467.
- [4] J. Bouclé, S. Chyla, M.S.P. Shaffer, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson. (2008). Hybrid bulk heterojunction solar cells based on blends of TiO₂ nanorods and P3HT. *C.R. Physique.* 9, 110.
- [5] V. Subramanian, A. Karki, K.I. Gnanasekar, F.P. Eddy, B. Rambabu. (2006). Nanocrystalline TiO₂ (anatase) for Li-ion batteries. *J. Power Sources,* 159, 186.
- [6] A.C. Lee, R.H. Lin, C.Y. Yang, M.H. Lin, W.Y. Wang. (2008). Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO₂) via a sol-gel method. *Mat. Chem. Phys.* 109, 275.
- [7] G. Li, S. Ciston, Z.V. Saponjic, L.C., N. M. Dimitrijevic, T. Rajh, K.A. Gray. (2008). Synthesizing mixed-phase TiO₂ nanocomposites using a hydrothermal method for photo-oxidation and photoreduction applications. *J. Catal.,* 253, 105.
- [8] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes, A. Romano-Rodriguez. (2010). Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Prog. Mater. Sci.* 55, 563.
- [9] H.W.N. Slamet, E. Purnama, S. Kosela, J. Gunlazardi (2005). Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catal. Commun.* 6, 313.
- [10] G. Li, N.M. Dimitrijevic, L. Chen, T. Rajh, K.A. Gray (2008). Role of surface/interfacial Cu²⁺ sites in the photocatalytic activity of coupled CuO-TiO₂ nanocomposites. *J. Phys. Chem. C,* 112, 19040.
- [11] S.V.N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera, S. Seal. (2007). One dimensional nanostructured materials. *Prog Mater Sci.* 52, 699.
- [12] K.S. Shankar, A.K. Raychaudhuri (2005). Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances. *Mater Sci Eng C.* 25, 738.
- [13] T. Sasaki, M. Watanabe (1997). Semiconductor nanosheet crystallites of quasi-TiO₂ and their optical properties. *J. Phys. Chem. B.* 101, 10159.

- [14] www.2spi.com/catalog/spec_prep/filter2.shtml
- [15] S.H. Su, C.S. Li, F.B. Zhang, M. Yokoyama (2008). Characterization of anodic aluminium oxide pores fabricated on aluminium templates. *Superlatt. Microstruct.* 44, 514.
- [16] A.G. Agrios, P. Pichat. (2005). State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *J. Appl. Electrochem.* 35, 655.
- [17] K. Kočí, L. Obalová, Z. Lacný. (2008). Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts *Chem. Papers.* 62, 1.
- [18] A.N. Enyashin, V.V. Ivanovskaya, Y.N. Makurin, V.G. Bamburov, A.L. Ivanovskii. (2003). Electronic Structure of Doped Titanium Dioxide Nanotubes. *Phys. Chem.* 391, 187.
- [19] C. Huang, X. Liu, Y. Liu, Y. Wang (2006). Room temperature ferromagnetism of Co-doped TiO₂ nanotube arrays prepared by sol-gel template synthesis. *Chem. Phys. Lett.* 432, 468.
- [20] N. Nomura, T. Tagawa, S. Goto (1998). Titania supported copper catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide. *React Kinet Catal Lett* 63, 9.
- [21] T.H. Lim, S.M. Jeong, S.D. Kim, J. Gyenis (2000). Degradation characteristics of NO by photocatalysis with TiO₂ and CuO/TiO₂. *React Kinet Catal Lett* 71, 223.
- [22] B. Zhu, X. Zhang, S. Wang, S. Zhang, S. Wu, W. Huang (2007). Synthesis and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported copper oxide for low-temperature CO oxidation *Microporous Mesoporous Mater* 102,333.
- [23] K.H. Kim, S.K. Ihm (2007). Characteristics of titania supported copper oxide catalysts for wet air oxidation of phenol. *J Hazard Mater* 146, 610.
- [24] G Colón, M Maicu, M.C. Hidalgo, JA Navió (2006). Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity *Appl. Catal. B.* 67, 41.
- [25] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review *Appl. Cat. B: Environ.* 49, 1.
- [26] K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshan, M.V.B. Zanonib, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayer. (2008). Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* 9, 171.
- [27] Y. Xu, D. Liang, M. Liu, D. Liu. (2008). Preparation and characterization of Cu₂O-TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue. *Mater. Res. Bull.*, 43, 3474.
- [28] I.H. Tseng, J.C.S. Wu, H.Y. Chou (2004). Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. *J. Cat.* 221, 432.

- [29] B. E. Yoldas. (1993). Technological significance of sol-gel process and process-induced variations in sol-gel materials and coatings. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1, 65.
- [30] B.E. Yoldas (1988). Formation of mullite and other alumina-based ceramics via hydrolytic polycondensation of alkoxides and resultant ultra- and microstructural effects. *J. Mat Sci.* 23, 1895.
- [31] K.S. Alber, J.A. Cox. (1997). Electrochemistry in solids prepared by sol-gel processes. *Mikrochim. Acta.* 1, 127.
- [32] Zarzycki. (1997). Past and Present of Sol-Gel Science and Technology. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 8, 17.
- [33] Editorial (1993). Sol-gel past to present. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1, 5.
- [34] Sumio Sakka (1995). Editorial: The task of sol-gel science and technology. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 4, 5.
- [35] B. E yoldas (1977). Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *J. Mat. Sci.* 12, 1203.
- [36] H. Tanaka, J. Takabashi, J. Tsuchiya, Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, (1989). The high dispersion of organic dye into a transparent alumina film and its applications to photochemical and non-photochemical hole burnings. *J. Non-Cryst. Solids.* 109, 164.
- [37] B.E. Yoldas (1986). Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. *J. Mat Sci.* 21, 1087.
- [38] B.E. Yoldas (1986). Zirconium oxides formed by hydrolytic condensation of alkoxides and parameters that affect their morphology. *J. Mat Sci.* 21, 1080.
- [39] M. A. Anderson, M. J. Gieselmann, Q. Xu. (1988). Titania and alumina ceramic membranes. *J. mem. sci.* 39, 243.
- [40] Y. Hu, T. Liu, M. Shen, H. Zhu, S. Wei, X. Hong, W. Ding, L. Dong, Y. Chen (2003). Influence of titanium oxide on the surface interactions of MO (M = Cu and Ni)/ γ -Al₂O₃ catalysts. *J. Solid. State Chem.* 170, 58.
- [41] B.E. Yoldas, (1987). Nonstoichiometry in Chemically Polymerized Glass Networks,” *J. Diffus. Defect Data*, 53-54, 351
- [42] D.A. Ward, E.I. Ko (1995). Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel. Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 421
- [43] S.M. Maurer, E.I. Ko, (1992). Structural and acidic characterization of niobia aerogels. *J. Catal.* 135, 125.
- [44] L.K. Campbell, B.K. Na, E.I. Ko, (1992). Synthesis and characterization of titania aerogels. *Chem. Mater.* 4, 1329.

- [45] K. Tanabe, (1985). Surface and catalytic properties of ZrO₂. *Mater. Chem. Phys.* 13, 347.
- [46] X. You, F. Chen, J. Zhang (2005). Effects of calcination on the physical and photocatalytic properties of TiO₂ powders prepared by sol-gel template method. *J. of Sol-Gel Sci Technol.* 34, 181.
- [47] Y. Tanaka, M. Suganuma (2001). Effects of heat treatment on photocatalytic property of sol-gel derived polycrystalline TiO₂. *J. of Sol-Gel Sci Technol.* 22, 83.
- [48] X. Lu, M.C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, O. Nilson, J. Fricke, and R.W. Pekala. (1992). Thermal conductivity of monolithic organic aerogels. *Science* 255, 971.
- [49] S.S. Kistler, (1932). Coherent expanded aerogels. *J. Phys.Chem.* 36, 52.
- [50] H.D. Gesser, P.C. Goswami, (1989). Aerogels and related porous materials. *Chem. Rev.* 89, 765.
- [51] R. Caps, J. Fricke (1986). Infrared radiative heat transfer in highly transparent silica aerogel. *Solar Energy*, 36, 361.
- [52] J.D. LeMay, R.W. Hopper, L.W. Hrubesh, and R.W. Pekala, (1990). Low-Density Microcellular Materials. *MRS Bulletin* 15, 19.
- [53] J. Wu, X. Lü, L. Zhang, Y. Xia, F. Huang, F. Xu. J. (2010). Crystallinity control on photocatalysis and photoluminescence of TiO₂-based nanoparticles *J. Alloys Comp.* 496, 234.
- [54] M. Hussain, R. Ceccarelli, D.L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, F. Geobaldo (2010). Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 157, 45
- [55] M.X. Li, L.H. Gan, G. Chen, Z.J. Xu, Z.X. Hao, L.W. Chen. (2006). A novel synthesis of two-dimensional nanopatterned TiO₂ thin film *Chinese Chem. Lett.* 17, 1085.
- [56] X. Bai, B. Xie, N. Pan, X. Wang, H. Wang. (2008). Novel three-dimensional dandelion-like TiO₂ structure with high photocatalytic activity. *J. Sol. State Chem.* 181, 450.
- [57] H.W. Lu, W. Zeng, Y.S. Li, Z.W. Fu. (2007). Fabrication and electrochemical properties of three-dimensional net architectures of anatase TiO₂ and spinel Li₄Ti₅O₁₂ nanofibers. *J. Power Sources* 164, 874.
- [58] P.L. Chen, C.T. Kuo, F.M. Pan (2004). Preparation and phase transformation of highly ordered TiO₂ nanodot arrays on sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.* 84, 3889.
- [59] I Turkevych, Y. Pihosh, M. Goto, A. Kasahara, M. Tosa, S.K. Takehana, T. Takamasu, G. Kido, N. Koguchi (2008). Photocatalytic properties of titanium dioxide sputtered on a nanostructured substrate. *Thin Solid Films* 516, 2387.

- [60] X.H. Li, W.M. Liu, H.L. Li (2005). Template synthesis of well-aligned titanium dioxide nanotubes Appl. Phys, A. 80, 317.
- [61] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C.R. Martin. (1997). Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures. Chem. Mater, 9, 2544.
- [62] J. Bai, B. Zhou, L. Li Y. Liu, Q. Zheng, J Shao, X. Zhu, W. Cai, J. Liao, L. Zou (2008). The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte. J. Mater. Sci. 43, 1880.
- [63] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. Macak, P.Schmuki. (2005). Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. Electrochem. Commun. 7, 505
- [64] A. Ghicov, H. Tsuchiya, R. Hahn, J. M. Macak, A. G. Muñoz, P. Schmuki, (2006). TiO₂ nanotubes: H⁺ insertion and strong electrochromic effects. Electrochem Commun. 8, 528.
- [65] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A. Grimes (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. Sol. Energy. Mater. Sol. Cell. 90, 2011.
- [66] X. Chen, S.S. Mao. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications Chem. Rev. 107, 2891.
- [67] K.T. Ranjit, I. Martyanov, D. Demydov, S. Uma, S. Rodrigues, K. J. labunde. (2006). A review of the chemical manipulation of nanomaterials using solvents: Gelation dependent structures. J Sol-Gel Sci. Technol. 40, 335.
- [68] M.E. Davis. (2002). Ordered porous materials for emerging applications. Nature 417, 813.
- [69] G. Mogilevsky, Q. Chen, H. Kulkarni, A. Kleinhammes, W.M. Mullins, Y. Wu (2008). Layered nanostructures of delaminated anatase: Nanosheets and nanotubes. J. Phys. Chem. C. 112, 3239.
- [70] Z. Song, H. Xu, K. Li, H. Wang, H. Yan. (2005). Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of titanium acid H₂Ti₂O₅·H₂O nanosheets. J. Mol. Catal. A: Chem. 239, 87.
- [71] D.R. Rolison (2003) Catalytic nanoarchitectures - The importance of nothing and the unimportance of periodicity. Science. 299, 1698.
- [72] S. Förster, M. Antonietti, (1998). Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. Adv. Mater. 10, 195.
- [73] A.S. Edelstein, J.S. Murday and B.B. Rath. (1997). Challenges in nanomaterials design. Prog. Mater. Sci. 42, 5.
- [74] C. Carl, J. Koch (2007). Structural nanocrystalline materials: An overview. J. Mater. Sci. 42, 1403.

- [75] C.S. Chou, R.Y. Yang, C.K. Yeh, Y.J. Lin (2009). Preparation of TiO₂/Nano-metal composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. *Powder Technology* 194, 95
- [76] B. Xin, O. Wang, D. Ding, J Liu, Z. Ren, H. Fu (2008). Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* 254, 2569.
- [77] J. Araña, A. Peña-Alonso, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, O. González Díaz, J. Pérez Peña (2008). Comparative study of MTBE photocatalytic degradation with TiO₂ and Cu-TiO₂. *Appl. Catal. B.* 78, 355
- [78] J. Xiaoyuan, D. Guanghui, L. Liping, C. Yingxu, Z. Xiaoming (2004). Catalytic activities of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/ TiO₂ in NO + CO reaction. *J. Mol. Catal. A.* 218, 187.
- [79] Y.Q. Zhu, Y Wen, L.F. Lai, F-Q Zong, J Wang (2004). Characterization and catalytic activity evaluation of ultrafine Cu/ZnO/TiO₂-SiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol. *J. Fuel Chem Technol* 32, 486.
- [80] G.X. Qi, X.M. Zheng, J.H. Fei, Z.Y. Hou, B. Xu, L. Dong, Y. Chen (1998). Influence of CuO loading on dispersion and reduction behavior of CuO/TiO₂ (anatase) system. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 94, 1905.
- [81] J.C.S. Wu, I.H. TSeng, W.Ch. Chang (2001). Synthesis of titania-supported copper nanoparticles via refined alkoxide sol-gel process. *J. Nanopart. Res.* 3, 113.
- [82] X. Pan, J.E. Redding, P.A. Wiley, L. Wen, J.S. McConnell, B. Zhang (2010). Mutagenicity evaluation of metal oxide nanoparticles by the bacterial reverse mutation assay. *Chemosphere.* 79, 113
- [83] V. Aruoja, H.Ch. Dubourguier, K. Kasemets, A. Kahru (2009). Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Sci. total environ.* 407, 1461.
- [84] K. Kasemets, A. Ivask, H.C. Dubourguier, A. Kahru. (2009). Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO₂ to yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Toxicol. Vitro.* 23, 1116.
- [85] H. Li, X Duan, G. Liu, L. Li (2008). Synthesis and characterization of copper ions surface-doped titanium dioxide nanotubes. *MRS Bulletin* 43 1971
- [86] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri (2009). Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. *Prog. Mater. Sci.* 54, 1.
- [87] X.S. Li, G.E. Fryxell, Ch. Wang, M.H. Engelhard (2008). The synthesis of Ag-doped mesoporous TiO₂. *Microporous and Mesoporous Materials* 111 639.

- [88] M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, J. Rathousky (2005). Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of TiO₂. *Microp. Mesop. Mater.* 84 (2005) 247.
- [89] J. Du, Z. Liu, Z. Li, B. Han, Y. Huang, Y. Gao (2005). Mesoporous TiO₂ with wormlike structure synthesized via interfacial surfactant assisted route. *Microp. Mesop. Mater.* 83, 19.
- [90] F.M. Vichi, M.I. Tejedor-Tejedor, and M.A. Anderson (2000). Effect of pore-wall chemistry on proton conductivity in mesoporous titanium dioxide. *Chem. Mater.* 12, 1762.
- [91] J. Choi, J-Y Ban, S-J Choung, J Kim, H. Abimanyu, K S Yoo (2007). Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂/γ-Al₂O₃ granules. *J Sol-Gel Sci Technol.* 44, 21
- [92] B. Yao, H. Shi, Y. Wu, L. Zhang (2001). Photoluminescence of transparent mesoporous titania gel-monolith. *J. Mat. Sci. Lett.* 20, 2767.
- [93] B. Yao, L. Zhang (1999). Preparation and characterization of mesoporous titania gel-monolith. *J. Mat. Sci.* 34, 5983.
- [94] M.T. Colomer, M. J. Velasco, J. R. Jurado (2006). Synthesis and thermal evolution of TiO₂-RuO₂ xerogels. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 39, 211.
- [95] D.J. Cole-Hamilton. (2003). Homogeneous catalysis - New approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. *Science* 299, 1702.
- [96] N. Helaili, Y. Bessekhouda, A. Bougueliaa, M. Trari (2009). Visible light degradation of Orange II using xCu_yO_z/TiO₂ heterojunctions. *J. of Hazard. Mater.* 168, 484.
- [97] D.S. Kim, S.J. Han, S.Y. Kwa. (2007). Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ with the surface area, crystallite size, and pore size. *J. Colloid Interface Sci.* 316, 85.
- [98] T. Horikawa, M. Katoh, T. Tomida, (2008). Preparation and characterization of nitrogen-doped mesoporous titania with high specific surface area. *Microp. Mesop. Mater.* 110, 397.
- [99] I. Paramasivam, J.M. Macak, P. Schmuki, (2008). Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles. *Electrochem. Commun.* 10, 71.
- [100] G. Córdoba, M. Viniegra, J. L. G. Fierro, J. Padilla, R. Arroyo (1998). TPR, ESR, and XPS Study of Cu²⁺Ions in Sol-Gel-Derived TiO₂. *J. Sol. State. Chem.* 138, 1.
- [101] Li, H.-J., Jiang, X.-Y, Zhang, X., Zheng, X.-M. (2008). Characterization and catalytic properties of CuO/TiO₂/γ-Al₂O₃ for NO+CO reaction. *Chinese J. Inorg. Chem.* 24, 848.
- [102] H. Wang, P. Xu, X. Zhao, Y. Liu, S. Chao. Tianmin. (1998). The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water. *Thin Solid Films* 334, 103.

- [103] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 84, 13669.
- [104] H. Irie, K. Kamiya, T. Shibamura, S. Miura, D.A. Tryk, T. Yokoyama, K. Hashimoto, (2009). Visible light-sensitive Cu(II)-grafted TiO₂ photocatalysts: Activities and X-ray absorption fine structure analyses. *J. Phys. Chem. C.* 113, 1076.
- [105] R. López, R. Gómez, M.E. Llanos, (2009). Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts. *Catalysis Today* 148, 103.
- [106] J. Zhang, H. Zhu, S. Zheng, F. Pan, T. Wang, (2009). TiO₂ Film/Cu₂O Microgrid Heterojunction with Photocatalytic Activity under Solar Light Irradiation. *Appl. Mater. Interf.* 1, 2111.
- [107] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos (2007). Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis. *Appl. Catal. B.* 73, 51.
- [108] K. Soutsas, V. Karayannis, I. Poullos, A. Riga, K. Ntampeglitis, X. Spiliotis, G. Papapolymerou. (2010). Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination* 250, 345.
- [109] J.P. Ghosh, R. Sui, C.H. Langford, G. Achari, C.P. Berlinguette. (2009). A comparison of several nanoscale photocatalysts in the degradation of a common pollutant using LEDs and conventional UV light. *Water. Res.* 43, 4499.
- [110] F. Han, V.S.R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review *Appl. Catal. A. Gen.* 359, 25.
- [111] U.G. Akpan, B.H. Hameed. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170, 520.
- [112] L. Wojnárovits, E. Takács. (2008). Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Radiation Phys. Chem.* 77, 225.
- [113] T.R. Giraldo, C.C. Arruda, G.M. da Costa, E. Longo, C. Ribeiro. (2009). A.C.K. Yip, F.L.Y. Lam, X. Hu (2007). Copper/MCM-41 as a highly stable and pH-insensitive heterogeneous photo-fenton-like catalytic material for the abatement of organic wastewater. *Chem. Eng. Sci.* 62, 5150.
- [114] H. Øllgaard, L. Frost, J. Galster, C. Hansen (1998) Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects.
<http://www.miljoindflydelse.dk/udgiv/publications/1999/87-7909-548-8/pdf/87-7909-546-1.pdf>
- [115] H.Y. Shu, M.C. Chang (2006). Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process. *Dyes Pigments* 70, 31.

- [116] H.Y. Shu, M.C. Chang, H.-J. Fan (2004). Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters. *J. Hazard. Mater.* 113, 201.
- [117] B. Zielińska, J. Grzechulska, A.W. Morawski (2003). Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25. *J. Photochem. Photobiol. A* 157, 65.
- [118] B. Zielińska, J. Grzechulska, R.J. Kaleńczuk, A.W. Morawski (2003). The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide. *Appl. Catal. B*, 45, 293.
- [119] J.H. Sun, S.P. Sun, J.Y. Sun, R.X. Sun, L.P. Qiao, H.Q. Guo, M.H. Fan (2007). Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.* (2007) 14 761.
- [120] K. Cruz-González, O. Torres-López, A. García-León, J.L. Guzmán-Mar, L.H. Reyes, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández (2010). Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chem. Eng. J.* 160, 199.
- [121] M. Villanueva-Rodríguez, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, Erick R. Bandala, Marco A. Quiroz-Alfaro (2009). Enhancing the electrochemical oxidation of acid-yellow 36 azo dye using boron-doped diamond electrodes by addition of ferrous ion. *J. Hazard. Mater.* 167, 1226.
- [122] F. Haber, J. Weiss (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. Lond.* 147A, 332.
- [123] S. Cheng, W. Fung, K. Chan, P.K. Shen (2003). Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water. *Chemosphere.* 52, 1797.
- [124] A. Bosnjakovic, S. Schlick (2006). Spin trapping by 5,5-dimethylpyrroline-N-oxide in fenton media in the presence of Nafion perfluorinated membranes: Limitations and potential. *J. Phys. Chem. B.* 110, 10720.
- [125] T. Ozawa, A. Hanaki (1991). The first ESR spin-trapping evidence for the formation of hydroxyl radical from the reaction of copper(II) complex with hydrogen peroxide in aqueous solution *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 330. DOI: 10.1039/C39910000330
- [126] J.K. Kim, I.S. Metcalfe (2007). The first ESR spin-trapping evidence for the formation of hydroxyl radical from the reaction of copper(II). *Chemosphere.* 69, 689.
- [127] D. S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers (2002) Photocatalytic degradation for environmental applications-a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 102.
- [128] J. Sýkora (1997). Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects. *Coord. Chem. Rev.* 159, 95.

- [129] E. Neyens, J. Baeyens (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater. B.* 98, 33.
- [130] M.R. Sohrabi, M. Ghavami (2010). Comparison of Direct Yellow 12 dye degradation efficiency using UV/semiconductor and UV/H₂O₂/semiconductor systems. *Desalination*, 252, 157.
- [131] M. Eagleson (1994). *Concise encyclopedia chemistry*, Berlin, New York, the guyter. 571. <http://books.google.com.mx/books>
- [132] P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. T. Tontiwachwuthikul (2006). Photocatalytic process for CO₂ emission reduction from industrial flue gas streams. *J. Industrial Eng. Chem. Res.* 45, 2558.
- [133] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powers. *Nature.* 277, 637.
- [134] H. Fujiwara, H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida (1997). Effect of surface structures on photocatalytic CO₂ reduction using quantized CdS nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B.* 101, 8270.
- [135] B.J. Liu, T. Torimoto, H. Yoneyama (1998). Photocatalytic reduction of carbon dioxide in the presence of nitrate using tio₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices. *J. Photochem Photobiol A: Chem.* 115, 227.
- [136] K. Sayama, H. Arakawa (1993). Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over ZrO₂ catalyst. *J. Phys. Chem.* 97, 531.
- [137] Y. Kohno, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida. (1997). Photoreduction of carbon dioxide with hydrogen over ZrO₂. *Chem. Comm.* 1997, 841.
- [138] Y. Kohno, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida. (2000a). Photoreduction of CO₂ with H₂ over ZrO₂. A study on interaction of hydrogen with photoexcited CO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2635.
- [139] Y. Kohno, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida (2000b). Reaction mechanism in the photoreduction of CO₂ with CH₄ over ZrO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 5302.
- [140] Y. Kohno, H. Ishikawa, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida. (2001). Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen over magnesium oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1108.
- [141] K. Teramura, T. Tanaka, H. Ishikawa, Y. Kohno, T. Funabiki (2004). Photocatalytic reduction of CO₂ to CO in the presence of H₂ or CH₄ as a reductant over MgO. *J. Phys. Chem. B.* 108, 346.
- [142] N. Gokon, N. Hasegawa, H. Kaneko, H. Aoki, Y. Tamaura, M. Kitamura (2003). Photocatalytic effect of ZnO on carbon gasification with CO₂ for high temperature solar thermochemistry. *Sol. Ener. Mater and Sol. Cells.* 80, 335.

- [143] M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S.G. Zhang, Y.G. Ichihashi, D.R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, T. Tatsumi (1998). Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts. *Catal. Today*. 44, 327.
- [144] W.Y. Lin, H.X. Han, H. Frei (2004). CO₂ Splitting by H₂O to CO and O₂ under UV Light in TiMCM-41 Silicate Sieve. *J. Phys. Chem. B*. 108, 18269.
- [145] P.W. Pan, Y.W. Chen (2007). Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO/InTaO₄ under visible light irradiation. *Catal. Comm.* 8, 1546.
- [146] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs (2001). Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter. *Appl. Catal. B: Environ.* 29, 207.
- [147] N. Ulagappan, H. Frei (2000). Mechanistic study of CO₂ photoreduction in Ti silicalite molecular sieve by FT-IR spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*. 104, 7834.
- [148] K. Adachi, K. Ohta, M. Mizuno (1994). Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide. *Sol. Ener.* 53, 187.
- [149] T. Mizuno, H. Tsutsumi, K. Ohta, A. Saji, H. Noda. (1994). Photocatalytic reduction of CO₂ with dispersed TiO₂/Cu powder mixtures in supercritical CO₂ *Chem. Lett.* 1533.
- [150] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichinashi, S. Ehara (1995). Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts. *J. Electroanalytical Chem.*, 396, 21.
- [151] H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada, M. Anpo (1994). Photocatalytic Reduction of CO₂ With H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ Catalysts. *Res. Chem. Intermed.* 20, 815.
- [152] H. Yamashita, A. Shiga, A. Kawasaki, Y. Ichihashi, S. Ehara, M. Anpo (1995). Photocatalytic synthesis of CH₄ and CH₃OH from CO₂ and H₂O on highly dispersed active titanium oxide catalysts. *Energy Conversion*, 36, 617.
- [153] T. Mizuno, K. Adachi, K. Ohta, A. Saji (1996). Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions. *J. Photochem Photobio A: Chem.*, 98, 87.
- [154] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda (1997). Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Titanium Oxides Anchored within Micropores of Zeolites: Effects of the Structure of the Active Sites and the Addition of Pt. *J. Phys. Chem. B*, 101, 2632.
- [155] S. Kaneco, H. Kurimoto, K. Ohta, T. Mizuno, A. Saji (1997). Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in liquid CO₂ medium. *J. Photochem Photobio A: Chem.*, 109, 59.
- [156] B.J. Liu, T. Torimoto, H. Matsumoto, H. Yoneyama (1997). Effect of solvents on photocatalytic reduction of carbon dioxide using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices. *J. Photochem Photobio A: Chem.*, 108, 187.

- [157] S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno (1998). Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger. *J. Photochem Photobio A: Chem.*, 115, 223.
- [158] H. Yamashita, Y. Fujii, Y. Ichinashi, S.G. Zhang, K. Ikeue, D.R. Park, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo (1998). Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves. *Catal. Today*, 45, 221.
- [159] M. Subrahmanyam, S. Kaneco, N. Alonso-Vante (1999). A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C1-C3 selectivity. *Appl. Catal. B: Environ.* 23, 169
- [160] S. Kaneco, H. Kurimoto, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno (1999). Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in supercritical fluid CO₂. *Ener.* 24, 21.
- [161] Y. Kohno, H. Hayashi, S. Takenaka, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida (1999). Photo-enhanced reduction of carbon dioxide with hydrogen over Rh/TiO₂. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 126, 117.
- [162] I.H. Tseng, W.C. Chang, J.C.S. Wu, (2002). Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Appl. Catal B: Environ.* 37, 37.
- [163] J.C.S. Wu, H.M. Lin, C.L. Lai (2005). Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor. *Appl. Catal. A: Gen.*, 296, 194.
- [164] N. Sasirekha, S.J.S. Basha, K. Shanthi, (2006). Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 62, 169.
- [165] S.S. Tan, L. Zou, E. Hu (2006). Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets. *Catal. Today*, 115, 269.
- [166] S.S. Tan, L. Zou, E. Hu (2007). Photosynthesis of hydrogen and methane as key components for clean energy system. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8, 89.
- [167] X.H. Xia, Z.J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.L. Ma, (2007). Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O *Carbon*, 45, 717.
- [168] E. Fujita (1999). Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 185, 373.
- [169] B.E. Warren (1990) X-Ray Difracción. Dover publications USA
- [170] A. Guinier (1994) In: Crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. Courier Dover, USA
- [171] https://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_Rigaku_DMAX_2200.pdf

- [172] http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2007/d.galvan/02_c2.pdf
- [173] M. I. Mendelson (1969) *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 443.
- [174] <https://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/ManualJade65.pdf>
- [175] <http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html>
- [176] *Transmission Electron Microscopy*. David B. Williams y C. Barry Carter. 2a. ed. Springer Science (2009).
- [177] http://www.upct.es/~sait/_sit/html/recursos_termogravimetria.htm
- [178] http://www.quiminet.com/ar0/ar_bcBuadvccaddsa-el-analisis-termogravimetrico-tg-y-termico-diferencial-dta.htm
- [179] http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:LxED_LsHXbIJ:www.mcgrawhill.es/bcv/Tabla_periodica/defi/defi9.html+densidad+aparente+definicion&cd=7&hl=es&ct=clnk&gl=mx
- [180] http://es.wikipedia.org/wiki/Densidad#Densidad_aparente_y_densidad_real
- [181] http://www.ides.com/property_descriptions/ASTMD1895.asp
- [182] http://es.wikipedia.org/wiki/Curva_granulom%C3%A9trica
- [183] Manual del equipo analizador de superficies, Nova 1200e.
- [184] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Appl. Chem.* 57, 603.
- [185] V. Chen, H. Li, A.G. Fane (2004). Non-invasive observation of synthetic membrane processes - A review of methods. *J. Mem. Sci.* 241, 23.
- [186] M. Muller, P. Fievet, S. Bouhallab, J.C. Reggian, J. Pagetti (1997). Study of the adsorption of a hydrophobic peptide onto carbon surfaces by capacitance measurements. *J. Mem. Sci.*, 128, 243.
- [187] S.C. Ray (2001). Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 68, 307.
- [188] T.S. Moss, *Optical Properties of Semiconductors*, Butterworth, London, 1959.
- [189] C. Angeles-Chávez. *Apuntes sobre metodología de indexación* (2009)
- [190] A. Navid, L. Pilon (2008). Effect of polarization and morphology on the optical properties of absorbing nanoporous thin films. *Thin Solid Films*, 516, 4159.
- [191] J. E. Lugo, J. A. del Río, J tagüeña-Martinez (1997). Influence of surface coverage on the effective optical properties of porous silicon modeled as a Si-wire array. *J. Appl. Phys.* 4, 1923.

-
- [192] APHA. (2005) Standard Method the examination of water and wastewater. 21a ed. American Public Health. Asociation/American Water Works Asociation/Water Pollution Control Federation., Washington DC EEUU.
- [193] Manual Hach DR870: Demand Química de Oxígeno, método 8000 (de reflujó cerrado, Standard Method), intervalo de 0-1500 mg/L, 357-363.
- [194] Manual Hach DR870: Carbono Orgánico Total, método 10129 - Low Range. Direct method, 357.
- [195] Manual Hach DR870: Color (Pt-Co), método 8025, 171.
- [196] Manual Hach DR870: Cobre total, método Copper porphydin 8143, 175.
- [197] Cobre en agua; <http://osdir.com/patents/Electrolysis/System-methods-analyzing-copper-chemistry-07022215.html>
- [198] http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/5.5Cromatografiadeliquididos_7806.pdf
- [199] Y. Yang, Y. Jin, H. He, Q. Wang, Y. Tu, H. Lu, Z. Ye (2010). Dopant-Induced Shape Evolution of Colloidal Nanocrystals: The Case of Zinc Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 13381
- [200] X. Bokhimi, O. Novaro, R.D. Gonzalez, T. López, O. Chimal, A. Asomoza, R. Gómez (1999). Copper precursor effect on reducibility and titania phases concentration of sol-gel Cu/TiO₂ catalyst. *J. Solid. State. Chem.* 144, 349.
- [201] R.A Lucky, P.A. Charpentier (2008). A One-Step Approach to the Synthesis of ZrO₂-Modified TiO₂ Nanotubes in Supercritical Carbon Dioxide. *Adv. Mater.* 20, 1755.

ANEXO 1.

Sobre La caracterización

1. Teoría de adsorción de gases.

a. Isotermas de adsorción-desorción

Las isotermas de adsorción-desorción dan información para el entendimiento del área superficial y porosidad de un adsorbente. Cuando la cantidad de adsorbato sobre una superficie es medida, en un amplio intervalo de presiones relativas (P/P_0) y a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. Similarmente, las isotermas de desorción se pueden obtener por la medición del gas removido de la muestra cuando la presión relativa se disminuye. Las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas en cinco tipos (Fig. 1):

Tipo I. Isotermas de Langmuir. Son cóncavas al eje P/P_0 y la cantidad de adsorbato se aproxima a un valor límite P/P_0 cercano a 1. La la Las isotermas tipo 1 son características de materiales microporosos. Solo se aprecia adsorción en monocapa.

Tipo II. Son las normales para materiales con nanoporos y macroporos en los que se aprecia adsorción de monocapa y multicapa

Tipo III. Isotermas convexas al eje P/P_0 en todo el intervalo de presiones relativas, la ausencia de la distinción de la monocapa y multicapa es originada por la más fuerte interacción adsorbato-adsorbato que la interacción adsorbato-adsorbente

En estos tres tipo de isotermas la curva de adsorción y desorción siguen la misma ruta.

Tipo IV. Isotermas asociados con procesos de condensación en poro por capilaridad asumida por la presencia de histéresis, es decir la desorción sigue una ruta diferente a la de la adsorción. Este fenómeno es indicativo de mesoporosidad.

Tipo V. Es similar a la tipo III con adición de histéresis (mesoporosidad)

Tambien se ha asociado a la forma en como se presenta la histéresis con la forma de los poros (Fig 2), siendo del tipo A para materiales con poros cilíndricos, el tipo B está asociado a poros tipo rejilla, el tipo C para poros tipo cuña con final abierto, el tipo de a bucles obtenidos de poros tipo cuña con cuellos más estrechos. La histéresis tipo E ha sido atribuida a poros con forma de botella.

b. Determinación de porosidad por adsorción de gas.

Es importante caracterizar poros de acuerdo a su tamaño:

- (a) Poros >50 nm se denominan macroporos
- (b) Poros en el intervalo >2 nm y <50 nm son llamados mesoporos

(c) Poros que no exceden los 2 nm se nombran microporos

Existen dos técnicas comunes para describir porosidad: la determinación del volumen total de poro y la distribución de tamaño de poro.

Volumen total de poro. Se obtiene de la cantidad de gas adsorbido a una presión relativa dada, asumiendo que los poros se llenan con el gas licuado. Si el sólido no contiene macroporos la isoterma permanecerá horizontal en P/P_o cercano a 1. Cuando la isoterma decae rápidamente en P/P_o cercano a 1 denota la presencia de macroporos. El volumen de N_2 adsorbido (V_{ads}) puede ser convertido a volumen de N_2 líquido (V_{liq}) contenido en los poros con la siguiente ecuación:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (1)$$

Donde P_a y T son la presión y temperatura, respectivamente, V_m es el volumen molar del N_2 líquido (34.7 cm³/mol para el N_2).

Distribución de tamaño de poro. La distribución de volumen de poro con respecto al tamaño de poro se denomina distribución de tamaño de poro. Es preferible las isotermas de desorción para la evaluación de la distribución de tamaño de poro de un adsorbente. Para muestras que exhiben histéresis tipo E son recomendables las isotermas de adsorción para la determinación de la distribución del tamaño de poro. Los cálculos del tamaño de mesoporos se realizan asumiendo geometría cilíndrica usando la ecuación de Kelvin:

$$r_k = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_o)} \quad (2)$$

Donde γ es la tensión superficial del N_2 en su punto de ebullición (8.85 ergs/cm² a 77 K). Usando las constantes apropiadas para el N_2 :

$$t(\text{Å}) = \frac{41.5}{\log(P/P_o)} \quad (3)$$

El radio de Kelvin es el radio de poro en el que ocurre la condensación a una presión relativa P/P_o . Debido a que antes de la condensación existe adsorción en las paredes del poro, hay que ajustar los valores. Un método más conveniente para la estimación de t es:

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13.99}{\log(P/P_o) + 0.034} \right]^{1/2} \quad (4)$$

La determinación del volumen total de poro y distribución de tamaño de poro propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH) es adecuado para materiales que presentan mesoporosidad en los que a la presión relativa cercana a la unidad los poros han sido llenados completamente. También se asume que existen poros cilíndricos.

c. Área Superficial (A_s).

El método Brunauer- Emmet-Teller (BET) es el más usado para determinación de área superficial de materiales sólidos e involucra el uso de la ecuación de BET:

$$\frac{1}{W ((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} = \frac{C-1}{W_m C} \left[\frac{P}{P_0} \right] \quad (5)$$

En la que W es el peso del gas adsorbido a la presión relativa P/P_0 y W_m es el peso del adsorbato que constituye una monocapa de la superficie cubierta. El término C es la constante C de BET y está relacionada a la energía de adsorción de la primera capa adsorbida por lo que es un indicativo de la magnitud de la interacción adsorbente-adsorbato.

Método de BET multipuntual. La ec. 1 requiere una gráfica lineal de $\frac{1}{W ((P_0/P) - 1)}$ Vs P/P_0 , en la que para muchos sólidos que usan N_2 como adsorbato está restringida a una región límite de la isoterma, usualmente en el intervalo de 0.005-0.35 de p/p_0 . Esta región lineal cambia a presiones relativas más baja para materiales microporosos. El método BET multipuntual requiere un mínimo de tres puntos en el intervalo apropiado de presiones relativas. El peso de una monocapa de adsorbato, W_m , puede obtenerse de la pendiente s e interceptado en i :

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (6)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (7)$$

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (8)$$

Así el peso de una monocapa W_m se puede obtener por la combinación de la ecuación 2 y 3:

El cálculo del área superficial por BET requiere conocer la sección transversal A_{cs} de la molécula adsorbida. El área superficial total S_t , puede expresarse como:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (9)$$

Donde N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol) y M es el peso molecular del adsorbato. El área superficial de un sólido puede ser calculada del valor del S_t :

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (10)$$

El N_2 es el gas más ampliamente usado para la determinación del área superficial ya que exhibe valores intermedios de C (50-250) en la mayoría de los sólidos. La tabla 1 muestra los valores de C calculados de la ec. (4) y el error relativo asociado a él.

Tabla 1 error relativo de la constante C.

| Constante C | Error relativo |
|-------------|----------------|
| 1 | 0.7 |
| 10 | 0.19 |
| 50 | 0.04 |
| 100 | 0.02 |
| 1000 | 0.002 |
| ∞ | 0 |

Determinación del área superficial por simulación con la teoría de densidad funcional (non-local Density functional theory). Es un método aplicado a la obtención de las características de porosidad de materiales y que se puede relacionar con el área superficial. Con la teoría de densidad funcional es posible modelar la condensación capilar y la adsorción desorción de nitrógeno. En el enfoque NLDFT, la adsorción y desorción en los poros se calculan sobre la base de los potenciales intermoleculares de interacciones líquido-líquido y sólido-líquido. Las densidades de locales del adsorbato, confinado en un poro a un potencial químico μ y temperatura T, están determinadas por la minimización de los grandes potencial termodinámicos Ω . En general utiliza ecuaciones de integración aplicado a las isoterma de adsorción para la obtención del las variables a determinar (diámetro de poro volumen de poro, área superficial).

2. Indexación de fases cristalinas

a. TiO_2 : Anatasa, Sistema: tetragonal

Calculo del ángulos interplanares .

El ángulo interplanar es ángulo entre el plano (h_1, k_1, l_1) y el (h_2, k_2, l_2) de una distancia entre planos d. Para un sistema cristalino tetragonal se calcula por

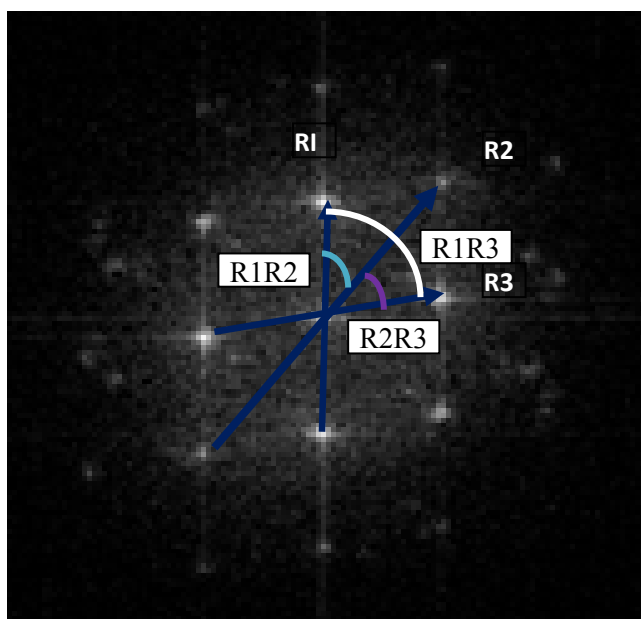
$$\text{Tetragonal: } \cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (11)$$

En las tablas de XRD los parámetros de Red (a, b y c) y los valores de h, k, l, están asociados una distancia interplanar dada. conocidos, en las tablas de XRD para un compuesto dado, Con estos datos podemos calcular el angulo entre planos y compararlo los obtenido en la construcción de vectores en la imagen de FFT:

Parámetros de red:

$$a = 3.875 \rightarrow a^2 = 15.015625$$

$$c = 9.513 \rightarrow c^2 = 90.497169$$



Primer intento

| Vector | Distancia interplanar experimental (Å). | Distancia interplanar de tablas (Å). | h k l |
|--------|---|--------------------------------------|-------|
| R1 | 3.59 | 3.52 | 1 0 1 |
| R2 | 3.46 | 3.52 | 1 0 1 |
| R3 | 2.29 | 2.332 | 1 1 2 |

Se asume un nuevo valor para R2 en donde la suma vectorial $R1+R2$ debe dar los valores de h, k, l de R2. Se localiza, en tablas de XRD, las distancias interplanares asociada a los valores de h, k, l; si existe, si no se asumen otros valores de distancia asumidos en el primer intento

| h k l | d(Å) tablas |
|--------------|-------------|
| 1 0 1 | 3.52 |
| 0 1 1 | 3.52 |
| 1 1 2 | 2.332 |

Calculo de ángulo entre vectores

| | Θ FFT. | Θ calculado. |
|------|---------------|---------------------|
| R1R2 | 81 | 82.145 |
| R2R3 | 40.5 | 40.072 |
| R1R3 | 40.5 | 41.072 |

Como los ángulos entre vectores son aproximados, se asume que son las direcciones cristalográficas adecuadas

Eje de zona (DIRECCION CRISTALOGRAFICA)

Plano de donde vemos al cristal. Se calcula asumiendo que la determinante entre vectores es igual a cero:

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix} = u(k_1 l_2 - k_2 l_1) - v(h_1 l_2 - h_2 l_1) + w(h_1 k_2 - h_2 k_1) = u[(0)(1) - (1)(1)] - v[(1)(1) - (0)(1)] + w[(1)(1) - (0)(0)]$$

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix} = u(-1) - v(1) + w(1) = -u - v + w = [-1 -1 1]$$

Se debe dejar al primer número del eje de zona como positivo

Para dejar al primer signo positivo se juega con los signos de los vectores hasta que no se afecte la suma vectorial y los ángulos entre vectores:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{h} & \mathbf{k} & \mathbf{l} \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & \bar{1} & 2 \end{vmatrix} \quad \text{EJE DE ZONA: } [1 \bar{1} \bar{1}]$$

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix} = u[(0)(1) - (-1)(1)] - v[(1)(1) - (0)(1)] + w[(1)(-1) - (0)(0)]$$

$$= u(-1) - v(1) + w(1) = u - v - w = [1 -1 -1]$$

Comprobación de nulidad en el producto escalar:

Producto escalar: $u \cdot \mathbf{h} + v \cdot \mathbf{k} + w \cdot \mathbf{l} = 0 \rightarrow$

$$R1 = (1)(1) + (-1)(0) + (-1)(1) = 1 - 0 - 1 = 0$$

$$R2 = (1)(0) + (-1)(-1) + (-1)(1) = 0 + 1 - 1 = 0$$

$$R3 = (1)(1) + (-1)(-1) + (-1)(1) = 1 + 1 - 1 = 1$$

b. Hidroxido de cobre (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Compuesto: $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Sistema: Ortorombico

$$\text{Orthorhombic: } \cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}} \quad (12)$$

$$a = 2.949 \rightarrow a^2 = 8.696, \quad b = 10.59 \rightarrow b^2 = 112.148, \quad c = 4.256 \rightarrow c^2 = 18.114$$

Primer intento: $R1 = R2$

| Vector | d(Å) de FFT | d(Å) calculado | h k l |
|--------|-------------|----------------|-------|
| R1 | 2.375 | 2.364 | 0 4 1 |
| R2 | 2.334 | 2.364 | 0 4 1 |
| R3 | 1.689 | 1.720 | 1 5 0 |

| h k l | d(Å) tablas |
|---------------|--------------------|
| 1 1 -1 | 2.500 |
| 0 4 1 | 2.354 |
| 1 5 0 | 1.720 |

| | Θ FFT | Θ Calculado |
|------|--------------|--------------------|
| R1R2 | 90 | 90.178 |
| R2R3 | 45.47 | 43.498 |
| R1R3 | 44.53 | 46.68 |

Como los ángulos tienen un margen de error alto se realiza un segundo intento con otras distancias interplanares:

Segundo intento

R1 \neq R2

| Vector | d(Å) exp. | d(Å) tablas | h k l | h k l | d(Å) tablas |
|--------|-----------|-------------|-------|---------------|-------------|
| R1 | 2.375 | 2.364 | 0 4 1 | 0 4 -1 | 2.364 |
| R2 | 2.334 | 2.364 | 0 4 1 | 0 2 2 | 2.354 |
| R3 | 1.689 | 1.673 | 0 6 1 | 0 6 1 | 1.673 |

Ángulo entre planos

| | Θ FFT. | Θ calculado. |
|------|---------------|---------------------|
| R1R2 | 90 | 90.33 |
| R2R3 | 45.47 | 45.041 |
| R1R3 | 44.53 | 45.297 |

Como los ángulos entre vectores son aproximados, se asume que son las direcciones cristalográficas adecuadas

Eje de zona (DIRECCIÓN CRISTALOGRAFICA)

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & L_1 \\ h_2 & k_2 & L_2 \end{vmatrix} = u(k_1L_2 - k_2L_1) - v(h_1L_2 - h_2L_1) + w(h_1k_2 - h_2k_1) = u[(4)(2) - (2)(-1)] - v[(0)(2) - (0)(-1)] + w[(0)(2) - (0)(4)]$$

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & L_1 \\ h_2 & k_2 & L_2 \end{vmatrix} = u(10) - v(0) + w(0) = 10u - 0v + 0w = [10 \ 0 \ 0]$$

EJE DE ZONA: [10 0 0]

Comprobación de nulidad en el producto escalar:

Producto escalar: $u \cdot h + v \cdot k + w \cdot l = 0 \rightarrow$

$$R1 = (10)(0) + (0)(4) + (0)(-1) = 0 + 0 - 0 = 0$$

$$R2 = (10)(0) + (0)(2) + (0)(2) = 0 + 0 + 0 = 0$$

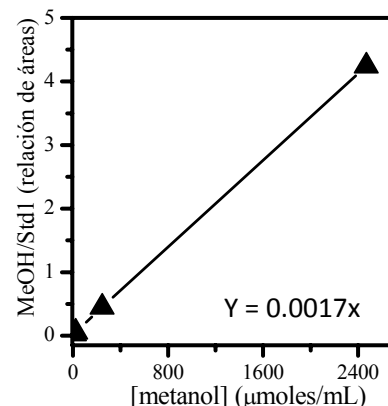
$$R3 = (10)(0) + (0)(6) + (0)(1) = 0 + 0 + 0 = 0$$

3. Cálculos en la obtención de metanol

Curva de calibración

| | metanol (μ moles) | Área de pico | Área *std interno | relación metOH/std I |
|------------|---------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| dil 1:10 | 2471 | 25635 | 6039 | 4.244908097 |
| dil 1:100 | 247 | 2696 | 5963 | 0.452121415 |
| dil 1:1000 | 24.7 | 368 | 6135 | 0.0599837 |
| dil 1:2000 | 12.35 | 189 | 6079 | 0.03109064 |

*STD I= Butanol



a. Con pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ a partir del precursor de cobre CuCl_2 . Luz UV

| Cu/Ti | Área del pico | Área std interno | metOH/std I, relación de áreas | [metanol] μ mol/mL | μ mol/g de catalizador |
|-------|---------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 0.04 | 180.4 | 7145.4 | 0.025247012 | 14.9 | 44.7 |
| 0.08 | 91.3 | 6914.3 | 0.013204518 | 7.8 | 23.4 |
| 0.1 | 151.09 | 6816.4 | 0.022165659 | 13 | 39 |
| 0.12 | 221.2 | 7149.4 | 0.030939659 | 18.0 | 54 |
| 0.16 | 95.3 | 7105.5 | 0.013412146 | 7.9 | 23.7 |

b. Con pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ a partir del precursor de cobre CuCl_2 . En oscuridad

| Cu/Ti | Área del pico | Área std interno | metOH/std I, relación de áreas | [metanol] μ mol/mL | μ mol/g de catalizador |
|-------|---------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 0.04 | 97.1 | 6633 | 0.014638927 | 8.6 | 25.8333998 |
| 0.08 | 65.9 | 6675 | 0.009872659 | 5.8 | 17.4223397 |
| 0.1 | 144.27 | 7016.5 | 0.020561534 | 12.1 | 36.2850592 |
| 0.12 | 120.3 | 6696.2 | 0.017965413 | 10.6 | 31.7036704 |
| 0.16 | 34.3 | 6474.7 | 0.005297543 | 3.1 | 9.34860484 |

c. Con pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ a partir del precursor de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Luz UV

| Cu/Ti | Área del pico | Área std interno | metOH/std I, relación de áreas | [metanol] μ mol/mL | μ mol/g de catalizador |
|-------|---------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 0.01 | 151.6 | 6389.9 | 0.023724941 | 14.0 | 41.8675428 |
| 0.02 | 107.7 | 6182.8 | 0.017419292 | 10.2 | 30.7399275 |
| 0.04 | 144 | 6097.5 | 0.023616236 | 13.9 | 41.6757109 |
| 0.12 | 113 | 6839.4 | 0.016521917 | 9.7 | 29.1563243 |

d. Con pellets de $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$ a partir del precursor de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, oscuridad

| Cu/Ti | Área del pico | Área std interno | metOH/std I, relación de áreas | [metanol] μ mol/mL | μ mol/g de catalizador |
|-------|---------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 0.01 | 63.4 | 6553.1 | 0.00967481 | 5.7 | 17.0731948 |
| 0.02 | 43.5 | 6651.4 | 0.006539977 | 3.8 | 11.5411351 |
| 0.04 | 148.3 | 6359 | 0.023321277 | 13.7 | 41.1551946 |
| 0.12 | 102.7 | 6833.1 | 0.015029782 | 8.8 | 26.5231438 |

ANEXO 2.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

1. Artículos publicados o enviados a revistas internacionales indexadas

- a. **S. Lopez-Ayala, M. E. Rincón, and H. Pfeiffer.** Influence of Copper on the Microstructure of sol-gel Titanium Oxide Nanotubes Array (2009) *J. Mater Sci* 44, 4162
- b. **S. López Ayala y M. E. rincón.** Catalytic and Photocatalytic Performance of Mesoporous Cu_xO-TiO₂ Pellets. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. Aceptado

2. Memorias en congresos internacionales:

Susana López Ayala y Marina E. Rincón (2010). Formación de nanolámias y nanofilamentos de Cu-TiO₂ a partir de nanoestructuras obtenidas por síntesis sol-gel en membranas de AAO. **Segunda Conferencia Ibero-Americana de Ingeniería e Innovación Tecnológica: CIIT 2010**. 1, 443

3. Presentación en Congresos Nacionales e Internacionales

Ponencias orales

- a. **XVI International Materials Research Congress**
TO₂/AAO Membranes Obtained by Sol-Gel Synthesis
S. López Ayala y M. E. rincón
Cancún, Quintana Roo, México. Octubre- Noviembre de 2007
- b. **VII Congreso de Estudiantes del CIE-UNAM**
Sol-Gel Synthesis of Cu_xO-TiO₂/AAO Membranes”
S. López Ayala y M. E. Rincón
Temixco, Morelos – México, Mayo de 2008

Posters

- c. **The Fourth “San Luis” Symposium On Surfaces, Interfaces And Catalysis**
Sol-Gel Synthesis of Oriented TiO₂ Nanotubes Supported on AAO Membranes
S. López Ayala, M. E. rincón y H Pfeiffer
Cuernavaca, morelos, abril de 2007
- d. **VI Congreso de Estudiantes del CIE-UNAM**

Sol-Gel Synthesis of Oriented TiO₂ Nanotubes Supported on AAO Membranes
S. López Ayala, M. E. rincón y H Peiffer
Temixco, morelos, mayo-junio de 2007

e. 7th International Symposium On Electrochemical Impedance Spectroscopy, Eis 2007

TiO₂/porous-Si Bilayer Structures and TiO₂/Porous-Alumina Membranes Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy.

M. E. Rincón, S López Ayala, M. B. de la Mora, J. A. dl Río y M. Miranda
Argelès-Sur-Mer – Francia, Junio de 2007

f. XVI I International Materials Research Congress

Degradation of Azo Dye Acid Black 1 Using Copper Doped Titania Monoliths

M. E. Rincón, S López Ayala

Cancún, Quintana Roo – México, Agosto de 2008

g. 6th World Congress on Oxidation Catalysis,

Discoloration of acid black 1 and acid yellow 36 by Cu-doped mesoporous TiO₂ monoliths

S López Ayala y Marina E. Rincón

Lille, Francia, Julio de 2009

Influence of copper on the microstructure of sol–gel titanium oxide nanotubes array

S. López-Ayala · M. E. Rincón · H. Pfeiffer

Received: 27 January 2009 / Accepted: 18 May 2009 / Published online: 2 June 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract The effect of copper addition in the microstructure of sol–gel titanium oxide (TiO_2) supported on anodic aluminum oxide (AAO) membranes is reported. Two deposition methods based on immersion and flow techniques were used for the coating of the porous AAO membrane. Copper-free membranes were studied as a function of different ratios of H^+/Ti , $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$, selecting the most appropriate for the sensitization with copper. For copper-doped TiO_2 arrays, the presence of copper causes the reduction of grain size and enhances titania deposition inside the AAO pores, although no clear tendency with copper content was found. The formation of copper-doped titania nanotubes was validated after dissolving the AAO membranes, finding a deposition-dependent stability in the Cu-doped materials. Titania and Cu-doped titania nanotubes analyzed as colloidal solutions show band gaps substantially shifted to the red in comparison to the direct band gap of near-spherical colloidal materials. These arrays are important for photocatalysis and for the development of third generation photovoltaic devices.

Introduction

One-dimensional nanostructures have received much attention due to their unique properties and potential

applications. Among the various methods implemented for fabrication of one-dimensional materials, deposition from solution has several advantages, such as low cost, scaling to various sizes and shapes, and stoichiometric control [1, 2]. Still, the challenge to understand and control the chemistry at the molecular level, and the geometry and size of the particles elaborated continue to be an intense area of research. Among the various nanotubes synthesized, TiO_2 nanotubes arrays have been obtained by electrochemical anodization and by combining sol–gel techniques with anodic aluminum oxide (AAO) templates [1–11]. Work on TiO_2 -based nanotubes with improved properties follow the promising results of titania nanoparticles, where the inclusion of doping agents has enhanced full spectrum photoresponse [11], photocatalytic/catalytic properties [12–15], and ferromagnetism [16]. In particular, the low cost and availability of Cu and its activity as a catalyst in many oxidation and reduction reactions, make its use as a doping agent for titania matrices very attractive [12, 13, 17–26].

Up to date, the science and engineering applications of highly ordered titania nanotube arrays seem remarkable, but as stated in a recent review by Mor et al., the work has just begun [11]. In this contribution, we study the influence of copper on the microstructure of Cu-doped TiO_2 nanotube arrays and the effect of two deposition techniques imposing different nucleation conditions during the sol–gel template synthesis. The immersion technique is dominated by strong capillary forces and most likely by the geometrical parameters of the pore and the critical nucleus (i.e., nucleation of the solid after hydrolysis/condensation) [26–28]. On the other hand, forcing the continuous flow of sol–gel solution through the pores of the AAO membrane significantly alters the dynamics of nucleation and growth in a way that could favor the formation of nanotubes with

S. López-Ayala · M. E. Rincón (✉)
Centro de Investigación en Energía—Universidad Nacional
Autónoma de México, Apartado Postal 34, Temixco 62580,
MOR, Mexico
e-mail: mery@cie.unam.mx

H. Pfeiffer
Instituto de Investigaciones en Materiales—Universidad
Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd.
Universitaria, DeI. Cojocan, CP 04510 México, DF, Mexico

few defects and thicker walls, given that a relatively constant reactant concentration is obtained by the flow technique, in contrast to the concentration gradient formed in the immersion technique where the reactants inside the pores have to be replenished by diffusion. Previous reports on Cu-doped TiO₂ nanoparticles (17–20 nm) include those obtained via refined alkoxide sol-gel process [21, 23, 24, 26, 29], as well as those obtained by impregnation and coprecipitation methods and used in the catalytic and photocatalytic conversion of phenol, CO, CO₂, and NO [12–15, 19, 20, 25]. No reports were found on the synthesis and properties of Cu-doped TiO₂ nanotubes catalysts confined in an ordered matrix such as AAO templates.

Experimental details

Commercial AAO membranes (Anodisc 13, Whatman), with 13 mm diameter, 60 μm thickness, and 20 nm pore diameter were used as the templates. Titania sols were prepared by mixing either ethyl or isopropyl alcohol (Sigma-Aldrich) with 35 wt.% HCl (JT-Baker), water, and titanium (IV) isopropoxide (Sigma-Aldrich), keeping the mixture at ambient conditions under strong stirring; sols containing Cu ions were obtained by adding CuCl₂ (Sigma-Aldrich) in the desired proportions. Filling the AAO templates with titania or Cu-doped titania sols was accomplished by either immersing the membranes into the appropriate sol, or by pumping the sol into the membranes placed at the bottom of 10 mL adapted syringes. A close system was implemented for better humidity control while the optimization of H₂O/Ti, H⁺/Ti, type of alcohol, and deposition time, were pursued previous to doping with Cu. The details of these experimental trials are given in Table 1. Table 2 shows the composition of the copper containing sols used for the elaboration of Cu-doped TiO₂ nanotube arrays. The Cu/Ti molar ratio was varied in the range of 0.006–0.04 keeping other parameters constant (i.e., H⁺/Ti = 0.13, H₂O/Ti = 1.2, ethanol/Ti = 45). The coated AAO templates were annealed in air at 450 °C for 1 h. For SEM and TEM analysis, the dissolution of AAO membranes in 5 wt. % NaOH solution was accomplished in 45 min in both TiO₂/AAO and TiO₂-Cu₂O/AAO membranes.

Scanning electron microscopy analyses (Stereoscan 440—Leyca Cambridge) were performed to determine the

Table 2 Molar ratios for the preparation of copper-doped titania sols used in the coating of AAO membranes by flow and immersion techniques

| H ⁺ /Ti | H ₂ O/Ti | C ₂ H ₅ OH/Ti | Cu/Ti | Flow/immersion time, h |
|--------------------|---------------------|-------------------------------------|-------|------------------------|
| 0.13 | 1.2 | 45 | 0.000 | 3.5, 4.5, 5.5 |
| 0.13 | 1.2 | 45 | 0.006 | 3.5, 4.5, 5.5 |
| 0.13 | 1.2 | 45 | 0.020 | 3.5, 4.5, 5.5 |
| 0.13 | 1.2 | 45 | 0.040 | 3.5, 4.5, 5.5 |

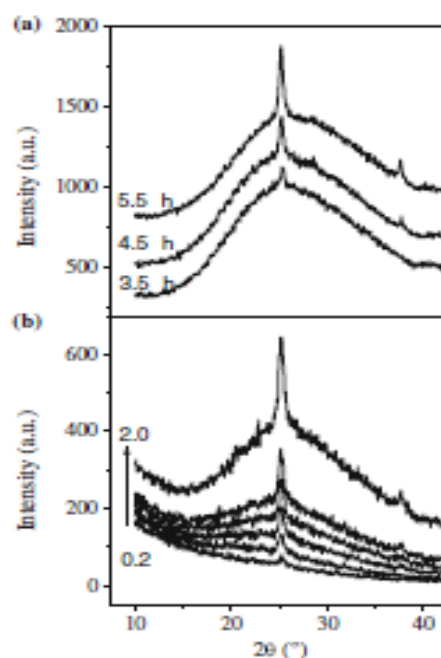


Fig. 1 XRD patterns of TiO₂-Cu₂O/AAO as a function of flow time (a) and grazing angle (b)

surface morphology of the samples elaborated. TEM images were obtained with a field emission transmission electron microscope (JEOL JEM-2010F FasTEM) working a 200 kV, after dispersing the AAO-free catalyst in ethanol and by dropping them onto a copper grid. The microstructure

Table 1 Molar ratios for the preparation of titania sols used in the coating of AAO membranes by flow and immersion techniques

| H ⁺ /Ti | H ₂ O/Ti | C ₂ H ₅ OH/Ti | C ₂ H ₅ OH/Ti | Immersion time, h | Flow time, h | Sol description |
|--------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------|-----------------|
| 0.05–0.15 | 1.2 | 45 | – | – | – | Precipitates |
| 0.05–0.18 | 1.9 | – | 45 | 3, 4, 6 | – | Transparent sol |
| 0.18–0.4 | 1.2 | 45 | – | – | 3, 4, 6 | Transparent sol |

and degree of surface coverage inside the AAO pores were investigated by X-ray diffraction studies (Rigaku Dmax 2200), using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) as the X-ray source, and Bragg-Brentano and grazing angle analysis configurations in the 2θ range of 10° to 70° . In contrast to the conventional Bragg-Brentano analysis, where X-ray penetration is of few millimeters causing the pattern to be dominated by the substrate (i.e., AAO membrane), the comparison of X-ray spectra at various grazing angle θ_0 , allows for the differentiation of crystallites grown at the surface (spectra obtained at lower θ_0) from those grown in the bulk (spectra obtained at higher θ_0). In the case of a filled porous membrane, the increase in peak intensity with increasing grazing angle indicates the contribution of crystallites grown along the length (bulk) of the pore. If there is a decrease or constant value in peak intensity with increasing θ_0 , that will be an indication of titania growth outside the AAO pores. The average crystal size was obtained from the most intense peak by means of the Scherrer equation [30], after correcting for FWHM instrumental error using lanthanum hexaboride powder as standard reference material.

The optical transmittance of TiO_2 and Cu-doped TiO_2 films and powders was obtained with a Shimadzu UV-3101PC spectrophotometer in the wavelength interval of 250–2500 nm.

Results

Transparent and precipitate-free *sols* were obtained at relatively low H^+/Ti molar ratio in ethanol, in agreement with the findings reported by Anderson et al. [31]. Pumping these *sols* through AAO templates renders uniform deposits on the pore inner surface in closed systems. Figure 1 gives the structural characterization of Cu-doped TiO_2 supported on AAO membranes ($\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}/\text{AAO}$) obtained by the flow method; here the increment in peak intensity with flow time can be observed in the conventional XRD analysis shown in Fig. 1a, while the trend of increasing peak intensity with increasing grazing angle indicative of homogeneous coating inside AAO pores is shown in Fig. 1b. The protruding background in the range from 15°

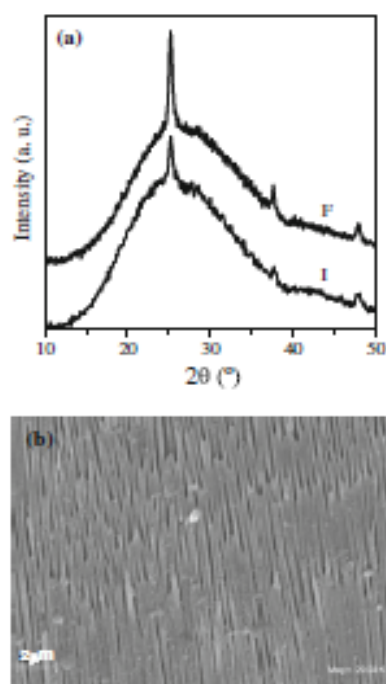


Fig. 2 (a) Conventional XRD patterns of $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}/\text{AAO}$ obtained by the immersion (I) and flow (F) techniques. Arrays obtained at 5.5 h deposition time at the atomic (molar) ratios of $\text{Cu}/\text{Ti} = 0.0016$, $\text{H}^+/\text{Ti} = 0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 1.2$, ethanol/Ti = 45. (b) Typical cross-section SEM image

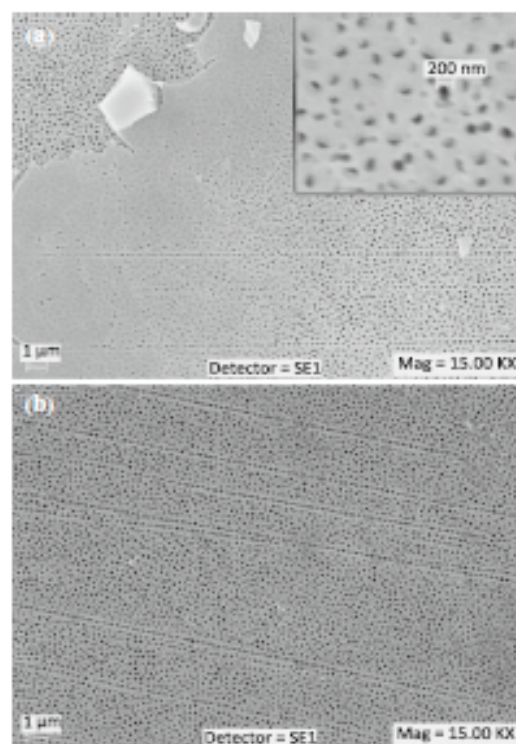


Fig. 3 SEM images of $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}/\text{AAO}$ obtained at 5.5 h immersion time with $\text{Cu}/\text{Ti} = 0.02$ (a) and $\text{Cu}/\text{Ti} = 0.04$ (b)

to 40° corresponds to the XRD pattern of the AAO membrane and the sharper peaks to the main diffraction planes of the anatase phase. SEM images of these samples (not shown) indicates that up to 4 h flow time there is a gradual increase in pore filling that does not manifest as a unique nanotube wall thickness, but rather as a distribution of values given the broad pore size-distribution of commercial AAO templates. This makes the estimated wall thickness difference of nanotubes formed at deposition times <4 h difficult to assess by SEM analysis. Above 4 h deposition time, most narrow AAO pores are completely filled and an outer titania layer begins to form being 100–200 nm thicker in samples obtained by flow. The comparison of copper-doped samples obtained at 5.5 h by the two deposition methods and annealed at the same conditions is

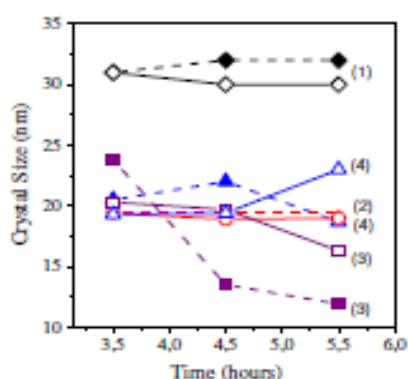
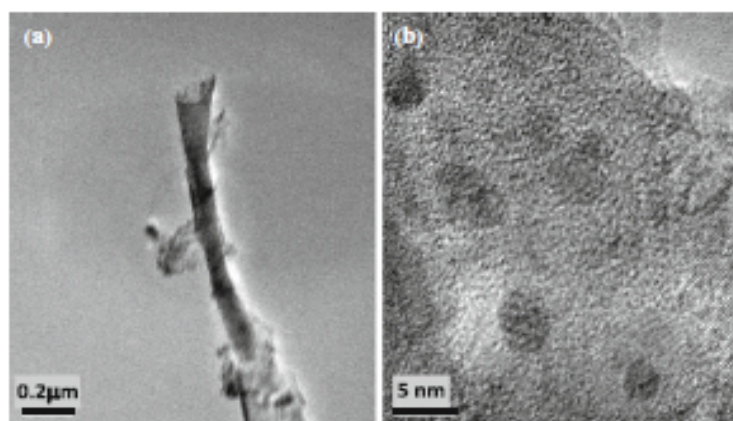


Fig. 4 Crystal size of titania and Cu-doped titania nanotube arrays obtained by the immersion (solid line) and flow techniques (dashed line). (1) Cu/Ti = 0; (2) Cu/Ti = 0.006; (3) Cu/Ti = 0.02; (4) Cu/Ti = 0.04

Fig. 5 TEM images of titania (a) and copper-doped titania particles (b) obtained by immersion



shown in Fig. 2a. Here the conventional Bragg-Brentano geometry was used to examine the samples and the lower peak intensity of those obtained by immersion suggest inferior titania content inside the pores, given that titania outlayers were removed by carefully rubbing the AAO surface. Figure 2b shows the typical cross-sectional image of coatings obtained by either technique where small pores appear completely filled and larger pores partially filled.

The effect of Cu on titania deposition is illustrated in Fig. 3, where SEM images of $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O/AAO}$ membranes obtained by immersion at different Cu/Ti ratio show a more uniform but thinner coating when increasing the Cu/Ti ratio from 0.02 (Fig. 3a) to 0.04 (Fig. 3b); similar effects occur in samples obtained by flow. Thinning of the coating not necessarily correlates with the variation in crystallite size. Figure 4 shows the variation of crystallite size with respect to immersion/flow time and/or copper content and it is notorious that the larger crystals are obtained by immersion regardless of their thinner coatings.

Titania and copper-doped titania particles formed at long deposition times and obtained after the dissolution of AAO membranes are shown in Figs. 5 and 6. Figure 5a corresponds to TEM images of Cu-free TiO_2 nanotubes formed inside wide pores of AAO membranes by the immersion technique, and Fig. 5b to a magnified TEM image of Cu-doped TiO_2 nanorod formed also by immersion. The dark spots of Fig 5b were identified as small 5 nm CuO and Cu(OH)_2 clusters by IFT indexation of the lattice fringes. At lower magnification, SEM images show the dominance of tubular material but close inspection verifies the abundance of narrow nanowires. Additionally, the well-defined nanotube geometry of copper free titania obtained by the flow technique (Fig. 6a) switch to copper-doped titania sheets (Figs. 6b–c), particularly in Cu-doped nanotubes obtained by immersion.

The optical characterization of titania and copper-doped titania films and powders is given in Fig. 7. The band gaps were calculated from the equations describing the optical absorption of direct ($n = 2$) and indirect ($n = 1/2$) transitions in crystalline materials [32]. The plot of $(\alpha d/h\nu)^2$ vs. $h\nu$,

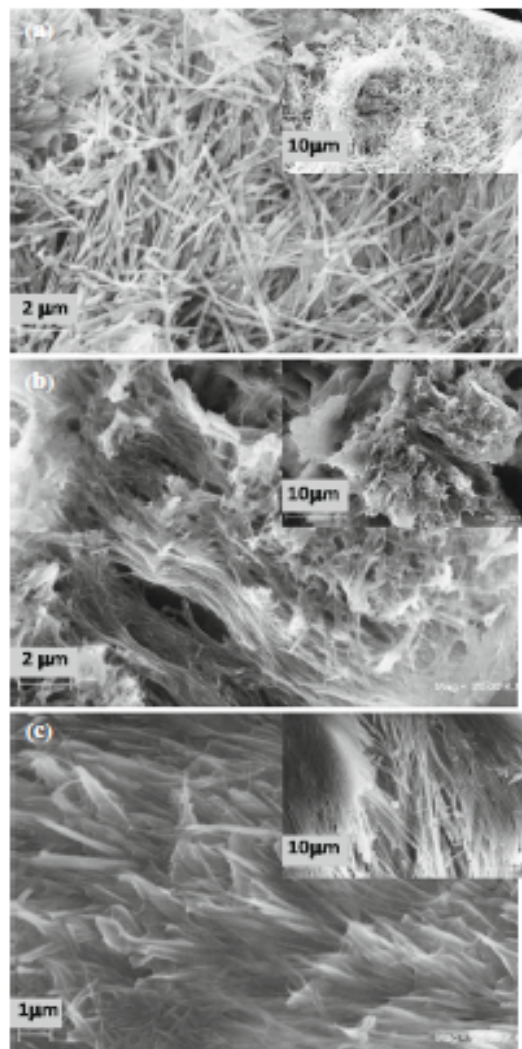


Fig. 6 SEM images of titania (a) and copper-doped titania particles (b–c) obtained after the dissolution of AAO membranes: (a) and (c) refer to deposits obtained by flow, and (b) to materials obtained by immersion

where α is the absorption coefficient, d is the thickness of the absorbing layer, and $h\nu$ is the photon energy, provides the value of band gap from extrapolation of the linear part of the curve near the onset of absorption. For titania and Cu-doped titania films deposited from sol-gel baths on Corning glass substrates (near spherical particles), no significant band gap shift is observed between copper-free and copper-doped materials, neither a clear tendency with copper content, in agreement with previous report [26]. For titania and Cu-doped titania nanotubes analyzed as colloidal solutions (Fig. 7b), the band gap is substantially shifted to the red in comparison to the near spherical particles presented in Fig. 7a.

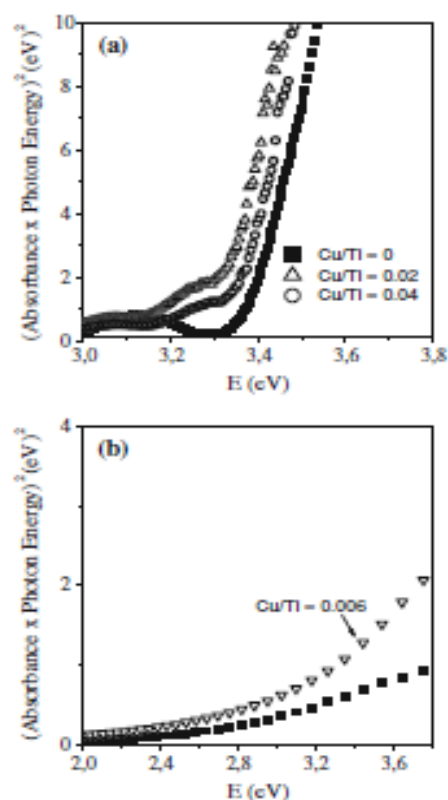


Fig. 7 Optical band gap determination assuming direct transitions: (a) titania and Cu-doped titania films deposited on Corning glass substrates; (b) titania and Cu-doped titania nanotubes analyzed as colloidal solutions after AAO elimination

Discussion

In contrast to the abundant literature on the elaboration of titania nanotubes and nanorods by means of AAO templates, and on some reports on the synthesis of titania-supported copper nanoparticles via refined alkoxide sol-gel process, no reports were found for copper-doped titania catalysts confined in an ordered matrix. Our results indicate that we succeeded in obtaining titania and copper-doped titania nanotubes inside the ordered pore array of AAO templates, with two deposition techniques imposing different nucleation and growth conditions. Both deposition techniques depend on the characteristics of the template to tune an homogeneous transition from nanotubes to nanorods at longer deposition times; they rendered polycrystalline material that is sensitive to the presence of metal salts in the sol-gel bath an apparently, with the commercial AAO attempted here, the array is a combination of nanotubes and nanorods at long deposition times. The presence of Cu slows down titania precipitation causing smaller crystallite sizes and thinner titania layers inside and outside AAO pores. Small titania crystals are indicative of the interaction between CuO and TiO₂ due to a high vacancy (surface defects) and/or large hydroxyl concentration (surface functionality) [29]. Although, there are reports in the literature regarding the formation of sheet-type structures in Zr-doped TiO₂ nanotubes synthesized at low acid/metal alkoxide ratios [33], the fact that both Cu-free and Cu-doped TiO₂ nanotubes were synthesized under the same H⁺/Ti ratio, make us believe that sheet formation is due to the lower stability in NaOH of Cu-doped TiO₂ caused by the abundant in situ intercalation of Cu²⁺ ions, instead of an ill-defined geometry during AAO-coating. Finally, the smaller crystallite size and superior chemical stability toward NaOH of Cu-doped titania nanotubes produced by the flow technique, suggest different growth mechanisms. The flow technique renders thicker deposits conformed of small crystallites (fast nucleation/slow growth), while the immersion technique favors the formation of nanotubes with thinner walls conformed of larger crystals (slow nucleation/fast growth). None of these microstructural differences manifest themselves as clear differences in the optical absorption spectra of the powders, although detailed studies are in progress to determine the optical properties of TiO₂-nanotube, TiO₂-nanorod, and TiO₂-nanotube-nanowire arrays. It is notorious though, the red-shift in the absorbance spectra of colloidal TiO₂ nanotubes when compared to the normal band gap of TiO₂ film. It cannot be explained by differences in particle size/geometry since it has also been reported for nontubular 18 nm colloidal TiO₂ particles [26]. The shift most likely reflect sensitization by defects in the network of TiO₂ (i.e., abundance of lower valence Ti states), which could be

enhanced by local changes in Ti/O ratio in confined AAO environment.

Conclusions

The effect of copper addition in the microstructure of sol-gel TiO₂ supported on AAO membranes is reported. Two deposition methods based on immersion and flow techniques were used for the coating of the porous AAO membrane with TiO₂. We found that the presence of copper decreases the thickness and crystallite size of titania coatings, and causes its lower chemical stability toward NaOH, giving Cu-doped titania nanosheets. Titania and Cu-doped titania nanotubes analyzed as colloidal solutions show band gaps substantially shifted to the red in comparison to the direct band gap of near-spherical materials grown on Corning glass substrates, most likely due to TiO₂ network defects. These findings are relevant in the field of photocatalysis and solar energy conversion, where the combination of well-defined geometries, small particle size, and broader spectrum photoresponse, may contribute to the overall improvement of the devices.

Acknowledgements Financial support from Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-UNAM IN111106-3), Proyecto Universitario de Nanotecnología (PUNTA-UNAM), Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT 49100), is gratefully acknowledged, as well as the fellowship (S. López-Ayala) provided by CONACYT-México. We thank R. Mosén, P. Altízar, and M.L. Román for technical assistance and XRD analyses.

References

1. Kuchibhatla SVNT, Kankoti AS, Besu D, Seal S (2007) *Prog Mater Sci* 52:699
2. Shankar KS, Raychandhuri AK (2005) *Mater Sci Eng C* 25:738
3. Li XH, Liu WM, Li HL (2005) *Appl Phys A* 80:317
4. Bai J, Zhou B, Li L, Liu Y, Zheng Q, Shao J, Zhu X, Cai W, Liao J, Zou L (2008) *J Mater Sci* 43:1880. doi:10.1007/s10853-007-2418-8
5. Chen P-L, Kuo CT, Pan FM (2004) *Appl Phys Lett* 84:3889
6. Tian T, Xiao X-F, Liu R-F, She H-D, Hu X-F (2007) *J Mater Sci* 42:5539. doi:10.1007/s10853-006-1104-6
7. Tsketevych I, Pihosh Y, Goto M, Kasahara A, Tosa M, Takahara SK, Takamasa T, Kido G, Koguchi N (2008) *Thin Solid Films* 516:2387
8. Quan X, Yang SG, Ruan XL, Zhao HM (2005) *Environ Sci Technol* 39:3770
9. Ghisov A, Tsuchiya H, Macak JM, Schmuki P (2005) *Electrochem Commun* 7:505
10. Paulose M, Shankar K, Yoniy S, Prakashan HE, Varughese OK, Mor GK, Latempa TA, Fitzgerald A, Grimes CA (2006) *J Phys Chem B* 110:16179
11. Mor GK, Varughese OK, Paulose M, Shankar K, Grimes CA (2006) *Sol Energy Mater Sol Cells* 90:2011

12. Slamet Naution HW, Pumama E, Kosela S, Gunlanandi J (2005) *Catal Commun* 6:313
13. Nomura N, Tagawa T, Goto S (1998) *React Kinet Catal Lett* 63:9
14. Morán-Pineda M, Castillo S, Asomosa M, Gómez R (2002) *React Kinet Catal Lett* 76:75
15. Lim TH, Jeong S-M, Kim S-D, Gyenis J (2000) *React Kinet Catal Lett* 71:223
16. Huang Ch, Liu X, Liu Y, Wang Y (2006) *Chem Phys Lett* 432:468
17. Xiu B, Wang P, Ding D, Liu J, Ren Z, Fu H (2008) *Appl Surf Sci* 254:2569
18. Anafia J, Peña Alonso A, Doña Rodríguez JM, Herrera Melián JA, González Díaz O, Pérez Peña J (2008) *Appl Catal B* 78:355
19. Zhu B, Zhang X, Wang S, Zhang S, Wu S, Huang W (2007) *Microporous Mesoporous Mater* 102:333
20. Kim K-H, Ihm S-K (2007) *J Hazard Mater* 146:610
21. Colón G, Maicu M, Hidalgo MC, Navío JA (2006) *Appl Catal B* 67:41
22. Xiaoyuan J, Guanghui D, Liping L, Yingxu C, Xiaoming Z (2004) *J Mol Catal A* 218:187
23. Tseng I-H, Wu JCS, Chou H-Y (2004) *J Catal* 221:432
24. Zhu Y-Q, Wen Y, Lai L-F, Zong F-Q, Wang J (2004) *J Fuel Chem Technol* 32:486
25. Qi G-X, Zheng X-M, Fei J-H, Hou Z-Y, Xu B, Dong L, Chen Y (1998) *J Chem Soc Farad Trans* 94:1905
26. Wu JCS, Song I-H, Chang W-Ch (2001) *J Nanopart Res* 3:113
27. Patcas F, Krysmann W (2007) *Appl Catal A* 316:240
28. Yallovker D, Berger S (2007) *Sens Actuat B* 126:277
29. Bokhimi X, Nowaro O, Gonzalez RD, López T, Chimal O, Asomosa A, Gómez R (1999) *J Solid State Chem* 144:349
30. Guinier A (1994) In: *Crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Courier Dover, USA
31. Anderson MA, Gieschman MI, Xu Q (1988) *J Membrane Sci* 39:243
32. Perlowitz S (1993) *Optical characterization of semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence spectroscopy*. Academic Press Limited, London
33. Lucky RA, Charpentier PA (2008) *Adv Mater* 20:1755

 ABREVIATURAS Y ALGUNOS CONCEPTOS

| | |
|-------------------------------------|--|
| DOPADO O IMPURIFICADO SENSIBILIZADO | Modificación de las propiedades de un sólido mediante la incorporación de átomos o iones extraños; en catalizadores permite modificar la velocidad de reacción Es la introducción de pequeñas cantidades de materiales que absorben radiación electromagnética en la región visible para ampliar la respuesta de semiconductores a la región visible |
| μm | Micrómetro. Equivale a una millonésima parte de un metro |
| Nm | Nanómetro. Equivale a una mil millonésima parte de un metro |
| NANOMATERIALES | Los nanomateriales tienen características estructurales que hace que al menos una de sus dimensiones esté en el intervalo 1 a 100 nm. Esto significa que puede haber nanomateriales 0D, 1D, 2D y 3D dependiendo de las dimensiones en que se cumple tal intervalo (o son nanométricas, según se llaman). Pueden ser monocristalinos o policristalinos. Hay dos estrategias para la producción de estos materiales: (1) la reducción de tamaño de materiales masivos hasta límites nanométricos (top down); (2) síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción pequeñas (bottom up). http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3857/1/paper_jgarcia.pdf |
| 0D | Todas sus medidas están dentro del intervalo de 1-100 nm |
| 1D | Nanomaterial Unidimensional. Material que tiene una de sus dimensiones fuera del intervalo de 1-100 nm |
| 2D | Nanomaterial En dos dimensiones. Tiene 2 dimensiones fuera del intervalo de 1-100 nm |
| 3D | Nanomaterial tridimensional. Sus tres dimensiones están fuera del intervalo de 1-100 nm |
| MATERIALES MESOPOROSOS | Materiales que presentan tamaño de poro en el intervalo de 2-50 nm |
| BET | Brunauer- Emmett.Teller. Apellidos de los investigadores que desarrollaron el modelo multicapa BET para la determinación del área superficial |
| BJH | Barret Joyner Halenda. Apellidos de los investigadores que desarrollaron el método BJH, para el análisis del tamaño de poro de materiales mesoporosos |
| DFT | Density Functional Theory (|
| As | Área superficial |
| ϕ_p | Diametro de poro |
| V_p | Volumen de poro |
| Vads | Volumen adsorbido |
| cc/g | Centímetros cúbico por gramo |
| DA | Densidad Aparente |
| AG | Análisis Granulométrico |
| ASTM | American Section of the International Association for Testing Materials |
| Deq | Diámetro Equivalente |
| CU | Coefficiente de uniformidad |
| DA | Densidad Aparente |
| ATG | Análisis Termo-Gravimétrico |
| EIE | Espectroscopía de Impedancia Electroquímica |
| ITO | Indium tin oxide (óxido de Estaño Indio) |
| R | Resistencia |

| | |
|------------------|--|
| CPE | Elemento de Fase Constante |
| Ω | Homs |
| Hz | Herz |
| F | Faraday |
| Q | Elemento que actúa como capacitor cuando, $n=1$, resistor, n cercano a cero, o puede ser información sobre la difusión en poro, $n=0.5$. |
| C | Capacitor |
| n | Número adimensional que define si Q tiene la función de apacitor, resistor o sobre la difusión en poro |
| MEB | Microscopía Electrónica de Barrido |
| MET | Microscopía Electrónica de Transmisión |
| FFT | Fast Furrier Trasnform (Transformada Rápida de Furier) |
| EDX | energy dispersive X-ray (energía dispersiva de rayos X) |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| UV-Vis | Ultravioleta visible |
| λ | Longitud de onda |
| %T | % de transmitancia |
| %R | % de reflectancia |
| A | Coefficiente deAbsorción |
| Eg | Gap Energy (Energía de la brecha prohibida) |
| eV | Electron Volt |
| NA1 | Negro Ácido 1 |
| AA36 | AmarilloÁcido 36 |
| No C.I. | Número de Indice de color |
| PAOs | Procesos avanzados de oxidación. Procesos mediante los que se cean especies hidroxilo (OH) |
| EA | Energía de Activación |
| K | Constante de velocidad de reacción |
| T | Temperatura |
| t | Tiempo |
| W/m ² | Wats/metro cuadrado |
| [A] | Concentración de la especie quimica A |
| DQO | Demanda quimica de oxígeno |
| COT | Carbono Orgánico Total |
| Pt-Co | Platino-Cobalto |
| h | Hora |
| Rd | Reflectancia Difusa |