



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES CON BASE EN
TITANIA NANOESTRUCTURADA
PARA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

CRISTINA HERNÁNDEZ VENTURA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2016



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: Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
Vocal: Profa. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
Secretario: Profa. Ma. Guadalupe Lemus Barajas
1^{er} Suplente: Prof. Rodolfo Zanella Specia
2^{do} Suplente: Profa. Ileana Rodríguez Castañeda

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesora del tema:

Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva

Supervisor técnico:

Dr. Alberto Sandoval García

Sustentante:

Cristina Hernández Ventura

Índice

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Marco teórico	5
2.1 Color y colorantes	5
2.1.1 Principios de espectrometría.....	5
2.1.2 Colorantes	7
2.1.3 Clasificación de los colorantes.....	9
2.1.4 Contaminación del agua causada por colorantes	9
2.2 Procesos de oxidación avanzada.....	12
2.3 Fundamentos de fotocatalisis heterogénea	15
2.3.1 Fundamentos de conducción: teoría de bandas	17
2.4 Dióxido de titanio TiO_2 como fotocatalizador.....	19
2.4.1 Características estructurales del TiO_2	19
2.4.2 Material nanoestructurado: nanotubos de trititanato de sodio	21
2.4.2 Degradación fotocatalítica con TiO_2/UV	24
2.5 Degradación fotocatalítica de colorantes	27
2.5.1 Colorante azul de metileno	27
2.5.2 Mecanismo de degradación de azul de metileno	28

3. Objetivos.....	34
3.1 Objetivo general	34
3.2 Objetivos particulares.....	34
4. Desarrollo experimental.....	36
4.1 Síntesis de los fotocatalizadores.....	36
4.1.1 Síntesis de nanotubos de trititanato de sodio (TNTS).....	36
4.1.2 Síntesis de nanotubos protónicos (TNTP)	36
4.1.3 Tratamiento post-sintético con ácido	37
4.2 Técnicas de caracterización.....	38
4.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM-EDX)	39
4.2.2 Fisorción de nitrógeno.....	42
4.2.3 Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	46
4.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)	49
4.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	52
4.3.1 Espectroscopia UV-vis de líquidos.....	53
4.3.2 Carbono orgánico total (TOC).....	55
5. Resultados y análisis	57
5.1 Selección del precursor de TNT	57
5.1.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica	57
5.2 Efecto del tratamiento post-sintético ácido de TNTP	58
5.2.1 Fisorción de nitrógeno.....	58
5.2.2 Difracción de rayos X de polvos (XRD)	62
5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	64
5.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	66
5.2.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica	68

5.3	Efecto del contenido de sodio en la estructura de nanotubos.....	70
5.3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	70
5.3.2	Fisisorción de nitrógeno.....	73
5.3.3	Difracción de rayos X (XRD).....	76
5.3.4	Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-vis).....	77
5.3.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	78
5.3.6	Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	80
5.3.7	Carbono orgánico total (TOC).....	86
6.	Conclusiones.....	88
7.	Anexos.....	90
7.1	Anexo A. Determinación de las propiedades texturales del catalizador mediante fisisorción de nitrógeno.....	90
7.2	Anexo B. Tarjetas JCPDS-IDCC.....	94
7.3	Anexo C. Determinación de la energía de borde de absorción (E_g).....	97
7.3	Anexo D. Seguimiento del proceso fotocatalítico.....	99
7.4	Anexo E. Determinación de la distancia interplanar en TNT con diferentes contenidos de sodio.....	101
8.	Referencias.....	102

Nomenclatura

AM	Azul de metileno
BC	Banda de conducción
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de valencia
Dads	Diámetro de poro de adsorción
Ddes	Diámetro de poro de desorción
DQO	Demanda química de oxígeno
DRS UV-vis	Siglas en inglés de Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (Diffuse Reflectance UV-vis Spectroscopy)
Eg	Energía de borde de adsorción, energía de banda prohibida (Energía de band gap)
IUPAC	Siglas en inglés de Unión internacional de química pura y aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS-ICDD	Siglas en inglés de la base de datos del centro internacional de difracción (International Centre for Diffraction Data)
K-M	Kubelka-Munk
POA	Procesos de oxidación avanzada
ppm	Partes por millón
SBET	Área superficial específica obtenida por método BET

SEM-EDX	Siglas en inglés de Microscopía electrónica de barrido con rayos X de energía dispersiva (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
TEM	Siglas en inglés de Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
TNTS	Nanotubos de trititanato de sodio, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
TNTP	Nanotubos de trititanato de hidrógeno, nanotubos protónicos, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
TOC	Siglas en inglés de Carbono orgánico total (Total Organic Carbon)
Vp	Volumen de poros
XRD	Siglas en inglés de Difracción de rayos X (X-ray Diffraction)

Resumen

El presente trabajo comprende el estudio de la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno (AM) empleando como fotocatalizador titania nanoestructurada.

Los catalizadores empleados en este trabajo, están basados en nanotubos de titania, los cuales fueron modificados química y estructuralmente para observar el efecto que dichos cambios tienen en su actividad fotocatalítica.

En la primera parte, se estudió el efecto que tiene el tratamiento post-sintético con ácido nítrico a los nanotubos de trititanato de hidrógeno, con fórmula química $H_2Ti_3O_7 \cdot nH_2O$, sobre la reacción de degradación de azul de metileno.

En la segunda parte, se estudió el efecto del contenido de sodio en la estructura de los nanotubos con fórmula química $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7 \cdot nH_2O$ sobre la misma reacción.

Los catalizadores $H_2Ti_3O_7$ fueron sintetizados a partir de dos precursores: nanopolvo de TiO_2 anatasa y titania Degussa P-25.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (XRD) y espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS-UV-vis).

Así mismo, el seguimiento de la reacción de degradación de AM, se realizó mediante espectroscopía UV-vis de líquidos; y muestras obtenidas al finalizar las reacciones fueron caracterizadas con la técnica de carbono orgánico total (TOC).

Los resultados obtenidos en el estudio del efecto tratamiento post-sintético con ácido nítrico indicaron cambios de fase de $H_2Ti_3O_7$ a anatasa y posteriormente a rutilo con el aumento de la concentración de ácido y del tiempo de reacción.

Lo anterior tuvo como consecuencia una disminución considerable en su área superficial, debido a la destrucción de las estructuras de nanotubos de los fotocatalizadores, y que junto con el cambio de fase, resultó en una menor actividad en la reacción de degradación de AM.

En cuanto a los resultados del efecto del contenido de sodio en las nanoestructuras, se observó que materiales ricos en sodio presentan una alta remoción de colorante por adsorción en ausencia de irradiación UV. Por otra parte, con la irradiación directa de UV sobre la solución, se alcanzan porcentajes similares de remoción pero en la mitad del tiempo, puesto que participan tres fenómenos simultáneamente: adsorción, fotocatalisis y fotólisis.

No obstante, en las reacciones realizadas empleando materiales ricos en sodio (TNTS) alcanzan bajos porcentajes de mineralización de las moléculas del colorante AM, mientras que el material TNTP logra una mineralización de AM superior a la obtenida con titania Degussa P-25.

1. Introducción

Se estima que entre el 17 y 20 % del agua residual tiene contaminantes relacionados a las industrias de tintura y acabado y textil. La presencia de colorantes en agua no sólo se asocia a un problema estético, sino involucra la obstaculización del proceso fotosintético al evitar la penetración de luz solar en los cuerpos de agua teniendo serios efectos para la vida acuática [1].

A su vez, el agua contaminada fomenta el crecimiento de virus y bacterias haciendo que el agua pierda sus características dejando de ser apta para el consumo humano, además que el empleo de esta en la agricultura puede causar deterioro de los suelos.

Los métodos físicos, químicos y biológicos convencionales de tratamientos de efluentes han resultado ser ineficientes en cuanto a la remoción de colorantes en el agua, por lo que recientemente se han estudiado métodos de oxidación, como la fotocatalisis para lograr la degradación de estas moléculas en un porcentaje cercano al 100%.

La fotocatalisis heterogénea se basa en la oxidación de compuestos a través del empleo de un sólido semiconductor que se activa a una determinada longitud de onda, generando especies transitorias con elevada capacidad oxidante como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual puede reaccionar no selectivamente con cualquier tipo de molécula orgánica o inorgánica, alcanzando niveles de mineralización bastante altos [2].

El empleo de TiO_2 como fotocatalizador ha sido extenso en numerosos estudios debido a las ventajas de las propiedades físicas y químicas que este material presenta [3]; sin embargo, una de las desventajas es su baja área superficial. Por esta razón la síntesis de nanoestructuras, como lo son los nanotubos de titania, incrementa enormemente el área de contacto al exponer su superficie interna y externa [4].

Así pues, el estudio de materiales nanoestructurados y la modificación de su estructura, resulta atractivo en fotocatálisis heterogénea, para la degradación de contaminantes emergentes, tales como los colorantes. Por otro lado, se busca que estos materiales presenten mejores resultados que los obtenidos con titania Degussa P-25.

2. Marco teórico

2.1 Color y colorantes

2.1.1 Principios de espectrometría

La luz solar está constituida por radiaciones electromagnéticas y su espectro se ha dividido en las regiones de ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarroja (IR) (**Figura 1**). Cada una de las radiaciones electromagnéticas poseen una longitud de onda, una frecuencia y una energía determinada, expresada como:

$$E = h\nu \quad \dots (1)$$

Siendo E (en Jules) la energía, ν la frecuencia correspondiente (en s^{-1}) y h la constante de Planck (6.62×10^{-34} J s).

La radiación electromagnética se considera una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan por el espacio con un movimiento de onda. Como la radiación actúa como una onda, puede clasificarse (en ondas de radio, microondas, infrarrojo, región visible, rayos UV, rayos X y gamma) según su longitud o su frecuencia, mediante:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \dots (2)$$

Donde ν es la frecuencia (en s^{-1}), c es la velocidad de la luz (3×10^8 m s^{-1}) y λ es la longitud de onda (en metros). En espectroscopía UV-vis, la longitud de onda normalmente se expresa en nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m) [5].

De las ecuaciones anteriores se deduce que radiación con longitud de onda más corta tiene más energía.

Las radiaciones de menor longitud de onda, con mayor energía y mayor frecuencia, corresponden a las del UV, mientras que las de mayor longitud de onda, menor energía y menor frecuencia pertenecen a las de IR.

Si una radiación del IR incide sobre una molécula, como su energía es muy baja, sólo será capaz de provocar alteraciones en los movimientos de rotación y vibración de los átomos. Sin embargo, las radiaciones del UV, tienen una energía mayor por lo que serían capaces de provocar transiciones de los electrones; es decir, algunos electrones serán excitados con lo que saltarán de un orbital a otro con energía superior.

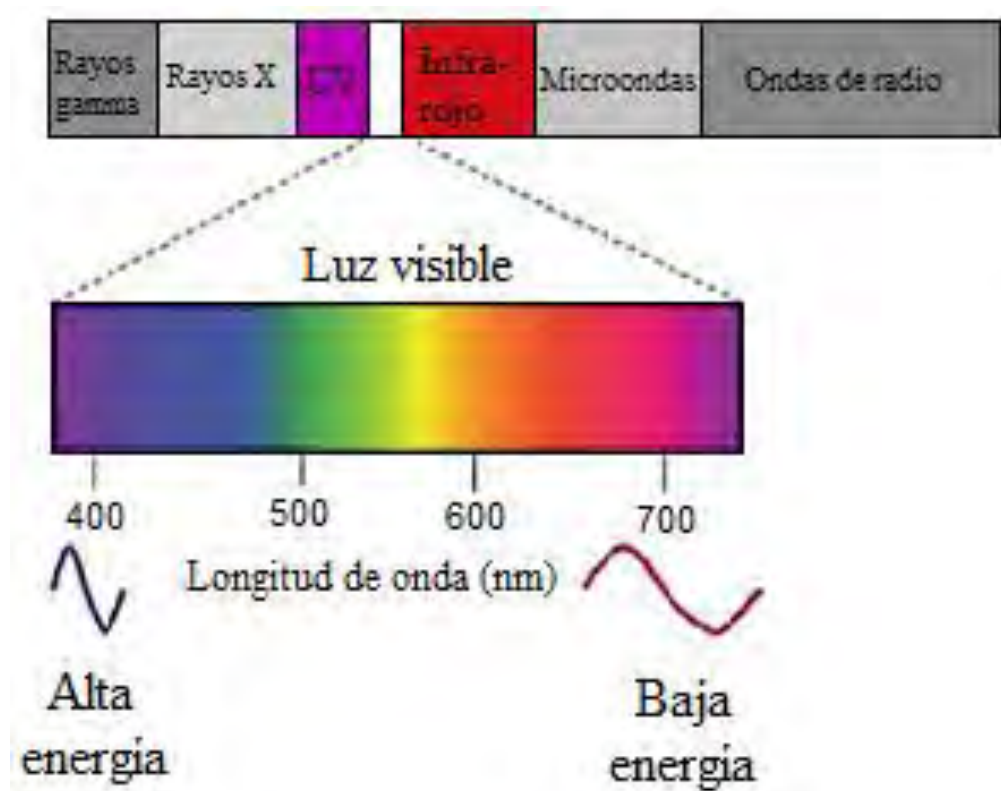


Figura 1. Espectro de la luz solar [6].

El color se debe a la absorción por parte de la materia de ciertas longitudes de onda en la región de la luz visible, que se encuentra entre 400 y 750 nm [6].

Al incidir sobre una sustancia la luz blanca, formada por un conjunto o espectro de radiación, tiene lugar la absorción de cierta radiación. La sustancia presenta el color negro cuando la absorción del espectro visible es total; si no absorbe ninguna radiación, entonces será de color blanco; mientras que si absorbe y transmite en igual proporción, será color gris. Si absorbe preferentemente alguna de las radiaciones, presentará el color complementario de las radiaciones absorbidas, como se muestra en la **Figura 2**.

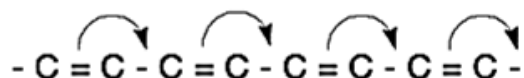


Figura 2. Absorbancia y colores complementarios [5].

2.1.2 Colorantes

Para que un compuesto pueda ser catalogado como un colorante, debe poseer en su estructura química grupos cromóforos y auxocromos. Un cromóforo es un grupo molecular que normalmente contiene un enlace π , es decir, contiene una agrupación no saturada en cadena abierta o cerrada. Algunos ejemplos son los grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), nitro ($-\text{NO}_2$), etileno ($-\text{C}=\text{C}-$), imina ($>\text{C}=\text{N}-$), etc.

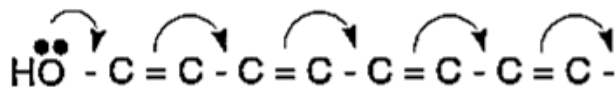
Debido a que la energía de las radiaciones del espectro visible no es demasiado alta, los electrones excitables del enlace π tienen cierta movilidad, aunque no lo suficientemente grande. Por esta razón, es necesaria la presencia de más enlaces dobles en la molécula y que además estén conjugados, es decir, separados por un enlace sencillo; por ejemplo, como en esta cadena de carbonos:



Los electrones π se pueden mover a lo largo del sistema conjugado con lo que su movilidad es mayor. Se dice que esos electrones están deslocalizados, dando lugar a formas resonantes.

Generalmente es necesario que la estructura de la molécula presente más de un grupo cromóforo para que aparezca el color. A medida que el número de cromóforos aumenta, la radiación absorbida es menos energética y se desplaza al rojo, mientras que las radiaciones complementarias están más desplazadas hacia el violeta.

Por otra parte, en los grupos auxocromos existen átomos con pares de electrones sin compartir, que también se deslocalizan a lo largo de este sistema conjugado, con lo que incrementa el efecto de movilidad y contribuyen a una mayor deslocalización electrónica debido a que aumenta la conjugación. Ejemplos de los grupos auxocromos son las aminas ($-NH_2$, $-NHR'$, $-NR'R''$), hidroxilo ($-OH$), sulfhidrilo ($-SH$), carboxilo ($-COOH$), halógenos ($-F$, $-Cl$, $-Br$ y $-I$), entre otros.



En consecuencia, los electrones pueden absorber radiaciones de energía y frecuencia más bajas, o lo que es lo mismo hacia las radiaciones del rojo, con lo que se logra que se intensifique o exalte el color.

Los grupos auxocromos producen dos efectos: por una parte provocan cambios en la intensidad y tono del color, y por la otra, al tener grupos ácidos o básicos permiten

que la sustancia de color se una a la fibra o superficie y que de esta manera la sustancia sea realmente un colorante [6].

2.1.3 Clasificación de los colorantes

Los colorantes son generalmente divididos en diferentes grupos y clases dependiendo de su origen, estructura y el tipo de fibra con que son compatibles.

1. Con base en su aplicación a la fibra: los colorantes se dividen en directos o sustantivos que se fijan químicamente a la fibra sin la ayuda de cualquier otra sustancia, y colorantes adjetivos o con mordiente, que requieren de otra sustancia para fijarse al tejido de forma permanente y evitar el debilitamiento del color debido al lavado o por acción de la luz. El color suele cambiar según el mordiente utilizado.
2. Otra clasificación abarca el concepto de acidez y basicidad. Hay colorantes ácidos, que son nitrofenoles o compuestos con grupos ácidos carboxílicos o sulfónicos y tiñen directamente las fibras animales (lana y seda) pero no las vegetales. Los colorantes básicos contienen grupos amino y tiñen directamente las fibras animales y las vegetales que hayan sido mordentadas.
3. Otra manera de clasificación está basada en la constitución química de los colorantes. Pueden dividirse en nitro-colorantes, nitroso-colorantes, colorantes azoicos, colorantes de difenilmetano, trifenilmetano, de xanteno, de difenilamina, heterocíclicos, del grupo del índigo, del grupo de la antraquinona, colorantes de azufre, etc. [6].

2.1.4 Contaminación del agua causada por colorantes

El color es la principal atracción para cualquier tejido, independientemente de su calidad y constitución, si es inadecuadamente teñido está destinado a fracasar como producto comercial; por lo que los colorantes desempeñan un papel fundamental en diversas ramas de las industrias textil, de tintura y de acabado. Se sabe que más de 3600 tipos de colorantes son fabricados especialmente para estas industrias [1].

El consumo diario de una fábrica textil de tamaño promedio, teniendo una producción aproximada de 8000 kg de tela, es cerca de 1.6 millones de litros, oscilando entre 120 y 280 litros por kilogramo de tela procesada. La **Figura 3** muestra parte del proceso llevado a cabo en la industria textil y los contaminantes que se generan.

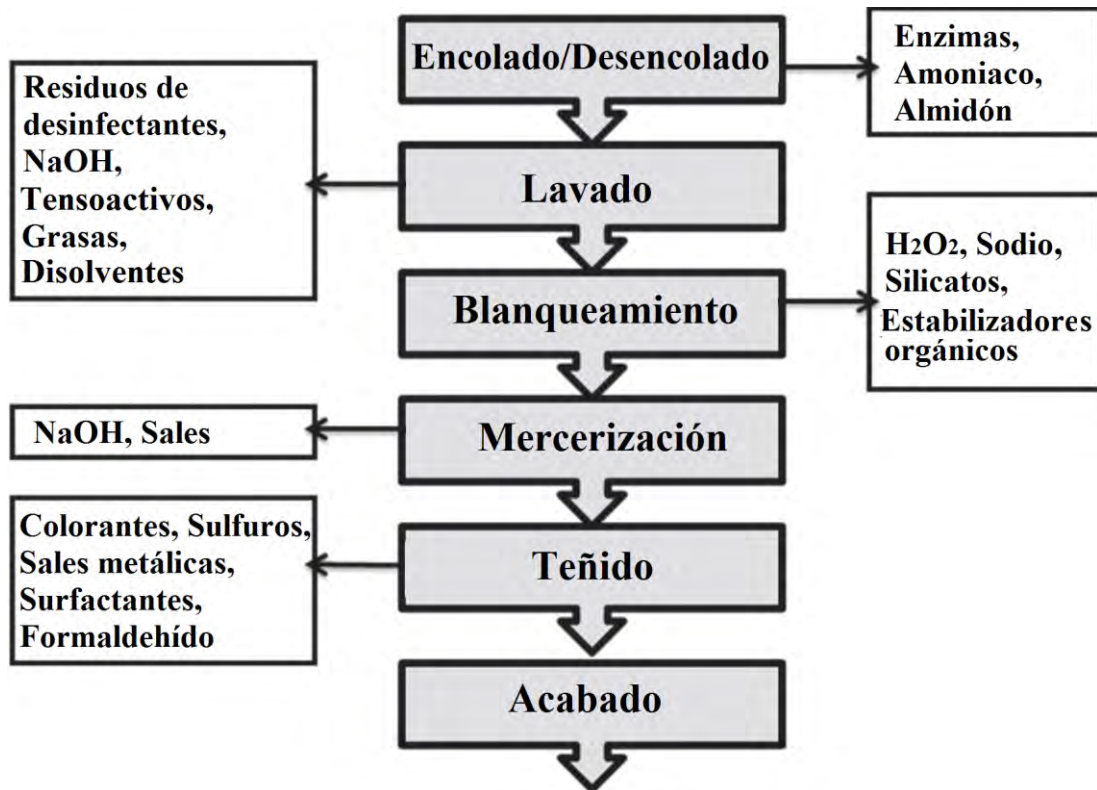


Figura 3. Contaminantes involucrados en los principales procesos de la industria textil del algodón [7].

Los efluentes de la industria textil se caracterizan por fluctuaciones extremas de muchos parámetros como: demanda química de oxígeno, DQO (800 -1600 mg/L), pH (generalmente alcalino, de 9 a 11), sólidos totales (6000-7000 mg/L) y color (1100- 4500 unidades). La composición del agua residual dependerá de la cantidad de sustancias y colorantes que se usen durante los procesos [7].

El banco mundial estima que entre el 17 y 20 % del agua residual tiene contaminantes relacionados a las industrias de tintura y acabado y textil. Específicamente en el proceso de teñido se genera una gran cantidad de efluentes con colorantes ya que alrededor del 30% de los colorantes se pierden debido a ineficiencias en el proceso; a su vez, alrededor del 15% de estos colorantes son no biodegradables y logran ser descargados en corrientes naturales y cuerpos de agua.

Se han identificado 72 compuestos químicos tóxicos provenientes únicamente de la industria textil, de los cuales 30 productos químicos no son tratables [8]. Algunos colorantes son capaces de permanecer estables sin afectación del medio ambiente durante muchos años; por ejemplo, el colorante azul reactivo 19 tiene un tiempo de vida media aproximado de 46 años.

Los sistemas de tratamiento físicos, químicos y biológicos convencionales han resultado ineficaces para tratar estos compuestos ya que se trata de compuestos con estructuras complejas y de origen sintético.

Entre otros problemas, la remoción de colorantes en el agua residual es la tarea más compleja y difícil. Los colorantes son los contaminantes más fáciles de ser reconocidos en las aguas residuales industriales debido a su alta visibilidad incluso en concentraciones pequeñas (< 1 ppm) [9].

La materia coloidal presente, junto con los colorantes y compuestos aceitosos incrementa la turbidez, dando al agua un mal aspecto y olor desagradable. Entre estos compuestos pueden ocurrir reacciones químicas posteriores que tienen lugar en la fase de las aguas residuales que a su vez pueden generar subproductos peligrosos.

De igual manera, esta contaminación evita la penetración de la luz solar necesaria para el proceso de fotosíntesis interfiriendo con el mecanismo de transferencia de oxígeno en la interfase aire-agua. La disminución de oxígeno disuelto en agua representa uno de los efectos más serios para la vida acuática, además de impedir el proceso de autodepuración del agua.

Por otra parte, el agua contaminada puede actuar como un caldo de cultivo para virus y bacterias, perdiendo la calidad de agua apta para el consumo humano. Así mismo esta agua obstruye los poros del suelo provocando una pérdida de la productividad cuando es utilizada como agua de riego.

En las zonas urbanas, el agua residual que fluye por el desagüe corroe y se incrusta en las tuberías del alcantarillado, lo que conduce a formación de fugas aumentando el costo de mantenimiento [1].

Además de la industria textil, las industrias farmacéutica, de alimentos, papelera, curtido de cuero, colorantes para el cabello, entre otras, también contribuyen a la presencia de colorantes en aguas residuales. La mayoría de los colorantes usados en diversas industrias son tóxicos y cancerígenos por lo que constituyen un serio peligro para la vida humana, así como para el ecosistema acuático. Por lo anterior, el impacto de los colorantes en el medio ambiente ha sido estudiado ampliamente en los últimos años [9].

2.2 Procesos de oxidación avanzada

Los métodos de tratamiento de efluentes pueden ser clasificados en físicos, químicos y biológicos (**Tabla 1**). Cada tratamiento de esta clasificación ha demostrado ser insuficiente en la remoción de colorantes y otros compuestos residuales provenientes de la industria textil; incluso la combinación de varios métodos de tratamiento puede eliminar sólo cerca del 85 % de la materia no deseada [1].

Tabla 1. Métodos de tratamiento de efluentes [1].

Físicos	Químicos	Biológicos
Sedimentación	Neutralización	Estabilización
Filtración	Reducción	Lagunas aireadas
Flotación	Oxidación	Filtros de goteo
Coagulación	Catálisis	Lodos activados
Ósmosis inversa	Intercambio iónico	Digestión anaeróbica
Extracción con solventes	Electrólisis	Tratamiento de hongos
Adsorción	-	Floculación
Incineración	-	-
Destilación	-	-
Tratamiento con membranas	-	-

Por otra parte, los métodos de tratamiento convencionales pierden eficiencia cuando se trata agua residual cuya concentración de contaminantes tóxicos no biodegradables es muy alta (>1 g/L) o muy baja (<5 mg/L) y no logran eliminarlos, por lo que se han explorado en los últimos años, los llamados procesos de oxidación avanzada (POA) [10].

Los POA se basan en generar especies transitorias con elevada capacidad oxidante, tales como el inestable radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (**Tabla 2**), cuyo electrón desapareado puede reaccionar no selectivamente con cualquier tipo de molécula orgánica o inorgánica, lo que permite la oxidación de una gran cantidad de contaminantes disminuyendo así la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico total (TOC) y la toxicidad de las aguas residuales.

Tabla 2. Potencial redox de algunos agentes oxidantes [10].

Especie	Eo (V, 25 °C)	Especie	Eo (V, 25 °C)
Flúor	3.03	Radical perhidróxilo	1.70
Radical hidroxilo	2.80	Permanganato	1.68
Oxígeno atómico	2.42	Dióxido de cloro	1.57
Ozono	2.07	Ácido hipocloroso	1.49
Peróxido de hidrógeno	1.78	Cloro	1.36

Por otra parte, los POA se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos dependiendo si usa o no la luz solar en el proceso (**Tabla 3**).

Tabla 3. Procesos de oxidación avanzada [10].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub/ supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Luz ultravioleta/Peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2)
Procesos fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	Luz ultravioleta/ ozono (UV/ O_3)
Oxidación electroquímica	Fotólisis/ fenton
Ultrasonido	

La mayoría de estos procesos utilizan condiciones suaves de presión y temperatura y llevan a cabo una oxidación química hasta la mineralización completa de los contaminantes, que significa la oxidación de todos los elementos orgánicos presentes a sus constituyentes minerales (inorgánicos).

Las ventajas que tienen los POA con respecto a los tratamientos convencionales son:

- ✓ Transforman químicamente los contaminantes hasta alcanzar la mineralización completa, además de que no generan subproductos que puedan necesitar algún proceso de separación o eliminación.
- ✓ Debido a que los POA no involucran procesos biológicos, no se generan fangos que puedan implicar un tratamiento posterior, además de que utilizan menos energía que otros métodos, disminuyendo así los costos de operación.
- ✓ Son eficaces desde concentraciones muy bajas (ppm o ppb) de contaminantes, por lo que sustancias provenientes de plaguicidas, desinfectantes, medicamentos, etc.; cuyos componentes pueden causar efectos sobre la salud, son eliminados.

Son múltiples las aplicaciones de los procesos POA para tratar aguas contaminadas por tintes, pesticidas o herbicidas, compuestos farmacéuticos, de la industria papelera, aceitera, minera, entre otros; mostrando en cada caso altos porcentajes de remoción. Actualmente, los estudios de los POA se enfocan a la búsqueda de valores óptimos para los parámetros que afectan el proceso de oxidación (pH, temperatura, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante) y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción.

2.3 Fundamentos de fotocátalisis heterogénea

Dentro de los procesos de oxidación avanzada (POA), el estudio y aplicación de la fotocátalisis heterogénea para resolución de problemas ambientales ha tomado interés mundial, debido a que la fotocátalisis heterogénea puede llevarse a cabo dentro de ciertos límites operacionales, con alto grado de purificación, a bajo costo y sin requerir procesos adicionales ya que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico puede llegar a su completa degradación.

El proceso de fotocátalisis heterogénea se basa en la oxidación de compuestos indeseables en presencia de un catalizador semiconductor que se activa a una longitud de onda determinada. El interés en el estudio de catalizadores semiconductores se debe a que se busca que su excitación ocurra con luz de contenido energético moderado ($\lambda > 310 \text{ nm}$) para incrementar las posibilidades del empleo de la radiación solar como fuente de energía primaria, otorgando un importante valor medio ambiental al proceso.

Particularmente, se ha demostrado que la fotocátalisis con TiO_2 y luz UV permite la degradación de una gran variedad de compuestos orgánicos en agua, incluso hasta niveles de degradación cercanos al 100% [2].

Las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 provienen de la formación de los portadores de carga (electrón-hueco) que se generan tras la absorción de un fotón con una energía igual o mayor al ancho de su banda prohibida o band gap.

Durante la irradiación con luz ultravioleta al TiO_2 , los huecos y electrones fotogenerados en la banda de valencia y conducción, respectivamente, se separan en electrones libres y huecos libres y se desplazan hacia la superficie del catalizador donde son atrapados. La **Figura 4** ilustra los procesos que pueden ocurrir en la partícula de TiO_2 una vez que los portadores de carga se han generado:

- Los electrones y los huecos se recombinan en los sitios donde están atrapados en la superficie.
- El electrón y el hueco también pueden ser atrapados en sitios dentro del bulto y recombinarse liberando calor.
- Los electrones atrapados e_{tr}^- participan en los procesos de reducción que son reacciones con moléculasceptoras (A), típicamente, oxígeno molecular para producir radicales anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$).
- Los huecos atrapados h_{tr}^+ reaccionan con las moléculas de agua adsorbidas que son moléculas donadoras de electrones (D) formando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Los huecos fotogenerados y los radicales hidroxilo oxidan las moléculas orgánicas (R) adsorbidas en la superficie del TiO_2 [11].

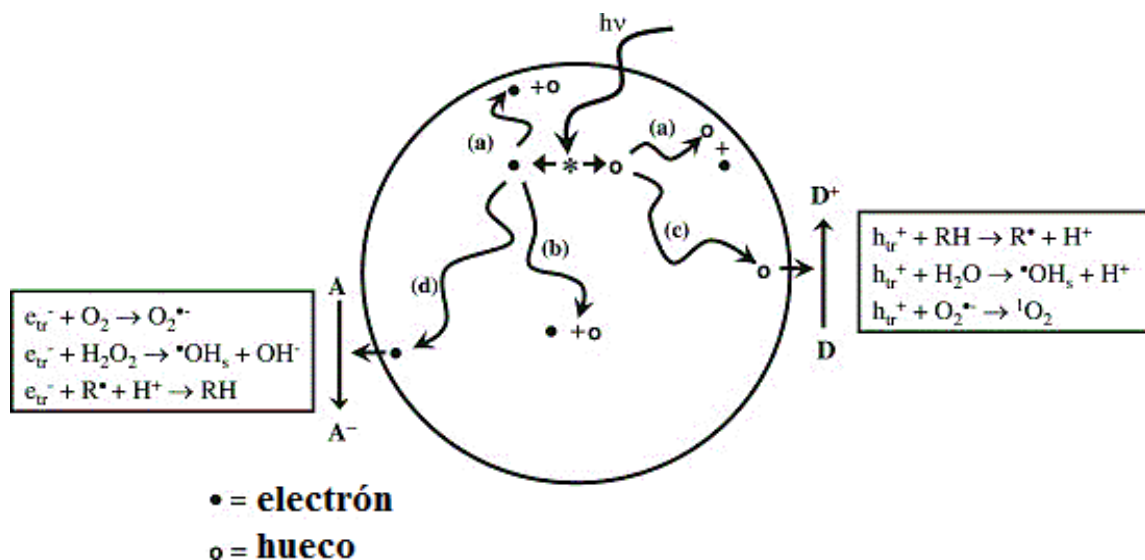


Figura 4. Procesos en partículas de TiO_2 después de su excitación con luz UV [11].

La eficiencia del proceso fotocatalítico recae en la eliminación no sólo de los compuestos iniciales, sino también de los compuestos intermediarios no deseables que se generen antes de alcanzar la mineralización completa.

Se ha comprobado que el carbono presente en las moléculas orgánicas, alcanza la mineralización completa a CO_2 , mientras que los heteroátomos de azufre son convertidos a iones SO_4^{2-} . La mineralización del nitrógeno es más compleja. Los átomos de nitrógeno en estado de oxidación -3 tales como en grupos amino, permanecen en este grado de reducción produciendo cationes NH_4^+ , subsecuente y lentamente son convertidos a iones NO_3^- . En el caso del nitrógeno presente en los grupos azo, es convertido a nitrógeno gaseoso que es el resultado deseado en la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno no sólo en fotocatálisis, sino para cualquier método fisicoquímico [12].

Es conocido que muchos subproductos de degradación son aún más tóxicos que los compuestos iniciales; sin embargo, los productos finales de la degradación fotoquímica de contaminantes son especies químicas totalmente inocuas para el ambiente en general y son en su totalidad sustancias inorgánicas, o bien, orgánicas no tóxicas para la vida animal y humana.

2.3.1 Fundamentos de conducción: teoría de bandas

En un material cristalino existen bandas de energía donde los electrones se mueven libremente, estas bandas son el resultado de la superposición de los niveles atómicos de los átomos que constituyen un cristal. Cuando los átomos individuales se acercan para formar el cristal, se colocan en un arreglo periódico formando una red cristalina, donde sus niveles de energía atómicos interaccionan entre sí, dando lugar a bandas de energía.

Si la banda más externa no está completamente llena se denomina banda de conducción (BC), pero si está llena se denomina banda de valencia (BV). La diferencia de energía existente entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se le llama “band gap” o “banda prohibida” (E_g). Para

que en un material, los electrones de la banda de valencia “saltan” a la banda de conducción, requieren una energía E_g como mínimo [13].

En un aislante (**Figura 5 A**), los niveles de la banda de valencia están ocupados, es decir, la banda está llena y no contribuye a la conducción, y la banda de conducción está vacía. La energía E_g es muy grande (~ 10 eV) por lo que la intensidad de corriente es nula para cualquier tensión aplicada.

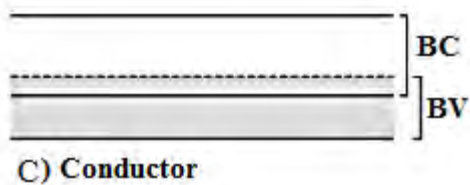
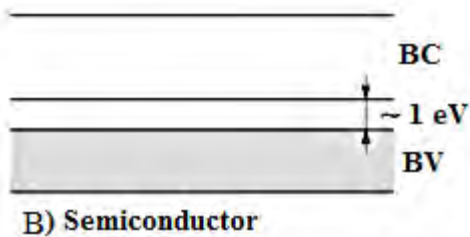
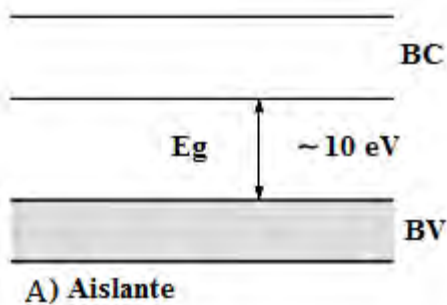


Figura 5. Bandas de valencia, conducción y prohibida para un A) aislante, B) semiconductor y C) conductor [14].

En un semiconductor (**Figura 5 B**), a cero grados Kelvin, la banda de valencia está completa y la de conducción vacía, por lo que a estas condiciones un semiconductor se comportaría como aislante; sin embargo, la anchura del band gap es pequeña (~ 1 eV), por lo que un aporte energético o aumento en la temperatura permite que los electrones en la banda de valencia adquieran la energía suficiente para superar la energía E_g y sean promovidos hacia la banda de conducción, contribuyendo al proceso de conducción.

En el caso de los conductores (**Figura 5 C**) las bandas de valencia y conducción se solapan y la banda prohibida desaparece; esta situación se da en los metales, en los que por penetrar la BV en la BC, esta posee electrones y niveles desocupados; por lo que los electrones pueden moverse libremente a través de ambas bandas bajo la influencia de un campo eléctrico establecido en el metal.

En un semiconductor, al saltar un electrón a la banda de conducción, deja un estado vacío en la banda de valencia que se denomina “hueco”, los huecos pueden tratarse como partículas con carga igual a la de los electrones, pero positiva. (**Figura 6**). Por

lo que, en un semiconductor puede haber flujo de electrones en la banda de conducción y flujo de huecos en la banda de valencia.

Paralelamente al proceso de generación del par electrón-hueco, se da el proceso de recombinación. Algunos electrones de la banda de conducción pueden perder energía, emitiéndola en forma de fotones por ejemplo, y pasar a la banda de valencia ocupando un nivel energético que estaba libre, es decir, recombinándose con un hueco. Si el aporte energético al que se sometió el material permanece constante, se tendrá un equilibrio entre los procesos de generación y recombinación de pares, con el mismo número medio de electrones en la banda de conducción que el de huecos en la banda de valencia [14].

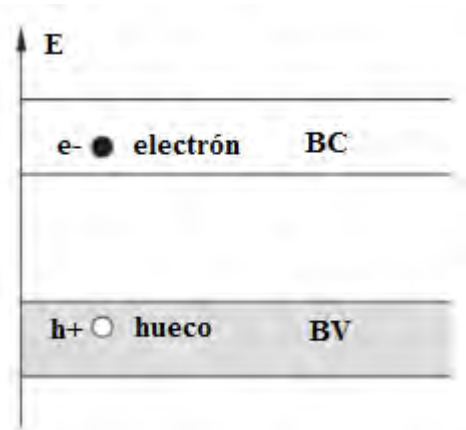


Figura 6. Generación del par electrón-hueco en un semiconductor [14].

2.4 Dióxido de titanio TiO_2 como fotocatalizador

Existe un gran número de materiales semiconductores que pueden emplearse en fotocatalisis como TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , etc.; el más empleado es el dióxido de titanio pues ha demostrado hasta ahora, ser un material prometedor tanto para investigación como para aplicaciones prácticas; ya que es altamente fotorreactivo, no tóxico, química y biológicamente inerte, fotoestable y tiene un costo relativamente económico [3].

2.4.1 Características estructurales del TiO_2

El TiO_2 puede presentarse en tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita (**Figura 7**); que pueden ser descritas como cadenas de octaedros de TiO_6 .

En anatasa y rutilo cada ion de Ti^{+4} es rodeado por seis iones de O^{-2} que forman un octaedro; sin embargo, difieren en la configuración de ensamble de la cadena de octaedros y en la distorsión de cada octaedro.

Así mismo, las distancias Ti-Ti en anatasa (0.379 y 0.304 nm) son mayores que en rutilo (0.357 y 0.296 nm), mientras que las distancias Ti-O son menores en anatasa (0.1934 y 0.1980 nm) que en la fase rutilo (0.1949 y 0.1980 nm).

En la estructura de rutilo, cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos (dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno) presentando una ligera distorsión ortorrómbica; mientras que en la fase anatasa, cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una cara y cuatro compartiendo una esquina) por lo que es más pronunciada la distorsión y su simetría es menor que la ortorrómbica.

Las diferencias en las estructuras de red producen diferentes densidades de masa y diferentes intervalos de energías electrónicas entre las dos formas del TiO_2 [15].

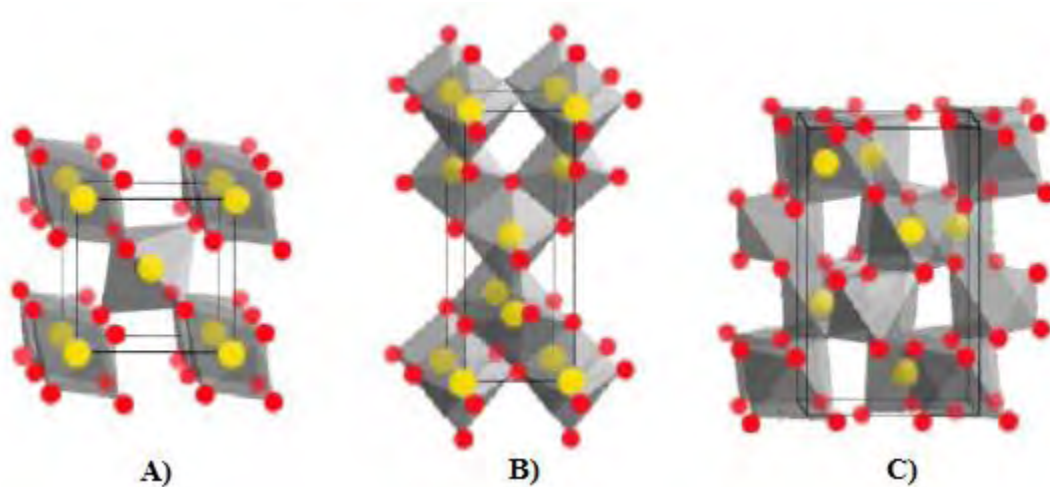


Figura 7. Estructuras cristalinas del TiO_2 : A) rutilo B) anatasa y C) brookita [3].

De las tres fases del TiO_2 sólo rutilo presenta una forma térmicamente estable. La transformación de anatasa a rutilo puede ocurrir con un aumento en la temperatura (cerca de 600 °C, aunque esta no es la temperatura de transición) y por algunas sustancias que pueden actuar como promotores de la transformación.

La fotoactivación del TiO_2 ocurre con fotones del ultravioleta cercano UV-A ($\lambda = 400\text{-}320\text{ nm}$, $3.10\text{-}3.87\text{ eV}$). Los valores de band gap de anatasa y rutilo son 3.2 y 3.0 eV , respectivamente, que al ser valores de energía moderados, permiten el uso de gran variedad de lámparas comerciales como fuente de excitación.

Aunque rutilo posee un band gap menor, numerosos estudios demuestran que la actividad fotocatalítica de la fase anatasa es mayor que la de rutilo. Probablemente lo anterior se deba a que la anatasa posee un área específica superior o a la diferencia de tiempos de vida de los fotoportadores; además, las partículas están formadas por cristales que en general presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química [3], [15].

Uno de los materiales más empleados en fotocatalisis es el dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P-25. Este material está compuesto en un 70% por fase anatasa y 30% por fase rutilo con un valor de band gap de 3.2 eV ; está constituido por cristales de tamaño nanométrico con un tamaño de cristal entre los 30 y 90 nm , que forma agregados de cristales de alrededor de 700 nm ; sin embargo, posee un área SBET de $\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$, probablemente debido a que sus propiedades electrónicas y estructurales pueden ser diferentes de los sólidos con idéntica composición pero con dimensiones micrométricas.

Por lo anterior, las nanopartículas cristalinas de TiO_2 , con tamaño de decenas de nanómetros o menores, han adquirido interés en los últimos años ya que por razones geométricas, una mayor porción de los átomos que componen el sólido se encuentran en posiciones superficiales. Teniendo en cuenta que los sitios catalíticamente activos se encuentran en la superficie, esta característica convierte a las nanopartículas en atractivas desde el punto de vista de la fotocatalisis [15].

2.4.2 Material nanoestructurado: nanotubos de trititanato de sodio

A pesar de las propiedades y aplicaciones del TiO_2 , su principal desventaja es que presenta una baja área superficial específica ($<100\text{ m}^2/\text{g}$) lo que limita su aplicación

en catálisis. Por esta razón, en diversos trabajos de investigación se han obtenido materiales con variadas morfologías, tamaño de partícula y fase cristalina que presentan área superficial elevada, lo que permite aprovechar las propiedades que el TiO_2 ofrece en catálisis [4].

Un ejemplo para aumentar el área superficial específica de un catalizador de TiO_2 es la disminución de tamaño de partícula realizando suspensiones coloidales a través de ultrasonidos o mediante disoluciones de sales precursoras de titanio. Sin embargo, hoy en día se han estudiado nuevas morfologías tales como nanotubos, nanohojas, nanofibras, etc., que, así como las suspensiones, al alcanzar dimensiones nanométricas, incrementan el área superficial expuesta de manera importante.

Para la realización de este trabajo se empleó el material nanoestructurado de titania en forma de nanotubos (TNT), ya que esta morfología permite incrementar el área de contacto al exponer su superficie interna, externa y superficie en los vértices que componen las paredes.

Los TNT se sintetizaron mediante el método propuesto por Kasuga y colaboradores en 1998 [16]. A grandes rasgos, el método consiste en un tratamiento hidrotérmico de TiO_2 con una solución concentrada de NaOH (10 M) en un reactor batch de politetrafluoretileno a temperatura moderada (90-170 °C). Al finalizar el tratamiento se prosigue a un lavado del sólido obtenido con agua y se concluye con una etapa de secado para remover la mayor cantidad de agua presente en las nanoestructuras.

El método hidrotérmico es el más utilizado en la síntesis de TNT pues es económico, presenta alto rendimiento, bajo requerimiento energético y es fácil controlar las condiciones de operación.

Investigaciones posteriores determinaron que la composición de los nanotubos no era TiO_2 sino $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ y a pesar de numerosos estudios, el mecanismo de formación de los nanotubos no se conoce con certeza.

El mecanismo más aceptado actualmente propone que inicialmente la estructura cristalina del TiO_2 es disuelta por el NaOH , posteriormente los enlaces Ti-O-Ti comienzan a reensamblarse formando puentes entre los grupos OH^- y los iones Ti^{+4} , resultando una estructura en zig-zag lo que produce un crecimiento unidireccional. Lateralmente ocurre la formación y crecimiento de puentes entre los Ti centrales en otra dirección. Este proceso origina la formación de hojas cristalinas bidimensionales. En el tratamiento hidrotérmico, el número de enlaces insaturados al final de la hoja incrementa; para saturar estos enlaces finales y reducir la relación superficie/volumen las hojas se enrollan, disminuyendo la energía total (**Figura 8**).

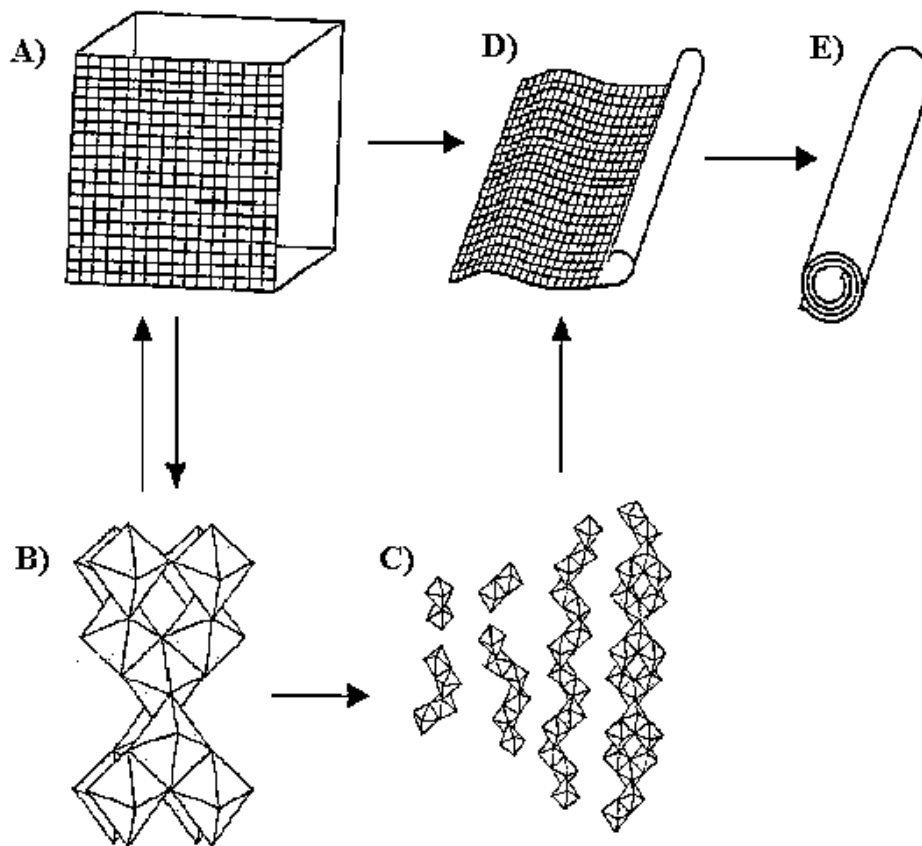


Figura 8. Proceso de formación de TNT propuesto por Wang y col. [18]

- A) Estructura cristalina del TiO_2 , B) ruptura de los enlaces y formación de nuevos enlaces por puentes Ti-OH , C) crecimiento de la estructura en zig-zag en dos dimensiones, D) formación y enrollamiento de las nano hojas y E) estructura de nanotubo.

Los nanotubos tienen una geometría cilíndrica con una cavidad hueca en el centro a lo largo del tubo. Con las condiciones de síntesis del método de Kasuga se obtienen tubos de diámetro interno aproximado de 5 nm, diámetro externo de 8 nm y longitud promedio de 100 nm; por lo que la relación longitud/diámetro de los tubos es grande. Además las paredes de los nanotubos siempre presentan multicapas y el número de capas varía de 2 hasta 10.

Cabe mencionar que las propiedades morfológicas y características de los TNT dependen de las condiciones de tratamiento empleadas, tales como materia prima, temperatura de síntesis, velocidad de agitación, tiempo de reacción, pretratamiento y post-tratamiento. Estos parámetros tienen impacto en la forma de la estructura cristalina, área superficial, longitud y tamaños de diámetro interno y externo [17].

2.4.2 Degradación fotocatalítica con TiO₂/UV

En cuanto a los mecanismos de degradación, pueden existir mecanismos de degradación diferentes para cada contaminante ya que dependen estrechamente de la molécula a ser degradada; sin embargo, coinciden en que ocurren principalmente de acuerdo al siguiente esquema de cinco pasos. Se considera además, que de todas las especies oxigenadas reactivas que han sido propuestas en la literatura en la degradación de contaminantes orgánicos, la de mayor importancia es el radical $\cdot\text{OH}$, pues la molécula sufre los ataques sucesivos de este radical lo que facilita la oxidación del contaminante o reactivo.

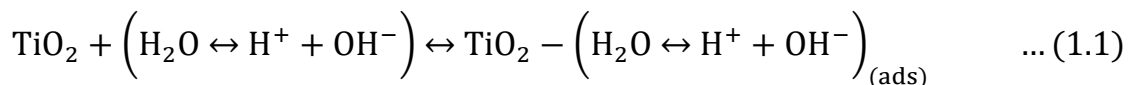
Pasos principales en un proceso fotocatalítico:

1. Transferencia de los reactivos en la fase fluida.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos sobre la superficie del catalizador sólido.
3. Reacción en la fase adsorbida:
 - i. Adsorción de fotones por el sólido.
 - ii. Creación fotoinducida de electrones y huecos.

- iii. Reacciones de transferencia de electrones (ionosorción, neutralización de carga, formación de radicales, reacciones superficiales).
- 4. Desorción de productos.
- 5. Remoción de productos de la región de interface [13], [14].

El proceso fotocatalítico comienza cuando el catalizador sólido de TiO_2 es irradiado con luz UV, produciendo así la aparición de los pares electrón-hueco. Por otro lado, ocurre la adsorción espontánea del colorante desde la fase fluida, así como de especies aceptoras (A) o donadoras (D) de electrones sobre la superficie del fotocatalizador, que de acuerdo al potencial redox de la especie adsorbida, ocurrirá la transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras o bien, de las moléculas donadoras hacia el fotocatalizador sólido. Cada ion formado reacciona con el reactivo (R) para formar los intermediarios y/o productos finales de acuerdo a las siguientes reacciones, que se pueden clasificar en varias etapas y pueden ocurrir de manera consecutiva, simultánea o alternativa: [2], [9], [20]–[22].

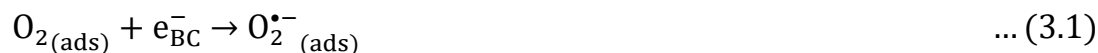
1. Interacción de las especies presentes en el agua con TiO_2 (adsorción):



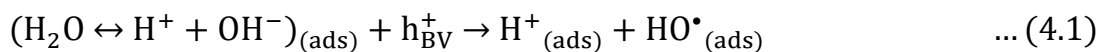
2. Fotoexcitación. Un electrón es promovido de la banda de valencia llena (BV), de un catalizador semiconductor, a la banda de conducción vacía (BC) como resultado de la irradiación. Dando como resultado la generación de un par electrón-hueco (e^-/h^+) ($h\nu \geq E_g = 3.2 \text{ eV}$ para TiO_2 anatasa).



3. Ionosorción de oxígeno. El electrón en la BC es tomado por oxígeno adsorbido para generar el radical superóxido, el cual, además de participar en el proceso de oxidación, previene la recombinación del par electrón-hueco.



4. Ionización de agua. Los huecos generados reaccionan con el agua adsorbida para producir radicales hidroxilo ($\cdot OH$).



5. Protonación del superóxido. El radical superóxido producido ($O_{2(ads)}^{\bullet-}$) es protonado formando el radical hidroperoxilo ($HO_{2(ads)}^{\bullet}$). Subsecuentemente, el H_2O_2 formado se disocia en radicales hidroxilo ($\cdot OH$).



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



Las reacciones (1.1 a 6.2) representan una gran variedad de procesos complejos que permiten que el colorante sea destruido por las especies oxidantes hasta lograr su total mineralización.

Puede proponerse un mecanismo para cada conjunto de condiciones experimentales y para cada contaminante de interés, por lo que no se puede hablar

de un mecanismo universal de degradación. No obstante, la degradación de contaminantes a través de la fotocatalisis con TiO_2/UV es una buena alternativa en comparación de muchas otras tecnologías de descontaminación de aguas existentes en la actualidad.

2.5 Degradación fotocatalítica de colorantes

2.5.1 Colorante azul de metileno

Numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos pueden degradarse por fotocatalisis con TiO_2/UV , uno de los colorantes con más importancia a ser eliminados de los efluentes de agua residual es el azul de metileno (AM) (**Figura 9**) que debido al alto uso en la industria textil, farmacéutica, así como colorante orgánico en patología e histología, contribuye enormemente a coloración del agua y a su contaminación.

La estructura del azul de metileno consta de un grupo imina como grupo cromóforo principal, así como de varios dobles enlaces pertenecientes a los tres anillos aromáticos que incrementan la resonancia de los electrones. La molécula contiene además, aminas terciarias como grupos auxocromos, con grupos metilo como sustituyentes.

El colorante azul de metileno se clasifica como un colorante básico o catiónico, pues el colorante en disolución, es disociado en iones cloruro con carga negativa, mientras que el catión pertenece propiamente a la estructura que provee el color a la disolución.

La absorción en el visible es característica de cada colorante, el AM absorbe a una longitud aproximada de 660 nm, por lo que el seguimiento de la degradación puede hacerse a través de la espectrofotometría Uv-vis.

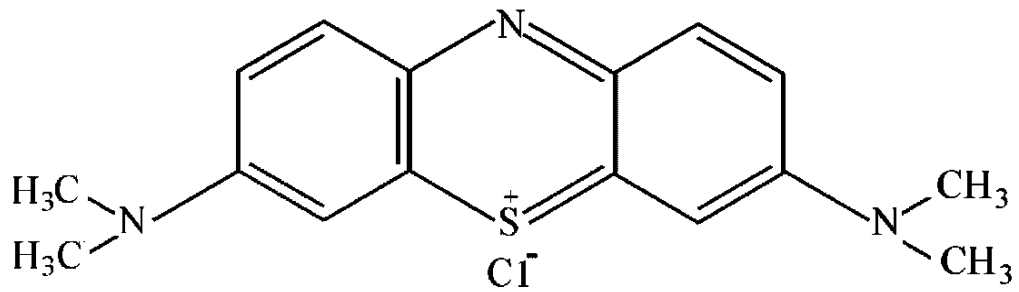


Figura 9. Estructura química del azul de metileno (AM, cloruro de tetrametilitionina, cloruro de 3,7-bis (dimetilamino)-fenazationio, 319.85 g/mol)

2.5.2 Mecanismo de degradación de azul de metileno

Houas y col. [22] propusieron un mecanismo específico para la degradación de azul de metileno de acuerdo con resultados obtenidos con la técnica de espectrometría de masas para la identificación de productos intermedarios. Algunos compuestos identificados se muestran en la **Figura 10**.

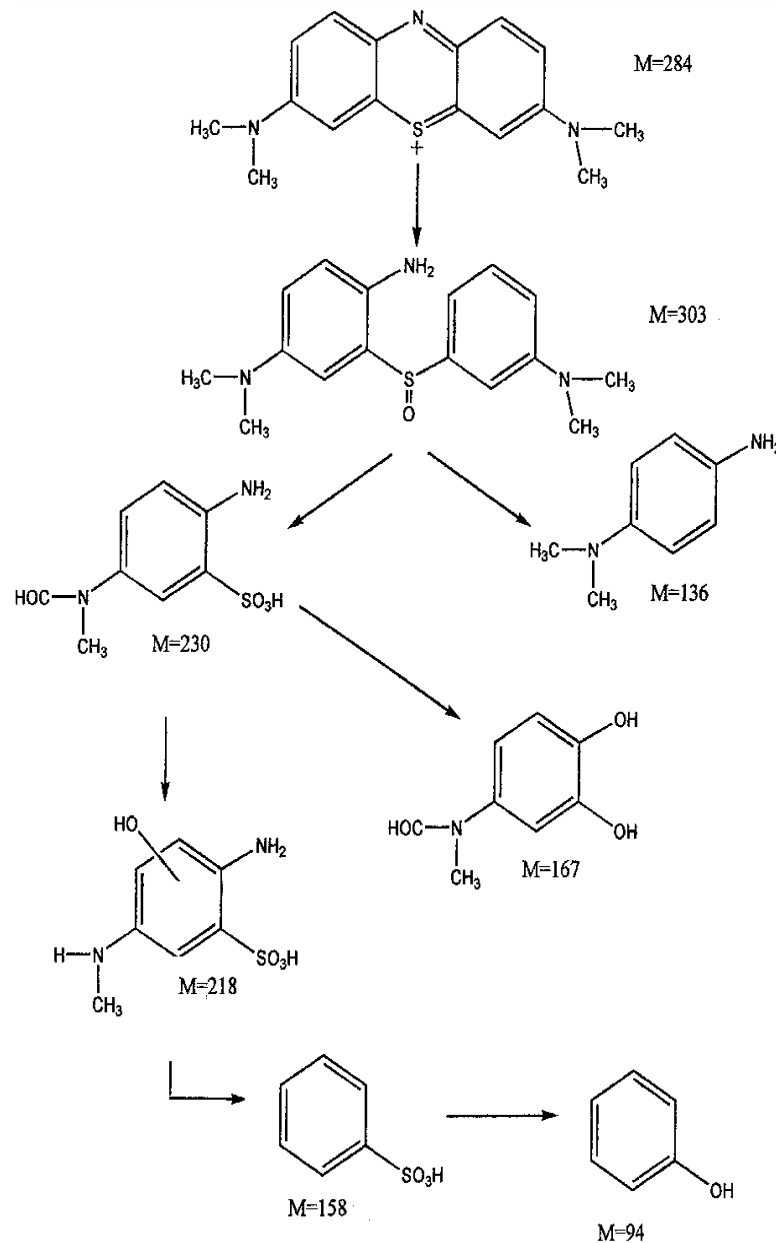
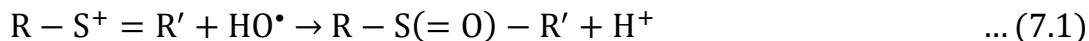


Figura 10. Rutas de degradación fotocatalítica de azul de metileno [22].

Houas y col. indican que los huecos no oxidan a la molécula de colorante ya que el reactivo, al ser catiónico, no es donador de electrones. En contraste, los radicales $\cdot\text{OH}$ pueden atacar el grupo funcional $\text{C-S}^+=\text{C}$ del azul de metileno que está en interacción con la superficie de titania. Por lo que el primer paso en la degradación de AM se atribuye a la división de los enlaces del grupo funcional $\text{C-S}^+=\text{C}$ de la siguiente manera:



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

Una alternativa del rearreglamiento de la estructura de fenotiacina se presenta en la **Figura 11**.

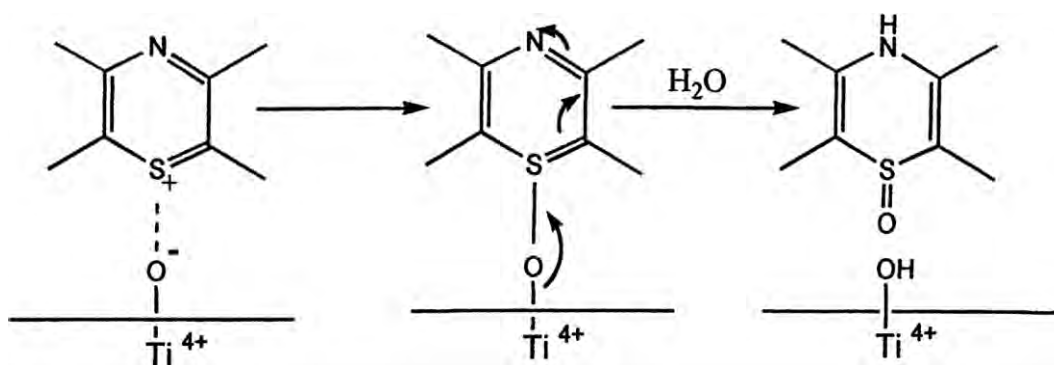
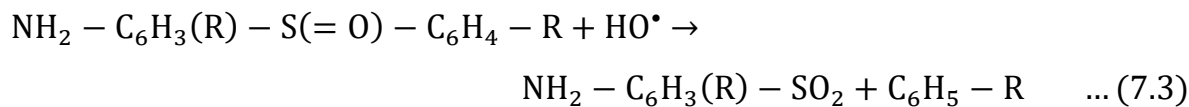


Figura 11. Reorganización electrónica durante el cambio de AM adsorbido a la forma sulfónica [22].

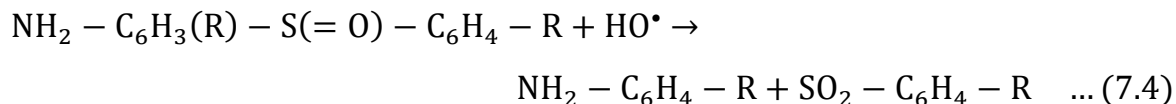
Por otra parte, el origen de los átomos de H necesarios para la formación de enlaces C-H y N-H, pueden plantearse de la reducción de protones fotogenerados:



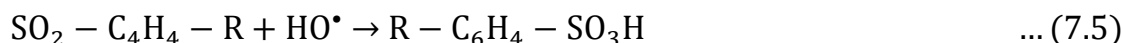
El grupo sulfóxido puede someterse a un segundo ataque de un radical $\cdot OH$ produciendo una sulfona y causando la disociación definitiva de los dos anillos bencénicos:



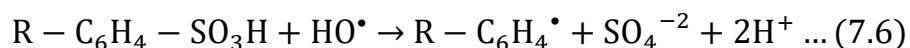
O bien:



El grado de oxidación del azufre incrementa de 0 a +5. Subsecuentemente, la sulfona puede ser atacada por un tercer radical $\bullet\text{OH}$ para dar ácidos sulfónicos con masas de 230, 218 y 158 en la **Figura 10**.

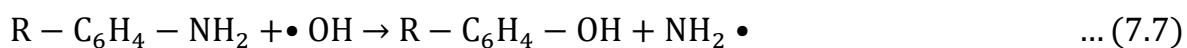


Ahora, el azufre ha alcanzado su máximo grado de oxidación (+6). La formación del ion final SO_4^{2-} puede ser atribuida a un cuarto ataque por $\bullet\text{OH}$



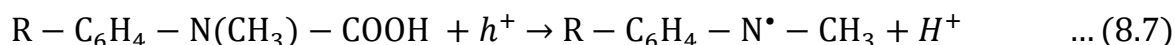
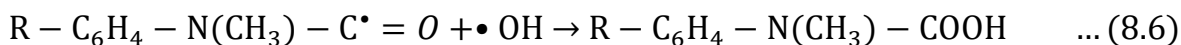
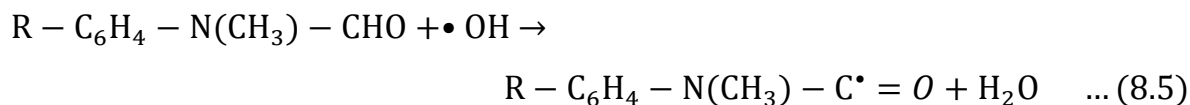
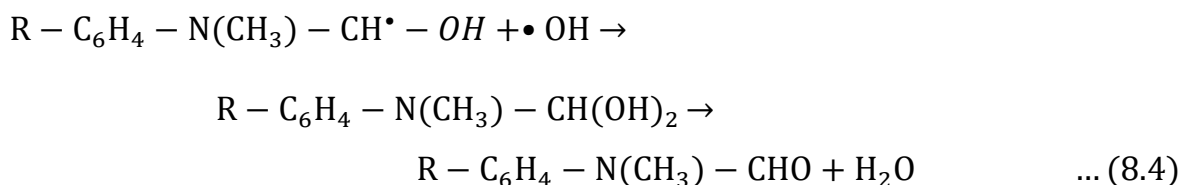
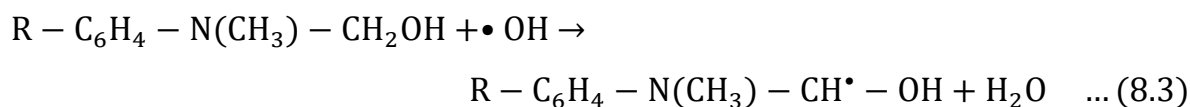
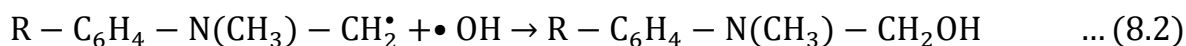
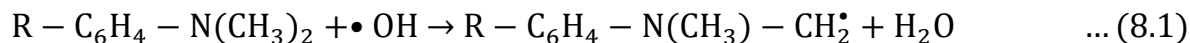
El radical C_6H_4 subsecuentemente puede reaccionar ya sea con $\bullet\text{OH}$ dando como resultado un compuesto fenólico, o con el radical H^\bullet generado por la reacción (7.2). En cuanto a la mineralización de los tres nitrógenos que contiene la molécula de AM, se proponen dos casos. Primero, el grupo imina central sufre una división en el enlace $\text{N}=\text{C}$ inducido por la división del doble enlace del grupo $-\text{S}^+=$ en posición *para* en el anillo aromático central. La saturación de los dos enlaces amino es obtenida por los radicales H^\bullet , resultando una anilina sustituida como se ve para los productos $M= 303, 230$ y 218 en la **Figura 10**.

El grupo amino puede ser sustituido por un radical $\bullet\text{OH}$ formando el fenol correspondiente y liberando un radical NH_2^\bullet el cual genera amoniaco e iones amonio:





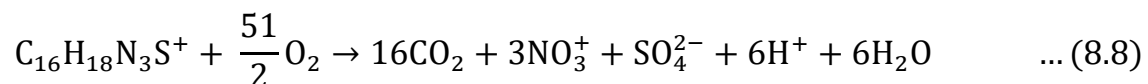
Los grupos simétricos dimetil-fenil-amino sufren una oxidación progresiva de uno de los grupos metilo por ataque de un radical $\cdot\text{OH}$ produciendo un alcohol, después a aldehído, el cual es espontáneamente oxidado a un ácido, que posteriormente se descarboxila a CO_2 .



Subsecuentemente, el radical fenil-metil-amino también es degradado probablemente por ataques por radicales $\cdot\text{OH}$. El anillo aromático sufrirá

hidroxilaciones produciendo compuestos fenólicos cuya degradación ya se ha explicado; así como la formación de iones amonio, provenientes del grupo amino que pueden ser oxidados a nitratos o pueden ser directamente oxidados a hidroxilamina conduciendo también a nitrato.

Finalmente, la estequiometría de la oxidación total del AM con TiO_2/UV es muy probablemente la siguiente [12].



Como puede apreciarse en la ecuación (8.8), la degradación completa de AM produce compuestos totalmente inofensivos para la vida acuática y humana.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar materiales nanoestructurados de óxido de titanio, analizar el efecto que tiene en estos materiales el tratamiento post-sintético con ácido, así como la variación del contenido de sodio en su estructura sobre la actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de azul de metileno.

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los materiales de nanotubos de trititanato (TNT) a partir de dos precursores de TiO_2 : nanopolvo de anatasa y titania P-25 de Degussa. Seleccionar el material que presente mayor actividad fotocatalítica para estudios posteriores.
- Someter al material nanoestructurado seleccionado a tratamientos post-sintéticos con soluciones de ácido nítrico de diferentes concentraciones durante diferentes tiempos y analizar el efecto del tratamiento en su actividad fotocatalítica.
- Modificar el contenido de sodio del material nanoestructurado seleccionado y analizar el efecto que tiene en la adsorción del colorante sobre el catalizador, así como la actividad fotocatalítica.

- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas
 - Fisisorción de nitrógeno
 - Difracción de rayos X (DRX) de polvos
 - Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa (DRS)
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)
 - Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales preparados en la reacción de degradación de azul de metileno, siguiendo el curso de la reacción mediante espectroscopía de UV-vis.
- Analizar las muestras de solución al final de las reacciones de degradación mediante la técnica de determinación de carbono orgánico total (TOC).

4. Desarrollo experimental

4.1 Síntesis de los fotocatalizadores

4.1.1 Síntesis de nanotubos de trititanato de sodio (TNTS)

El material nanoestructurado se sintetizó de acuerdo al método descrito por Kasuga y col [16]. Se emplearon como precursores dos tipos de óxido de titanio comerciales: anatasa en nanopolvo (Aldrich) y P-25 (Degussa).

Para la síntesis se mezcló 10 g del precursor TiO_2 con 300 mL de solución 10 M de NaOH, en agitación constante durante 20 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se sometió a un tratamiento hidrotérmico en autoclave a 140 °C por 20 h y con agitación constante. El material obtenido es un sólido blanco de aspecto blando, el cual se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada. Finalmente, el sólido se secó a 120 °C durante 6 h utilizando una rampa de calentamiento de 1 °C /min, para obtener nanotubos de trititanato de sodio (TNTS).

4.1.2 Síntesis de nanotubos protónicos (Tntp)

Los nanotubos de trititanato de sodio (TNTS) fueron sometidos a un lavado con HCl 0.1 M con el fin de intercambiar los iones Na^+ de la nanoestructura por iones H^+ . Se utilizó la relación de 100 mL de solución ácida por cada 2 g de TNTS. La solución con el material sólido se dejó en reposo durante 60 min, a continuación se agitó suavemente durante 30 min y se dejó en reposo nuevamente por 30 min. Posteriormente el material sólido fue filtrado a vacío y lavado con 250 mL de agua

desionizada. Se realizó el procedimiento de lavado una vez más y finalmente el material fue secado a 120 °C por 6 h con una rampa de calentamiento de 1 °C /min. Este tratamiento garantiza el intercambio completo de iones sodio obteniendo así nanotubos protónicos (TNTP).

Para preparar los nanotubos con diferentes contenidos de sodio, se empleó el procedimiento anterior, pero utilizando soluciones de HCl con concentraciones de 0.025 M, 0.05 M y 0.075 M y realizando el intercambio iónico solamente una vez.

4.1.3 Tratamiento post-sintético con ácido

Para realizar el tratamiento post-sintético con ácido a los nanotubos protónicos se utilizó la relación de 100 mL de ácido nítrico por cada gramo de TNTP.

El tratamiento se llevó a cabo en un reactor de doble pared a 70 °C con agitación constante donde se mezcló el material sólido con soluciones de ácido 0.05, 0.5 y 2 M y empleando dos tiempos de reacción, 48 y 96 h.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar el reactor y el sólido fue separado por filtración a vacío o centrifugando la mezcla según el tamaño de partícula que presentó. El sólido fue lavado con agua desionizada hasta obtener un pH de 7. Posteriormente, el material fue secado a 120 °C por 6 h con una rampa de calentamiento de 1 °C /min.

La **Tabla 4** resume los materiales fotocatalíticos sintetizados en este trabajo, así como la nomenclatura empleada y la descripción de cada uno de ellos.

Tabla 4. Nomenclatura y descripción de los catalizadores sintetizados.

Nomenclatura	Descripción
Selección del precursor	
TNTS P-25	Nanotubos sódicos preparados a partir del precursor TiO ₂ P-25
TNTS Nanopolvo	Nanotubos sódicos preparados a partir del precursor TiO ₂ en nanopolvo
TNTP P-25	Nanotubos protónicos preparados a partir de TNTS P-25
TNTP Nanopolvo	Nanotubos protónicos preparados a partir de TNTS Nanopolvo
Efecto del contenido de sodio en TNTS	
TNT (6.0)	Nanotubos sódicos sometidos a lavado con HCl 0.025 M
TNT (3.8)	Nanotubos sódicos sometidos a lavado con HCl 0.05 M
TNT (2.4)	Nanotubos sódicos sometidos a lavado con HCl 0.075 M
Efecto del tratamiento post-sintético con ácido en los TNTP	
TNT C1, t1	Nanotubos protónicos sometidos a tratamiento con HNO ₃ 0.05 M por 48 h
TNT C2, t1	Nanotubos protónicos sometidos a tratamiento con HNO ₃ 0.5 M por 48 h
TNT C3, t1	Nanotubos protónicos sometidos a tratamiento con HNO ₃ 2 M por 48 h
TNT C1, t2	Nanotubos protónicos sometidos a tratamiento con HNO ₃ 0.05 M por 96 h
TNT C2, t2	Nanotubos protónicos sometidos a tratamiento con HNO ₃ 0.5 M por 96 h
TNT C3, t2	Nanotubos protónicos sometidos a tratamiento con HNO ₃ 2 M por 96 h

4.2 Técnicas de caracterización

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante las técnicas de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las técnicas de caracterización realizadas proporcionaron información acerca de la composición química, estructura y textura de los catalizadores.

4.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM-EDX)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se empleó en este trabajo para corroborar la presencia de estructuras de nanotubos en una escala nanométrica. Por otra parte, la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) fue utilizada para determinar la morfología de materiales sintetizados a una escala microscópica, así como su composición química.

El fundamento en la microscopía electrónica (ME) es el mismo que en la microscopía óptica (MO). Sin embargo, la ventaja que tiene la ME es que alcanza una extraordinaria amplificación de la muestra.

La resolución que se consigue en un análisis microscópico está limitada por la longitud de onda de la radiación empleada; para el fotón en MO el límite se encuentra alrededor de $0.2 \mu\text{m}$ (200 nm), mientras que para el electrón en ME, cuya longitud de onda es del orden de 10^4 a 10^5 veces más pequeña, llega a ser inferior a los 20 nm [23], esto permite que la imagen pueda ser aumentada posteriormente por métodos digitales para observar a mayor detalle.

Los lentes del ME son electromagnéticos y actúan como los de un MO desviando las trayectorias seguidas por los electrones en el vacío. Los aumentos en este tipo de trayectorias se obtienen modificando la intensidad de la corriente que se hace pasar por las bobinas que conforman los lentes provocando un aumento del campo de fuerza y en consecuencia, un desvío mayor o menor del haz de electrones. Mientras que en un MO las lentes tienen una distancia focal fija, en ME los lentes electromagnéticos tienen una distancia focal variable, por lo que para incrementar los aumentos no es necesario cambiar de lente sino aumentar el campo de fuerza del lente electromagnético.

El haz de electrones se obtiene por la excitación de un filamento de tungsteno que actúa como cátodo y es atraído por la diferencia de potencial producida en el ánodo (50,000-100,000 v). Esto ocurre cuando el cátodo y el ánodo se encuentran en vacío. Como el haz de electrones es divergente, se usa una lente condensadora para dirigir el haz hacia la muestra. Los electrones que no son totalmente

dispersados vuelven a ser conducidos por el lente objetivo, produciéndose el aumento de la imagen que es proyectada por el lente objetivo.

Debido a que los electrones no son visibles, estos se observan en un negativo impreso. Las partes de la imagen donde gran parte de los electrones han sido desviados, no resultan muy intensas dando una tonalidad clara en el negativo. Por lo tanto, aquellas zonas de la muestra que tienen un mayor índice de dispersión y que son más densas a los electrones, aparecerán oscuras en la imagen final [24].

En microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning electron microscopy) (**Figura 12**) se produce un haz de electrones, denominado haz primario; los electrones atraviesan lentes electromagnéticas y son dirigidos sobre las superficies de las muestras realizando un escaneo sobre la misma. El haz de electrones primario elimina electrones de la superficie externa de la muestra; los cuales son emitidos en forma secundaria, son transmitidos a un colector capturando la radiación reflejada la cual se codifica en datos computacionales con la idea de reconstruir la imagen del espécimen. De

la técnica SEM se obtiene una imagen tridimensional de la muestra que es llamada micrografía electrónica de barrido y proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos. De igual manera se puede obtener un análisis de la composición química de los mismos ya que permite detectar los rayos X emitidos por la muestra los cuales son característicos de la estructura atómica de cada elemento.

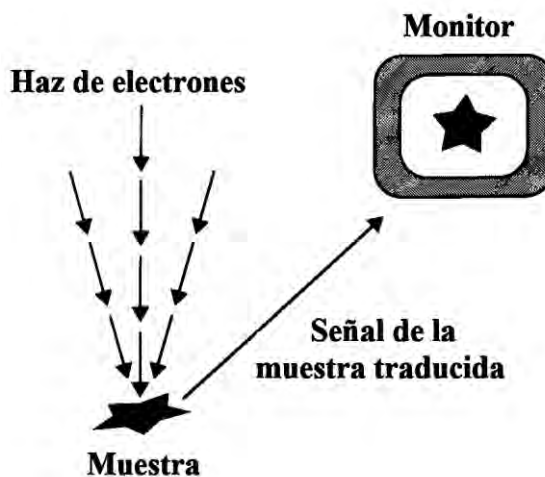


Figura 12. Esquema general de la microscopía electrónica de barrido SEM [26].

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés Transmission electron microscopy) (**Figura 13**) a diferencia de SEM, no explora superficies, por el contrario, el haz de electrones incidente atraviesa la muestra y

después las lentes electromagnéticas del objetivo con lo cual aumenta el tamaño de la imagen, por último, los electrones son enfocados por las lentes electromagnéticas proyectoras sobre una pantalla fosforescente o una placa fotográfica. La imagen final, denominada micrografía electrónica de transmisión, aparece en forma de zonas claras y oscuras de acuerdo con el número de electrones absorbidos por las

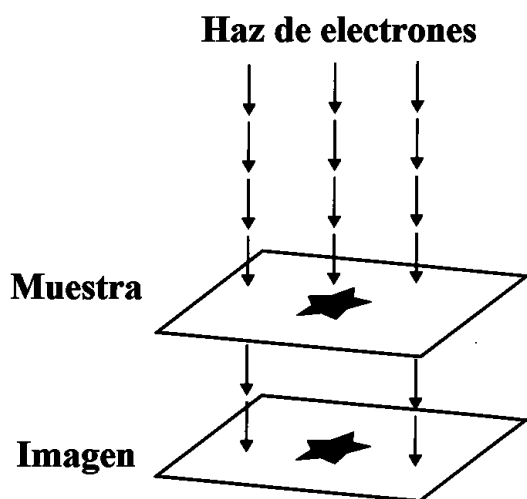


Figura 13. Esquema general de la microscopía electrónica de transmisión TEM [26].

diversas áreas de la muestra. Dado que los electrones tienen una capacidad de penetración limitada, solo pueden estudiarse cortes muy delgados de la muestra (de alrededor 100 nm), por lo que la imagen no tiene aspecto tridimensional. TEM es una técnica que en los últimos años ha sido capaz de proporcionar la visualización de estructuras a nivel atómico, y en algunos casos ha sido posible discernir los átomos e iones que integran ciertas redes cristalinas [25], [26].

En la **Tabla 5** se resumen las características y los alcances de cada microscopía.

Tabla 5. Comparación de características entre microscopías.

Característica	MO	TEM	SEM
Partícula	Fotones (luz)	Electrones	Electrones
Lentes	Vidrio o cristal	Bobinas electromagnéticas	Bobinas electromagnéticas
Interacción partícula-muestra	Absorbida por la muestra	Atraviesa la muestra	Rebota en la muestra
Formación de la imagen	Observación directa, PC, cámara de fotos	Pantalla fluorescente, PC, cámara de fotos	PC, cámara de fotos
Resolución teórica	0.2 μm	1.9 \AA	5-8 nm
Aumentos	1000 X	100,000 X	10,000 X

El equipo utilizado para el análisis de morfología y composición química de los catalizadores con diferente contenido de sodio fue el microscopio de barrido JEOL 5900 LV con equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

Para la caracterización de estructuras de TNT se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto en punto de 1.9 Å.

4.2.2 Fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción es empleada en catálisis heterogénea para determinar las propiedades texturales de catalizadores y soportes catalíticos, como son: el área superficial específica (SBET), volumen total de poros (V_p), diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}), entre otras.

Las características texturales del catalizador son de suma importancia en catálisis heterogénea debido a que la reacción ocurre sobre la superficie del catalizador sólido por lo que el área superficial, tamaño y forma del poro pueden influir en la actividad catalítica y/o en la selectividad de la reacción.

En fisisorción, cuando un gas no polar (generalmente nitrógeno a 77 K) se pone en contacto con un sólido desgasificado, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede describir en una isoterma de adsorción.

La forma típica de representar la isoterma adsorción-desorción se obtiene graficando el volumen de N_2 adsorbido por gramo de material sólido (cm^3/g STP) en función de la relación de la presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas entre presión de saturación del gas (P/P_0).

La IUPAC clasificó las isotermas en seis tipos como se muestra en la **Figura 14**, aunque cabe señalar que sólo cuatro de ellas (tipo I, II, IV y VI) se han encontrado dentro de la caracterización de catalizadores. Las isotermas informan directamente

del volumen adsorbido a una determinada presión y proporcionan información sobre la forma y tamaño de poro.

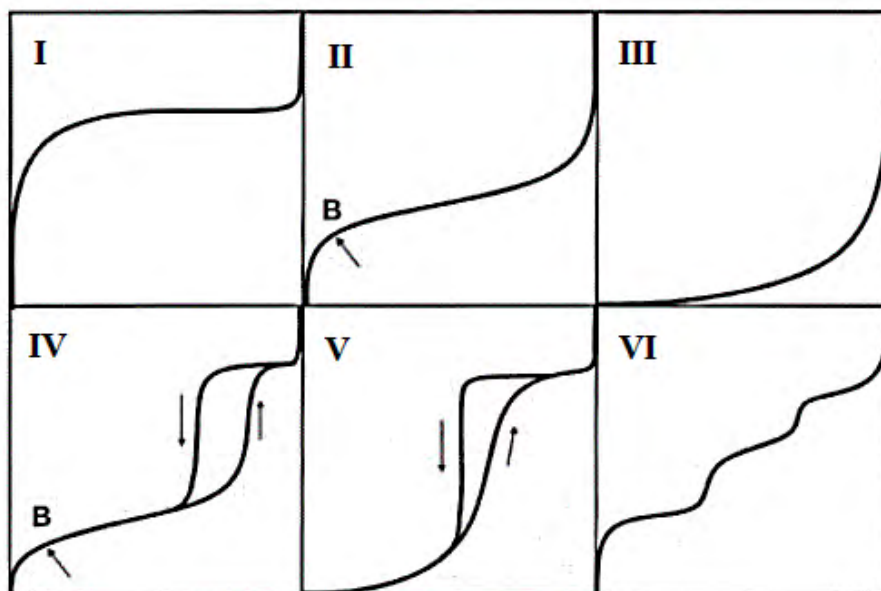


Figura 14. Clasificación de las isothermas de acuerdo a la IUPAC [27].

- Isotherma tipo I: Sólidos microporosos. Corresponde a la isoterma de Langmuir donde la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa indicando la formación de la monocapa y el límite de adsorción lo determina el volumen accesible frente al tamaño de poro.
- Isotherma tipo II: Sólidos no porosos o macroporosos. Corresponde a una isoterma tipo BET. El punto B, señalado en la **Figura 14**, indica el valor de presión relativa en que el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa.
- Isotherma tipo IV: Sólidos mesoporosos. A presión relativa baja, presenta el mismo comportamiento que la isoterma tipo II, correspondiente a la formación de monocapa. A presión relativamente alta se forman capas múltiples hasta que a una presión (mientras más grande sea el mesoporo, más alta la

presión) ocurre la condensación capilar presentando un ciclo de histéresis asociado a la adsorción-desorción.

- Isoterma tipo VI: Sólidos ultramicroporosos uniformes. Representa la adsorción escalonada en multicapa donde cada escalón corresponde a una capa adsorbida.

Como se mencionó para la isoterma tipo IV, la histéresis es un fenómeno característico en materiales mesoporosos y está relacionada con la condensación capilar de N_2 líquido dentro de los poros. La **Figura 15** representa las etapas en las que se lleva a cabo la adsorción y desorción de nitrógeno dentro de un poro; a continuación se da una descripción de cada una de ellas.

- Etapa A: A bajas presiones se forma la monocapa sobre la superficie del material; en este punto se puede determinar el área específica del material.
- Etapa B: Corresponde al inicio de la formación de multicapas.
- Etapa C: Tras la formación de las multicapas se alcanza un punto crítico donde ocurre la condensación capilar dentro de los poros, ocasionando la transición del punto C al punto D.

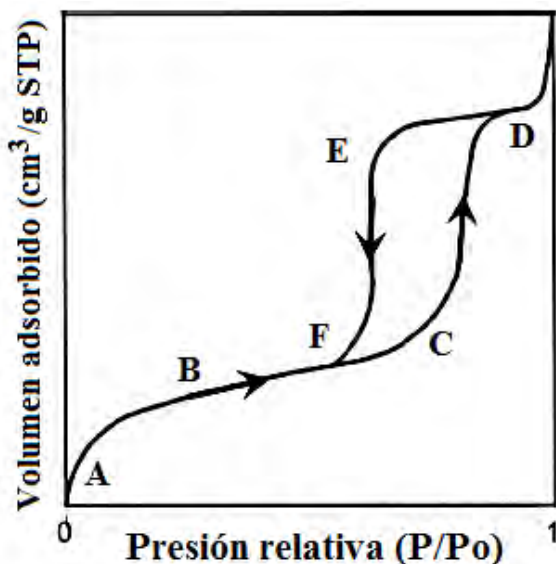


Figura 15. Representación de las etapas del fenómeno de adsorción y desorción en una histéresis [28].

donde ocurre la condensación capilar dentro de los poros, ocasionando la transición del punto C al punto D.

- Etapa D: Se ha alcanzado la saturación de los mesoporos con nitrógeno líquido y en este punto termina la etapa de adsorción.
- Etapa E: inicia la etapa de desorción mediante la evaporación del líquido contenido dentro del poro. La presión a la que se lleva a cabo el proceso es menor a la que ocurrió la condensación capilar; por tal razón se presenta el fenómeno de histéresis.

- Etapa F: A presiones bajas, comprendidas entre los puntos A y F, se observa la reversibilidad de la adsorción física de nitrógeno sobre un sólido, puesto que es posible regresar a las condiciones iniciales del análisis [28].

A sí mismo, los ciclos de histéresis presentan diferentes caminos entre la curva de adsorción y la curva de desorción dependiendo de la forma que los poros presenten. La IUPAC clasificó los ciclos de histéresis en cuatro tipos que se muestran en la **Figura 16**.

- Tipo H1: Asociado a materiales con poros de tamaño uniforme de forma cilíndrica o aglomerados compactos en forma esférica.
- Tipo H2: Se identifica en materiales que no presentan uniformidad en forma y tamaño de sus poros.
- Tipo H3: Es característica de materiales con poros en forma de rendijas y que presentan forma y tamaño uniformes.
- Tipo H4: Está presente en materiales con poros en forma de rendijas y que presentan forma y tamaño no uniforme.

Finalmente, los poros se clasifican de acuerdo a su diámetro en:

- Microporos: diámetros de poro inferiores a 20 Å
- Mesoporos: diámetros de poro de 20 a 500 Å
- Macroporos: diámetros de poro mayores a 500 Å

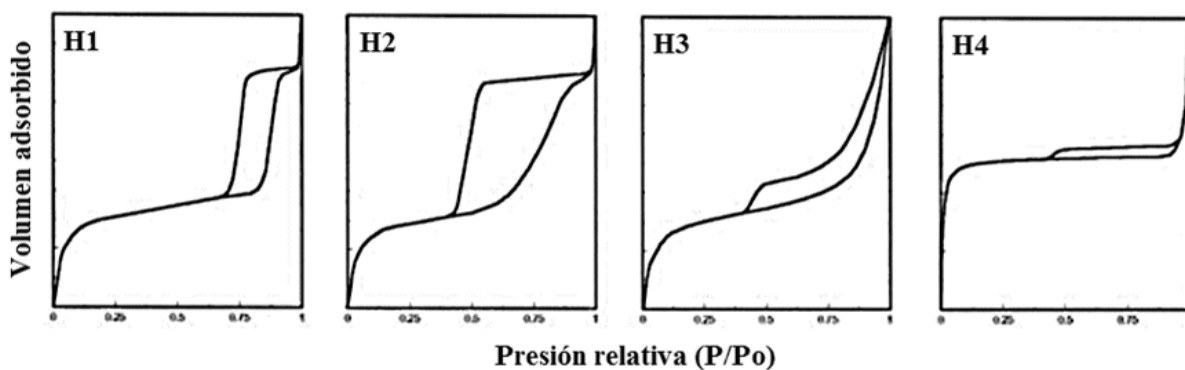


Figura 16. Clasificación de las curvas de histéresis de acuerdo a la IUPAC [27].

La medición de las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados, se llevó a cabo en un equipo Micrometrics ASAP 2020. Se utilizó la adsorción física de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196 °C). Las muestras fueron desgasificadas previo a su análisis a 270 °C y una presión de vacío de 5 μm de Hg para eliminar la mayor cantidad de gases y agua que pudieran estar adsorbidos en el sólido.

Se utilizó el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller) para el cálculo de SBET y volumen de poro y el modelo BJH (Barrett, Joyner y Halenda) para el cálculo de los diámetros de poro de adsorción y desorción. El algoritmo de cálculo de cada método se detalla en el **Anexo A**.

4.2.3 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Un sólido cristalino es aquel en que el arreglo de los átomos se repite muchas veces tridimensionalmente. La unidad más pequeña de la estructura cristalina es llamada celda unitaria que está compuesta por la unión de una serie de átomos llamados puntos de red. Los planos que se forman al unir estos puntos de red, se definen con tres números (h k l) conocidos como índices de Miller [29] (**Figura 17**) que se utilizan para identificar la posición de los átomos dentro y fuera de las celdas, así como para definir los planos formados por los átomos de una estructura cristalina dada [30].

W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X en cristales. Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende de 0.01 a 10 nm; sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm [31].

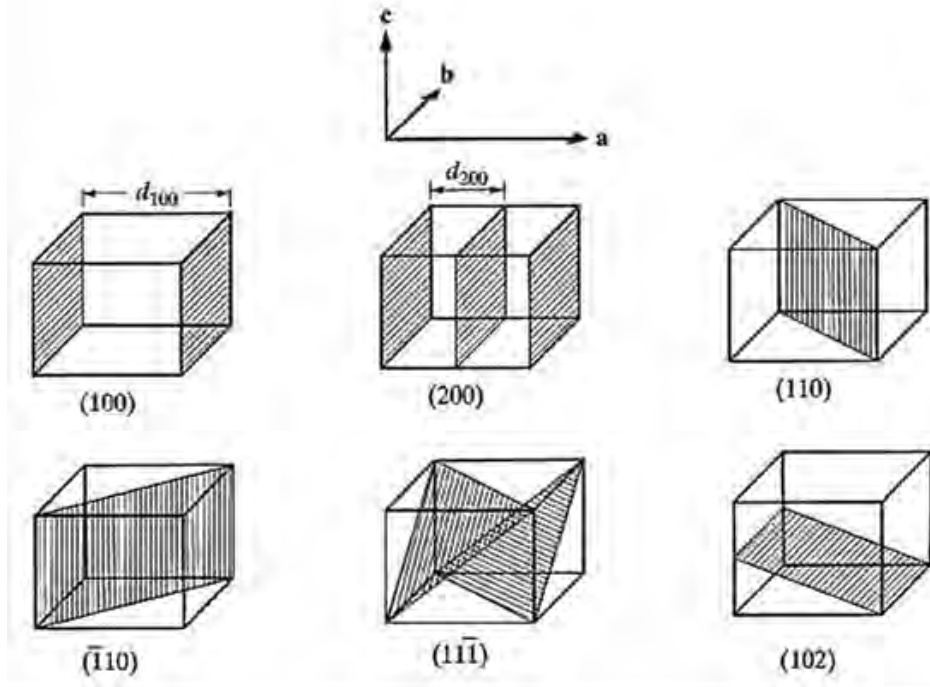


Figura 17. Planos correspondientes a diferentes índices de Miller (h k l).

La **Figura 18** describe la difracción de rayos X por planos de átomos de un cristal. Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada de haz penetra en la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es dispersada, así sucesivamente con cada capa hasta una profundidad aproximada de 1000 nm.

La dispersión ocurre en todas direcciones con el mismo ángulo de incidencia y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase (interferencia constructiva), provocando que se refuercen mutuamente para formar rayos difractados.

La interferencia constructiva se presentará siempre que las distintas ondas dispersadas por las sucesivas capas estén desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda, es decir cuando satisfaga la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \dots (3)$$

Donde

n = número entero que representa el orden de difracción (generalmente es 1)

λ = longitud de onda del haz de rayos X

d_{hkl} = distancia interplanar del plano con índices de Miller ($h k l$)

θ = ángulo de incidencia del haz a la muestra

A la ecuación (4) se le conoce como la ley de difracción de Bragg, que establece la condición que debe cumplirse para que exista la difracción. Así mismo, expresa que para un determinado valor de longitud de onda de los rayos X, la medida del ángulo θ o del factor $\sin \theta$ suministra información acerca del espaciado entre planos sobre los que están localizados los centros de dispersión que constituyen el cristal.

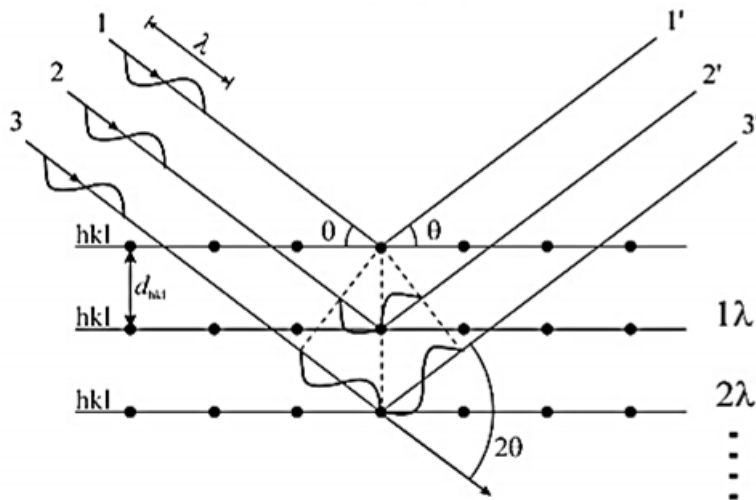


Figura 18. Difracción de rayos X de un material cristalino [32].

Cabe señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si se satisface la condición que el ángulo de incidencia sea $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$. Para todos los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

La técnica de difracción de rayos X permite la identificación de fases cristalinas puesto que todos los sólidos cristalinos poseen un difractograma característico.

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. Para identificar las fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data). Estas fichas contienen información de los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características físicas del material.

Los análisis de difracción de rayos X de polvos se realizaron en un equipo SIEMENS D500, a 35 kV y 30 mA, en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ con una rapidez de barrido de 1° (2θ)/min. La longitud de onda de los rayos X empleada fue de 1.5406 Å.

4.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

La técnica de DRS fue empleada para caracterizar la estructura electrónica de los materiales sintetizados y observar si se veía afectada por los efectos estudiados en este trabajo.

La medida de la reflexión de la luz por la superficie de una sustancia en función de la longitud de onda proporciona información acerca de la estructura electrónica de los sólidos, así como del estado de la superficie del material.

Las medidas de reflexión se realizan principalmente en aquellas longitudes de onda para las cuales un material es fuertemente absorbente; en el caso del TiO₂ anatasa, absorbe en longitudes de onda en el UV.

Pueden realizarse dos tipos de medidas de reflectancia: directa y difusa. La reflectancia directa se realiza midiendo directamente el haz de luz reflejado en el ángulo de reflexión correspondiente. La reflectancia difusa consiste en la medida de la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas direcciones. Para medir la reflectancia difusa se emplea una esfera integradora (**Figura 19**) la cual

recoge y envía al detector toda la luz que provenga de la muestra, cualquiera que sea su dirección de salida [33].

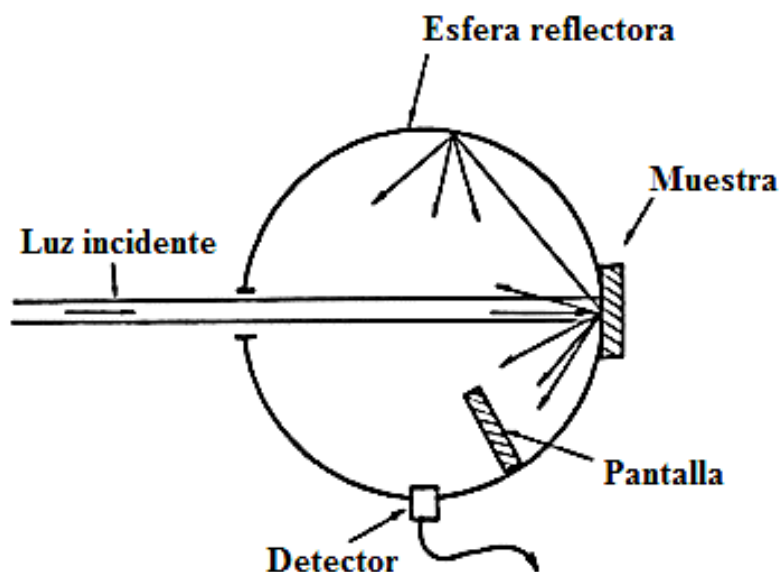


Figura 19. Esfera integradora para la medición de reflectancia difusa [33].

Dentro de los métodos ópticos, la espectroscopía de reflectancia difusa es uno de los métodos más empleados en la determinación de la energía de borde de absorción (E_g), ya que esta técnica de caracterización brinda información acerca de las transiciones electrónicas entre las diferentes bandas del sólido.

El valor de E_g para un semiconductor dado, depende del método de extrapolación utilizado y de la transición electrónica óptica (directa permitida, directa prohibida, indirecta permitida o indirecta prohibida), pudiendo variar el resultado obtenido de un autor a otro.

Uno de los métodos más empleados es de Kubelka-Munk (K-M), basado en la ecuación (4) (donde R es la reflectancia), y es aplicado por lo general a materiales con alta dispersión, sin embargo, esta no contempla el tipo de transición.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \dots (4)$$

Recientemente se ha empleado una función modificada de K-M mostrada en la ecuación (5), que se obtiene al multiplicar la función $F(R)$ por la energía E de la radiación empleada ($h\nu$), y elevando el producto al coeficiente $(1/n)$ donde el valor n dependerá del tipo de transición electrónica, de la siguiente manera:

$$(F(R) * h\nu)^{\frac{1}{n}} = m E + b \quad \dots (5)$$

Donde

$n = 2$ para una transición indirecta permitida

$n = 3$ para una transición indirecta prohibida

$n = 1/2$ para una transición directa permitida

$n = 3/2$ para una transición directa prohibida

Particularmente para TiO_2 , el valor de n corresponde al de una transición indirecta permitida ($n=2$) [34].

Graficando la ecuación (6) como una función de la energía E (en eV), el valor de la energía de band gap del semiconductor puede obtenerse por medio de una regresión lineal, donde el término de la derecha en la ecuación (6) se iguala a cero para obtener los valores de la ordenada al origen (b) y la pendiente (m), los cuales se sustituyen directamente en la ecuación (6):

$$E_g = -\frac{b}{m} \quad \dots (6)$$

En este trabajo, los espectros de DRS fueron obtenidos en un espectrofotómetro Cary 100 UV-vis marca Varian con una esfera de integración y utilizando politetrafluoroetileno como referencia.

4.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica fue evaluada mediante el seguimiento de la reacción de degradación de azul de metileno en presencia de los catalizadores sintetizados.

Para cada reacción se emplearon 150 mL de solución de AM a una concentración de 20 ppm y 20 mg de catalizador. La reacción se llevó a cabo en un reactor batch de doble pared a 20 °C y con agitación vigorosa constante.

Al añadir el catalizador a la solución, se cubrió el sistema reaccionante de tal manera que no le incidiera la luz solar (fase de oscuridad). El sistema permaneció en oscuridad durante 120 minutos con la finalidad de que se alcanzara un equilibrio de adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador.

Después de la fase de oscuridad, prosiguió la fase de irradiación con luz UV durante 120 minutos, donde se colocó una lámpara de luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 4.8 eV) dentro de una celda de cuarzo que se sumergió en la solución. El sistema nuevamente se cubrió para garantizar que toda la irradiación de la lámpara incidiera sobre la solución; tal como lo muestra el esquema de la **Figura 20**.

Alícuotas fueron tomadas durante la fase de oscuridad, así como en la fase de irradiación con luz UV. Cada alícuota fue filtrada a través de una membrana y fue analizada en un espectrofotómetro UV-vis de líquidos.

Al finalizar el proceso catalítico se tomó muestra de 20 mL aprox. para su análisis con la técnica de determinación de carbono orgánico total (TOC).

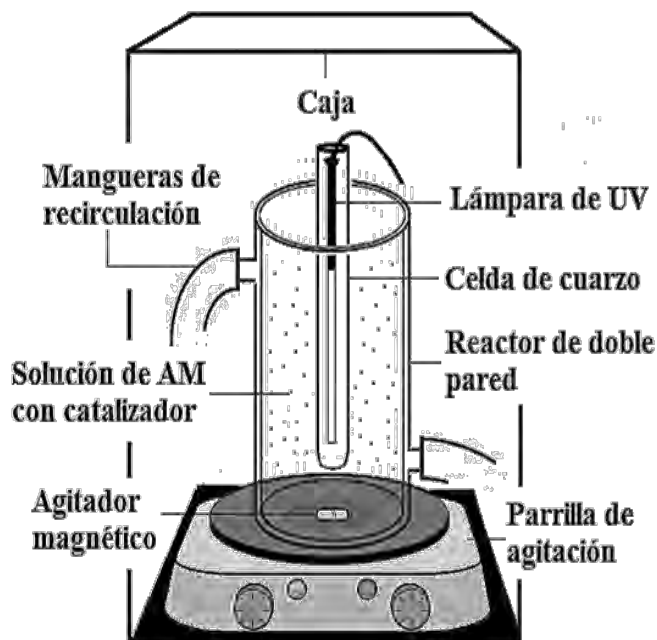


Figura 20. Esquema del sistema de reacción del experimento fotocatalítico.

4.3.1 Espectroscopia UV-vis de líquidos

Esta técnica fue utilizada para determinar la concentración de colorante removido de la solución al llevarse a cabo la reacción de degradación de azul de metileno. Los datos obtenidos mediante esta técnica se usaron posteriormente para cuantificar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados mediante una gráfica de la fracción de colorante remanente en función del tiempo.

Con la espectroscopía UV-vis de líquidos es posible medir la absorbancia de un analito en soluciones de diferentes concentraciones. Esta técnica se emplea generalmente en la determinación cuantitativa de la concentración en solución de especies químicas como iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados, las soluciones de este tipo de especies generalmente son coloreadas, por lo que absorbe a longitudes de onda del UV-vis.

El instrumento utilizado en esta técnica es el espectrofotómetro UV-vis y permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto con una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia.

Cuando un haz de radiación UV-vis atraviesa una solución que contiene un analito absorbente, la intensidad (I) que atraviesa la muestra es menor que la intensidad del haz con la que se ha incidido (I_0) ya que una parte de la radiación incidente la ha absorbido la muestra (I_a). De tal manera que se cumple que $I_0 = I_a + I$ (**Figura 21**).

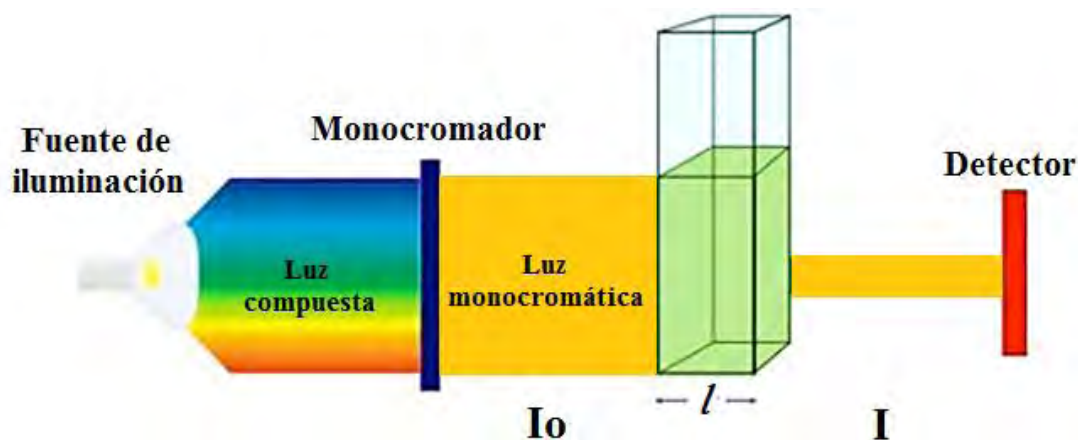


Figura 21. Espectroscopía UV-vis de líquidos [35].

La fracción de radiación que ha traspasado la muestra se denomina transmitancia ($T=I/I_0$). La transmitancia (T) está relacionada con la absorbancia (A) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \dots (7)$$

Por cuestiones prácticas, las mediciones utilizan la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia (T), ya que, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la absorbancia está linealmente relacionada con la concentración del analito absorbente a una determinada longitud de onda:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon c l \quad \dots (8)$$

Donde:

A = Absorbancia medida.

I = Intensidad de la radiación transmitida.

I_0 = Intensidad de la radiación incidente.

ϵ = Coeficiente de absorción molar. Es característico para cada analito absorbente y longitud de onda.

l = Distancia que atraviesa la luz dentro de la muestra. Normalmente la muestra se coloca en una celda de cuarzo rectangular con un ancho interior de 1 cm.

c = Concentración del analito

El espectrofotómetro registra las longitudes de onda a las cuales se cuantifica la absorción. El espectro se registra como absorbancia (a) vs longitud de onda (λ) [36].

El coeficiente de absorción molar puede obtenerse a través de la realización de una curva de calibración. Sin embargo, dado que el coeficiente de absorción y el tamaño de la celda no cambian durante las mediciones, puede manejarse la siguiente relación:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\epsilon c l}{\epsilon c_0 l} \quad \dots (9)$$

Donde

A_0 = Absorbancia de la solución a una concentración inicial conocida al tiempo cero

A = Absorbancia de la solución a una concentración a tiempo t .

En la reacción de degradación de azul de metileno, el cociente C/C_0 corresponde a la fracción de colorante remanente en la solución.

Las alícuotas fueron analizadas en un espectrofotómetro de líquidos Cary 100 UV-Vis marca Varian.

4.3.2 Carbono orgánico total (TOC)

La técnica TOC fue empleada para cuantificar el carbono orgánico presente en la solución al final del proceso fotocatalítico de degradación del azul de metileno, puesto que antes de que el carbono orgánico sea transformado a CO_2 , se forman numerosos compuestos intermedios que probablemente no contienen grupos cromóforos y no pueden ser detectados por la técnica de espectrofotometría UV-vis de líquidos.

Los resultados de concentración de carbono orgánico total fueron obtenidos a través de un analizador TOC marca Shimadzu modelo TOC-L.

Este equipo utiliza como vía de oxidación la combustión catalítica. Con este método se alcanza una combustión total de las muestras mediante el calentamiento a $680^\circ C$ en un ambiente rico en oxígeno y empleando un catalizador de platino.

Se obtiene dióxido de carbono y agua como productos de la combustión. Los productos son enfriados y el agua condensada es retirada mediante un proceso de deshumidificación. Posteriormente, el dióxido de carbono generado es detectado a través un analizador de gases infrarrojo (NDIR), donde la concentración de carbono total (TC) se obtiene mediante la comparación con una curva de calibración.

Para la cuantificación del carbono inorgánico (IC), la muestra es acidificada con HCl y sometida a burbujeo; por lo que el IC presente en la muestra, correspondiente a carbonatos, es convertido a CO_2 . Nuevamente, los productos de reacción son enfriados y deshumificados y el CO_2 es detectado en el NDIR para su análisis.

Finalmente, el carbono orgánico total (TOC), es calculado mediante la diferencia de CT menos IC. La **Figura 22** muestra un esquema de los pasos anteriores para determinación de TOC.

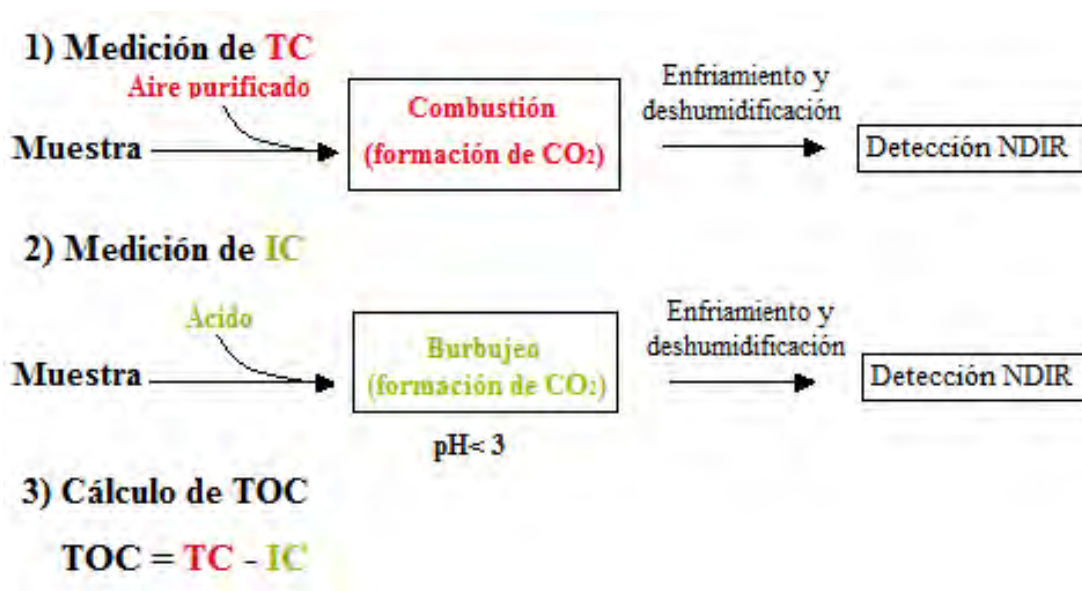


Figura 22. Pasos en la determinación de TOC [37].

5. Resultados y análisis

5.1 Selección del precursor de TNT

5.1.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Los TNT protónicos formados a partir de los precursores P-25 de Degussa y nanopolvo de anatasa de Aldrich fueron probados en la reacción de degradación de AM. De acuerdo con la **Figura 23**, los TNTNP nanopolvo presentaron mayor adsorción en la fase de oscuridad, así mismo se observó mayor actividad fotocatalítica con respecto a los TNTNP P-25, por lo que el estudio del efecto con tratamiento ácido y el efecto de la cantidad de sodio en la estructura del nanotubo fueron realizados utilizando como precursor nanopolvo de TiO_2 anatasa.

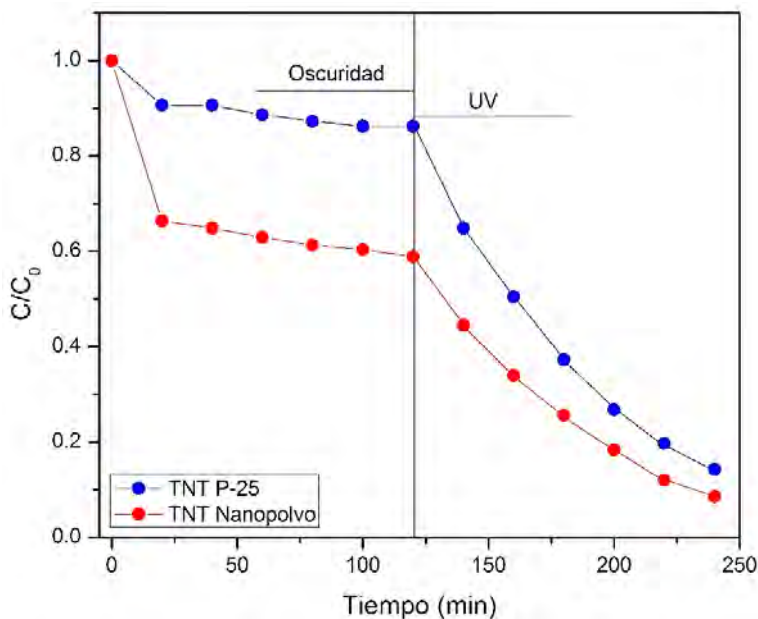


Figura 23. Comparación del proceso fotocatalítico entre TNTNP de precursores P-25 y nanopolvo.

5.2 Efecto del tratamiento post-sintético ácido de TNTP

Los nanotubos protónicos obtenidos a partir de TiO_2 nanopolvo fueron seleccionados para ver el efecto que se produce en ellos al ser sometidos a un tratamiento ácido a temperatura fija ($70\text{ }^\circ\text{C}$) variando la concentración del ácido (HNO_3) en la solución y el tiempo de contacto; como se mostró en la **Tabla 4**. Cabe aclarar que de ahora en adelante cuando se haga referencia a nanotubos protónicos (TNTP) se referirá a los obtenidos usando como precursor al TiO_2 fase anatasa en nanopolvo.

5.2.1 Fisisorción de nitrógeno

En la **Figura 24 A) y B)** se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los materiales sometidos a tratamiento con diferente concentración de ácido a los tiempos de reacción de 48 y 96 h, y se comparan con los TNTP sin tratamiento.

Se observa que, para los TNTP, la forma de la isoterma adsorción-desorción es del tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, característica de materiales mesoporosos, además, presenta histéresis del tipo H1 que corresponde a poros en forma cilíndrica.

Por otra parte, se observa que la histéresis de los TNT sometidos a tratamiento ácido cambia a medida que la concentración de ácido aumenta (para ambos tiempos) lo cual podría indicar que el tratamiento con ácido produce una modificación en la estructura de los nanotubos.

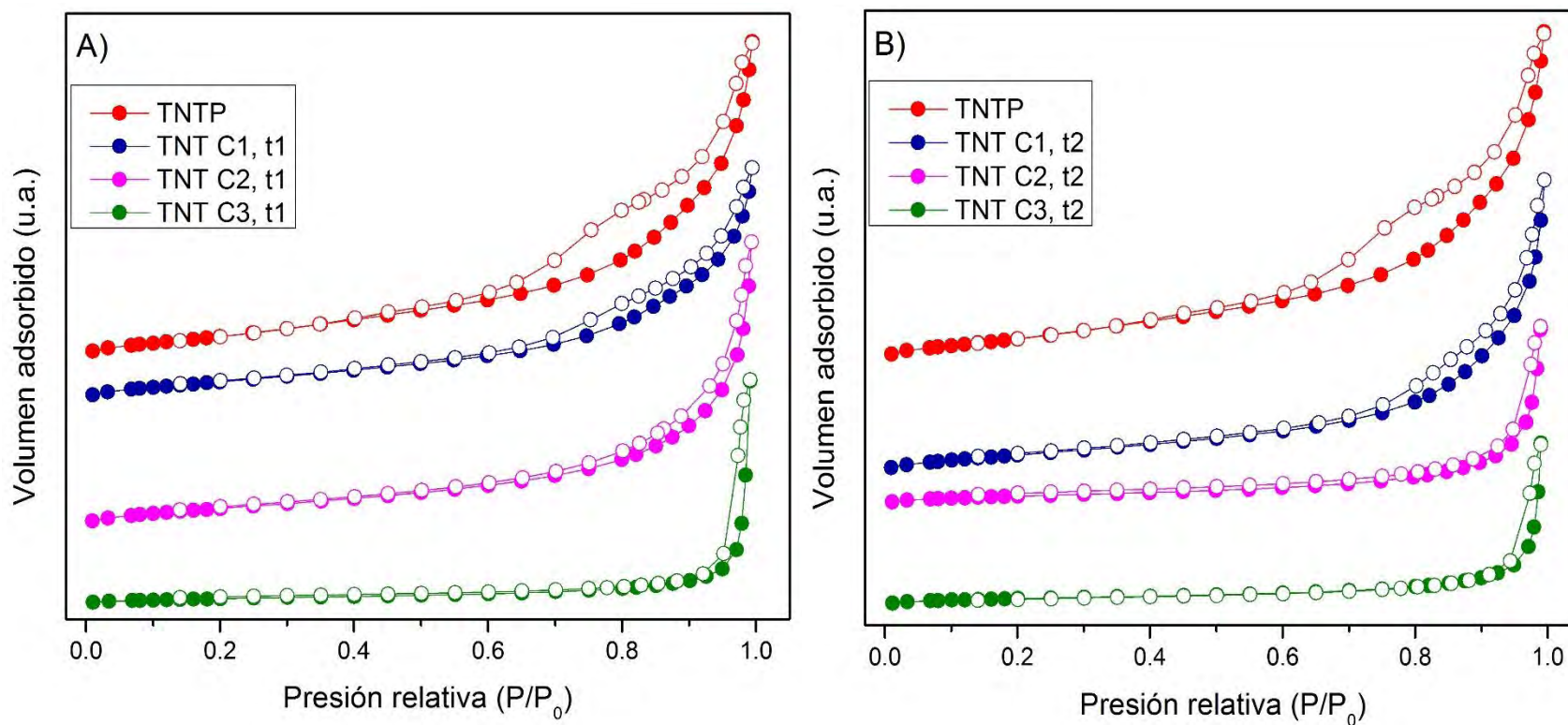


Figura 24. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores sometidos a tratamiento ácido para los tiempos A) 48 h y B) 96 h (Las isothermas fueron desplazadas verticalmente para evitar el traslape entre ellas).

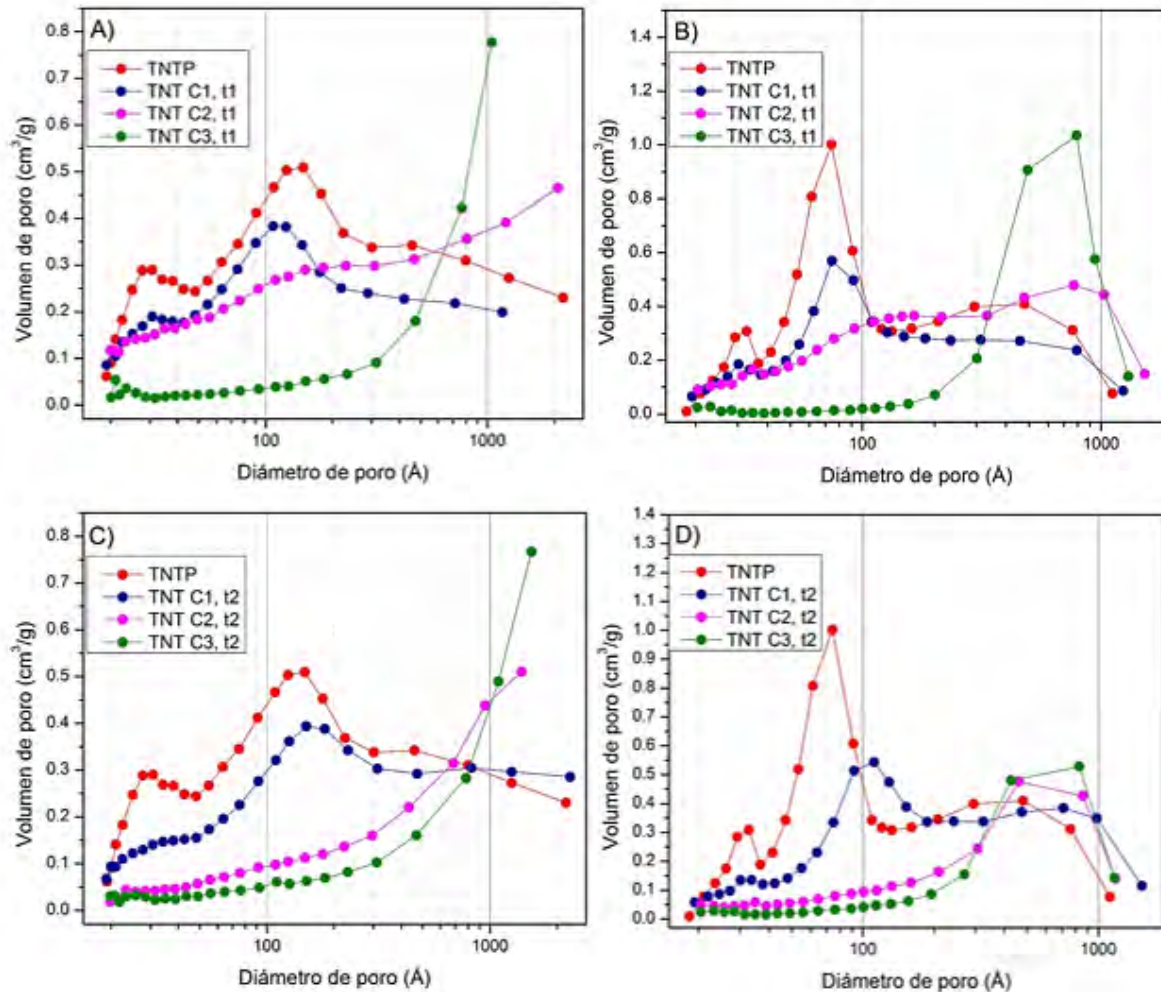


Figura 25. Distribuciones de tamaño de poro de TNT sometidos a tratamiento ácido. A) y B) corresponden al diámetro de adsorción y desorción, respectivamente, para el tiempo de 48 h, mientras que C) y D) se refieren al tiempo de 96 h.

Las gráficas de distribución de tamaño de poro de adsorción para los materiales TNT P y TNT C1 a t1 y t2 (**Figura 25 A) y C)** presentan distribuciones bimodales, es decir, con dos máximos; ubicándose el primero en 30 Å y el segundo en 140 Å aproximadamente. En el caso de la distribución de tamaño de poro de desorción estos máximos se localizan en 30 Å y 73 Å .

Se puede notar, que los máximos ubicados aproximadamente en 30 y a partir de 100 Å de TNT C1, t1 y t2, disminuyen con respecto a TNT protónicos, es decir el volumen de poro disminuye.

De acuerdo a la literatura, el primer máximo es el correspondiente al diámetro interno de los nanotubos formados a partir de nanopolvo; mientras que el segundo corresponde a los espacios vacíos entre nanotubos dentro de un agregado.

A su vez, se aprecia también un tercer máximo a partir de 400 Å, el cual es asociado a los espacios entre los agregados de nanotubos.

En el caso de los nanotubos tratados con mayor concentración de ácido (TNT C2 y C3) a los diferentes tiempos (t1 y t2) no se observan los dos primeros máximos. Este comportamiento, así como la disminución de intensidad de los máximos con respecto a los TNTP, indican que la estructura de nanotubo sufre alguna modificación durante el tratamiento con ácido, de tal manera que la porosidad en la estructura disminuye o desaparece por completo. Esto coincide con los resultados observados en el cambio de la forma de las histéresis (**Figura 24**).

La **Tabla 6** muestra las propiedades texturales de los catalizadores como son área superficial específica (SBET), volumen de poro (VP), diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}).

La característica más importante es SBET, pues una área grande indica mayor interacción del catalizador sólido con la fase líquida y en fotocatalisis, significa un mayor espacio disponible para que una molécula pueda adsorberse y reaccionar con las especies fotogeneradas.

El catalizador TNTP presentó la mayor área superficial específica ($230 \text{ m}^2/\text{g}$), la cual disminuye considerablemente (entre el 25 a 80%) conforme aumenta la concentración de ácido y el tiempo del tratamiento post-sintético. El mismo comportamiento se presentó con los valores de volumen de poro, que disminuye (entre el 33 a 74%) a partir del valor obtenido por los TNTP ($0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Debido a que los valores de las propiedades texturales disminuyen, es de esperarse que los catalizadores sometidos a los tratamientos presenten un cambio en las actividades fotocatalíticas.

Tabla 6. Propiedades texturales de TNT sometidos al tratamiento post-sintético con ácido.

Material	SBET (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	Dads (nm)	Ddes (nm)
TNTP	230	0.53	3.0	3.0
TNT C1, t1	173	0.37	3.1	3.1
TNT C2, t1	167	0.38	-----	-----
TNT C3, t1	45	0.39	-----	-----
TNT C1, t2	157	0.41	3.1	3.1
TNT C2, t2	88	0.18	-----	-----
TNT C3, t2	89	0.14	-----	-----
P-25	45	-----	-----	-----

5.2.2 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Los catalizadores sintetizados fueron analizados con la técnica de DRX de polvos con el fin de identificar las fases cristalinas presentes en ellos.

En la **Figura 26** se muestran los difractogramas obtenidos, en los cuales se logró identificar tres especies: H₂Ti₃O₇ y TiO₂ en las fases anatasa y rutilo, con números de tarjetas JCPDS-ICDD 47-0561, 84-1285 y 88-1172, respectivamente, presentadas en el **Anexo B**.

De acuerdo con lo reportado en las tarjetas JCPDS-ICDD, se puede observar que el tratamiento post-sintético con ácido cambia la fase cristalográfica de los TNTP.

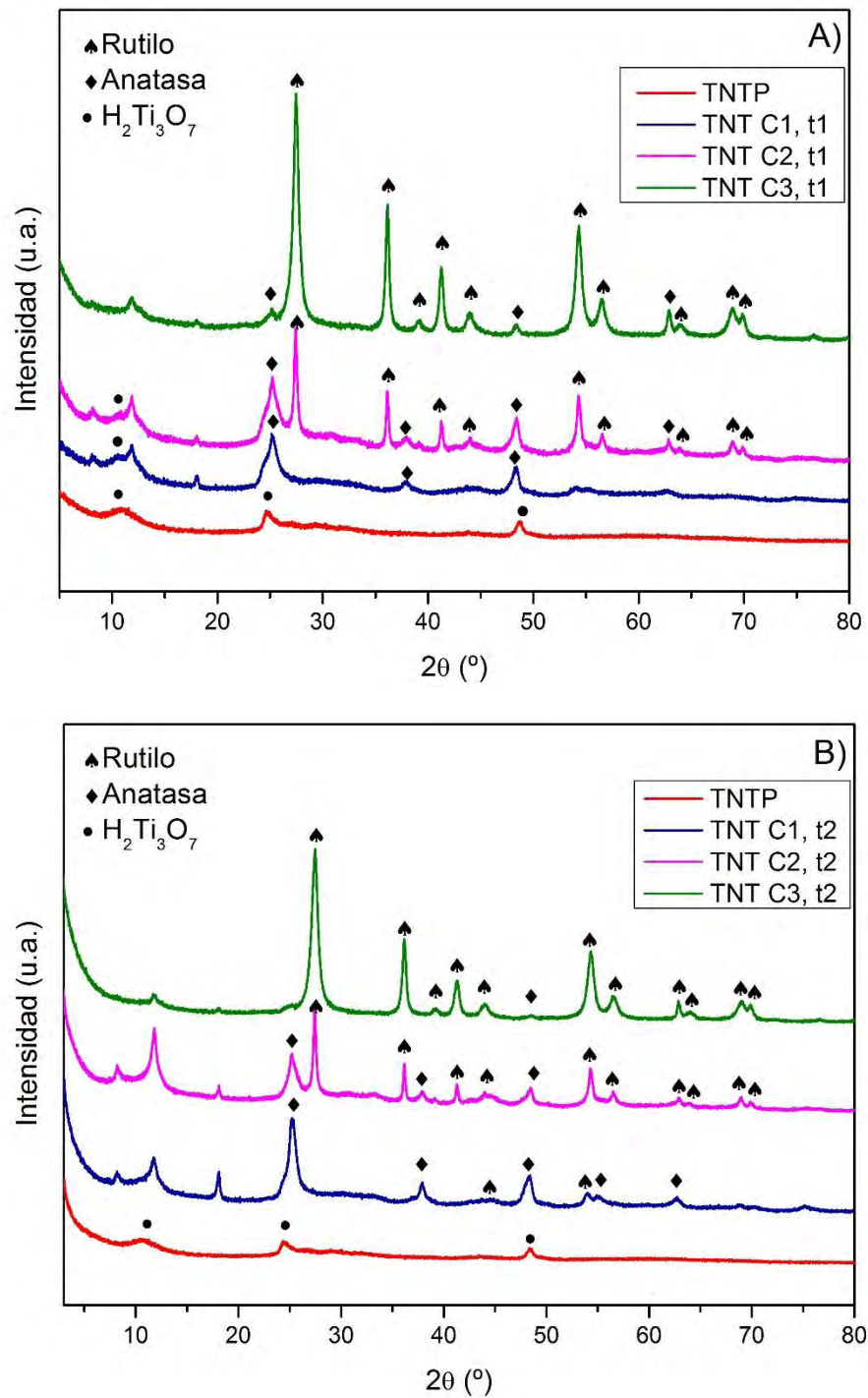


Figura 26. Difractogramas de rayos X para los catalizadores tratados a diferentes concentraciones de ácido a A) 48 h y B) 96 h (Los difractogramas fueron desplazados verticalmente para evitar el traslape entre ellos).

El difractograma de los TNTP en la **Figura 26 A)** muestra picos en 10.9° , 24.7° y 48.8° del eje 2θ , los cuales son señales características de la fase $H_2Ti_3O_7$.

Al observar el difractograma correspondiente a los TNT C1, t1 se aprecia la aparición de nuevos picos en 25.1° , 37.8° y 62.8° , propios del TiO_2 en fase anatasa; así, al aumentar la concentración de ácido en el tratamiento post-sintético, se presentan otro cambio parcial de fase de anatasa a rutilo.

Los TNT preparados utilizando la solución de HNO_3 de mayor concentración (2 M) (TNT C3, t1) muestran claramente numerosos e intensos picos correspondientes a la fase rutilo, mientras que los correspondientes a la fase anatasa y $H_2Ti_3O_7$ han disminuido o desaparecido.

El mismo comportamiento se observa en la **Figura 26 B)**, con la diferencia que el cambio de fases se muestra más pronunciado desde el primer tratamiento (TNT C1), esto se debe a que el tiempo de tratamiento fue mayor.

El tratamiento ácido ocasiona no sólo el cambio de fase cristalina del material nanoestructurado sino la destrucción parcial o total de los nanotubos, esto repercute (como se vio en la técnica de fisisorción de N_2) en la disminución del área superficial específica y en la desaparición de poros, que en nuestro caso indica desaparición de poros correspondientes a espacios internos de los tubos.

5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante la técnica de TEM se pudieron obtener las micrografías de la **Figura 27** a escalas de 50 y 100 nm para los materiales TNTP y TNT C1, t1.

Las micrografías de las **Figuras 27 A) y B)**, correspondientes a TNTP, muestran estructuras tubulares definidas, delgadas, largas, de diámetro uniforme y con superficie lisa. Mientras que en las micrografías de las **Figuras 27 C) y D)**, correspondientes a TNT C1, t1 se puede observar que la superficie del material se presenta irregular, se observan partículas de forma indefinida a lo largo del material.

Estas diferencias indican que el tratamiento post-sintético modifica las estructuras nanotubulares a formas irregulares o bien, que se están destruyendo los nanotubos; este cambio debería ser más notorio en micrografías de los materiales tratados a concentraciones mayores y mayor tiempo (TNT C2, y C3, t1 t2).

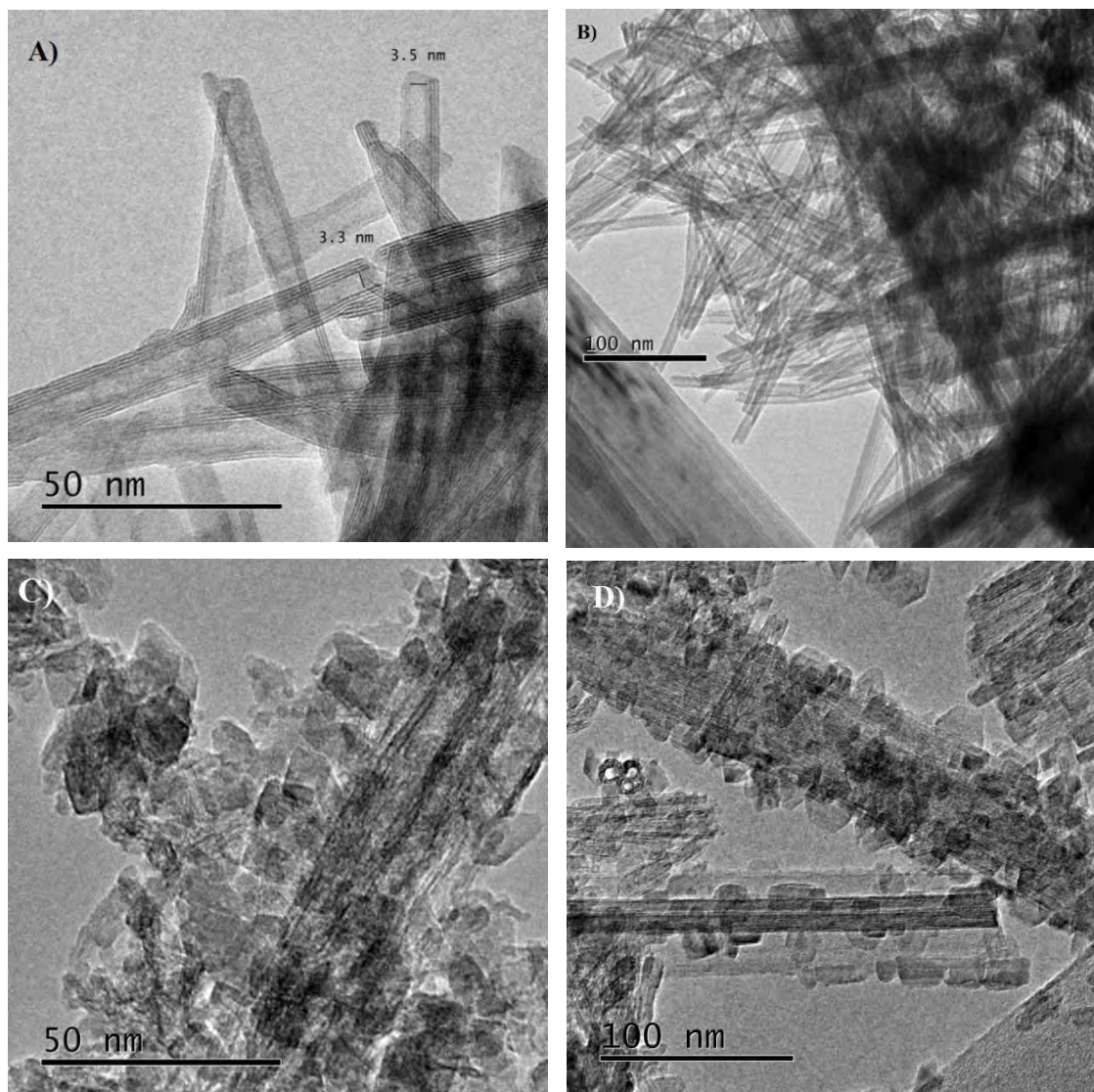


Figura 27. Micrografías TEM de TNTP a escala de A) 50 nm y B) 100 nm y de TNT C1, t1 a C) 50 nm y D) 100 nm.

5.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-vis)

La técnica de DRS UV-vis fue empleada para determinar el impacto del tratamiento post-sintético en el valor de la energía de borde de absorción de los catalizadores. Los valores numéricos de band gap se obtienen utilizando el método gráfico de Kubelka-Munk a partir de las gráficas de la **Figura 28**, detallado en el **Anexo C**.

Los valores obtenidos están registrados en la **Tabla 7**, los cuales muestran que los materiales sometidos a tratamiento ácido presentan valores de energía de borde diferentes de los TNT (3.15 eV).

Los TNT tratados con la menor concentración de HNO_3 (0.05 M) en ambos tiempos, presentaron valores de ancho de banda semejante al valor de la fase anatasa del TiO_2 (3.2 eV), que se encuentra presente en estas muestras de acuerdo con los resultados presentados de difracción de rayos X (**Figura 26**).

A medida que se aumenta la concentración del HNO_3 y el tiempo de tratamiento, el valor del ancho de banda prohibida para estos materiales disminuye a valores cercanos a 3.0 eV; el cual corresponde a la fase rutilo de la titania [38]. Cuando el valor en la energía decrece, significa que la energía requerida para que se lleve a cabo el salto del electrón de la banda de valencia a la de conducción es menor y podría llevarse a cabo más fácilmente a ciertas condiciones.

Cabe mencionar que la lámpara UV empleada para activar los catalizadores durante las pruebas catalíticas, emite una energía de 4.8 eV la cual es considerablemente mayor para activar a cualquiera de nuestros materiales.

Tabla 7. Energías de borde de absorción calculadas para P-25 y TNT tratados con HNO_3 .

Material	Eg (eV)	Material	Eg (eV)
TNTP	3.15	P-25	3.26
TNT C1, t1	3.25	TNT C1, t2	3.23
TNT C2, t1	3.04	TNT C2, t2	3.06
TNT C3, t1	3.00	TNT C3, t2	3.04

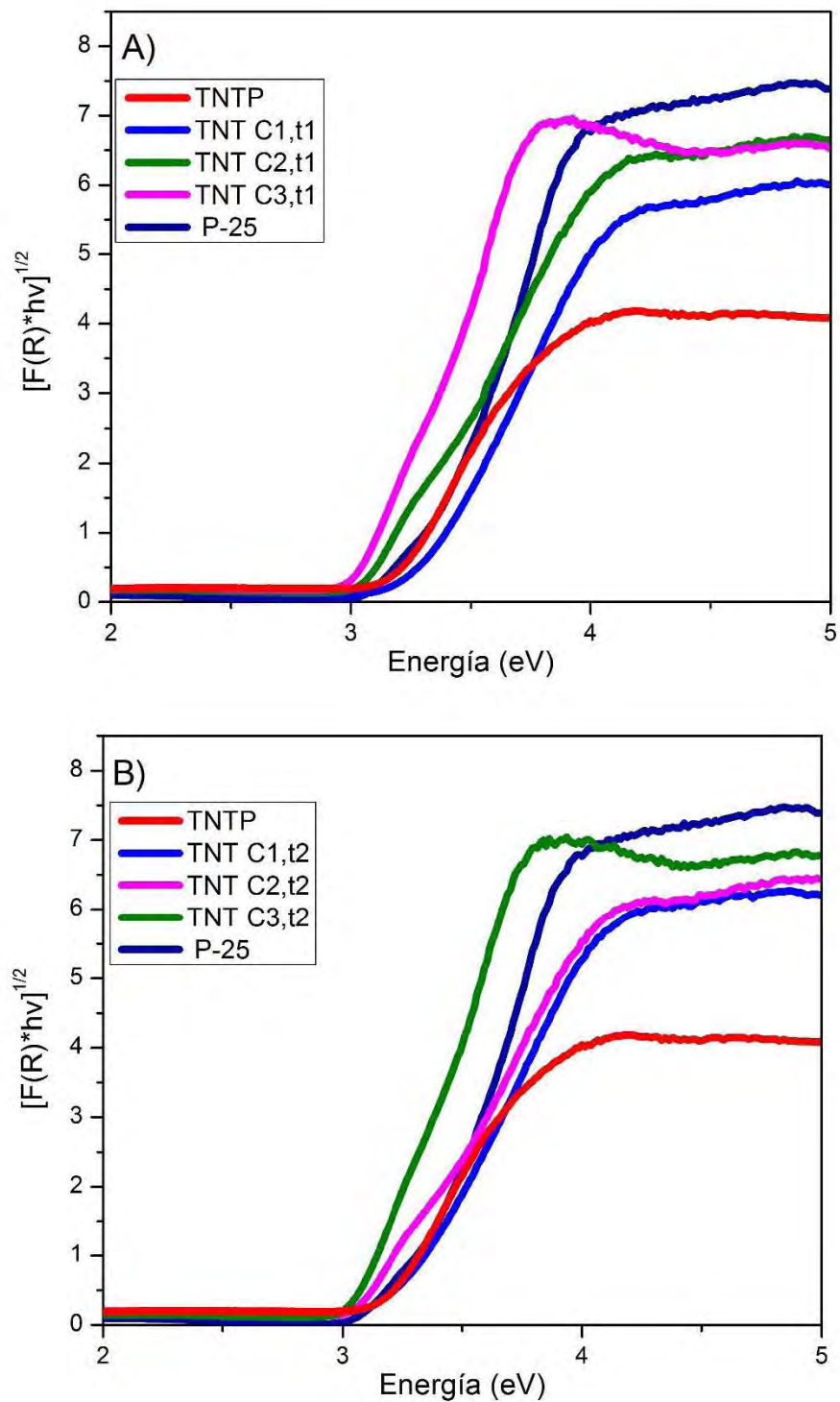


Figura 28. Espectros de reflectancia difusa UV-vis para TNT tratados con ácido a A) 48 h y B) 96 h comparados con P-25.

5.2.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La **Figura 29** muestra el cambio, en función del tiempo, de la concentración de azul de metileno en la solución en las dos fases del experimento: la fase en oscuridad, para obtener un equilibrio de adsorción-desorción del AM en el fotocatalizador y la fase con la irradiación UV. El procedimiento para la determinación de las fracciones de colorante remanentes en la solución, se puede consultar en el **Anexo C**.

Las **Figuras 29 A) y B)** muestran que el fotocatalizador TNTP presentó mayor adsorción de AM sobre su superficie ($C/C_0 = 0.6$) y a medida que aumentó la concentración de ácido en el tratamiento, la capacidad de adsorción decreció, siendo casi nula para los materiales tratados con concentraciones C2 y C3. Así mismo, en la fase de irradiación con UV, los materiales TNTP y TNT C1, t1 y t2 presentaron la mayor disminución de concentración de AM en la solución ($C/C_0 = 0.05$ a 0.09) mientras que los TNTP C2 y C3, t1 resultan en una remoción menor ($C/C_0 = 0.15$ a 0.19).

Es notable como el tratamiento post-sintético con ácido afecta el desempeño de los nanotubos durante los experimentos fotocatalíticos; cuyos resultados pueden asociarse a los resultados de las técnicas de caracterización.

Por una parte, el cambio de fase cristalina del material, ocasionado por el tratamiento ácido (**Figura 26**), provoca la destrucción total o parcial de los nanotubos, ocasionando la disminución de área específica y volumen de poros (**Tabla 6**), por lo que en el material habrá menos espacio hacia el que las especies fotogeneradas puedan migrar desde el seno del material, pudiendo recombinarse antes de lograr llegar a la superficie; a su vez, hay menos espacio donde las moléculas de AM puedan adsorberse para reaccionar con las especies fotogeneradas.

Por otra parte, la disminución en la actividad fotocatalítica que presentan los fotocatalizadores conforme aumenta la concentración del ácido, se debe al cambio de fase anatasa a rutilo pues es sabido que la fase rutilo del TiO_2 es menos fotoactiva que la fase anatasa .

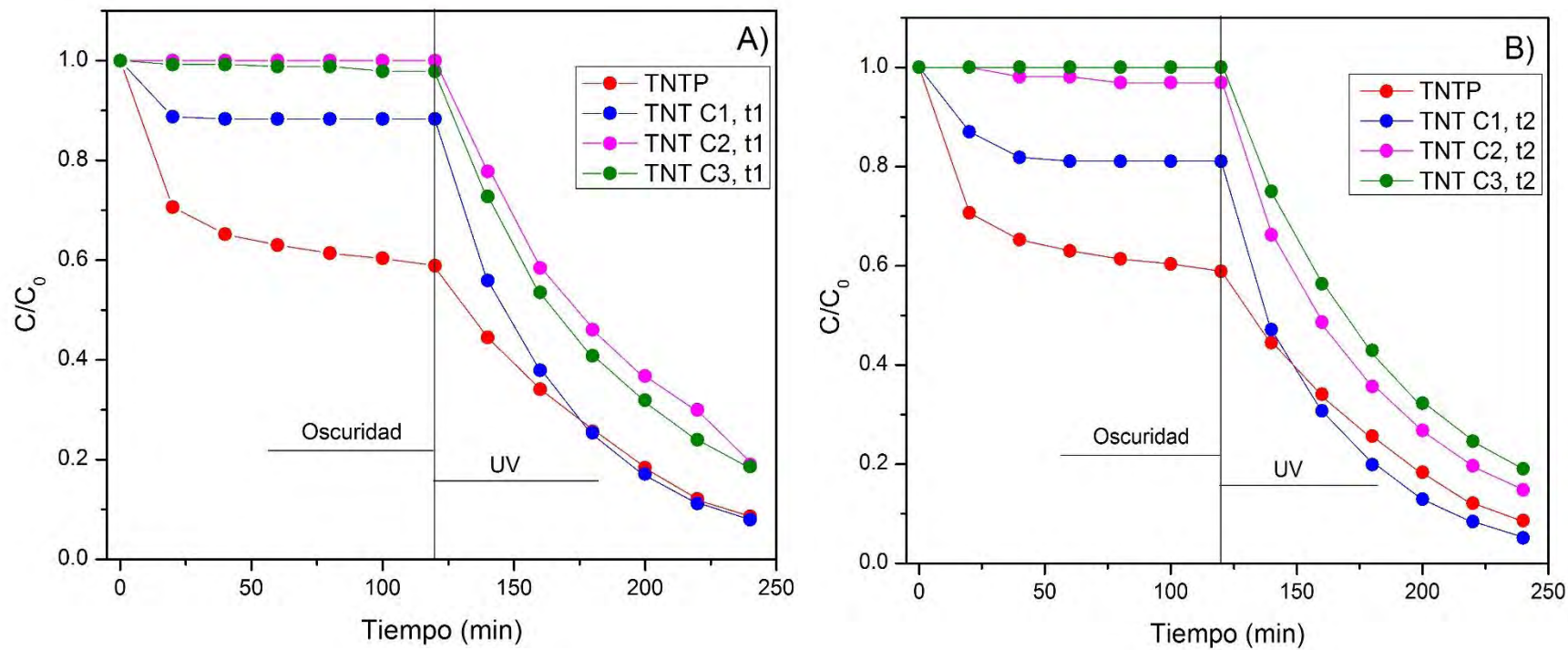


Figura 29. Fase de oscuridad e irradiación UV para TNT tratados a A) 48 h y B) 96 h.

Cabe mencionar que durante la fase de oscuridad, el colorante únicamente se adsorbe sobre la superficie del catalizador hasta alcanzar un equilibrio, por lo que la disminución en la concentración observada en las gráficas, se debe a que hay menos moléculas de AM en la fase líquida ya que cierta cantidad de moléculas se ha depositado en la superficie. Sin embargo, no se ha llevado a cabo la reacción de degradación hasta ese momento. Así mismo, no podemos afirmar cual material presentó mayor actividad fotocatalítica puesto que en cada caso, el proceso de irradiación con UV comienza con una concentración de AM diferente, resultado de la fase de adsorción previa.

5.3 Efecto del contenido de sodio en la estructura de nanotubos

Para estudiar el efecto del contenido de sodio en catalizadores sobre la adsorción y degradación del azul de metileno, se prepararon una serie de nanotubos de trititanato variando el contenido de sodio; para lo cual se realizó el lavado de los nanotubos sódicos variando la concentración de la solución de HCl empleado. Los resultados de caracterización de dichos materiales se presentan a continuación.

5.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

La composición química de los nanotubos preparados se obtuvo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM-EDX. Los resultados se presentan en la **Tabla 9**. Como se esperaba, el contenido de sodio disminuyó a medida que aumentó la concentración de HCl utilizado en cada lavado.

El trititanato de sodio (TNTS) presenta la fórmula química $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; al someterlo a los lavados con disolución de HCl, dependiendo de la concentración de la solución, cierta cantidad de Na^+ se intercambia por H^+ presentando una composición con la fórmula $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Por último los TNTP (TNTS lavados

dos veces con una solución de HCl a 0.1 M) al presentar la mínima cantidad de iones sodio en su estructura (0.08 %), se le considera con la fórmula $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 9. Contenido de sodio en los TNT.

Material	Contenido de sodio (% en peso)
TNTS	6.7
TNT (6.0)	6.0
TNT (3.8)	3.8
TNT (2.4)	2.4
TNTP	0.08

En la **Figura 30** se muestran las imágenes de SEM de nanotubos con diferentes cantidades de sodio, así como del precursor de nanopolvo de TiO_2 anatasa. Se puede observar que las imágenes correspondientes a los materiales nanoestructurados (**Figuras 30 A), B) y C)**), presentan una morfología de fibras muy similar entre ellas indistintamente del contenido de sodio presente; aunque cabe mencionar que, debido a la resolución que la técnica SEM alcanza (1 μm) no es posible observar los nanotubos. Por otra parte, la imagen perteneciente al precursor (**Figura 30 D)**), presenta agregados de partículas esféricas, lo que muestra el cambio en la morfología del precursor durante el tratamiento hidrotérmico de Kasuga utilizado para la síntesis de nanotubos.

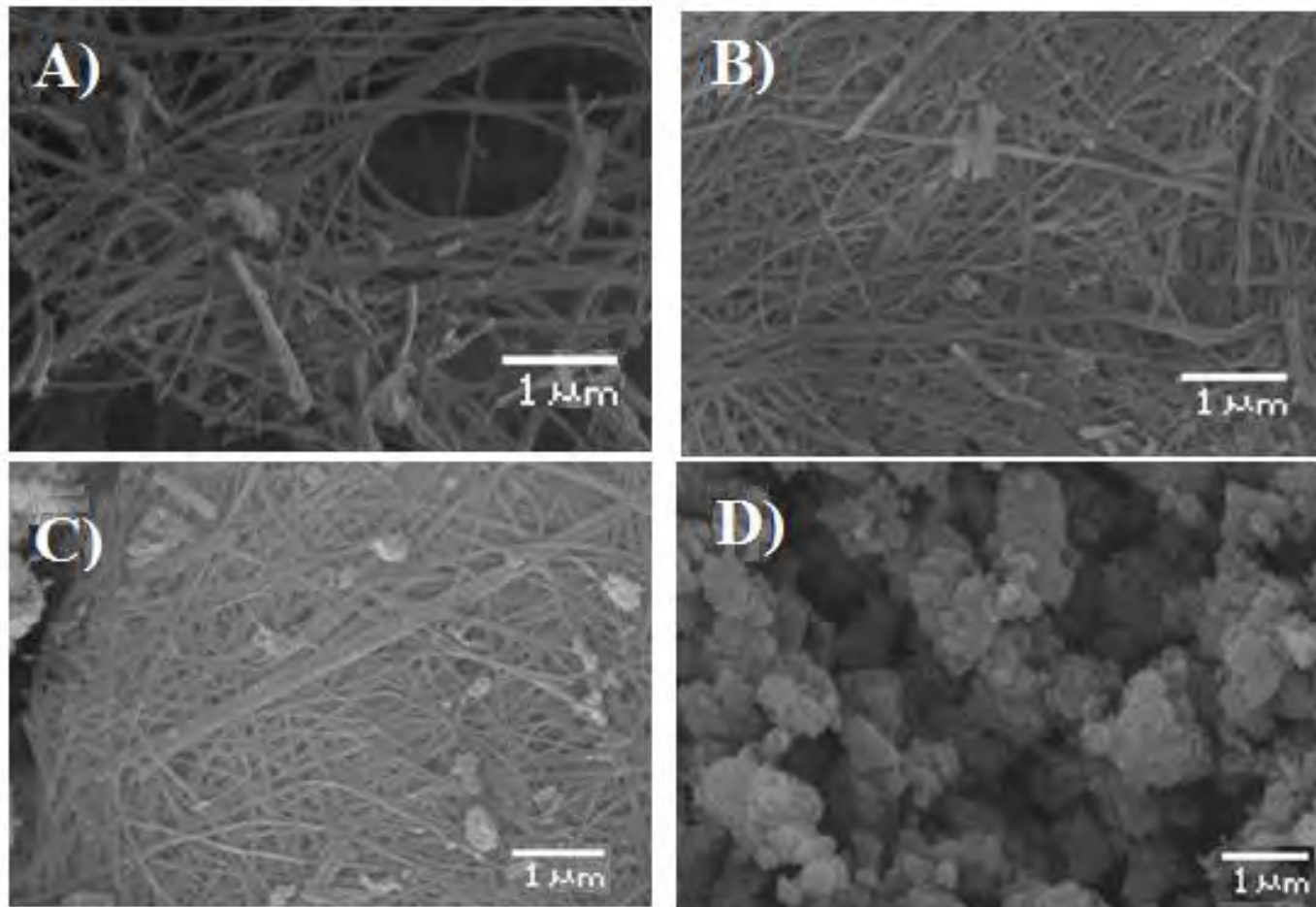


Figura 30. Imágenes SEM de los nanotubos preparados variando la cantidad de sodio: A) TNTS, B) TNT (3.8), C) TNTP y D) precursor de TiO_2 .

5.3.2 Fisisorción de nitrógeno

En la **Figura 31** se presentan las isothermas de adsorción-desorción de los TNT con diferentes contenidos de sodio, así como de los nanotubos protónicos. Todas las isothermas son de tipo IV con histéresis H1 lo que indica la presencia de mesoporos. Se observa también, que para toda la serie de catalizadores, el contenido de sodio no modifica la forma de la isoterma, lo que sugiere que la forma de los poros no cambia al sustituir átomos de sodio por átomos de hidrógeno.

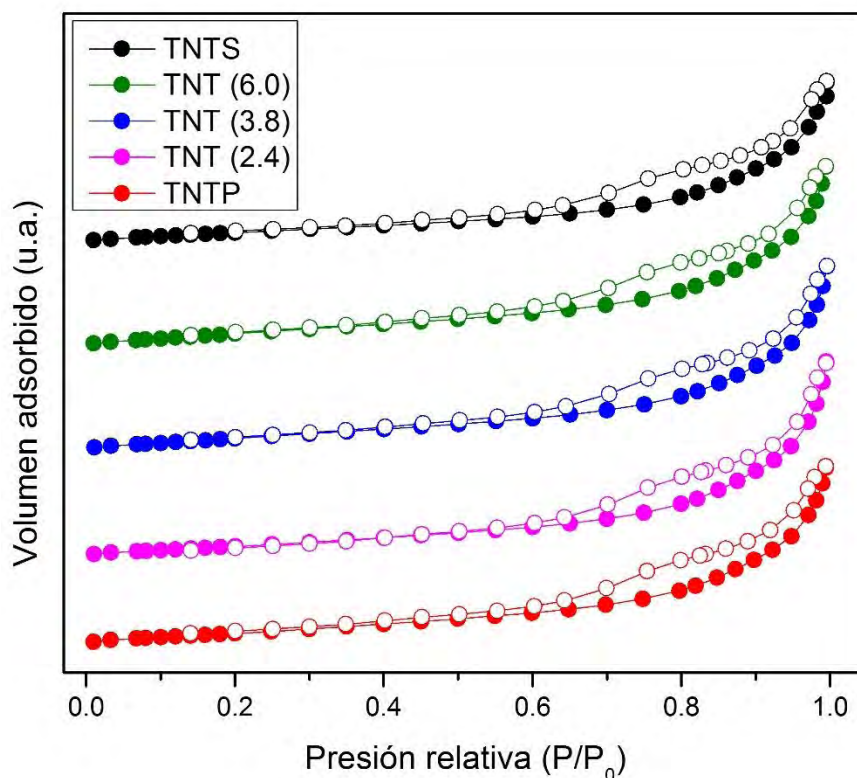


Figura 31. Isothermas de adsorción-desorción para TNT con diferentes contenidos de sodio (Las isothermas fueron desplazadas verticalmente para evitar el traslape entre ellas).

Así mismo, la **Figura 32** presenta las distribuciones de tamaño de poro de adsorción y desorción para cada material sintetizado. En cada caso se presentan distribuciones bimodales, siendo en 32 Å el máximo que corresponde al diámetro del nanotubo (para ambas distribuciones) y en 150 y 74 Å los máximos correspondientes al espacio entre los nanotubos dentro de los agregados en las

distribuciones de adsorción y desorción, respectivamente. Por otra parte, el máximo asociado al espacio entre los agregados, se ubica entre 300 y 800 Å.

También se observa que el volumen de poro no tiene un cambio significativo por lo que se puede decir que la forma y el tamaño de los poros se mantienen constantes independientemente del contenido de sodio en su estructura.

La **Tabla 10** presenta las propiedades texturales de la serie de materiales de TNT con diferentes contenidos de sodio. Se observa un cambio en el valor de SBET. Los TNTS presentan la menor área superficial (205 m²/g) y a medida que disminuye la cantidad de sodio, el área aumenta (hasta un 17%); este cambio es asociado al incremento en el diámetro interno y/o disminución en el espesor de pared promedio, o bien, a la disminución de la densidad esquelética de la estructura de los TNT debida al cambio en su composición química (el reemplazo de iones Na⁺ por H⁺).

Tabla 10. Características texturales de TNT con diferentes contenidos de sodio.

Material	SBET (m²/g)	VP (cm³/g)	Dads (nm)	Ddes (nm)
TNTS	205	0.47		
TNT (6.0)	239	0.53		
TNT (3.8)	227	0.53	3.2	3.2
TNT(2.4)	218	0.55		
TNTP	230	0.53		

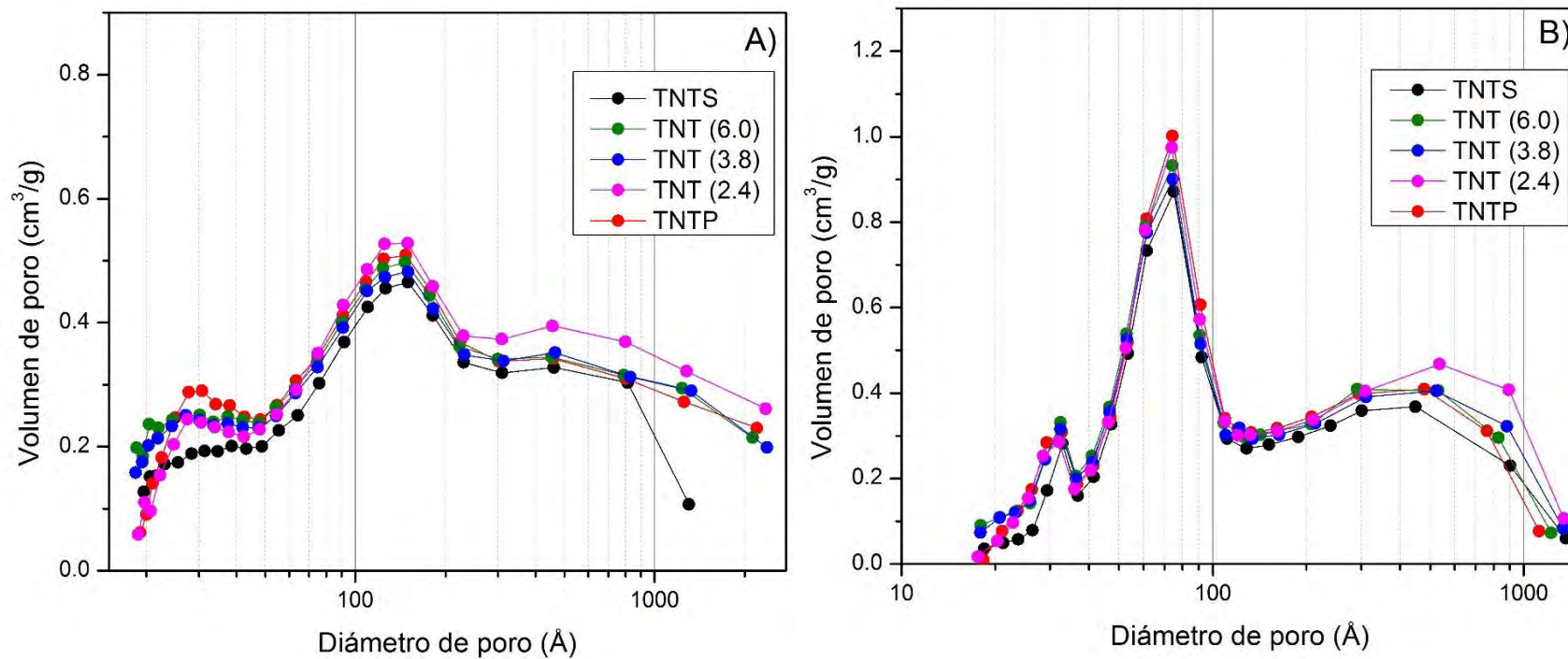


Figura 32. Distribución de tamaño de poro de A) adsorción y B) desorción para TNT con diferentes contenidos de sodio en su estructura.

5.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de rayos X de polvos de los TNT con diferentes contenidos de sodio se presentan en la **Figura 33**. En el difractograma de TNTS se aprecian cuatro señales bien definidas en 10.5° , 24.3° , 28.4° y 48.1° (del eje 2θ) pertenecientes a los planos (0 0 1), (2 0 1), (1 1 1) y (0 2 0), respectivamente, de la fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, de acuerdo con la tarjeta JCPDS-ICDD 31-1329.

A medida que el contenido de sodio en los TNT decrece, la intensidad de los picos 10.5° y 28.4° (2θ) disminuye, mientras que la intensidad del pico ubicado en 24.3° (2θ) presenta un incremento en comparación con los TNTS.

La señal ubicada en 10.5° (2θ) corresponde a la distancia interplanar del $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, el cual presenta un desplazamiento hacia la derecha al disminuir el contenido de sodio; este corrimiento de pico es asociado al decremento o disminución de la distancia interplanar de 8.7 \AA (en TNTS) a 8.3 \AA (en TNTP) causado por el remplazo de los cationes Na^+ por los H^+ durante los lavados con HCl. El algoritmo de cálculo de la distancia interplanar de los TNT es detallado en el **Anexo E**.

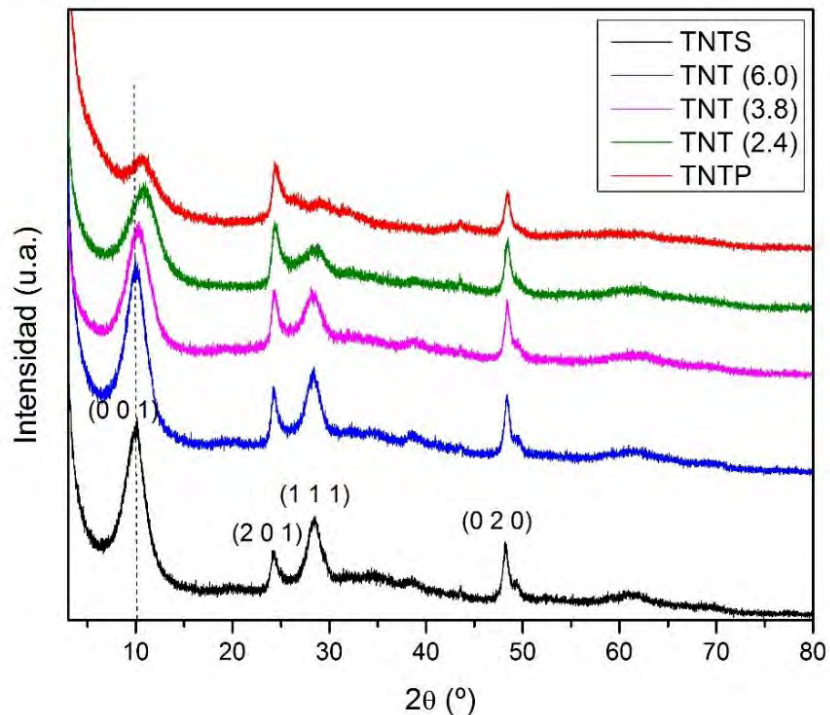


Figura 33. Difractogramas de rayos X para TNT con diferentes contenidos de sodio (Los difractogramas fueron desplazados verticalmente para evitar el traslape entre ellos).

5.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-vis)

La **Tabla 11** presenta los valores calculados de la energía de borde de absorción para la serie de catalizadores con distintos contenidos de sodio obtenidos a partir de la **Figura 34** mediante el método gráfico de Kubelka-Munk, de la misma manera que en los nanotubos con tratamiento ácido (**Anexo C**).

Se observa que el mayor valor de energía de band gap lo tienen los TNTS (3.31 eV), y esta cifra disminuye a medida que el contenido de sodio en las nanoestructuras decrece (hasta 3.15 eV para los TNTP).

La energía irradiada mediante la lámpara UV tiene un valor superior (4.8 eV) a las energías de banda prohibida de toda la serie de materiales por lo que es posible fotoactivar a todos ellos; aunque cabe hacer notar, que el material entre menos cantidad de sodio tenga en su estructura, el valor de E_g correspondiente llega a ser menor que el del TiO_2 P-25 de Degussa.

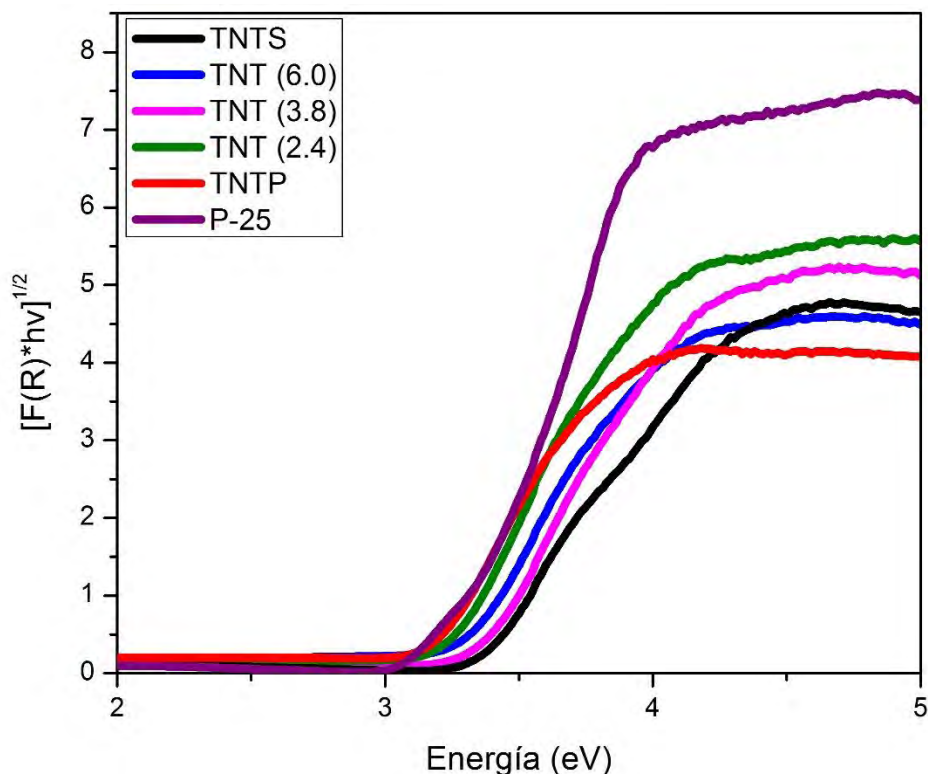


Figura 34. Espectros de DRS UV-Vis para TNT con diferentes contenidos de sodio comparados con P-25.

Tabla 11. Energías de borde calculadas de TNT con diferente contenido de sodio.

Material	E_g (eV)
TNTS	3.31
TNT (6.0)	3.29
TNT (3.8)	3.25
TNT (2.4)	3.21
TNTP	3.15
P-25	3.26

5.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante la técnica TEM, fue posible observar las nanoestructuras de los TNTP a una escala de 50 y 100 nm (**Figura 35**).

La imagen de la **Figura 35 B)**, con escala de 100 nm, muestra estructuras tubulares largas y delgadas, acomodadas de manera desordenada; mientras que la **Figura 35 A)**, con escala de 50 nm, puede apreciarse que estas estructuras son abiertas; además, se distingue que cada nanotubo posee de 3 a 5 capas en la pared. Se observa que el diámetro es uniforme a lo largo de los nanotubos, y que el diámetro interno es aproximadamente de 3.3 a 3.5 nm, lo cual confirma que el primer máximo observado en las distribuciones de poros obtenidas mediante el método BJH (**Figuras 25 y 32**), corresponde al diámetro interno de los nanotubos.

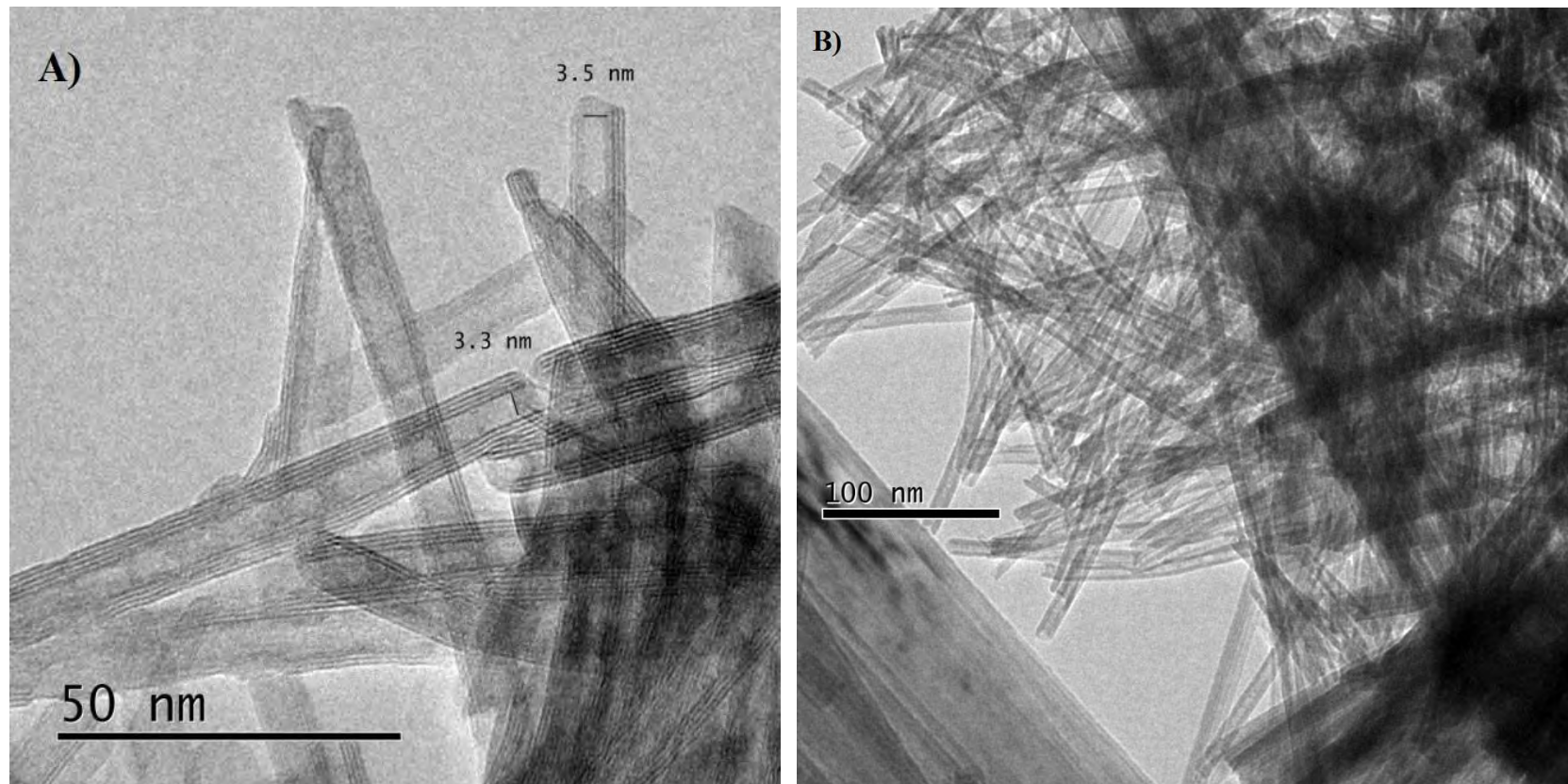


Figura 35. Micrografías TEM de TNTP a escala de A) 50 nm y B) 100 nm.

5.3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La **Figura 36** muestra el cambio de la concentración del azul de metileno (AM) en la solución en función del tiempo, durante la fase de oscuridad e irradiación con luz UV empleando fotocatalizadores con diferentes contenidos de sodio, los nanotubos protónicos y el TiO_2 comercial Degussa P-25.

Al igual que en el estudio del efecto de tratamiento post-sintético con ácido, el seguimiento de la reacción de degradación se llevó a cabo como se indica en el **Anexo D**.

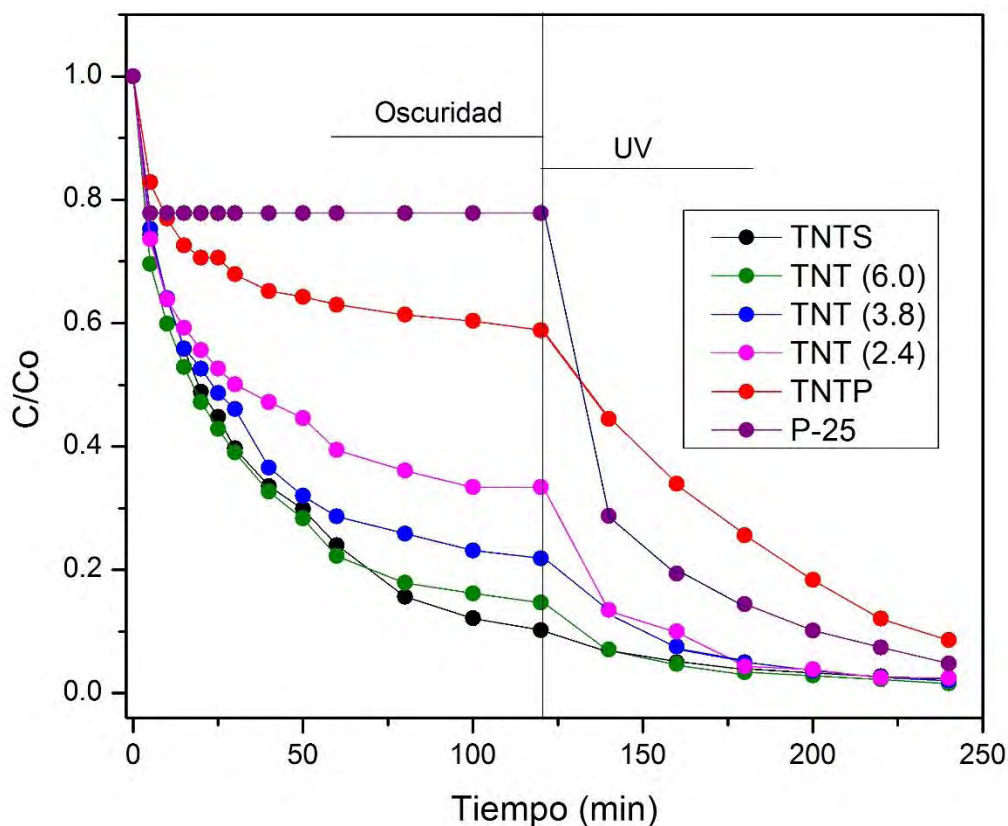


Figura 36. Resultados obtenidos en los experimentos con fase de oscuridad e irradiación con UV para catalizadores con diferentes contenidos de sodio, TNTP y titania P-25.

Se puede observar que los materiales con mayor contenido de sodio, TNTS y TNT (6.0), presentaron una elevada adsorción de colorante durante la fase oscura ($C/C_0 = 0.1$ y 0.15 , respectivamente); esto puede deberse a la alta capacidad de intercambio del catión Na^+ en la estructura de nanotubo con el catión correspondiente del azul de metileno, que es la parte de la molécula que provee el color, logrando una remoción del AM debida sólo al fenómeno de adsorción.

Por tanto, si la estructura del nanotubo tiene menor cantidad de cationes Na^+ , entonces hay menos especies que puedan ser intercambiados por otro catión, por lo que la cantidad de sodio en los nanotubos determina la capacidad de adsorción de los mismos. Debido a esto, los TNTP presentan la menor adsorción de AM de la serie de materiales sintetizados ($C/C_0 = 0.6$).

Al finalizar la fase de irradiación con UV, los catalizadores con diferentes contenidos de sodio alcanzan, a partir del minuto 180, prácticamente la misma fracción de AM en solución ($C/C_0 = 0.04$) y al final del proceso, resultan en una fracción aproximada de $C/C_0 = 0.02$; mientras que los TNTP alcanzan $C/C_0 = 0.09$.

En cuanto al fotocatalizador de referencia TiO_2 Degussa P-25, alcanzó el equilibrio de adsorción-desorción a partir de los 15 minutos, adsorbiendo la menor cantidad de AM con respecto a los demás materiales ($C/C_0 = 0.8$); así mismo logró una fracción de $C/C_0 = 0.05$ al final de la irradiación con la luz UV. Cabe mencionar que para cualquier tiempo, P-25 presenta menor actividad fotocatalítica y una menor remoción de AM que la obtenida por los materiales con contenido de sodio entre 6.7 y 2.4 % en peso.

Los catalizadores con diferentes contenidos de sodio, son buenos materiales con los que se logra obtener una importante disminución de la concentración de AM en disolución, hasta un 5% de la concentración inicial en 160 minutos, o menos para tiempos posteriores.

Para analizar el efecto fotocatalítico, se llevaron a cabo experimentos donde la irradiación con UV a la solución de AM con los catalizadores se inició desde el primer momento de contacto, es decir omitiendo la fase de adsorción de AM en oscuridad;

con el fin de que todas las reacciones fotocatalíticas empiecen con la misma concentración inicial de AM.

De esta manera fue obtenida la gráfica de la **Figura 37** que presenta los resultados del cambio de concentración de AM con los materiales sintetizados y el P-25. Además, se incluye la reacción de fotólisis como referencia, la cual consiste en irradiación de UV a la solución de AM sin la presencia de fotocatalizador.

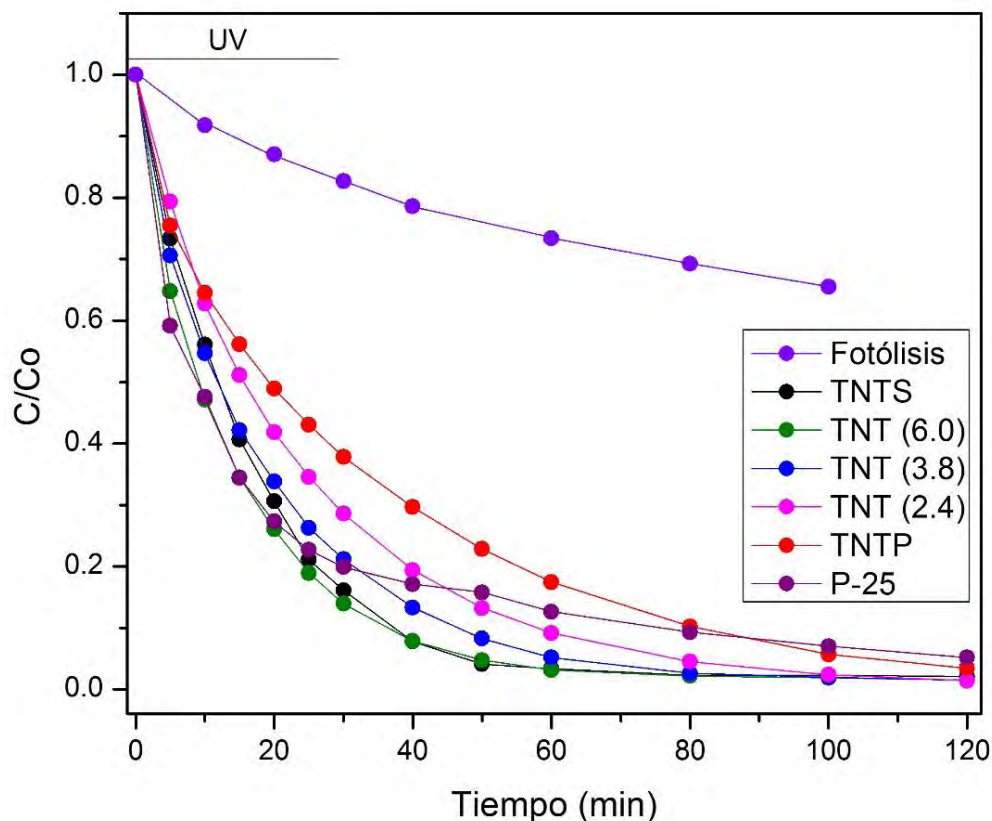


Figura 37. Resultados obtenidos en los experimentos de irradiación directa de UV con TNT con diferentes contenidos de sodio, protónicos, P-25 y fotólisis.

Se puede observar que al final de la exposición a la radiación UV, los materiales sintetizados alcanzaron fracciones de AM no removido en solución de $C/C_0 = 0.015$ (para TNTS) a 0.03 (para TNTP), mientras que el P-25 logra $C/C_0 = 0.05$. Sin

embargo, los TNTS y TNT (6.0) presentaron mayor remoción del colorante a cualquier tiempo.

En cuanto a los resultados de fotólisis, se puede observar un decremento en la concentración de AM, aunque mucho más moderado ($C/C_0 = 0.7$ después de los 120 min de irradiación) que en presencia de los materiales fotocatalíticos.

También se puede observar en las **Figuras 36 y 37**, que al final de los procesos con equilibrio de adsorción y con irradiación directa de UV, la fracción de remoción de colorante es casi la misma. Sin embargo, es de suma importancia destacar que la irradiación directa alcanza este resultado en la mitad del tiempo. Esto se debe a que durante la irradiación directa con UV, no sólo se lleva a cabo la reacción de degradación del colorante donde las moléculas de AM se transforman; sino que ocurre simultáneamente, el fenómeno de adsorción de AM sobre la superficie del material; disminuyendo la concentración de AM en la fase líquida, así como el cambio en la coloración de la solución debido a la fotólisis.

Así mismo la **Figura 38** presenta los espectros de absorción UV-vis de las soluciones al finalizar los experimentos de irradiación directa con UV, empleando TiO_2 P-25, TNTS, TNTP así como el espectro de fotólisis.

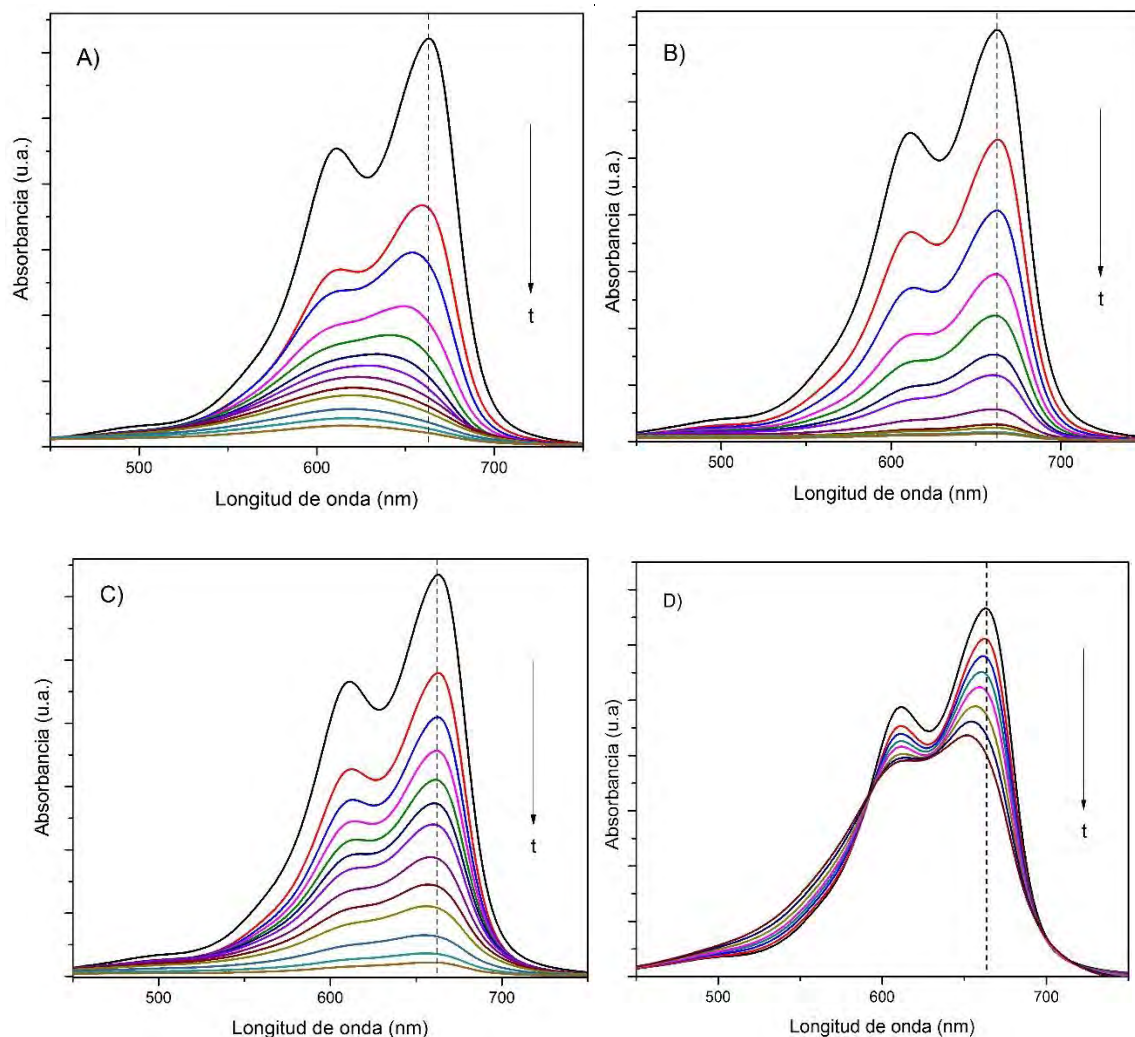


Figura 38. Espectros de absorción UV- vis de las soluciones irradiadas directamente con UV, empleando A) TiO₂ P-25, B) TNTS, C) TNTP y D) Fotólisis.

Se puede observar que en el espectro de absorción de la degradación de AM empleando el TiO₂ P-25 (**Figura 38 A**); se presenta un desplazamiento del máximo del pico principal de AM hacia la izquierda a medida que el tiempo de reacción transcurre (de 664 nm a ~ 620 nm).

Este desplazamiento es atribuido a un proceso de desmetilación de los grupos auxocromos del AM (los metilos de la amina secundaria) dando como resultado la formación de los compuestos Azur A, Azur B y Azur C (**Figura 39**); por otra parte,

los electrones fotogenerados pueden reducir al AM para producir el compuesto incoloro azul de leucometileno (**Figura 40**); lo que indica que a pesar de que P-25 alcanza un alto porcentaje de remoción de AM, algunos subproductos de la fotodegradación están presentes en la solución al final del proceso fotocatalítico.

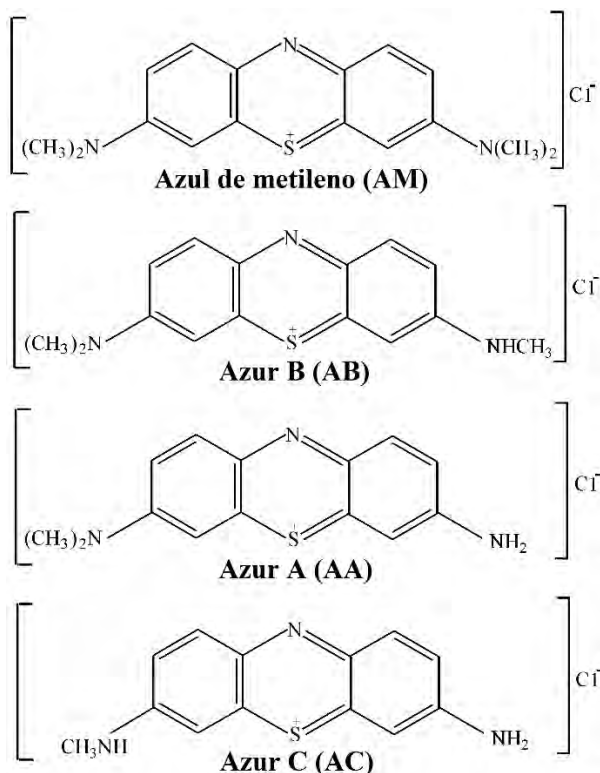


Figura 39. Estructuras químicas de los intermediarios correspondientes a la desmetilación de los grupos auxocromos del AM [39].

Por otra parte, en el caso de los espectros de absorción en la degradación de AM utilizando los TNTS y TNTP (**Figuras 38 B) y C)** ese desplazamiento del pico no se presenta, lo cual indica que aunque se llegan a formar los subproductos de desmetilación, estos son degradados rápidamente.

Finalmente en el espectro de absorción de la fotólisis (**Figura 38 D)** se observa el mismo desplazamiento de bandas, como el que se presenta con P-25, aunque menos pronunciado; pues estudios han reportado que en condiciones anaeróbicas, e irradiación con UV, tiene lugar el fotoblanqueamiento (producción del azul de leucometileno) es por esto que la **Figura 37** muestra aquella disminución en la concentración en la fotólisis.

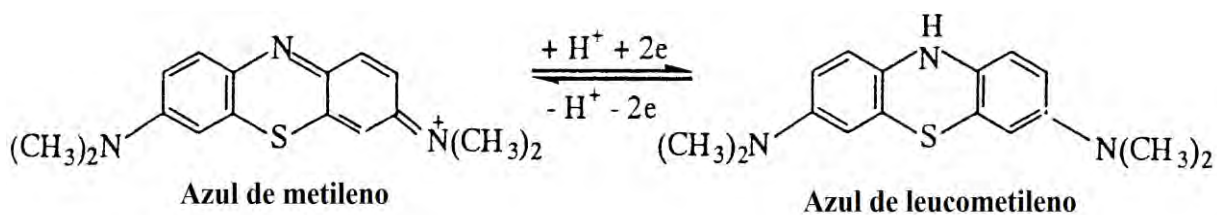


Figura 40. Reacción de fotoblanqueamiento del AM [39].

5.3.7 Carbono orgánico total (TOC)

La técnica TOC fue empleada para conocer la cantidad de carbono orgánico remanente en las soluciones después de la irradiación directa con UV. Las cantidades de TOC corresponden al AM que no reaccionó, que no se adsorbió, o bien, a los compuestos orgánicos incoloros que pudieron formarse como subproductos en la reacción de degradación. A partir de la información proporcionada por esta técnica, se puede conocer el porcentaje de mineralización de AM alcanzada en las reacciones de fotodegradación con diferentes catalizadores.

La **Tabla 12** presenta los resultados obtenidos de carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC) y carbono total (TC) de las muestras de soluciones analizadas después de la irradiación directa con UV, así como de la reacción de fotólisis. Por otra parte, en la **Figura 41** se muestra el porcentaje de mineralización que alcanzó el AM con cada material probado, restando el valor de TOC que el agua (utilizada para preparar la solución) aporta.

Tabla 12. Resultados de TOC de las soluciones después de la irradiación directa con UV por 120 min en presencia de diferentes catalizadores.

	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
Conc. inicial	8.84	9.15	0.31
Fotólisis	8.72	8.92	0.19
TNTS	6.23	6.57	0.33
TNT (6.0)	3.82	4.81	0.35
TNT (3.8)	3.37	3.71	0.33
TNT (2.4)	3.75	4.07	0.32
TNTP	3.03	3.35	0.32
P-25	5.19	5.51	0.32
Agua	0.53	0.87	0.34

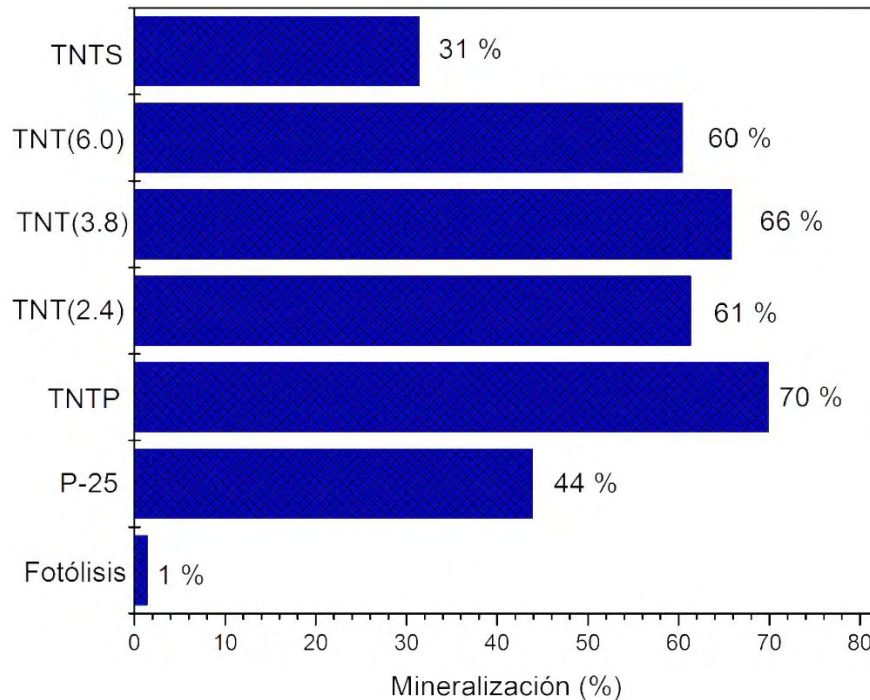


Figura 41. Porcentajes de mineralización de azul de metileno obtenidos después de irradiación directa con la luz UV en presencia de diferentes catalizadores.

Se puede observar, que los TNTS resultaron en el menor porcentaje de mineralización de AM (31 %) a pesar de haber presentado la mayor remoción de AM ($C/C_0 = 0.015$, **Figura 37**). En contraste, los TNTP tras haber presentado la menor remoción ($C/C_0 = 0.03$), lograron el porcentaje más alto de mineralización de toda la serie de catalizadores nanotubulares (70 %), seguido de los materiales con diferentes contenidos de sodio (entre 60 y 66 %).

Cabe destacar que todos los materiales sintetizados, a excepción de los TNTS dieron mayor mineralización de AM que el material de referencia, P-25 de Degussa, (44 %), lo cual corrobora que con P-25, la molécula de AM sólo es fraccionada, mas no alcanza la mineralización completa.

Finalmente, cabe resaltar que el porcentaje de mineralización obtenido en la fotólisis alcanza apenas el 1% del AM inicial, lo cual demuestra que la disminución en la concentración del colorante observada en la **Figura 37** es debida a la transformación del AM al azul de leucometileno.

6. Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se prepararon nuevos catalizadores nanoestructurados a partir de titania y se evaluó su desempeño en la degradación fotocatalítica del azul de metileno.

Se observó que el tratamiento de los TNTP con ácido nítrico condujo a cambios en la fase cristalina de los materiales de $H_2Ti_3O_7$ a anatasa y posteriormente a fase rutilo, a medida que la concentración de ácido y tiempo de tratamiento aumentaron.

El cambio de fase ocasionó a la destrucción parcial o total de los materiales nanotubulares, lo que provocó una reducción de hasta el 80% del área superficial con respecto a los TNTP iniciales.

Los cambios debidos al tratamiento ácido: cambio de fase a rutilo y disminución de área, provocaron la disminución de la actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de azul de metileno. Por lo que en conclusión, el tratamiento post-sintético ácido de los materiales nanoestructurados TNTP no ofrece ventajas para la eliminación fotocatalítica de colorantes catiónicos de las aguas residuales.

Al comparar los nanotubos con diferentes contenidos de sodio, se observó que los materiales con mayor contenido de sodio (TNTS y TNT (6.0)), presentaron una alta adsorción de AM en la fase de oscuridad, alcanzando una remoción de hasta el 90 % de la concentración inicial de AM.

De igual manera, los materiales con mayor contenido de sodio resultaron en la mayor remoción de AM al someter la solución a la exposición de irradiación con la luz UV. Dicha remoción se logró en poco tiempo del proceso fotocatalítico, pues se

demonstró que ocurren simultáneamente los fenómenos de adsorción, fotodegradación y fotólisis.

Por otra parte, los resultados de TOC revelaron que los TNTS presentaron un bajo porcentaje de mineralización del AM (31 %), y a medida que la cantidad de sodio en las nanoestructuras disminuyó, el porcentaje de mineralización aumentó, alcanzando el valor más alto con los TNTP (70%). Siendo este grado de mineralización superior al presentado por el material comercial P-25 de Degussa, el cual presenta la formación de los compuestos desmetilados durante la irradiación con luz UV.

En conclusión, los materiales nanotubulares con sodio en su nanoestructura ofrecen altos porcentajes de remoción de colorantes básicos, causada principalmente por intercambio catiónico. Así mismo, empleando irradiación UV a los TNTP se logra un alto grado de mineralización del colorante azul de metileno, por lo que estos materiales pueden resultar aptos para emplearse en los procesos de remoción de colorantes catiónicos en agua.

7. Anexos

7.1 Anexo A. Determinación de las propiedades texturales del catalizador mediante fisorción de nitrógeno.

Para la determinación del área superficial específica se empleó el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller), basado en el modelo desarrollado por Langmuir extendido a la formación de multicapas. Para aplicar el modelo se hacen las siguientes consideraciones [40]:

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

El método BET consiste en determinar el volumen de gas necesario para cubrir la superficie de poros internos y área externa con una monocapa completa de adsorbato. Comúnmente, los puntos obtenidos en la isoterma de adsorción a presiones bajas ($P/P_0 < 0.3$) corresponden a la formación de la monocapa.

La forma lineal de la ecuación de BET en términos de presión parcial es la siguiente [41]:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad \dots (10)$$

Donde:

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

P_0 = Presión de saturación del adsorbato.

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

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

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

Al graficar $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en función de $\frac{P}{P_0}$ con presiones relativas de entre 0.05 hasta 0.3, se obtiene la gráfica de una línea recta como la de la **Figura 42**, con ordenada al origen $b = \frac{c-1}{V_m c}$ y pendiente $m = \frac{1}{V_m c}$.

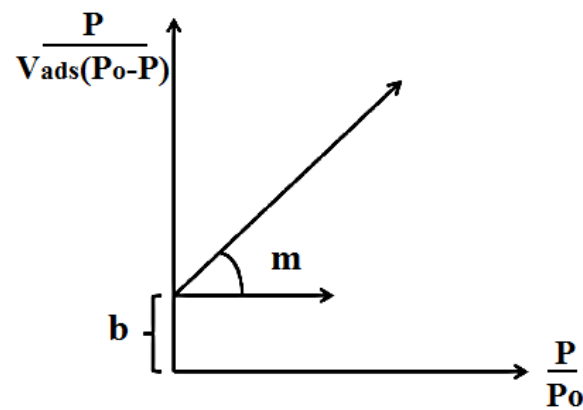


Figura 42. Representación gráfica de la forma linealizada de la ecuación BET [32].

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

$$V_m = \frac{1}{b + m} \quad \dots (11) \quad c = \frac{1}{V_m b} \quad \dots (12)$$

Conociendo el valor de V_m puede calcularse el valor del área superficial por unidad de masa del material a través de la ecuación (13).

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V} \quad \dots (13)$$

Donde

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

N_A = Número de Avogadro = 6.0221×10^{23} [moléculas mol^{-1}]

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

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

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

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

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma M \cos(\alpha)}{RT r \rho} \quad \dots (14)$$

Donde:

P_0 = presión de saturación

P = Presión a la que se llena el poro

M = peso molecular

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

r = radio de curvatura del menisco

ρ = densidad del líquido

R = constante universal de los gases [8.314 Jmol⁻¹K⁻¹]

T = temperatura [K]

γ = tensión superficial del adsorbato

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

$$r_v = r + \delta = -\frac{2\gamma M \cos(\alpha)}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \rho} \quad \dots (15)$$

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

$$\delta[\text{Å}] = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \dots (16)$$

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

$$D_p = 2r_v \quad \dots (17)$$

Finalmente, graficando $\frac{dV}{d \log D_p}$ en función del diámetro de poro D_p se obtiene la distribución de diámetro de poro correspondiente [42].

7.2 Anexo B. Tarjetas JCPDS-IDCC

Tarjeta JCPDS-IDCC 31-1329: Trititanato de sodio, Na₂Ti₃O₇

31-1329		Wavelength= 1.54056									
Na ₂ Ti ₃ O ₇		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Sodium Titanium Oxide		9.875	7	1	0	0	39.455	1	3	0	3
		10.523	100	0	0	1	39.599	<1	1	1	3
		12.932	4	1	0	1	40.021	1	2	1	2
		15.841	30	1	0	1	40.301	2	4	0	0
		19.846	7	2	0	0	41.543	2	3	1	1
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp:		21.192	2	0	0	2	41.825	1	2	1	3
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:		21.498	5	1	0	2	42.930	3	1	1	3
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 16, 69 (1979)		24.353	2	2	0	1	43.101	4	0	0	4
		25.172	1	1	0	2	43.826	35	2	0	4
		25.696	35	0	1	1	43.915	40	4	0	1
		26.017	5	2	0	2	46.383	6	3	1	3
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 ₁ /m (11)		28.382	18	1	1	1	47.123	2	4	1	0
a: 9.1279 b: 3.8032 c: 8.5621 A: 2.4001 C: 2.2513		29.705	7	3	0	1	47.253	1	3	1	2
α: β: 101.60 γ: Z: 2 mp:		29.940	20	3	0	0	47.807	20	0	2	0
Ref: Ibid.		30.840	6	2	1	0	48.901	2	3	0	3
		31.294	7	2	1	1	49.070	3	0	2	1
		31.738	8	0	1	2	49.902	2	4	0	2
		31.948	12	1	1	2	50.225	10	2	1	4
Dx: 3.441 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 95(.0087, 36)		32.042	7	2	0	2	50.344	7	4	1	1
		33.165	5	3	0	2	50.679	2	1	2	1
		33.862	8	3	0	1	51.688	1	2	0	4
Color: Colorless		33.995	9	2	1	1	52.770	1	4	1	3
Pattern at 25 C. The sample was prepared by dry heating Na ₂ O 3 + TiO ₂ (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with TiO ₂ . Tungsten used as an internal stand. PSC: mP24. To replace 14-85. Plus 2 reflections to 1.3347. Mwt: 301.68. Volume[CD]: 291.16.		34.222	16	2	0	3	52.948	<1	1	2	2
		34.631	7	1	1	2	53.478	1	1	0	5
		35.264	6	2	1	2	54.528	1	5	0	1
		35.495	6	1	0	3	54.878	1	3	1	3
		36.133	3	3	1	1	55.067	3	5	0	3
		38.338	4	3	1	0	55.809	7	5	1	1

2θ	Int	h	k	l
57.120	2	5	1	2
57.279	3	3	2	1
57.439	5	3	2	0
57.699	2	4	0	3
58.367	1	1	2	3
59.127	5	1	1	5
59.968	6	2	1	5
60.119	6	5	1	1
60.919	4	1	2	3
61.888	2	6	0	2
62.101	1	4	0	5
62.249	1	6	0	0
62.920	4	2	0	5
63.106	6	4	1	3
64.626	6	6	0	3
65.406	2	1	0	6
66.137	5	5	1	4
66.870	14	0	0	6
66.929	14	4	2	1
67.449	1	6	1	0
68.089	6	2	1	5
68.818	2	1	2	4
69.540	1	3	0	5



Tarjeta JCPDS-ICDD 47-0561: Trititanato de hidrógeno, $H_2Ti_3O_7$

47-0561		Wavelength= 1.5418					i				
H ₂ Ti ₃ O ₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Hydrogen Titanium Oxide		9.817	7	0	0	1	41.025	3	6	0	3
		11.243	100	2	0	0	43.953	24	2	0	4
		13.395	4	2	0	1	46.574	8	1	1	4
		16.385	48	2	0	1	46.574	8	7	1	1
		19.684	7	0	0	2	48.416	11	1	1	4
		20.704	1	2	0	2	48.416		0	2	0
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		22.625	3	4	0	0					
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:		24.386	25	1	1	0					
Ref: Feist, T., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, PA. USA. Dissertation. (1991)		24.660	10	2	0	2					
		25.977	2	1	1	1					
		26.447	4	4	0	1					
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)		26.936	3	4	0	2					
a: 16.023(2) b: 3.749(1) c: 9.191(1) A: 4.2739 C: 2.4516		29.281	7	3	1	0					
α :		29.780	40	0	0	3					
β : 101.45(1) γ :		32.080	5	3	1	1					
Z: 4 mp:		33.563	3	3	1	2					
Ref: Feist, T., Davies, P., J. Solid State Chem., 101, 275 (1992)		33.956	9	2	0	3					
		36.070	19	6	0	2					
Dx: 3.163 Dm: SS/FOM: F ₂₆ = 12(0.038, 57)		37.635	4	6	0	1					
		37.964	4	1	1	3					
		39.705	2	5	1	2					
		39.705		1	1	3					
Prepared by solid state reaction. PSC: mC48. To replace 41-192. Mwt: 257.71. Volume[CD]: 541.12.		40.073	4	0	0	4					



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

Tarjeta JCPDS-ICDD 84-1285: Óxido de titanio fase anatasa, TiO_2

84-1285		Wavelength= 1.54060					C				
TiO ₂		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.306	999*	1	0	1					
		36.954	60	1	0	3					
		37.80	188	0	0	4					
Anatase, syn		38.570	72	1	1	2					
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		48.039	246	2	0	0					
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.99		53.894	152	1	0	5					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		55.064	152	2	1	1					
Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)		62.112	27	2	1	3					
		62.692	113	2	0	4					
		68.767	48	1	1	6					
		70.291	52	2	2	0					
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)		74.067	5	1	0	7					
a: 3.7848(3) b:		75.055	79	2	1	5					
c: 9.5124(12) A: C: 2.5133		76.038	21	3	0	1					
α :		78.669	1	2	0	6					
β :		80.756	4	0	0	8					
Ref: Ibid.		82.163	5	3	0	3					
		82.680	39	2	2	4					
Dx: 3.895 Dm: ICSD #: 202242		83.161	17	3	1	2					

Peak height intensity. R-factor: 0.037. O2 Ti type. PSC: U12. Structural reference: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.26.



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

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

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

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



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

7.3 Anexo C. Determinación de la energía de borde de absorción (E_g)

Los datos obtenidos del espectrofotómetro son la función K-M $F(R)$ y longitud de onda (λ). Para emplear la función K-M modificada, primero se determina la energía que correspondiente de cada longitud de onda por medio de las ecuaciones (1) y (2).

$$E = hv \quad \dots (1) \qquad v = \frac{c}{\lambda} \quad \dots (2)$$

Una vez calculados los valores de energía, se procede al empleo de la ecuación modificada de K-M (5) donde el valor de n que corresponde al TiO_2 es $n=2$.

$$(F(R) * hv)^{\frac{1}{2}} = mE + b \quad \dots (5)$$

Los resultados anteriores se grafican en función de la energía, como ejemplo se muestra la **Figura 43** que corresponde a los datos tratados de los TNTP.

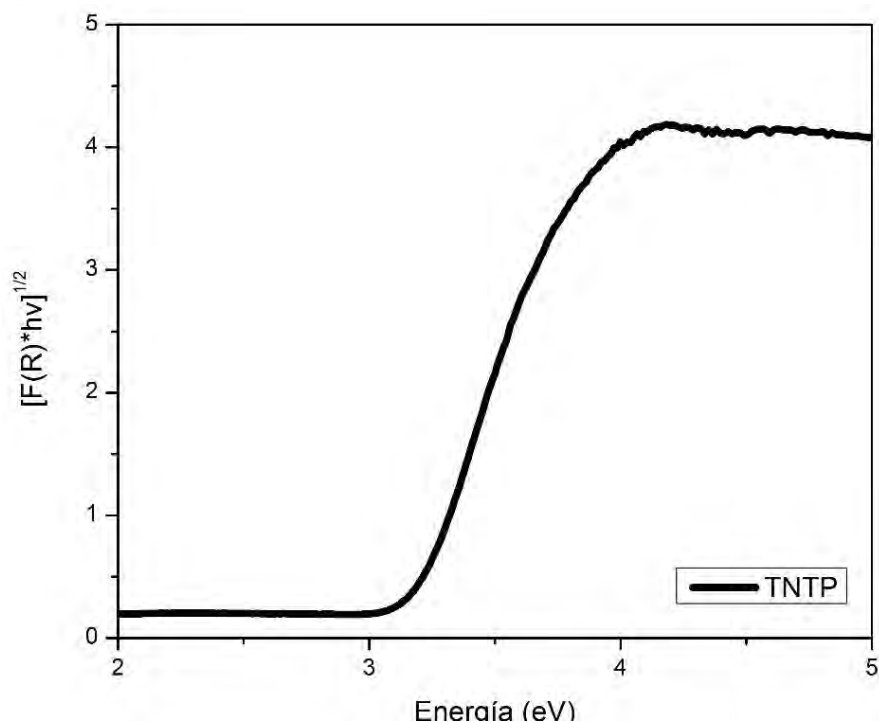


Figura 43. Espectro de reflectancia difusa UV-vis para TNTP.

El espectro de la **Figura 43** muestra una sección lineal con pendiente positiva. Los valores de pendiente y ordenada al origen obtenidas de la regresión lineal, pueden variar de acuerdo con la sección acotada que el autor seleccione. La **Figura 44** muestra el mismo espectro para TNTP mostrando los resultados de regresión lineal.

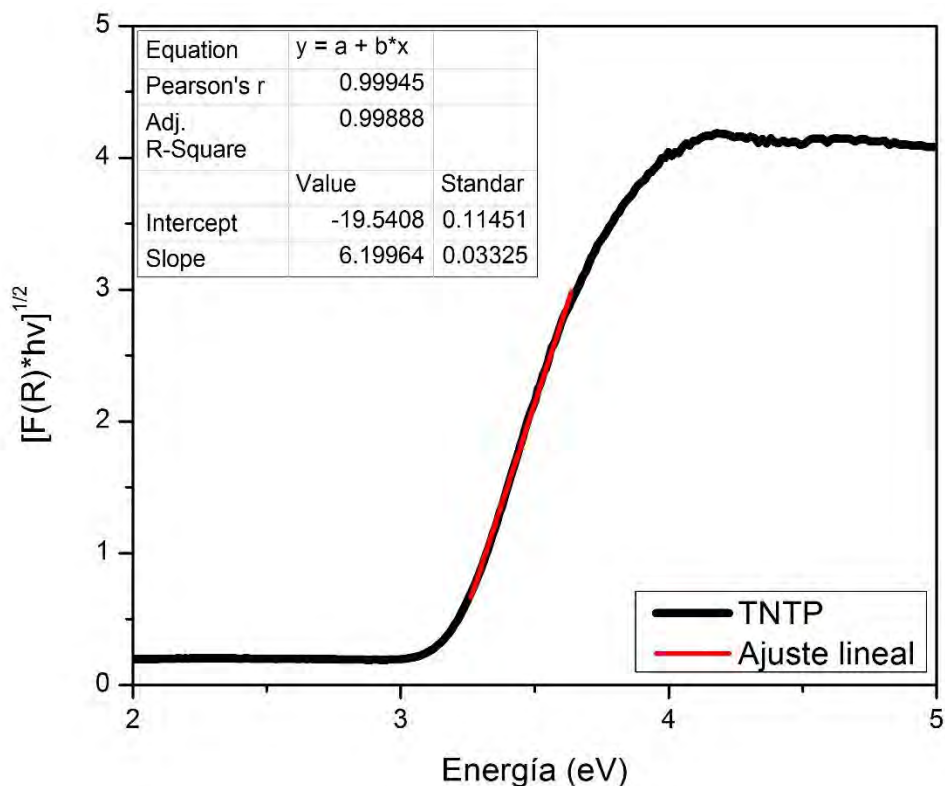


Figura 44. Espectro de reflectancia difusa UV-vis para TNTP con resultados de regresión lineal.

Para obtener el valor de energía de borde, los valores de la pendiente y ordenada al origen se sustituyen directamente en la ecuación (6).

$$E_g = -\frac{b}{m} \quad \dots (6)$$

$$E_g = -\frac{(-19.5608)}{6.19964} = 3.15 \text{ eV}$$

7.3 Anexo D. Seguimiento del proceso fotocatalítico

Para cada reacción realizada, se obtuvo por medio de espectrofotometría UV-vis de líquidos, una serie de espectros como la de la **Figura 45**, donde se muestra la disminución de la concentración en la solución de azul de metileno. Se muestra como ejemplo en la **Figura 45** el espectro correspondiente a la irradiación directa de UV de los TNTP.

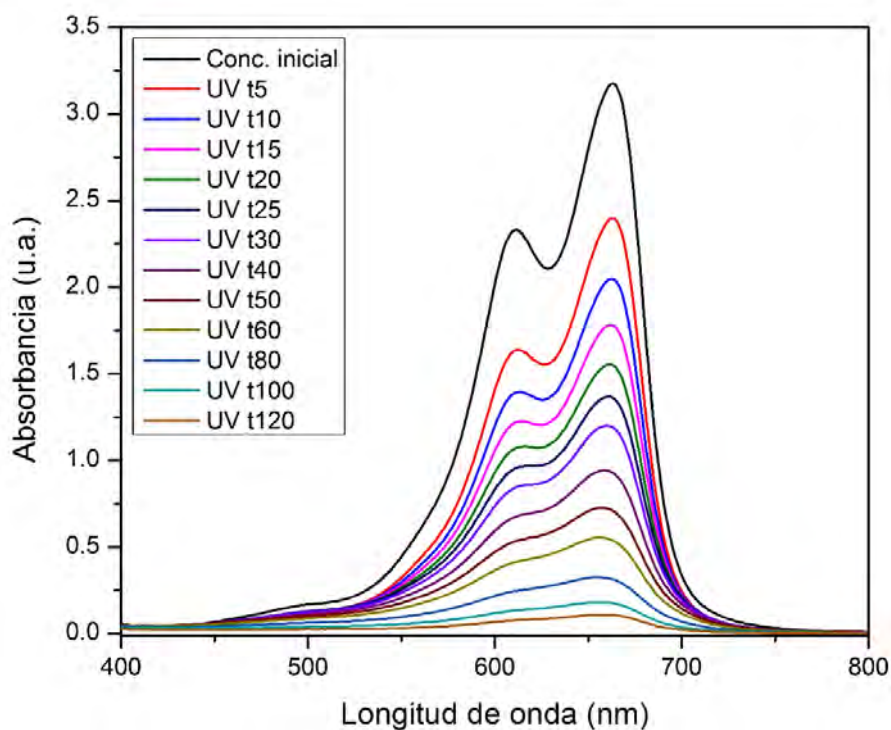


Figura 45. Espectro UV-vis de la solución directamente irradiada con la luz UV en presencia de los TNTP.

A partir del espectro, se determina el valor numérico de absorbancia del pico más intenso (ubicado en 664 nm aprox.) leyendo directamente el eje de las ordenadas o con un software que determine el valor exacto del máximo.

Los valores de absorbancia de este ejemplo se muestran en la **Tabla 8**. Posteriormente cada valor obtenido se divide entre la absorción inicial, el resultado obtenido será la fracción de contaminante remanente en la solución (C/C_0 en **Tabla 8**).

Tabla 8. Resultados de absorbancia y de fracción remanente para TNTP.

Tiempo (min)	Absorbancia	$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0}$
0 (Conc. inicial)	3.1082	1
5	1.8382	0.5914
10	1.4795	0.4760
15	1.0705	0.3444
20	0.8497	0.2734
25	0.7056	0.2270
30	0.6183	0.1989
40	0.5328	0.1714
50	0.4904	0.1578
60	0.3931	0.1265
80	0.2888	0.0929
100	0.2182	0.0702
120	0.1618	0.0521

Finalmente, se realiza la gráfica C/C_0 en función del tiempo como en la **Figura 46**.

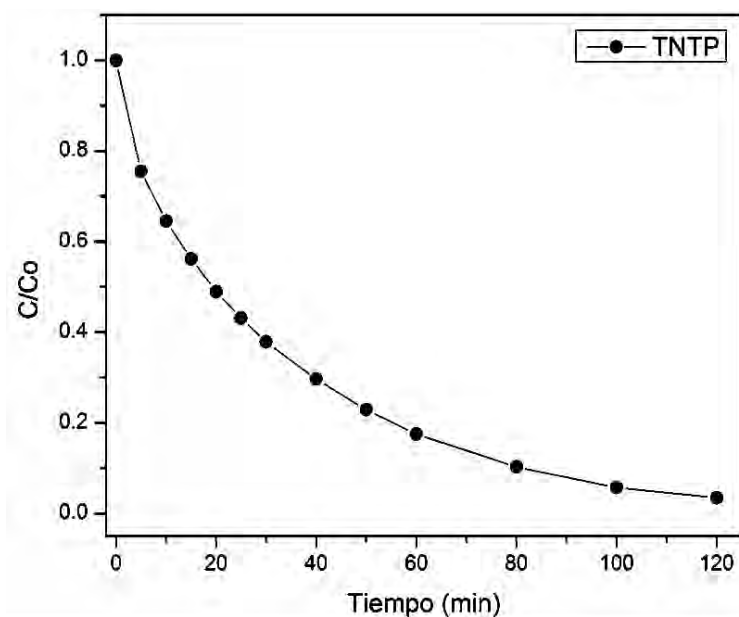


Figura 46. Perfil de remoción de AM en el proceso de irradiación directa con luz UV en presencia de catalizador TNTP.

7.4 Anexo E. Determinación de la distancia interplanar en TNT con diferentes contenidos de sodio.

La distancia interplanar de los TNTS decrece al remplazar los cationes Na^+ por los H^+ durante los lavados con HCl. El desplazamiento del pico hacia valores mayores de $^\circ$ (2θ) que se observa en el difractograma de la **Figura 33**, es asociado a este decrecimiento de la distancia interplanar, el cual puede determinarse mediante la ley de Bragg de acuerdo a la ecuación (3):

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad \dots (3)$$

El desplazamiento va desde 10.13° para TNTS a 10.6° para TNTP (en la escala 2θ); por lo que despejando θ , los valores de los ángulos resultan ser igual a 5.065° y 5.3° , respectivamente.

A partir de la ecuación (3) se despeja d_{hkl} y se sustituyen los valores de θ correspondientes, así como los valores de $n = 1$ y $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ para obtener las distancias interplanares del plano (0 0 1) de los materiales TNTS y TNTP.

$$d_{(001)\text{TNTS}} = \frac{(1) (1.5406 \text{ \AA})}{2 \text{sen}(5.065)} = 8.7 \text{ \AA}$$

$$d_{(001)\text{TNTP}} = \frac{(1) (1.5406 \text{ \AA})}{2 \text{sen}(5.3)} = 8.3 \text{ \AA}$$

Como se observa, la distancia para TNTP cuya cantidad de cationes Na^+ es prácticamente cero, disminuye a 8.3 \AA . De la misma manera pueden obtenerse los valores de $d_{(001)}$ para los materiales con contenidos intermedios de sodio.

8. Referencias

- [1] R. Kant, "Textile dyeing industry an environmental hazard," *Nat. Sci.*, vol. 04, no. 01, pp. 22–26, 2012.
- [2] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [3] E. M. Vera de Juan, "Funcionalización de TiO₂ con grupos tiol para reducción fotocatalítica de Hg (II) en disolución acuosa," Tesis de licenciatura, Universidad Rey Juan Carlos. escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, 2010.
- [4] P. Hernández Hipólito, "Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados para la producción de biodiésel," Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [5] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna. Conceptos básicos*, 1ª edición, Agilent Technologies, Alemania, 2000.
- [6] S. Esteban Santos, *Química y cultura científica*. UNED cuadernos, 2010.
- [7] A. Cortazar Martínez, C. A. González Ramírez, J. Castro Rosas, C. Coronel Olivares, J. A. Escalante Lozada, and J. R. Villagómez Ibarra, "Decoloración de aguas residuales provenientes de la industria textil," in *Avances en Impacto, Tecnología y Toxicología ambiental*, Rev. Per. Quím., vol. 5 N° 2, pp 73-80, 2003.
- [8] P. Bhatt and A. Rani, "Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard," *Asian Dye.*, vol. 10, no. 6, pp. 51–54, 2013.
- [9] M. A. Nadeem, A. Ajmal, R. N. Malik, I. Majeed, and H. Idriss, "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview," *RSC Adv.*, no. 2005, pp. 37003–37026, 2014.

- [10] J. E. Forero, O. P. Ortiz, and R. Fabian, "Aplicación de procesos de oxidación avanzada de fenol en aguas residuales industriales de refinería," *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, Vol. 3, p. 13, 2005.
- [11] A. Fujishima, X. Zhang, and D. a. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [12] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 1, pp. 75–90, 2002.
- [13] I. Rojas, C. Mora, and H. J. Herrera, "Bandas de energía, origen y consecuencias," *Quantum*, vol. 1, no. 694, 2007.
- [14] S. Burbano de Ercilla, E. Burbano García, and C. García Muñoz, *Física general*, 32a edición. Madrid: Tébar S.L., 2003.
- [15] J. C. Correa Zapata and C. D. Aguirre Hernández, "Obtención, Caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de úrea nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético," Tesis de licenciatura, Universidad tecnológica de Pereira, 2014.
- [16] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3160–3163, 1998.
- [17] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, "A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications," *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, 2014.
- [18] W. W., O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q. Wang, E. C. Dickey, and J. Mater, *RSC Adv.*, vol. 19, pp. 417–422, 2014.
- [19] J. Alberto and C. Penagos, "Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO₂ / UV: caso azul de metileno," *Revista: Elementos*, No. 3, pp. 147–154, 2013.
- [20] J. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [21] H. Gnaser, M. R. Savina, W. F. Calaway, C. E. Tripa, I. V. Veryovkin, and M. J. Pellin, "Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO₂: Surface mass spectrometry of reaction intermediates," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 245, no. 1–3, pp. 61–67, 2005.

- [22] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 31, no. 2, pp. 145–157, 2001.
- [23] S. Muñoz Guerra, "Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de polimeros," *Butll. Soc. Cat. Cièn.*, Vol. XI, 1991.
- [24] J. I. B. Bustamante García, "Estudio cinético de la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en presencia de catalizador herterogéneo," Tesis de licenciatura, Universidad nacional Autónoma de México, 2014.
- [25] G. J. Tortora, B. R. Funke, and C. L. Case, *Introducción a la microbiología*, 9a ed. Editorial Médica Panamericana, 2001.
- [26] C. G. Gutiérrez Juárez, "Desarrollo de nuevos catalizadores soportados de NiW para hidrodesulfuración," Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [27] G. Leofantia and B. V. M Padovanb, G Tozzolac, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, pp. 207–219, 1998.
- [28] X. S. Z. G. Q. Lu, *Nanoporous materials*, 1a edición. Science and Engineering, Imperial College Press. London, 2004.
- [29] W. R. A, "*Basic solide state chemistry*," Second ed. Wiler, 1990.
- [30] L. Vázquez and A. De Ita, *Índices de Miller*. México: UAM, 2002.
- [31] D. M. Skoog, D.A., West, *Análisis instrumental*. Mc Graw Hill, 2001.
- [32] A. García López, "Efecto de la carga metálica en catalizadores Ni/Mo soportados en titanía," Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [33] J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, and J. M. Serratosa, *Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIP, España, 1993.
- [34] R. López and R. Gómez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 2012.
- [35] "Medida de los anlitos por fotometría y espectrofotometría." [Online]. Available: <http://elblogdeadepi.blogspot.mx/p/resumen-analisis-bioquimico-fundamentos.html>. [Accessed: 06-Jun-2016].

- [36] M. L. Castro de Esparza, M. I. Litter, M. Wong, and V. Mori, "Métodos espectrofotométricos UV-Vis," in *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*, M. I. Litter, M. A. Armienta, and S. S. Farías, Eds. CYTED, 2009, pp. 43–63.
- [37] "Shimadzu Excellence in science. Analytical and Measuring Instruments." [Online]. Available: <http://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l4.html>. [Accessed: 02-Jun-2016].
- [38] and M. B. T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, "Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 4043, 2014.
- [39] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, and N. Serpone, "Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 140, no. 2, pp. 163–172, 2001.
- [40] S. Brunauer, P. H. Emmet, and J. Teller, *Am. Chem. Soc.*, vol. 60, 1938.
- [41] J. M. Smith, *Ingeniería de la cinética química*, 3a ed. Compañía editorial continental, 1986.
- [42] E. P. Barretr, P. P. Joyner, and J. Halenda, *Am. Chem. Soc.*, vol. 73, 19951.