



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Estudio de la actividad fotocatalítica de Dióxido de Titanio,
obtenido por síntesis solvo-hidrotérmica asistida por
microondas.**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta el:

Ingeniero Químico Francisco Ung Medina

Director de Tesis:

Doctor José Apolinar Cortés

Codirector de Tesis:

Doctor Juan Zárate Medina

Morelia, Michoacán, Noviembre del 2012

RESUMEN

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE DIÓXIDO DE TITANIO OBTENIDO POR SÍNTESIS SOLVO-HIDROTÉRMICA ASISTIDA POR MICROONDAS

Por

Francisco Ung Medina

Noviembre del 2012

Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Los compuestos recalcitrantes, tóxicos y/o coloreados pueden ser eliminados a través de los procesos de oxidación avanzada; dentro de éstos se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que utiliza semiconductores fotoactivos y que pueden ser optimizados al implementar nuevos métodos de síntesis. En ésta investigación se sintetizó TiO_2 a partir de una suspensión obtenida por el método solvo-hidrotérmico asistido por microondas, la cual fue secada en horno a 100°C ; los polvos se calcinaron a temperaturas de 350, 400, 450, 550, 650, 750 ($^\circ\text{C}$) durante una hora. Con los resultados de DRX se determinó la formación de varias fases, desde amorfa-anatasa (T-100, T-350, T-400 y T-450), anatasa-rutilo (T-550 y T-650) y rutilo (T-750). En las micrografías obtenidas por MEB se observó que la frecuencia de aglomerados mayores a $20\ \mu\text{m}$ aumentan en función de la temperatura de calcinación, lo cual se reflejó en la disminución del área superficial específica desde $125\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ hasta $1.1\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (catalizadores T-100 y T-750 respectivamente). La evaluación fotocatalítica se realizó en dos sistemas de reacción (SR-I y SR-II), en ambos se usó una solución de colorante azul ácido 9 a 20 ppm y $1\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador. En el SR-I, con los catalizadores T-350 y T-550 se obtuvieron degradaciones mayores al 90 % y en el SR-II con los polvos T-350, T-400, T-450 y T-550, en ambos sistemas durante 3 h de irradiación; sin embargo, con el catalizador D P-25 se obtuvieron tiempos de decoloración completa en 1 h y 1.25

h (SR-I y SR-II respectivamente). Los datos de decoloración se ajustaron al modelo de pseudo medio orden en ambos reactores; sin embargo, se observaron diferencias en las constantes de velocidad, dicha variabilidad se le adjudicó a los tamaños y morfología de los polvos, ya que se presentó sedimentación de los mismos en el SR-I. No se encontraron efectos de degradación por la luz UV-A en las pruebas de fotólisis; sin embargo, en las pruebas de adsorción se obtuvo un efecto de decoloración del 86.81% con el catalizador T-100 y efectos menores al 3% con los catalizadores calcinados.

Dirigida por: Dr. José Apolinar Cortés

Co-Dirigida por: Dr. Juan Zárate Medina

*A mi familia y amigos,
por su incesante apoyo.*

ÍNDICE

| | |
|--|------------|
| RESUMEN | iii |
| LISTA DE TABLAS | vi |
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| | ix |
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. <i>JUSTIFICACIÓN</i> | 3 |
| 1.2. <i>HIPÓTESIS</i> | 3 |
| 1.3. <i>OBJETIVOS</i> | 4 |
| CAPÍTULO 2 ESTADO DEL ARTE | 5 |
| 2.1. <i>CONTAMINANTES COLOREADOS PERSISTENTES Y TÓXICOS.</i> | 6 |
| 2.2. <i>PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.</i> | 7 |
| 2.3. <i>FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.</i> | 8 |
| 2.4. <i>PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL TiO₂.</i> | 12 |
| 2.5. <i>OBTENCIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO.</i> | 16 |
| 2.6. <i>EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.</i> | 22 |
| CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA | 28 |
| 3.1. <i>OBTENCIÓN DEL TiO₂ POR SÍNTESIS SOLVO-HIDROTÉRMICA ASISTIDA POR MICROONDAS.</i> | 29 |
| 3.2. <i>CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SINTETIZADO.</i> | 31 |
| 3.3. <i>DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.</i> | 32 |
| CAPÍTULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 36 |
| 4.1. <i>RESULTADOS DEL ANÁLISIS PRELIMINAR, TEMPERATURA Y TIEMPO DE CALCINACIÓN.</i> | 37 |
| 4.2. <i>CARACTERIZACIÓN DEL TiO₂ SINTETIZADO.</i> | 41 |
| 4.3. <i>INTERACCIONES NO FOTOCATALÍTICAS</i> | 49 |
| 4.4. <i>ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.</i> | 54 |
| CONCLUSIONES | 70 |
| RECOMENDACIONES | 71 |
| A. ANEXOS | 72 |
| REFERENCIAS | 83 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla #.- Descripción | Página |
|--|---------------|
| Tabla 2.1.- Clasificación de los principales procesos de oxidación avanzada. | 8 |
| Tabla 2.2.- Clasificación de la luz ultravioleta en función de su longitud de onda, mostrando el valor de la energía emitida por fotón. | 12 |
| Tabla 2.3.- Polvos de dióxido de titanio ofrecidos por diversos proveedores. . | 16 |
| Tabla 2.4.- Métodos de obtención de TiO ₂ en polvo y soportados. | 17 |
| Tabla 2.5.- Expresiones integradas para varios órdenes de reacción. | 26 |
| Tabla 3.1.- Identificación de los catalizadores en análisis preliminar. | 30 |
| Tabla 4.1.- Tamaño de cristal y porcentaje de fases, obtenido por DRX. | 38 |
| Tabla 4.2.- Tamaño de cristal y porcentajes de fases obtenidos por DRX. | 43 |
| Tabla 4.3.- Resumen de los efectos de adsorción de los catalizadores sobre el AA9. | 51 |
| Tabla 4.4.- Principales parámetros de los sistemas de reacción que afectan la actividad fotocatalítica del TiO ₂ . | 54 |
| Tabla 4.5.- Ajuste de los resultados obtenidos con el SR-I a modelos cinéticos. | 55 |
| Tabla 4.6.- Ajuste de los resultados obtenidos en el SR-II a modelos cinéticos. | 61 |
| Tabla 4.7.- Absorbancia UV-Vis de compuestos nitrogenados. | 67 |
| Tabla A.1.- Particularidades de los catalizadores analizados por FT-IR. | 75 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura #- | Descripción | Página |
|----------------------|--|---------------|
| Figura 2.1.- | Estructura del colorante azul ácido 9 (AA9). | 7 |
| Figura 2.2.- | Procesos que ocurren en la interfaz sólido-líquido bajo iluminación. | 9 |
| Figura 2.3.- | Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b). | 12 |
| Figura 2.4.- | Espectro de absorción para películas de TiO ₂ con distinta fase cristalina. | 13 |
| Figura 2.5.- | Superficie (101) del dióxido de titanio y esquema simplificado de su hidroxilación a través de quimisorción disociativa de agua. | 14 |
| Figura 2.6.- | A la izquierda, gradiente invertido de temperatura en microondas, comparado con el calentamiento en baño de aceite a la derecha. | 20 |
| Figura 2.7.- | Efecto de atenuación en función de la posición de la lámpara. | 23 |
| Figura 2.8.- | Transmitancia de diferentes materiales válidos para reactores fotocatalíticos. | 23 |
| Figura 2.9.- | Intensidad de la atenuación de la luz para diferentes concentraciones de catalizador D P-25. | 25 |
| Figura 3.1.- | Diagrama de flujo de la metodología usada para la síntesis de TiO ₂ . | 29 |
| Figura 3.2.- | Configuración del sistema de reacción I (SR-I). | 33 |
| Figura 3.3.- | Sistema de reacción II | 34 |
| Figura 4.1.- | Difractogramas de los catalizadores sintetizados en el análisis preliminar | 37 |
| Figura 4.2.- | Porcentajes de fases anatasa y rutilo, efecto de T y t. | 40 |
| Figura 4.3.- | Tamaño de cristal de anatasa y rutilo, efecto de T y t. | 40 |
| Figura 4.4.- | Difractogramas de los catalizadores calcinados durante una hora a diferentes temperaturas. | 42 |
| Figura 4.5.- | Área superficial específica de los catalizadores. | 44 |
| Figura 4.6.- | Micrográficas por MEB a 1000x y 10000x de los catalizadores T-100, T-400 y T-750. | 46 |
| Figura 4.7.- | Micrográficas por MEB de los catalizadores T-350, T-450, T-550 y T-650 a 1000x y 10000x. | 48 |
| Figura 4.8.- | Cambio de concentración del AA9 por fotólisis. | 50 |
| Figura 4.9.- | Comportamiento de la temperatura en los sistemas de reacción I y II. | 50 |
| Figura 4.10.- | Decoloración de solución de AA9 por contacto con los catalizadores. | 52 |
| Figura 4.11.- | Efectos de la temperatura de calcinación de los catalizadores sobre el área superficial específica y la adsorción. | 52 |
| Figura 4.12.- | Cambio de coloración, efecto en la adsorción del AA9 sobre el catalizador T-100 y T-450. | 53 |
| Figura 4.13.- | Ajuste al modelo cinéticos de orden cero, obtenidos en el SR-I. | 57 |
| Figura 4.14.- | Ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden, obtenidos en el SR-I. | 58 |
| Figura 4.15.- | Ajuste al modelo cinético de pseudo medio orden, obtenidos en el SR-I. | 59 |
| Figura 4.16.- | Mecanismo de aireación/agitación del SR-I. | 60 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 4.17.- Ajuste al modelo cinético de orden cero, obtenidos en el SR-II. | 62 |
| Figura 4.18.- Ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden, obtenidos en el SR-II. | 63 |
| Figura 4.19.- Ajuste al modelos cinético de pseudo medio orden, obtenido con el SR-II. | 64 |
| Figura 4.20.- Porcentaje de degradación en función de la temperatura de calcinación, según el sistema de reacción. | 66 |
| Figura 4.21.- Espectros UV-Vis obtenidos durante la degradación del AA9, con los catalizadores T-350, T-400, T-450 y T-550, en el SR-I. | 68 |
| Figura 4.22.- Espectros UV-Vis obtenidos durante la degradación del AA9 con los catalizadores T-650, T-750 y D P-25, en el SR-I. | 68 |
| Figura A.1.- Curva de calibración del colorante AA9, con regresión lineal para [0.04 ppm > C > 2 ppm]. | 73 |
| Figura A.2.- Efecto de adsorción y/o reacción de los catalizadores T-100's. | 74 |
| Figura A.3.- Espectros de los colorantes obtenidos por el contacto de los catalizadores T-100's con el colorante AA9 después de 24 h. | 75 |
| Figura A.4.- Análisis FT-IR de los catalizadores D P-25, T-400, T-100 y T-100-L. | 76 |
| Figura A.5.- Espectros obtenidos por la degradación del AA9 con el catalizador T-100. | 78 |
| Figura A.6.- Absorbancia del "nuevo colorante" medida a 629 nm y 250 nm. | 79 |
| Figura A.7.- Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con el catalizador T-100-L | 80 |
| Figura A.8.- Espectros de adsorción y degradación, obtenidos con el catalizador T-100-L, correspondientes al tiempo -0.25h, hasta 1 h. | 81 |
| Figura A.9.- Espectros de degradación, obtenidos con el catalizador T-100-L, correspondientes al tiempo 0.75 h, hasta 2.5 h. | 81 |
| Figura A.10.- Ajuste de los datos de degradación obtenidos con el T-100-L al modelo cinético de pseudo primer orden. | 82 |

AGRADECIMIENTOS

Hago mi más sincero agradecimiento a toda mi familia, especialmente a mi esposa Dulce, por su paciencia e incansable apoyo; a mis hijas Valeria y Carolina, por su nobleza y amor; a mis padres por su ejemplo de lucha y trabajo; a mis suegros por su apoyo incondicional y a mis hermanos por sus consejos.

Agradezco profundamente la labor de dirección de los doctores José Apolinar Cortés y Juan Zárate Medina, reconozco el apoyo que me han brindado en todo momento, trabajar con ellos ha sido toda una experiencia de vida; al doctor Raúl Cortés Martínez por todos los comentarios puntuales que fortalecieron éste trabajo y a los doctores Maricela Villicaña Méndez y Rafael Huirache Acuña por su ayuda desinteresada y generosa.

Mi agradecimiento al M. C. Gabriel Martínez Herrera por su apoyo y amistad, así mismo al Dr. José Ricardo Rangel Segura con quienes he tenido la fortuna de colaborar y espero seguir haciéndolo.

Quiero dar las gracias a la Facultad de Ingeniería Química, más específicamente a la División de Estudios de Posgrado en Ingeniería Química y a su personal administrativo. Al apoyo otorgado por la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, sin ellos, éste trabajo no hubiera sido realizado.

Este trabajo no habría sido posible sin la ayuda de mis colegas Uriel y Rafa, a quienes debo agradecer su compañerismo y que humildemente hayan compartido sus experiencias en el laboratorio; a mis amigos Anibal, Josué y Roberto por compartir su amistad.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

Los procesos de producción de insumos se han incrementado en los últimos años, en consecuencia la generación de residuos y contaminantes. Los residuos tienen diferentes características físicas, químicas, biológicas, energéticas e incluso electromagnéticas que, dependiendo de éstas, se pueden encontrar en suelos, cuerpos de agua o atmósfera. Algunos de ellos tienen estructuras y composiciones complejas que los hacen recalcitrantes, estables y no biodegradables, por ejemplo pesticidas (Colina y Col., 2009) o colorantes (Marin y Col., 2007). La eliminación de éste tipo de compuestos, queda prácticamente fuera del alcance de los procesos de degradación natural y culmina en la acumulación de estos residuos en los cuerpos de agua, aumentando las condiciones de riesgo a la salud, por uso y consumo del vital líquido. Ello ha generado un interés global en el desarrollo de procesos eficientes, programas de prevención y procesos de tratamiento de aguas, que logren disminuir la acumulación de contaminantes, antes, durante y después de su producción.

El tipo de tratamiento, proceso u operación unitaria, aplicable para la eliminación de contaminantes, varía en función de las características del mismo, es por ello que, para la descomposición de compuestos recalcitrantes, se han utilizado los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's). Dichos procesos, tienen distintas configuraciones, sin embargo, se basan en la producción del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual tiene la capacidad de perturbar los enlaces más estables de los contaminantes, provocando su degradación hasta la mineralización (Rodríguez y Col., 2009). Uno de los POA's, es la fotocatalisis heterogénea (FH), en la cual, se excita un semiconductor con energía electromagnética, generando pares hueco-electrón, que a su vez, producen radicales $\cdot\text{OH}$. La FH es un proceso establecido entre dos áreas de investigación íntimamente relacionadas, una derivada de la Ciencia de los Materiales, donde se producen semiconductores con propiedades fotocatalíticas y la otra derivada de la Ingeniería Química, enfocada al diseño y operación de reactores fotocatalíticos.

Entre los semiconductores aplicados para FH se encuentra el TiO_2 , siendo el catalizador comercial Degussa P-25 (D P-25), uno de los materiales más utilizados. Sin embargo, se ha comprobado que, las características morfológicas, estructurales, superficiales y/o cristalinas, repercuten en el desempeño fotocatalítico del TiO_2 . Esto

genera la oportunidad de sintetizar al TiO_2 con diferentes características, todas ellas enfocadas a la aplicación en FH. El presente trabajo propone la novedosa síntesis solvo-hidrotérmica asistida por microondas como un método para la obtención de TiO_2 , manteniendo controladas las condiciones de reacción, como temperatura, presión, tiempo o potencia por mencionar algunas. El TiO_2 será estudiado con diferentes proporciones entre sus fases anatasa y rutilo. La actividad fotocatalítica se discute analizando las cinéticas de decoloración del Azul Ácido 9, obtenidas en dos sistemas de reacción y se respaldan los resultados, evaluando los efectos por fotólisis y adsorción. Se comprobará si, los polvos de TiO_2 sintetizados en el microondas tienen mejores propiedades fotocatalíticas que el catalizador comercial Degussa P- 25.

1.1. JUSTIFICACIÓN

La aplicación de los POA's se reduce por la plausibilidad de los diseños y tecnologías existentes; en el esquema de la fotocatalisis heterogénea pueden optimizarse los sistemas de reacción, en conjunto con los fotocatalizadores. Estos últimos pueden ser obtenidos por la síntesis solvo-hidrotérmica asistida por microondas, método novedoso, controlable y reproducible, con ello incrementa la posibilidad de obtener TiO_2 con propiedades únicas para su aplicación en fotocatalisis heterogénea, tal vez mejores a los que existen comercialmente.

Es por ello que en este trabajo se estudia la actividad fotocatalítica del TiO_2 sintetizado por dicho método, incorporando en la investigación la combinación de fases (anatasa/rutilo) y comparando con las propiedades del catalizador comercial D P-25.

1.2. HIPÓTESIS

La síntesis de dióxido de titanio por el método solvo-hidrotérmico asistido por microondas, en las condiciones propuestas, generará un semiconductor con mayor actividad fotocatalítica que el catalizador comercial Degussa P-25.

1.3. OBJETIVOS

Objetivo general: Estudiar la actividad fotocatalítica de TiO_2 , sintetizado por el método solvo-hidrotérmico asistido por microondas, que contenga combinaciones entre sus fases cristalinas (anatasa y rutilo) y compararlo con el semiconductor comercial D-P25.

Objetivos particulares:

1. Sintetizar el TiO_2 por medio del tratamiento solvo-hidrotérmico asistido por microondas, obteniéndolo con diferentes concentraciones de anatasa y rutilo.
2. Caracterizar el TiO_2 sintetizado por DRX, BET, MEB, TEM y FT-IR.
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores obtenidos, utilizando el colorante AA9 y precisando los efectos por interacciones en el sistema.

CAPÍTULO 2
ESTADO DEL ARTE

2.1. CONTAMINANTES COLOREADOS PERSISTENTES Y TÓXICOS.

En todo el mundo se producen alrededor de 700,000 toneladas de colorantes de más de 10,000 tipos, lo que genera un problema serio de contaminación ambiental (Mahmoud y Col., 2007). Las industrias papelera, curtidora y textil, utilizan volúmenes considerables de agua en sus procesos de manufactura, por consecuencia grandes cantidades de agua residual son generadas en estos tipos de procesos (Cortés y Col., 2008).

Los colorantes sintéticos más comunes encontrados en la industria son los nitrados, azoicos, índigos, azufrados, fosforados y de antraquinona, ésta clasificación es referida al tipo de grupo cromóforo del colorante. Debido a las características de los colorantes encontrados en estas aguas residuales, son consideradas altamente contaminantes, debido a su persistencia o toxicidad (Orozco y Col., 2010).

Aproximadamente el 53% de las tintas de 87 colores han sido catalogados como no biodegradables, es por ello que los sistemas de tratamiento secundarios no generan buenos resultados en la degradación de éste tipo de compuestos, se le atribuye esta persistencia a la complejidad de sus grupos cromóforos poli-aromáticos (Mahmoud y Col., 2007). Por otra parte, existe cierta preocupación por la formación de aminas aromáticas durante la reducción de los grupos "azo" en condiciones anaerobias, dichas sustancias son compuestos tóxicos y nocivos, más que la propia molécula del colorante. En algunos de los sistemas de tratamiento, donde la separación se realiza por medio de operaciones unitarias, solamente transfieren el contaminante de un medio a otro, lo que a largo plazo no es una solución sustentable

La baja eficiencia de los tratamientos convencionales para la degradación de éstos compuestos impone nuevos retos a los ingenieros ambientales, que deben encarar las crecientes restricciones en la calidad del agua emitidas por las autoridades (Mahmoud y Col., 2007). Recientemente ha surgido un interés sobre los compuestos coloreados en las investigaciones en materia ambiental, entre los métodos convencionales para removerlos están la ultrafiltración, extracción, POA's o adsorción (Jafari y Col., 2011).

Los POA's tienen la capacidad de alterar la estructura química de sustancias tóxicas muy estables y/o coloreadas, desde 1983 han sido considerados como los procesos del futuro para la conservación del medio ambiente. Es por ello que tienen una sobresaliente oportunidad para aplicarse en la degradación de éste tipo de compuestos.

Se tienen antecedentes del uso del colorante azul ácido 9 (AA9), para comprobar la actividad fotocatalítica en semiconductores. El colorante tiene un peso molecular de 792.84 y fórmula química $C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_3$ (Figura 2.1), se encuentra identificado con el número 42090 en *The Color Index Catalog*. El AA9 es un colorante orgánico que ha mostrado propiedades recalcitrantes a los procesos de degradación biológica y ha sido encontrado en la industria alimenticia, procesos de tinción de textiles y procesos de tinción de pieles (Cortés y Col., 2008)

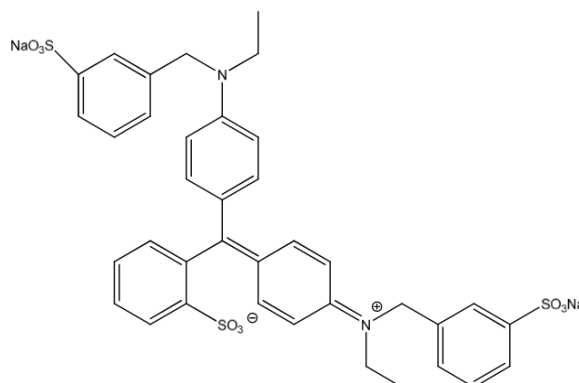


Figura 2.1.- Estructura del colorante azul ácido 9 (AA9).

2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

Los POA's difieren en operación y diseño, sin embargo, tienen objetivos y metas similares. Basan su funcionamiento en la generación de especies químicas altamente oxidantes como el radical hidroxilo ($\cdot OH$, $E^0 = 2.80 V$). Algunas de las características que tienen los POA's es que el contaminante suele alcanzar una mineralización completa; no son selectivos, por lo que son útiles cuando el contaminante no es biodegradable; su aplicación, está enfocada al reuso del agua tratada; sirven para tratar

contaminantes a muy bajas concentraciones y eliminan los efectos adversos a la salud por la mala aplicación de desinfectantes.

Tabla 2.1.- Clasificación de los principales procesos de oxidación avanzada.

| PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA | |
|---|---|
| PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS | PROCESOS FOTOQUÍMICOS |
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Ozonización medio alcalino ($O_3/\cdot OH$) ➤ Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) ➤ Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ➤ Oxidación electroquímica ➤ Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones ➤ Plasma no térmico ➤ Descarga electrohidráulica-ultrasonido | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Oxidación en agua sub y supercrítica ➤ Procesos fotoquímicos ➤ Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) ➤ Ultravioleta con peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2) ➤ Ultravioleta con ozono (UV /O_3) ➤ Foto-Fenton y relacionadas ➤ Fotocatálisis heterogénea |

Se clasifican en dos grupos, los fotoquímicos y los no fotoquímicos, se puede observar en la Tabla 2.1 que algunas configuraciones utilizan O_3 y/o H_2O_2 como precursores del radical $\cdot OH$, lo cual a largo plazo, aumenta los costos de operación, así mismo, los POA's fotoquímicos requieren de energía para su funcionamiento, sin embargo, se han desarrollado algunos esquemas de fotocatalisis heterogénea donde se utiliza la luz solar como fuente de energía, lo cual aumenta la plausibilidad en el uso de ésta tecnología.

2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Proceso que utiliza energía electromagnética, lo suficientemente energética, para crear un estado excitado en un fotocatalizador (p. ej., TiO_2). En éstas condiciones, los electrones de la banda de valencia, pasan a la banda de conducción (Figura 2.2), generando pares hueco-electrón ($e^-_{BC} | h^+_{BV}$), los cuales se desplazan en la matriz del catalizador y oxidan a las especies adsorbidas en la superficie del sólido (procesos c y d). Los pares ($e^-_{BC} | h^+_{BV}$) que no alcanzan a reaccionar con los aceptores o donantes, interaccionan en la misma superficie o en el seno del catalizador y logran disipar su energía en forma de calor (procesos a y b).

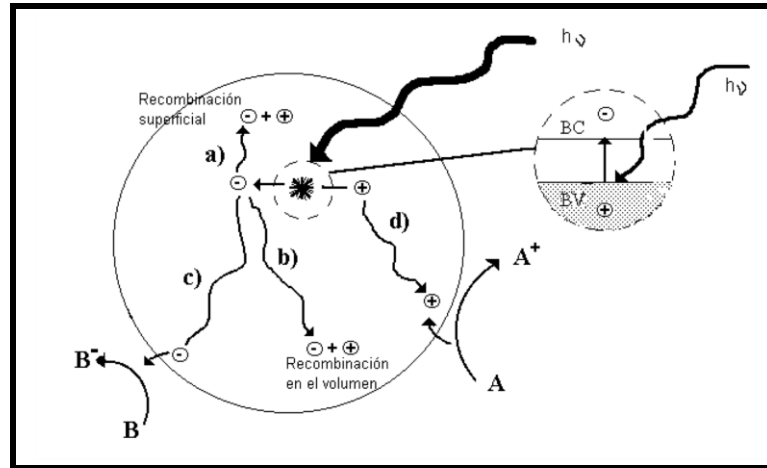
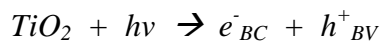


Figura 2.2.- Procesos que ocurren en la interfaz sólido-líquido bajo iluminación.

La reacción neta es una especie A oxidada (ión hidroxilo OH^-) y una especie B reducida (oxígeno O_2), ambas especies son precursoras de los radicales hidroxilo, las reacciones reportadas por Rodríguez y Col., (2009) representan de manera general el mecanismo de degradación de los contaminantes con el radical $\cdot\text{OH}$.

2.3.1. Mecanismo de degradación.

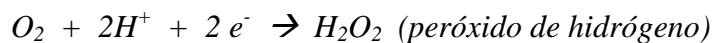
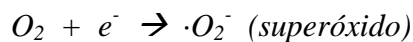
La siguiente serie de ecuaciones, describen los mecanismos para la generación del radical hidroxilo con el TiO_2 . Todo inicia cuando la energía interacciona con el catalizador, generando el par hueco-electrón:



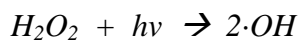
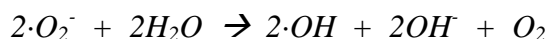
Por su parte, la acción del hueco (h^+_{BV}) en la banda de valencia es:



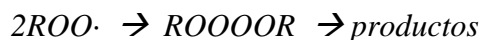
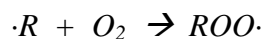
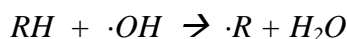
Los electrones en exceso que se obtuvieron en la banda de conducción (e^-_{BC}), reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno:



Ambos, el radical superóxido y el peróxido de hidrógeno son precursores del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).



Las especies químicas altamente oxidantes ($\cdot\text{OH}$), reaccionan con los compuestos orgánicos, el mecanismo generalizado para la degradación de la materia orgánica es conocido como mecanismo de Russell:



El mecanismo de Russell es una estimación aceptada de las reacciones enfocadas en la degradación de la materia orgánica, explica la forma en que se llega hasta la mineralización y es aplicable para la mayoría de los semiconductores; Sin embargo, existe poca investigación de los mecanismos intermediarios entre las reacciones y sus efectos en el desempeño fotocatalítico del semiconductor. Algunos de los intermediarios podrían tener alta volatilidad o derivar en especies inorgánicas oxidadas, derivado de ello, al final del proceso suele haber trazas de materia, la cual se le atribuye a ácidos inorgánicos. Por otra parte, en la presencia de iones metálicos, éstos pueden ser oxidados hasta la precipitación o bien, adsorbidos en la superficie del fotocatalizador.

Además de las reacciones, el mecanismo de fotocatalisis puede ser resumido en 5 etapas (Chong y Col., 2010):

1. Transferencia de masa del contaminante en la fase líquida a la superficie del TiO_2 .

2. Adsorción del contaminante en la superficie excitada del TiO_2 .
3. Reacción fotocatalítica para la fase adsorbida en la superficie del TiO_2 .
4. Desorción de los intermediarios desde la superficie del TiO_2 .
5. Transferencia de masa de los intermediarios desde la región interfase hacia el seno del fluido.

Estas etapas dan por hecho un catalizador excitado, para ello, los fotones deben avanzar a través de un lecho fluidizado hasta llegar a la superficie del TiO_2 , en su camino pueden ser absorbidos por el contaminante, los subproductos y/o el catalizador, por ello la concentración del contaminante y sus características fotoeléctricas influyen en la actividad fotocatalítica del TiO_2 y en la degradación del mismo.

2.3.2. Degradación no fotocatalítica.

La disminución en la concentración de los contaminantes en un proceso fotocatalítico no solo se adjudica a la producción de los radicales $\cdot\text{OH}$, los efectos por adsorción y fotólisis pueden "enmascarar" la actividad fotocatalítica del semiconductor, por ello deben ser evaluados.

Adsorción.- Proceso de separación (sólido-líquido y/o sólido-gas) que consiste en la deposición de las moléculas (disueltas y/o suspendidas) en un líquido o gas, sobre la superficie de un sólido, contribuyendo a la disminución en la concentración, por ello en sistemas de fotocatalisis se deben evaluar los efectos en la concentración del contaminante por la presencia de éste fenómeno.

Fotólisis.- En los sistemas de reacción fotocatalíticos, se pueden suministrar diferentes tipos de irradiación. En la luz UV se distinguen tres tipos de radiación UV, cuya energía y longitud de onda varían (Tabla 2.2); por ejemplo la luz UV-A irradia energía electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 315 nm y 400 nm, dicha energía es suficiente para activar a un catalizador cuya banda prohibida se encuentre entre 3.10 eV y 3.94 eV, conforme disminuye la longitud de onda, aumenta la energía de los fotones, dependiendo de la longitud de onda de ésta, puede haber interacciones que desestabilicen y degraden al contaminante, o bien, a algunos grupos cromóforos (Chong y Col., 2010).

Tabla 2.2.- Clasificación de la luz ultravioleta en función de su longitud de onda, mostrando el valor de la energía emitida por fotón.

| Nombre | Abreviación | Longitud de onda (nm) | Energía por fotón (eV) |
|-------------------|-------------|-----------------------|------------------------|
| Onda larga | UV - A | 400 - 320 | 3.10 - 6.30 |
| Onda Media | UV - B | 320 - 280 | 3.87 - 4.43 |
| Onda Corta | UV - C | 280 - 200 | 4.43 - 6.20 |

2.4. PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL TiO₂.

El TiO₂ es uno de los semiconductores mas utilizados en fotocátalisis heterogénea, en la naturaleza presenta polimorfismos como las fases brookita, anatasa y rutilo, éstas ultimas dos, tienen exactamente la misma configuración cristalina (tetragonal); sin embargo, la forma en que sus unidades cristalinas se unen es diferente, la anatasa se une por las aristas y el rutilo por los vértices (Figura 2.3).

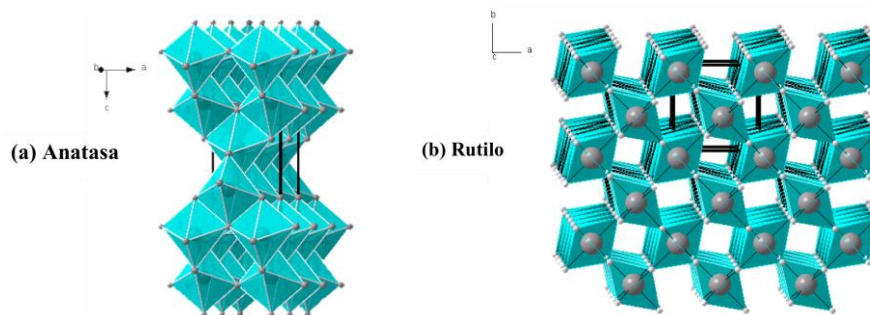


Figura 2.3.- Estructura cristalina de la anatasa (a) y del rutilo (b).

Para que se pueda llevar a cabo la generación del par hueco-electrón ($e^-_{BC} | h^+_{BV}$) con el TiO₂, se requiere de un fotón con cierta energía, la constante de Planck relaciona la cantidad de energía y la frecuencia, asociadas a un cuanto por medio de la ecuación (2.1).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

donde:

E : Energía de banda prohibida (eV).

h : Constante de Planck (6.625×10^{-34} J.s).

c : Velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

λ : Longitud de onda (nm).

La energía de banda prohibida (*band-gap*) se encuentra asociada a una longitud de onda y en el TiO_2 la energía necesaria dependerá de la fase cristalina presente, para anatasa es de 3.2 eV y de 3.0 eV para la fase rutilo. En la Figura 2.4 se observa que el rutilo tiene un ancho de banda prohibida que tiene la capacidad de absorber energía en el visible y con ella producir los pares hueco-electrón; sin embargo, con ese *band-gap* (menor) aumenta la posibilidad de presentar recombinación de los pares hueco electrón.

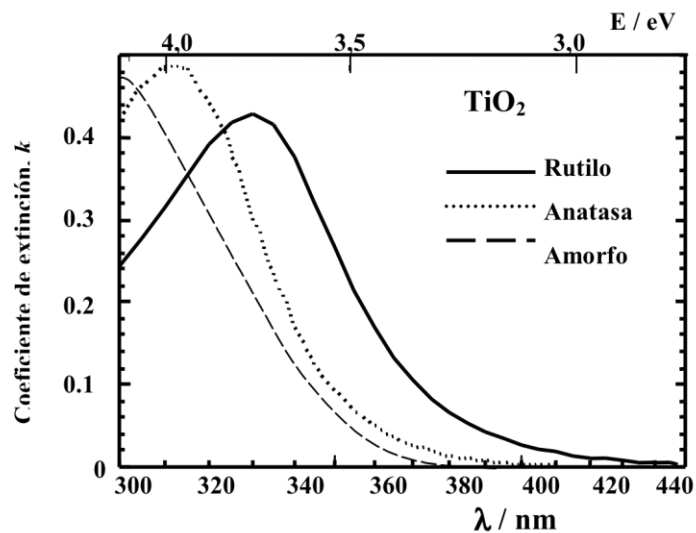


Figura 2.4.- Espectro de absorción para películas de TiO_2 con distinta fase cristalina.

Por otra parte, si se analiza el plano (101) de anatasa, se observa una matriz cristalina que, al estar en contacto con el agua, promueve la quimisorción disociativa de agua, generando iones hidroxilo (HO^-) localizados en las posiciones A, B y C en la Figura 2.5. Ello tiene como consecuencia que la fase anatasa sea reportada con mayor actividad fotocatalítica que el rutilo, además, el área superficial que se presenta en la fase anatasa es mayor y, así mismo, los centros activos (Bakardjieva y Col., 2005).

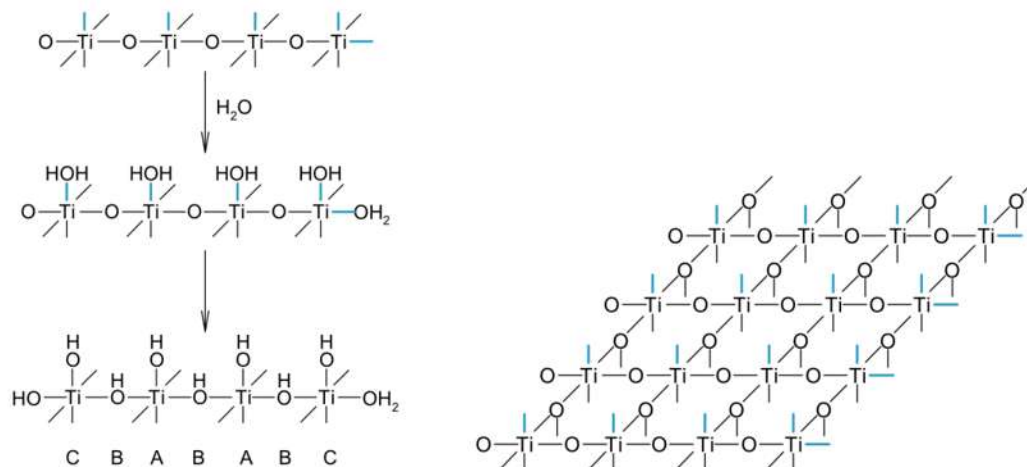


Figura 2.5.- Superficie (101) del dióxido de titanio y esquema simplificado de su hidroxilación a través de quimisorción disociativa de agua.

Se tienen antecedentes de que la mezcla de fases anatasa/rutilo aumenta la actividad fotocatalítica en el TiO₂. Cuando comparan los resultados de las pruebas hechas, por una parte con Degussa P-25 y por otra con el material de síntesis del laboratorio (generalmente anatasa), la mayoría de las veces, estos últimos se ven rebasados por grandes diferencias de foto-actividad respecto al Degussa P-25. Existe una alta sinergia fotocatalítica entre las dos fases, pero solamente en proporciones específicas, las cuales rondan sobre 70 - 80 % anatasa y 20 - 30 % rutilo (Bakardjieva y Col., 2005; Medina y Col., 2005; Castro y Col., 2009). El efecto sinérgico entre fases inicia con la generación del par hueco electrón en la fase rutilo, la cual requiere 3.0 eV de energía, dicho par, puede migrar hacia la fase anatasa, utilizando un diferencial de energía de tan solo 0.2 eV (Castro y Col., 2010). Por ello en ésta investigación se amplía el estudio de la síntesis, hasta obtener mezclas de fases anatasa y rutilo.

2.4.1. Porcentaje de fases.

Los porcentajes de fases se pueden calcular utilizando datos de espectroscopía de absorción de rayos X (Smith y Col., 2009) y/o con información obtenida por difracción de rayos X (Bakardjieva y Col., 2005; Hisiang y Lin 2008). En ésta ultima, se utiliza la ecuación empírica (2.2) que relaciona las fracciones en peso de las fases, con las intensidades de los picos en los ángulos de Bragg en 12.68° y 13.73° (Spurr y Myers 1957).

$$x = \left(1 + 0.8 \frac{I_A}{I_R} \right)^{-1} \quad (2.2)$$

donde:

x = Fracción en peso del rutilo presente en la muestra.

I_A = Intensidad relativa en el plano (101) de anatasa.

I_R = Intensidad relativa en el plano (110) de rutilo.

No obstante, deben considerarse factores inherentes al material analizado (forma y tamaño de la muestra) y factores propios del instrumento de análisis y/o ambientales (Ramón 2007), los cuales generan variabilidad en la ubicación de los parámetros de red en los difractogramas y de los ángulos de Bragg. Por ello las intensidades requeridas en la ecuación 2.2 son las correspondientes a los plano (101) y (110) para anatasa y rutilo respectivamente.

2.4.2. Tamaño de cristal.

El tamaño de cristal de TiO_2 indica la distribución cristalográfica del material y puede ser calculado con datos de DRX, para ello, se obtuvo el valor del ancho de la línea a la mitad de la altura máxima (FWHM^1) y se utilizó la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.3)$$

donde:

L = tamaño de cristal (nm).

K = es una constante de morfología (0.94).

λ = longitud de onda de la radiación de rayos X (0.154 nm).

β = ancho de la línea a la mitad de la altura máxima (FWHM).

θ = ángulo de difracción que presenta mayor intensidad.

¹ Por sus siglas en inglés, *Full Width at Half Maximum*.

La ecuación de Scherrer es confiable en cálculos del tamaño de cristal desde 3nm a 100nm (Ramón, 2007), para tamaños mayores se utiliza el término "tamaño de partícula" y la ecuación de Scherrer pierde validez.

2.5. OBTENCIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO.

El TiO₂ puede extraerse durante la explotación de fuentes minerales, o bien, obtener otro tipo de materia prima (p. ej. ilmenita, FeTiO₃), la cual pueda ser utilizada en un proceso posterior como precursora del TiO₂. En el mercado se pueden comprar directamente una gran variedad de precursores o polvos de TiO₂, en la Tabla 2.3 se enlistan algunos proveedores que ofrecen el producto con diferentes propiedades como diámetro de partículas individuales (d_p), diámetro de agregados formados en agua de resistividad 18 MΩ (d_a) y superficie específica (S_g).

Tabla 2.3.- Polvos de dióxido de titanio ofrecidos por diversos proveedores. .

| Proveedor | d_p (nm) | d_a (nm) | S_g (m ² ·g ⁻¹) |
|-----------|------------|------------|--|
| Aldrich | 150-200 | 300 | 9.6 |
| Merck | 100-200 | 300 | 10 |
| Fisher | 100-300 | 400 | 8 |
| Fluka | 100-400 | 370 | 9.2 |
| Degussa | 30-90 | 700 | 48 |
| Hombikat | 80-100 | 900 | >250 |

En caso de que se requieran características específicas, puede ser sintetizado en el laboratorio por medio de algún método de síntesis y puede obtenerse de dos maneras (según la aplicación y/o función), soportado y no soportado. Para ello se aplica el método de síntesis adecuado, en el caso de los soportados, consiste en obtener películas de TiO₂ que cubren algún material de soporte (Medina, 2005; Villamil y Col., 2007; Quaranta y Peloso, 2007); en los no soportados prácticamente se obtienen polvos, nanotubos, fibras, etc. En la Tabla 2.4 se mencionan algunos de los métodos de síntesis comunes y su aplicación, se puede observar que el método de síntesis sol-gel es utilizado en ambos casos.

Tabla 2.4.- Métodos de obtención de TiO₂ en polvo y soportados.

| MATERIALES NO SOPORTADOS | MATERIALES SOPORTADOS |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Métodos en fase vapor <ul style="list-style-type: none"> ○ Oxidación en llama ○ Plasma ○ Haz de electrones ○ Aerosoles ➤ Métodos en solución <ul style="list-style-type: none"> ○ Sol-Gel ○ Hidrotérmico ○ Solvotérmico | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Fotocatalizadores dispersos en el volumen del soporte ➤ Preparación de películas ➤ Suspensiones de TiO₂ prefabricado. ➤ Suspensiones preparadas por Sol-Gel. <ul style="list-style-type: none"> ○ <i>Dip-coating</i> ○ <i>Slip-casting</i> ○ <i>Spin-coating</i> ➤ Métodos en fase vapor <ul style="list-style-type: none"> ○ Sputtering ○ Magnetron sputtering ○ Deposición Química de Vapor (CVD) |

2.5.1. Síntesis por sol-gel.

El método de síntesis sol-gel consiste en obtener el TiO₂ a partir de un precursor, por lo general un alcóxido del metal, al cual se le agrega un alcohol de la misma naturaleza que el alcóxido, se lleva a condiciones ácidas o básicas y se agita hasta obtener un sol, se deja envejeciendo hasta que se obtiene un gel, en esta etapa ya se ha realizado la hidrólisis del material y las estructuras del semiconductor han formado redes cristalinas que después se secan en un horno a aproximadamente 80° C y finalmente se realiza un tratamiento térmico (temperatura y tiempo) para obtener el cerámico con las propiedades deseadas. Cada condición de pH, tipo de alcóxido, temperatura de calcinación, tiempo de envejecimiento, etc., generan diferentes propiedades del TiO₂ como tamaño (d_p), porosidad, forma, distribución cristalina, por mencionar algunas.

Las técnicas de los procesos de síntesis suelen combinarse entre ellas, por ejemplo, la técnica sol-gel convencional ha sido estudiada cambiando la técnica de secado por aspersión y en horno, obteniendo formas esféricas y de placas respectivamente, con ello un aumento del área superficial en el orden de 137 m²·g⁻¹ (Soto, 2011); también, se han cambiado el sistema de calentamiento en parrilla por la aplicación de un campo electromagnético generado por microondas (Caudillo, 2011);

sin embargo, las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción se consideran sub-críticas y son comúnmente catalogadas como síntesis hidrotérmica.

2.5.2. Síntesis hidrotérmica.

El proceso de síntesis hidrotérmica comenzó a experimentarse a mediados del siglo XIX cuando los geólogos realizaban estudios basados en métodos hidrotérmicos para indagar sobre los fenómenos naturales y las fuerzas en los materiales. En el siglo XX se identificó claramente a ésta tecnología como medio de síntesis de nuevos materiales (Suchanek y Riman, 2006).

Consiste en adicionar los materiales precursores en un autoclave o reactor, el cual es ingresado a una fuente de energía o calor, ésta energía aumenta la temperatura y presión del sistema interno, modificando éstas a condiciones sub-críticas en el interior, lo cual favorece los procesos de reacción, que pueden ser homogéneos o heterogéneos.

Hay numerosas variables en éste proceso como los reactivos iniciales, el tipo de solvente, la solubilidad de los precursores, el pH, tiempo, temperatura, presión, agitación, agentes mineralizantes, entre otros (Palacio, 2004). Normalmente se le identifica como "síntesis hidrotérmica", a los procesos que utilizan medios acuosos para la dispersión de los materiales por sintetizar, en caso de que la síntesis se realice con solventes orgánicos como medio de dispersión, se le llama "síntesis solvotérmica". Es por ello que en esta investigación resalta la síntesis solvo-hidrotérmica, derivado de un proceso sol-gel, en el cual se utilizan fases orgánicas y acuosas.

El requerimiento energético de los sistemas hidrotérmicos, ha evolucionado con la finalidad de innovar en la metodología de síntesis, como ejemplo se pueden encontrar algunas combinaciones con electroquímica, ultrasonido, mecanoquímica, radiación óptica o calor-presión, entre otras; para el caso de ésta investigación se utilizó la tecnología de las microondas como fuente de energía del sistema, ésta tecnología ha sido ampliamente utilizada en la síntesis orgánica asistida por microondas desde 1986 (Martínez, 2007; Liu y Zhang, 2011) y recientemente ha generado inquietud en la síntesis de materiales cerámicos (Caudillo, 2011; Suchanek y Riman, 2006).

2.5.3. Asistencia por microondas.

Las microondas se encuentran en el rango del espectro electromagnético entre las longitudes de onda de 1 mm a 1 m, con frecuencias de 0.3 GHz a 3000 GHz, viajan a través de la materia al igual que las ondas de luz visible, son reflejadas por los metales, absorbidas por algunos materiales dieléctricos y transmitidos sin pérdidas significantes en otros materiales (p. ej. cerámicos). Los equipos de microondas comúnmente trabajan a una frecuencia de alrededor de 2.45GHz ($\lambda=12.24\text{cm}$), cuyo fotón correspondiente tiene una energía cercana a 0.0016eV, por lo tanto, la energía emitida es tan baja que no es capaz de romper los enlaces químicos de los compuestos, incluso es más baja que la energía del movimiento browniano, por ello las microondas no influyen en las reacciones químicas (Kappe, 2004).

Dicho lo anterior y tomando en cuenta que la radiación electromagnética tiene dos componentes (una eléctrica y otra magnética) se describen dos mecanismos por los cuales, se realiza el calentamiento de los sistemas; ambos son consecuencia de la interacción de la materia con la componente eléctrica del campo electromagnético de las microondas al cual son expuestos (Kappe, 2004; Loupy, 2001).

Rotación dipolar.- Moléculas con una estructura dipolar (p. ej. agua) tratan de alinearse en el campo fluctuante de las microondas en altas frecuencias. Esto genera movimiento molecular, fricción y por tanto, calor.

Conductancia iónica.- En bajas frecuencias la oscilación de los constituyentes iónicos (p. ej., sales) se mueven bajo la influencia de la componente eléctrica, colisionan con moléculas o átomos vecinos, generando movimiento, agitación, fricción y por lo tanto calor.

El uso de las microondas en los sistemas de síntesis, genera un fenómeno llamado "gradiente invertido de temperatura" (ver Figura 2.6), en el cual, la forma en que se lleva a cabo el calentamiento es desde el centro de la solución, hacia las paredes del contenedor y no depende de la capacidad de transferencia de calor de los recipientes.

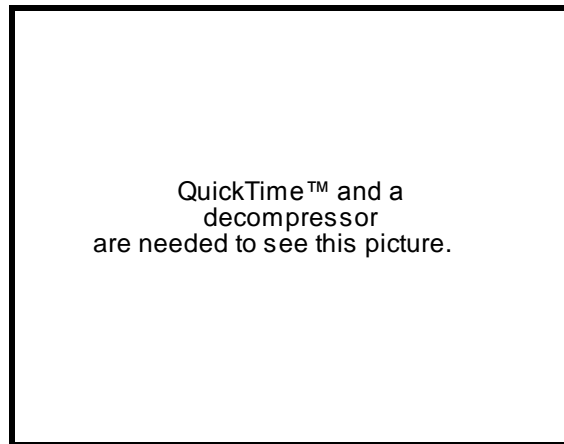


Figura 2.6.- A la izquierda, gradiente invertido de temperatura en microondas, comparado con el calentamiento en baño de aceite a la derecha.

Otros fenómenos ocurren debido a la naturaleza de las microondas, se pueden clasificar en efectos térmicos y no térmicos, ambos no ocurrirían en formas de calentamiento convencionales, entre los térmicos se encuentran los siguientes (Loupy, 2002; Kappe, 2004):

- **El efecto de supercalentamiento.-** Los líquidos hierven a temperaturas mayores que las de su punto de ebullición a una atmósfera.
- **Efecto de pared.-** El calor se transfiere directamente a la solución contenida y no al reactor (ver Figura 2.6).
- **Calentamiento volumétrico.-** El calentamiento se realiza en toda la solución, prácticamente sin gradientes de temperatura.
- **Calentamiento heterogéneo selectivo.** Cuando se tiene mas de un compuesto, se logra tener calentamiento selectivo en aquel componente que se acople con las microondas.
- **Puntos calientes microscópicos.-** Cuando una sustancia polar se calienta en un medio no polar, existe la posibilidad de tener puntos calientes aislados.

El efecto del campo electromagnético sobre la solución, comienza a tener efecto sobre el medio expuesto y se dan los fenómenos de rotación dipolar y conductancia iónica, con aumentos de temperatura tan pequeños y localizados que, las reacciones

comienzan a realizarse antes de un aumento global en la temperatura de la solución (Hayes, 2004). Por ello se generan dos efectos no térmicos que influyen directamente sobre la ecuación de Arrhenius.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2.4)$$

donde:

k = constante de velocidad de reacción (adimensional)

A = constante empírica (adimensional)

R = constante de los gases ($\text{kJ}\cdot\text{gmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T = Temperatura (K)

E = Energía de activación ($\text{kJ}\cdot\text{gmol}^{-1}$)

Uno de ellos tiene influencia sobre la constante pre-exponencial A , aumentando su valor sin un aumento considerado de temperatura. El otro efecto es un aumento de la energía de activación. Existe mucha incertidumbre y polémica acerca de éste tipo de efectos (Kappe, 2004), sin embargo, éstas condiciones aceleran el tiempo de reacción, los efectos son uniformes y el proceso, rápido y reproducible (Shen y Col., 2008).

2.5.4. El proceso de calcinación.

La influencia que tiene el método de obtención del TiO_2 , sobre las características finales del material, repercute en la temperatura de cambio de fase anatasa a rutilo, en estudios de los efecto de tamaño de partícula se obtuvieron cambios a fase rutilo desde los 450°C (Gribb y Banfield, 1997), las diferencias en los diámetros promedio de 11 nm y 6 nm cambian la temperatura de transición a 570°C y 455°C respectivamente (De Farias y Col., 2005). Por otra parte, con la síntesis por precipitación química se obtienen cambios desde aproximadamente 600°C (Bakardjieva y Col., 2005). Además, con diferentes tiempos de envejecimiento se logran cambios a fase rutilo a partir de los 800°C (Hsiang y Lin, 2008); incluso se ha conseguido sintetizar anatasa termoestable, la cual, comienza su transición a fase rutilo hasta 1000°C (Lv y Col., 2011). El tipo de condiciones en que es obtenido el material, afectan directamente en la temperatura transición de fase amorfa a anatasa y después a Rutilo (Neelgund y Col., 2011).

Derivado de lo anterior, no se encuentran antecedentes claros sobre cuál es la "razón única" del cambio de anatasa a rutilo, por lo que el método solvo-hidrotérmico aplicado en esta investigación tampoco tiene antecedentes, es por ello que se implementaran diferentes temperaturas de calcinación, para investigar el efecto de ésta etapa, sobre la presencia de rutilo en los polvos y sus efectos en la actividad fotocatalítica.

2.6. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

Las eficiencias de los semiconductores no dependen solamente de la cantidad de $\cdot\text{OH}$ generado, hay una serie de factores que alteran la eficiencia del semiconductor como: el diseño del reactor, propiedades fotoquímicas de los contaminantes (e intermediarios), turbiedad, pH, temperatura, potencia de la lámpara, recombinación de pares hueco electrón, envenenamiento y/o adsorción, por mencionar algunas.

2.6.1. Reactores fotocatalíticos.

En un reactor fotocatalítico heterogéneo se deben considerar algunos elementos fundamentales: el contaminante, el catalizador y la emisión de fotones (en la adecuada longitud de onda) en un medio oxidante. Se debe garantizar el mezclado completo en sistemas suspendidos, para favorecer el contacto del catalizador con el contaminante y la irradiación (De Lasa y Col., 2005).

Las configuraciones de los reactores a nivel laboratorio, varían dependiendo del objetivo perseguido por la investigación en curso, por ello dejan de lado aspectos importantes como el diseño, materiales de construcción y/o tipo de irradiación. Por ello, algunas investigaciones utilizan al catalizador comercial D P-25 para comparar la actividad fotocatalítica de éste con los catalizadores obtenidos en la investigación en curso (Medina y Col., 2005; Villamil y Col., 2007), independientemente de la configuración del reactor.

Algunos aspectos importantes del diseño de reactores fotocatalíticos incluyen la selección del tipo de irradiación (Tabla 2.2), potencia, eficiencia, distribución espectral, forma, dimensiones, requerimientos de mantenimiento y operación (sistemas de calentamiento y/o enfriamiento). Por otra parte, se debe tomar en cuenta la

configuración geométrica del reactor con respecto a la fuente de irradiación. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el efecto de la luz sobre la mezcla heterogénea dependiendo de la posición en que ésta se encuentre, en el sistema concéntrico solo se tiene una fuente de iluminación e ilumina en todas direcciones, se puede decir que es la configuración más eficiente, al menos energéticamente.

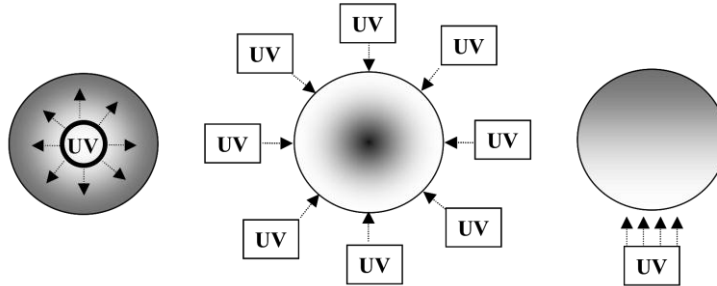


Figura 2.7.- Efecto de atenuación en función de la posición de la lámpara.

Los materiales de construcción de los reactores deben ser adecuados para evitar que los fotones necesarios para excitar al catalizador sean retenidos en el material de construcción, teniendo así, un sistema ineficiente, en la Figura 2.8 se presenta la capacidad de absorción de algunos materiales en la zona UV, se observa que el vidrio común absorbe cerca del 70% de la luz UV irradiada a 300 nm.

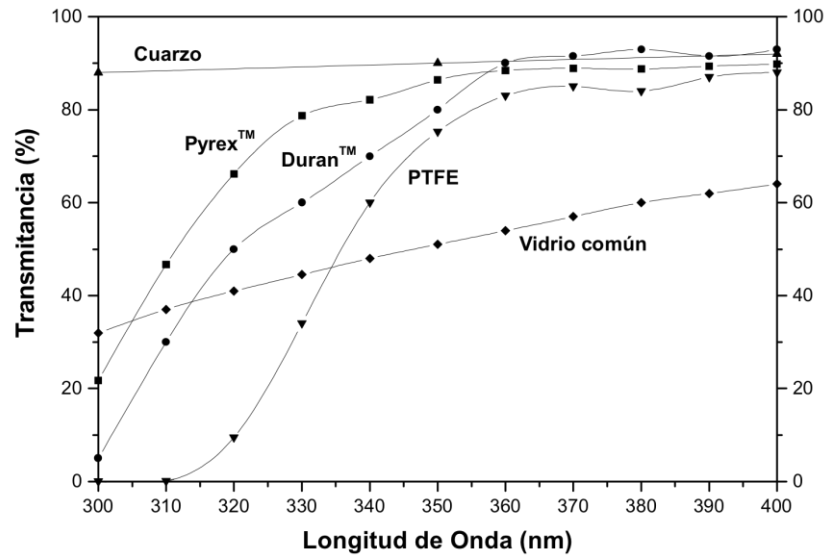


Figura 2.8.- Transmitancia de diferentes materiales válidos para reactores fotocatalíticos.

Para mejorar la eficiencia en los sistemas de reacción y aumentar la captación de fotones, se han sugerido algunas alternativas que consisten en la implementación de sistemas de reflexión parabólica, recubrimientos con películas reflectoras o arreglos de lámparas (Blanco y Col., 2001).

Es indudable que la viabilidad de implementar un proceso de FH estará en función del menor costo de operación, en este contexto, los sistemas solares serían los mejores; sin embargo, no todos los semiconductores comerciales pueden activarse con luz visible y aumentarían los costos al implementar catalizadores "especiales". Por ello, otra alternativa es la de utilizar luz tipo UV-A, en sistemas de bajo consumo energético que puedan ser alimentadas por energía solar, además disminuyen los riesgos de lesiones por exposición a radiación ionizante (UV-B, UV-C).

En el diseño del reactores fotocatalíticos se debe tomar en cuenta si operan con catalizadores soportados o suspendidos; en el primero de los casos destacan las variables geométricas del reactor, el efecto de envenenamiento del catalizador y los fenómenos de interfase entre las películas y los contaminantes; en el segundo de los casos, el desempeño de la actividad fotocatalítica dependerá de las propiedades coloidales que el catalizador mantenga en la suspensión, donde las variables como potencial Z, densidad de partícula y tamaño de partícula, serán determinantes en los

fenómenos de la interfase y condiciones homogéneas de la suspensión (Fernández, 2003).

2.6.2. Condiciones de reacción.

En los sistemas de reacción suspendidos, al aumentar la concentración del catalizador, se tienen mas centros activos disponibles y por lo mismo una velocidad de degradación mayor; sin embargo, el dicho aumento llega a un punto de saturación donde, el uso de concentraciones mayores a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, disminuyen la capacidad de degradación del sistema. En la Figura 2.9 se puede observar que el incremento de absorción de fotones en el medio está en función de la concentración del catalizador, como consecuencia, disminuye la distancia de penetración de luz (Cortés y Col., 2009).

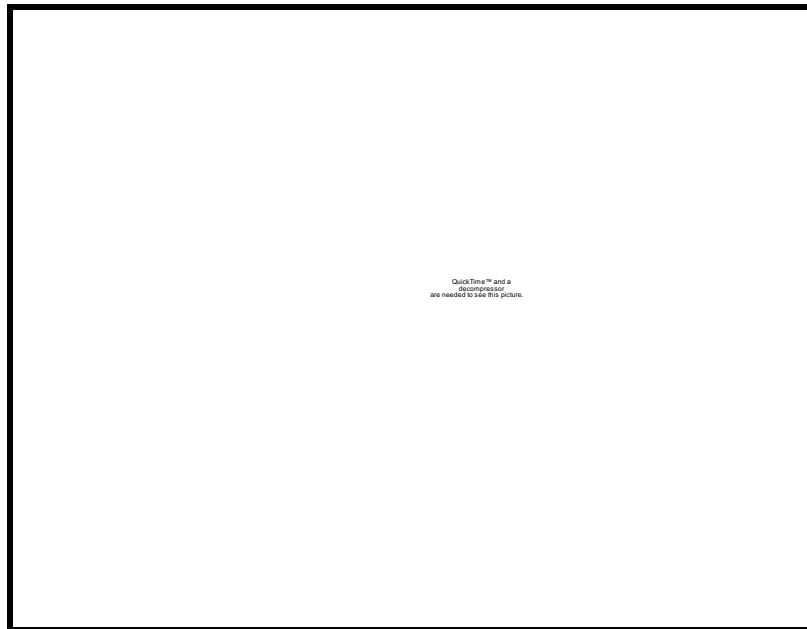


Figura 2.9.- Intensidad de la atenuación de la luz para diferentes concentraciones de catalizador D P-25.

Un efecto similar se tiene con el aumento en la concentración del contaminante, lo cual disminuiría la disponibilidad de fotones, esto en función de las propiedades fotoeléctricas del mismo y sus intermediarios.

2.6.3. *Cinética química y constantes de reacción.*

El estudio de las cinéticas de reacción, nos permiten visualizar la dependencia de la degradación del contaminante respecto a su misma concentración en función del tiempo. Los resultados experimentales se grafican de tal forma que, se puedan ajustar los datos a algún modelo cinético de degradación. La dependencia de la concentración en función del tiempo tiene un comportamiento diferencial, la ecuación (2.5) es la expresión generalizada, dependiendo del valor de n , se considerará el orden de reacción.

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (2.5)$$

Así por ejemplo, una reacción de orden cero, es independiente de la concentración remanente del reactivo. Según el valor de n , la ecuación (2.5) se integra y se ajusta a modelos lineales, donde se pueden obtener los valores de la pendiente, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se resumen las ecuaciones diferenciales, ya integradas, indicando los parámetros que deberán ser graficados para determinar por medio de una regresión lineal, el orden de reacción que mejor se ajuste al sistema. Con ello se obtiene el valor experimental de la constante de velocidad de reacción y se puede saber que tan rápido es la degradación en el sistema de estudio.

Tabla 2.5.- Expresiones integradas para varios órdenes de reacción.

| Orden | Ecuación diferencial | Ecuación integrada | Parámetros para graficar |
|-------|---------------------------------|---|--|
| 0 | $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$ | $[A]_t = [A]_0 - kt$ | $[A]_t$ vs t pendiente = $-k$ |
| 1 | $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$ | $\log[A]_t = \log[A]_0 - kt$ | $\log[A]_t$ vs t pendiente = $-k$ |
| 2 | $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$ | $\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ | $\frac{1}{[A]_t}$ vs t pendiente = $+k$ |
| 3 | $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^3$ | $\frac{1}{[A]_t^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt$ | $\frac{1}{[A]_t^2}$ vs t pendiente = $+2k$ |
| 1/2 | $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^{1/2}$ | $[A]_t^{1/2} = [A]_0^{1/2} - \frac{1}{2}kt$ | $[A]_t^{1/2}$ vs t pendiente = $-\frac{1}{2}k$ |
| 3/2 | $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^{3/2}$ | $\frac{1}{[A]_t^{1/2}} = \frac{1}{[A]_0^{1/2}} + \frac{1}{2}kt$ | $\frac{1}{[A]_t^{1/2}}$ vs t pendiente = $+\frac{1}{2}k$ |

Las reacciones fotocatalíticas tienen interacciones entre el contaminante y el catalizador, la concentración de cada uno influye en la concentración del otro y por tanto, en la velocidad y orden de reacción. De acuerdo con ello, se propone la reacción $A + B \rightarrow$ PRODUCTOS, donde A es la concentración del contaminante y B es la concentración de catalizador y la tasa de velocidad sería como sigue:

$$tasa = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (2.6)$$

donde α es el orden de reacción con respecto a A y β es el orden de reacción con respecto a B, el orden total de la reacción es $n = \alpha + \beta$

Es complicado estudiar ambos efectos al mismo tiempo y establecer los valores de α y β (independientes). Por ello, se supone que la concentración del catalizador no cambia y se mantiene en exceso, entonces $[B]^\beta$ se considera constante y el orden de reacción se deriva directamente del valor de α ; la influencia de los productos intermedios quedan incluidos en la constante de velocidad calculada por el modelo. Debido a esta suposición, se pueden utilizar las ecuaciones integradas de los modelos cinéticos mencionados en la Tabla 2.5 solamente se debe hacer referencia a un

"pseudo orden", con lo cual se "consideran" los efectos de la concentración del catalizador e intermediarios (Robson, 2004).

CAPÍTULO 3
METODOLOGÍA

3.1. OBTENCIÓN DEL TiO_2 POR SÍNTESIS SOLVO-HIDROTÉRMICA ASISTIDA POR MICROONDAS.

La ruta de síntesis establecida en ésta investigación, consta de varias etapas:

- Síntesis en microondas
- Secado
- Calcinado
- Molienda y tamizado.

Cada una de ellas mantiene condiciones y consideraciones que es necesario desarrollar. Un diagrama de flujo de la ruta de síntesis se muestra en la Figura 3.1.

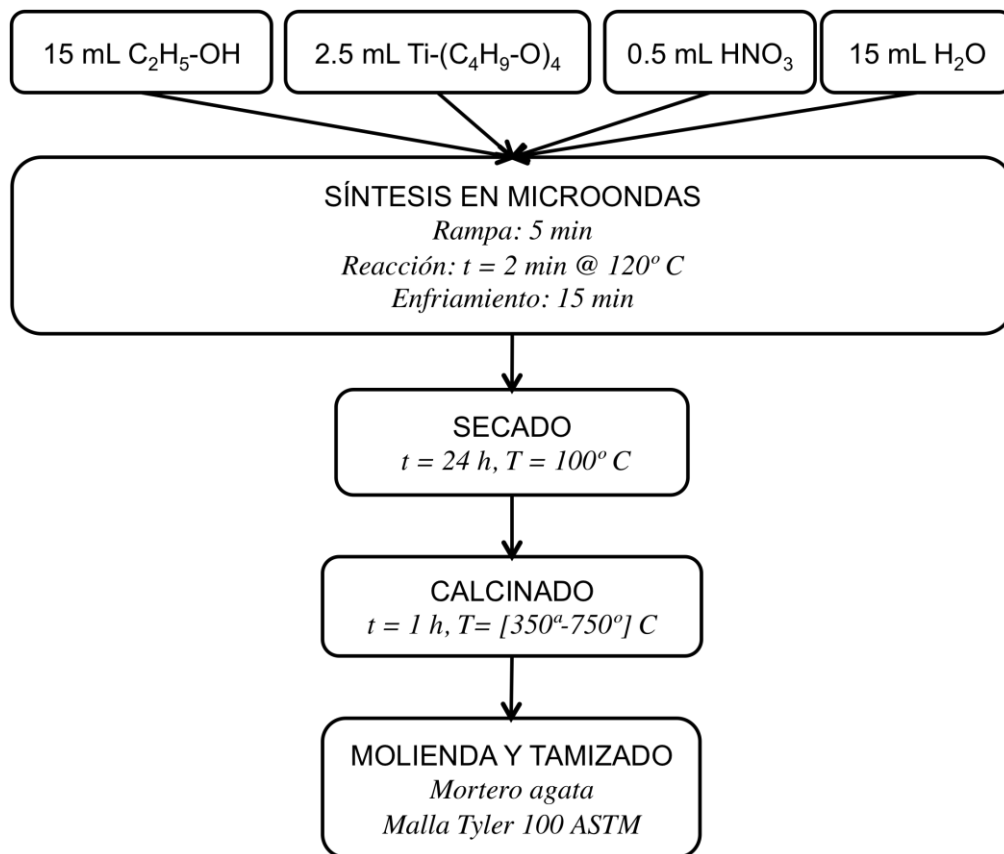


Figura 3.1.- Diagrama de flujo de la metodología usada para la síntesis de TiO_2 .

Síntesis en microondas.

Se uso el reactor de microondas marca Anton Parr modelo Multiwave 3000. La potencia del reactor se ajusto en 600 W y se utilizaron 4 autoclaves del rotor en cada

prueba. El proceso de reacción fue realizado considerando los siguientes tres tiempos; rampa de calentamiento de 5 min, reacción de 2 min a 120° C y de enfriamiento 15 min (Caudillo, 2011).

Las cantidades utilizadas de los precursores fueron: 15 mL alcohol etílico al 96% (38.34% en peso), 2.5 mL de butóxido de titanio Sigma Aldrich grado reactivo 96% (8.10% en peso), 0.5 mL de ácido nítrico J. T. Baker al 65.5% (1.5% en peso) y 15 mL de agua desionizada (50.15% en peso). De los reactivos que se utilizaron, ninguno fue tratado o purificado.

Secado.

La suspensión obtenida en el microondas se vertió en cápsulas de porcelana, ingresando éstas en un horno FELISA durante 24 h a 100° C.

Calcinado.

Para la etapa de calcinado, se realizó un estudio preliminar basado en un diseño experimental 2^2 , utilizando las variables tiempo (0.5 h y 1 h) y temperatura (550° C y 650° C). Los polvos fueron identificados conforme a la temperatura y el tiempo de calcinación considerando como variables de respuesta el contenido de anatasa y tamaño de cristal formado, las cuales fueron determinadas por medio de la metodología de Spurr y Myers (1957) y la ecuación de Scherrer respectivamente, en ambos casos tomando datos del análisis de DRX (epígrafe 2.4).

Tabla 3.1.- Identificación de los catalizadores en análisis preliminar.

| Temperatura (°C) | Tiempo (h) | |
|------------------|------------|-------|
| | 0.5 | 1 |
| 550 | 550-0.5 | 550-1 |
| 650 | 650-0.5 | 650-1 |

Derivado de los resultados obtenidos en el estudio preliminar del calcinado y con base en estudios previos en los cuales se estableció que la fase anatasa se presenta en el orden de los 400° C, se ingresaron los polvos en una mufla FELISA, donde el tratamiento térmico se realizó a las temperaturas de 350° C, 400° C, 450° C, 550° C,

650° C y 750° C durante una hora, reservando una muestra de catalizador sin calcinación (blanco).

Molienda y tamizado.

Posterior al proceso de tratamiento térmico, a cada muestra de TiO₂ obtenida se le realizó molienda manual en un mortero de ágata, hasta obtener un aglomerado de material menor a 150 μm, lo cual se alcanzó utilizando un tamiz Tyler calibre 100 ASTM.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SINTETIZADO.

A los catalizadores obtenidos, se les realizaron las siguientes técnicas de caracterización:

Difracción de Rayos X (DRX).

Las muestras se secaron a 100° C durante 24 h, enfriadas y desecadas durante 4 h. El análisis se realizó en un difractómetro de polvos de Rayos X marca SIEMENS modelo D500, con cátodo de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Los polvos fueron escaneados con irradiación CuK α (40 kV, 45 mA), en el intervalo [5°- 85°] en la escala 2 θ , con pasos de 0.020° en lapsos de 0.6 s.

Los difractogramas fueron analizados con el software Origin 8.0 y Jade 5, obteniendo información cualitativa y cuantitativa sobre los porcentajes de las fases cristalinas anatasa/rutilo utilizando la ecuación empírica de Spurr y Myers (1957). El cálculo del tamaño de cristal fue obtenido con la ecuación de Scherrer, en base a un ajuste de datos en los planos (101) y (110) para anatasa y rutilo respectivamente.

Análisis BET para área superficial específica.

Las muestras se prepararon secando los polvos en horno durante 24 h a 100° C y fueron ventiladas con argón en el porta muestras durante 30 min a 120° C. Se utilizó el equipo Quantasorb Jr. el cual se basa en el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los polvos fueron soportados sobre un porta muestras de carbono y recubiertas por una película de cobre. El equipo utilizado fue un microscopio marca JEOL modelo 6400. Las micrografías se realizaron a varias escalas de 1000x, 2,000x, 3500x, 5,000x, 10,000x y 20,000x, generando resolución en escalas desde 20 μm hasta 2 μm . Se utilizó el software Lince para estimar las longitudes de los catalizadores.

Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).

En el caso de las mediciones en los polvos se suspendieron 3 mg de catalizador en 1.5 g de KBr utilizando un mortero de ágata; con la mezcla se formaron pastillas en una prensa japonesa aplicando 2.5 Ton de presión. Las pastillas se produjeron por duplicado. Se ajustó el equipo de IR para que realizara 8 mediciones en cada pastilla, por ello los espectros obtenidos corresponden a la transmitancia promedio de 16 mediciones. El equipo utilizado fue un espectro marca Perkin Helmer modelo SPECTRUM 400. Para los ajustes y ediciones de la base de datos, se utilizó el software Spectrum.

3.3. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

Se utilizaron dos sistemas de reacción durante la evaluación de la actividad fotocatalítica y cada una de las muestras tomadas tuvieron un tratamiento específico con el cual se logró medir la concentración de colorante y estimar las cinéticas.

Sistemas de reacción.

Sistema de reacción I (SR-I).- Este sistema de reacción consta de un reactor tubular batch, vertical, con espacio anular de reacción, sistema de enfriamiento externo y 0.2 L de capacidad. La fuente de irradiación es una lámpara marca Tecnolite modelo F6T5BLB de 6 W, la cual emite radiación UV-A y se localiza al centro del reactor (Cortés y Col., 2008). El suministro de aire al reactor se realiza por medio de tres boquilla ubicadas en el fondo del reactor, el cual además de suministrar el correspondiente oxígeno para la oxidación de los radicales, genera agitación que provoca que el catalizador se mantenga en suspensión. La reacción de degradación, se

lleva a cabo en el espacio entre la lámpara y la pared interna del reactor, en el cual hay una distancia de 1 cm.

QuickTime™ and a
decompressor
are needed to see this picture.

Figura 3.2.- Configuración del sistema de reacción I (SR-I).

Sistema de reacción II (SR-II).- Sistema de reacción que consta de un reactor tubular batch, vertical, con espacio anular de reacción y 0.35 L de capacidad. La fuente de irradiación es una lámpara marca Tecnolite modelo F8T5BLB de 8 W, la cual emite radiación UV-A y se localiza al centro del reactor. El suministro de oxígeno para la oxidación de radicales en el reactor, se realiza por medio de un difusor de burbuja fina inmerso, el sistema de agitación consiste en un agitador magnético al fondo del reactor que, aunado al burbujeo del aire, mantienen al catalizador en suspensión. La reacción de degradación, se lleva a cabo entre la lámpara y la pared interna del reactor, en el cual hay una distancia de 1.5 cm. Tiene un volumen muerto (sin irradiación) de aproximadamente 40 mL al fondo del reactor.



Figura 3.3.- Sistema de reacción II

Actividad fotocatalítica.

En ambos reactores, las evaluaciones fotocatalíticas se realizaron con una concentración de colorante AA9 de 20 ppm y catalizador de 1000 ppm. No se realizó control de la temperatura y la variable principal fue la capacidad de remoción de cada tipo de catalizador utilizado en la prueba. El inicio de la prueba se realiza con el suministro de aire en el reactor; de forma paralela en un matraz se coloca la solución a degradar y se adiciona el catalizador, una vez que se encuentra perfectamente suspendido el catalizador, se vierte la mezcla en el reactor. Se tomó una muestra de 3 mL antes de la mezcla del catalizador con el colorante (tiempo cero) y después cada 15 min hasta 3 h de reacción o decoloración completa del AA9.

Tratamiento de muestras.

Las muestras se dejaron reposar durante 24 h para la sedimentación del catalizador, posterior a la sedimentación se retiró el clarificado y se realizaron diluciones 2:25 con el fin de evitar desviaciones a la ley de Beer; a las soluciones formadas se les determinó la absorbancia en el rango de 300 hasta 750 nm. Para tal efecto se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis marca JENWAY modelo 6505, con celda de cuarzo de 1 cm

de paso. Los resultados de absorbancia a los diferentes tiempos, se convirtieron a concentración a través de la correspondiente curva de calibración y se graficaron contra el tiempo de reacción. Las diversas curvas obtenidas se ajustaron a diferentes modelos cinéticos.

3.3.1. INTERACCIONES NO FOTOCATALÍTICAS.

Con el fin de determinar los niveles de degradación por la actividad fotocatalítica, se realizaron pruebas de fotólisis y adsorción.

Fotólisis.

El estudio consistió en verter 200 mL de una solución con colorante AA9 a 20 ppm, dentro del sistema de reacción I y sin adición de catalizador, se inició con la irradiación con luz UV durante 2.5 horas e igualmente que en las pruebas de degradación fotocatalítica, la toma de muestra se hizo cada 15 min.

Adsorción.

En un vaso de precipitados de 1 L, se mezclaron 400 mL de solución de colorante AA9 a 20 ppm con 0.4 g de catalizador, posterior a la mezcla se inició el proceso de agitación con un agitador mecánico a 125 rpm durante 90 min, la toma de muestra fue cada 15 min.

Temperatura.

Debido a la necesidad que existió de conocer la temperatura a la cual se llevó la reacción, esta se midió con un termopar cada 30 segundos, y los datos obtenidos se almacenaron en una tarjeta de adquisición de datos marca Pasco modelo Xplorer GLX.

CAPÍTULO 4
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. RESULTADOS DEL ANÁLISIS PRELIMINAR, TEMPERATURA Y TIEMPO DE CALCINACIÓN.

Como primera instancia se muestran los resultados correspondientes al análisis preliminar de la metodología de la propuesta del diseño experimental (sección 3.1). En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas obtenidos por DRX, de los cuatro catalizadores sintetizados, además del difractograma correspondiente al catalizador comercial Degussa P-25 y los PDF (*Powder Diffraction Files*) correspondientes al dióxido de titanio en sus fases anatasa y rutilo. Los cálculos del tamaño de cristal, la posición del valor máximo del plano en el ángulo 2θ , el porcentaje de fase y la correlación del ajuste al modelo gaussiano se muestran en la Tabla 4.1.

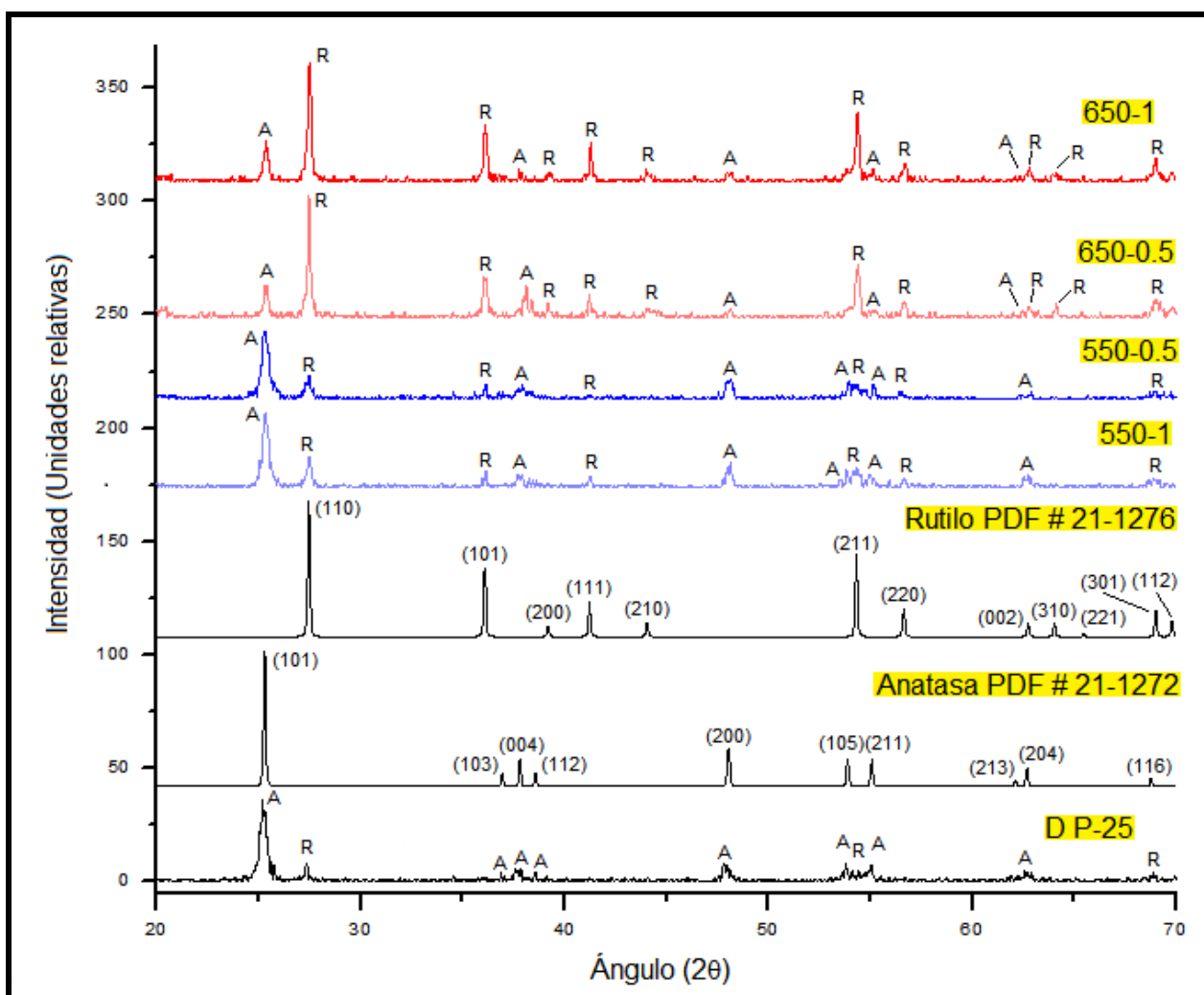


Figura 4.1.- Difractogramas de los catalizadores sintetizados en el análisis preliminar

En la Figura 4.1 se observa que en el material calcinado a 550° C y 0.5 h (550-0.5), se encuentran presentes las fases anatasa y rutilo, siendo la fase anatasa la de mayor presencia, ya que pico en el plano característico (101) es más intenso que el pico en el plano (110) del rutilo y, de acuerdo con la Tabla 4.1, tiene un porcentaje de anatasa de 75.49 % y un tamaño de cristal de 20.67 nm. El catalizador 550-1 tiene mayor cristalinidad en comparación con el 550-0.5, lo cual se observa en los planos (101), (004), (200) y (204) de anatasa al ser más agudos, intensos, y con mejor definición; esto se corrobora de acuerdo con los datos evaluados en la Tabla 4.1, en donde se observa que se tiene un aumento de casi 2 % en el tamaño de cristal, por lo que se corrobora que el tiempo de calcinación influye en la cristalinidad del material. Por otra parte, este aumento en el tiempo de calcinación, incrementa la presencia de rutilo en el TiO₂ hasta 32.76 % y disminuye el porcentaje de anatasa a 67.24 %, lo que se puede apreciar en los planos (110), (101) y (111) de rutilo, al incrementar su tamaño y definición.

Tabla 4.1.- Tamaño de cristal y porcentaje de fases, obtenido por DRX.

| Catalizador | Tamaño de cristal anatasa (nm) | Plano A-(101) (2θ) | Anatasa % | Correlación de datos (R ²) | Tamaño de cristal / partícula de rutilo (nm) | Plano R-(110) (2θ) | Rutilo % | Correlación de datos (R ²) |
|----------------|--------------------------------|--------------------|-----------|--|--|--------------------|----------|--|
| 550-0.5 | 20.67 | 25.31 | 75.49 | 0.9664 | 58.32 | 27.43 | 24.51 | 0.8373 |
| 550-1 | 21.08 | 25.33 | 67.24 | 0.9635 | 81.50 | 27.46 | 32.76 | 0.9389 |
| 650-0.5 | 29.74 | 25.34 | 19.65 | 0.9650 | 100.77 | 27.48 | 80.35 | 0.9867 |
| 650-1 | 32.87 | 25.34 | 17.83 | 0.9110 | 122.82 | 27.46 | 82.17 | 0.9564 |
| D P-25 | 20.40 | 25.21 | 78.66 | 0.9615 | 135.79 | 27.32 | 21.34 | 0.7772 |

Para el catalizador 650-0.5, se observa en la Figura 4.1 la presencia de las fases anatasa y rutilo, esta vez con respecto a los catalizadores calcinados a 550° C (550-0.5, 550-1), el pico en el plano (101) de anatasa tiene menor intensidad que el pico en el plano (110) de rutilo, lo cual corresponde a un porcentaje de anatasa de 19.65 % y tamaño de cristal de 29.74 nm (Tabla 4.1). El catalizador 650-1 tiene mayor cristalinidad en comparación con el catalizador 650-0.5, lo cual es notable en ambas fases. En la fase anatasa hay un aumento en el tamaño de cristal en 3.13 nm, a pesar de tener un

decremento en el porcentaje, notable en los planos (101) y (004); en el rutilo hay un aumento en la intensidad y definición de los picos en los planos (110), (101), (111), (211) y (112), con ello aumenta el porcentaje de rutilo y el tamaño de cristal, el cual excede los valores de aplicación de la ecuación de Scherrer y podría ser considerado como tamaño de partícula (Ramón, 2007).

El catalizador D P-25 presenta combinación de fases anatasa y rutilo, siendo anatasa, la fase de mayor presencia, con un porcentaje de 78.66 %, valor que ha sido reportado por Bakardjieva y Col., (2005). El catalizador D P-25 es comparable con el catalizador 550-0.5, ya que de acuerdo con ambos difractogramas, son similares las formas y tamaño de cristal; sin embargo, el D P-25 tiene un tamaño de cristal de rutilo del orden 135 nm (lo cual puede ser interpretado como tamaño de partícula), el cual es mayor en 77 unidades al tamaño de cristal del catalizador 550-0.5, ambos cálculos realizados por medio de la ecuación de Scherrer.

Los resultados de la caracterización por DRX, pueden presentar ligeras variaciones en los ángulos en donde se presentan los picos principales, así en los PDF's consultados, los planos (101) de anatasa y (110) de rutilo se localizan en $2\theta = 25.28^\circ$ y $2\theta = 27.44^\circ$ respectivamente; sin embargo, los valores obtenidos en las mediciones, corresponden con los ángulos $25.33^\circ \pm 0.012^\circ$ y $27.46^\circ \pm 0.021^\circ$ para anatasa y rutilo respectivamente. Estas variaciones pueden ser atribuidas al tipo de equipo de DRX, a la técnica de muestreo, calidad de la muestra, cantidad de datos adquiridos o bien, al software utilizado para la edición de las bases de datos (Ramón, 2007).

En la Figura 4.2 se observa un incremento de fase rutilo conforme aumentan las condiciones de tiempo y temperatura de calcinación. En los catalizadores calcinados a 550°C se percibe un cambio en el porcentaje de fases (por efecto del tiempo) en el orden de 8.25 % ($\%_{\text{prom}} \pm 4.125$); sin embargo, en los polvos calcinados a 650°C el cambio en el porcentaje de fase es menor, en el orden de 1.82 % ($\%_{\text{prom}} \pm 0.91$) y el gradiente del tiempo de calcinación prácticamente no tiene impacto sobre la formación del rutilo, ya que la incertidumbre de los cálculos es mayor que la diferencia reportada, en el orden de 2.7 % ($R^2 \pm 0.027$).

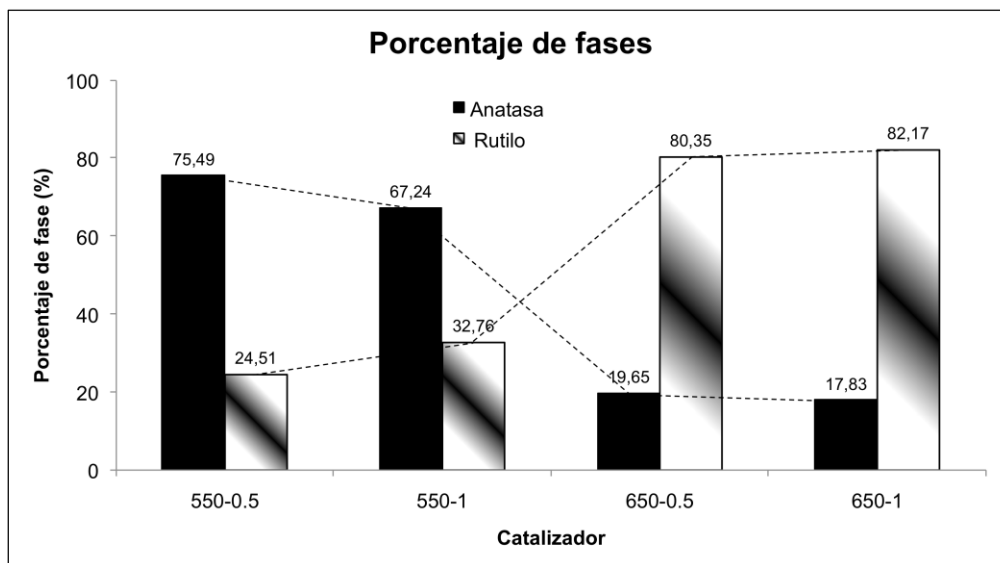


Figura 4.2.- Porcentajes de fases anatasa y rutilo, efecto de T y t.

En el caso del tamaño de cristal, en la Figura 4.3 se observa como aumentan los tamaños de los cristales conforme aumenta el tiempo y la temperatura de calcinación, siendo mas notable el efecto por cambio en la temperatura.

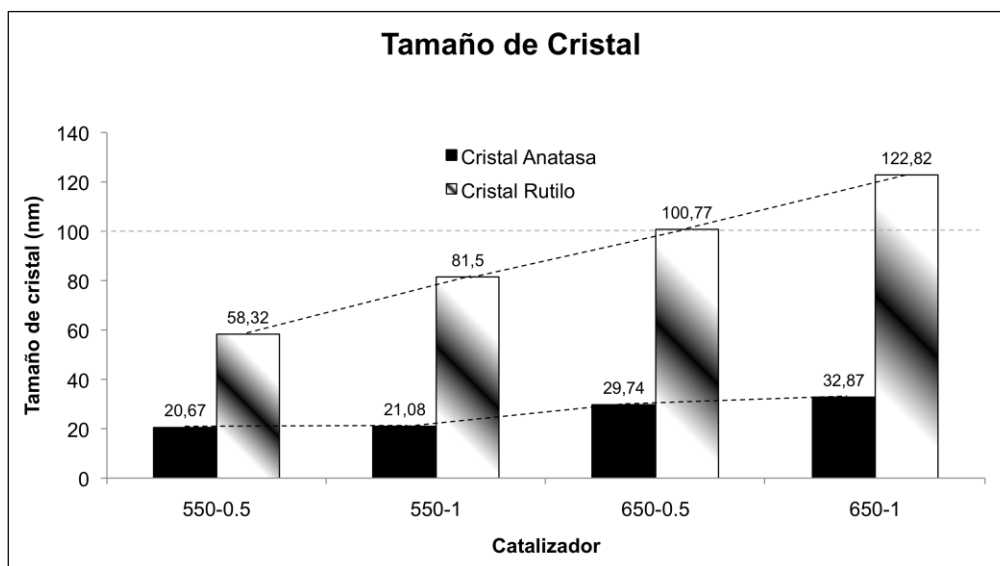


Figura 4.3.- Tamaño de cristal de anatasa y rutilo, efecto de T y t.

El crecimiento en el tamaño de cristal de rutilo, por efecto del incremento en el tiempo de calcinación fue del orden de los 23.18 nm (550-0.5 a 550-1.0), mientras que para el incremento en la temperatura de calcinación fue del orden de 42.45 nm (550-0.5

a 650-0.5). El crecimiento en el cristal de anatasa por incremento en el tiempo de calcinación tiene diferencias que rondan en el orden de 0.41 nm (550-0.5 a 550-1.0) y 3.13 nm (650-0.5 a 650-1), las cuales prácticamente no tiene efectos significativos en el tamaño de cristal, ya que la incertidumbre generada por el cálculo de los datos es mayor que la variabilidad entre cada medición. Por otra parte, el crecimiento por efectos de la temperatura fue en el orden de 9.07 nm (550-0.5 a 650-0.5) y 11.79 nm (550-1 a 650-1). Comparando los crecimientos anteriormente descritos, se observa que el cristal de fase rutilo crece más rápidamente que la anatasa para ambas condiciones, lo cual es debido a que los cristales de anatasa, son susceptibles a convertirse en rutilo, contribuyendo esto, con el incremento en el tamaño de cristal (de rutilo) y su concentración (Bakardjieva y Col., 2005).

Con este análisis preliminar se demostró que las condiciones de tiempo a 1 h de calcinación mejoran las propiedades cristalográficas del TiO_2 , por ello se definió que con éste tiempo serían sintetizados los demás catalizadores.

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL TiO_2 SINTETIZADO.

En esta parte del capítulo se exponen los resultados obtenidos de los análisis de DRX, BET y MEB, los cuales complementarán la discusión de los resultados obtenidos por la evaluación de actividad fotocatalítica.

Difracción de rayos X (DRX).- En la Figura 4.4 se muestran los difractogramas obtenidos para los diferentes catalizadores sintetizados y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. En ésta se observa el efecto de la temperatura sobre las fases cristalinas en los polvos sintetizados, los cuales van desde condiciones amorfo/anatasa (T-100, T-350, T-400, T-450), anatasa/rutilo (T-550, T-650), hasta rutilo (T-750); con el fin de tener parámetros de referencia, se incluyó el análisis del catalizador comercial D P-25.

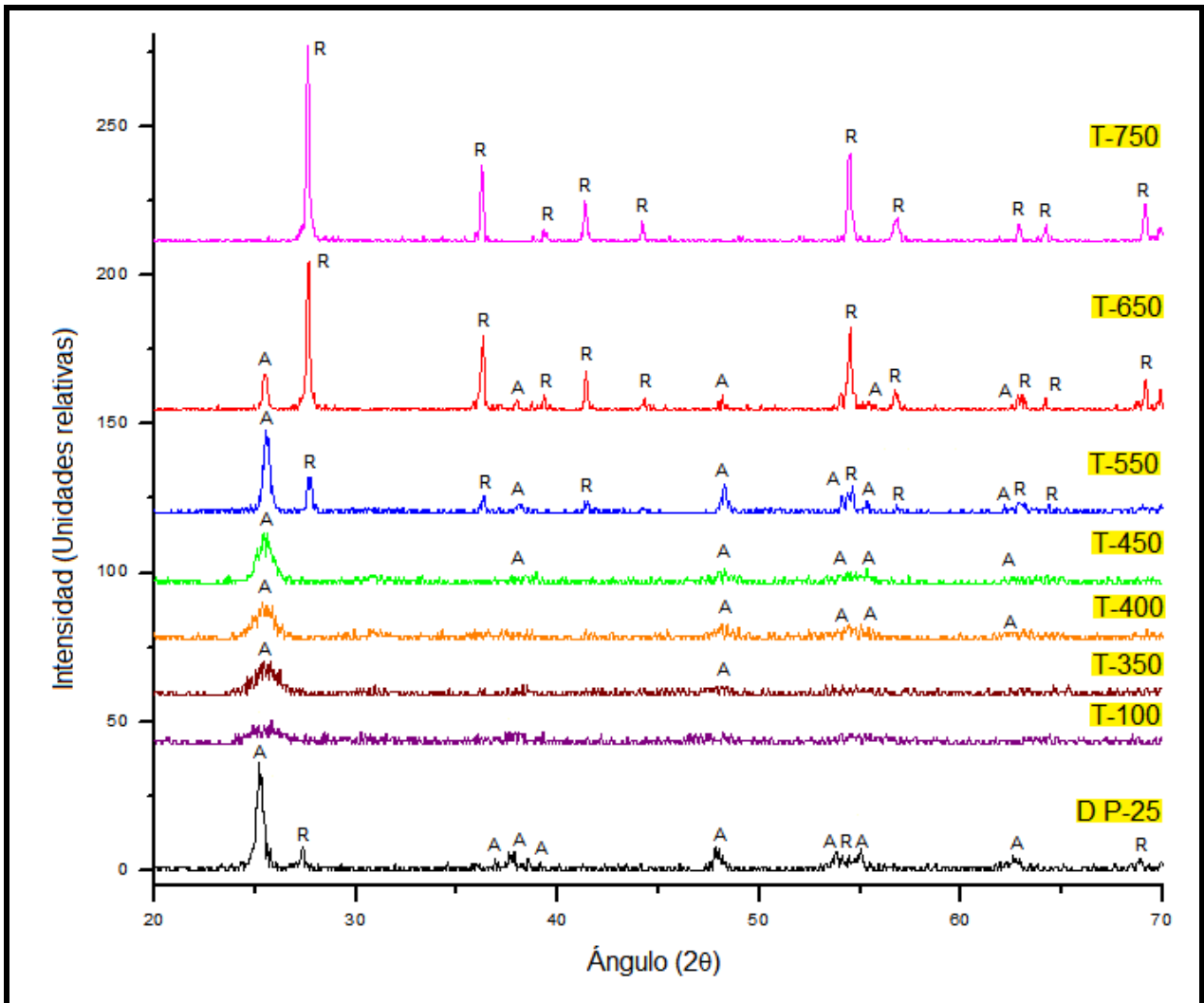


Figura 4.4.- Difractogramas de los catalizadores calcinados durante una hora a diferentes temperaturas.

De forma general, se observa que la orientación en el plano (101) de anatasa ($2\theta = 25.28^\circ$) aumenta con la temperatura desde 100°C hasta 450°C , lo cual implica que el catalizador obtenido tenga mayor cristalinidad a mayor temperatura. A partir del catalizador T-550, se observa la presencia de la fase rutilo ($2\theta = 27.44^\circ$), la cual aumenta con la temperatura, así mismo la cristalinidad en la fase anatasa. Para la temperatura de 650°C se observa una disminución en la presencia de la fase anatasa y un incremento de la fase rutilo. A partir de la temperatura de 750°C desaparece completamente la fase anatasa y solamente se presenta la fase rutilo.

Analizando los resultados del catalizador T-100, se muestra una banda sobre el ángulo $2\theta = 25.28^\circ$, lo cual es indicio de la orientación de los planos cristalográficos en fase anatasa, con ello, se genera la posibilidad de obtener la fase directamente del microondas con tamaño de cristal del orden de 4.9 nm (Tabla 4.2), secado a 100°C y evitando la etapa de calcinación; sin embargo, la condición amorfa prevalecería en el catalizador.

Los catalizadores T-350, T-400 y T-450 presentan difractogramas similares cuyos planos, se encuentran orientados en fase anatasa y no forman picos definidos en todas sus orientaciones, por ello se consideran materiales con poca cristalinidad, inclusive podrían ser clasificados como amorfo/anatasa. Por otra parte, los tamaños de cristal aumentan en función de la temperatura, siendo de carácter nanométrico.

Tabla 4.2.- Tamaño de cristal y porcentajes de fases obtenidos por DRX.

| Catalizador | Tamaño de cristal anatasa (nm) | Plano 101 (2θ) | % Anatasa | Correlación de datos (R^2) | Tamaño de cristal / partícula de rutilo (nm) | Plano 110 (2θ) | % Rutilo | Correlación de datos (R^2) |
|-------------|--------------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------------|--|-------------------------|----------|--------------------------------|
| T-100 | 4.90 | 25.56 | -- | 0.6251 | -- | -- | -- | -- |
| T-350 | 5.63 | 25.54 | -- | 0.8552 | -- | -- | -- | -- |
| T-400 | 6.89 | 25.44 | -- | 0.904 | -- | -- | -- | -- |
| T-450 | 9.04 | 25.48 | -- | 0.9389 | -- | -- | -- | -- |
| T-550 | 21.50 | 25.54 | 63.31 | 0.9591 | 98.85 | 27.68 | 36.69 | 0.9808 |
| T-650 | 31.32 | 25.48 | 16.38 | 0.9684 | >100 | 27.62 | 83.62 | 0.9800 |
| T-750 | -- | -- | -- | -- | >100 | 27.59 | -- | 0.9765 |
| D P-25 | 20.40 | 25.21 | 78.66 | 0.9615 | >100 | 27.32 | 21.34 | 0.7772 |

El material calcinado a 550°C tiene combinación de fases, anatasa (63.31 %) y rutilo (36.69 %). Los picos en los planos de ambas se encuentran mejor definidos, con ello se deduce que el material tiene mayor cristalinidad (respecto a los catalizadores anteriores) y se corrobora con los datos de la Tabla 4.2, ya que el tamaño de cristal de anatasa aumenta en 12.46 nm (respecto al T-450) y la fase rutilo se presenta con un tamaño de cristal de 98.85 nm.

El catalizador T-650 también presenta las fases anatasa (16.38 %) y rutilo (83.62 %). La cristalinidad en el material aumenta ya que los picos en los planos de ambas fases se encuentran definidos y se corrobora con los datos de la Tabla 4.2, ya que el tamaño de cristal de anatasa aumenta en 9.82 nm (respecto al T-550) y la fase rutilo se presenta con un tamaño de cristal mayor a 100 nm.

Con el tratamiento térmico a 750° C se presenta solamente la fase rutilo, los picos de sus planos aparecen bien definidas, derivando en un material altamente cristalino y obteniendo valores del tamaño de cristal mayores a 100 nm.

Área superficial específica BET.- Los resultados del área superficial se resumen en la Figura 4.5 donde se observa que ésta disminuye conforme aumenta el valor de la temperatura calcinación, teniendo valores de 125.6 m²·g⁻¹ para el catalizador T-100 sin tratamiento térmico, hasta 1.1 m²·g⁻¹ para el catalizador tratado térmicamente a 750° C.

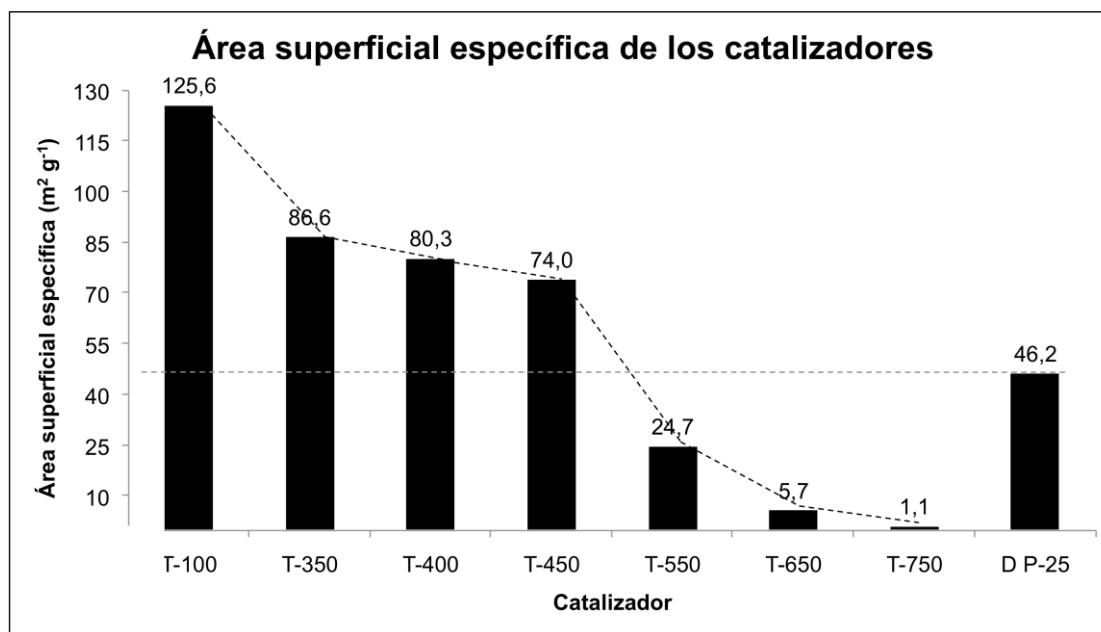


Figura 4.5.- Área superficial específica de los catalizadores.

Las áreas superficiales que se reportan para los catalizadores T-350, T-400 y T-450, (86.6 m²·g⁻¹, 80.3 m²·g⁻¹ y 74.0 m²·g⁻¹ respectivamente) corresponden con el aumento en la cristalinidad de la fase anatasa. Comparando las áreas superficiales

obtenidas para los catalizadores tratados térmicamente a 450° C y 550° C (T-450 y T-550 respectivamente), se observa que existe una disminución abrupta en ésta, del orden de 50 m²·g⁻¹, lo cual es atribuible al aumento de la fase rutilo en los polvos (Bakardjieva y Col., 2005).

Cabe destacar que el valor del área D P-25 para una concentración del orden de 21.4 % de rutilo, se encuentra entre los valores medidos para los catalizadores T-450 y T-550, en donde no se encuentra la fase rutilo y un 36.7 % respectivamente, lo cual coincide con los porcentajes de fases y tamaño de cristal de anatasa.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).-Las imágenes obtenidas por MEB se muestran en la Figura 4.6 y Figura 4.7. Estas figuras agrupan micrografías que tienen el objetivo de contrastar el efecto de la temperatura sobre la morfología del catalizador obtenido. En la Figura 4.6, se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores T-100, T-400 y T-750, en escalas de 1000x y 10000x, esto con la finalidad de observar sus efectos a temperaturas extremas e intermedia (100° C, 750° C y 400° C respectivamente). En la Figura 4.7 se muestra una segunda serie de micrografías en la cual se consideran los efectos de la temperatura en intervalos de 100° C, excluyendo las imágenes del primer grupo.

En las imágenes correspondientes a la escala 1000x de la Figura 4.6, se observa que en los catalizadores obtenidos a diferentes temperaturas existe una estratificación en los tamaños de los aglomerados (notables desde 1 μm hasta mayor de 20 μm), además de presentar morfologías irregulares. También se observa que conforme se incrementa la temperatura, crece la presencia de aglomerados de mayor tamaño. En la micrografía del catalizador T-100 se observa aglomerados de forma poliédrica con tamaños menores a 1 μm hasta 20 μm, mientras que en la micrografía del catalizador T-400, se observa el incremento en el número y tamaño de aglomerados mayores a 20 μm, efecto que todavía es mas notorio en catalizador T-750. Por otra parte, correlacionando los valores del área superficial, se le puede adjudicar la disminución de ésta a la presencia aglomerados de mayor tamaño.

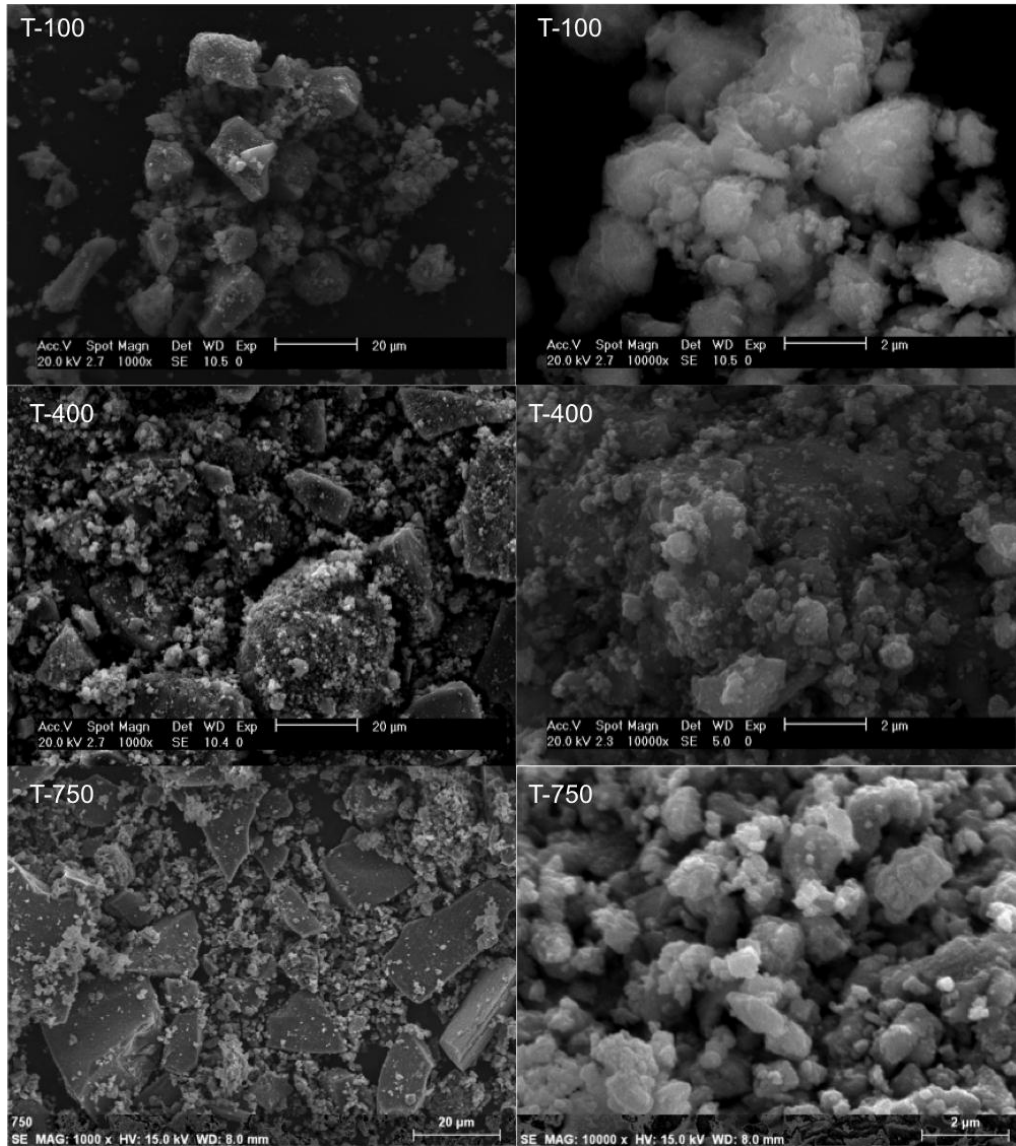


Figura 4.6.- Micrografías por MEB a 1000x y 10000x de los catalizadores T-100, T-400 y T-750.

En las micrografías de la Figura 4.6 correspondientes a 10000x se observan partículas semiesféricas con tamaños menores a $0.25 \mu\text{m}$, las cuales se presentan aisladas o bien, formando aglomerados; éstos tienen morfología irregular y presentan estratificación en tamaños desde $0.25 \mu\text{m}$ hasta mayores a $2 \mu\text{m}$. En la micrografía del catalizador T-100, se observan polvos esponjosos poliédricos, cuya aglomeración se presenta en capas. Para la micrografía correspondiente al T-400 se observan aglomerados mayores a $6 \mu\text{m}$, sobre los cuales hay partículas semiesféricas de tamaños cercanos a $1 \mu\text{m}$, se percibe un material más sólido, donde el efecto

“esponjoso” disminuye. En la micrografía del catalizador T-750 se observan algunas partículas semiesféricas y ovalados, las cuales forman aglomerados de tamaños mayores a 2 μm .

En las imágenes correspondientes a la escala 1000x de la Figura 4.7, se observa también polvos con morfologías irregulares con una estratificación en los tamaños de los aglomerados (notables desde 1 μm hasta mayor de 20 μm), también, conforme se incrementa la temperatura, crece la presencia de aglomerados de mayor tamaño; sin embargo las imágenes de los catalizadores T-450 y T-550 no muestran diferencias notables entre ellos. En la micrografía del catalizador T-350 los aglomerados se presentan con formas poliédricas y tamaños menores a 20 μm , mientras que para los catalizadores T-450 y T-550 se observan aglomerados con longitudes que superan las 20 μm , los cuales, en el catalizador T-650 aumenta su presencia. Al momento de correlacionar las imágenes con los datos de área superficial, se observa la misma tendencia que en el grupo pasado, aumentan los aglomerados grandes y disminuye el área superficial; sin embargo, no es precisa ésta última afirmación en las imágenes de los catalizadores T-450 y T-550 (similares), donde el gradiente de área que existe entre ellos se encuentra en el orden de 50 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

En las micrografías de la Figura 4.7 correspondientes a 10000x se observan partículas semiesféricas con tamaños menores a 0.25 μm , las cuales se presentan aisladas o bien, formando aglomerados; en la micrografía del catalizador T-350 se observan partículas dispersas, soportadas sobre los gránulos mayores, no se aprecia el efecto "esponjoso" observado en el T-100. Para las micrografías correspondientes los catalizadores T-450 y T-550 se observan aglomerados mayores a 2 μm , sobre los cuales hay partículas semiesféricas de tamaños cercanos a 0.25 μm , no tienen diferencias significativas. Por otra parte, para el catalizador T-650 se observan las partículas de 0.25 μm que se encuentran unidas, formando aglomerados.

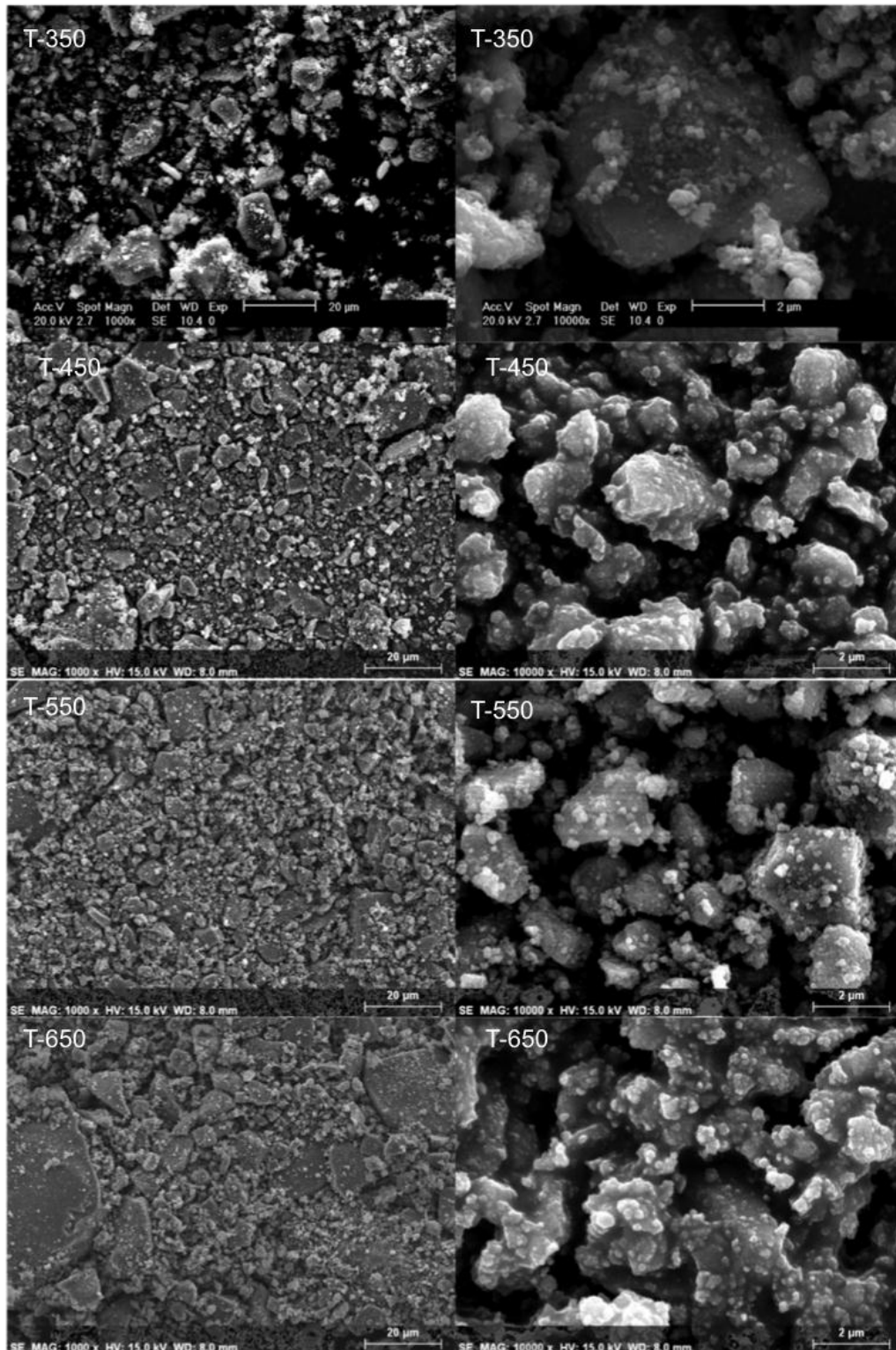


Figura 4.7.- Micrografías por MEB de los catalizadores T-350, T-450, T-550 y T-650 a 1000x y 10000x.

Se debe tomar en cuenta que el análisis MEB solo usa una mínima cantidad de muestra de los polvos y ésta puede o no, ser considerada representativa. Lo que se puede afirmar es que el proceso de secado y molienda determinan la morfología de los polvos, con ello, la variabilidad en dimensiones. El tamiz Tyler permite el paso a polvos con longitudes no mayores a $212\ \mu\text{m}$; si se considera una longitud de $40\ \mu\text{m}$, se podrían tener gránulos con un volumen de hasta $64000\ \mu\text{m}^3$; sin embargo, una longitud de $2.16\ \mu\text{m}$ generaría un material de solo $10.10\ \mu\text{m}^3$, dichas diferencias repercuten en el área superficial específica del material y la disponibilidad de centros activos. Aunado a ello, en aglomerados mayores, aumenta la probabilidad de migración de electrones y/o huecos desde la interfaz sólido-líquido, hacia el seno del material, promoviendo la recombinación, como consecuencia disminuirían las constantes cinéticas de velocidad en la reacción de degradación, independientemente de que el semiconductor tenga alta actividad fotocatalítica.

4.3. INTERACCIONES NO FOTOCATALÍTICAS

Los fenómenos de fotólisis y adsorción modifican la concentración de colorante en la suspensión y deben ser cuantificados para estimar la parte de degradación que realmente corresponda a fotocatalisis,

4.3.1. Efecto de la luz UV sobre el colorante (fotólisis).

En la Figura 4.8 se muestra el cambio de la concentración del colorante AA9 por fotólisis con la luz UV-A. Destaca que la concentración permanece constante sobre la línea de $C/C_0=1$ durante los primeros 75 minutos de exposición, a partir de este tiempo y hasta las 2.5 horas que duró la prueba, se nota un incremento en la concentración el cual en promedio es del 1.8 %, lo cual es atribuible a la evaporación del agua, por efecto del incremento en la temperatura. De acuerdo con los resultados observados, la luz UV-A no tiene efectos degradativos o de descomposición sobre el colorante AA9, por lo cual, la interacción colorante-luz UV-A, no es considerada en la evaluación de degradación fotocatalítica.

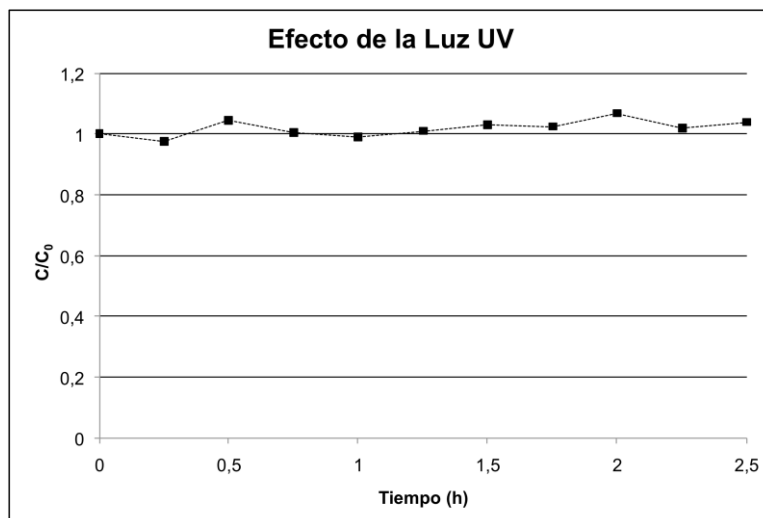


Figura 4.8.- Cambio de concentración del AA9 por fotólisis.

4.3.2. Temperatura

Los resultados del monitoreo de la temperatura se muestran en la Figura 4.9, los cuales corresponden a los sistemas de reacción (SR-I y SR-II) descritos en la sección 3.3.

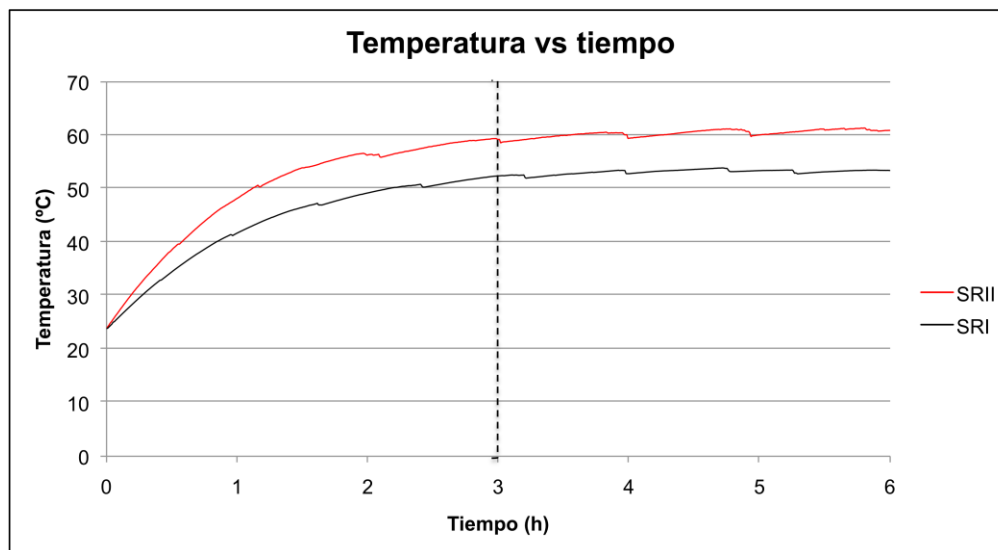


Figura 4.9.- Comportamiento de la temperatura en los sistemas de reacción I y II.

Se observan las diferentes temperaturas tras en 3 h de operación, a la cual llegan los sistemas de reacción I y II (52.3° C y 58.7° C respectivamente) lo cual puede adjudicarse a la potencia de la lámpara 6 W y 8 W respectivamente. Esto justifica el

comportamiento de aumento en la concentración del colorante (Figura 4.8), ya que la temperatura de operación y el sistema de aireación promueven la evaporación.

Por otra parte, la estabilidad de la temperatura en los sistemas de reacción obedece a las pérdidas de calor por convección, siendo mayor en el sistema de reacción I por material de construcción (aluminio); en el sistema de reacción II, el cuarzo tiene menor conductividad térmica y como consecuencia su capacidad de transferencia de calor hacia el ambiente también es menor, generando con ello el incremento observado en la temperatura del reactor.

4.3.3. INTERACCIÓN CATALIZADOR-COLORANTE

En la Figura 4.10 se comparan los resultados obtenidos por la evaluación de la adsorción del colorante en los diferentes catalizadores, en ella se observa la interacción que existe entre colorante-catalizador. Los resultados muestran que a partir de la temperatura de calcinación de 400° C, la adsorción promedio del colorante sobre la superficie del catalizador es menor al 3 % (Tabla 4.3). Para el catalizador T-350, se observa una adsorción que se encuentra en el orden de 7.88 %, mientras que para el catalizador T-100 se obtiene un efecto de adsorción en el orden de 86.81 %, además los valores reportados para desviación estándar no son mayores al 1.8 %. Con ello se afirma que el aumento en la temperatura de calcinación disminuye la capacidad de adsorción de los polvos, la cual, llega a su máximo valor dentro de los primeros 30 min. Por otra parte, para el catalizador D P-25 se tiene un efecto de adsorción en el orden de 8.49 %.

Tabla 4.3.- Resumen de los efectos de adsorción de los catalizadores sobre el AA9.

| Catalizador | D P-25 | T-100 | T-350 | T-400 | T-450 | T-550 | T-650 | T-750 |
|--------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Color adsorbido (%) | 8.49 | 86.81 | 7.88 | 1.72 | 1.72 | 2.16 | 1.20 | 2.60 |
| Desviación Estándar (%) | 2.56 | 1.80 | 1.40 | 1.09 | 1.09 | 1.66 | 0.79 | 0.64 |

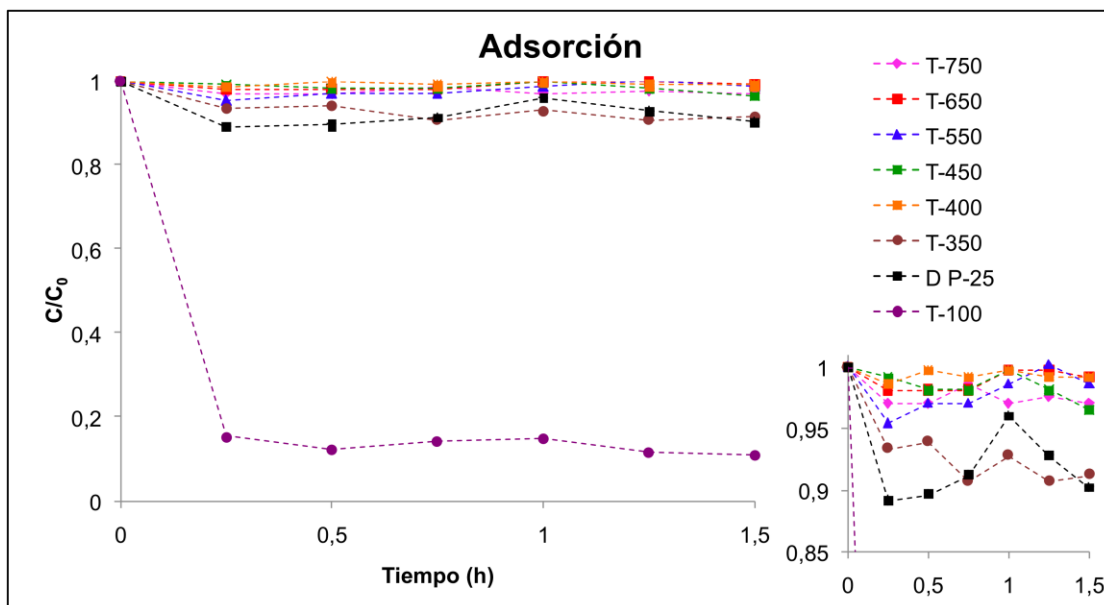


Figura 4.10.- Decoloración de solución de AA9 por contacto con los catalizadores.

Cabe destacar que las moléculas de colorante adsorbidas en la superficie del catalizador, pueden absorber los fotones irradiados y bloquear los sitios activos, disminuyendo la disponibilidad de éstos en la superficie del catalizador para la generación del radical $\cdot\text{OH}$.

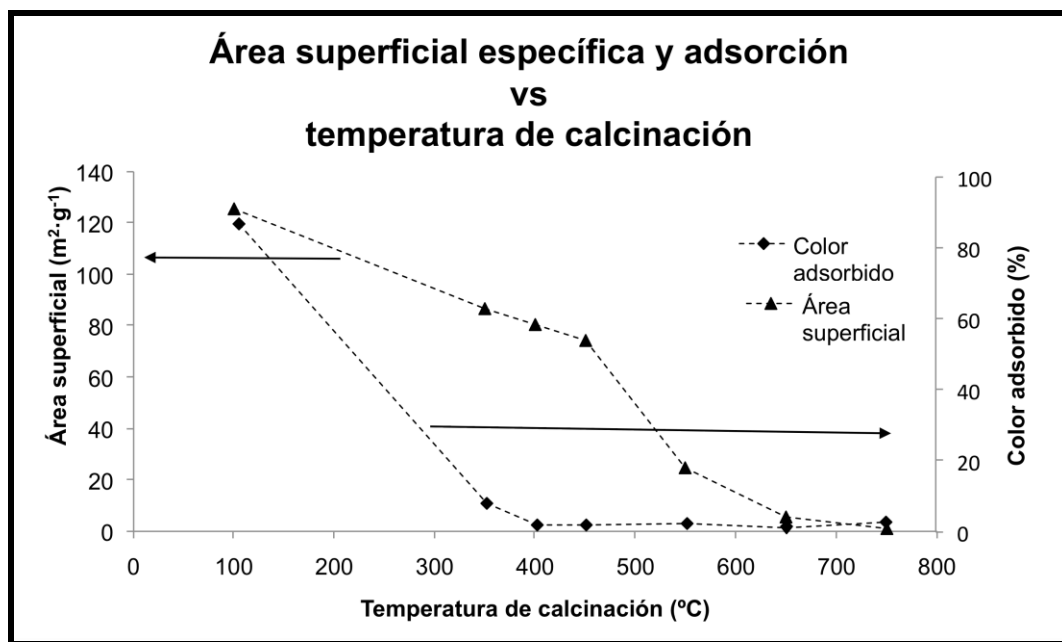


Figura 4.11.- Efectos de la temperatura de calcinación de los catalizadores sobre el área superficial específica y la adsorción.

Como se observa en la Figura 4.11, conforme se incrementa la temperatura de calcinación disminuye el área superficial y la capacidad de adsorción; sin embargo, éstas tendencias de disminución no se dan en la misma proporción, siendo más importante la disminución en la capacidad de adsorción, ya que a partir de los 400° C se presenta una adsorción menor al 3 %.

Un aspecto particular que debe remarcarse durante la prueba de adsorción del colorante AA9 sobre la superficie del catalizador T-100 es que, en éste caso se presentó un cambio de tonalidad en la solución (Figura 4.12), lo cual puede ser atribuible radicales nitro provenientes del ácido nítrico que se utiliza para la síntesis del catalizador y que permanecen en la partícula, ya que éstos se descomponen a temperaturas superiores a 250° C (condición que no se alcanza en la síntesis del catalizador T-100) y que además reaccionan con el colorante AA9 generando uno nuevo.

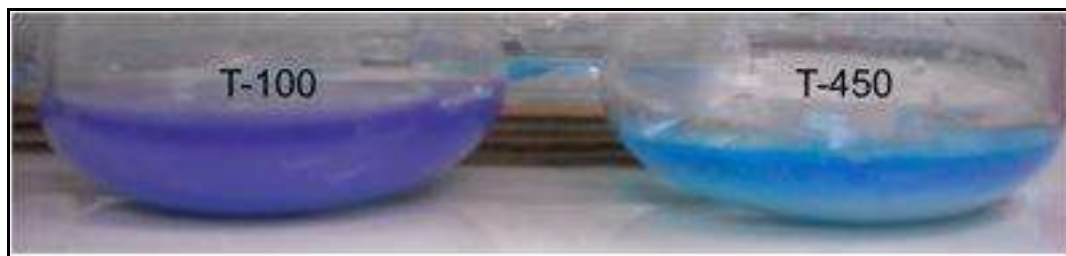


Figura 4.12.- Cambio de coloración, efecto en la adsorción del AA9 sobre el catalizador T-100 y T-450.

Del mismo proceso de adsorción se observó que el catalizador T-100 contenía sobre su superficie colorante AA9, lo cual implica que los grupos nitro del catalizador son liberados y reaccionan en fase acuosa, mientras que el catalizador adsorbió el colorante sin reaccionar (fondo del T-100 en la Figura 4.12). Con ello los valores de adsorción reportados para el T-100 en la Figura 4.10 y Tabla 4.3 corresponden a los efectos combinados de adsorción y reacción.

Derivado de éstos resultados, en el anexo se presenta un caso de estudio del T-100, donde se detallan y explican los fenómenos de reacción/adsorción.

4.4. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.

En ésta parte del capítulo son mostrados los resultados que fueron obtenidos durante la evaluación la actividad fotocatalítica de los catalizadores, primero se analizan los resultados obtenidos con el sistema de reacción I, debido a los resultados obtenidos con éste, hubo la necesidad de implementar el sistema de reacción II, las principales diferencias entre ambos reactores, se enlistan en la Tabla 4.4, donde los efectos pueden aumentar o disminuir la actividad fotocatalítica evaluada; finalmente se incluye un breve análisis de los espectros de degradación obtenidos durante las valoraciones de la actividad fotocatalítica.

Tabla 4.4.- Principales parámetros de los sistemas de reacción que afectan la actividad fotocatalítica del TiO₂.

| Parámetro | SR-I | SR-II | Efecto |
|--|---------|-----------------|--|
| Potencia de lámpara | 6W | 8W | Proporcional a la cantidad de fotones emitidos. |
| Temperatura máxima de la lámpara | 52.3° C | 58.7° C | Máxima capacidad de emisión de fotones |
| Tipo de agitación | Aire | Aire + Agitador | Homogeneidad de catalizador en suspensión. |
| Volumen de operación | 200 mL | 350 mL | Proporcional a la distribución y disponibilidad de fotones en la suspensión. |
| Masa colorante | 4 mg | 7 mg | Disponibilidad de moléculas de AA9 para degradar. |
| Distancia lámpara-pared | 1 cm | 1.5 cm | Proporcional a la atenuación de irradiación.* |
| Zonas muertas (irradiación) | No | ≈40 mL | Suspensión sin irradiación. |
| *Atenuación: Relativo a la disponibilidad de fotones, en zonas alejadas de la lámpara. | | | |

4.4.1. Sistema de reacción I

De acuerdo con la metodología propuesta en el apartado 3.3 y utilizando el sistema de reacción I, se realizaron las pruebas de degradación fotocatalítica del AA9, con el fin de evaluar la fotoactividad de los catalizadores. Esta se determinó con los datos de absorbancia obtenidos durante la degradación del AA9 y se graficaron

proponiendo tres ordenes de reacción (orden cero, pseudo medio orden, pseudo primer orden) con el fin de encontrar el modelo que más se ajusta. Para el cálculo de las constantes de velocidad se utilizó la información de epígrafe 2.6 y cuyo resumen para cada uno de los modelos propuestos además de su porcentaje de eliminación de color, se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5.- Ajuste de los resultados obtenidos con el SR-I a modelos cinéticos.

| Catalizador | Orden Cero | | Pseudo primer orden | | Pseudo medio orden | | Decoloración (%) |
|---------------|------------|----------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------|------------------|
| | k | R ² | k | R ² | k | R ² | |
| T-350 | 0.331 | 0.978 | 0.792 | 0.967 | 0.492 | 0.992 | 90.54 |
| T-400 | 0.200 | 0.922 | 0.289 | 0.984 | 0.240 | 0.993 | 55.55 |
| T-450 | 0.225 | 0.986 | 0.348 | 0.988 | 0.278 | 0.992 | 64.52 |
| T-550 | 0.354 | 0.929 | 2.034 | 0.911 | 0.702 | 0.988 | 99.80 |
| T-650 | 0.245 | 0.977 | 0.792 | 0.967 | 0.314 | 0.989 | 68.75 |
| T-750 | 0.049 | 0.959 | 0.052 | 0.953 | 0.050 | 0.956 | 15.60 |
| D P-25 | 0.932 | 0.792 | 4.740 | 0.985 | 1.948 | 0.966 | 99.80 |

Los valores representados en la Figura 4.13 corresponden a los parámetros medidos de absorbancia en función de la concentración remanente de colorante en el reactor (orden cero), y en las Figura 4.14 y Figura 4.15 se modifican los datos para los ajustes de pseudo primer orden y pseudo medio orden respectivamente. En las regresiones calculadas para todos los catalizadores se aprecia que el modelo de pseudo medio orden, es el que mejor ajusta a los datos ($R^2 \approx 1$).

Cabe mencionar que todas las pruebas fueron evaluadas durante 3 h de exposición y los porcentajes de degradación corresponden a éste tiempo, con ello el catalizador T-550 fue el único con el que se obtuvo decoloración completa; sin embargo, con el catalizador comercial D P-25 se obtuvo una decoloración del orden de 99.80 % en una hora de proceso, siendo el catalizador más eficiente de todos los evaluados. Dicha eficiencia se le adjudica a las propiedades estructurales, ya que presenta aglomerados con un diámetro del orden de 700 nm, los cuales están

constituidos por partículas de diámetros de 30-90 nm (Candal y Col., 2001-b); mientras que para los polvos de TiO_2 sintetizados en el microondas se detectaron aglomerados de hasta 4000 nm, que están constituidos de partículas con tamaños aproximados a los 250 nm (análisis MEB).

El catalizador T-750 tuvo una remoción del orden de 15.60 %, mostrando la menor capacidad de generación de radicales $\cdot\text{OH}$, lo cual se puede atribuir a la presencia de rutilo (≈ 100 %), la baja área superficial ($1.1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y/o al tamaño de los aglomerados ($>20 \mu\text{m}$).

En el caso del catalizador T-650, se observa un porcentaje de decoloración, del orden de 68.75 %, éste incremento en la actividad fotocatalítica con respecto al T-750, se le puede atribuir al aumento en los valores de área superficial ($5.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y a la presencia del 16.38 % de la fase anatasa, con ello aumentan los sitios activos disponibles, que si fuese solamente rutilo.

El catalizador T-550 tiene proporciones de anatasa y rutilo en el orden de 63.31 % y 36.69 % respectivamente, con éste, se obtuvo un porcentaje de decoloración en el orden de 99.80%, con lo cual se comprueba que la proporción de fases anatasa y rutilo cercanas a 75:25 respectivamente, aumentan la capacidad de generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en el TiO_2 (Bakardjieva y Col., 2005).

Un aspecto que es necesario resaltar, es que con los catalizadores T-350, T-400 y T-450, se obtuvieron porcentajes de degradación en el orden de 90.54 %, 55.55 % y 64.52 % respectivamente. Dichos catalizadores son similares en los valores de área superficial ($86.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $80.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $74.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente) y en sus propiedades cristalográficas, debido a ello, las diferencias en los porcentajes de degradación observados, son adjudicados a la variabilidad en el tamaño de aglomerados y a su desempeño como "suspensión homogénea" en el reactor, ya que por el tipo de agitación con el que se cuenta, se presentó un efecto de sedimentación de los polvos.

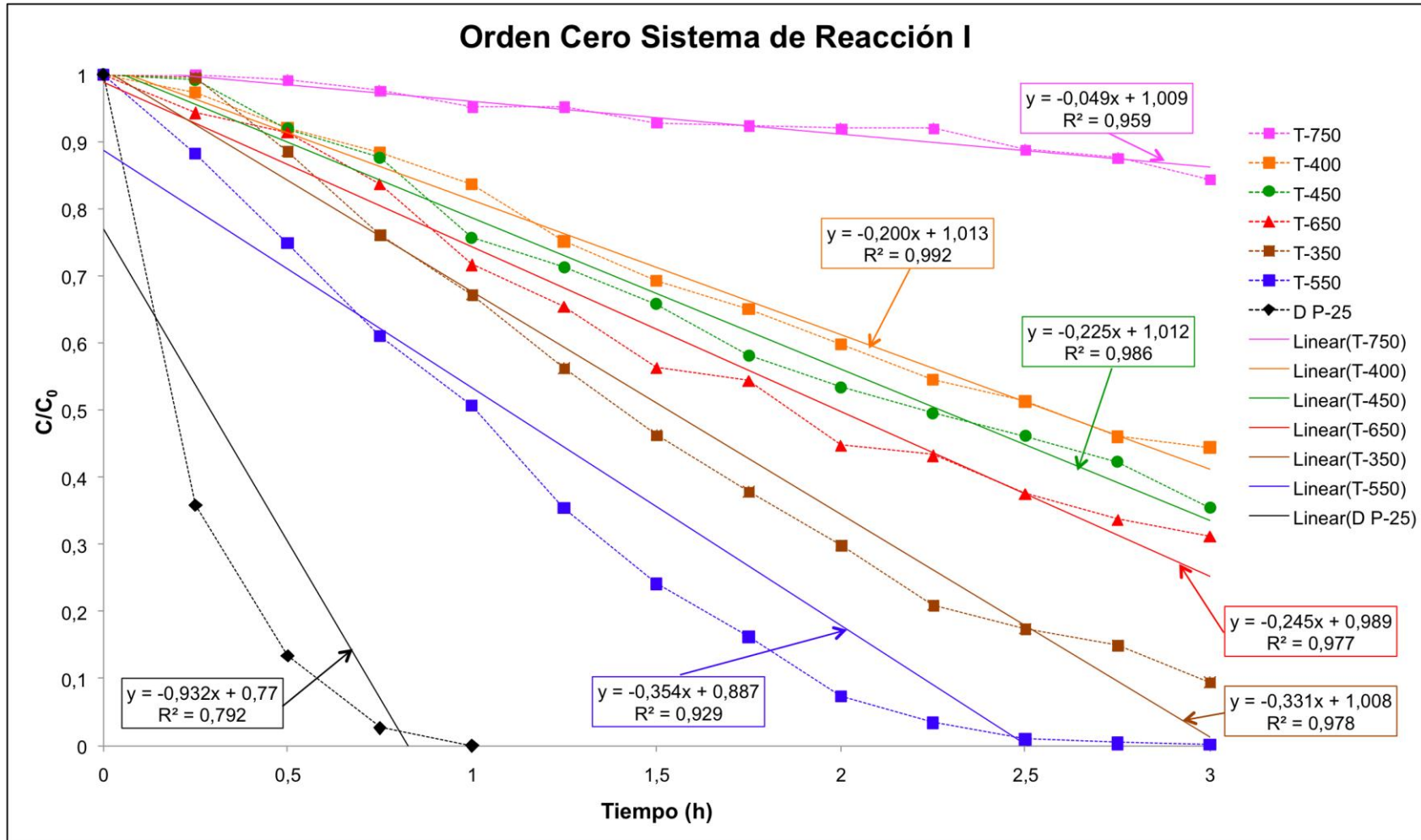


Figura 4.13.- Ajuste al modelo cinéticos de orden cero, obtenidos en el SR-I.

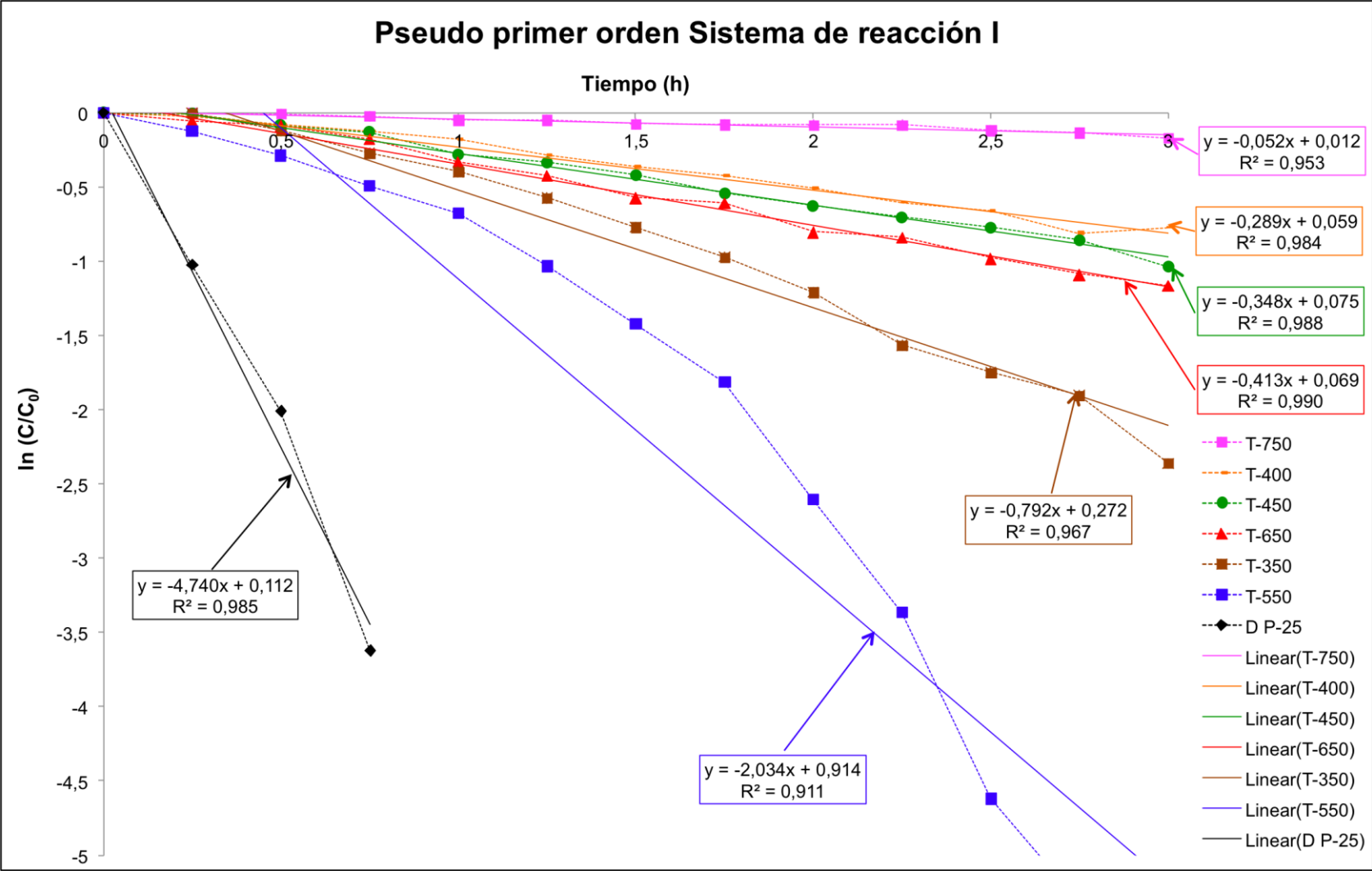


Figura 4.14.- Ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden, obtenidos en el SR-I.

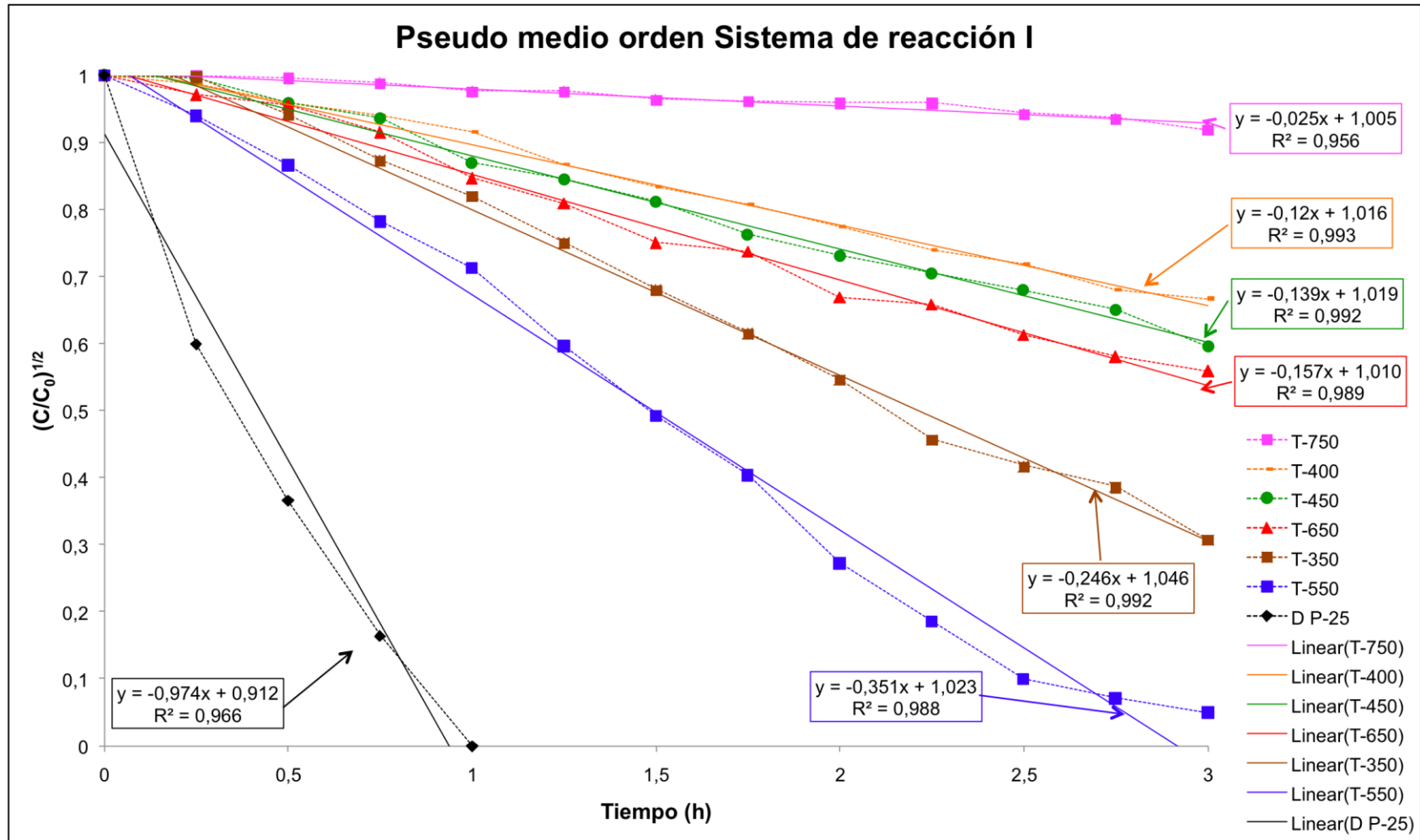


Figura 4.15.- Ajuste al modelo cinético de pseudo medio orden, obtenidos en el SR-I.

En la Figura 4.16 se observa el sistema de aireación del reactor, el cual consta de (A) una lámpara marca Tecnolite modelo F6T5BLB, que se ajusta a un tapón (C), el cual tiene tres boquillas por donde es alimentado el aire comprimido (B), éste, genera turbulencia en el líquido, dando flotabilidad al catalizador, con lo cual se esperaría una suspensión homogénea; sin embargo, la agitación por el sistema de aireación no es suficiente para mantener a flote los polvos con tamaños de aglomerados grandes, en el recuadro (D) se observa el TiO_2 adherido a la superficie del tapón. Aunado a ello, existen puntos muertos en el fondo, donde el aire suministrado no tiene efecto de agitación alguno, disminuyendo la posibilidad de que el catalizador sedimentado sea resuspendido.

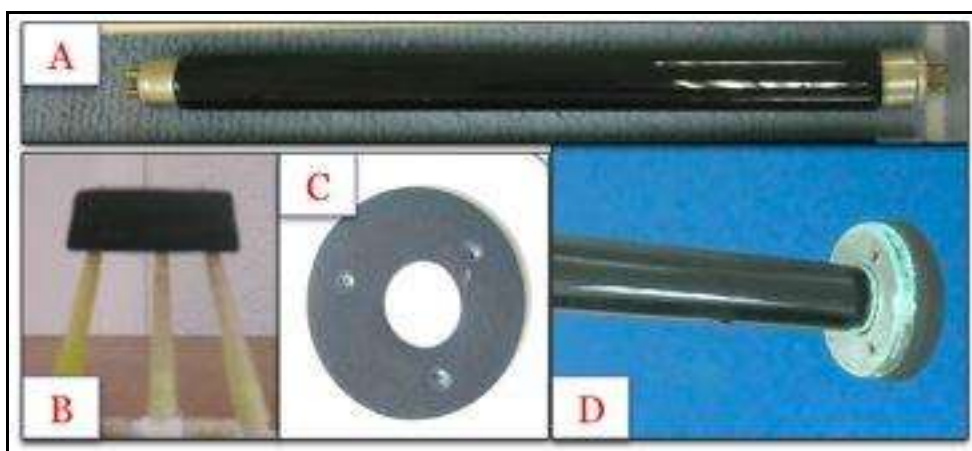


Figura 4.16.- Mecanismo de aireación/agitación del SR-I.

Derivado de ello se tiene una disminución en la masa del catalizador disponible para la reacción, por lo tanto, se presenta un aumento en el tiempo de degradación del contaminante (Cortés y Col., 2008). En contraste, el efecto de sedimentación en el catalizador comercial D P-25 se presenta en menor proporción, ya que sus tamaños de partículas se encuentran en el orden de 30-90 nm, aunado a ello, el polvo en suspensión tiene propiedades de los sistemas coloidales (Fernández, 2003), en consecuencia la homogeneidad de la suspensión se mantiene durante el experimento.

La sedimentación observada en el SR-I, altera los datos obtenidos para la evaluación de actividad fotocatalítica, por ello no reflejan de manera confiable la

capacidad de degradación de los diferentes polvos de TiO₂ sintetizados, ello derivó en realizar el diseño y construcción del sistema de reacción II.

4.4.2. Sistema de Reacción II

El SR-II destaca por su sistema de agitación, los polvos que se sedimentan son resuspendidos por el agitador magnético, a su vez, el sistema de aireación brinda flotabilidad al catalizador. Con éste sistema se tienen condiciones de agitación que mantiene la concentración de catalizador homogénea en la suspensión.

Los datos de absorbancia obtenidos durante la degradación del AA9 fueron graficados proponiendo los tres modelos cinéticos utilizados para el sistema de reacción I y el resumen para cada uno de los modelos propuestos se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6.- Ajuste de los resultados obtenidos en el SR-II a modelos cinéticos.

| Catalizador | Orden Cero | | Pseudo primer orden | | Pseudo medio orden | | Decoloración (%) |
|--------------|------------|----------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------|------------------|
| | k | R ² | k | R ² | k | R ² | |
| T-350 | 0.306 | 0.944 | 1.053 | 0.966 | 0.532 | 0.989 | 95.61 |
| T-400 | 0.341 | 0.964 | 1.629 | 0.865 | 0.642 | 0.989 | 99.60 |
| T-450 | 0.312 | 0.932 | 1.082 | 0.975 | 0.542 | 0.994 | 96.41 |
| T-550 | 0.331 | 0.929 | 0.854 | 0.989 | 0.510 | 0.976 | 91.03 |
| T-650 | 0.279 | 0.929 | 0.056 | 0.981 | 0.388 | 0.955 | 78.85 |
| T-750 | 0.073 | 0.944 | 0.084 | 0.957 | 0.078 | 0.950 | 22.93 |
| DP-25 | 0.865 | 0.943 | 4.026 | 0.875 | 1.572 | 0.988 | 99.80 |

De la Figura 4.17 a la Figura 4.19 se muestran los valores correspondientes a las mediciones de absorbancia obtenidas durante la evaluación fotocatalítica. Destaca que el orden de reacción con mejor ajuste a los datos obtenidos, corresponden al modelo de pseudo medio orden, lo cual coincide con lo obtenido en el SR-I; por otra parte, los porcentajes de decoloración obtenidos con los catalizadores sintetizados corresponden a 3 h de irradiación, donde destaca un aumento en ellos (respecto al SR-I); sin embargo, con el catalizador D P-25 se obtuvo degradación completa en 1.25 h, cuyo valor es mayor al obtenido en el SR-I.

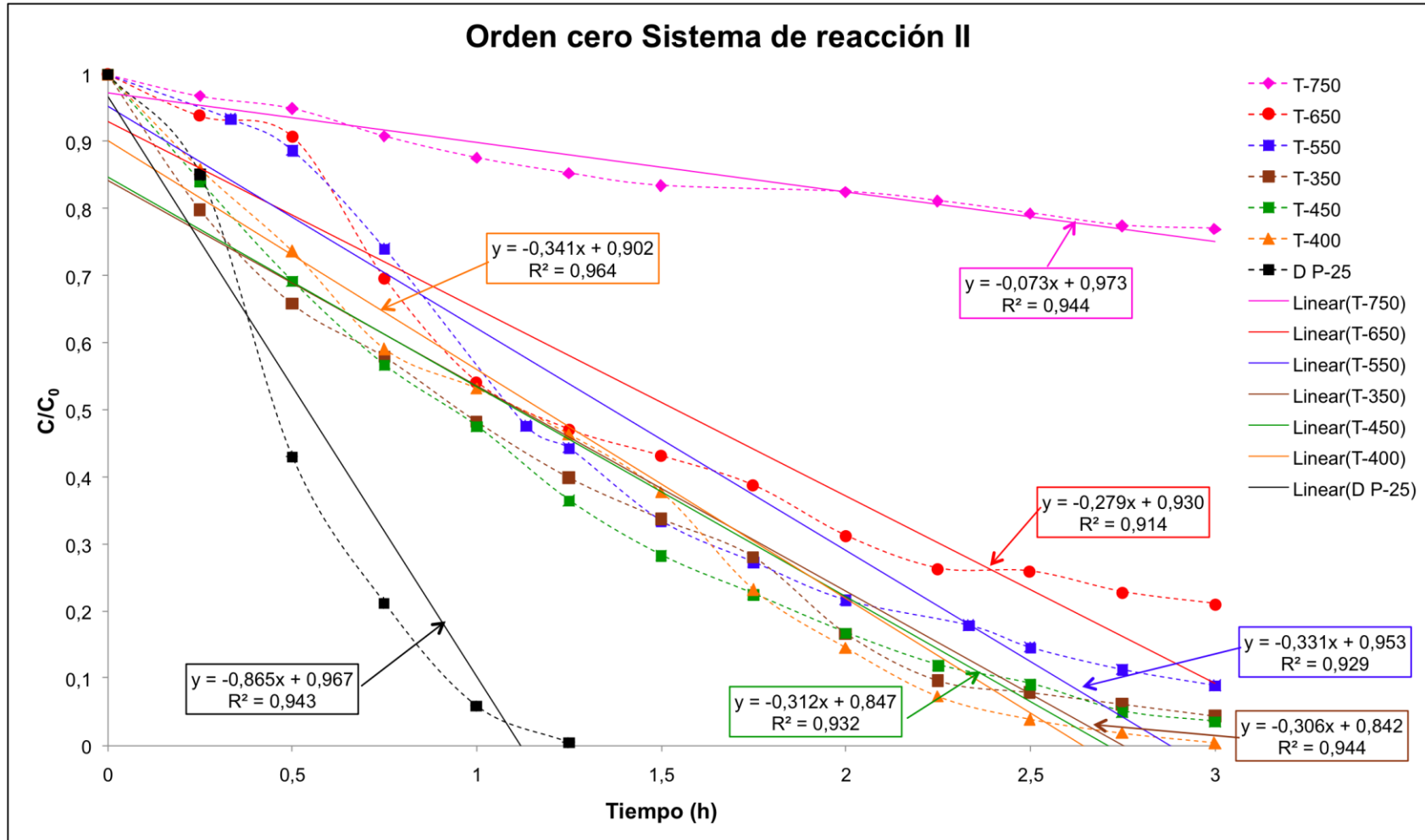


Figura 4.17.- Ajuste al modelo cinético de orden cero, obtenidos en el SR-II.

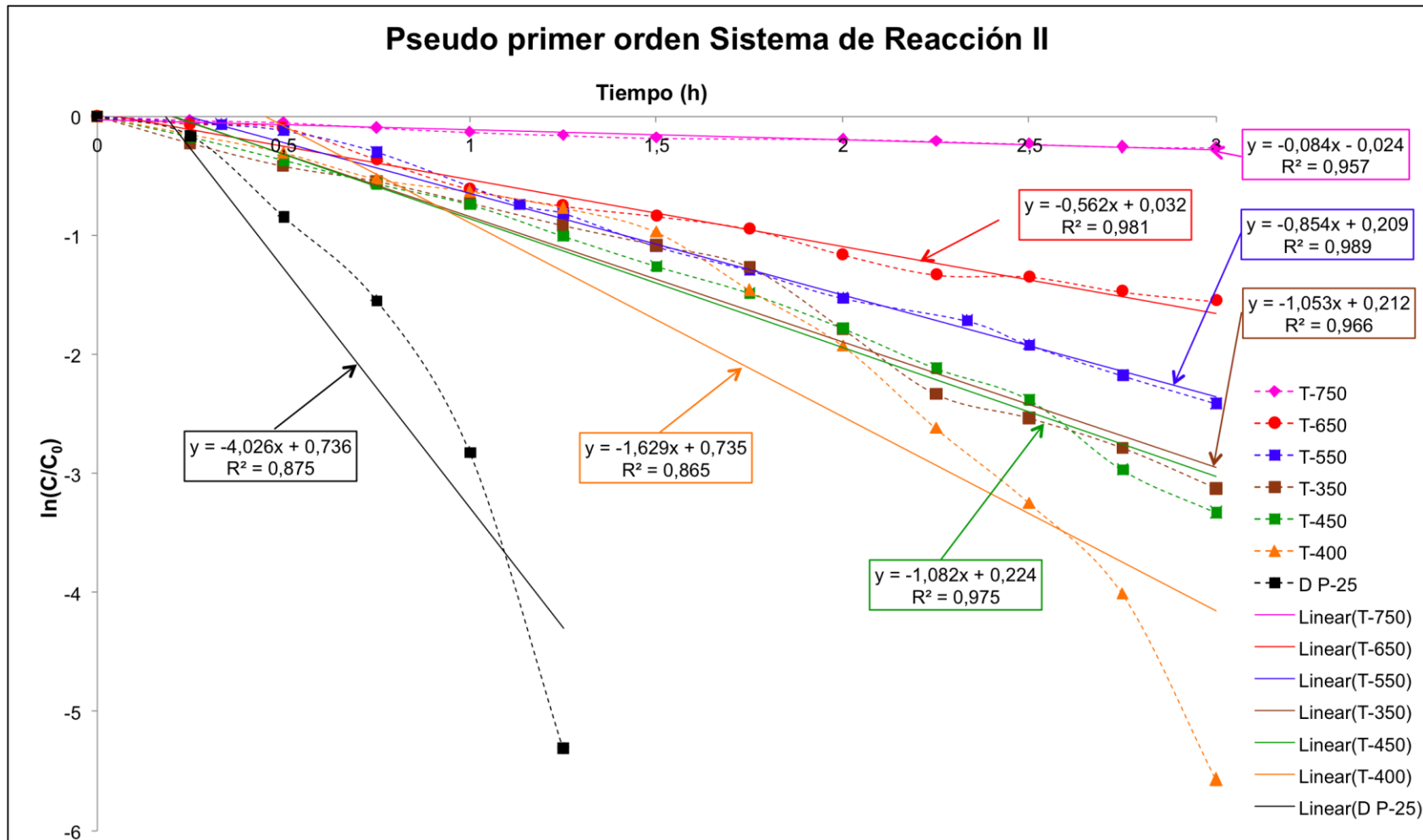


Figura 4.18.- Ajuste al modelo cinético de pseudo primer orden, obtenidos en el SR-II.

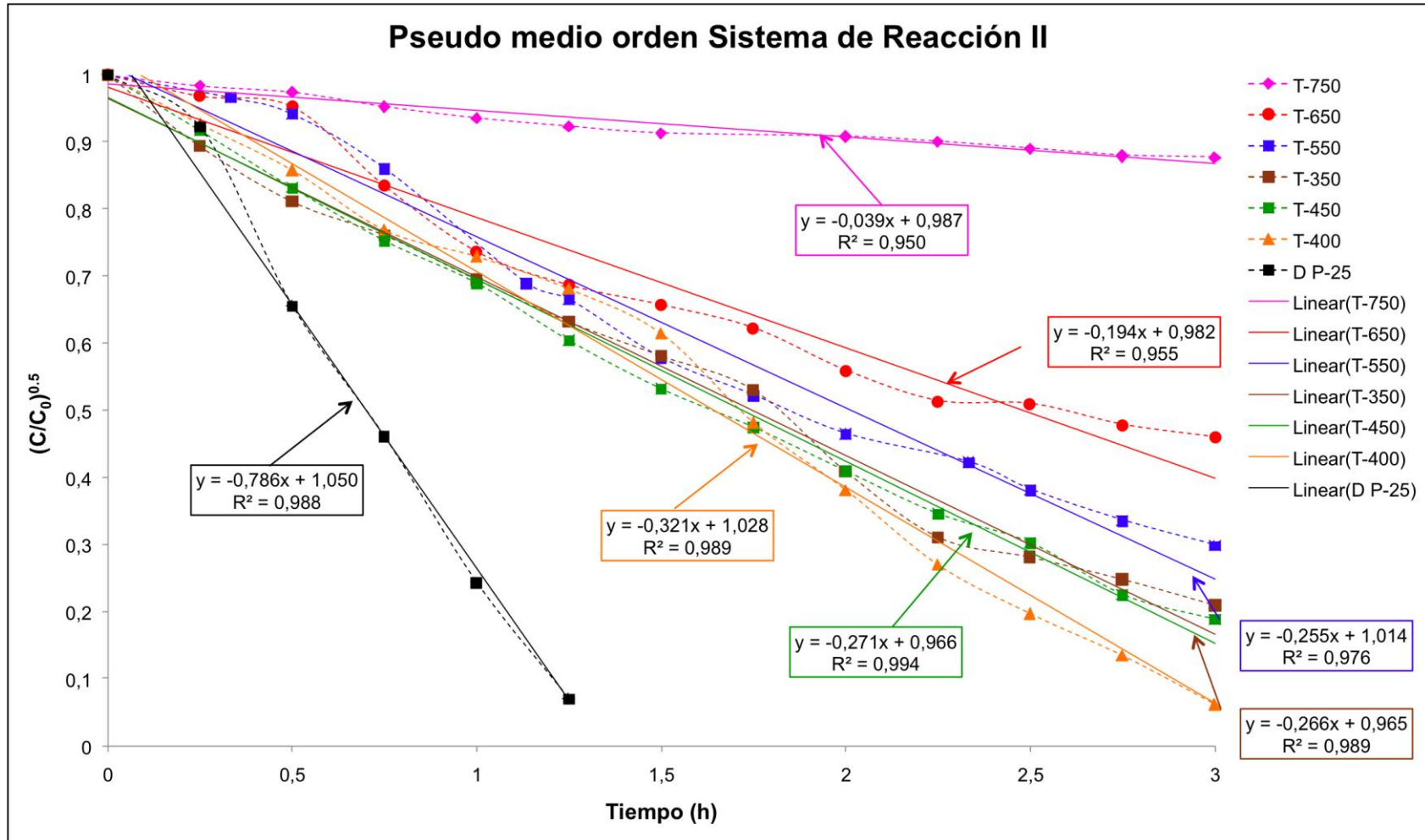


Figura 4.19.- Ajuste al modelos cinético de pseudo medio orden, obtenido con el SR-II.

El aumento del tiempo de decoloración (15min) obtenido con el catalizador D P-25 es atribuido a los parámetros enlistados en la Tabla 4.4; los valores de la potencia de la lámpara de 8W y la temperatura máxima de operación (58.7° C), son mayores en el SR-II, con ello, debería haber un incremento en la actividad fotocatalítica y disminuir el tiempo; sin embargo, los valores del volumen de reacción, la distancia de la lámpara-pared, la masa del colorante y zonas muertas, son mayores en el SR-II, como consecuencia disminuyen la velocidad de degradación. En el caso del D P-25, no se pueden estimar diferencias por efecto de los sistemas de agitación, ya que sus propiedades coloidales, lo mantienen en suspensión.

Con los catalizadores T-750 y T-650 se obtuvieron porcentajes de decoloración de 22.93 % y 78.85 % respectivamente, los cuales son mayores a los obtenidos en el SR-I (15.60 % y 68.57 % respectivamente), ésta diferencia se le atribuye al sistema de agitación, ya que en el SR-II se mantienen las condiciones de concentración de catalizador, a pesar de que las condiciones en éste, tienden a disminuir la actividad fotocatalítica.

En contraparte, con el catalizador T-550 (con relación A/R = 63/37) se obtuvo un porcentaje de decoloración en el orden de 91.03 %, el cual es menor que el obtenido en el SR-I. Dicha diferencia se le atribuye a la heterogeneidad en la morfología y tamaño de los polvos (prueba de ello, es la inconsistencia mostrada en los catalizadores T-350, T-400 y T-450 en el SR-I), o bien, podría ser consecuencia de aquellas condiciones en el diseño del SR-II, que tienden a disminuir la actividad fotocatalítica.

Los porcentajes de decoloración que se obtuvieron con los catalizadores T-350, T-400 y T-450 fueron del orden de 95.61 %, 99.60 % y 96.41 % respectivamente. La variabilidad entre ellos es baja ($97.60\% \pm 1.99\%$), lo cual es atribuible a la similitud en los valores de área superficial ($86.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $80.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $74.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente) y a sus características cristalinas con las que cuentan.

En la Figura 4.20 se representan los porcentajes de degradación en función de la temperatura de calcinación obtenidos para ambos sistemas de reacción. Se observa que los resultados obtenidos con el SR-I tienen cierta aleatoriedad (T-350, T-400, T-

450), ya que no coincide la capacidad de degradación con las fases cristalinas y/o características del material; sin embargo, los resultados obtenidos en el SR-II se mantiene una tendencia a disminuir el porcentaje de degradación en función de la temperatura de calcinación y más específicamente en función de las fases cristalinas presentes en los catalizadores.

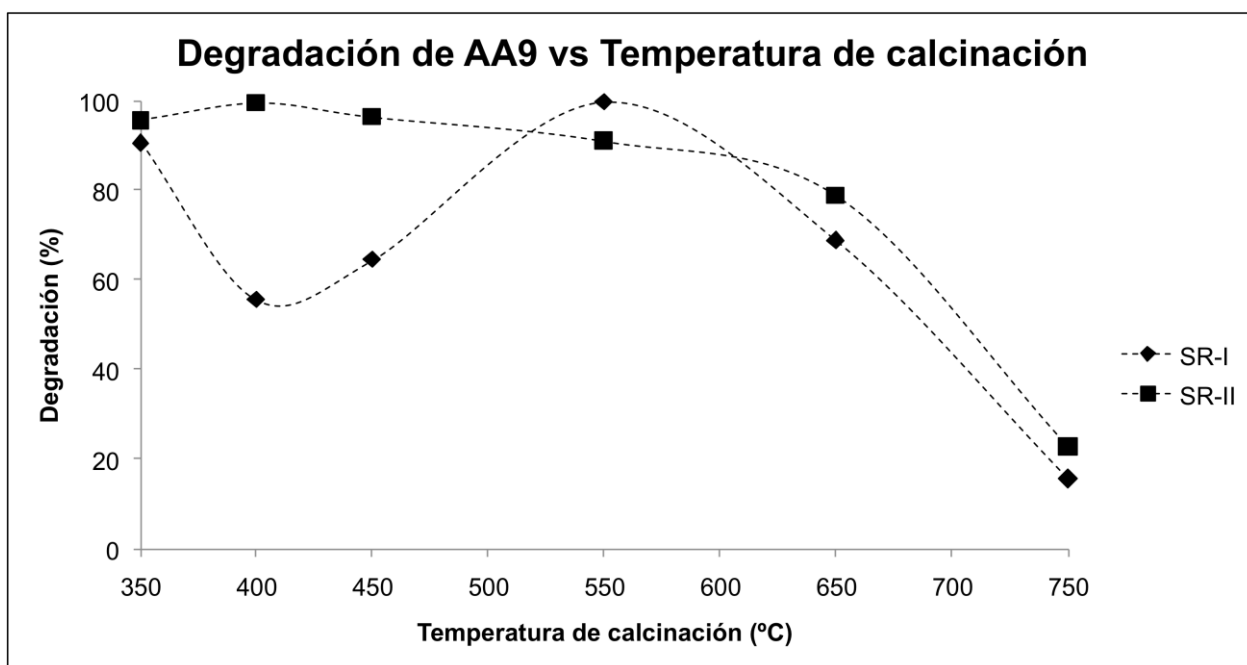


Figura 4.20.- Porcentaje de degradación en función de la temperatura de calcinación, según el sistema de reacción.

La relación obtenida entre los porcentajes de degradación y de fases, coincide con los reportados por Bakardjieva y Col., (2005) y Porter y Col., (1999). Con ello queda en evidencia que el SR-II disminuye escenarios de variabilidad adjudicados a la sedimentación de polvos, resaltando la importancia de tomar en cuenta las propiedades de la suspensión.

Otro aspecto que es necesario resaltar es que, la propiedades del lecho suspendido, tiene efecto solamente en los valores de las constantes de velocidad de reacción y no en el ajusta al modelo cinético. El modelo cinético de pseudo medio orden se presenta cuando la temperatura de la lámpara incrementa la cantidad de fotones emitidos, con ello se promueve la recombinación en el catalizador (Candal y Col., 2001-

a); sin embargo, se ha dejado de lado la posible influencia que tienen los subproductos sobre las constantes de velocidad de degradación y los modelos cinéticos.

En la estructura del colorante AA9 se tienen tres grupos amino, al degradarse la molécula, formará derivados con grupos nitro y, según la configuración de éstos, tienen la capacidad de absorber fotones. En caso de que absorban fotones en la región UV (Tabla 4.7), competirán con el catalizador, disminuyendo la penetración de la luz en el seno del líquido (Chong y Col., 2010). En consecuencia se tendrán modificaciones en la constante de velocidad de reacción y muy probablemente en el modelo cinético.

Tabla 4.7.- Absorbancia UV-Vis de compuestos nitrogenados.

| Compuesto | Transiciones electrónicas | λ_{\max} (nm) |
|---|---------------------------|-----------------------|
| Aminas y aminoácidos saturados | $\eta\pi^*$ | <220 |
| Azometinos, oximas, nitrilos. | $\pi\pi^*$ | 210-230 |
| Azo compuestos | $\eta\pi^*$ | ≈350 |
| Nitrocompuestos saturados | $\eta\pi^*$ | ≈270 |
| Nitrosocompuestos | $\eta\pi^*$ | ≈300; ≈660 |
| λ_{\max} : Cuando hay diferentes energías de enlace, cambia la posición de absorbancia máxima | | |

Para estimar si los probables productos secundarios influyen en la absorción de fotones, en la Figura 4.21 y Figura 4.22 se muestran los espectros UV-Vis desde 300 nm hasta 750 nm para los diferentes polvos de TiO₂. Se observa que los espectros obtenidos con los catalizadores T-400, T-450, T-650 y T-750 mantienen su máximo a 629 nm y las absorbancias en el rango de 300nm a 400 nm se mantienen prácticamente sin cambios; sin embargo, en los catalizadores T-350, T-550 y D P-25, se observa que conforme se degrada el AA9, el pico máximo va cambiando hacia 610 nm aproximadamente y cuando se acerca a la horizontal, el máximo se detecta en 600 nm aproximadamente; además, en el rango de 300 nm a 400 nm, las señales van disminuyendo hasta formar una horizontal en la degradación completa.

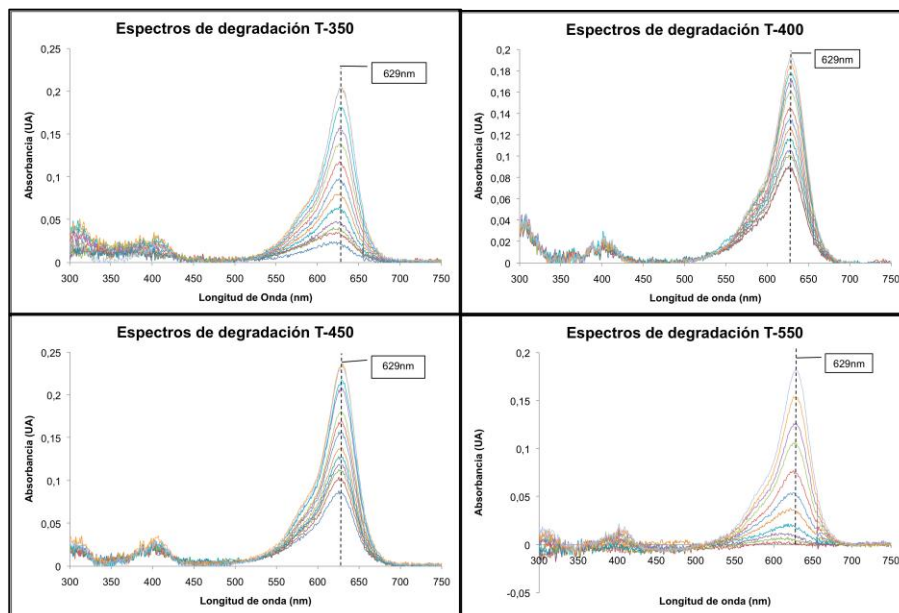


Figura 4.21.- Espectros UV-Vis obtenidos durante la degradación del AA9, con los catalizadores T-350, T-400, T-450 y T-550, en el SR-I.

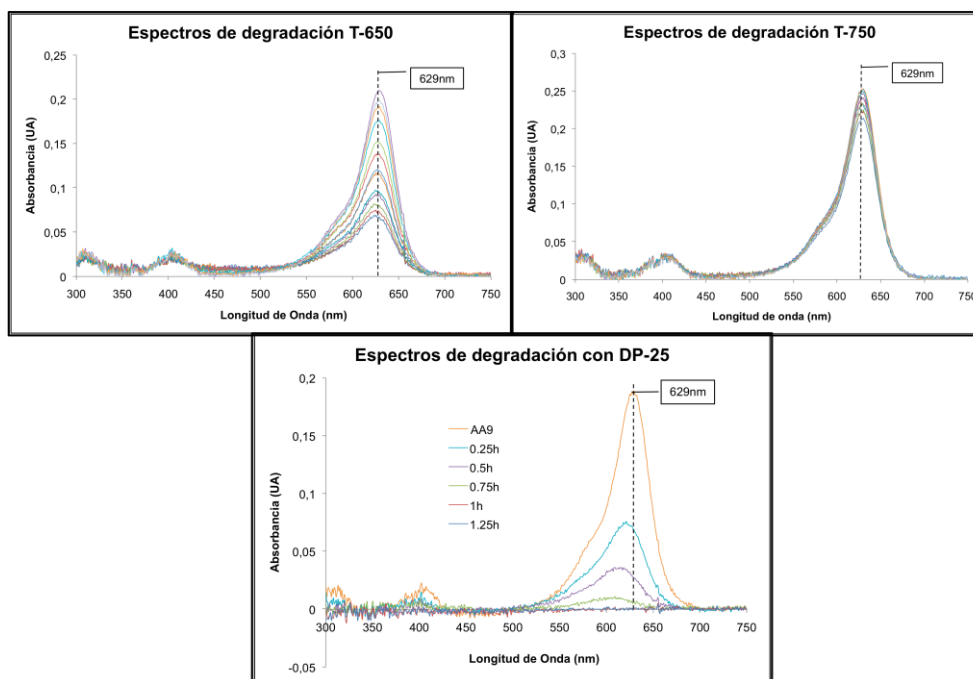


Figura 4.22.- Espectros UV-Vis obtenidos durante la degradación del AA9 con los catalizadores T-650, T-750 y D P-25, en el SR-I.

Derivado de éstos análisis se proponen afirmar varios mecanismos de degradación del colorante AA9, uno de ellos consiste en la descomposición de la molécula principal y al mismo tiempo los intermediarios son degradados, con ello no hay

acumulación de los mismos; sin embargo, existe la probabilidad de que los intermediarios se acumulan pero la señal detectable por el espectrofotómetro es opacada por aquella absorbida en el AA9. Por otra parte, el mecanismo sugerido por el análisis de los espectros del catalizador D P-25 indica que la eliminación del AA9 se realiza durante los primeros 15 min de reacción, el color remanente es derivado de la acumulación de intermediarios ya que el espectro medido a los 15min no corresponde al original del colorante AA9. Cabe recordar que el D P-25 fue el catalizador que mayor porcentaje de adsorción presentó (8.49 %), lo cual conlleva a la afirmación de que la adsorción es un paso importante en el mecanismo de oxidación de los contaminantes (Chong y Col., 2010).

CONCLUSIONES

- Los catalizadores sintetizados por el método solvo-hidrotérmico asistido por microondas, no presentaron mayor actividad fotocatalítica que el dióxido de titanio comercial Degussa P-25. Sin embargo éste método permite tener la fase rutilo a temperaturas mayores a 450°C.
- Cuando la temperatura de calcinación aumenta, disminuye el área superficial específica, aumenta la presencia de rutilo y el tamaño de cristalito de los materiales es mayor.
- El efecto de la luz UV-A en combinación con oxígeno, no degrada o desestabiliza al colorante AA9.
- Se comprobó que las interacciones colorante - catalizador, generan diferentes fenómenos superficiales como adsorción y dan lugar a cambios en los mecanismos de degradación. En ausencia de calcinación, el dióxido de titanio sintetizado reacciona con el colorante.
- Se demostró que la configuración del sistema de reacción influye en las constantes de velocidad de reacción; sin embargo, el modelo cinético de pseudo medio orden es el que mejor se ajusta a los datos independientemente del sistema de reacción.
- La estimación del tiempo en que la molécula de AA9 deja de presentarse en la suspensión se puede realizar con el análisis de los espectros de decoloración en el rango UV-Vis.
- Se obtuvo TiO₂ sin la etapa de calcinación (T-100) con área superficial en el orden de 125.6m²·g⁻¹ que presenta la fase anatasa.

RECOMENDACIONES

- Se deberá implementar un método de secado controlable, de tal forma que se disminuyan las incertidumbres por la variabilidad de escenarios y se obtengan tamaños de aglomerados menores a los aquí obtenidos (40 μm) con morfologías regulares.
- Debido a la obtención de la fase anatasa en el T-100, se podrían cambiar algunos precursores o aumentar las condiciones de temperatura y presión, con la finalidad de obtener materiales más cristalinos, evitando la etapa de calcinación.
- Por las propiedades de adsorción presentadas en el T-100, se podrían obtener materiales "activados" o "funcionalizados", con la finalidad de degradar "selectivamente" compuestos recalcitrantes, estimando la capacidad de reuso de los polvos.
- Debido a que no se realizó control de la temperatura en los sistemas de reacción, se podría generar una superficie de respuesta para las variables de temperatura, oxígeno disuelto e irradiación, con la finalidad de obtener un punto óptimo de operación.
- Diseñar un sistema de reacción donde se contemplen las características físicas, químicas y ópticas de los catalizadores, penetración de luz, sistemas de agitación, sistemas de aireación, concentración y tipo de contaminante, temperatura óptima de operación, potencia y tipo de luz, materiales de construcción económicos, recuperación y reactivación de catalizador, etc., de tal forma que se generen vías plausibles para la implementación de éstos sistemas en escala industrial.

A. ANEXOS

A-I CURVA DE CALIBRACIÓN

A-II CASO DE ESTUDIO T-100

A- I CURVA DE CALIBRACIÓN

La curva de calibración del colorante azul ácido nueve se realizó identificando el punto en el cual tiene su mayor absorbancia. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se identificó que la mayor absorbancia del colorante AA9 se da en 629nm. En base a ello, se realizaron diluciones utilizando matraces aforados, abarcando concentraciones desde 0.04 ppm hasta 20 ppm.

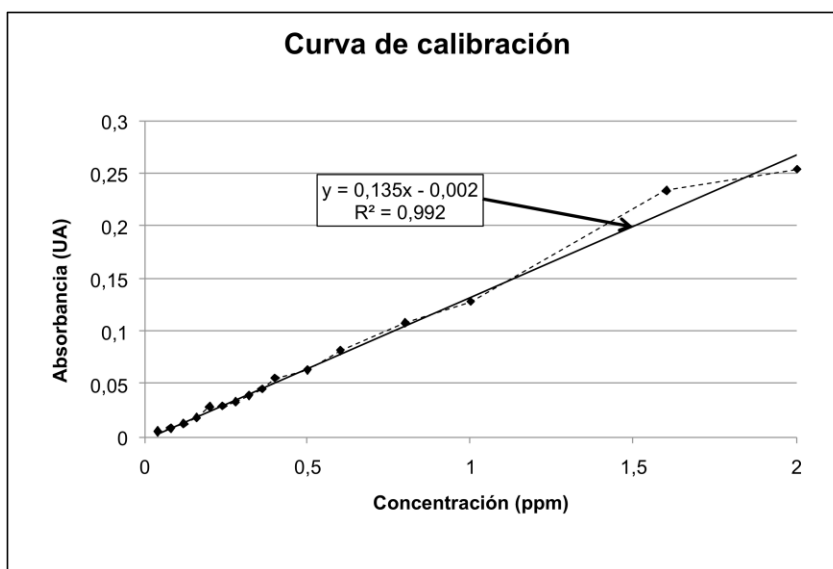


Figura A.1.- Curva de calibración del colorante AA9, con regresión lineal para [0.04 ppm > C > 2 ppm].

Ya que las muestras son diluidas a 2:25, siempre se obtuvieron concentraciones menores a 2 ppm, en la Figura A.1 se muestra la ecuación utilizada para la conversión de unidades de absorbancia (UA) en unidades de concentración (ppm). La decoloración máxima medible y cuantificable fue de 99.8%, para una concentración inicial de 20ppm.

A-II CASO DE ESTUDIO T-100

Con la finalidad de explicar la presencia del fenómeno de reacción entre el catalizador T-100 y la solución de AA9 (sección 4.3), se implementó éste estudio. Primero se comenzó por adicionar un proceso de lavado con agua desionizada, a la ruta de síntesis del T-100, los polvos resultantes se identificaron como T-100-L. Se realizaron análisis de adsorción, FT-IR y actividad fotocatalítica.

Descripción del proceso de lavado:

La suspensión obtenida del microondas se secó en horno a 100° C durante 24 h, las escamas obtenidas se molieron, tamizaron y mezclaron con 200 mL de agua desionizada. Se procedió a centrifugar la mezcla durante 5 min, retirando el sobrenadante; los sedimentos fueron secados en horno durante 24 h a 100° C, los polvos resultantes nuevamente se molieron y tamizaron, identificándolos como T-100-L.

Pruebas de adsorción:

Las pruebas de adsorción para el catalizador T-100-L se realizaron conforme a lo establecido en la sección 3.3.1, la decoloración promedio se encuentra en el orden de $72.79 \pm 1.72\%$, la cual es menor en comparación con el catalizador T-100 cuyo valor promedio se obtuvo en el orden de $86.81 \pm 1.80\%$ (epígrafe 4.3.3). En la Figura A.2 se representan los valores obtenidos por ambos catalizadores.

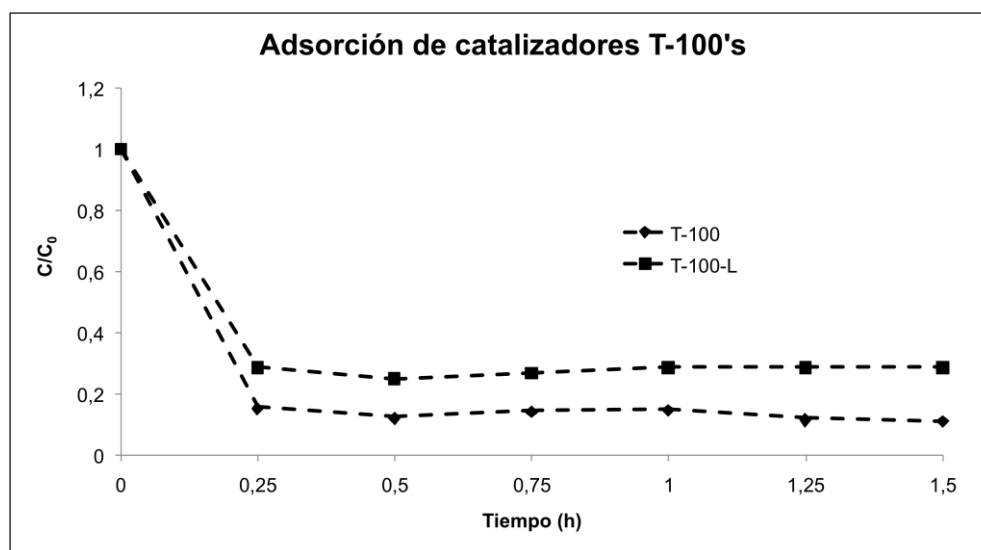


Figura A.2.- Efecto de adsorción y/o reacción de los catalizadores T-100's.

Cabe recordar la existencia de reacción en combinación con adsorción, por ello en la Figura A.3 se muestran los espectros resultantes por el contacto entre el colorante AA9 y los catalizadores después de 24 h.

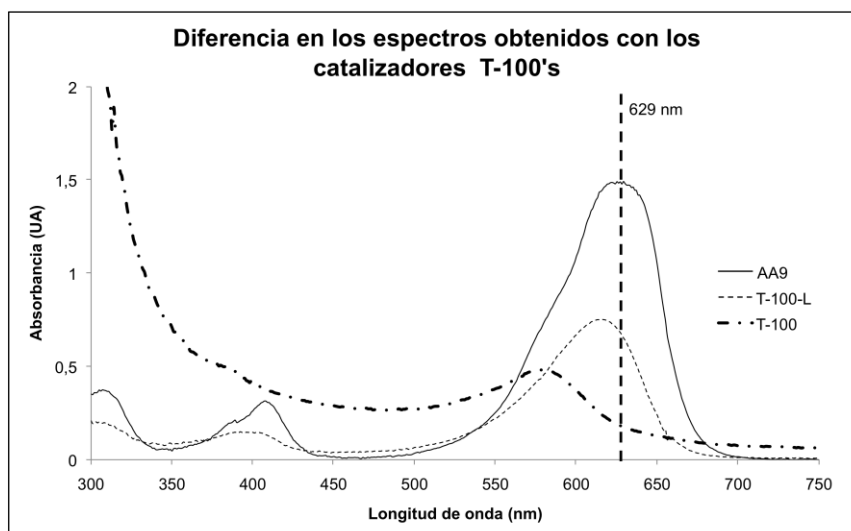


Figura A.3.- Espectros de los colorantes obtenidos por el contacto de los catalizadores T-100's con el colorante AA9 después de 24 h.

Se observa que el espectro obtenido con el catalizador T-100 es completamente diferente al del AA9; sin embargo, el espectro obtenido con el catalizador T-100-L tiene las mismas bandas que el colorante AA9, pero con menor intensidad y un cambio en la longitud de onda a la cual aparece el pico máximo (610 nm). Con éstos resultados se puede deducir que el lavado ayuda a eliminar compuestos responsables de la reacción con el colorante; no obstante, en ambos casos siguen presentes los "intermediarios" responsables de la adsorción.

Análisis FT-IR:

El fenómeno superficial de adsorción y la reacción con el colorante, pueden ser promovidos por grupos funcionales que se encuentren en el catalizador, la espectroscopía infrarroja ayuda a comprobar la presencia de éstos. Para el análisis se utilizaron los cuatro catalizadores enlistados en la Tabla A.1, los cuales fueron escogidos debido a las diferencias en calcinación, adsorción y reacción.

Tabla A.1.- Particularidades de los catalizadores analizados por FT-IR.

| Catalizador | T-100 | T-100-L | T-400 | D P-25 |
|--------------|--------|---------|-------|--------|
| Calcinación | No | No | Si | No |
| Decoloración | ≈ 86 % | ≈ 71 % | ≈ 2 % | ≈ 9 % |
| Reacción | Si | Si | No | No |

Los espectros FT-IR obtenidos para los cuatro catalizadores se muestran en la Figura A.4, se observa que los catalizadores tienen tres zonas en común, la primer zona se encuentra entre $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ y es atribuida a la superposición de los enlaces -OH, incluyendo interacciones con enlaces de hidrógeno, además de la vibraciones por tensión simétricas y asimétricas de los enlaces O - H, ambos derivados de la coordinación del agua con cationes Ti^{4+} (Maira y Col., 2001), ya que la sal (KBr) es higroscópica, las moléculas de agua pueden ser incorporadas por efecto de la humedad ambiental al momento de preparar las pastillas. Por otra parte, la región de $850 - 600\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de los enlaces Ti - O.

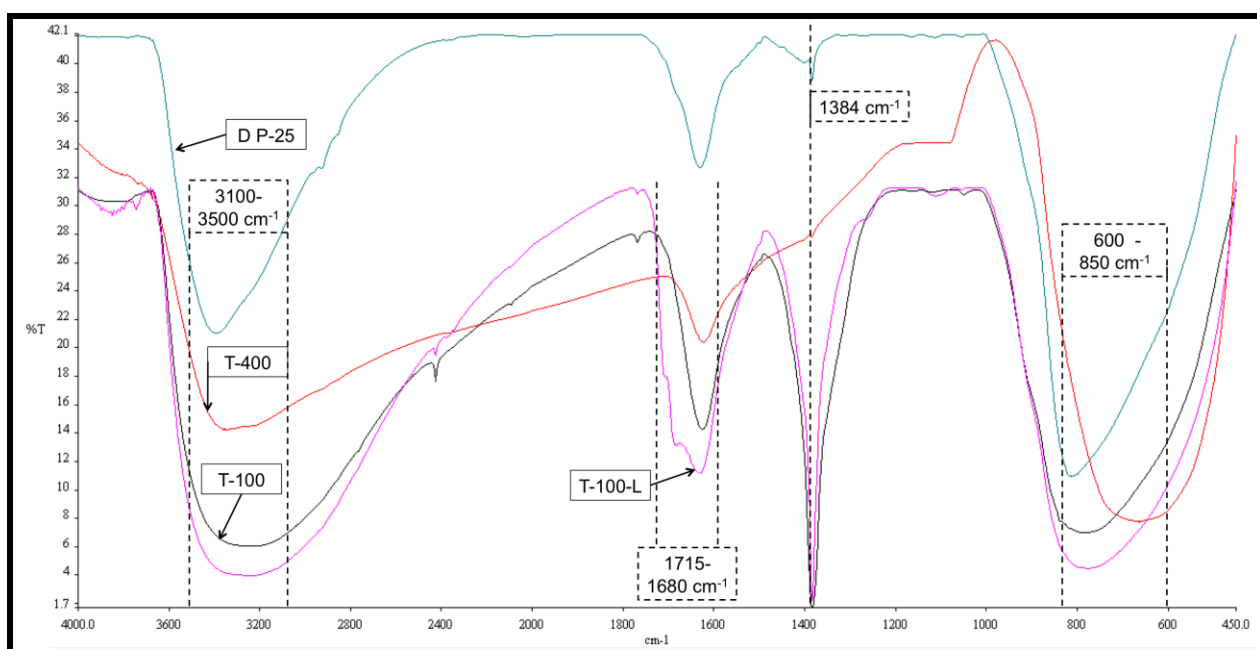


Figura A.4.- Análisis FT-IR de los catalizadores D P-25, T-400, T-100 y T-100-L.

Entre los grupos funcionales que se encuentran en la zona de $1715\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$, se reportan cetonas alfa sustituidas, aldehídos, ácidos carboxílicos y ésteres, adicionalmente en la región de $1670\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ se reportan algunos grupos carbonilos, aunado a ello, las intensidades de transmitancia e intensidad corresponden a las amidas alifáticas n-sustituidas y amidas aromáticas aril-sustituidas, por lo que es muy probable que éstos grupos funcionales se encuentren presentes en el catalizador. Cabe resaltar que derivado del proceso de lavado se detectó un efecto escalonado en el espectro del catalizador T-100-L ($1715\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$), lo cual es atribuible a la "segunda

etapa de secado", ya que los compuestos lixiviados del lavado podrían reaccionar y generar otras especies.

Con respecto al pico detectado en 1384cm^{-1} , solamente se presenta de manera prominente en los catalizadores T-100 y T-100-L, la base de datos SPECTRUM indica que la señal es generada por interferencias de sales de nitrato, las cuales ubica en la región $1420\text{-}1320\text{cm}^{-1}$, éstos son los grupos funcionales que probablemente corresponden a las "bandas exclusivas" de dichos catalizadores.

Relacionando los resultados obtenidos con los análisis FT-IR y los obtenidos con adsorción/reacción, probablemente los grupos nitrato sean responsables del efecto de adsorción, ya que dichos grupos funcionales se encuentran en los catalizadores que tienen alta adsorción. Aún con el proceso de lavado, el pico 1384cm^{-1} , se presenta con intensidades similares en ambos catalizadores T-100's, prueba de ello es que el catalizador T-400 no presenta éste pico y tampoco tiene adsorción/reacción, con lo cual se afirma que durante el proceso de calcinación son eliminados los grupos nitrato; por otra parte, el catalizador D P-25 es sintetizado a partir de la oxidación del tetracloruro de titanio, por ello tampoco presenta éste pico.

El cambio de coloración o reacción, se le podría relacionar a los compuestos ubicados en la región de $1750\text{-}1550\text{cm}^{-1}$, ya que todos los catalizadores tienen su principal diferencia en esta región, sin embargo los polvos T-100's presentan mayor intensidad. En conformidad con los resultados anteriores, el fenómeno de cambio de coloración se realiza por uno o la combinación de los siguientes mecanismos. El primero actúa en la fase líquida, comenzando por la dilución o desprendimiento de los "intermediarios" que reaccionan con el colorante, generando el cambio en el espectro. En el segundo mecanismo probable es que adsorba el colorante sobre el catalizador por efecto de las sales de nitrato y reacciona por efecto de los demás grupos funcionales presentes en el polvo. Una vez que se realiza la reacción, las moléculas se desorben y migran hacia la fase líquida, mientras que otras quedan adsorbidas en el catalizador. Según éste razonamiento, no se puede precisar si las moléculas adsorbidas mantienen su estructura original o también han sido modificadas por el catalizador.

En caso de que la interacción con el colorante se lleve a cabo en la fase líquida y suponiendo que los compuestos formados por la reacción del catalizador con el colorante son sustancias nitrogenadas, se justifica el aumento de absorbancia en la región UV, de los espectros, en la Tabla 4.7 se muestran algunos compuestos nitrogenados indicando la longitud de onda en que absorben la energía electromagnética.

Evaluación fotocatalítica del T-100.

Se realizó la evaluación fotocatalítica del T-100 en el SR-II, en la Figura A.5 se muestran los espectros de obtenidos durante la degradación, donde se observa que los espectros no corresponden al del AA9 y son notables los cambios en las intensidades de las bandas cercanas a 250 nm y 600 nm. .

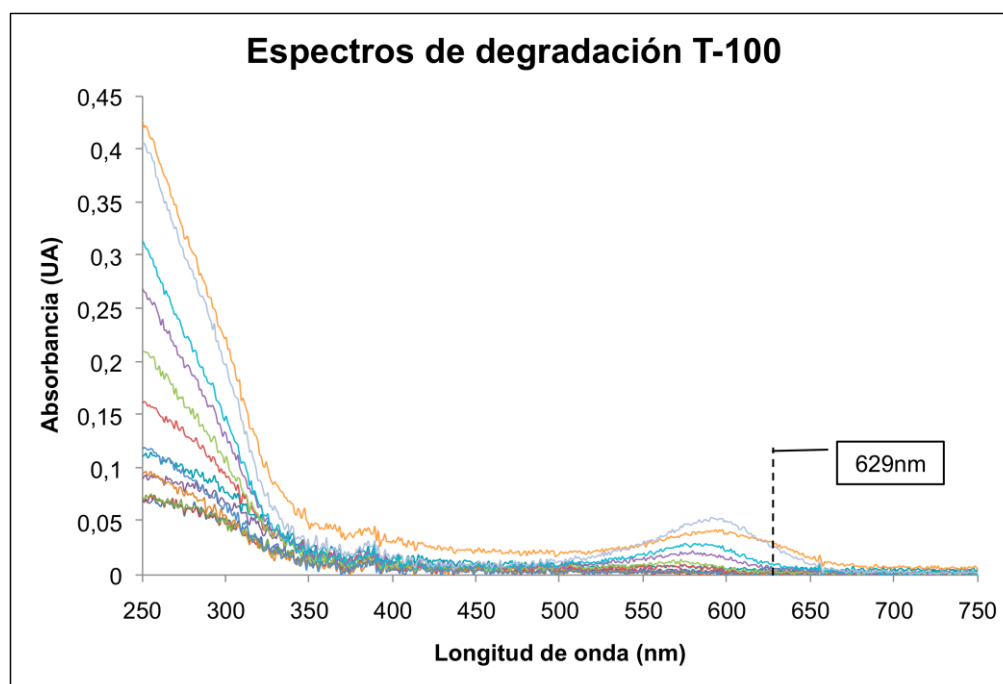


Figura A.5.- Espectros obtenidos por la degradación del AA9 con el catalizador T-100.

Para explicar el cambio en las intensidades de las bandas se proponen dos mecanismos que, independientes o en conjunto, explican al fenómeno observado. Uno de ellos afirma que el catalizador T-100 tiene actividad fotocatalítica y que debido a ella, degrada al "nuevo colorante", en consecuencia van disminuyendo las intensidades en las bandas. Podemos considerar éste razonamiento por que los análisis de DRX

muestran cristales orientados en el plano 101 de anatasa. El segundo razonamiento contempla fotólisis por la acción de la luz UV-A, con ello, la desestabilización de los enlaces y estados de transición. La mayor absorbancia del "nuevo colorante" se genera en la región UV (Tabla 4.7), lo cual indica que absorbe los fotones emitidos en esa longitud de onda, por ello es posible que la energía absorbida por la luz UV desestabilice los estados de transición y con ello degrade a la molécula.

En la Figura A.6 se muestran la absorbancia obtenida durante la degradación del AA9 con el catalizador T-100, medidas a 250 nm y 629 nm. En la línea de 629 nm se observa que al tiempo 1.25 h prácticamente se ha degradado el colorante; sin embargo, son detectados compuestos que absorben a 250nm. De ahí deriva un tercer razonamiento, el cual toma en cuenta el envenenamiento del catalizador, éste puede adsorber compuestos en su máximo estado de oxidación, con ello se explicaría la disminución en la velocidad de degradación, la cual está representada en la con la línea 250 nm y a partir del tiempo 1.75 h obtiene una tendencia asintótica en $Y = 0.2$.

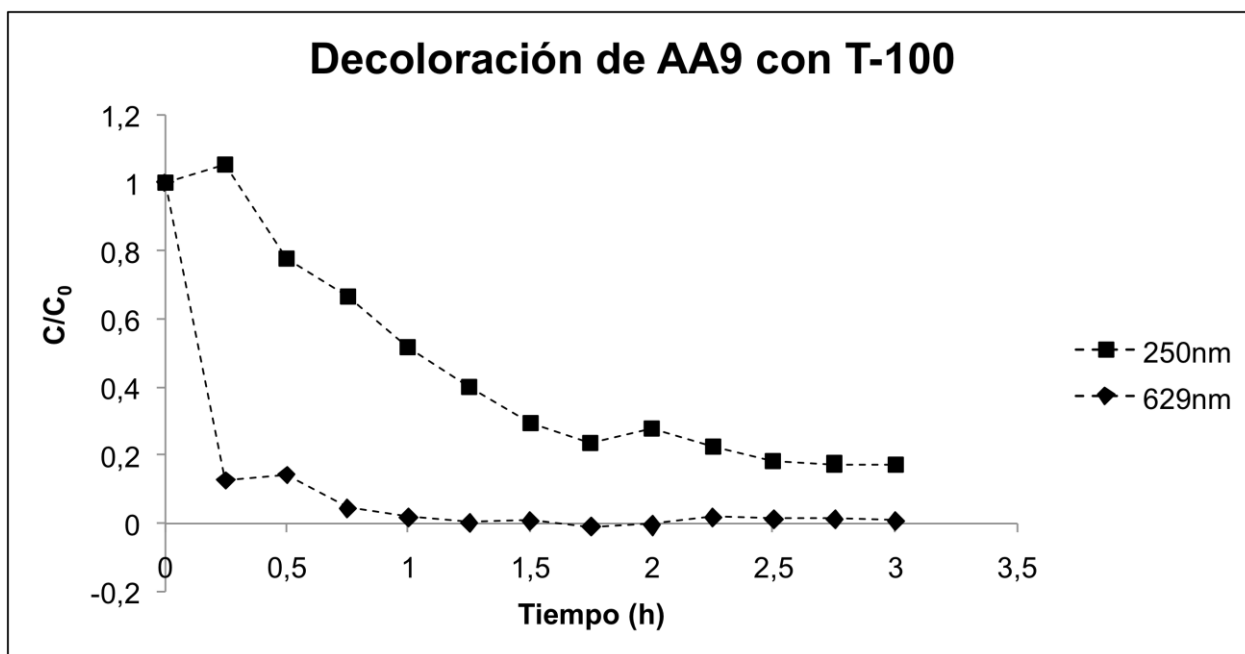


Figura A.6.- Absorbancia del "nuevo colorante" medida a 629 nm y 250 nm.

Los resultados obtenidos con las pruebas con el catalizador T-100, no permiten afirmar que el catalizador tiene actividad fotocatalítica, el conjunto de fenómenos analizados, generan incertidumbre acerca de dicha propiedad del material.

Evaluación fotocatalítica del T-100-L.

Se realizó la prueba de actividad fotocatalítica para el catalizador T-100-L, utilizando el SR-II, al mismo tiempo se evaluó la capacidad de adsorción durante el proceso.

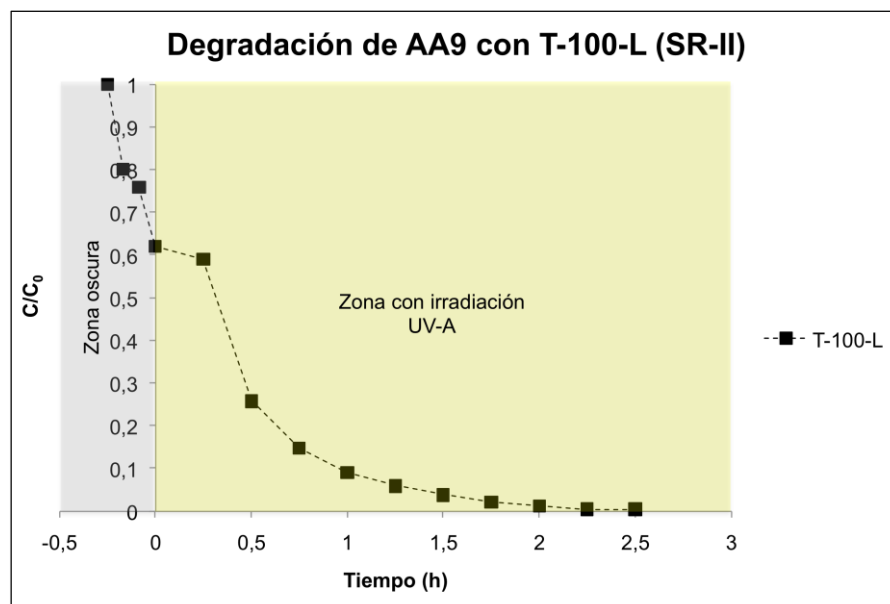


Figura A.7.- Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con el catalizador T-100-L

Los espectros de decoloración correspondientes a los puntos de la Figura A.7, se muestran en la Figura A.8, se incluye el espectro del colorante AA9 a 20 ppm, continuando con tres espectros correspondientes a la valoración de adsorción, en ellos se respeta la forma y pico máximo del AA9, obteniendo una decoloración de aproximadamente el 40%. Cuando se llega a 25 min de irradiación, comienza un desfase del pico máximo, el cual se hace evidente hasta los 30 min de irradiación y conforme avanza el tiempo el pico máximo se detecta en 610 nm aproximadamente.

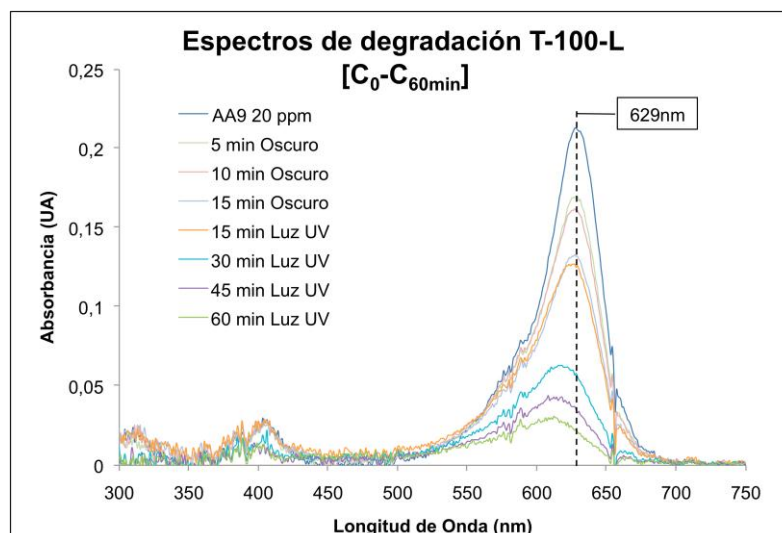


Figura A.8.- Espectros de adsorción y degradación, obtenidos con el catalizador T-100-L, correspondientes al tiempo -0.25h, hasta 1 .h.

En la Figura A.9 se muestra la continuación del proceso de degradación, desde el tiempo de 0.75 h se observa la permanencia del pico máximo en 610 nm aproximadamente, hasta las 2.5 h de irradiación, cuando prácticamente ha desaparecido el color de la suspensión.

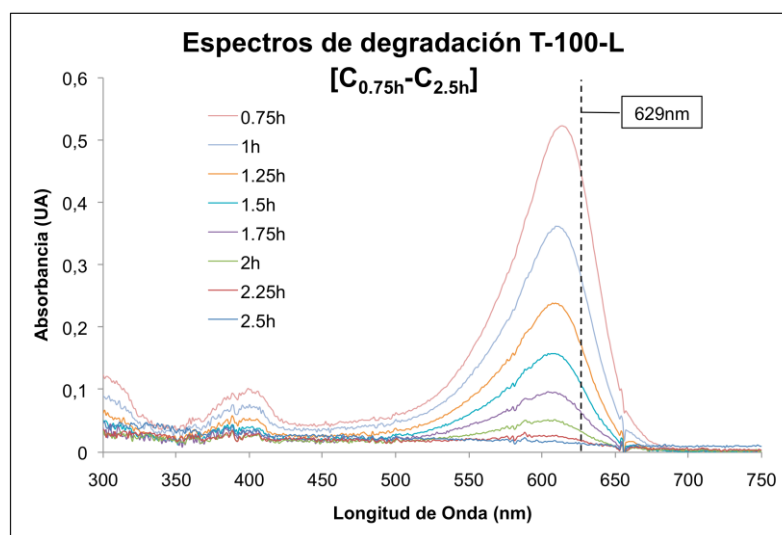


Figura A.9.- Espectros de degradación, obtenidos con el catalizador T-100-L, correspondientes al tiempo 0.75 h, hasta 2.5 h.

Con éstos resultados se confirma que se tiene actividad fotocatalítica en los catalizadores T-100's; sin embargo, en el ajuste de los datos, solo aplica el de pseudo

primer orden, obteniendo una constante de velocidad en el orden de 2.193, la cual es mayor a las velocidades obtenidas con los catalizadores calcinados ($k < 1.629$).

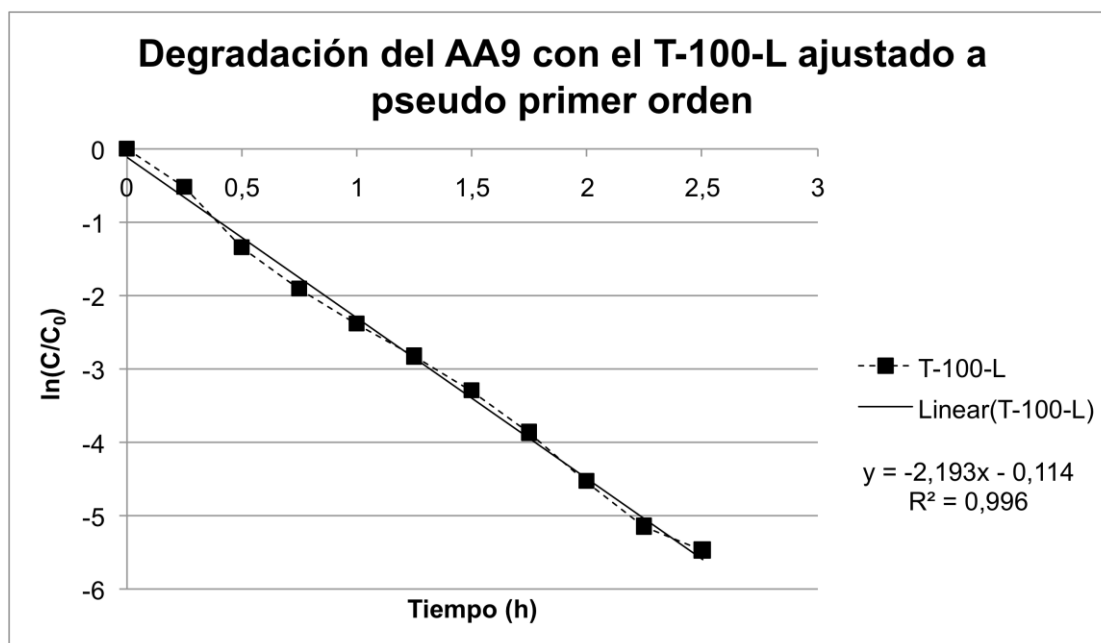


Figura A.10.- Ajuste de los datos de degradación obtenidos con el T-100-L al modelo cinético de pseudo primer orden.

Con ello se corrobora el mecanismo de reacción expuesto por Chong y Col. (2010), donde la adsorción es una etapa del modelo, por ello se tiene un efecto sinérgico en el proceso de degradación, todo ello obtenido con baja cristalinidad y poca presencia de la fase anatasa..

REFERENCIAS

- Bakardjieva S. Subrt J., Stengl V., Dianez M. J. y M. J. Sayagues. 2005. *Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase*. Applied catalysis B: Environmental. 58: 193-202
- Blanco G. J., Rodríguez S. M., Peral J., Sánchez B. y A. I. Cardona. 2001. *Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones*. En Blesa M. A. (Ed.). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Editorial Gráfica 12 y 50. La Plata, Argentina. 11:243-266
- Candal R.J. Bilmes S. A. y M. A. Blesa. 2001 (a). *Semiconductores con actividad fotocatalítica*. En: Blesa M. A. (Ed.). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Editorial Gráfica 12 y 50. La Plata, Argentina. 4:79-101
- Candal R.J. Rodriguez J., Colón G., Gelover S., Santos E.V., González A. J. Y M. A. Blesa. 2001 (b). *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*. En: Blesa M. A. (Ed.) Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Editorial Gráfica 12 y 50. La Plata, Argentina. 7: 143-163
- Caudillo F. U. 2011. *Estudio comparativo de la síntesis de TiO₂ por los métodos sol-gel convencional y sol-gel catalizado por microondas*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería Química. UMSNH. 41
- Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K. y C. Saint. 2010. *Recent development in photocatalytic water treatment technology: A review*. Water Research. 44: 2997-3027
- Colina M. J., Zuluaga, L. y F., Machuiza M. 2009. *Evaluación de la fotocatalisis con dióxido de titanio en la degradación de una mezcla de pesticidas comerciales*. Ingeniería y desarrollo. 26: 156-167
- Cortés J. A., Alarcón H. M. T., Pérez R. J. F., Villicaña M. M. y J. Gonzalez. 2008. *Kinetic degradation of acid blue 9 through the TiO₂/UV advanced oxidation process*. World Water Congress

- Cortes J. A. Alarcón H. M. T., Villicaña M. M. González H. J. y J. F. R. Pérez. 2009 *Spectrophotometric aspects in the working on photocatalytic reactors*. Environmental Progress. John Wiley & Sons.
- De Farias B. F., Guedes E S. C. C. y T. A. G. Restivo (2005). *Thermal Study of the anatase-rutile structural transitions in Sol-gel synthesized titanium dioxide powders*. J. Serb. Chem Soc. 70 (4): 675-679
- De Lasa H., Serrano B. y M Salaces. 2005. *Photocatalytic reaction engineering*. Springer. USA. ISBN: 0-387-23450-0
- Fernández I. P. 2003. *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂ :Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 335.
- Gribb A. A. y J. F. Banfield. 1997. *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂*. American Mineralogist, 82: 717-728.
- Hayes B.L. 2004. *Recent Advances in Microwave-Assisted Synthesis*. Adrichimica Acta 37 (2): 66-76
- Hsiang H. I. y S. Ch. Lin 2008. *Effects of aging on nanocrystalline anatase-to-rutile phase transformation kinetics*. Ceramics international 34: 557-651
- Jafari Sh., Azizian S. y B. Jaleh. 2011. *Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO₂ nanoparticles with different phases*. Colloids and Surfaces; Physicochemical and Engineering Aspects. 384: 618-623
- Kappe C. O. 2004 *Controlled Microwave heating in modern organic synthesis*. Angewandte Chemie International Edition. 43: 6250-6284.
- Lv K., Yu J., Cui L., Chen S. y M. Li. 2011. *Preparation of thermally stable anatase TiO₂ photocatalyst from TiOF₂ precursor and its photocatalytic activity*. Journal of Alloys and compounds. 509 4557-4562
- Liu H. y L. Zhang. 2011. *Microwave heating in organic synthesis and drug discovery*. Chinese Academy of Sciences. 16: 351:370
- Loupy A. 2001. *Microwaves in Organic Synthesis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-527-30514-9

- Maira A. J., Coronado J. M. Augugliaro V. Yeung K. L. Conesa J. C. y J. Soria. 2001. *Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured TiO₂ particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene*. Journal of Catalysis. 202: 413-420.
- Mahmoud A. S., Brooks M. S. y A. E. Ghaly. 2007. *Decoloration of remazol brilliant blue dye effluent by advanced photo oxidation process (H₂O₂/UV system)*. American Journal of Applied Sciences 4 (12): 1054-1067
- Martínez P. R. 2007. *Ionic Liquid and Microwave-Assisted Organic Synthesis: a "Green" and synegetic Couple*. Journal of Mexican Chemistry Society. 51 (4): 252-264
- Marin J. M., Montolla J., Monsalve E., Granda C. F., Ríos L. A. y G. Restrepo, 2007. *Degradación de naranja de Metilo en un nuevo motorreactor solar de placa plana con superficie corrugada*. Scientia et técnica. 034 (XIII): 435-440
- Medina V. J., García S. J., Fausto R. C. y C. Calixto, 2005. *Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de TiO₂ depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol*. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 002 (4): 191-200
- Mills, A. y S. Le Hunte, 1997. *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of photochemistry and photobiology a: chemistry. 108: 1-35
- Neelgund G. M., Shivashankar S. A. Chethana B. K. Sahoo P. P. y K. J. Rao. 2011. *Nanocrystalline TiO₂ preparation by microwave route an nature of anatase-rutile phase transition in nano TiO₂*. Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences. 34 (6): 1163-1171.
- Orozco C. S. L., Barrera A. J. M., Valverde A. G., García M. J. A., Ríos E. M. A. y M. C. Durán 2010. *Decoloración fotocatalítica homogénea y heterogénea de un colorante azoico, empleando como catalizador dióxido de Titanio Dopado con hierro soportado sobre sílice (Fe/TiO₂/SiO₂)*. Tecnología y Ciencia. IMIQ 25(2) 113-121
- Palacio S. L. A. 2004. *Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. ISSN: 0120-6230: 51-61.

- Quaranta N. E. y G. Peloso. 2007. *Recubrimientos cerámicos mixtos sobre acero comercial: Cr₂O₃ por spray térmico y SiO₂-SiO₂/ TiO₂ por sol-gel*. Congreso SAM/CONAMET 2007: 681-686
- Robson W. M. 2004. *An Introduction to chemical Kinetics*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBNs: 0470-09058-8 (hbK) 0-470-09059-6 (pbk)
- Rodríguez, D. C., López, B., Peñuela, G. A. y S. Agudelo, 2009. *Evaluación de la degradación y mineralización del malatión usando fotocátalisis mediante un colector solar*. Revista colombiana de Química, 2 (38) 221-234
- Ramón M. L. 2007. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Centro de investigación de energía. Universidad autónoma de México.
- Soto, G. T. E. 2011. *Síntesis de partículas de dióxido de titanio por el método sol-gel secado por pulverización y su aplicación en foto-oxidación*. Tesis de licenciatura. Facultad de ingeniería Química. UMSNH. 67
- Spurr R. A. y Myers H., 1957. *Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray Diffractometer*. Analytical chemistry. 29 760-762
- Suchanek W. L., y R. E. Riman. 2006. *Hydrothermal Synthesis of Advance Ceramic Powders*. Advances in science and thecnology. Vol 45 pp. 184-193
- Shen B. J., Ma. J. S., Wu H. C. y C. H Lu. 2008. *Microwave-mediated hydrothermal syntesis and electrochemical propiedades of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ powders*. Materials Letters 62 4075-4077
- Villamil K., Cortes M., Arredondo C., Sarria V. y C. Quiñones, 2007. *Síntesis, caracterización y evaluación de una película de polipirrol electropolimerizada con nanopartículas de TiO₂, para uso en procesos de oxidación avanzada (POAs)*. Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia. Departamento de química. 2 (5): 28-35