



MCIA
Maestría en Ciencias
en Ingeniería Ambiental
UMSNH

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DE TiO_2 -
MAGNETITA VÍA MICROONDAS UTILIZADO EN LA FOTOCATÁLISIS DEL
COLORANTE AZUL ÁCIDO 9”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA AMBIENTAL**

PRESENTA:

Marisol Orozco González

Asesora:

Dra. Maricela Villicaña Méndez

Co-Asesora:

Georgina Carbajal de la Torre

Morelia, Mich. Septiembre, 2017.



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



MCIA
Maestría en Ciencias
en Ingeniería Ambiental
UMSNH

DRA. YAZMÍN CARREÓN ABUD
COORDINADORA GENERAL DE
MAESTRIA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E

Por este conducto nos permitimos comunicarle que después de haber revisado el manuscrito final de la Tesis Titulada: **"Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO_2 -Magnetita vía microondas utilizado en la fotocatalisis del colorante azul ácido 9"** presentado por la **I.B.T. Marisol Orozco González**, consideramos que reúne los requisitos suficientes para ser publicado y defendido en Examen de Grado de Maestra en Ciencias.

Sin otro particular por el momento, reiteramos a usted un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Morelia, Michoacán, a 31 de agosto de 2017

MIEMBROS DE LA COMISIÓN REVISORA


Dra. Maricela Villcaña Méndez
Director de Tesis


Dra. Georgina Carbajal de la Torre
Co-Directora


Dr. José Apolinar Cortés


Dr. Rafael Huirache Acuña


Dr. Marco Antonio Martínez Cinco

Agradecimientos

A DIOS, por haberme dado la vida y permitirme haber llegado hasta este momento de mi formación profesional y me permitió la conclusión de esta tesis.

Les agradezco a mis Papás (Juan e Isabel) y Hermanos (Juan y Pablo) quienes me apoyaron, entendieron, dieron palabras de aliento y animo todo el tiempo.

A mis profesores quienes me guiaron y proporcionaron el conocimiento para mi formación.

A mi asesora la Dra. Maricela Villicaña Méndez por el apoyo incondicional, información, comentarios, platicas, ánimos para seguir adelante y estar al pendiente de todo el proceso para concluir con la maestría.

A los doctores integrantes de la mesa sinodal quienes proporcionaron comentarios, sugerencias, revisaron y aprobaron la tesis.

A la Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo, por haber prestado equipos en los Laboratorios de: el Instituto de Físico-Matemáticas y en la Facultad de Químico Farmacobiología.

Al laboratorio de Ambiental por las instalaciones y los equipos proporcionados para hacer posible este trabajo.

Al CINVESTAV Querétaro por las atenciones, la disposición del personal técnico para el uso de los equipos en laboratorios y análisis realizados en esta institución.

A la maestra Laura García Salinas, laboratorista técnico que apoyo en la operación del equipo microondas para la realización de las síntesis de los fotocatalizadores.

A CONACYT por la beca proporcionada, la cual fue un gran apoyo y motivación para concluir esta maestría.

A todos los que me apoyaron para concluir esta tesis, gracias por su apoyo incondicional.

INDICE

Contenido

I. INTRODUCCIÓN Y MARCO TEORICO	10
I.1. Procesos avanzados de oxidación (PAO's).....	16
I.2. Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO ₂).....	22
I.2.1. Proceso de Adsorción	26
I.2.2. Espectro electromagnético.	28
I.2.3. Estructura electrónica y cristalografía del TiO ₂	30
I.2.4. Magnetita	36
I.2.5. Molécula del colorante azul ácido 9.....	42
II. ANTECEDENTES.....	44
III. JUSTIFICACIÓN.....	48
IV. HIPÓTESIS.....	49
V. OBJETIVO GENERAL:	50
VI. METODOLOGIA	51
VI.1. Procedimiento de síntesis de los catalizadores	52
VI.2. Evaluación fotocatalítica.	58
VI.3. Análisis de las alícuotas.....	60
VII. RESULTADO OBTENIDOS	62
VII.1. Difracción de Rayos X.....	62
VII.2. Determinación del tamaño de cristal	72
VII.3. Actividad Catalítica con lámpara luz ultravioleta.....	75
VII.4. Actividad Catalítica con lámpara luz visible	81
VII.5. Mediciones de Potencial Zeta	84
VII.6. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y EDS	87
VII.7. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	96
VIII. CONCLUSIONES	99
IX. BIBLIOGRAFIA	100
ANEXOS.....	104
1. Cálculo para la cantidad de sal precursora de Hierro	104
2. Curva de calibración.....	106

Contenido de Tablas

Tabla 1. Procesos avanzados de oxidación.	17
Tabla 2. Ventajas y desventajas del proceso avanzado de oxidación	19
Tabla 3. Algunos procesos comerciales de oxidación avanzada.....	20
Tabla 4. Líneas más importantes que marcan las investigaciones.....	21
Tabla 5. Propiedades de la magnetita.....	38
Tabla 6. Radio iónico y electronegatividad de diferentes cationes.	41
Tabla 7. Características físico-químicas del colorante azul ácido 9.....	42
Tabla 8. Cantidades empleadas en la síntesis de catalizadores de TiO_2 – magnetita.	53
Tabla 9. Tamaño de cristal obtenido por la ecuación de sherrer de los catalizadores	73
Tabla 10. Catalizadores probados en el fotorreactor.....	81
Tabla 11. Características de absorción óptica de los catalizadores Fe- TiO_2	98

Contenido de Figuras

Figura 1. Actividades antropogénicas que producen contaminación.	12
Figura 2. Representación esquemática de una partícula de semiconductor excitada con radiación ultravioleta.	23
Figura 3. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO_2	25
Figura 4. Diferentes procesos de sorción.....	26
Figura 5. Densidad de estados del TiO_2 obtenida por diferentes técnicas experimentales.....	30
Figura 6. Celdas unitarias de (a) rutilo y (b) anatasa.....	31
Figura 7. Estructura octaédrica del dióxido de Titanio en fase rutilo.....	32
Figura 8. Superficie del dióxido de Titanio y esquema de su hidroxilación..	33
Figura 9. Relación entre la energía de bandas de varios semiconductores y el potencial redox.	33
Figura 10. Esquema de los mecanismos producidos por el par electrón-hueco	34
Figura 11. Posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox.	35
Figura 12. Proceso general para la mineralización fotooxidativa de contaminantes orgánicos con nanopartículas de dióxido de Titanio.	36
Figura 13. Estructura de la Magnetita..	37
Figura 14. Estructura molecular del colorante AA9.	42
Figura 15. Reactor de microondas Anton Paar Synthos 3000.....	55

Figura 16. Viales utilizados para la síntesis en el reactor de microondas y síntesis obtenida.....	55
Figura 17. Secado, trituración en mortero de ágata y tamizado de los catalizadores.	56
Figura 18. Síntesis por método de co-precipitación.	57
Figura 19. Mufla para tratamiento térmico de los catalizadores obtenidos	58
Figura 20. a) lámpara de luz uv-a; b) reactor concéntrico vertical montado.	59
Figura 21. Espectrofotómetro UV-Vis Jenway, modelo 6505.	62
Figura 22. Difractómetro Siemens d5000.....	63
Figura 22.1 Difractograma DT	64
Figura 22.2 Difractograma DT-M-Min	65
Figura 22.3 Difractograma DT-M-na 0.025%	65
Figura 22.4 Difractograma DT-M-na-Fe 0.05%	66
Figura 22.5 Difractograma DT-M-sint	66
Figura 22.6 Difractograma DT-M-Min-na-naFe-sint c/ tratamiento 400°C	67
Figura 22.7 Difractograma DT-M-Min-na-naFe-sint c/ tratamiento 500°C	68
Figura 22.8 Difractograma DT-M-Min-na-naFe-sint c/ tratamiento 600°C	69
Figura 22.9 Difractograma DT-M-na-Fe 0.1%	70
Figura 22.10 Difractograma DT-M-na-Fe 0.5%	70
Figura 22.11 Difractograma DT-M-na-Fe 1.0%	71
Figura 22.12 Difractograma DT-M-na-Fe 1.42%	72
Figura 23. Actividad fotocatalítica con lámpara UV	75
Figura 23.1 Actividad fotocatalítica con catalizador DT.	75
Figura 23.2 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M-Min.	76
Figura 23.3 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M-sint.	76
Figura 23.4 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M-na 0.025%.	77
Figura 23.5 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M- na-Fe 0.05%.	78
Figura 23.6 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M- na-Fe 0.1%.	78
Figura 23.7 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M- na-Fe 0.5%.	79
Figura 23.8 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M- na-Fe 1.0%.	79
Figura 23.9 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M- na-Fe 1.42%.	80
Figura 23.10 Decoloración con lámpara luz visible	80
Figura 24. Actividad fotocatalítica con lámpara Luz visible	81
Figura 24.1 Actividad fotocatalítica con catalizador DT.	82
Figura 24.2 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M-Min.	82

Figura 24.3 Actividad fotocatalítica con catalizador DT-M-na 0.025%.....	83
Figura 24.4 Actividad fotocatalítica con catalizadores DT-Min-na 0.025%.	83
Figura 24.5 Decoloración con lámpara luz visible	84
Figura 25. Equipo Brookhaven 90Plus Zeta Nano Brook.	85
Figura 25.1. Potencial Z de catalizadores sintetizados.....	85
Figura 26. Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6400.	87
Figura 26.1 Micrografías de SEM y EDS DT	88
Figura 26.1.1 Mapeo de distribución de elemento DT	88
Figura 26.2 Micrografías de SEM y EDS DT-M-Min.....	89
Figura 26.2.1 Mapeo de distribución de elemento DT-M-Min	89
Figura 26.3 Micrografías de SEM y EDS DT-M-sint	90
Figura 26. 3.1 Mapeo de distribución de elemento DT-M-sint	90
Figura 26.4 Micrografías de SEM y EDS DT-M-na 0.025%.....	91
Figura 26.4.1 Mapeo de distribución de elemento DT-M-na 0.025%.....	91
Figura 26.5 Micrografías de SEM y EDS DT-M-na-Fe 0.5%	92
Figura 26.5.1 Mapeo de distribución de elemento DT-M-na-Fe 0.5%	93
Figura 26.6 Micrografías de SEM y EDS DT-M-na-Fe 1.0%	93
Figura 26.6.1 Mapeo de distribución de elemento DT-M-na-Fe 1.0%	94
Figura 26.7 Micrografías de SEM y EDS DT-M-na-Fe 1.42%	94
Figura 26.7.1 Mapeo de distribución de elemento DT-M-na-Fe 1.42%	95
Figura 27. Espectros de Reflectancia Difusa en función de energía fotónica.	97
Figura 28. Espectros de Reflectancia Difusa en función de longitud de onda.	97
Figura 29. Espectro de Absorbancia VS longitud de onda del colorante AA9 a diferentes concentraciones.....	106
Figura 30. Curva de calibración de 0.1 a 2.5 ppm con regresión lineal.	107

Resumen

Se prepararon fotocatalizadores de TiO_2 impurificadas con magnetita de diferentes formas y diferente concentración de hierro empleando el método sol-gel asistido por microondas. Se evaluaron las actividades fotocatalíticas de TiO_2 -Magnetita-Fe con diferentes cantidades, para la degradación del colorante azul ácido 9 con la luz UV y la luz visible. La degradación fotocatalítica también se discutió en términos la Longitud de onda y la energía del fotón. Los patrones de difracción de rayos X mostraron que las nanopartículas están dominados por fase anatasa y se encontró una transición rápida de la fase rutilo la cual está presente desde los 400-700°C, en el rango de escala nanométrica. Debido al tamaño, la cantidad dopante tiene eficaz propiedad de fotodegradación. Un dopaje de 0.025% de magnetita facilita la actividad fotocatalítica en la región del UV y el Visible, logrando degradaciones de 100% en 70 min con UV y de un 70% en 110 min con luz visible. La presencia de la magnetita ayuda también a la disminución del Bandgap en los fotocatalizadores los cuales mostraron estar entre 2.625-3.127eV. El Potencial Z en estos fotocatalizadores mostró que el punto isoeléctrico está a un pH ácido alrededor de 3 a 3.8 unidades. Por lo cual hace de esta investigación que se pueden utilizar los fotocatalizadores con un ahorro de energía al trabajar en la región del visible.

Palabras Clave: Magnetita; Bandgap; Punto isoeléctrico, fases cristalográficas, dióxido de titanio.

Abstract

TiO₂ photocatalysts doped with magnetite of different forms and different concentrations of iron were prepared using the microwave assisted sol-gel method. The photocatalytic activities of TiO₂-Magnetite-Fe with different amounts were evaluated for the degradation of acid blue dye 9 with UV light and visible light. Photocatalytic degradation was also discussed in terms of the wavelength and photon energy. The X-ray diffraction patterns showed that the nanoparticles are dominated by an anatase phase and found a rapid transition from the rutile phase which is present from 400-700 ° C in the nanometer scale range. Due to the size, the dopant amount has effective photodegradation property. A 0.025% magnetite doping facilitates photocatalytic activity in the UV and Visible region, achieving degradations of 100% in 70 min with UV and 70% in 110 min with visible light. The presence of the magnetite also helps the Bandgap decrease in the photocatalysts, which were between 2,625-3,127eV. Potential Z in these photocatalysts showed that the isoelectric point is at an acidic pH of about 3 to 3.8 units. Therefore, this research makes it possible to use photocatalysts with energy savings when working in the visible region.

Keywords: Magnetite; Bandgap; Isoelectric point.

I. INTRODUCCIÓN Y MARCO TEORICO

Se calcula que en la Tierra existen aproximadamente 1'385, 000,000 km³ de agua, de los cuales el 97.3 % es salada, el 2.08 % se encuentra congelada en los polos y sólo en una pequeña parte está efectivamente disponible para nuestras necesidades.

La disponibilidad del agua depende no sólo de la cantidad, sino también de su calidad. Aunque haya agua, si está contaminada y se encuentra en una condición tal que sea no acorde con el uso que se le quiere dar, su empleo se limita. En la antigüedad, la calidad del agua se calificaba sólo por su aspecto, sabor, color y olor. Actualmente, los avances científicos y tecnológicos han repercutido en el desarrollo de técnicas analíticas y procesos capaces de identificar y de remover una amplia lista de compuestos, a tal grado que es posible hacer agua "potable" mediante la depuración del agua residual. Sin embargo, debido a su costo, tales conocimientos no se aplican en forma común; más no aún, no se plasman en políticas integrales de administración del agua que busquen:

- La conservación del recurso (agua superficial y subterránea),
- La preservación de su calidad, y,
- Su uso eficiente (reúso, ahorro y recirculación del agua).

Así, queda mucho por lograr en términos del mejoramiento de la calidad y la distribución de la calidad, tanto en el tercer mundo como en los países desarrollados, en aspectos que pueden ser similares o muy diferentes. Los retos actuales abarcan desde el suministro de agua microbiológicamente aceptable, mediante el empleo de procesos sencillos (como la cloración), hasta el desarrollo de sofisticados métodos de control para remover contaminantes complejos y de daño a largo plazo, e incluso, de efectos poco conocidos (Jiménez, C. 2001).

Los usos que se pueden dar al agua son variados y se clasifican en:

1. Consumo humano (humano, bebida, cocina y procesamiento de alimentos)
2. limpieza personal.

3. Cultivo de peces, mariscos o cualquier otro tipo de vida acuática.
4. Agricultura
5. Industria
6. Municipales (riego de jardines, lavado de coches, fuentes de ornato, lavado de calles e instalaciones públicas).
7. Recreativos (natación, velleo, etc.).
8. Transporte de desechos.

El último uso (transporte de desechos), aunque pareciera inaceptable, actualmente se da con frecuencia, a muchos cuerpos de agua, a pesar de que esta práctica limita la posibilidad de emplearlos para otros fines.

Contaminación antropogénica

La contaminación antropogénica es aquella producida por los humanos. A continuación se listan cada una de las actividades antropogénicas que producen contaminación. (Figura 1).

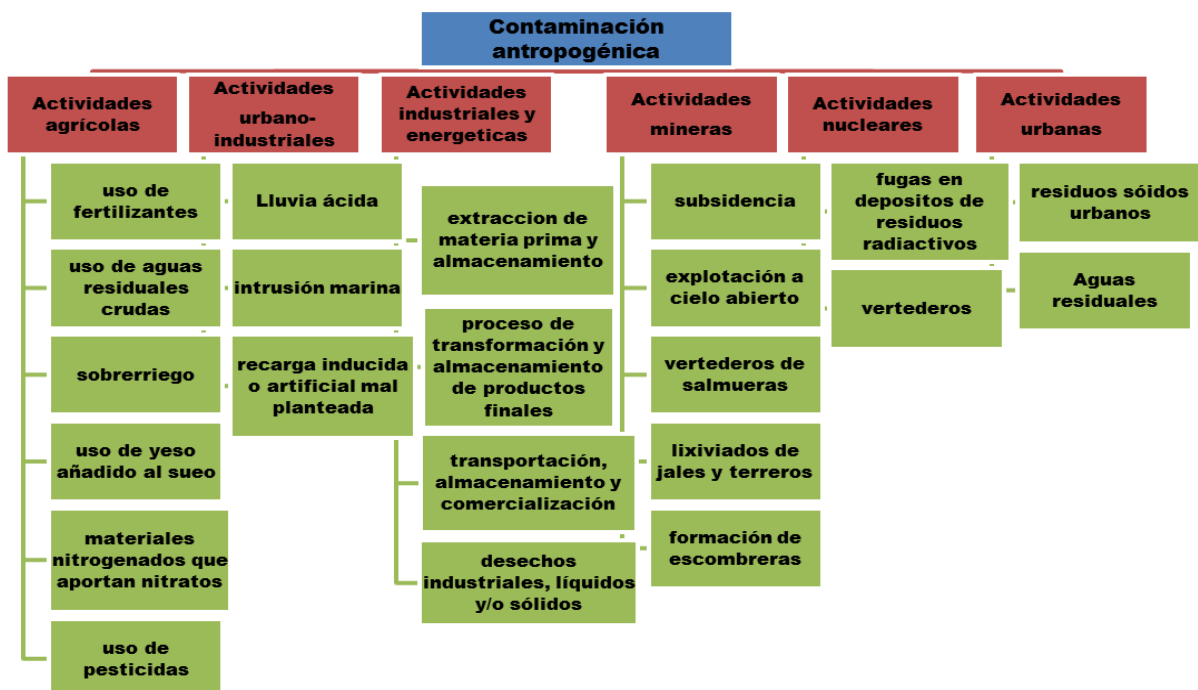


Figura 1. Actividades antropogénicas que producen contaminación (basado en Gutiérrez O., et al. 2014).

Agrícolas

La contaminación agrícola son los desechos agrícolas, tales como escurrimientos y filtraciones de insecticidas y fertilizantes, erosión y polvo arado, desechos improprios de estiércol y cadáveres, residuos de cosecha y escombros (EPA, 2012).

Las aguas residuales crudas son aguas procedentes de usos domésticos, comerciales, agropecuarios y de procesos industriales, o una combinación de ellas, sin tratamiento posterior a su uso. Al regar con agua residual suelos de alta permeabilidad, es factible contaminar acuíferos con microorganismos.

Contaminación colateral a actividades urbano-industriales

Las actividades humanas son la principal causa de la **lluvia ácida**; las centrales eléctricas emiten una gran cantidad de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno cuando queman combustibles fósiles, tales como carbón, para producir electricidad. La lluvia ácida produce contaminación de aluminio que se escapa al suelo, y con el tiempo daña lagos y arroyos (EPA, 2012a).

La EPA (2012) le denomina recarga al proceso por el cual se añade agua a una zona de saturación, normalmente por percolación desde la superficie del suelo. La recarga artificial de un acuífero es un método que permite introducir agua en general de buena calidad y/o tratada en los acuíferos, con la finalidad de frenar la intrusión marina y por ende la contaminación. Cuando la **recarga inducida o artificial** está mal planteada, pueden vulnerar sustancialmente la calidad del sistema acuífero.

Industriales y energéticas

Las actividades industriales y energéticas tienen como finalidad transformar las materias primas en productos elaborados y/o servicios. La contribución de cada actividad a la contaminación es muy variable. La industria química es la principal fuente de contaminación orgánica. Otras industrias que aportan grandes cantidades de sustancias muchas de ellas nocivas son la petroquímica, farmacéutica, electroquímica, etc. El riesgo de contaminación está asociado a un deficiente almacenamiento de las materias primas, productos, subproductos y residuos; pérdidas en los procesos industriales (especialmente en contenedores enterrados y

conducciones); vertederos y plantas de tratamiento de residuos; falta de desmantelamiento de antiguas instalaciones industriales; infiltración de la lluvia a través de escombreras.

Las actividades industriales y energéticas generan un alto costo energético y medioambiental, acentuado si el foco de contaminación no es detectado a corto plazo.

Mineras

Estas actividades provocan fuertes impactos ambientales como son: destrucción de los suelos naturales (provocando dificultad en la reinstauración de vegetación y erosión), destrucción de hábitat, contaminación de aguas superficiales y subterráneas.

Un fenómeno asociado a la explotación minera junto con la contaminación de acuíferos profundos es la **subsistencia** (hundimiento paulatino del suelo, originado por las cavidades subterráneas producidas por las extracciones mineras).

Nucleares

En los reactores nucleares e instalaciones de apoyo (plantas de reprocesamiento de combustibles e instalaciones de enriquecimiento de uranio) u otras industrias que utilicen combustible nuclear, se producen residuos de baja actividad, también puede generarse durante el procesamiento de combustible para los reactores o armas nucleares o en las aplicaciones médicas como la radioterapia o la medicina nuclear que son residuos de media a alta actividad.

El almacenamiento de los residuos debe tener un cuidado especial, depositarse en lugares donde no exista flujo de agua subterránea.

Urbanas

Los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos.

Las aguas residuales son las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas. (Gutiérrez, O., et al 2014).

En la convivencia agua-hombre los problemas que pueden afectar al agua de subsuelo se pueden resumir en:

1. *Contaminación*: Las aguas subterráneas que se encuentran a grandes profundidades (>500 m) pueden no ser alteradas por los efectos antropogénicos durante miles de años. Desafortunadamente, la mayoría de estas aguas están a profundidades menores (<500 m) y toman parte en el ciclo hidrológico. Por esta razón se puede afirmar que los mantos freáticos, siendo protegidos por los estratos de cobertura que los aíslan, son menos vulnerables a las infiltraciones de los contaminantes respecto de las aguas superficiales, y por consiguiente más “seguros”.

Además de lo anterior, hace falta considerar que el “fenómeno contaminación” es mucho más grave si afecta al agua del subsuelo, ya que estas necesitan tiempos muy largos para su recuperación o en su defecto costos elevados de tratamiento para que puedan ser utilizadas. El actual y creciente desarrollo tecnológico produce contaminación del agua en una cantidad siempre mayor, a causa del alto empleo de sustancias nocivas, tanto para el hombre como para la naturaleza.

2. *Sobreexplotación o mal manejo del acuífero*: la extracción del agua subterránea se lleva a cabo sin tener en cuenta una evaluación del recursos y sin ningún control de explotación, es decir las extracciones superan a la recarga, generando un déficit y un abatimiento del nivel freático; lo que a su vez ocasiona un déficit en el agua destinada para uso humano, produciendo también hundimientos de la superficie del terreno sobre todo en los casos de antiguas cuencas lacustres.

En las últimas dos décadas el acuífero de la ciudad de Morelia ha sido afectado por los dos problemas antes dicho: la sobreexplotación del agua del subsuelo y la infiltración de contaminantes a través de los estratos de cobertura y de las fracturas neoformadas por la subsidencia (Vieyra, A., et al. 2014).

- Aguas residuales domésticas: Aquellas procedentes de zonas de vivienda y de servicios generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas.
- Aguas residuales industriales: Todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial.
- Aguas urbanas: Las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de escorrentía pluvial. Todas ellas habitualmente se recogen en un sistema colector y son enviadas mediante un emisario terrestre a una planta EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). Las industrias que realicen el vertido de sus aguas residuales en esta red colectora, habrán de acondicionar previamente sus aguas.

Los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en aguas residuales procedentes de instalaciones industriales diversas. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo.

En el contexto del tratamiento de contaminantes en efluentes acuosos, la aplicación de una técnica no destructiva se entiende como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química. El carácter oxidable de la materia orgánica hace que la transformación en compuestos no tóxicos consista, en último extremo,

aunque no necesariamente en la mineralización o conversión a dióxido de carbono y agua. En muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la mineralización completa, con conversión del carbono orgánico a dióxido de carbono, sino la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables que no originen problemas de inhibición de biomasa en tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad.

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación, son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante (Andreozzi, 1999).

1.1. Procesos avanzados de oxidación (PAO's)

Los procedimientos avanzados de oxidación (Advanced oxidation processes = PAO) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales $\text{HO}\cdot$ y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan.

Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatálisis. Una relación completa se indica en la Tabla 1. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es sin embargo una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

Tabla 1. Procesos avanzados de oxidación. (Rodríguez, A., et al 2006).

Procesos homogéneos:

a) Sin aporte externo de energía:

Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)
Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+})

b) Con aporte externo de energía:

- b₁) Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)
Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)
Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)
Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$)
Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)
- b₂) Energía procedente de ultrasonidos (US)
Ozonización y ultrasonidos (O_3/US)
Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos (H_2O_2/US)
- b₃) Electroquímica
Oxidación electroquímica
Oxidación anódica
Electro-Fenton

Procesos heterogeneos:

Ozonización catalítica ($O_3/Cat.$)
Ozonización fotocatalítica ($O_3/TiO_2/UV$)
Fotocatálisis heterogénea ($H_2O_2/TiO_2/UV$)

Por otro lado, se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles. Su máximo potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, como la adsorción o los tratamientos biológicos, a fin de conseguir la máxima economía de oxidante.

Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de demanda química de oxígeno. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda.

Procesos fotocatalíticos ($O_3/TiO_2/UV$ y $H_2O_2/TiO_2/UV$): La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio, tanto en forma de rutilo como de anatasa.

El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm, lo que permite su funcionamiento como fotocatalizador solar puesto que la irradiación solar comienza a longitudes de onda de unos 300 nm. Un 5% del total de la radiación solar podría aprovecharse de esta forma. La mayoría de los compuestos orgánicos contaminantes son susceptibles de ser tratados mediante fotocatálisis, incluyendo moléculas cloradas como clorofenoles y dioxinas, que resultan mineralizados hasta CO_2 y HCl . El pH influye en la reacción de fotooxidación de compuestos orgánicos, ya que no sólo condiciona el estado de la superficie, sino la adsorción de los contaminantes. Los mejores resultados se obtienen para pH ligeramente ácidos y en combinación con otros generadores de hidroxilos, como el ozono o el peróxido de hidrógeno.

Tabla 2. Ventajas y desventajas del proceso avanzado de oxidación (basada en Rodríguez, A., et al 2006).

Procesos fotocatalíticos ($O_3/TiO_2/UV$ y $H_2O_2/TiO_2/UV$)

Ventajas:

Posibilidad de utilización de una fuente de energía limpia.
se puede combinar con otros procedimientos de oxidación.

Desventajas:

Eficacia reducida si no se utilizan otros reactivos.
Bajo rendimiento de la radiación.
Limitación en La disponibilidad de fotocatalizadores.
Limitaciones a la transerencia de materia.

Tendencias en el desarrollo de los métodos de oxidación avanzada

Aunque muchos de los procesos avanzados de oxidación que se indican en la Tabla 3 no han pasado aún del desarrollo en planta piloto, se dispone ya de tecnología aplicable esencialmente a efluentes industriales. La mayoría de los sistemas propuestos utilizan O_3/H_2O_2 o bien se trata de métodos basados en el uso de radiación ultravioleta.

Su utilización, que aún es muy reducida, está condicionada por las restricciones impuestas por la administración a los vertidos industriales.

Tabla 3. Algunos procesos comerciales de oxidación avanzada (basada en Rodríguez, A., et al 2006).

Proceso Rayox
Es un proceso de fotodesinección y oxidación fotoquímica y basado en el sistema H_2O_2/UV que utiliza la lámpara ultravioleta de media presión. Desarrollado por Calgon Oxidation Technologies (Pittsburgh), cuenta con unas 350 unidades de funcionamiento.
Proceso CAV-OX
Es un proceso desarrollado y patentado por Magnum Water Technology (California) para oxidar contaminantes orgánicos en agua mediante la utilización de las tecnologías de cavitación hidrodinámica (US), radiación ultravioleta (producida con lámparas de vapor de Mercurio) y peróxido de hidrógeno. Los oxidantes del proceso esencialmente radicales hidroxilo e hidroperoxilo, se producen por la acción simultánea de la cavitación y de la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno.
Proceso Hydroxil
Hydroxil es una familia de tratamientos desarrollada por Hydroxil. Industrial System Inc., que ofrece diversas tecnologías de oxidación avanzada: Hydroxil-UVP emplea radiación ultravioleta para disociar peróxido de hidrógeno, Hydroxil-OZP utiliza el sistema O_3/H_2O_2 Hydroxil-UVO la fotólisis del Ozono, Hydroxil-FC esta basado en el reactivo de Fenton y Hydroxil-UVF es un sistema foto-Fenton.
Proceso HiPOx
El proceso HiPOx, desarrollado por Applied Process Technologies (California), utiliza el sistema O_3/H_2O_2 para oxidar compuestos orgánicos en agua empleando Oxígeno para generar ozono, con lo que consigue concentraciones de 8-10 %, lo que mejora la transferencia de materia. La presión de operación es de unos 2 bar y el sistema esta diseñado para evitar la formación de bromatos.
Proceso WPO
Desarrollado por IDE y el INSA (Francia), es un proceso derivado del método Fenton. Utiliza como oxidante peróxido de hidrógeno y como catalizador Fe (II) en un medio ácido. Opera a 90-130 °C y 1-5 bar con eficacia de oxidación superiores al 95%. El catalizador se recupera mediante precipitación elevando el pH. Se han instalado varias unidades de demostración en Francia y España.

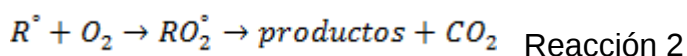
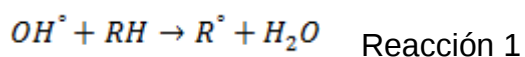
El grueso de las tecnologías avanzadas de oxidación se encuentra en la fase de desarrollo. A continuación se indican algunas de las líneas más importantes que marcan las investigaciones, en la mayoría de los casos aun abiertamente pre-comerciales (Rodríguez, A., et al 2006).

Tabla 4. Líneas más importantes que marcan las investigaciones (basada en Rodríguez, A., et al 2006).

Desarrollo	Aplicabilidad	Referencias
Desarrollo de catalizadores para fotocatalisis solar.	Procesos fotocatalíticos.	Herman et al., 2002.
Diseño de fotoreactores capaces de aprovechar la radiación solar.	Procesos fotocatalíticos.	Bahnemann, 2004.
Acoplamiento de tratamientos avanzados de oxidación con tratamientos biológicos.	Todos los procesos.	Martin et al., 2003.

La fotocatalisis heterogénea mediada por TiO₂ y la fotooxidación medida por compuestos férricos son dos alternativas atractivas para el tratamiento de aguas.

Los PAO's pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH[•]) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación (E^o = 2.8 V), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres (reacción 1), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales (reacción 2). Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos.



Las ventajas de los PAO's son:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos

presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.

- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.

I.2. Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2)

Como ya se ha mencionado, la fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa p25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo.

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/liquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la fotoexcitación (véase la Figura 2) cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par e^-/h^+).

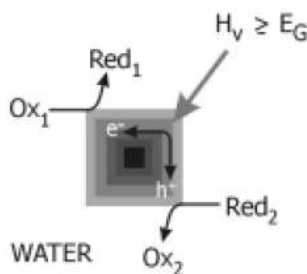
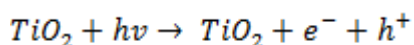
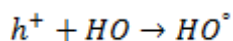
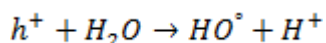


Figura 2. Representación esquemática de una partícula de semiconductor excitada con radiación ultravioleta (Garcés, G., et al 2004).

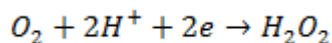
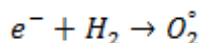
Como se ha mencionado anteriormente, cuando se han tratado los procesos de oxidación avanzada se cree que el radical $\text{OH}^\bullet$ es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados, aunque en el caso del empleo del TiO_2 el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia del semiconductor. Para el caso del TiO_2 , en forma de anatasa, se somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia.



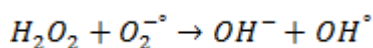
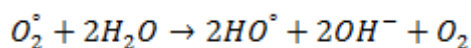
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O absorbida, como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$).

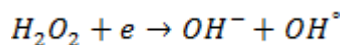


Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno.

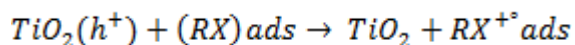


Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:





El último término, el radical hidroxilo $HO^\bullet$ generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa.



La fotocatalisis puede ser definida como la “aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador”. El catalizador activado por la absorción de la luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+). En este último caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado. Una partícula semiconductor será el catalizador ideal para una reacción determinada si: los productos se forman con una elevada especificidad, si permanece inalterada durante el proceso, si se requiere la formación de pares electrón-hueco y si no se almacena energía fotónica en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y en principio sólo cinéticamente retardada. Parece ser que estas cuatro características son generalmente aceptadas como válidas y quedan esquematizadas en la Figura 3.

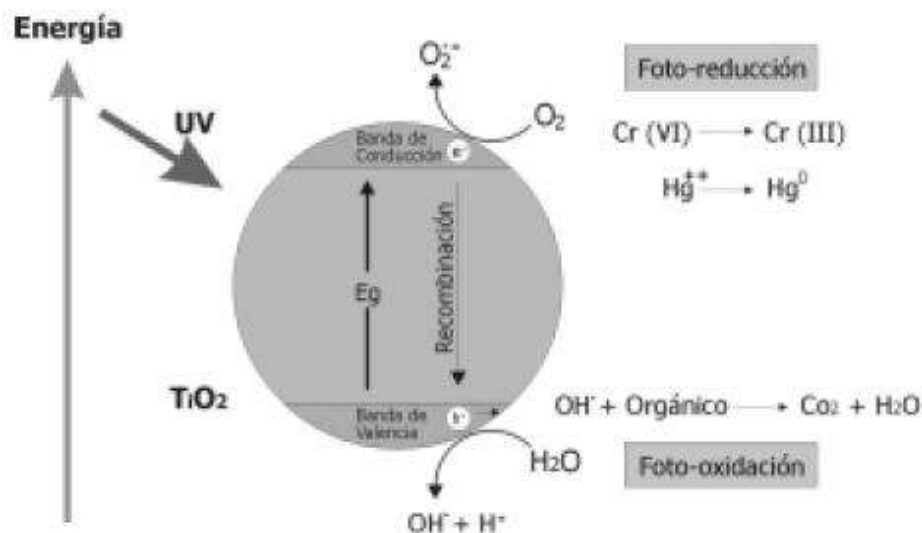


Figura 3. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO_2 (Garcés G., et al 2004).

Ventajas de la Fotocatálisis con TiO_2 como catalizador.

A la hora de aplicar este método de oxidación avanzada, se cuenta con una serie de ventajas que lo hacen significativamente singular.

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO_2 y simples ácidos inorgánicos.
- El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difícil o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras.
- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.
- El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas si le afecte.

Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol (Garcés, G., et al 2004).

I.2.1. Proceso de Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama “adsorbato” y la fase sólida se llama “adsorbente”. Por el contrario, absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase penetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una “solución” con esta segunda.

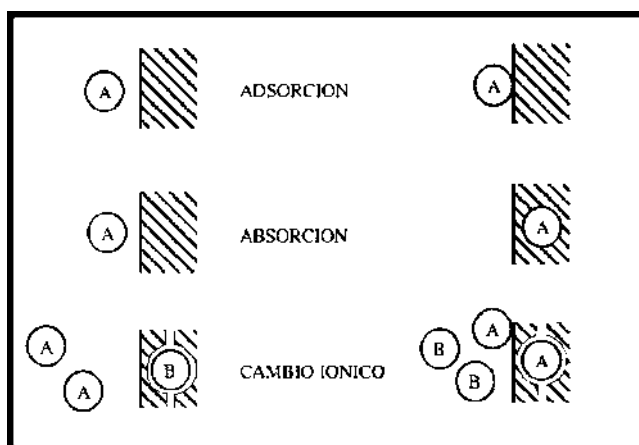


Figura 4. Diferentes Procesos de sorción (Weber, W. 1979).

El proceso de cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido.

La principal distinción entre sorción (adsorción y absorción) y cambio iónico es que las ecuaciones que describen la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no. Las ecuaciones para el cambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio.

Tipos de adsorción

Se distinguen tres tipos según la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química.

La del primer tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ion es el factor determinante en la adsorción de intercambio.

La que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. Para estos casos, la molécula no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, predomina a temperaturas bajas.

Si sufre una interacción química, el fenómeno se llama química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción esta favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

Factores que influyen la adsorción.

Área superficial. Puede definirse como la porción del área total que está disponible para la adsorción. Por lo tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente sólido es tanto mayor cuando más finamente dividido y poroso es el sólido.

Naturaleza del adsorbato. La adsorción de la solución se debe tener en cuenta el hecho de que la solubilidad del soluto influye en gran parte en el control del equilibrio de adsorción. Se puede anticipar una dependencia inversa entre el grado de

adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual ocurre la adsorción. El tamaño molecular y las variaciones en la geometría de la molécula son características que influyen.

pH. El pH de una solución en el que se produce la adsorción, puede influir por una o más razones. Los iones hidrogeno e hidróxido se adsorben más fuertemente, otros iones se ven influenciados por el pH de la solución. Además la medida en que la ionización de un compuesto ácido o básico afecta su adsorción, el pH afecta la adsorción en la que rige el grado de ionización.

Temperatura. Las reacciones son normalmente exotérmicas; por lo que el grado de adsorción suele aumentar al disminuir la temperatura.

Adsorción de solutos mixtos. En la aplicación para la purificación de las aguas y aguas residuales, el material será comúnmente una mezcla de varios compuestos. Los compuestos pueden conjuntamente incrementar la adsorción. La afinidad de los solutos no difiere en orden de magnitud; la adsorción de una sustancia tiende a reducir el número de sitios activos y reducir la concentración disponible como fuerza impulsora para la otra sustancia.

Naturaleza del adsorbente. La naturaleza fisicoquímica puede tener efectos profundos sobre la velocidad y capacidad de adsorción respectivamente (Weber, W. 1979).

I.2.2. Espectro electromagnético.

El espectro electromagnético abarca un intervalo considerablemente enorme de longitudes de onda y frecuencias. Las principales regiones espectrales son las siguientes:

- Rayos gamma.
- Rayos X.
- Ultravioleta (UV).
- Visible (Vis).

- Infrarrojo.
- Microondas.
- Radio.

Tales divisiones se basan en los métodos que se precisan para generar y detectar estas distintas clases de radiación. Para este caso de investigación resultan de suma importancia la región UV y Vis.

Luz ultravioleta.

Es aquella radiación cuya longitud de onda es más corta que el extremo violeta del espectro visible. Al ser muy energética, la radiación ultravioleta puede romper enlaces químicos haciendo a las moléculas excepcionalmente reactivas o ionizándolas, lo que finalmente cambia su comportamiento. Se encuentra en el intervalo de 4nm a 400nm.

Luz visible.

Este es el rango en el que el Sol y las estrellas similares a éste emiten la mayor parte de su radiación. La luz visible (y la luz cercana al infrarrojo) son absorbidas y emitidas por los electrones de las moléculas y átomos. Estos fenómenos provocan que los electrones se muevan desde un nivel de energía hasta otro.

La radiación electromagnética con una longitud de onda de entre aproximadamente 400nm y 700nm es detectado por el ojo humano y percibida como la luz visible. Además, si la radiación que tiene una frecuencia en la región visible del espectro electromagnético es reflejada en un objeto para luego impactar en nuestros ojos se hace posible obtener una percepción visual de la escena. Los materiales o sustancias transparentes no absorben la luz visible; en cambio, los materiales de color negro absorben todas las longitudes de onda pertenecientes a los diversos colores de esta misma región y si un material es blanco es porque refleja todas las longitudes de onda de esta región (Skoog, D., et al 2001).

I.2.3. Estructura electrónica y cristalográfica del TiO_2

El dióxido de titanio TiO_2 estequiométrico es prácticamente un aislante debido a que tiene un ancho de banda de 3,2 eV. Sin embargo, por razones termodinámicas, su estructura es deficiente en oxígenos, lo cual origina estados localizados cerca de la banda de conducción dándole características de semiconductor.

Como en la mayoría de los óxidos de metales de transición, la estructura del TiO_2 se aproxima a la que predice la teoría del campo cristalino. Las bandas son originadas por los orbitales moleculares tipo t_{2g} y e_g asociados con el grupo de simetría puntual O_h (octaédrica). Los centroides de estos orbitales están separados por 3,2 eV, como consecuencia del campo cristalino creado por los oxígenos sobre los orbitales d del ión titanio.

Existen abundantes resultados experimentales sobre la estructura de bandas del TiO_2 . En la figura 5, se ilustran algunos de ellos. La distancia entre el máximo valor de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, el *band gap*, es ~3 eV. La pequeña banda U_d localizada ~0,8 eV debajo del nivel de Fermi pertenece al $\text{Ti}^{+3} 3d^1$, la cual es asociada a las vacancias de oxígeno.

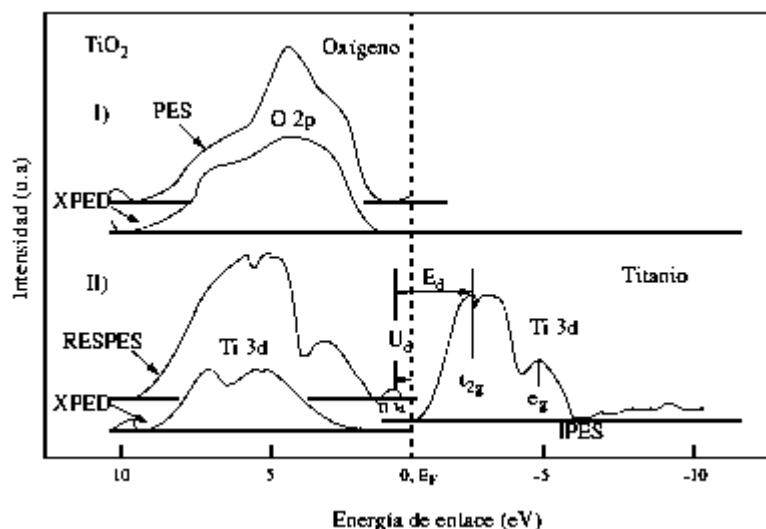


Figura 5. Densidad de estados del TiO_2 obtenida por diferentes técnicas experimentales. I). Densidad de estados del oxígeno obtenidos por fotoemisión (PES) y difracción de Fotoelectrones de rayos X (XPED); II) Densidad de estados del titanio obtenido por fotoemisión resonante (RESPES), difracción de fotoelectrones de rayos X (XPED) y fotoemisión inversa (IPES). E_F representa el nivel de Fermi.

Ud y Ed son los niveles d energía debido a los defectos de oxígeno medidos desde el nivel de Fermi, y desde el nivel t_{2g} respectivamente (Tuesta, E., et al 2004).

Las dos fases más frecuentes del dióxido de titanio son el rutilo y la anatasa (Figura 6). Ambos son tetragonales y contienen seis y doce átomos respectivamente por celda unitaria. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio. En las dos fases, el octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales mayores que las distancias Ti-O ecuatoriales. La distorsión es ligeramente mayor en anatasa que en rutilo.

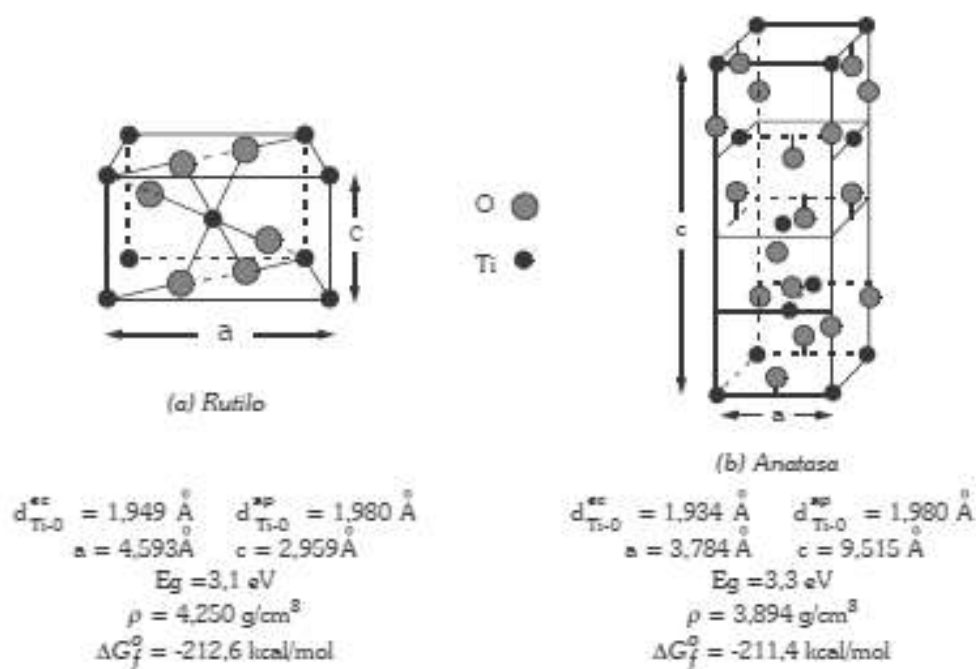


Figura 6. Celdas unitarias de (a) rutilo y (b) anatasa. El titanio ocupa una posición central del octaedro TiO_6 . (Tuesta, E., et al 2004).

Las estructuras cristalinas de las fases anatasa y rutilo pueden visualizarse alternativamente como cadenas de octaedros TiO_6 compartiendo dos lados para rutilo y cuatro para anatasa.

Como se observa en la figura 7, este ordenamiento espacial presenta canales entre los octaedros por los cuales podrían difundirse iones en un proceso de intercalación.

Como se verá más adelante, la difusión de iones de Li por estos canales está directamente relacionada con el electrocromismo del dióxido de titanio.

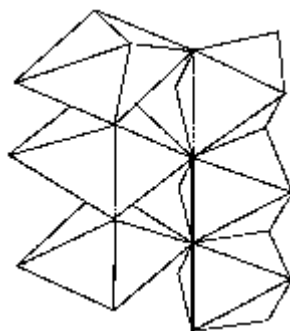


Figura 7. Estructura octaédrica del dióxido de titanio en fase rutilo (Tuesta, E., et al 2004).

Estados superficiales del TiO_2

Los planos cristalinos expuestos en la superficie del TiO_2 pueden determinar la capacidad reactiva del óxido (actividad catalítica). Por ejemplo, consideremos el caso del plano (001) de anatasa como se aprecia en la figura 8. La superficie contiene átomos de titanio penta-coordinados y átomos de oxígeno con número de coordinación dos. La reactividad química de estos átomos es mayor que la de los internos; puestos en contacto con el agua, forman moléculas hidroxilos (-OH) en un proceso conocido como hidroxilación (Figura 8). Esta especie adsorbida en la superficie juega un papel determinante en el mecanismo de degradación de contaminantes orgánicos.

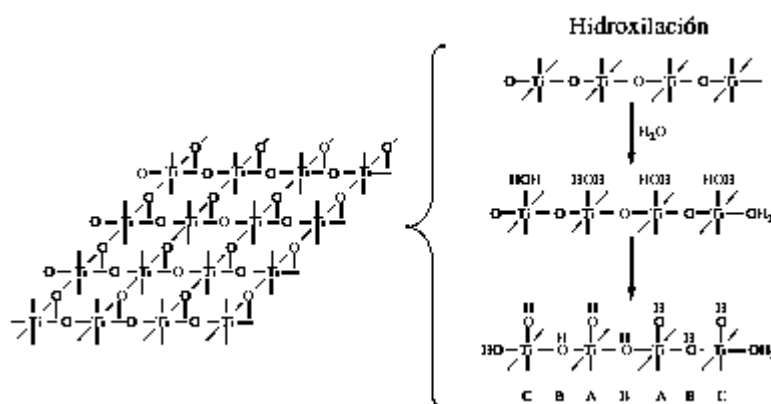


Figura 8. Superficie (001) del dióxido de titanio anatasa, y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua. Se muestra los tres tipos de sitios A, B, C con diferente reactividad (Tuesta, E., et al 2004).

Interfase TiO₂ – Electrolito

Cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un electrolito, ocurre un intercambio de carga en la superficie hasta que se igualan los potenciales electroquímicos de ambas fases. La redistribución de carga se detiene cuando se igualan la energía de Fermi E_F del semiconductor y la energía correspondiente al potencial de la cupla redox (C/C-) de la solución electrolítica. Cuantitativamente,

$$E_{F(C/C^-)} = -4.5\text{eV} + q \varepsilon \quad (1)$$

donde q representa la carga del electrón y ε es el potencial de Nerst,

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln([C]/[C^-]) \quad (2)$$

El valor $-4,5\text{eV}$ proviene de utilizar como potencial de referencia el par ($\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$) del electrodo normal de hidrógeno.

En la figura 9, se muestra la relación entre la energía de bandas de varios semiconductores y el potencial redox de una especie aceptora cualquiera A/A^- y una donadora D/D^+ . Como referencia se indica al par ($\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$), que de acuerdo a la ecuación 1 ocupa la posición $\varepsilon = 0$ ($E = -4,5\text{eV}$).

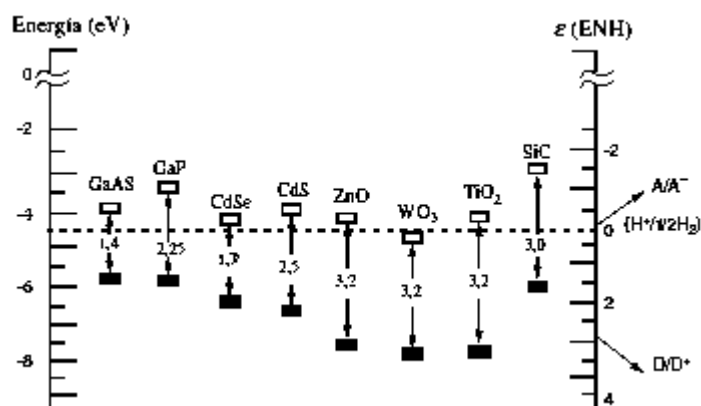


Figura 9. Relación entre la energía de bandas de varios semiconductores y el potencial redox de una especie aceptora (A/A^-) y una donadora (D/D^+) (Tuesta, E., et al 2004).

Interacción del TiO₂ con la radiación electromagnética

Si la energía del fotón que incide sobre un semiconductor es mayor que su ancho de banda prohibida, ocurre una absorción. Un electrón de la banda de valencia, BV,

adquiere suficiente energía para ocupar estados en la banda de conducción, BC. El par electrón–hueco (e-h) generado conforma una pseudopartícula (excitón) con un tiempo de vida medio relativamente corto, debido a que pueden ocurrir los siguientes mecanismos:

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

En la figura 10, se han representado los mecanismos citados anteriormente para una partícula idealizada de TiO_2 (el análisis es igualmente válido para una película delgada). Las especies A y D se encuentran en contacto con la interfase, éstas pueden provenir de una fase líquida o gaseosa.

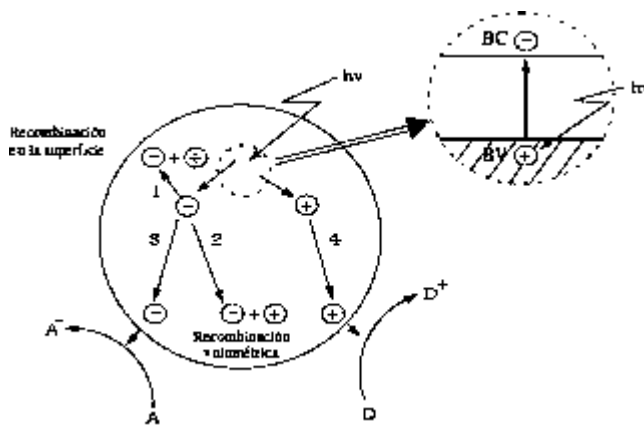


Figura 10. Esquema de los mecanismos producidos por el par electrón-hueco. (Tuesta, E., et al 2004).

Aquellos fotoelectrones que no se recombinan y alcanzan la superficie, tienen la posibilidad de intercambiar carga con especies que se encuentren en la interfase.

Las trampas producidas por defectos superficiales juegan un papel importante como intermediarios para evitar la recombinación y facilitar el proceso de transferencia. Sin embargo, esta no es la única condición impuesta a los fotoelectrones para producir una reacción química. Para que la transferencia de carga entre las especies A o D y el semiconductor se produzca, es necesario que la posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox, sea la apropiada. Si la banda de

conducción tiene una energía mayor que la correspondiente al potencial redox de la especie A, se produce la reducción $A \rightarrow A^-$, como se muestra en la figura. Si la banda de valencia tiene una energía menor que el potencial redox de D, se produce la oxidación $D \rightarrow D^+$. Esta condición nos revela la importancia del diagrama energético de la figura 11.

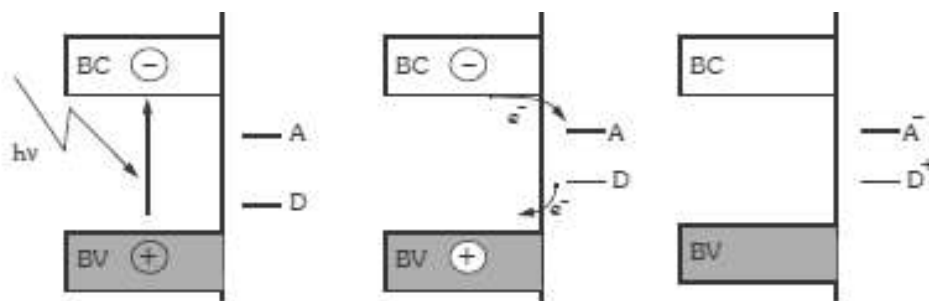


Figura 11. Posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox de las especies A y D (Tuesta, E., et al 2004).

El Dióxido de Titanio como material fotocatalítico

La fotocatalisis es la propiedad de ciertos materiales de promover reacciones químicas en presencia de luz ultravioleta, que de otro modo serían imposibles o muy lentas.

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se puso en evidencia desde 1972 cuando Honda y Fujishima descubrieron que, expuesto al sol, el dióxido de titanio podía producir la disociación fotocatalítica del agua.

Este efecto se basa en la absorción de la pequeña fracción de radiación ultravioleta contenida en el espectro electromagnético solar (4%), para provocar una reacción de oxidación.

Cuando se irradian nanopartículas de TiO_2 (40 nm) con fotones de energía igual o mayor a su ancho de banda, es posible promover electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción generándose pares electrón-hueco en el óxido, los cuales pueden migrar hacia la superficie (Figura 12). Se sabe que sobre la superficie

del dióxido de titanio, existen moléculas hidroxilo (-OH) adsorbidas en la forma de $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$. Los huecos generados por la radiación oxidan a las especies $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$ formando radicales $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^\bullet$ que degradan directamente al compuesto orgánico.

Los fotoelectrones pueden reducir a los átomos de Ti^{IV} a Ti^{III} , quienes a su vez se oxidan, reduciendo al oxígeno molecular del medio. Esta especie reducida origina radicales libres (que se muestran entre llaves en la figura 12), que degradan finalmente al compuesto orgánico contaminante (Tuesta, E., et al 2004).

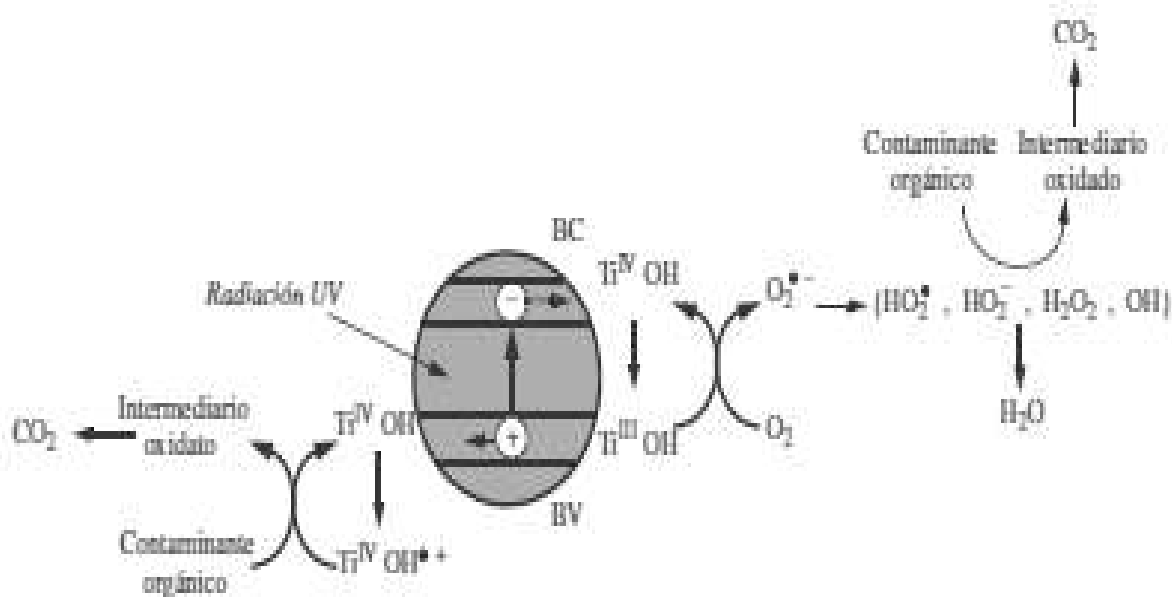


Figura 12. Proceso general para la mineralización fotooxidativa de contaminantes orgánicos con nanopartículas de dióxido de titanio (Zapata, D. 2008).

I.2.4. Magnetita

La magnetita de fórmula Fe_3O_4 , $\text{Fe}^{+2}\text{O} \cdot \text{Fe}_2^{+3}$ ó $\text{Fe}^{+3} [\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}] \text{O}_4$, se conoce como tetróxido de trihierro u óxido ferrosuférrico, de manera que su fórmula general se escribe como $\text{Y} [\text{XY}] \text{O}_4$ (fórmula típica de una estructura cristalina de espinela, siendo la magnetita inversa), donde el oxígeno forma la red cubica de cara centrada, $\text{X}=\text{Fe}^{+2}$ y $\text{Y}=\text{Fe}^{+3}$; los corchetes denotan los sitios octaédricos (32 espacios) y los

restantes los sitios tetraédricos (64 espacios). En la figura 13 Se observan diferentes modelos para representar a la magnetita.

El hierro constituye un 72.4% y el oxígeno el 27.6 % en masa. A temperatura elevada puede cambiar ligeramente debido a que la red puede aceptar un exceso de iones trivalentes. Los iones ferrosos y férricos de las posiciones octaédricas comparten los electrones de valencia, lo que permite que sea un compuesto frecuentemente no estequiométrico y de elevada conductividad eléctrica. En la tabla 5. Se presentan las propiedades generales de la magnetita

La magnetita es ferrimagnética, semiconductora y difiere de los otros óxidos de hierro en que contiene tanto hierro divalente como trivalente, característica que hace de la magnetita un óxido único.

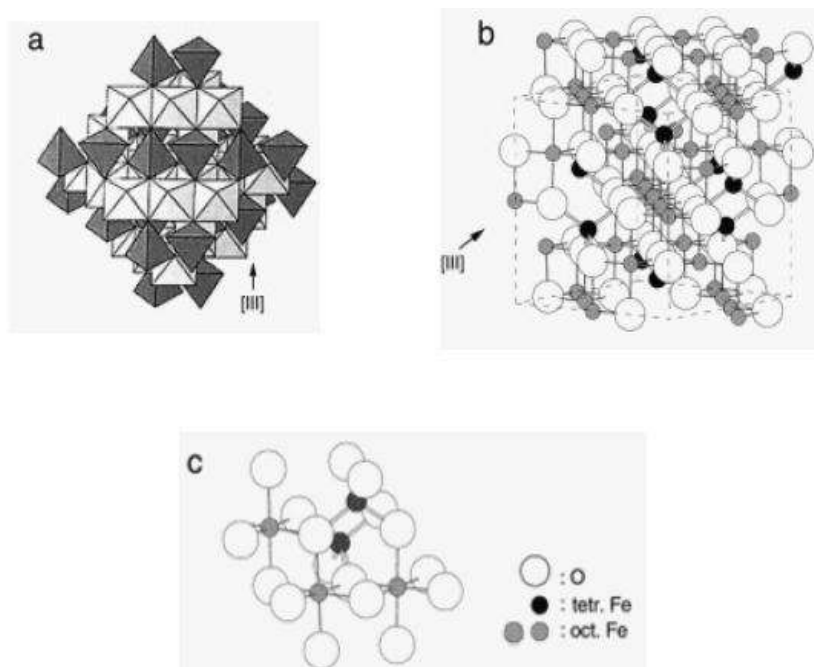


Figura 13. Estructura de la magnetita. a) modelo poliédrico con capas alternadas de octaedros y tetraedros. b) modelo en celda unitaria y c) arreglo octaédrico y tetraédrico. (Zapata, D. 2008).

Dentro de las principales aplicaciones de la magnetita se encuentra su uso como pigmento de pintura anticorrosivas, linóleo y en la industria textil; la utilización como colorante en la producción de vidrios; en la fabricación de imanes permanentes. Además se emplea como partículas ultra finas en algunos dispositivos para

grabaciones magnéticas y almacenamiento de datos. Es utilizada como compuesto para pulir. La magnetita junto con la hematita, son los óxidos de hierro más utilizados como catalizadores, siendo considerada como un excelente catalizador en la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Tabla 5. Propiedades de la magnetita (Zapata, D. 2008).

Sistema Cristalino	Cúbico
Dimensiones de la celda	0,839 nm
Densidad	5,18 g·cm ⁻³
Color	Negro
Dureza	5½ (escala de Mohs)
Tipo de magnetismo	Ferrimagnética
Temperatura Curi	850 K
Energía libre de formación estándar	-1012,6 KJ·mol ⁻¹
Parámetro de red	<i>a</i> : 0,839 nm
Resistividad Eléctrica	10 ⁵ Ω·cm [27, 33]

Mecanismos de formación

En los aceros la magnetita se forma en la parte interna de las capas de corrosión, donde el acceso de oxígeno es restringido, de manera similar a como se forma en la naturaleza.

Los mecanismos de formación de la magnetita han sido estudiados por muchos autores, y se tienen varias teorías. En procesos de corrosión, según estudios realizados (Morcillo, M. 1998), la formación de la magnetita se da por:

- Oxidación moderada seguida de deshidratación total en pH neutro, ocurriendo en ambiente rural o urbano.

- Oxidación moderada seguida de deshidratación total a pH ácido, ocurriendo en ambiente industrial.
- Reducción de lepidocrita por mecanismos catódicos y deshidratación total en pH ácido, ocurriendo en ambiente rural, industrial, urbano o marino.
- Unión directa de los iones ferrosos con agua en pH ácido, en el interior de picaduras.

Por otro lado (Cornell, R., et al 1996), propone diferentes métodos de formación del óxido en el laboratorio; a partir de sistemas acuosos alcalinos por precipitación desde una solución de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, por oxidación de solución Fe^{+2} vía herrumbres verdes o hidróxidos de hierro y por interacción de los iones Fe^{+2} con ferrihidrita.

Propiedades eléctricas

Entre los óxidos de hierro la hematita, wustita, maghemita y magnetita son semiconductores. Para que un compuesto sea semiconductor, la característica esencial es que la separación entre las bandas de valencia de orbital y la banda de conducción sea menor a 5 eV. La conducción eléctrica es debido al movimiento de la carga libre transportada en el sólido. Se puede dar por los electrones (en la banda de conducción vacía) o en los huecos (vacancias) en la banda de valencia normalmente llena. En un semiconductor tipo *p*, el mecanismo de la conducción es principalmente por los huecos, mientras que en los tipos *n* están involucrados los electrones. Los electrones móviles son el resultado de la falta de estequiometría o de la presencia de dopantes en la estructura.

Para la magnetita el valor de la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia es pequeño (0,1 eV), lo que hace que tenga más baja resistividad de todos los óxidos; su conductividad está entre $10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, por lo que tiene un comportamiento casi metálico.

Sustitución catiónica

La sustitución catiónica de un elemento dopante, comúnmente un ión metálico a la estructura del óxido o del compuesto de interés para mejorar algunas de sus propiedades; este elemento deberá tener la misma carga y su radio iónico no debe diferir en más del 5% al del elemento que va a sustituir.

En la magnetita, el hierro divalente puede ser parcial o completamente reemplazado por otro ión divalente (por ejemplo, los iones Mn^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}). Al acomodar iones diferentes en la estructura de la magnetita el cristal puede expandirse o contraerse para acomodar cationes con diferente tamaño al Fe^{+2} .

La tabla 6, muestra los valores de estos parámetros en algunos iones de interés para la sustitución de los átomos de hierro.

Un método de sintetizar óxidos sustituidos con un metal (M), es coprecipitar mezclas de sales de Fe y de M por la adición de una buena base y de un agente oxidante cuando sea necesario, como es el caso de la magnetita. Esta incorporación tiene efectos sobre algunas propiedades del óxido, como la variación del campo hiperfino y el tamaño de red cristalina. (Cornell, R., et al 1996).

Tabla 6. Radio iónico y electronegatividad de diferentes cationes. (Zapata, D. 2008).

Ion	Radio iónico (nm)	Electronegatividad
Fe ²⁺	0,077	1,8
Fe ⁺³	0,064	-
Al ⁺³	0,053	1,5
Cr ⁺³	0,061	1,6
Ti ⁺⁴	0,068	1,5
Cu ²⁺	0,073	2,0
Mn ²⁺	0,082	1,5
Co ⁺²	0,074	2,0
Ni ⁺²	0,070	1,8
Zn ⁺²	0,075	1,7
Cd ⁺²	0,095	1,7
Ce ⁺⁴	0,101	1,1

La magnetita y otros óxidos de hierro, como constituyentes de la herrumbre de los aceros, se han venido dopando con diferentes elementos como el titanio, aluminio, cobre, cromo y níquel, para mejorar la resistencia del acero a la corrosión atmosférica, y de esta manera realizar un estudio alternativo, en el cual se puede obtener una herrumbre óptima a partir de la cual se lograría fabricar el acero correspondiente (Zapata, D. 2008).

El titanio hace parte de los aleantes propios de los aceros (Fu H., et al 2007). Además, el titanio es un inhibidor de la formación de akaganeita (óxido responsable de la baja resistencia a la corrosión en atmósferas cloradas), ofreciendo una excelente resistencia a la corrosión. (Nakayama, T., et al 2005).

I.2.5. Molécula del colorante azul ácido 9.

Este colorante es usado en la industria de cosméticos, alimenticia y farmacéutica, reconociéndose como seguro para el consumo humano según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (SCCNFP 2004). Su estructura molecular se muestra a continuación en la figura 14.

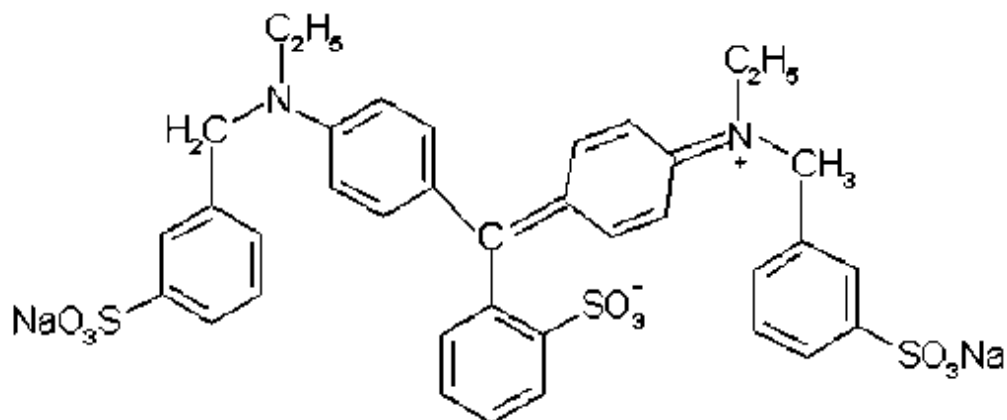


Figura 14. Estructura molecular del colorante AA9 (SCCNFP 2004).

Enseguida se muestran algunas características físico-químicas de este colorante.

Tabla 7. Características físico-químicas del colorante Azul Ácido 9. (SCCNFP 2004).

Nombre	Azul Ácido 9
CAS	3844-45-9
Fórmula empírica	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₉ S ₃
Masa molecular	792.86
Apariencia	Polvo color violeta oscuro
Punto de fusión	283°C
Punto de ebullición	1184°C
Densidad	-
Solubilidad	
En agua	>20% (w/w)
En DMSO	>10% (w/w)
Acetona/agua (1:1)	>10% (w/w)
Etanol/agua (4:6)	>10% (w/w)

Este colorante es adecuado para realizar pruebas de degradación fotocatalítica por su alta masa molecular y su compleja estructura, lo que lo hace un contaminante modelo con el que se puede simular experimentalmente el comportamiento de sustancias recalcitrantes o persistentes a la degradación a las condiciones ambientales (SCCNFP 2004).

II. ANTECEDENTES

2005

Garcés, G., et al 2005. Evaluaron la fotodegradación sensibilizada con dióxido de titanio para un colorante utilizado en la industria textil. Se realizó en un colector solar cilindro parabólico compuesto. Consistió en un módulo con ocho tubos de vidrio y lámina de aluminio, que permite la reflectancia de la radiación ultravioleta de la luz solar, el conjunto tenía una bomba de recirculación y un tanque; el colector solar tenía una inclinación de 6° con respecto al suelo. Los tubos de vidrio estaban unidos con conexiones de PVC. Se realizaban los análisis de color y de COT. El colorante rojo recoltive puede ser degradado con unas buenas combinaciones entre el dióxido de titanio y el peróxido de hidrógeno, obteniéndose también buenos porcentajes de mineralización de este.

Jiefang, Z., et al 2005. Desarrollaron fotocatalizadores nanométricos de TiO_2 dopados con Fe^{3+} preparados mediante la combinación de método sol-gel con tratamiento hidrotérmico. Mostraron al ser caracterizaron por UV-vis, ERD, XRD, BET, TEM, AAS, EPR y XPS. A partir de los resultados de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis, el TiO_2 dopado con Fe^{3+} extiende su absorción a 500 nm lo cual conduce a una actividad fotocatalítica bajo irradiación visible. De XRD, EPR, AAS y XPS, se encontró que existe Fe en estado iónico trivalente sustituyendo Ti^{4+} en celosía TiO_2 y su concentración disminuye desde la superficie hasta el centro de TiO_2 dopado. La actividad fotocatalítica de muestras preparadas fue investigada por la degradación fotocatalítica activa de tinte amarillo XRG. Los actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado con contenido adecuado de Fe^{3+} supera las de TiO_2 no dopado y el Degussa P25 ambos bajo los rayos UV y la irradiación de luz visible.

2007

Sanyuan, Z., et al 2007. Mostraron que las estructuras locales alrededor de Fe en las muestras de TiO_2 de anatasa dopados-Fe preparados por el método sol-gel,

investigadas mediante la técnica de EXAFS. Indican que para la muestra de TiO_2 dopado con Fe con un bajo contenido de Fe de 1-2% en peso, los átomos de Fe se incorporan en la red cristalina de anatasa y se ven localizados en los sitios de sustitución de átomos de Ti. Átomos de Fe amplían la distancia de los átomos de oxígeno más cercanas y causan distorsión local de la celosía anatasa. Con el aumento del contenido de Fe dopante, la segunda fase de $\text{un-Fe}_2\text{O}_3$ se agrega. Para el TiO_2 dopado con Fe 10% en peso, la mayoría de átomos de Fe existen en la forma de $\text{un-Fe}_2\text{O}_3$

Zapata, A. 2007. En este trabajo se estudió la incorporación del cerio y el titanio en 1, 3 y 5% en magnetitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal. Para garantizar la calidad del óxido y estudiar el efecto protector que le confieren los dopantes, se empleó DRX, TEM, EM, resistividad y técnicas electroquímicas. Debido a que la magnetita es uno de los óxidos de hierro más comunes en los aceros autoprotectores en su etapa inicial de exposición a medios naturales.

2009

Kleiman, A., et al 2009. En este trabajo se presentan resultados de experimentos fotocatalíticos realizados con películas delgadas de anatasa obtenidas mediante un arco catódico sobre sustratos de vidrio a distintas temperaturas. Se realizaron ensayos con 4- clorofenol y de reducción de Cr (VI) en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido cítrico. Se comparó la respuesta fotocatalítica de estos films con la de un recubrimiento obtenido por inmersión mediante recubrimiento por inmersión en una suspensión de TiO_2 Degussa P-25. Las muestras fueron caracterizadas además por difracción de rayos X (XRD), prueba de adhesión y mediciones de transmisividad. Las placas recubiertas con TiO_2 por descarga de arco dieron buenos porcentajes de reducción de Cr (VI) en presencia de EDTA y mostraron una muy buena adhesión.

2010

Kashif N., et al 2010. Prepararon nanopartículas de TiO_2 dopadas con Fe^{3+} empleando el método sol-gel a través de hidrólisis con mecanismos precursores de sal de nitrato férrico y titanato de tetrabutilo. Se evaluaron las actividades fotocatalíticas de TiO_2 dopado con Fe^{3+} con diferentes cantidades, para la degradación de fenol a la luz UV. La degradación fotocatalítica también se discutió en términos del coeficiente de reparto de fenol entre dodecil sulfato de sodio (SDS) micelas y agua. Patrón de difracción de rayos X mostró que las nanopartículas están dominados por fase anatasa en el rango de escala nanométrica. Debido al tamaño, la cantidad dopante tiene eficaz propiedad de fotodegradación. Un dopaje de 0,5% en moles facilita la actividad fotocatalítica máximo. La presencia de Fe^{3+} ayuda a la separación de los electrones y agujeros fotogenerados debido a su efecto eliminador. Disminución de coeficiente de partición de fenol en micelas de SDS con el incremento de tiempo de irradiación mostró manera eficaz de controlar la fotodegradación.

2011

Vargas, U., et al 2011. Se utilizaron dos métodos de síntesis para obtener el TiO_2 , sol-gel y precursor polimérico (Pechini); se realizó un análisis comparativo de los dos procesos. Los polvos sintetizados se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (MET y MEB), para determinar el efecto de los métodos de síntesis sobre las características del producto final. Los polvos obtenidos presentaron tamaño nanométrico (<100 nm) y como principal fase cristalina la anatasa, a partir de una temperatura mayor que 450°C . La presencia del acomplejante (AcacH), en el sistema, redujo el tamaño de los aglomerados y modificó su morfología.

2013

Villicaña, M., et al 2013. Sintetizaron fotocatalizadores de TiO_2 impurificados con Fe, Ni y Cu en distintas proporciones cambiando la estructura intrínseca de la banda de activación de este semiconductor, con un método asistido por microondas, encontrando valores de “band gap”, ligeramente corridos hacia una banda de menor energía y obteniendo cambios en las temperaturas de calcinación, mostrando las especies cristalográficas a temperaturas diferentes de cristalización del TiO_2 puro. Modificando además su efecto fotocatalítico sobre la degradación del colorante Azul Acido 9. Se encontró que el níquel modificó las partículas del catalizador retardando la aparición de la fase cristalina rutilo, favoreciendo la presencia de la fase anatasa. La banda de adsorción se recorrió hacia la región del visible para un 6% en peso de Ni a 2.98 eV, para 1.4245% Fe a 3.06 eV y para 1.31% Cu fue de 3.18 eV.

2014

Kamar, M., et al 2013. Desarrollaron la síntesis de óxido de titanio nanocristalino, mesoporoso dopado con hierro siguiendo el método sol-gel. Se prepararon muestras con diferentes relaciones molares (0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10 y 20%) de Fe a Ti. El tamaño de partícula se encontró que era en el intervalo de ~ 12 nm, mientras que mesoporos fueron aproximadamente cerca de ~ 5.5 nm. El efecto de la Fe como elemento de dopaje en las propiedades de óxido de titanio, como el tamaño de cristalito, zona sur-cara, tamaño de poro, volumen de poros y la separación d se investigó. Por otra parte, la distribución de la Fe en la matriz de TiO_2 se determinó mediante mapeo elemental Considerando que el cambio en las propiedades de absorción se evaluó mediante espectroscopia de reflectancia difusa. Se observó que a medida que se aumentó el contenido de Fe, una transformación de fase parcial de anatasa a rutilo y pseudo rutilo se llevó a cabo. Efecto de ultravioleta, visible ultravioleta y radiaciones visibles en la actividad fotocatalítica de estos catalizadores se estudió mediante la eliminación de naranja de metilo como modelo de contaminantes. Como resultados, se encontró que la actividad fotocatalítica de dicho catalizador depende en gran cantidad Fe y el tipo de radiación.

III. JUSTIFICACIÓN

El uso del TiO_2 en aplicaciones ambientales se ve limitado por varios factores: la utilización de energía UV para su fotoactivación, su amplio ancho de banda de absorción óptica (band gap) igual a 3.2 eV, el cual restringe su uso hasta la radiación de longitud de onda menor o igual a 387 nm; se pretende entonces modificar las propiedades del TiO_2 con la impurificación con Magnetita de diferente manera (mineral, nanométrica y sintética + sal de Fe) de tal forma que pudiera tener actividad fotocatalítica bajo la radiación en el espectro visible o con luz solar, lo cual disminuye el uso de la energía UV.

IV. HIPÓTESIS

Al introducir átomos de hierro en la red cristalina del TiO_2 en forma de magnetita de varias maneras y diferentes concentraciones de Fe se obtendrán fotocatalizadores con propiedades, tales como: modificaciones en el “band gap”, en el efecto fotocatalítico, en la velocidad de degradación del colorante azul ácido 9.

V. OBJETIVO GENERAL:

La síntesis de un fotocatalizador de dióxido de titanio impurificado con Magnetita producido por el método sol-gel mediante la asistencia de las microondas que sea capaz de absorber la luz visible, además de la luz UV, para su posterior activación y degradar fotocatalíticamente a condiciones específicas en un reactor anular por lotes completamente agitado a la molécula modelo (AA9) disuelta en agua.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Obtener catalizadores de TiO_2 impurificado con hierro en forma de Magnetita mediante el método sol-gel llevado a cabo en un reactor de microondas con condiciones de operación específicas.
2. Conocer las características estructurales, morfológicas y ópticas de los catalizadores en polvo a través de las siguientes técnicas:
 - Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)
 - Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
 - Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)
3. Evaluar el desempeño funcional de los catalizadores sintetizados al determinar su actividad fotocatalítica en la degradación del colorante Azul Ácido 9 (AA9) usando radiación ultravioleta cercana al espectro visible.
4. Determinar las distintas propiedades del TiO_2 con respecto al aumento en la concentración de hierro en forma de Magnetita más sal de Fe como agente impurificante.

VI. METODOLOGIA

El trabajo se realizó en 3 partes principales: la síntesis de los fotocatalizadores, la caracterización y la evaluación de la actividad fotocatalítica. Las síntesis de los polvos de dióxido de titanio y dióxido de titanio dopado con magnetita se realizaron con el método asistido por microondas, fueron secados a 100°C y sometidos a diferentes tratamientos térmicos como son 400, 500, 600 y 700°C.

Reactivos

Se usaran las siguientes sustancias para la síntesis de los catalizadores de TiO₂ dopados con Magnetita (Fe₃O₄-TiO₂).

- ❖ Alcohol etílico grado industrial al 96%
- ❖ Butóxido de titanio grado reactivo con una pureza mayor o igual al 97.0% marca Sigma-Aldrich
- ❖ Agua desionizada
- ❖ Magnetita: mineral, nanométrica y sintética
- ❖ Sal de Fe.

Cálculo de la cantidad de sal precursora de hierro

Mediante la siguiente ecuación calcular la cantidad de Magnetita a emplear para preparar los catalizadores de TiO₂ dopado con Magnetita:

$$W_{sal} = \frac{M_{sal}(\% \text{ mol de } Fe_3O_4)W_{TiO_2}}{M_{TiO_2}(100 - \% \text{ mol de } Fe_3O_4)} \quad (1)$$

Donde w_{sal} es la masa de Magnetita a emplear (en gramos), M_{sal} es la masa molar del Fe₃O₄ (igual a 171,5386 g/mol g/mol), % mol de Magnetita es el porcentaje mol deseado de hierro atómico a dopar, $w_{TiO_2 \text{ puro}}$ es la cantidad de TiO₂ a usarse sin dopar (en gramos) y M_{TiO_2} es la masa molar del TiO₂ (igual a 79.8988 g/mol).

Por ejemplo, si se desean obtener 3 g de TiO₂ puro dopado al 0.05% mol de Fe, se tiene:

$$W_{sal} = \frac{\left(171.5386 \frac{g}{mol}\right)(0.05)(3 g)}{\left(79.8988 \frac{g}{mol}\right)(100 - 0.05)} \quad W_{sal} = 0.0038 g$$

Para una masa dada de Fe_3O_4 , el porcentaje mol de hierro atómico se calcula por despeje de la ecuación (1):

$$\% mol de Fe_3O_4 = \frac{100 M_{TiO_2} W_{sal}}{W_{sal} M_{TiO_2} + W_{sal} M_{TiO_2 puro}} \quad (2)$$

Con base en la ecuación (2) se puede calcular el porcentaje en masa de Magnetita atómico en los catalizadores dopados:

$$\frac{1}{\% masa de Fe_3O_4} = \frac{1}{100} + \frac{M_{TiO_2}(100 - \% mol de Fe_3O_4)}{100 M_{Fe_3O_4}(\% mol de Fe_3O_4)} \quad (3)$$

En esta ecuación M_{Fe} es la masa atómica del hierro, igual a 55.8470 g/mol. Por despeje de la ecuación (3) se puede expresar el porcentaje mol de hierro en función de su porcentaje en masa:

$$\frac{1}{\% masa de Fe_3O_4} = \frac{1}{100} + \frac{M_{Fe}}{M_{TiO_2}} \left(\frac{1}{\% masa de Fe_3O_4} - \frac{1}{100} \right) \quad (4)$$

VI.1. Procedimiento de síntesis de los catalizadores

Se realizaron por duplicado las siguientes síntesis:

- Dióxido de Titanio – Magnetita mineral,
- Dióxido de Titanio – Magnetita sintética,
- Dióxido de Titanio – Magnetita grado reactivo (tamaño nanométrico)
- Dióxido de Titanio – magnetita tamaño nano métrico con la sal precursora de Fe.

Nota: la síntesis realizada Dióxido de Titanio – Magnetita sintética se realizó por el método de Co-precipitación (debajo se describe la metodología).

Disolución de la sal precursora de hierro

La cantidad de Magnetita calculada con la ecuación (1) se disolvió en 72 mL de agua desionizada a temperatura ambiente y agitación moderada.

En este trabajo se sintetizaron catalizadores de TiO_2 , TiO_2 mineral y sintética ambas a 0.025%, así como dopado con hierro al 0.025, 0.05, 0.10 0.5, 1.0 y 1.4245 % mol, por lo que las cantidades empleadas de sal precursora son las que se muestran en la Tabla 8 (calculadas sobre la base de 3 g de TiO_2 puro).

Tabla 8. Cantidades empleadas en la síntesis de catalizadores de TiO_2 – magnetita.

% mol Total	% mol Fe^+ sal	% Magnetita	W_{sal} precursora (g)	W magnetita (g)
TiO_2 puro	-	-	-	-
Magnetita Min	-	0.025	-	0.0016
Magnetita Sint	-	0.025	-	0.0018
0.025%	0	0.025	0	0.0022
0.05%	0.025	0.025	0.0038	0.0022
0.10%	0.075	0.025	0.114	0.0022
0.5%	0.475	0.025	0.0724	0.0022
1.0%	0.975	0.025	0.1494	0.0022
1.4245%	1.3995	0.025	0.2153	0.0022

Síntesis en el reactor de microondas

El reactor de microondas Anton Paar Synthos 3000, el cual fue usado para la síntesis de los catalizadores; el procedimiento para llevar a cabo dicha síntesis requiere el uso de cuatro viales de plástico, en los cuales se agregaron las siguientes cantidades de reactivos en estricto orden consecutivo:

1. Etanol: 18.7 mL/vial
2. Butóxido de titanio: 3.2 mL/vial
3. Agua desionizada: 1 mL/vial
4. Solución precursora de Magnetita: 18 mL/vial

Con estas cantidades en total se tuvieron 74.8 mL de etanol al 96%, 12.8 mL de butóxido de titanio al 97.0%, 76 mL de agua desionizada y la cantidad de sal precursora calculada previamente; estas cantidades se utilizaron para obtener un total aproximado de 3 g de TiO_2 puro, al cual se le incorporaron las partículas de hierro.

Una vez que se obtuvo la mezcla anterior en los cuatro viales, se introdujeron éstos inmediatamente al reactor, cuyas condiciones de operación fueron las siguientes:

- Temperatura máxima de operación: 180°C
- Tiempo de reacción: 2 minutos
- Rampa: 10 minutos



Figura 15. Reactor de microondas Anton Paar Synthos 3000.

Cuando terminó la síntesis y enfriamiento del reactor, figura 15 (con una duración total de aproximadamente 37 min), el contenido de los viales se depositó en un solo vaso de precipitado, figura 16.



Figura 16. Viales utilizados para la síntesis en el Reactor de microondas y síntesis obtenida

Secado y molienda del producto de reacción

El vaso de precipitado con el TiO_2 en suspensión obtenido en el reactor de microondas se introdujo en una estufa a 100°C durante 24 horas, figura 17, para la evaporación del etanol y del agua; como producto seco se obtuvo TiO_2 amorfo en escamas, el cual se molió y se tamizó para después dividirlo en cuatro partes, cada una de las cuales correspondió a diferentes temperaturas de calcinación.

Para el tamizado de los catalizadores sintetizados en este trabajo se empleó la malla No. 270 (53 micras), 0.0573 mm.



Figura 17. Secado, tritución en mortero de ágata y tamizado de los catalizadores.

Síntesis por el método de Co-precipitación.

Se utiliza una síntesis de Dióxido de titanio asistido por microondas ya seco.

Se pesan: Sulfato férrico n-hidratado. ($\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_2 + n\text{H}_2\text{O}$) y Sulfato ferroso, se colocan en un vaso de precipitado ambos reactivos, se adiciona 50 mL de agua destilada, se coloca en la parrilla de calentamiento durante 10 min a 70°C y a 300 rpm.

Se prepara una solución de NaOH y se adiciona el dióxido de titanio, se toma el pH. La mezcla de sulfato férrico y ferroso, se retira de la parrilla, se coloca con cuidado en la bureta figura 18. La solución de NaOH con dióxido de titanio se coloca en la parrilla a 400 rpm y se pone burbujeo con gas de nitrógeno, sobre esta solución se deja caer 1 gota/s de la mezcla de óxido férrico y ferroso hasta que se termine la mezcla de óxidos. Observar si hay algún cambio en la coloración, se toma el pH final de la solución. Se distribuye en viales la mezcla obtenida y se centrifuga a 4000 rpm para retirar la solución de NaOH. Después se hacen (2) lavados con agua

centrifugando la mezcla, en el último centrifugado se junta la muestra en un vaso de precipitado, se realiza el proceso de secado y molienda antes mencionado.

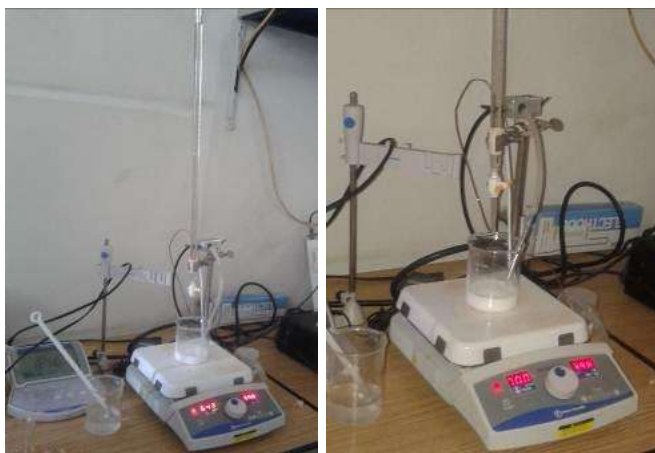


Figura 18. Síntesis por método de Co-precipitación.

Calcinación de los catalizadores (tratamiento térmico)

Cada una de las partes en las que se dividió el catalizador se sometió a calcinación, figura 19, en una mufla a 400°C, 500°C, 600°C y 700°C, respectivamente, durante 1 hora. Después de este lapso los catalizadores calcinados se dejaron enfriar por 20 minutos en un desecador y posteriormente fueron almacenados a temperatura ambiente.

Al terminar el procedimiento anterior los catalizadores se consideraron listos para caracterizarlos mediante la medición de su área superficial por adsorción de N₂ gaseoso,

Difracción de Rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*) y Espectroscopía de Reflectancia Difusa (*DRS*). Asimismo, se evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación del colorante Azul Ácido 9 usando luz ultravioleta tipo A.



Figura 19. Mufla para tratamiento térmico de los catalizadores obtenidos

VI.2. Evaluación fotocatalítica.

En esta parte del proyecto se llevó a cabo en un reactor concéntrico vertical tipo “batch” completamente agitado con una capacidad volumétrica de 0.35 L donde se suministraba aire (oxígeno) para la reacción fotocatalítica. El sistema contaba además con un sistema de intercambio de calor para alcanzar la temperatura de operación deseada para la reacción ($\approx 25^{\circ}\text{C}$).

La fuente de irradiación para la activación del catalizador fue una lámpara de luz UV tipo A marca TecnoLite modelo F8T5BLB de 8W, la cual se situó en el centro del reactor, figura 20. Mientras tanto, el suministro de oxígeno se efectuó por medio de un difusor de burbuja fina inmerso en la parte inferior del reactor. El sistema de agitación consistió en un agitador magnético en el fondo del reactor; el agitador magnético fue movido por medio de una parrilla/agitadora de la marca Thermo Scientific. Tanto el aire como el agitador magnético cumplieron la función de mantener al catalizador en suspensión y homogenizar la suspensión.

La reacción de degradación fotocatalítica para el colorante azul ácido 9 o también nombrado AA9 (Apéndice) tuvo lugar entre la lámpara y la pared interna del reactor concéntrico.

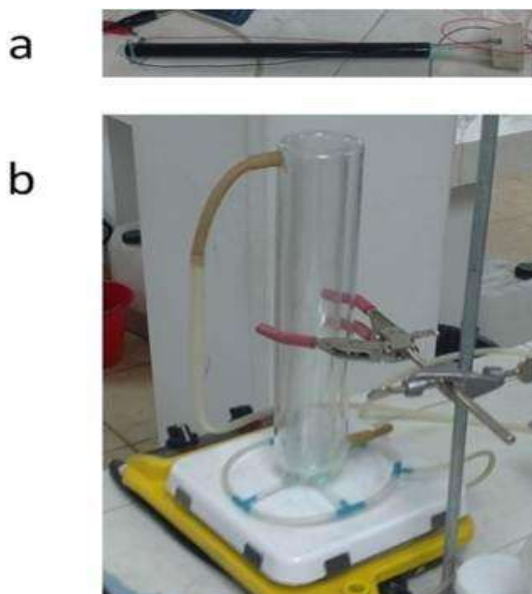


Figura 20. a) Lámpara de luz UV-A; b) Reactor concéntrico vertical montado.

La solución del colorante seleccionado (AA9) para las pruebas de degradación fotocatalítica se introdujo al reactor con una concentración de 20ppm y disuelto en agua destilada. El volumen que se incorporó de esta solución en el reactor es igual a 220 mL y estuvo en presencia de 1000ppm (0.220 g) del catalizador sintetizado. Todas las pruebas se realizaron bajo los mismos parámetros de trabajo, indicados al inicio de esta sección.

Se inició la evaluación fotocatalítica adicionando la disolución ya mencionada de colorante dentro del reactor, el cual debía contar con el suministro de oxígeno puesto en marcha así como con la agitación hecha por el agitador magnético. A continuación se encendía el sistema de intercambio de calor para alcanzar la temperatura de operación deseada. Una vez alcanzada la temperatura de operación (20 min) se adicionaba la cantidad de catalizador especificada rápidamente; la suspensión de catalizador se mantenía de esta manera sin introducir aún la lámpara con la finalidad de alcanzar el equilibrio adsorción-desorción entre la disolución y el catalizador. Se tomaron alícuotas de aproximadamente 2mL de la mezcla del reactor cada cierto tiempo para analizar la concentración de la disolución con respecto al tiempo y determinar en qué punto había logrado este equilibrio, es decir, en qué punto la concentración de la disolución se mantenía constante. El equilibrio se alcanzó

alrededor de los 20 min como máximo pero no obstante, en todas las pruebas de degradación se dejó este tiempo antes de introducir la lámpara al reactor.

Inmediatamente después de conseguir el equilibrio adsorción-desorción se introdujo la lámpara para luego encenderla y comenzar así con la reacción de degradación. Mientras se llevó a cabo la reacción y hasta que concluyó ésta o hasta que transcurriera un tiempo de 90 min se tomaron también alícuotas de aproximadamente 2 mL del volumen de la mezcla que contenía el reactor para sus respectivo análisis y determinar el avance en la reacción ya sea cada 5 min dependiendo de la actividad fotocatalítica del polvo sintetizado. La concentración inicial de la solución del colorante para la reacción fue aquella donde se determinó el equilibrio adsorción-desorción y se definió para el tiempo cero o inicial de la reacción. Se acota esta última parte para tener presentes las condiciones iniciales con las que contaba la reacción de degradación del colorante.

VI.3. Análisis de las alícuotas.

El seguimiento del avance de la reacción se hizo mediante el análisis absorbancia de luz para las alícuotas tomadas. En un espectro de absorbancia de luz, la disolución de colorante presenta un pico de intensidad máximo que se correlaciona de manera lineal con la concentración del colorante; la concentración del colorante disminuye conforme decrece intensidad del pico.

Entonces, la utilización del análisis anterior se debió a que la intensidad en el color característico de la mezcla del reactor disminuye a medida que la degradación del colorante avanza (descomposición de las moléculas del colorante). La descomposición total de las moléculas del colorante se detectó cuando la mezcla del reactor ya no presentó la coloración característica inicial, es decir, cuando ya no presentó absorbancia de luz.

Las alícuotas antes de ser analizadas fueron sometidas a la centrifugación y la dilución. El proceso de centrifugación se realizó en una centrífuga Eppendorf, modelo Mini spin donde se colocaron las alícuotas y después se centrifugaron por 60 s a

12.5 rpm con el fin de asegurar la sedimentación completa de las partículas de catalizador suspendidas en éstas. En seguida se tomó 1mL del clarificado de las alícuotas ya centrifugadas para realizar la etapa de dilución. El volumen tomado se colocó en un matraz aforado de 10mL en el cual se complementó el volumen requerido con agua destilada y posteriormente se agitó con la finalidad de homogenizar la mezcla. Con la etapa de dilución se evitaron desviaciones en la ley de Beer y así se pudieron realizar los análisis de absorbancia de luz de manera precisa.

El equipo que se usó para medir la absorbancia de luz fue un espectrofotómetro UV-Vis de la marca Jenway, modelo 6505, donde se introducían las muestras tomadas del matraz ya aforado. Tales muestras eran colocadas una celda de plástico de 1cm de paso hasta llenarla, la cual funcionaba como portamuestras del espectrofotómetro. La absorbancia de luz se determinó en un intervalo de longitudes de onda de 250 nm a 750 nm para con ello poder verificar que no se formara algún subproducto que absorbiera la luz en otras longitudes de onda diferentes a la del AA9 (629 nm).

Los resultados arrojados por el equipo para las distintas muestras analizadas fueron correlacionados con la concentración del colorante presente en el agua destilada del reactor en un determinado tiempo a través de una curva de calibración (Anexo 2). Estas concentraciones posteriormente se graficaron contra el tiempo al cual se tomó cada alícuota para estudiar el comportamiento del tipo de catalizador durante la reacción y así después relacionar esta forma de actuar del polvo sintetizado con los resultados adquiridos por las técnicas de caracterización para el mismo.



Figura 21. Espectrofotómetro UV-Vis Jenway, modelo 6505.

VII. RESULTADOS OBTENIDOS

Una vez sintetizados los compuestos deseados se llevó a caracterizar el material obtenido mediante la técnica:

VII.1. Difracción de Rayos X

El análisis de muestras sólidas mediante la Difracción de Rayos X (DRX, por sus siglas en inglés) permite determinar la identidad y estructura cristalina de compuestos con diversos arreglos geométricos tridimensionales, lo que hace a esta técnica de caracterización una herramienta indispensable en la investigación de la materia en estado sólido.

Las fases cristalográficas presentes en los polvos sintetizados se realizaron en un difractómetro de polvos de Rayos X marca SIEMENS modelo D5000, figura 21, utilizando cátodo de cobre (radiación $K\alpha$ de cobre $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) con filtro de Níquel, los difractogramas se registraron en una escala de 2θ y un ángulo de $10^\circ - 90^\circ$ con un tamaño de paso de $0.02^\circ/0.6 \text{ s}$ (igual a $2^\circ/\text{min}$).



Figura 22. Difractómetro Siemens D5000.

Se trabajaron los datos obtenidos del difractómetro de Rayos X en el programa Origin Pro obteniendo las siguientes gráficas, 22.1 – 12, en las cuales se muestran las concentraciones de Fe que se mencionan en la tabla 8.

En estos difractogramas se presenta el efecto de la temperatura de calcinación en función de las fases presentes para la concentración de Fe.

En las Figuras 22.1 – 12, se muestran los difractogramas obtenidos para varios catalizadores. Para determinar qué fases cristalográficas están presentes en éstos es necesario contar con *tarjetas de difracción*, las cuales se realizan a partir del compuesto de interés presente en sus fases conocidas; en este caso, dicho compuesto se trata del TiO_2 , para el cual ya se tienen bases de datos cristalográficos o tarjetas de difracción (por ejemplo, en el trabajo Caudillo, F. 2011), se presenta la tarjeta de difracción 01-070-68-26 del TiO_2 ; con estas tarjetas se procede a comparar la posición del ángulo 2θ del (los) pico(s) representativo(s) de la fase con la posición del pico más grande en los difractogramas obtenidos.

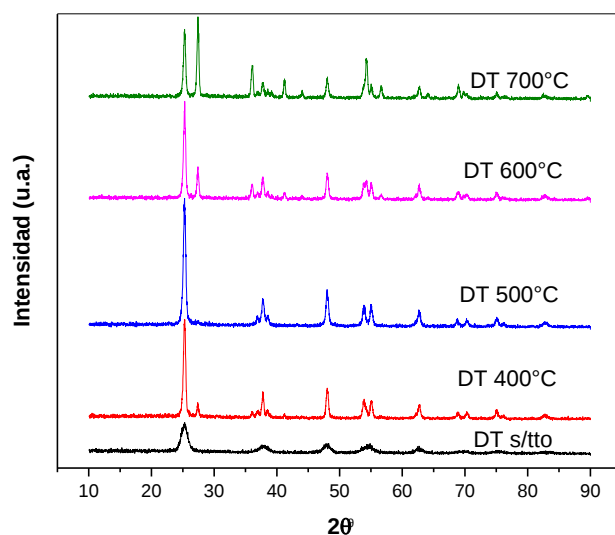


Figura 22.1. Difractograma DT s/tto, 500 – 700°C

En la figura 22.1 se muestra los diferentes tratamientos térmicos utilizados del catalizador DT, la presencia de ambas fases Anatasa desde sin tratamiento a 700°C y Rutilo desde 400 – 700°C, conforme se incrementa la temperatura se observa un aumento de altura en los picos y una disminución de base (que es proporcional al tamaño de cristal de las fases presentes), teniendo un incremento mayor del pico de la fase anatasa a 500°C pero no habiendo presencia de la fase rutilo y de 600 a 700°C disminuye el tamaño del pico de la fase anatasa y aumenta significativamente el pico de la fase rutilo.

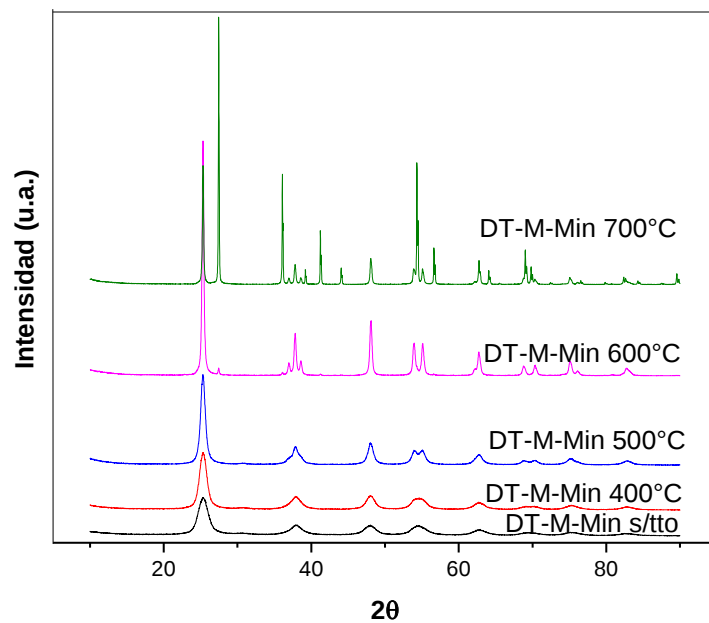


Figura 22.2. Difractograma DT-M-Min 0.025% s/tto, 400 – 700°C

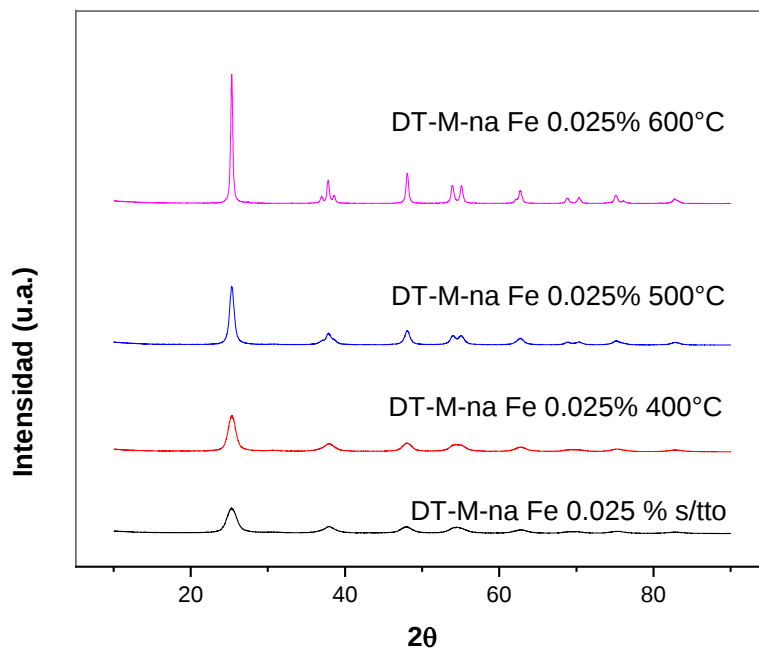


Figura 22.3 Difractograma DT-M-na 0.025% s/tto, 400 – 600°C

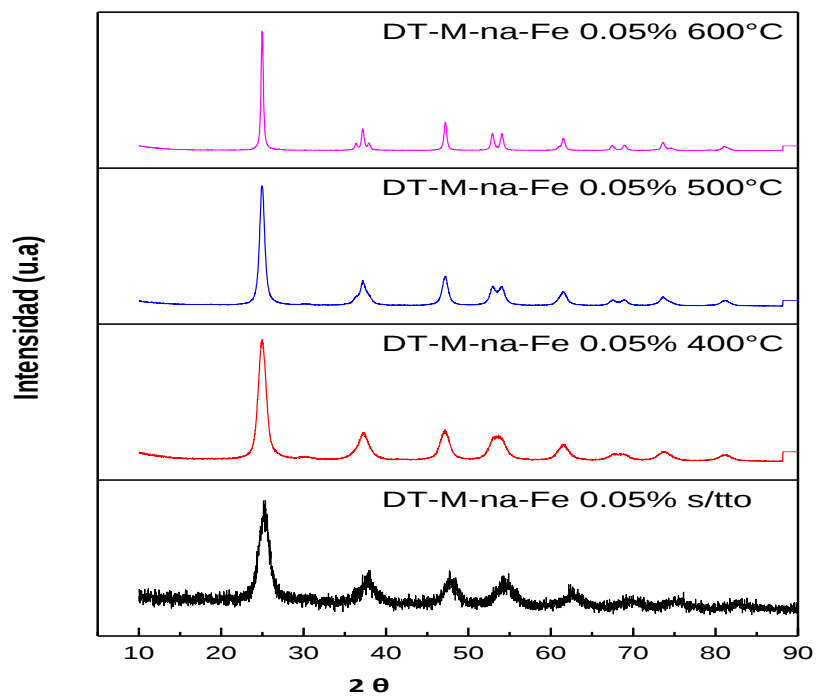


Figura 22.4. Difractograma DT-M-na-Fe 0.05%, s/tto, 400 – 600°C

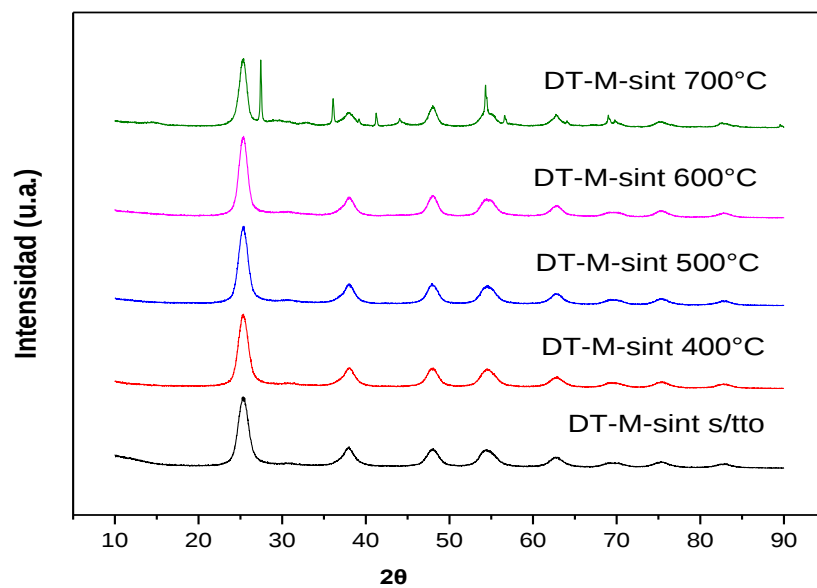


Figura 22.5. Difractograma DT-M-sint 0.025% s/tto, 400 – 700°C

Se puede observar en las figuras 22.2 – 5, que al incrementar la temperatura del tratamiento térmico se tiene mayor cristalinidad en el catalizador obtenido, mostrando en todos los catalizadores, el pico más grande que se localiza entre $2\theta = 25.31^\circ$, el cual coincide con el doble ángulo de difracción representativo de la fase anatasa (Caudillo, F. 2011. Zapata, D. 2008). En la mayoría de los catalizadores a partir del tratamiento térmico de 500°C empieza a haber presencia de la fase rutilo (además de la anatasa), cuyo pico característico se localiza aproximadamente en $2\theta = 37.82^\circ$ (Zapata, D. 2008), en el caso del catalizador DT-M-sint figura 22.5 no muestra diferencia entre los tratamientos térmicos, se puede observar además que no hay variación significativa en la cristalinidad obtenida, y solamente está presente la fase Anatasa, a partir de 700°C se presenta la fase rutilo con una altura del pico igual a la de la fase anatasa.

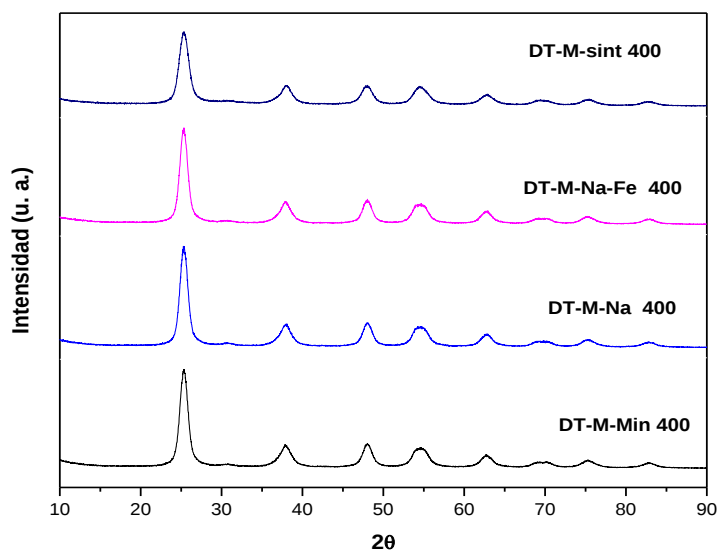


Figura 22.6 Difractograma DT-M-Min,-na,-naFe,-sint c/tratamiento térmico a 400°C

En la figura 22.6 se muestran todos los catalizadores obtenidos y sometidos a tratamiento térmico de 400°C en los cuales se puede observar el pico definido de la fase anatasa localizada a partir de los $2\theta = 25.31^\circ$, también se observa que se empieza a presentar la fase rutilo pero no está bien definido su pico.

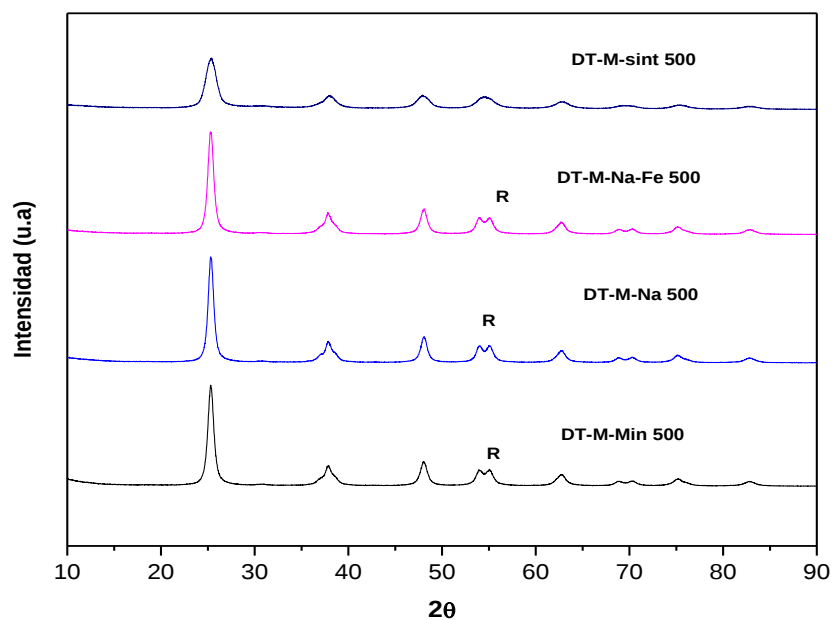


Figura 22.7. Difractograma DT-M-min,-na,-naFe,-sint, c/tratamiento térmico a 500°C

En la figura 22.7 se observa que en los tratamientos para los catalizadores: DT-M-Min, DT-M-Na, DT-M-NaFe, DT-M-sint a 0.025%, a medida que aumenta la temperatura de calcinación de 400 a 500°C el pico de la fase anatasa aumenta ($2\theta = 25.31^\circ$) y se aparece también el pico de la fase rutilo localizada en $2\theta = 53.89^\circ$. Esta figura muestra que con el tratamiento térmico aumenta la cristalinidad de los catalizadores, a excepción del catalizador DT-M-sint el cual no muestra aparente cambio en la cristalinidad y solo se puede observar la fase Anatasa.

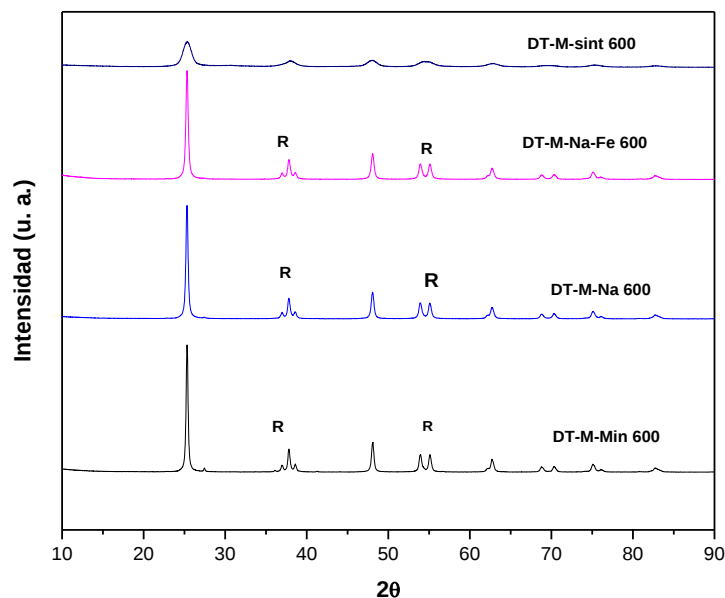


Figura 22.8. Difractograma DT-M-min,-na,-naFe,-sint, c/tratamiento térmico a 600°C.

En la figura 22.8 se muestra un mayor crecimiento de los picos, atribuyéndose a una mayor cristalinidad, sobre todo en los catalizadores: DT-M-Min, DT-M-Na, DT-M-NaFe, DT-M-sint con una concentración de 0.025% Fe. Se observa un aumento de altura en los picos y una disminución de base (que es proporcional al tamaño de cristal de las fases presentes) probablemente un tamaño de cristal nanométrico. Conforme aumenta la temperatura de calcinación, hay una diferencia en el tamaño de cristal de los catalizadores (Caudillo, F. 2011). Se muestra la presencia de ambas fases Anatasa y Rutilo sólo en los primeros cuatro catalizadores, y el catalizador de DT-M-sint, solo está presente la fase Anatasa.

Las diferencias observadas con el incremento en la cantidad de hierro dopado a 500°C y 600°C podrían deberse a que a esta última temperatura hay una *tendencia* hacia la transformación de la fase Anatasa a la Rutilo (esta última termodinámicamente más estable que la anatasa (C.L. 2010), por lo que si la cantidad de hierro rebasa un cierto límite se tendrá modificaciones en la cristalinidad, esto es, menor cristalinidad producto de la diferencia de los radios iónicos del Ti^{4+} y del Fe^{3+} (0.68 Å y 0.64 Å, respectivamente (Y. Z. 2003), la cual genera defectos en la

estructura del material debido a la mayor sustitución de iones de Ti^{4+} por iones Fe^{3+} para formar una solución sólida.

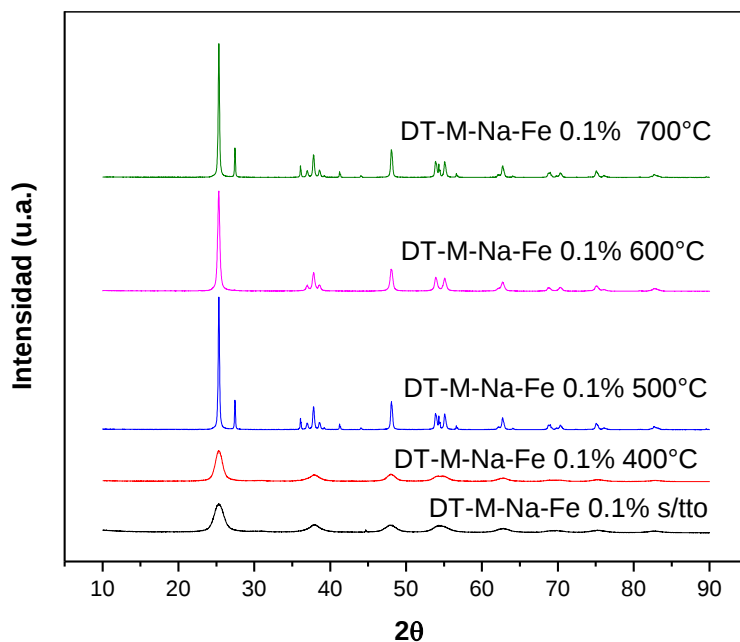


Figura 22.9. Difractograma DT-M-Na-Fe 0.1% s/tto, 400 – 700°C

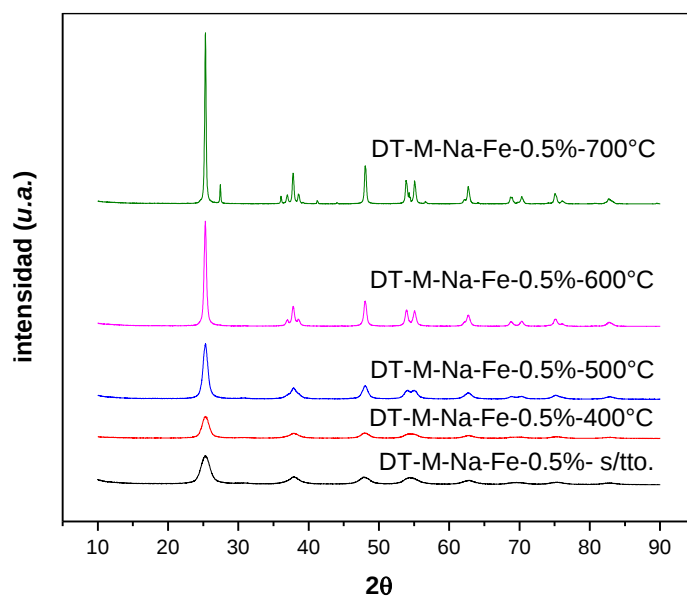


Figura 22.10. Difractograma DT-M-Na-Fe 0.5% s/tto, 400 – 700°C

En las figuras 22.9 y 22.10 se muestran los diferentes tratamientos térmicos utilizados del catalizador DT-M-NaFe 0.1 y 0.5%, sin tratamiento se observa que está presente la fase anatasa y rutilo. A 400 °C no está bien definida la fase rutilo pero la anatasa está presente; conforme se incrementa la temperatura se observa un aumento de altura en los picos y una disminución de base (que es proporcional al tamaño de cristal de las fases presentes). Teniendo un incremento mayor del pico a 700°C y muestra la presencia de ambas fases Anatasa y Rutilo desde 500 a 700°C.

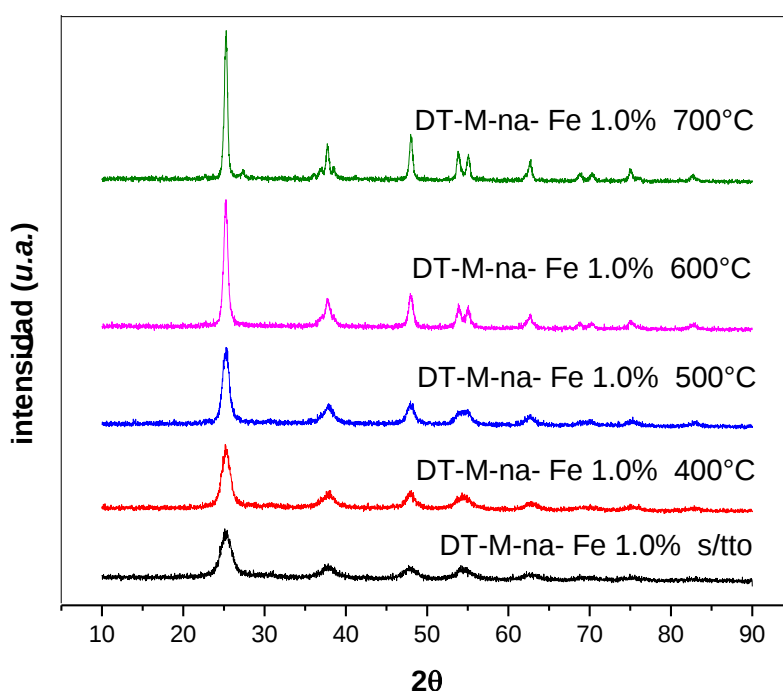


Figura 22.11. Difractograma DT-M-Na-Fe 1%, s/tto, 400 – 700°C

En la figura 22.11 se muestra los diferentes tratamientos térmicos utilizados del catalizador DT-M-NaFe 1%, muestra la presencia de ambas fases Anatasa y Rutilo desde 400 a 700°C, conforme se incrementa la temperatura se observa un aumento de altura en los picos y una disminución de base (que es proporcional al tamaño de cristal de las fases presentes), teniendo un incremento mayor del pico a 700°C.

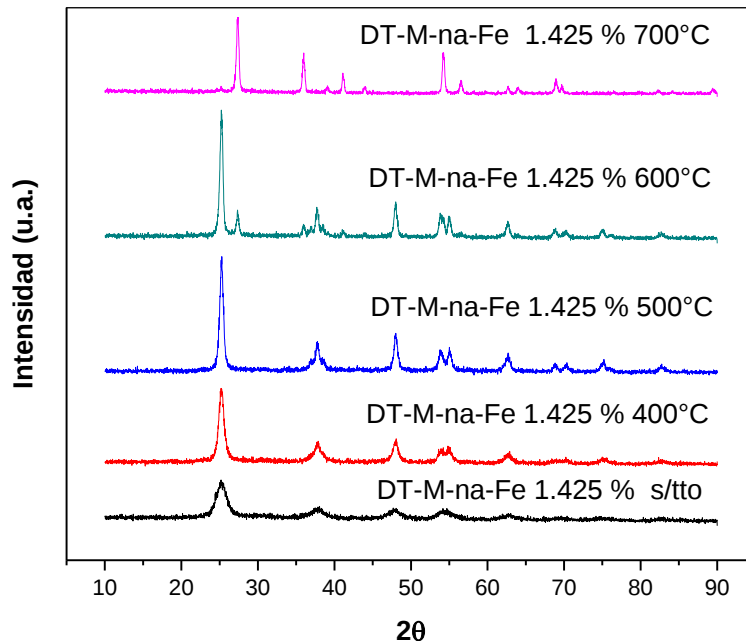


Figura 22.12. Difractograma DT-M-Na-Fe 1.42% s/tto, 400 – 700°C

En la figura 22.12 se muestra los tratamientos térmicos utilizados del catalizador DT-M-NaFe 1.42%, muestra la presencia de ambas fases Anatasa y Rutilo, conforme se incrementa la temperatura se observa un aumento de altura en los picos, dejando más definido la fase y una disminución de base. Pero en el tratamiento de 700°C podemos observar que ya no hay presencia de la fase Anatasa y aumenta el pico de la fase Rutilo.

VII.2. Determinación del tamaño de cristal

El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer, en el cual se debe de tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X.

Para el cálculo del tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Sherrer que relaciona el tamaño de cristal en un sólido, obteniendo de la ampliación de difracción. La ecuación es la siguiente:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ec. 5

donde:

L: tamaño promedio de cristal (nm), K: constante de morfología (0.94), λ : longitud de onda de la radiación de rayos X (1.54nm), β : ancho del pico de mayor intensidad a la mitad de su altura máxima (FWHM en radianes) y θ : ángulo de mayor difracción que presenta mayor intensidad (grados).

Los datos FWHM y 2theta se obtienen de los difractogramas de cada catalizador con el programa MDI JADE 6.0.

En la Tabla 9 se muestran los tamaños de cristal obtenidos por la ecuación de Sherrer (ec. 5), de las fases obtenidas en el catalizador sintetizado a los diferentes tratamientos y concentración, el crecimiento de cristal va aumentando lentamente conforme se aumenta la temperatura del tratamiento térmico y visualizando la presencia de la fase anatasa y rutilo esta última fase en este catalizador sintetizado se encuentra a partir de las temperaturas a 600°C.

Los tamaños para anatasa comprenden el rango de 0.549 – 7.688 nm y para rutilo 0.075 – 0.436 nm. En los catalizadores que se les adiciono Hierro se puede observar que conforme se aumenta la concentración el tamaño de cristal aumenta a excepción de las concentraciones de 1 y 1.42%.

Tabla 9. Tamaño de cristal obtenido por la ecuación de Sherrer de los catalizadores considerando: Temperaturas, planos.

Catalizador	Temperatura	Plano (2 θ)	β (FWHM)	Tamaño de cristal Anatasa (nm)	Plano (2 θ)	β (FWHM)	Tamaño de cristal Rutilo (nm)
DT-M-Min	s/tto termico	25.347	1.537	1.04	-	-	-
	tto a 400°C	25.401	1.157	1.38	-	-	-
	tto a 500°C	25.326	0.72	2.22	-	-	-

	tto a 600°C	25.326	0.275	5.82	27.441	0.149	10.95
	tto a 700°C	25.33	0.193	8.30	27.449	0.121	13.48
DT-M-sint	s/tto termico	25.354	1.437	1.11	-	-	-
	tto a 400°C	25.338	1.357	1.18	-	-	-
	tto a 500°C	25.338	1.294	1.24	-	-	-
	tto a 600°C	25.401	1.171	1.37	-	-	-
	tto a 700°C	25.325	1.015	1.58	27.448	0.165	9.89
DT-M-na 0.025%	s/tto termico	25.319	1.474	1.09	-	-	-
	tto a 400°C	25.338	1.12	1.43	-	-	-
	tto a 500°C	25.401	0.687	2.33	-	-	-
	tto a 600°C	25.338	0.308	5.20	-	-	-
DT-M-na- Fe 0.05%	s/tto termico	25.067	1.537	1.04	-	-	-
	tto a 400°C	25.338	1.119	1.43	-	-	-
	tto a 500°C	25.275	0.728	2.20	-	-	-
	tto a 600°C	25.338	0.332	4.82	-	-	-
DT-M-na- Fe 0.1%	s/tto termico	25.322	1.444	1.11	-	-	-
	tto a 400°C	25.333	1.1	1.46	-	-	-
	tto a 500°C	25.326	0.207	7.74	27.445	0.136	11.99
	tto a 600°C	25.309	0.325	4.93	-	-	-
	tto a 700°C	25.326	0.208	7.70	27.445	0.134	12.17
DT-M-na- Fe 0.5%	s/tto termico	25.315	1.461	1.10	-	-	-
	tto a 400°C	25.331	1.164	1.38	-	-	-
	tto a 500°C	25.314	0.794	2.02	-	-	-
	tto a 600°C	25.297	0.387	4.14	-	-	-
	tto a 700°C	25.426	0.235	6.82	27.441	0.136	11.99
DT-M-na- Fe 1.0%	s/tto termico	25.146	1.919	1.06	-	-	-
	tto a 400°C	25.204	1.879	1.13	-	-	-
	tto a 500°C	25.146	1.713	1.26	-	-	-
	tto a 600°C	25.204	1.351	1.40	-	-	-
	tto a 700°C	25.146	1.047	1.53	27.338	0.431	3.78
DT-M-na- Fe 1.42%	s/tto termico	25.204	1.742	1.02	-	-	-
	tto a 400°C	25.204	1.634	1.47	-	-	-
	tto a 500°C	25.263	1.429	1.80	-	-	-
	tto a 600°C	25.263	1.077	2.47	27.338	0.398	4.09
	tto a 700°C	-	-	-	27.417	0.704	2.32

VII.3. Actividad Catalítica con lámpara luz ultravioleta



Figura 23. Actividad fotocatalítica con lámpara UV: 1.Fotorreactor utilizado, 2. Recirculador de temperatura, 3. Solución 20 ppm AA9, 4. Lámpara UV, 5. Catalizador, 6. Espectrofotómetro, 7. Centrifuga, 8. Muestra centrifugada

Se probaron los catalizadores sintetizados a las diferentes concentraciones y tipos de magnetita (TiO_2 , TiO_2 mineral y sintética ambas a 0.0225%, así como dopado con hierro al 0.025, 0.05, 0.10 0.5, 1.0 y 1.4245 %). Obteniendo los siguientes gráficos de las muestras analizadas en el espectrofotómetro Jenway 6505 UV-Vis.

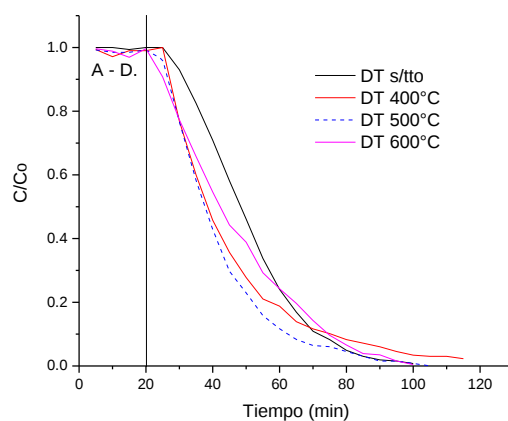


Figura 23.1. Actividad Fotocatalítica catalizador DT puro s/tto., 400-600°C

Se puede observar en la fig. 23 .1 que el catalizador DT tiene una buena degradación de la solución AA9 empleada, a 500°C se tuvo una degradación con un tiempo de 70

min, considerando que se dejan 20 min para el equilibrio adsorción – desorción del catalizador utilizado.

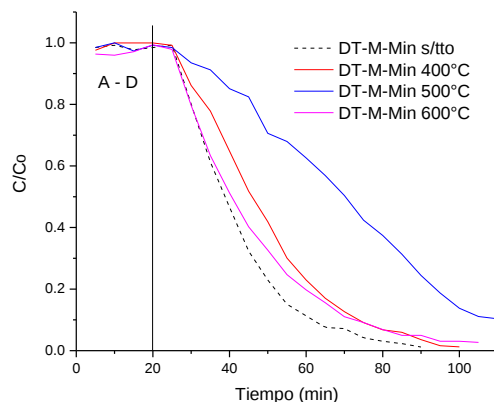


Figura 23.2. Actividad Fotocatalítica del catalizador DT-M-Min. 0.025% s/tto., 400-600°C

Se puede observar en la fig. 23.2 que el catalizador DT-M-Min 0.025% sin tratamiento térmico tiene una degradación de la solución AA9 empleada, en un tiempo de 80 min, considerando que se dejan 20 min para el equilibrio adsorción – desorción del catalizador utilizado.

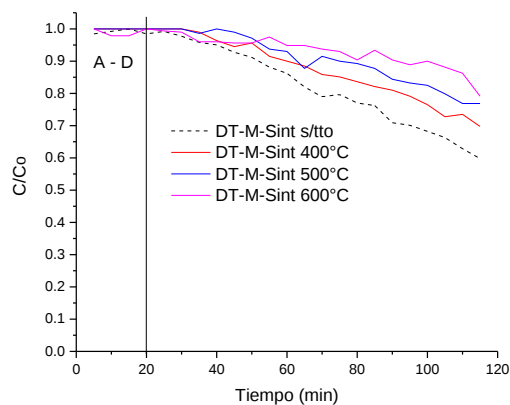


Figura 23.3 Actividad Fotocatalítica del catalizador DT-M-sint. 0.025% s/tto., 400-600°C

Se puede observar en la fig. 23 .3 que el catalizador DT-M-sint. 0.025% sin tratamiento térmico no tiene una degradación de la solución AA9 empleada, esto puede deberse a que el material fue sintetizado de forma diferente (método de coprecipitación) y a

que en los difractogramas no se ve variación entre una fase y otra conforme aumenta la temperatura.

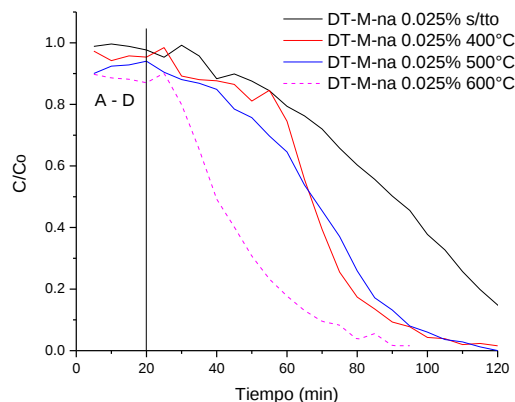


Figura 23.4. Actividad Fotocatalítica del catalizador DT-M-na-Fe 0.025% s/tto., 400-600°C

Se observa en la figura 23.4 que el catalizador analizado DT-M-Na-Fe 0.025% s/tto, a 400 y 500 °C se dejó actuar la solución AA9 a 20 ppm durante un tiempo de 90 min considerando a su vez el tiempo de equilibrio adsorción – desorción y se puede ver la degradación obtenida en ese tiempo. A diferencia del catalizador a 600°C tuvo una degradación de la solución colorante AA9 en un tiempo de 75 min reduciendo el tiempo a diferencia de los otros tratamientos sometidos.

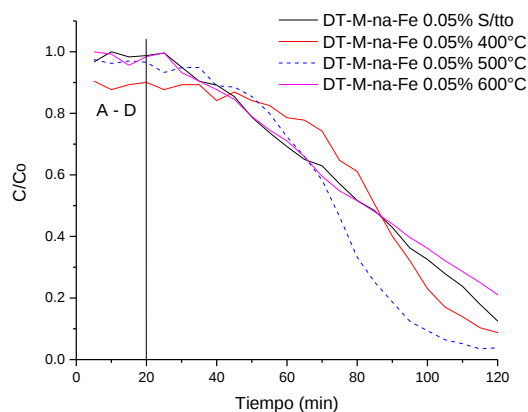


Figura 23.5 Actividad Fotocatalítica del catalizador DT-M-Na-Fe 0.05% s/tto, 400 – 600 °C

Se puede observar en esta figura 23.5 que el catalizador DT-M-Na-Fe 0.05% a 500 °C tuvo un declive más rápido en su degradación a diferencia de las muestras s/tto, 400, 600 °C sin embargo a pesar de que se dejaron actuar 90 min no se tuvo una degradación total de la solución empleada AA9 a 20 ppm

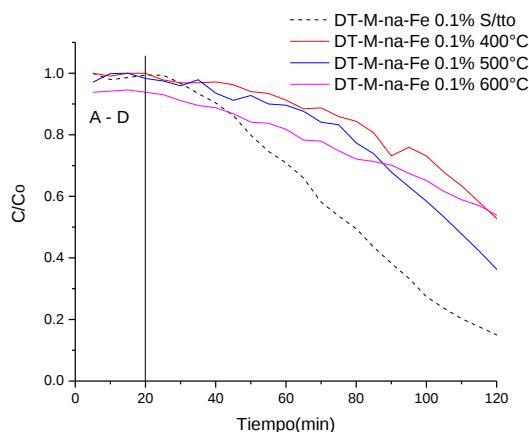


Figura 23.6. Actividad Fotocatalítica del catalizador DT-M-Na-Fe 0.1% s/tto., 400-600°C

Se puede observar en la figura 23.6 que el catalizador DT-M-Na-Fe 0.1% sin tratamiento térmico, tiene un declive ligeramente rápido a diferencia de los demás tratamientos sin embargo no se tiene un degradación de la solución AA9 a 20 ppm con ninguno de los tratamientos sometidos, a pesar de que se dejó actuar durante los 90 min, considerando los 20 min de equilibrio adsorción-desorción.

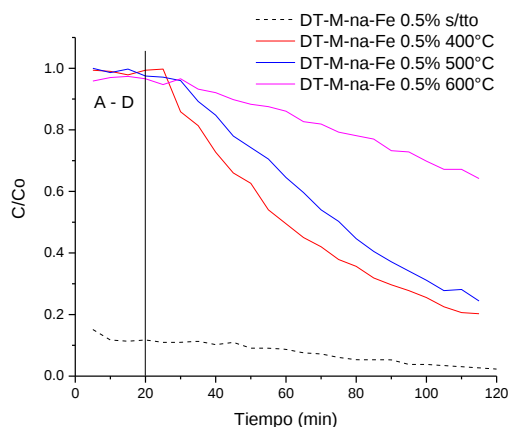


Figura 23.7. Actividad Fotocatalítica del catalizador DT-M-Na-Fe 0.5% s/tto., 400-600°C

Se puede observar en la figura 23.7 que el catalizador DT-M-Na-Fe 0.5% sin tratamiento térmico, tiene un declive demasiado rápido el cual se pudo apreciar debido a que el catalizador sedimenta rápido debido al peso molecular del material, a diferencia de los demás tratamientos sin embargo no se tiene una degradación de la solución AA9 a 20 ppm con ninguno de los tratamientos sometidos, a pesar de que se dejó actuar durante los 90 min, considerando los 20 min de equilibrio adsorción-desorción.

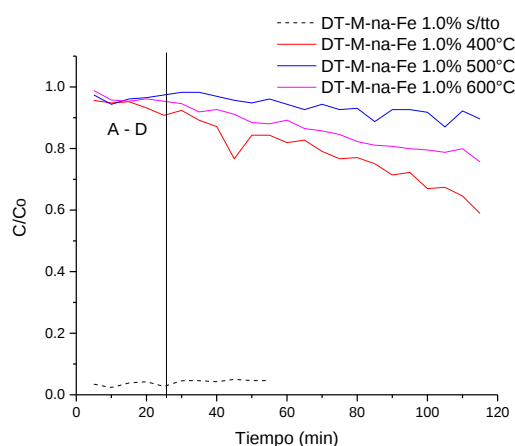


Figura 23.8. Actividad Fotocatalítica del catalizador DT-M-Na-Fe 1.0 % s/tto., 400-600°C.

Se puede observar en la figura 23.8 que el catalizador DT-M-Na-Fe 1.0% sin tratamiento térmico, tiene un declive demasiado rápido el cual se pudo apreciar debido a que el catalizador sedimenta rápido debido al peso molecular del material, a diferencia de los demás tratamientos sin embargo no se tiene una degradación de la solución AA9 a 20 ppm con ninguno de los tratamientos sometidos, a pesar de que se dejó actuar durante los 35 y 90 min, considerando los 20 min de equilibrio adsorción-desorción.

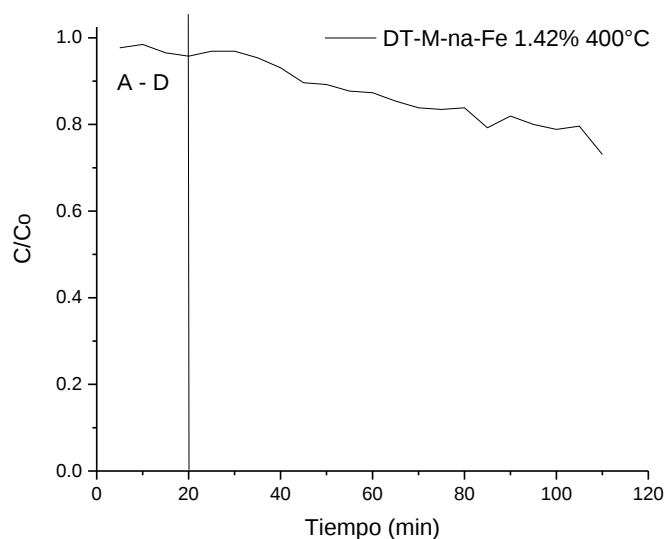


Figura 23.9. Actividad Fotocatalítica del catalizador DT-M-Na-Fe 1.42 % Fe 400°C.

Se puede observar en la figura 23.9 que el catalizador DT-M-Na-Fe 1.42% a 400°C, tiene un declive lento sin embargo no se tiene un degradación de la solución AA9 a 20 ppm, se dejó actuar durante 90 min, considerando 20 min de equilibrio adsorción-desorción.

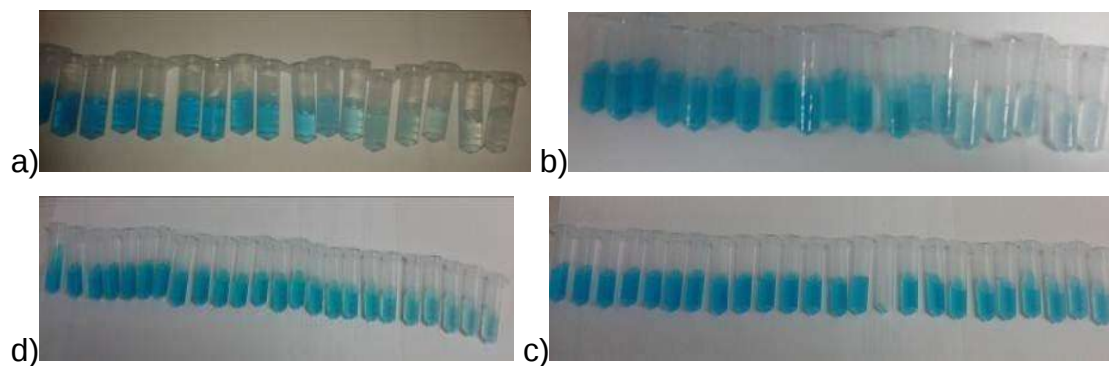


Figura 23.10. Decoloración de solución AA9 20 ppm con muestras a) DT puro 600 °C, b) DT -M-Na-Fe 0.025% 600 °C, c) 0.05% y d) 0.1%.

Se puede observar en la figura 23.10 que entre una imagen y otra hay variación en la decoloración de la solución AA9 contenida en los viales mostrando en a) y b) que se llegó a la degradación total del colorante con lámpara de luz ultravioleta.

VII.4. Actividad Catalítica con lámpara luz visible



Figura 24. Actividad fotocatalítica con lámpara luz visible: 1.Fotorreactor utilizado, 2. Recirculador de temperatura, 3. Solución 20 ppm AA9, 4. Lámpara luz visible, 5. Catalizador, 6. Espectrofotómetro, 7. Centrifuga, 8. Muestra centrifugada. .

Se analizaron los catalizadores sintetizados que se muestran en la tabla 10 para probar la actividad catalítica con lámpara de luz visible.

Tabla 10. Catalizadores probados en el Fotorreactor (TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{M} - \text{min } 0.025\%$ y $\text{TiO}_2 - \text{M-na } 0.025\%$)

Muestra	Tratamiento
DT puro	600 °C
DT-M-Min 0.025%	s/tto
	400 °C
	500 °C
	600 °C
DT-M-Na-Fe 0.025 %	600 °C

Los catalizadores sintetizados de las diferentes concentraciones y tipo de magnetita fueron seleccionados de los resultados obtenidos de la actividad catalítica con lámpara luz ultravioleta. Obteniendo los siguientes gráficos de las muestras analizadas en el espectrofotómetro Jenway 6505 UV-Vis.

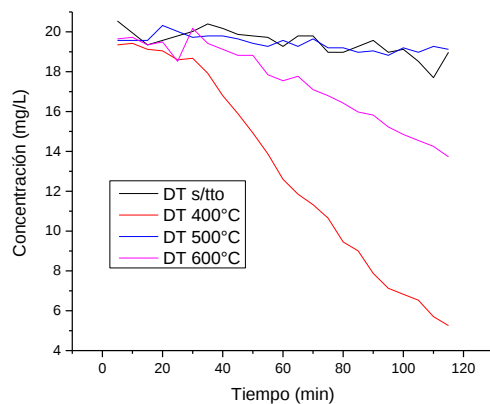


Figura 24.1. Fotodegradación catalizador DT puro s/tto., 400-600°C.

En la figura 24.1 se puede observar que el catalizador DT a 400°C, tiene un declive ligeramente rápido a diferencia de los demás tratamientos sin embargo no se tiene un degradación de la solución AA9 a 20 ppm con ninguno de los tratamientos sometidos, a pesar de que se dejó actuar durante los 90 min, considerando los 20 min de equilibrio adsorción-desorción.

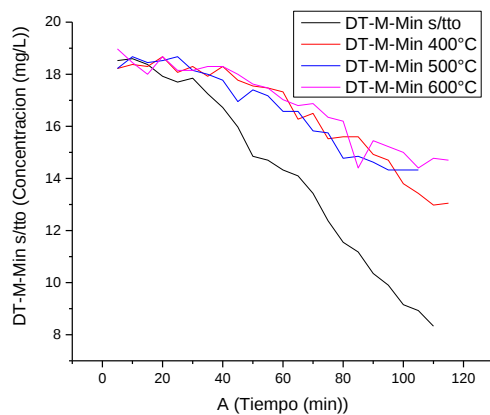


Figura 24.2. Fotodegradación catalizador DT-M- Min s/tto., 400-600°C

En la figura 24.2 se puede observar que el catalizador DT-M- Min sin tratamiento térmico, tiene un declive ligeramente rápido a diferencia de los demás tratamientos sin embargo no se tiene un degradación de la solución AA9 a 20 ppm con ninguno

de los tratamientos sometidos, a pesar de que se dejó actuar durante los 90 min, considerando los 20 min de equilibrio adsorción-desorción.

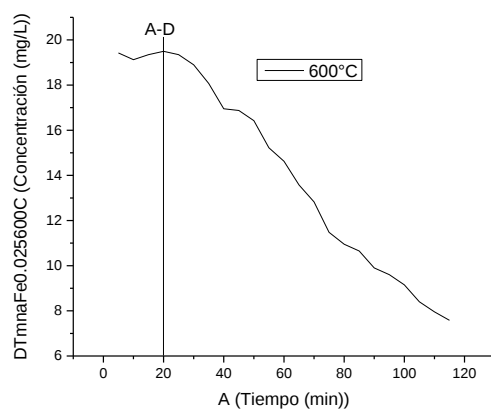


Figura 24.3. Fotodegradación catalizador DT-M-na-Fe 0.025% a 600°C.

En la figura 24.3 se puede observar que el catalizador DT-M-Na-Fe 0.025% a 600°C, tiene un declive ligeramente rápido sin embargo no se tiene un degradación de la solución AA9 a 20 ppm, a pesar de que se dejó actuar durante los 90 min, considerando los 20 min de equilibrio adsorción-desorción.

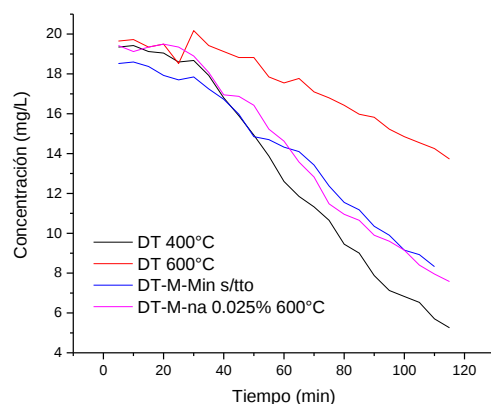


Figura 24.4. Fotodegradación catalizador DT a 400, 600°C, DT-M- Min s/tto, DT-M-na 0.025% a 600°C.

En la figura 24.4 se puede observar todos los catalizadores probados en la actividad catalítica con lámpara de luz visible (DT a 400, 600°C, DT-M- Min s/tto, DT-M-na-Fe

0.025% a 600°C), el DT a 400°C tiene un declive ligeramente rápido a diferencia de los catalizadores sin embargo no se tiene una degradación de la solución AA9 a 20 ppm con ninguno de los catalizadores sometidos, a pesar de que se dejó actuar durante los 90 min, considerando los 20 min de equilibrio adsorción-desorción.

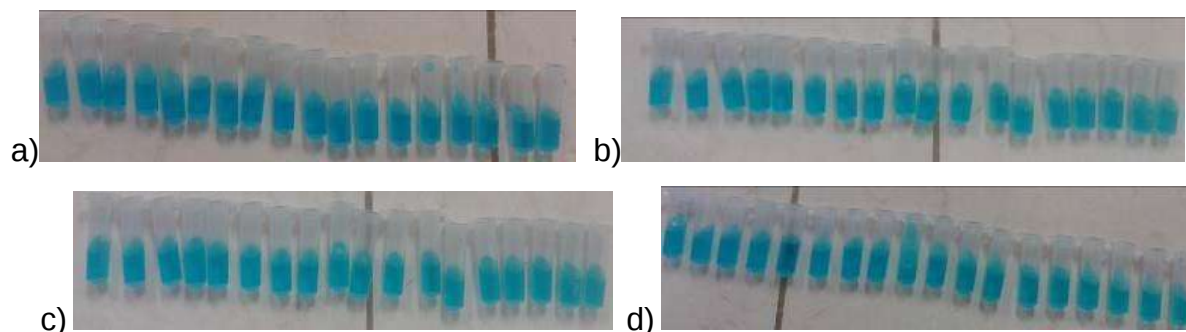


Figura 24.5. Decoloración con lámpara luz visible de solución AA9 20 ppm con muestras a) DT puro 400 °C, b) DT puro 600 °C, c) DT -M-Na-Fe 0.025% 600 °C y d) DT-M- Min s/tto.

En la figura 24.5 Se muestran las imágenes de los viales después de haber probado la actividad catalítica con lámpara luz visible en la cual podemos observar que no se tiene variación de color de la solución AA9 en los viales puesto que es similar entre una imagen y otra.

VII.5. Mediciones de Potencial Zeta

Para encontrar el punto isoeléctrico se hicieron mediciones de potencial zeta, las cuales fueron hechas usando la técnica microelectroforésis. Un microscopio de alta calidad es usado para observar las partículas que se encuentran dentro de una celda electroforética. Dentro de la celda se colocan dos electrodos en los extremos que son conectados a una fuente de poder creando un campo eléctrico. Las partículas migran, su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta.



Figura 25. Equipo Brookhaven 90Plus zeta Nano Brook.

Se utilizó el equipo Brookhaven 90Plus zeta Nano Brook (figura 25), para la determinación del potencial zeta de los catalizadores sintetizados de diferentes concentraciones y tratamientos (DT 600°C, DT-M-Min s/tto, DT-M-sint s/tto, DT-M-na 0.025% 600°C, DT-M-na-Fe 0.5% s/tto, DT-M-na-Fe 1.0 % s/tto y DT-M-na-Fe 1.42% 400°C).

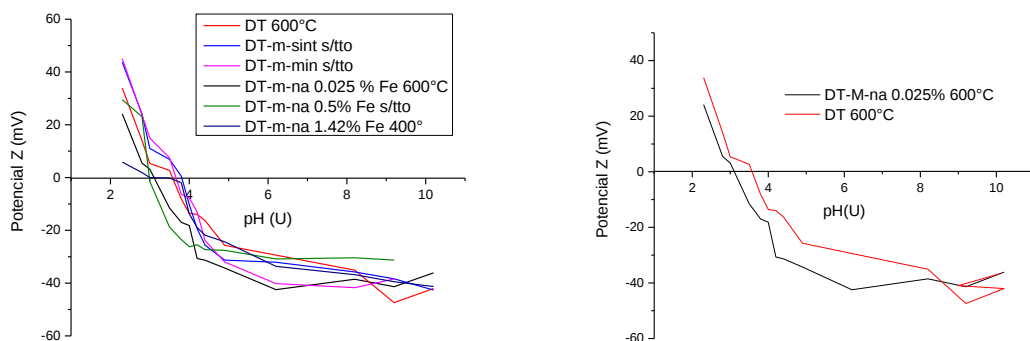


Figura 25.1. Potencial Z de catalizadores sintetizados

En la figura 25.1 se muestran las gráficas obtenidas de las mediciones de potencial Z de los fotocatalizadores sintetizados dispersos en agua desionizada en función del pH. Antes de las mediciones, las soluciones fueron dispersadas con ayuda de un agitador magnético y se fue modificando con solución de ácido clorhídrico (HCl) de 0.01M o 0.1M según se requiera hasta un pH ácido y en otra muestra con el mismo catalizador se fue modificando con solución de hidróxido de sodio 0.01M o 0.1M hasta un pH básico. Durante las mediciones se evitó la sedimentación agitando la

suspensión. Los catalizadores analizados son de diferentes lotes, concentraciones y diferentes tratamientos (DT 600°C, DT-M-Min s/tto, DT-M-sint s/tto, DT-M-na 0.025% 600°C, DT-M-na-Fe 0.5% s/tto, DT-M-na-Fe 1.0 % s/tto y DT-M-na-Fe 1.42% 400°C).

El punto isoeléctrico encontrado para cada catalizador, se encuentra alrededor de un pH 3 y 3.9. (García, S. 2012). Comparando las gráficas del potencial Z DT 600°C y DT-M-na 0.025% 600°C, podemos ver que el punto isoeléctrico esta significativamente cercano entre un catalizador y otro (depende del método de síntesis y el electrolito en el que se dispersaron las partículas de acuerdo con (García, S. 2012) teniendo valores negativos a la izquierda y positivos a la derecha. El hecho de que el punto isoeléctrico se haya modificado puede ser atribuido a la cantidad de Fe_2O_3 y a la sal de Fe formada en la síntesis, cuya presencia fue confirmada por DRX, sea muy baja, independientemente de que se haya adherido a la superficie de los catalizadores o no. En el punto isoeléctrico se considera que las cargas en la superficie de las partículas están balanceadas y por tanto se comportan como partículas neutras ante un campo eléctrico.

Las diferencias en los valores de potencial zeta entre los catalizadores pudieran provenir, de las diferencias experimentales de las pruebas. Las conductividades pueden relacionarse con la fuerza iónica por la ecuación $I=0.0127 \text{ EC}_w$ propuesta por Griffin-Jurinak, donde EC_w es la conductividad eléctrica de una suspensión acuosa. Así como conocemos el valor del potencial zeta disminuye al aumentar la fuerza iónica, ocurre en los análisis por los cambios de conductividad, lo que debe atribuir a las diferencias en el potencial zeta entre las soluciones. Otro factor que influye es el tamaño de partícula. La movilidad se ve afectada por el tamaño de partícula, el potencial es directamente proporcional al radio de la partícula (García S. 2012).

VII.6. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y EDS

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento de análisis que permite conocer la morfología superficial de materiales orgánicos e inorgánicos al hacer incidir sobre éstos un haz de electrones (en lugar de un haz de luz, como en los microscopios ópticos), los cuales son reflejados y analizados para formar una imagen ampliada de una región de dichos materiales.

El estudio de la morfología superficial de los catalizadores de DT 600°C, DT-M-Min s/tto, DT-M-sint s/tto, DT-M-na 0.025% 600°C, DT-M-na-Fe 0.5% s/tto, DT-M-na-Fe 1.0 % s/tto y DT-M-na-Fe 1.42% 400°C, se llevó a cabo gracias al JEOL Scanning Microscope JSM-6400, el cual se muestra en la Figura 25; además del análisis superficial se realizó un escaneo de la composición elemental de las muestras mediante la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), la cual se encuentra acoplada al mismo equipo.



Figura 26. Microscopio electrónico de barrido JSM-6400.

En las siguientes figuras se muestra la morfología y los gráficos EDS de los catalizadores sintetizados a diferentes concentraciones, sin tratamiento y con tratamiento térmico.

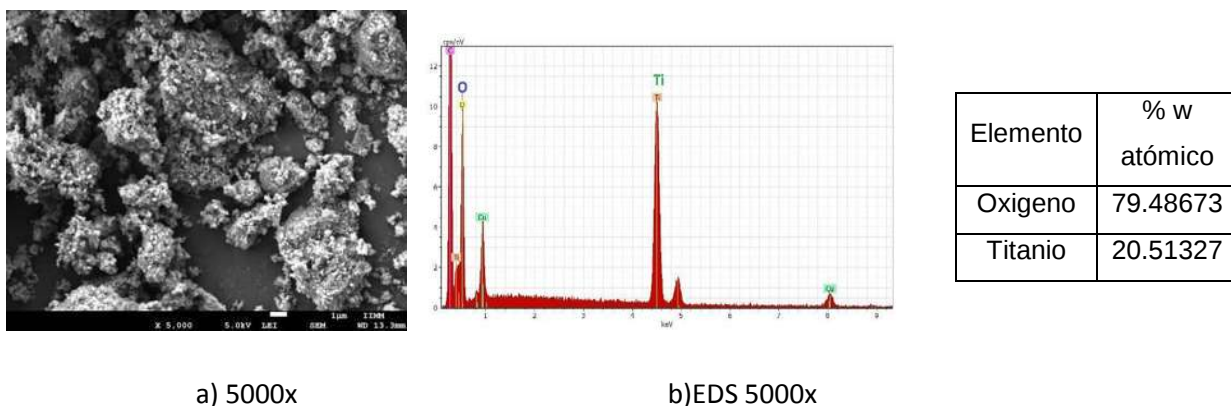


Figura 26.1 Micrografías de SEM y EDS de DT puro a 600°C.

En la figura 26.1, a) se muestra la micrografía dióxido de Titanio con tratamiento térmico de 600°C, a 5000X se observan los aglomerados irregulares de dióxido de Titanio de diferentes tamaños. El tamaño está por debajo de los 100 nm de acuerdo a la escala 1µm. b) en el EDS se observan los picos del Titanio y del Oxígeno en una proporción casi igual, también se logra visualizar los picos del cobre por el recubrimiento previo al análisis para obtener mejores resultados de las imágenes y el equipo funcione adecuadamente.

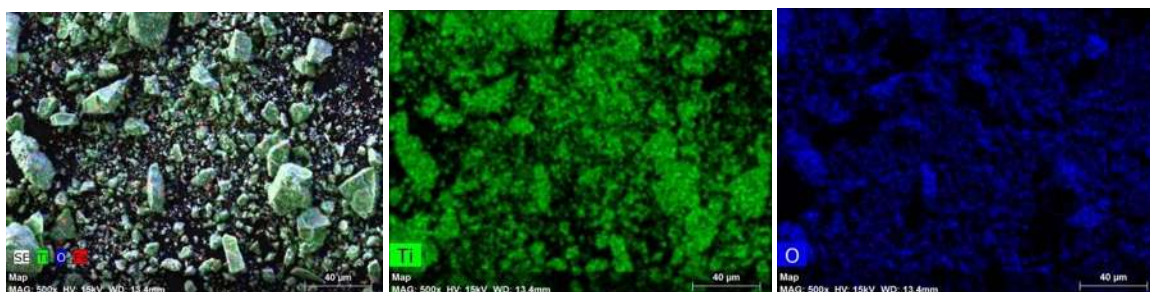


Figura 26.1.1 Mapeo de distribución de elemento a 500X de aumento del catalizador DT puro 600°C

En la figura 26.1.1 Se muestra el mapeo de distribución de los elementos presentes en el catalizador sintetizado con tratamiento térmico a 600°C, en la primera imagen se muestra la mezcla de los compuestos Titanio- Oxígeno cada uno se diferencia por un color que lo representa, en la segunda imagen con color verde se observa la distribución del Titanio presente en la muestra y en la tercer imagen de color azul la presencia del Oxígeno obtenido en forma homogénea.

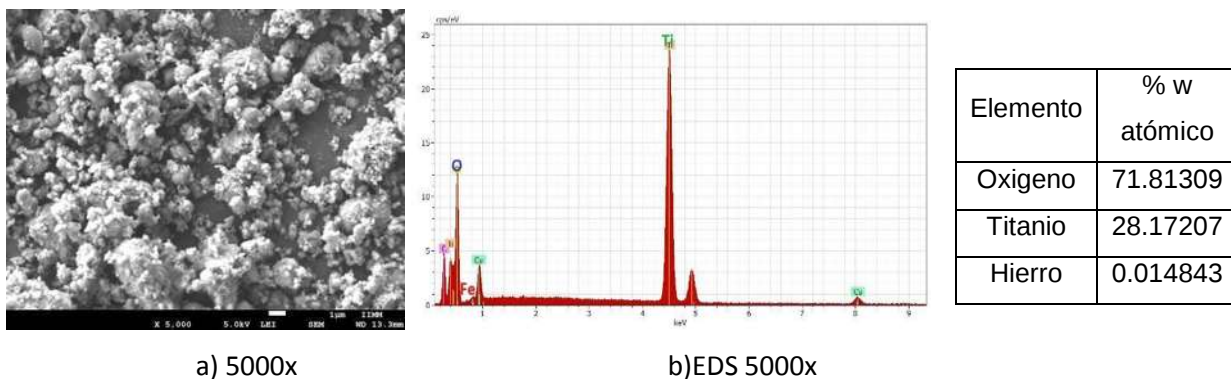


Figura 26.2. Micrografías de a) SEM y b) EDS de DT-M-Min s/tto.

En la figura 26.2 a) se muestra la micrografía dióxido de Titanio magnetita Mineral a 0.025% sin tratamiento a 5000X se observan los aglomerados de dióxido de Titanio con magnetita de tamaños similares y uniformes. El tamaño está por debajo de los 100 nm de acuerdo a la escala 1µm. b) en el EDS se observan los picos del Titanio y del Oxígeno en buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción el pico del Hierro esto debido al poco porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos del cobre por el recubrimiento previo al análisis para obtener mejores resultados de las imágenes y el equipo funcione adecuadamente.

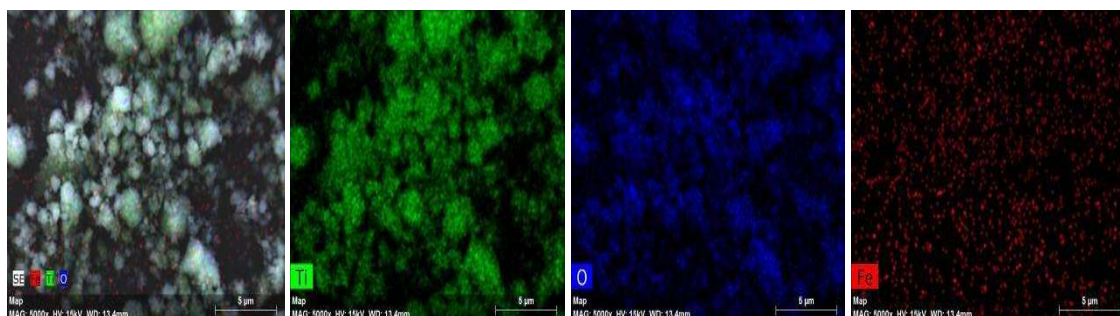


Figura 26.2.1 Mapeo de distribución de elemento a 5000X de aumento del catalizador DT-M-Min s/tto.

En la figura 26.2.1. Se muestra el mapeo de distribución de los elementos presentes en el catalizador sintetizado sin tratamiento térmico, en la primera imagen se presenta la mezcla de los compuestos Titanio- Oxígeno-magnetita cada uno diferenciado por un color, en la segunda imagen color verde se observa la distribución del Titanio presente en la muestra, en la tercer imagen de color azul el

Oxígeno obtenido y en la cuarta imagen el hierro donde se observa poca proporción pero distribuido de forma homogénea.

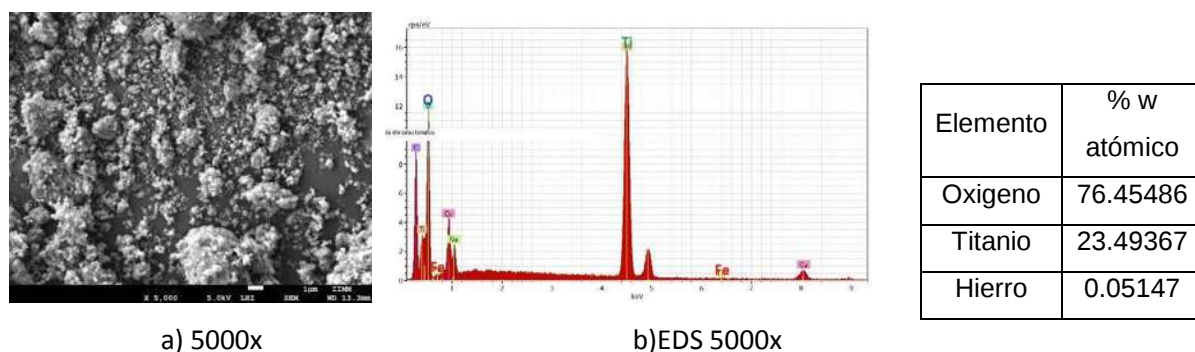


Figura 26.3. Micrografías de a) SEM y b) EDS de DT-M-sint s/tto.

En la figura 26.3 a) se muestra la micrografía dióxido de Titanio magnetita sintética a 0.025% sin tratamiento a 5000X se observan los aglomerados irregulares de dióxido de Titanio con magnetita de diferentes tamaños. El tamaño está por debajo de los 100 nm de acuerdo a la escala 1µm. b) en el EDS se observan los picos del Titanio y del Oxígeno en buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción el pico del Hierro esto debido al poco porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos del cobre por el recubrimiento previo al análisis para obtener mejores resultados de las imágenes y el equipo funcione adecuadamente.

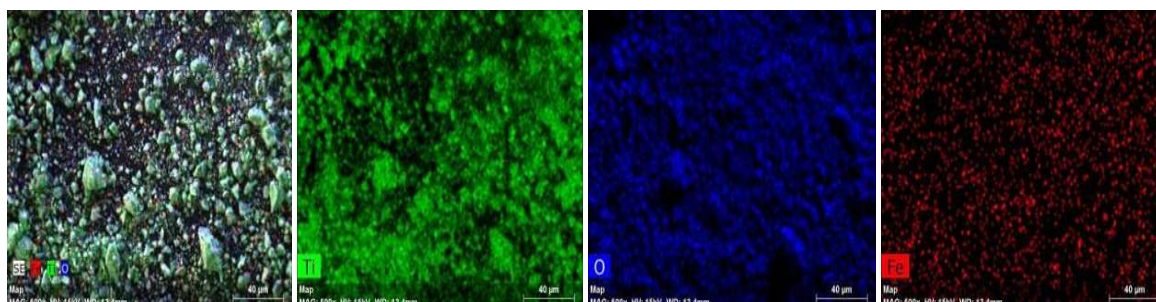


Figura 26.3.1. Mapeo de distribución de elemento a 500X de aumento del catalizador DT-M-sint s/tto.

En la figura 26.3.1. Se muestra el mapeo de distribución de los elementos presentes en el catalizador sintetizado sin tratamiento térmico, en la primera imagen se muestra la mezcla de los compuestos Titanio- Oxígeno-magnetita cada uno con diferente

color que lo representa, en la segunda imagen color verde se observa la distribución del Titanio presente en la muestra, en la tercer imagen de color azul el Oxígeno y en la cuarta imagen el Hierro donde se observa distribuido de forma homogénea.

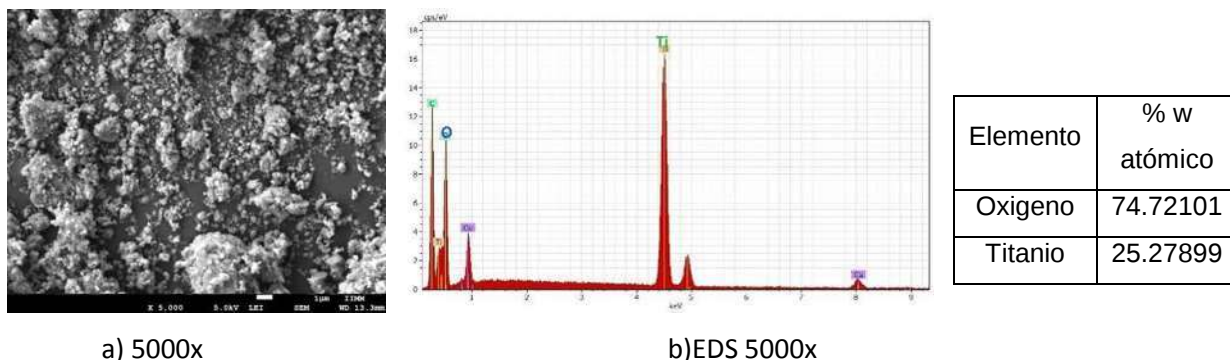


Figura 26.4. Micrografías de a) SEM y b) EDS de DT-M-na 0.025% a 600°C.

En la figura 26.4 a) se muestra la micrografía dióxido de Titanio magnetita nanométrica a 0.025% con tratamiento térmico de 600°C, a 5000X se observan los aglomerados irregulares de dióxido de Titanio-magnetita de diferentes tamaños. El tamaño está por debajo de los 100 nm de acuerdo a la escala 1µm. b) en el EDS se observan los picos del Titanio y del Oxígeno en una proporción casi igual, también se logra visualizar los picos del cobre por el recubrimiento previo al análisis para obtener mejores resultados de las imágenes y el equipo funcione adecuadamente. No se visualiza el pico del Hierro debido a que es una magnetita diferente a las anteriores y se adiciono muy poca cantidad para la síntesis.

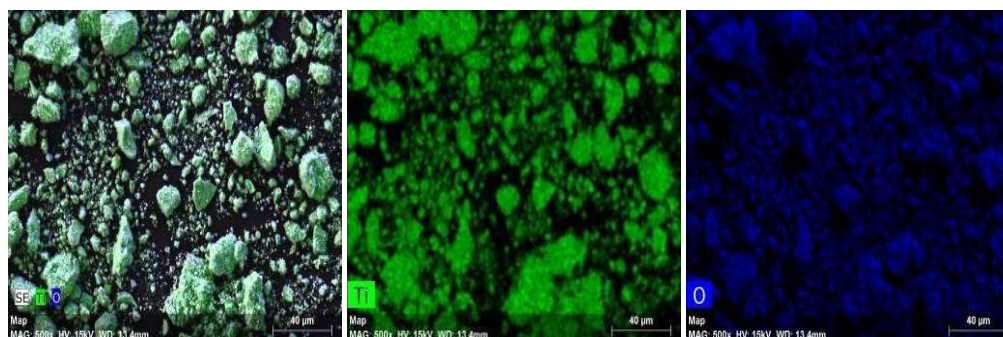


Figura 26.4.1. Mapecto de distribución de elemento a 500X de aumento del catalizador DT-M- na 0.025% a 600°C.

En la figura 26.4.1. Se muestra el mapeo de distribución de los elementos presentes en el catalizador sintetizado con tratamiento térmico a 600°C, en la primera imagen se muestra la mezcla de los compuestos Titanio- Oxígeno cada uno con diferente color que lo representa, en la segunda imagen color verde se observa el Titanio presente en la muestra, en la tercer imagen de color azul el Oxígeno. No se muestra la distribución de hierro debido a la poca proporción que se utilizó.

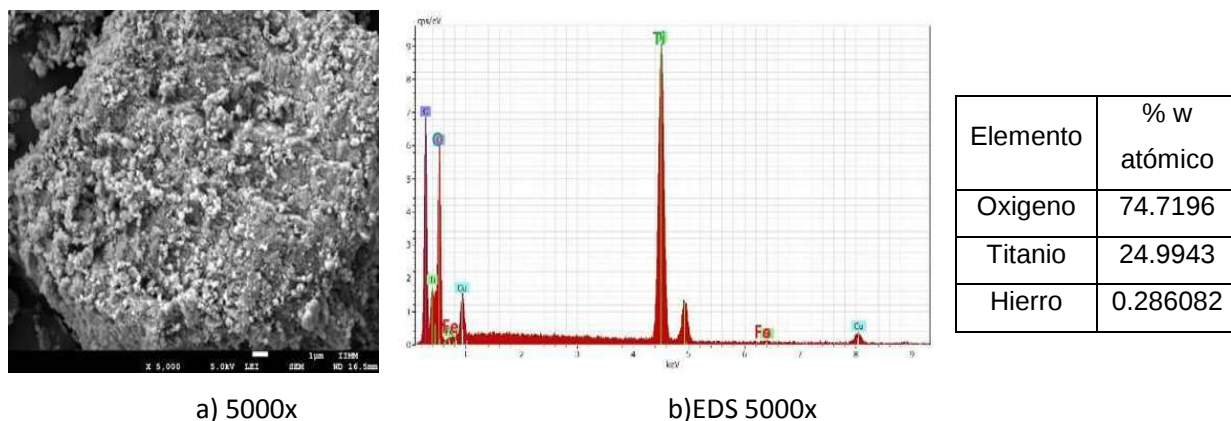


Figura 26.5. Micrografías de a) SEM y b) EDS de DT-M-na-Fe 0.5% s/tto

En la figura 26.5, a) se muestra la micrografía dióxido de Titanio magnetita nanométrica con 0.5% de hierro sin tratamiento a 5000X se observa un gran aglomerado irregular de dióxido de Titanio con magnetita con micropartículas de tamaños regulares encima. El tamaño de las micropartículas está por debajo de los 100 nm de acuerdo a la escala 1µm. b) en el EDS se observan los picos del Titanio y del Oxígeno en buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción el pico del Hierro esto debido al poco porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos del cobre por el recubrimiento previo al análisis para obtener mejores resultados de las imágenes y el equipo funcione adecuadamente.

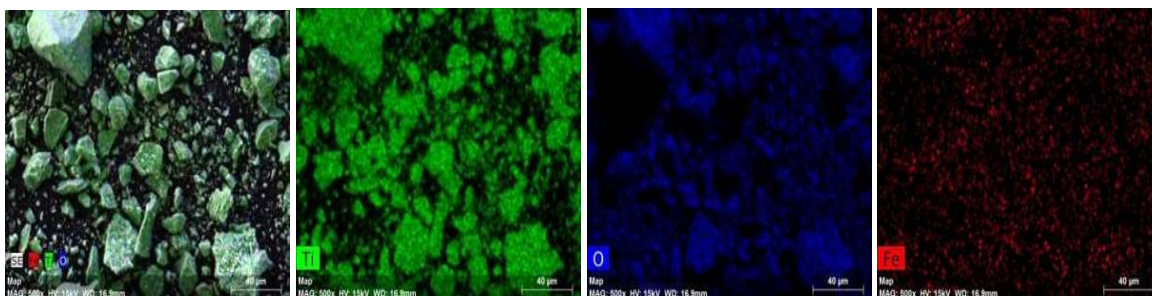


Figura 26.5.1. Mapeo de distribución de elemento a 500X de aumento del catalizador DT-M- naFe 0.5% s/tto.

En la figura 26.5.1. Se muestra el mapeo de distribución de los elementos presentes en el catalizador sintetizado sin tratamiento térmico, en la primera imagen se muestra la mezcla de los compuestos Titanio- Oxígeno-magnetita cada uno con diferente color que lo representa, en la segunda imagen color verde el Titanio presente en la muestra, en la tercer imagen de color azul el Oxígeno y en la cuarta imagen el Hierro. Todas muestran su distribución de forma homogénea.

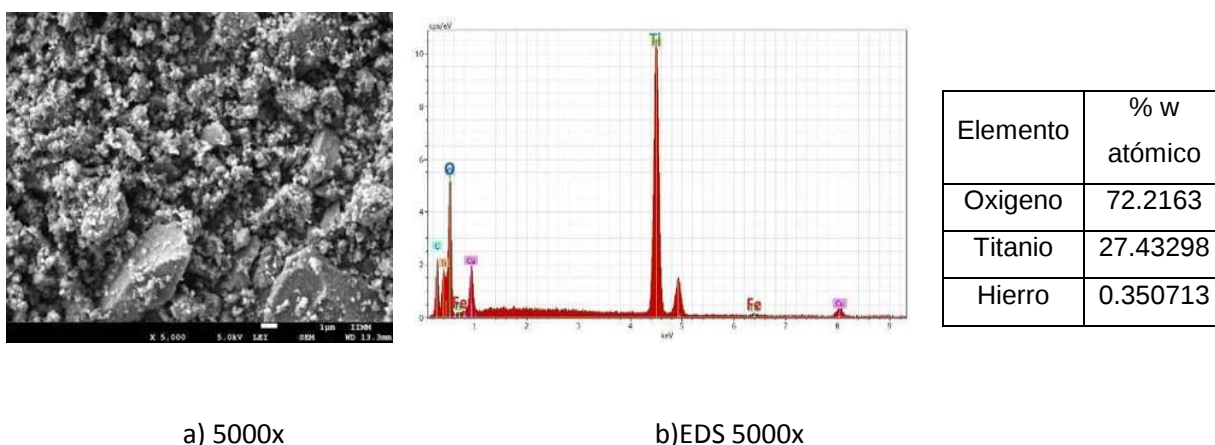


Figura 26.6. Micrografías de a) SEM y b) EDS de DT-M-na-Fe 1.0% s/tto

En la figura 26.6 a) se muestra la micrografía dióxido de Titanio magnetita nanométrica con 1.0% de hierro sin tratamiento a 5000X se observan varios aglomerados irregular de dióxido de Titanio con magnetita con micropartículas de tamaños regulares. El tamaño está por debajo de los 100 nm de acuerdo a la escala 1µm. b) en el EDS se observan los picos del Titanio y del Oxígeno y también se alcanza a apreciar en una baja proporción el pico del Hierro esto debido al poco

porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos del cobre por el recubrimiento previo al análisis para obtener mejores resultados de las imágenes y el equipo funcione adecuadamente.

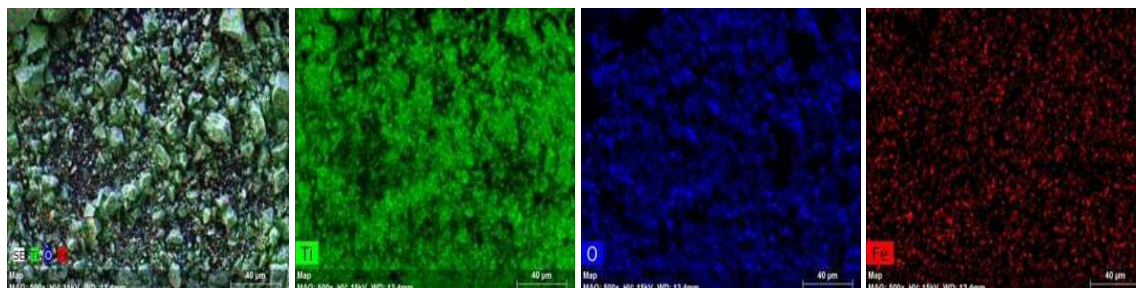


Figura 26.6.1. Mapeo de distribución de elemento a 500X de aumento del catalizador DT-M- naFe 1.0% s/tto.

En la figura 26.6.1. Se muestra el mapeo de distribución de los elementos presentes en el catalizador sintetizado sin tratamiento térmico, en la primera imagen se muestra la mezcla de los compuestos Titanio- Oxígeno-magnetita cada uno con diferente color que lo representa, en la segunda imagen color verde el Titanio presente en la muestra, en la tercer imagen de color azul el Oxígeno y en la cuarta imagen el hierro. Todas las imágenes muestran la distribución de los elementos presentes.

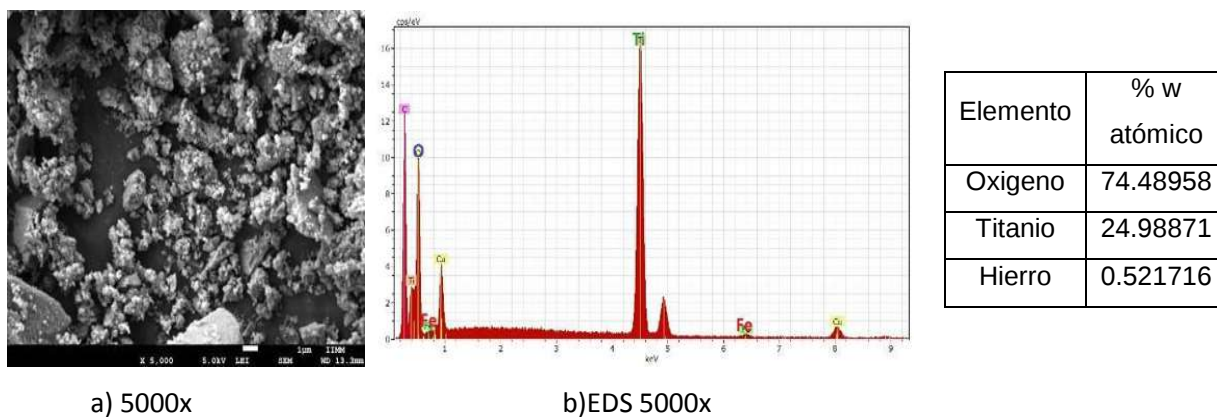


Figura 26.7. Micrografías de a) SEM y b) EDS de DT-M-na-Fe 1.42% a 400°C

En la figura 26.7 a) se muestra la micrografía dióxido de Titanio magnetita nanométrica con 1.42% de hierro con tratamiento de 400°C a 5000X se observan aglomerados de tamaño irregular de dióxido de Titanio con magnetita con

micropartículas. El tamaño está de acuerdo a la escala 1 μ m. b) en el EDS se observan los picos del Titanio y del Oxígeno en buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción el pico del Hierro esto debido al porcentaje que se introdujo, también se visualizan los picos del cobre por el recubrimiento previo al análisis para obtener mejores resultados de las imágenes y el equipo funcione adecuadamente.

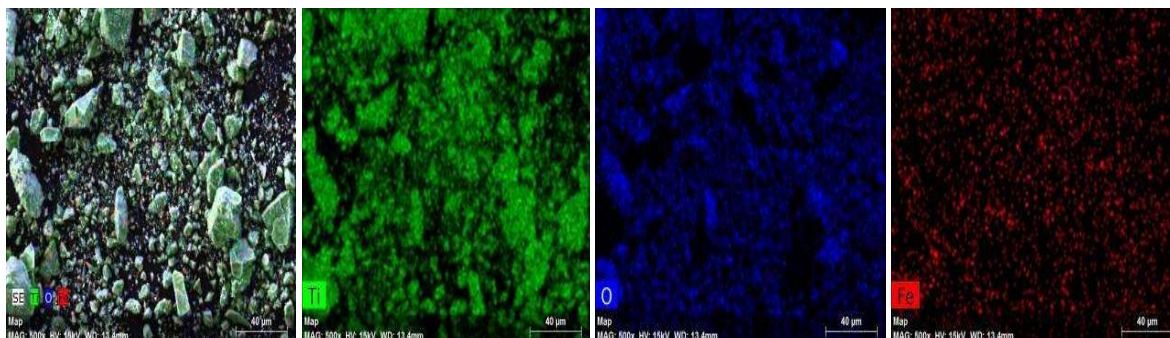


Figura 26.7.1. Mapeo de distribución de elemento a 500X de aumento del catalizador DT-M-na 1.42% a 400°C

En la figura 25.7.1. Se muestra el mapeo de distribución de los elementos presentes en el catalizador sintetizado sin tratamiento térmico, en la primera imagen se muestra la mezcla de los compuestos Titanio- Oxígeno-magnetita cada uno con diferente color que lo representa, en la segunda imagen color verde el Titanio presente en la muestra, en la tercer imagen de color azul el Oxígeno y en la cuarta imagen el hierro. Todas las imágenes muestran la distribución de los elementos.

De acuerdo con otros trabajos este difractograma coincide con proporciones similares de los elementos presentes y distribución del material de forma homogénea. [Zurita Luna, 2013].

VII.7. Espectroscopía de Reflectancia Difusa

Para poder determinar el ancho de banda de absorción óptica (band gap o también conocida como *banda prohibida*) de los materiales semiconductores a través de esta técnica de caracterización es necesario realizar un escaneo de la absorción de luz por el material a distintas longitudes de onda, las cuales se pueden convertir a energía fotónica mediante la ecuación de Planck (P. A., et al 2005):

$$E = \frac{h \nu}{\lambda} \quad (6) \quad \text{o} \quad E = \frac{h c}{\lambda} \quad (7)$$

donde E es la energía del fotón, h es la constante de Planck (6.62607×10^{-34} J s), ν es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ es la longitud de onda del fotón; en la ecuación (7), que es equivalente a la ecuación (6), λ se da en unidades de nanómetros y E en eV (electrón Volts, unidad energética usada frecuentemente en cálculos con partículas subatómicas).

Una vez obtenido el espectro de absorción a distintas longitudes de onda se procede a realizar la conversión de éstas a energías fotónicas (de manera directa con la ecuación 7), lo cual da como resultado una serie de espectros como los mostrados en la Figura 28 a) y b).

Posterior a la obtención de estos espectros se procede a realizar una construcción geométrica sobre los mismos para obtener la longitud de onda o energía del fotón necesaria para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción; esto es, al determinar dicha energía se obtiene el ancho de banda de absorción óptica o band gap. Tal construcción se muestra en la Figura 28 b).

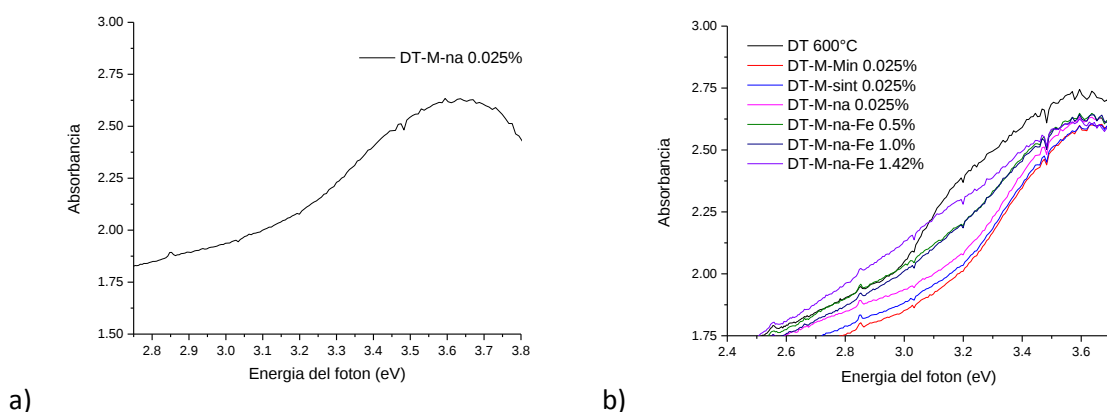


Figura 27. Espectros de Reflectancia Difusa en función de energía fotónica. a) catalizador DT-M-na 0.025% 600°C y b) varios catalizadores probados.

Se tiene un ancho de banda energética de los semiconductores de alrededor de 3.1, tal como se aprecia en el inciso a) y b) de la Figura 28.

Para ilustrar el efecto de la temperatura de calcinación en el desplazamiento de la banda de absorción de los catalizadores DT-M a diferentes concentraciones y tratamientos térmicos 28.

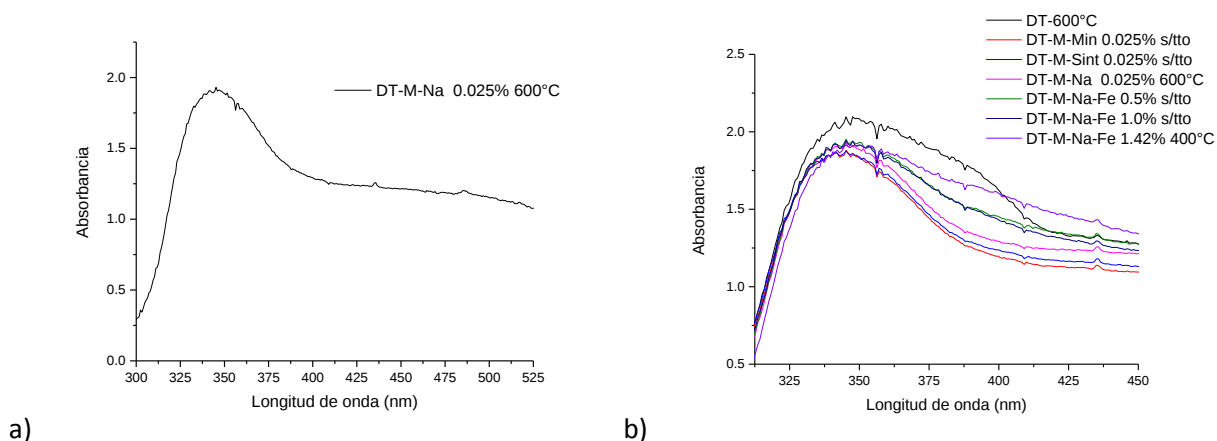


Figura 28. Espectros de Reflectancia Difusa en función de longitud de onda. a) catalizador DT-M-na 0.025% 600°C y b) varios catalizadores probados.

En estos espectros se puede observar cómo varía la absorción de luz de distintas longitudes de onda por el TiO_2 puro, para el cual se tienen valores reportados de band gap igual a 3.22 eV (K. N., et al 2010, R. A., et al 2001), para esta muestra la absorción de luz es alta desde los 300 nm hasta aproximadamente 337.5 nm, luego

se mantiene *linealmente* con la longitud de onda hasta los 350 nm y finalmente desciende hasta uno aproximadamente a 450 nm.

En el inciso (a) de esta Figura puede notarse claramente el desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda mayores (efecto también llamado como “*corrimiento hacia el rojo*”), esto es, hacia la zona visible del espectro electromagnético debido al incremento en la concentración de hierro de los catalizadores.

Tabla 11. Características de absorción óptica de los catalizadores Fe-TiO₂.

Catalizador	Tratamiento térmico (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	E _g (eV)
DT-M-Min 0.025%	Sin tratamiento	433	3.127
DT-M-sint 0.025%	Sin tratamiento	432	2.625
DT-M-na 0.025%	600	435	3.10
DT-M-na-Fe 0.5%	Sin tratamiento	470	2.945
DT-M-na-Fe 1.0%	400	470	2.932
DT-M-na-Fe 1.42%	Sin tratamiento	---	2.852

En esta tabla puede apreciarse que el ancho de banda de absorción (E_g) disminuye a medida que se adiciona el contenido de magnetita porque se va modificando la concentración de hierro para cada temperatura de calcinación, lo cual está de acuerdo con lo observado en la Figura 28 y con lo reportado en la literatura (H. C., et al 2012).

La disminución del band gap del TiO₂ se debe a la formación de defectos en su red estructural, los cuales son el resultado de la incorporación de átomos de hierro en la misma (C. W., et al 2003), estos defectos a su vez generan estados energéticos intermedios que se localizan adentro del ancho de banda del TiO₂, lo cual se observa de manera clara en la Figura 28 b).

VIII. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados obtenidos la Hipótesis es válida. Al introducir átomos de hierro en la red cristalina del TiO_2 en forma de magnetita de varias maneras y diferentes concentraciones de Fe se obtuvieron fotocatalizadores con la modificaciones en el “band gap”, en el efecto fotocatalítico con la lámpara de luz UV y la lámpara de luz visible y teniendo una modificación en la velocidad de degradación del colorante azul ácido 9.

- Los fotocatalizadores analizados por DRX, muestran una transición de fase a menor temperatura como es la fase Rutilo desde los $400\text{-}700^\circ\text{C}$ y el fotocatalizador de dióxido de titanio **magnetita sintética** mostró que no hay variación en la transición de fases, solo muestra la fase anatasa, debido a que se obtuvo **por el método de coprecipitación**. Se puede atribuir a la presencia de la Magnetita.

- El tamaño de cristal obtenido en los fotocatalizadores para la fase anatasa está entre $1.04 - 7.34\text{nm}$ y $2.32 - 13.48\text{ nm}$ para la fase rutilo. Rango que se ve favorecido porque desde la síntesis se obtiene una cristalinidad del fotocatalizador.

- Con la lámpara UV la actividad fotocatalítica con el colorante Azul Acido 9, los fotocatalizadores mostraron:

DT- min a 0.025% tiene un 90% en 70 min.

DT-sint a 0.025% tiene un 65% en 120 min.

DT-M-na-Fe 0.025% a 600°C un 100% de degradación en 70 min.

- Con lámpara de luz visible la actividad fotocatalítica con el colorante Azul Acido 9, los fotocatalizadores mostraron:

DT-min a 0.025% s/tto se obtuvo un 60% de degradación en 110 min.

DT-na a 0.025 % a 600°C se obtuvo un 70% en 110 min.

- El Potencial Z en estos fotocatalizadores mostró que el punto isoeléctrico está a un pH ácido alrededor de 3 a 3.8 unidades. Posiblemente por la presencia de la magnetita. La presencia de la magnetita ayuda también a la disminución del band gap en los fotocatalizadores los cuales obtuvieron entre $2.625\text{-}3.127\text{eV}$.

IX. BIBLIOGRAFIA

1. Administración radiológica y ambiental de la Universidad de Purdue, E. U. A. 2014. <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>.
2. Caudillo-Flores U., 2011. “Estudio comparativo de la síntesis de TiO_2 , por los métodos sol-gel convencional y sol-gel catalizado por microondas”, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
3. C. L. Luu, Q. T. Nguyen, S. T. Ho, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 1(2010) 015008 (5 pp), <http://stacks.iop.org/ANSN/1/015008>.
4. Cornell. R.M. and Schwertman. (1996). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses. Alemania: Weinheim VCH.
5. C. Wang, C. Böttcher, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, J. Mater. Chem. 13 (2003), 2322-2329.
6. Fu H., Xiao Q., Luang J., Jiang Z., Xing J-D. (2007). “Efecct of rare earth and titanium additions on the microstructures and properties of low carbon Fe-B cast steel”. Materials Science and Engineering A, 466, 160-165.
7. Garcés Giraldo L. F., Hernández Ángel M. L., Peñuela Mesa G. A., Rodríguez Restrepo A., Salazar Palacio J. A. (2005). “Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocátalisis2. REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN, 2, 15-18.
8. Garcés Giraldo L. F., Mejía Franco E. A., Santamaría Arango J. J. (2004 Junio). 5. “La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales”. Revista Lasallista de Investigación, 1 No. 1, 83-93.
9. García Sánchez Carlos Esteban. 2012. Síntesis y caracterización de un heterounión $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con posible aplicación material fotocatalítico para el tratamiento de agua contaminada. Tesis de maestría. Querétaro, Qro. México.

10. Gutiérrez Ojeda C., Becerra Soriano L. (2014). 2. "Estado del arte de la remediación de acuíferos contaminados". Jiutepec, Mor: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Coordinación de Hidrología. ISBN: 978-607-7563-83-9.
11. H. C. Wu, S. H. Li, S. W. Lin, Int. J. Photoenergy, 2012, ID: 823498, 6 pages, doi: 10.1155/2012/frame,823498.
12. Jiefang Zhu, Feng Chen, Jinlong Zhang, Haijun Chen, Masakazu Anpo. (2005, Octubre 18). "Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Elsevier, 180, 196-204.
13. Jiménez Cisneros B. E. (2001). 1. "La contaminación ambiental en México: causas, efecto y tecnología apropiada.". México: Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A. C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA.
14. Kashif Naeem, Feng Ouyang. (2010). "Preparation of Fe³⁺ -doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light". Elsevier, Physica B 405, 221-226.
15. Kleiman Ariel, Vera María Laura, Márquez Adriana, Litter Marta. (2009). "Estudio de la actividad Fotocatalítica de Películas de Dióxido de Titanio en fase Anatasa". Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, S1, 1017-1021.
16. Morcillo M. (1998). "Corrosión y protección de metales en las atmosferas de Iberoamérica. Parte I. Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica". Madrid, pp.320-321.
17. Nakayama. T., Ishikawa T. & Cono T. J. (2005, Octubre). Structure of titanium-doped goethite rust. Corrosion Science. Elsevier, 47, 2521–2530.
18. P. A. Tipler, G. Mosca, "Física para la ciencia y la tecnología", Editorial Reverté, 5ª Edición, Volumen 2, 2005.
19. Qamar M., Merzougui B., Anjum D., Hakeem A.S., Yamani Z.H., Bahnemann D. (2013, Octubre 13). Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous

- nanocrystalline Fe-doped titanium dioxide. *Catalysis Today*. Elsevier, 230, 158-165.
20. Rodríguez A., Fernández-Alba, Letón García P., Rosal García R., Dorado Valiño M., Villar Fernández S., Sanz García J. M. (2006). 4. "Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales". Informe de vigilancia tecnológica. . Madrid: CEIM Dirección General de Universidades e Investigación.
 21. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269-271.
 22. Sanyuan Zhu, Tongfei Shi, Wenhan Liu, Shiqiang Wei, Yaning Xie, Chongzheng Fan, Yuzhi Li. (2007, Abril 3). "Direct determination of local structure around Fe in anatase TiO₂". *Physica B*, Elsevier, 396, 177-180.
 23. SCCNFP. 2004. Evaluation and opinión Acid Blue 9, 2004.
http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sccp/documents/out261_en.pdf
 24. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. (2001). 6. Principios de análisis instrumental. Madrid: McGraw-Hill.
 25. Tuesta E. G., Gutarra A. (2004). 7. Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio. *REVCUNI*, 8 No. 2, 21-45.
 26. Vargas Urbano M. A., Ochoa Muñoz Y. H., Ortegón Fernández Y., Mosquera P., Rodríguez Páez J. E., Camargo Amado R. J. (Julio-Diciembre 2011). Nanopartículas de tio₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería & Desarrollo*. Universidad del Norte (Colombia), 29. No. 2, 186-201.
 27. Vieyra A. y Larrazábal A. (Primera edición, 10 de febrero de 2014). "Urbanización, sociedad y ambiente. Experiencias en ciudades medias". México, D. F.: Centro de Investigaciones en Geografía Ambiental (CIGA) campus Morelia de la UNAM. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC- SEMARNAT). ISBN: 978-607-024403-2.

28. Villicaña-Méndez M., Piña González L.V., González-Ramírez J. D., Garnica-Romo M. G., García-Salinas L. (2013). "Modificación de la banda de absorción de los fotocatalizadores por impurificación con metales". AAIQ Asociación Argentina de Ingenieros Químicos - CSPQ Sitio web:
www.aaiq.org.ar/SCongresos/docs/06_029/papers/.../02a_1739_525.pdf
29. Weber W.J. 1979. Control de calidad del agua. Procesos fisicoquímicos. 1ª ed. Reverte. Barcelona, España.
30. Y. Zhang, S. G. Ebbinghaus, A. Weidenkaff, T. Kurz, H-A K. v. Nidda, P. J. Klar, M. Güngerich, A. Reller, Chem. Mater. 15 (2003) 4028-4033.
31. Zapata A.C., Jaramillo F. (2007) "Obtención de Magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio para el diseño de herrumbes protectoras". Scientia Et Technica, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. XIII. No 36. pp 381-386. ISSN 0122-1701
32. Zapata Dederle A. C. 2008. Tesis Maestría en Ingeniería en Materiales: "Síntesis y Caracterización de Magnetita pura y dopada con cerio o titanio". Universidad de Antioquia. Medellín.
33. Zurita Luna Ulises. 2013. Síntesis de los compuestos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ por el método asistido vía microondas. Tesis de maestría en ciencias en ingeniería ambiental. UMSNH. Morelia, Mich. México.

ANEXOS

1. Cálculo para la cantidad de sal precursora de Hierro

La ecuación (1) es la siguiente:

$$W_{sal} = \frac{(\% \text{ mol Fe}) W_{TiO_2}}{M_{TiO_2} (100 - \% \text{ mol de Fe})}$$

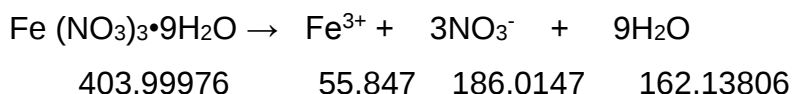
Considerando que el número de moles de TiO_2 deseados son aquéllos que corresponden a una masa de 3 g, se tiene:

$$n_{TiO_2} = \frac{3 \text{ g}}{79.8988 \frac{\text{g}}{\text{mol}} n_{TiO_2}} = 0.0376 \text{ mol}$$

Un catalizador dopado al 0.025% mol de hierro corresponde a una concentración del 99.975% mol de TiO_2 , por lo que se calculan ahora los moles de Fe^{3+} necesarios para obtener dicha concentración:

$$n_{Fe^{3+}} = (0.0376 \text{ mol}) \left(\frac{0.025 \%}{99.975 \%} \right) = 9.4023 \times 10^{-6}$$

La disociación de la sal precursora $[Fe (NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ se da de la forma siguiente:



Con las masas molares se puede obtener la cantidad de sal precursora necesaria para producir los moles de Fe^{3+} calculados anteriormente:

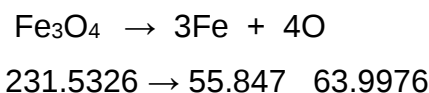
$$W_{sal} = (9.4023 \times 10^{-6} \text{ mol } Fe^{3+}) \left(\frac{1 \text{ mol sal}}{1 \text{ mol } Fe^{3+}} \right) \left(\frac{403.99976 \text{ g}}{1 \text{ mol sal}} \right) = 0.0038 \text{ g}$$

Siguiendo la secuencia de operaciones descritas se obtiene la ecuación (1), para la cual se ha desarrollado un ejemplo de uso en la sección de Metodología experimental y se puede apreciar que la cantidad calculada con la ecuación coincide con el resultado obtenido mediante este procedimiento.

Cálculo para la cantidad de la magnetita

$$W_{sal} = \frac{(\% \text{ mol Fe}) W_{TiO_2}}{M_{TiO_2} (100 - \% \text{ mol de Fe})} \quad n_{TiO_2} = \frac{3 \text{ g}}{79.8988 \frac{\text{g}}{\text{mol}} n_{TiO_2}} = 0.0376 \text{ mol}$$

La disociación de la sal precursora $[Fe_3O_4]$ se da de la forma siguiente:



$$W_{sal} = (9.4023 \times 10^{-6} \text{ mol } Fe^{3+}) \left(\frac{1 \text{ mol sal}}{1 \text{ mol } Fe^{3+}} \right) \left(\frac{231.5326 \text{ g}}{1 \text{ mol sal}} \right) = 0.0022 \text{ g}$$

Calculo para la cantidad de masa de Fe_3O_4 en la síntesis de TiO_2 al 0.05%

$$W_{sal Fe} = \frac{M_{sal Fe} (\% \text{ mol de}) W_{TiO_2}}{M_{TiO_2} (100 - \% \text{ mol de sal Fe})} \quad W_{Fe_3O_4} = \frac{M_{magnetita} (\% \text{ mol de}) W_{TiO_2}}{M_{TiO_2} (100 - \% \text{ mol de } Fe_3O_4)}$$

$$W_{sal Fe} = \frac{(403.99976 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.025)(3 \text{ g})}{(79.8988 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.05)} = 0.0038 \text{ g} \quad W_{Fe_3O_4} = \frac{(231.53 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.025)(3 \text{ g})}{(171.8999 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.025)} = 0.0022 \text{ g}$$

Calculo para la cantidad de masa de Fe_3O_4 en la síntesis de TiO_2 al 0.1%

$$W_{sal Fe} = \frac{(403.99976 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.075)(3 \text{ g})}{(79.8988 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.05)} = 0.114 \text{ g} \quad W_{Fe_3O_4} = \frac{(231.53 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.025)(3 \text{ g})}{(171.8999 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.025)} = 0.0022 \text{ g}$$

Calculo para la cantidad de masa de Fe_3O_4 en la síntesis de TiO_2 al 0.5%

$$W_{sal Fe} = \frac{(403.99976 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.475)(3 \text{ g})}{(79.8988 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.05)} = 0.0724 \text{ g} \quad W_{Fe_3O_4} = \frac{(231.53 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.025)(3 \text{ g})}{(171.8999 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.025)} = 0.0022 \text{ g}$$

Calculo para la cantidad de masa de Fe_3O_4 en la síntesis de TiO_2 al 1.0%

$$W_{sal Fe} = \frac{(403.99976 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.975)(3 \text{ g})}{(79.8988 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.05)} = 0.1494 \text{ g} \quad W_{Fe_3O_4} = \frac{(231.53 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.025)(3 \text{ g})}{(171.8999 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.025)} = 0.0022 \text{ g}$$

Calculo para la cantidad de masa de Fe_3O_4 en la síntesis de TiO_2 al 1.42%

$$W_{sal Fe} = \frac{(403.99976 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(1.3995)(3 \text{ g})}{(79.8988 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.05)} = 0.2153 \text{ g} \quad W_{Fe_3O_4} = \frac{(231.53 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.025)(3 \text{ g})}{(171.8999 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(100 - 0.025)} = 0.0022 \text{ g}$$

2. CURVA DE CALIBRACIÓN

La curva de calibración del colorante azul ácido nueve (AA9) se realizó con las concentraciones de 0.1 hasta 2.5 ppm y se identificó los puntos altos de la absorbancia.

Se muestran los espectros de absorbancia que se obtienen de las diferentes concentraciones del colorante azul ácido nueve en un rango de longitud de onda que va de 350 a 750 nm.

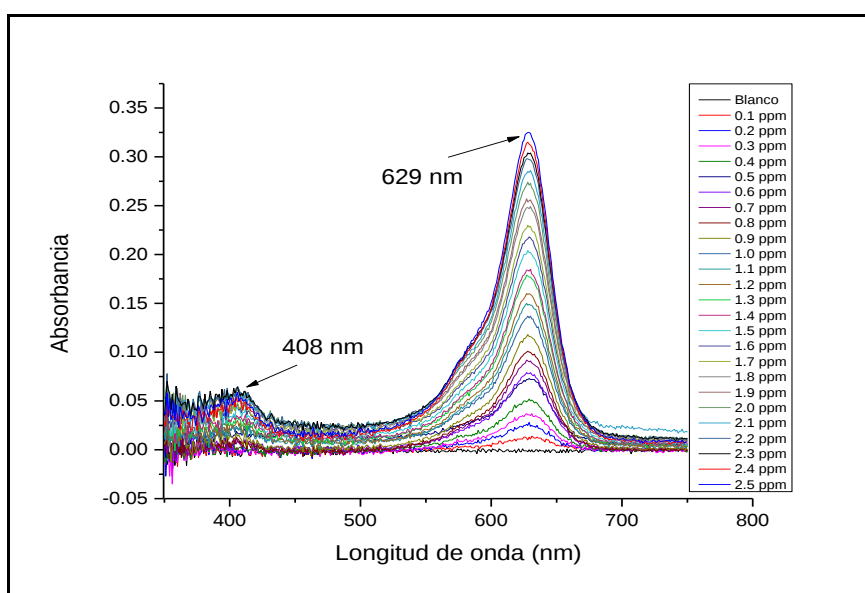


Figura 29. Espectro de absorbancia Vs longitud de onda del colorante AA9 a diferentes concentraciones.

En la figura 29 se puede observar los dos picos del colorante AA9 el más representativo y que tiene mayor absorbancia se muestra en una longitud de onda de 629 nm, también se puede observar otro pico menos intenso a 408 nm. Conforme aumenta la concentración de AA9 aumenta la absorbancia.

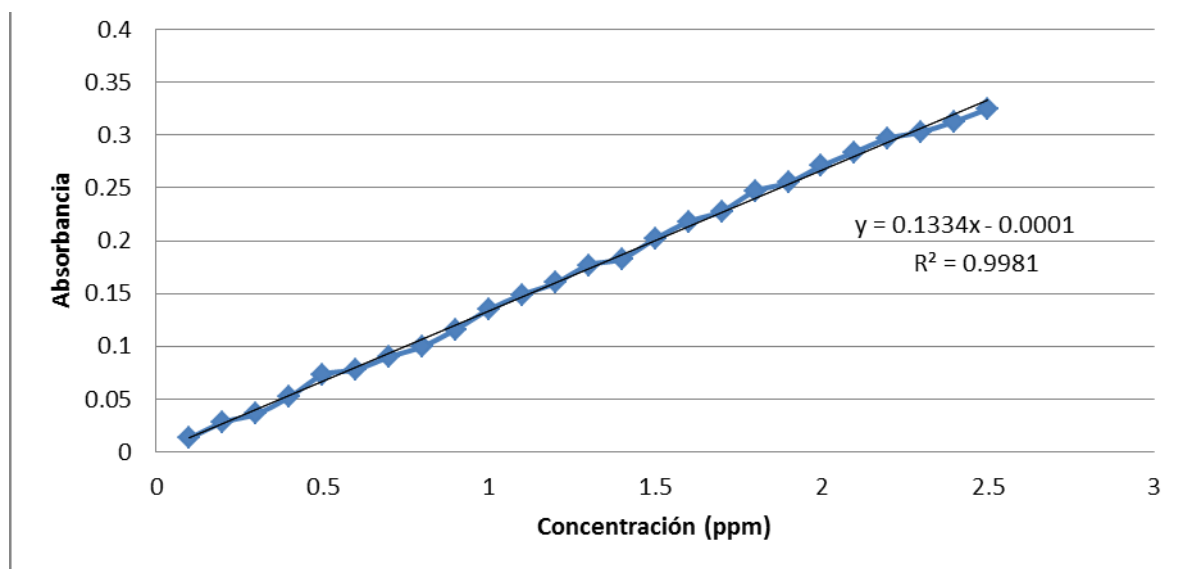


Figura 30. Curva de calibración de 0.1 a 2.5 ppm con regresión lineal obtenida de la absorbancia a 629 nm del colorante AA9 con un factor de correlación de 0.9981.