



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGIA

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE
 TiO_2 -Ni-Fe POR VÍA MICRO-ONDAS PARA
FOTODEGRADACION DE LA INDUSTRIA TEXTIL
(RODAMINA B).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
**Maestra en Ciencias en Ingeniería
Ambiental**

P R E S E N T A:
I.Q. LUISA VERONICA PIÑA MORALES



DIRECTOR DE TESIS:

DRA. MARICELA VILICAÑA MENDEZ
DR.EN INGENIERIA

MORELIA, MICH. DICIEMBRE 2018

Contenido

CAPITULO 1	7
Introducción	7
1. EL AGUA, FUENTE DE VIDA.....	8
El agua en México.....	8
2. METODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	12
2.1.1 La clasificación de los procesos de oxidación avanzada.....	14
3. ESTADO DEL ARTE.....	17
3.1 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	17
4. Métodos de síntesis	20
5. Dopaje del TiO ₂	23
6. COLORANTES ÁCIDOS.....	30
7. COLOIDES Y POTENCIAL Z.....	34
8. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	37
9. SALES DE NÍQUEL.....	38
9.1 NITRATO DE NÍQUEL.....	39
CAPITULO 2.....	40
1. ANTECEDENTES	40
2. JUSTIFICACIÓN.....	40
3. HIPÓTESIS	40
4. OBJETIVOS	41
4.1 Objetivo General.....	41
4.2 Objetivos Particulares	41
CAPITULO 3.....	42
DESARROLLO DEL TRABAJO	42
1. Metodología experimental.....	42
1.1 Reactivos	42
1.2 Síntesis en el reactor de microondas	44
1.3 Secado, molienda y pulverizado del producto	45
1.4 Tratamiento térmico	46
2. Caracterización	46
2.1 Difracción de Rayos X.....	46
2.2 Microscopía Electrónica de Barrido	48

2.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	50
2.4 Determinación del punto isoeléctrico del TiO ₂	51
3. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores.....	52
CAPITULO 4.	54
RESULTADOS Y ANALISIS.....	54
1. Difracción de RX.....	54
2. Microscopía electrónica de barrido.....	59
2.1 Análisis elemental y mapeo elemental.....	67
3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	79
4. Determinación del punto isoeléctrico.....	83
5. Actividad Fotocatalítica.....	88
CAPITULO 5.	97
1. CONCLUSIONES.....	97
2. BIBLIOGRAFIA.-.....	98

FIGURA 1.- REGIONES HIDROLÓGICAS-ADMINISTRATIVAS DE MÉXICO.....	9
FIGURA 2.- POCENTAJE DE AGUAS RESIDUALES DESCARGADAS POR LA INDUSTRIA.....	11
FIGURA 3.- TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN EL PAÍS.....	11
FIGURA 4 REPRESENTACIÓN DEL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN UNA PARTÍCULA DE TIO ₂	15
FIGURA 5 SISTEMAS CRISTALINOS: ANATASA, RUTILO Y BROQUITA.....	19
FIGURA 6 CALENTAMIENTO POR MICROONDAS Y CALENTAMIENTO CONVENCIONAL.....	20
FIGURA 7 SEGÚN LA POSICIÓN DE LAS BANDAS DE VALENCIA Y DE CONDUCCIÓN PODEMOS ENCONTRARNOS TRES SITUACIONES.....	24
FIGURA 8 PROCESO QUE OCURRE EN LA INTERFAZ SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO BAJO ILUMINACIÓN.....	26
FIGURA 9 A. ETAPAS DE LA EXCITACIÓN CON UN SENSIBILIZADOR EN PRESENCIA DE UN RECEPTOR DE ELECTRONES ORGÁNICO ADSORBIDO (RE); B. ESQUEMA DE LAS ESTRUCTURAS DE BANDA DEL TIO ₂ , TIO ₂ IMPURIFICADO CON UN ION QUÍMICAMENTE Y TIO ₂ IMPLANTADO CON UN ION FÍSICAMENTE; C. CAPTURA DE ELECTRONES POR UN METAL EN CONTACTO CON UNA SUPERFICIE DE SEMICONDUCTOR.....	28
FIGURA 10 MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS DEL TIO ₂ : HV ₁ : TIO ₂ PURO; HV ₂ : TIO ₂ IMPURIFICADO CON METAL; HV ₃ : TIO ₂ IMPURIFICADO CON NO METAL.....	30
FIGURA 11 ESTRUCTURA MOLECULAR DEL COLORANTE AZUL ÁCIDO 9.....	31
FIGURA 12.- RODAMINA B	33
FIGURA 13 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	38
FIGURA 14 REACTOR DE MICROONDAS ANTON PAAR SYNTHOS 3000.....	45
FIGURA 15. PRODUCTO DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NÍQUEL-HIERRO.....	45
FIGURA 16 DIVISIÓN DE LA MUESTRA EN CINCO PARTES IGUALES.....	45

FIGURA 17 MUESTRAS OBTENIDAS DESPUÉS DE LA CALCINACIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	46
FIGURA 18 DIFRACTÓMETRO SIEMENS D5000.....	47
FIGURA 19 REPRESENTACIÓN DEL FENÓMENO DE DIFRACCIÓN.....	48
FIGURA 20 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO JSM-7600F.....	49
FIGURA 21 REPRESENTACIÓN DE LAS SEÑALES DEL MEB.....	49
FIGURA 22 FOTORREACTOR EMPLEADO PARA LAS PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DEL RODAMINA B.....	52
FIGURA 23 A) CENTRÍFUGA EPPENDORF® MINISPIN , B)ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS JENWAY 6505.....	54
FIGURA 24.- DIFRACTOGRAMA DE CATALIZADORES TIO ₂ PURO Y TIO ₂ NIFE (0.5, 0.10%) A SIN CALCINACIÓN.....	55
FIGURA 25.- DIFRACTOGRAMAS DE CATALIZADORES TIO ₂ NIFE (0.05, 0.25 Y 1.0, CON 1.4245%FE) SIN CALCINACIÓN.....	56
FIGURA 26.- DIFRACTOGRAMAS DE CATALIZADORES TIO ₂ NIFE (0.05, 0.25 Y 1.0, CON 1.4245%FE) SIN TRATAMIENTO TERMICO.....	57
FIGURA 27 MICROGRAFÍAS DEL CATALIZADOR TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) SIN CALCINACIÓN Y CON MAGNIFICACIONES DE: A.2500; B. 5000; C. 10000; D. 20000.....	61
FIGURA 28 MICROGRAFÍAS DEL CATALIZADOR TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) CON CALCINACIÓN A 400°C Y CON MAGNIFICACIONES DE: A.2500; B. 5000; C. 10000; D. 20000.....	62
FIGURA 29 MICROGRAFÍAS DEL CATALIZADOR TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) CON CALCINACIÓN A 600°C Y CON MAGNIFICACIONES DE: A.2500; B. 5000; C. 10000; D. 20000.....	63
FIGURA 30 MICROGRAFÍAS DEL CATALIZADOR TIO ₂ (0.10% FE) CON CALCINACIÓN A 600°C Y CON MAGNIFICACIONES DE: A.2500; B. 5000; C. 10000; D. 20000.....	64
FIGURA 31 MICROGRAFÍAS DEL CATALIZADOR TIO ₂ (0.25% NI) SIN CALCINACIÓN Y CON MAGNIFICACIONES DE: A.2500; B. 5000; C. 10000; D. 20000.....	65
FIGURA 32 MICROGRAFÍAS DEL CATALIZADOR TIO ₂ (0.05% FE) (0.05% NI) CON CALCINACIÓN A 600°C Y CON MAGNIFICACIONES DE: A.2500; B. 5000; C. 10000; D. 20000.....	66
FIGURA 33 ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS CATALIZADORES: A.TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) SIN CALCINACIÓN; B. TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) CON CALCINACIÓN A 400°C; C. TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) CON CALCINACIÓN A 600°C.....	69
FIGURA 34 A. MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR A.TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) SIN CALCINACIÓN; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL TITANIO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL OXÍGENO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; D. MAPEO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA.....	71
FIGURA 35 MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR A.TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) CON TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE 400°C; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL TITANIO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL OXÍGENO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; D. MAPEO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA.....	72
FIGURA 36 MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR A.TIO ₂ (0.10% FE) (0.25% NI) CON TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE 600°C; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL TITANIO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL OXÍGENO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; D. MAPEO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA.....	73

FIGURA 37.-ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS CATALIZADORES: A.TiO ₂ (0.10% FE) CON CALCINACIÓN T= 600°C; B. TiO ₂ (0.25% NI) SIN CALCINACION; C. TiO ₂ (0.05% FE) (0.05% NI) CON CALCINACIÓN A 600°C.....	76
FIGURA 38.- MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR A.TiO ₂ (0.05% FE) CON TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE 600°C; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL TITANIO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL OXÍGENO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; D. MAPEO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA.....	76
FIGURA 39.- MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR A.TiO ₂ (0.25% NI) SIN CALCINACIÓN; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL TITANIO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL OXÍGENO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; D. MAPEO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA.....	77
FIGURA 40.-MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR A.TiO ₂ (0.05% FE) (0.05% NI) CON TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE 600°C; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL TITANIO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; B. DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DEL OXÍGENO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA; D. MAPEO ELEMENTAL EN LA MICROGRAFÍA.....	78
FIGURA 41 ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA EN FUNCIÓN DE (A) LONGITUD DE ONDA Y (B) ENERGÍA FOTÓNICA.....	80
FIGURA 42 . CONSTRUCCIONES GEOMÉTRICAS PARA DETERMINAR EL ANCHO DE BANDA DE ABSORCIÓN ÓPTICA EN FUNCIÓN DE (A) LONGITUD DE ONDA Y (B) ENERGÍA FOTÓNICA.....	80
FIGURA 43.- TRAZO DE LÍNEA PARA CALCULO DE ENERGIA DE FONTO. (EV).	81
FIGURA 44 POTENCIAL Z DE MUESTRAS TiO ₂ FENI(0.10,0.25%) T=0°C, TiO ₂ FENI(0.10,0.25%) T=600°C TiO ₂ FE(0.10%) T=600°C, TiO ₂ NI(0.25%) T=0°C, TiO ₂ FENI(0.05,0.05%) T=600°C.	87
FIGURA 45 .-ACTIVIDAD FOTOCATALITICA CON LÁMPARA UV, DE MUESTRAS TiO ₂ , TiO ₂ -FE0.10NI0.5 TiO ₂ -FE1.4245NI0.25 SIN TRATAMIENTO TÉRMICO, AA9.....	88
FIGURA 46 FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA LUZ VISIBLE.....	89
FIGURA 47.-FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ DOPADO CON 1.4245%FE Y 1.00%NI CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA UV.....	90
FIGURA 48.- FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ DOPADO CON 1.4245%FE Y 1.00%NI CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA LUZ VISIBLE.....	91
FIGURA 49.-FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ DOPADO CON 0.05%FE Y 0.05%NI CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA UV.....	92
FIGURA 50.-FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ DOPADO CON 0.10%FE CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA LUZ VISIBLE.....	93
FIGURA 51.-FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ DOPADO CON 0.25%NI CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA LUZ VISIBLE.....	93
FIGURA 52.-FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ DOPADO CON 0.10%FE Y 0.25%NI CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA UV.....	94
FIGURA 53.-FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ DOPADO CON 0.10%FE Y 0.25%NI CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA LUZ VISIBLE.....	95
FIGURA 54.-FOTODEGRADACIONES DEL TiO ₂ PURO LUZ UV CALCINADO A DISTINTAS TEMPERATURAS CON LÁMPARA LUZ VISIBLE.....	96
TABLA I. TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES.....	12
TABLA II.- CLASIFICACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN FOTOQUÍMICOS Y NO FOTOQUÍMICOS.....	14
TABLA III CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL COLORANTE AZUL ÁCIDO 9.....	32

TABLA IV.- CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL COLORANTE RODAMINA B	33
TABLA V.- CONCENTRACIONES DE PORCENTAJE MÁSCO USADAS EN LA SÍNTESIS DE LAS MUESTRAS	42
TABLA VI.-TAMAÑOS DE CRISTAL CATALIZADORES TIO ₂ -NI(0.05,0.25, 1.0%)FE (1.4245%)).	59
TABLA VII.CONTENIDOS RELATIVOS DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS QUÍMICOS EN LOS CATALIZADORES PUROS ANALIZADOS.	68
TABLA VIII.- CONTENIDOS RELATIVOS DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS QUÍMICOS EN LOS CATALIZADORES PUROS ANALIZADOS	74
TABLA IX.- MUESTRAS ESTUDIADAS CON BAND GAP.....	81
TABLA X. DIFERENTES VALORES DEL IEP, ENCONTRADOS EN LA BIBLIOGRAFÍA.	83
TABLA XI.- RESULTADOS DEL PUNTO ISOELÉCTRICO DE LAS MUESTRAS.....	84

CAPITULO 1

Introducción

El agua en la tierra es uno de los recursos naturales más abundantes, pero solo aproximadamente el 1% de ese recurso está disponible para consumo humano ^[43]. Se estima que más de 1.1 billones las personas carecen de suministro de agua potable adecuada ^[44], debido al creciente costo del agua potable, el crecimiento de las poblaciones y la variedad de preocupaciones climáticas y ambientales. El mayor desafío en la cadena de suministro de agua es la contaminación continua de agua dulce recursos por una variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. El tratamiento de aguas residuales y beber el agua puede reducir estas preocupaciones ^[45]; sin embargo, los métodos tradicionales de tratamiento no son lo suficientemente eficientes para completamente eliminar los contaminantes emergentes y cumplir con el agua estricta de estándares de calidad. Además, las tecnologías existentes de tratamientos de aguas residuales tienen varios inconvenientes tales como alta energía requisito, eliminación incompleta de contaminantes y generación de tóxicos lodo^[45]. El tratamiento biológico de aguas residuales se aplica ampliamente, pero estos son generalmente lento, limitado debido a la presencia de contaminantes no biodegradables, y en algún momento causa toxicidad a los microorganismos debido a algunos contaminantes tóxicos. El físico procesos como la filtración pueden eliminar los contaminantes mediante la transformación una fase a otra pero produciendo un lodo altamente concentrado, que es tóxico y difícil para deshacerse. En el contexto anterior, hay un requisito real para más tecnologías eficientes y potentes para el tratamiento de municipales y aguas residuales industriales ^[45]. Esto puede ser logrado mediante el desarrollo de métodos completamente nuevos o mejorar los métodos existentes a través de algunas intervenciones. Entre las diversas tecnologías emergentes, el avance en nanotecnología ha demostrado un potencial increíble para la remediación de aguas residuales y varios otros problemas ambientales^[46,47,48].

1. EL AGUA, FUENTE DE VIDA.

El agua es esencial para la vida. Ningún ser vivo sobre la Tierra puede sobrevivir sin agua. El agua resulta indispensable para la salud y el bienestar humanos así como para la preservación del medio ambiente.

Más allá de cubrir las necesidades básicas del ser humano, el abastecimiento de agua y los servicios de saneamiento, así como el uso que hacemos de los recursos hídricos, son factores determinantes para un desarrollo sostenible. En algunas partes del mundo, el agua constituye la principal fuente de energía, mientras que en otras se desaprovecha casi totalmente su potencial energético. También resulta indispensable para la agricultura y forma parte de numerosos procesos industriales y, en muchos países, supone el principal medio de transporte. Gracias a un mejor entendimiento del conocimiento científico, la comunidad internacional ha empezado a apreciar en mayor medida los beneficios derivados de los ecosistemas acuáticos, por ejemplo, en el control de las inundaciones, la protección contra las tormentas o la purificación del agua.

Los desafíos relacionados con el agua aumentarán significativamente en los próximos años. El continuo crecimiento de la población y el incremento de los ingresos conllevarán un enorme aumento del consumo de agua y de la generación de residuos. La población de las ciudades de los países en desarrollo crecerá de forma alarmante, lo que generará un aumento de la demanda muy por encima de las capacidades de los servicios y de la infraestructura de abastecimiento y saneamiento de agua, ya hoy en día insuficientes^[12]

El agua en México

Nuestro país posee aproximadamente el 0.1% del total de agua dulce disponible a nivel mundial, lo que determina que un porcentaje importante del territorio esté catalogado como zona semidesértica. Esto implica, también, la necesidad de considerar al agua no sólo como un elemento vital, sino como un factor estratégico para el desarrollo global del país.

En la clasificación mundial, México está considerado como un país con baja disponibilidad de agua. En todo el país llueve aproximadamente mil 511 kilómetros cúbicos de agua cada año, lo que equivale a una piscina de un kilómetro de profundidad del tamaño de su capital, el Distrito Federal. El 72% (1084 km³) de esa agua de lluvia se evapora.

México es un país semiárido (56%). El 67% de las lluvias mexicanas cae en los meses de junio a septiembre. En promedio, el país recibe unos 711 milímetros de lluvia cada año (1 mm de lluvia = 1 litro por m²). No es mucho comparado con otros países.

Las cuencas del país se encuentran organizadas en 37 regiones hidrológicas, que a su vez se agrupan en las 13 regiones hidrológico-administrativas (RHA).^[19]

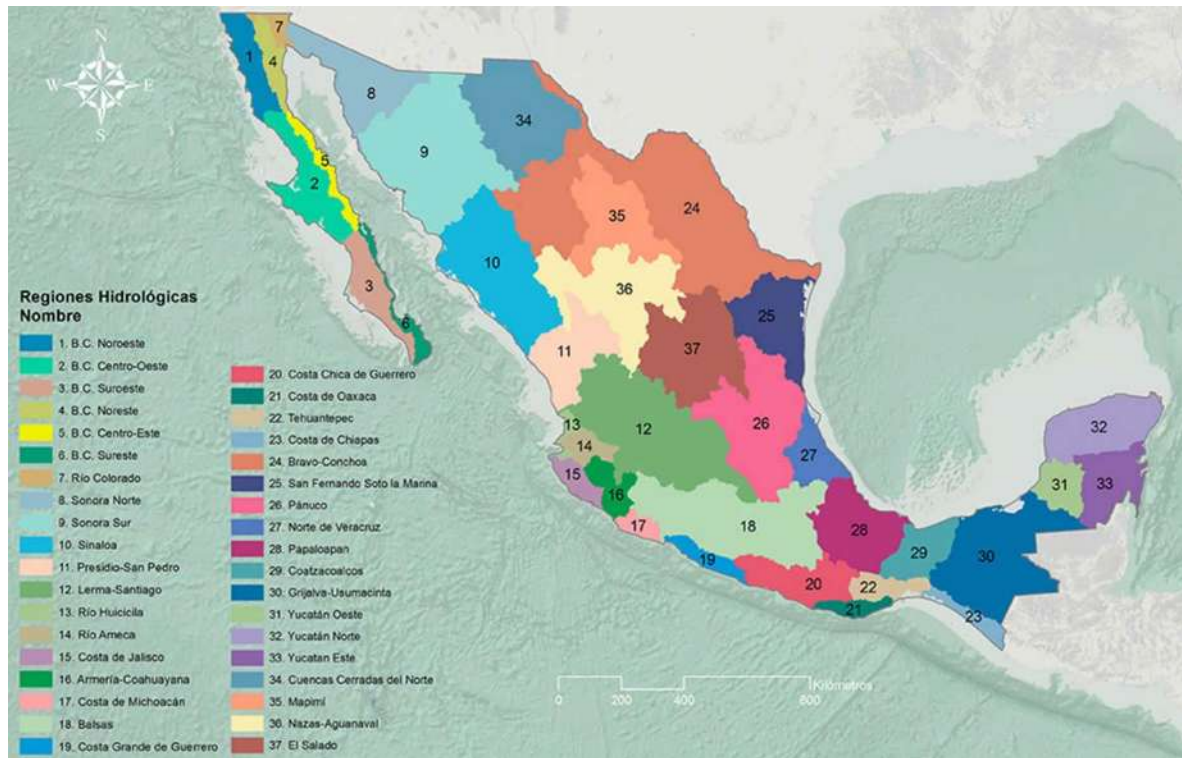


Figura 1.- Regiones Hidrológicas-Administrativas de México

La disponibilidad natural media per cápita de agua a nivel nacional disminuirá de 4,090 metros cúbicos por habitante por año en el año 2010 a 3,815 en 2030.

En algunas regiones hidrológico-administrativas del país, el agua renovable per cápita alcanzará en 2030 niveles cercanos o incluso inferiores a los 1,000 metros cúbicos por habitante por año, lo que se califica como una condición de escasez grave. Por ejemplo, las regiones hidrológico-administrativas, I Península de Baja California, VI Río Bravo y XIII Aguas del Valle de México, presentarán niveles bajos de agua renovable per cápita, destaca la última ya que actualmente presenta un nivel extremadamente bajo.

De acuerdo a los pronósticos para 2030 se debe tener especial cuidado con el agua subterránea, ya que su sobreexplotación ocasionará el abatimiento de los niveles freáticos, el hundimiento del terreno, provocará que se tengan que perforar pozos cada vez más profundos, además de las afectaciones a los ecosistemas. Cabe aclarar que la mayor parte de la población rural depende de manera significativa del agua subterránea, y en algunas zonas áridas la dependencia es total.

1.3.1 Aguas residuales

Las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales e industriales. Las primeras corresponden a las que son manejadas en los sistemas de alcantarillado municipales urbanos y rurales, en tanto que las segundas son aquellas descargadas directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional, como es el caso de la industria autoabastecida.

Con el objeto de preservar la calidad del agua, se construyen plantas para tratar el agua antes de su descarga a los ríos y cuerpos de agua. En el año 2010, las 2,186 plantas en operación en el país trataron 93.6 metros cúbicos por segundo, es decir el 44.76% de los 209.1 metros cúbicos por segundo recolectados en los sistemas de alcantarillado.^[19]

En 2003, las industrias en todo el país descargaron alrededor de 8 km³ (258 m³/s) de aguas residuales. Esto equivale a más de 9.5 millones de toneladas de DBO, de las cuales sólo el 18% se removieron mediante los sistemas de tratamiento. A diciembre de 2004 el país contaba con 1 875 plantas de tratamiento de aguas residuales industriales, las cuales procesaban cerca de 27.4 m³/s (10.6% del volumen generado).

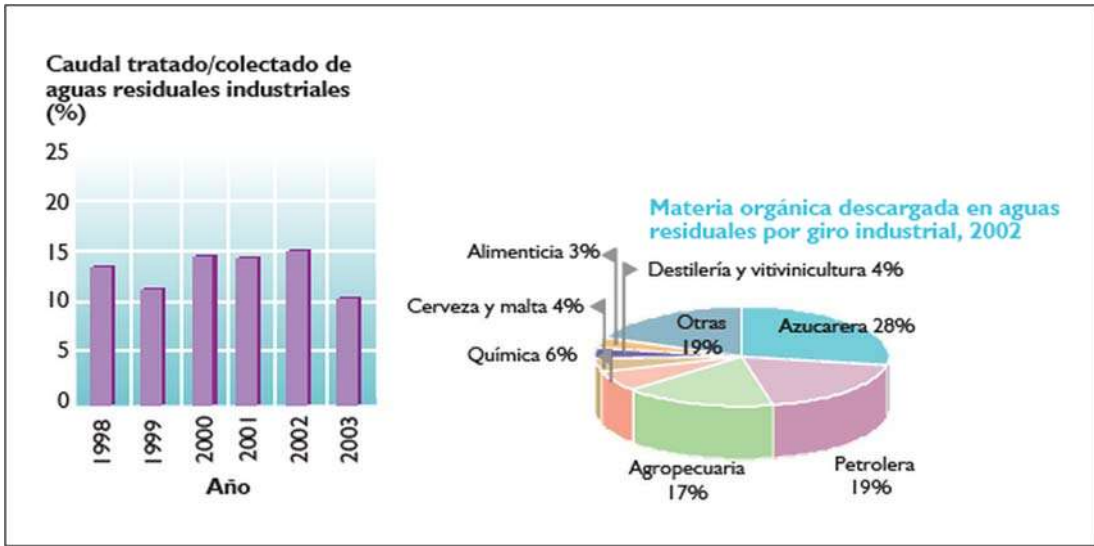


Figura 2.- Poceraje de aguas Residuales descargadas por la industria

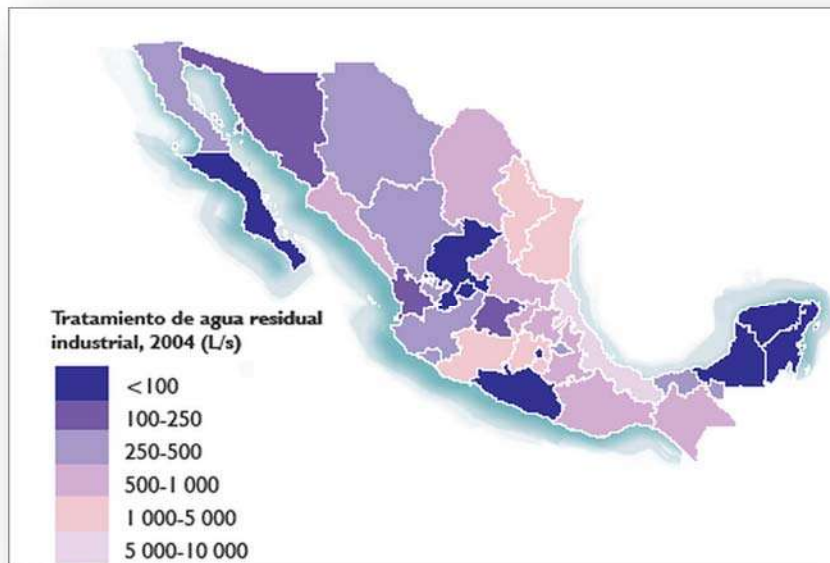


Figura 3.- Tratamiento de aguas residuales en el país.

La industria textil y del vestido es considerada como una de las industrias más contaminantes del mundo. Aún así, la regulación de los peligros ambientales conectados a la industria es muy limitada, y mucha responsabilidad recae sobre los hombros de los consumidores.

2. METODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Tabla I. Tratamientos de Aguas residuales.

METODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	FISICOS	QUIMICOS	BIOLOGICOS
	Sedimentación	Cloración	Aeróbicos
	Aeración	Ozonización	Anaeróbicos
	Filtración	Neutralización	
	Flotación	Coagulación	
	Desgasificación	Adsorción	
	Ecuilibración	Intercambio iónico	
		Procesos de Oxidación Avanzada	

El color en las aguas residuales es el indicador más evidente de la contaminación de residuos orgánicos en agua y debería ser reducido antes de su salida. La presencia de pequeñas cantidades de colorantes es claramente visible e influye considerablemente en el medio acuático. La desventaja de los métodos tradicionales de purificación de aguas residuales es el hecho de que no son destructivas. [22]

Afortunadamente tales efluentes pueden ser tratados con métodos avanzados antes de ser vertidos al cuerpo acuífero receptor y que sean propagados a los mantos acuíferos; con lo anterior se hace obvio que la remoción del color es en un asunto de gran importancia. Por lo tanto, se define una necesidad para desarrollar innovaciones tecnológicas para el tratamiento de estas aguas coloreadas que sean aplicables a compuestos orgánicos (colorantes) y puedan ser implementados con una alta eficiencia [38].

Los colorantes azoicos son uno de los materiales importantes en la industria textil y de papel, mientras que 10-15% del colorante se pierde durante el proceso de morir y liberarse como efluente los compuestos colorantes liberados sin duda hará que la contaminación ambiental, y estos compuestos colorantes también pueden generar productos peligrosos a través de una reacción química en el agua del medio ambiente, lo que lo hará aún imperial la salud los seres humanos. [39]

Las industrias textiles consumen dos tercios de los 10, 000 tipos distintos de colorantes y pigmentos producidos anualmente. Aunque la fijación del colorante depende de la clase del tinte, tipo de tejido y otros parámetros de teñido, casi el 10% del colorante utilizado se descarga en los efluentes como resultado de este proceso. El tratamiento convencional de aguas residuales como neutralización de ácidos y alcalinos licores floculación y oxidación química resultan 70-80% de la decoloración, mientras que todavía mantiene la carga de carbono orgánico en el efluente. [38]

2.1 Procesos de oxidación avanzada

Se necesitan nuevos métodos para el tratamiento del agua y la mejora de los procesos existentes para proteger nuestro medio ambiente. Fotocatálisis heterogénea, conocido como Procesos Avanzados de Oxidación, recientemente ha ganado mucha atención la actividad fotocatalítica de TiO_2 . [2]

Los procesos de Oxidación avanzada se han propuesto como los métodos alternativos para la bajar los niveles de contaminación del agua y depuración de aguas residuales. [22]

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) fueron definidos por *Glaze et al. (1987)* como aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio. [23]

2.1.1 La clasificación de los procesos de oxidación avanzada

Los Procesos Avanzados de Oxidación se pueden dividir en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos, en función de cómo se da la generación de las especies oxidantes. Los primeros originan las especies reactivas mediante la transformación de especies químicas o utilizando distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa; mientras que los procesos fotoquímicos generan a las especies potencialmente reactivas por medio de la luz. [24]

Tabla II.- Clasificación de Procesos de Oxidación Avanzada en Fotoquímicos y no Fotoquímicos.

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub- y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV/O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica-ultrasonido	<u>Fotocatálisis heterogénea</u>

Los procesos fotoquímicos no se limitan al aprovechamiento del HO^+ como oxidante en el tratamiento de agua, como ocurre con las técnicas no fotoquímicas; el uso de energía luminosa posee otras ventajas: [24]

- Posibilidad de usar los procesos fotolíticos directos son agregar reactivos químicos.
- Evita el uso de O_3 o reduce su producción, minimizando consigo costos, riesgos para la salud y el ambiente.
- Aumenta la velocidad de reacción de las mismas técnicas que funcionan sin luz.

2.1.2 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea se encuentra dentro de los PAO como una tecnología cada vez más utilizada en el tratamiento de agua y aire. Como el nombre lo indica, es un proceso heterogéneo debido a la presencia de un sólido semiconductor y se encuentra dentro de los PAO fotoquímicos, dado que dicho semiconductor es activado por luz, lo que lleva a una producción de especies muy reactivas que son las causantes de la oxidación de compuestos orgánicos. [24]

La fotocatalisis heterogénea es definida por la IUPAC como “el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación por acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador, habitualmente un semiconductor (SC)) que absorbe luz en forma directa o indirecta a través de un sensibilizador y está involucrado en la transformación química de los demás participantes de la reacción”. Por su parte, el estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción, formando intermediarios reactivos y regenerándose luego de cada ciclo de interacciones. [25].

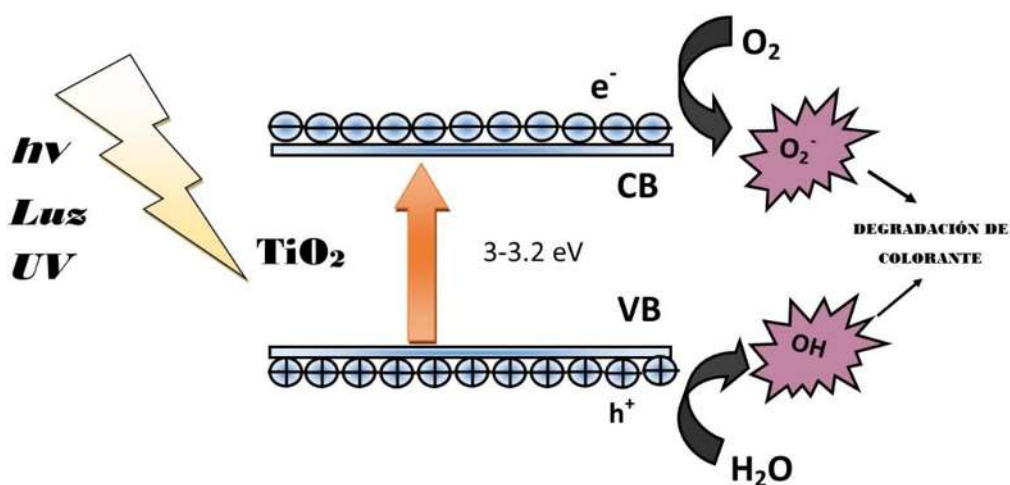
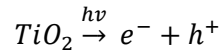


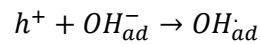
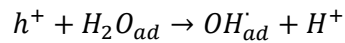
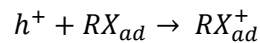
Figura 4 Representación del proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de TiO_2

A manera de plasmar la serie de reacciones individuales que describen el proceso fotocatalítico, consideramos el TiO_2 que es el principal material trabajado en este trabajo.

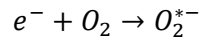
- Generación de pares e^-/h^+ cuando el TiO_2 absorbe radiación con energía igual o superior a E_g :



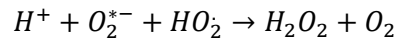
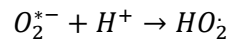
- Transferencia de un electrón del sustrato adsorbido (RX_{ad}), agua adsorbida (H_2O_{ad}) o del ion OH adsorbido (OH_{ad}), al hueco formado:



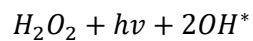
- Transferencia del electrón de la partícula a un aceptor de electrones como el O_2 :



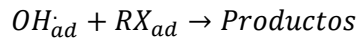
- Las especies generadas, como el radical anión superior pueden a su vez participaren las siguientes reacciones:



- Así mismo, en presencia de fotones de energía adecuada, el peróxido de hidrogeno puede participar en la generación de radicales libres OH^* :



- Finalmente, los radicales OH^* oxidan contaminantes orgánicos adsorbidos (RX_{ad}) sobre la superficie de las partículas de dióxido de titanio^[23,26]:



3. ESTADO DEL ARTE

3.1 Dióxido de titanio (TiO_2)

Sin lugar a dudas, el dióxido de titanio (TiO_2) es el material más ampliamente usado e investigado, debido a sus propiedades eléctricas y ópticas, buena estabilidad química, resistencia a la foto-corrosión y gran poder oxidante.^[10] Considerado un semiconductor ideal para fotocatalisis, debido a su alta sensibilidad, bajo costo y la seguridad tanto en los humanos como al medio ambiente.^[28]

3.1.1 Descripción

El TiO_2 es un material que existe de forma natural (Presión atmosférica) en tres estructuras cristalográficas, cada una de las cuales cuenta con características que las hacen únicas. Estas tres estructuras se llaman, *rutilo*, *anatasa* y *broquita*. Mientras el Rutilo es una fase estable, anatasa y broquita son fases meta estables, este último es difícil de sintetizar y rara vez se estudia.^[28]

La aplicación primaria del Dióxido de Titanio es como un pigmento blanco en pinturas, colorantes de alimentos, cosméticos, pasta de dientes polímeros y otros casos en donde la coloración se desea una coloración blanca.^[29]

La fase termodinámicamente más estable es el *rutilo*, seguido de la anatasa y finalmente la broquita; la conversión de estas dos últimas fases a rutilo se logra al someterlas a calentamiento a altas temperaturas, siendo los 600°C la temperatura aproximada a la cual la fase anatasa pura empieza a cambiar a rutilo, obteniendo una conversión total a los 915°C . Partiendo de broquita pura, se obtiene rutilo puro a los 750°C .

Esta modificación es estable hasta el punto de fusión del TiO_2 , que es igual a 1843°C y el reordenamiento estructural de anatasa a rutilo viene acompañado de una generación de calor igual a 12.6 kJ/mol [30].

Las tres fases de TiO_2 están constituidas por octaedros de TiO_6 ligeramente deformados que se unen por vértices o aristas; la manera en la que estos grupos se disponen en la red es lo que diferencia a las formas cristalinas. [28].

Rutilo: Rutilo TiO_2 tiene una estructura tetragonal y contiene 6 átomos por celda unidad. El octaedro TiO_6 se distorsiona ligeramente. La fase rutilo es estable en la mayoría de las temperaturas y presiones de hasta 60 Kbar, donde TiO_2 se convierte en la fase termodinámicamente favorable.

Anatasa: TiO_2 anatasa también tiene una estructura tetragonal pero la distorsión del octaedro TiO_6 es ligeramente más grande para la fase de anatasa, encontrado que la fase de anatasa es más estable que el rutilo a 0 K, pero la diferencia de energía entre estas dos fases es pequeña.

Broquita: TiO_2 Broquita pertenece al sistema cristalino ortorrómbico. Su celda unidad es compuesta por 8 unidades de fórmula de TiO_2 y está formado por octaedros de intercambio de borde TiO_6 . Es más complicado, tiene un volumen de células más grande y también el menos denso de las 3 formas y no se utiliza a menudo para las investigaciones experimentales.[28].

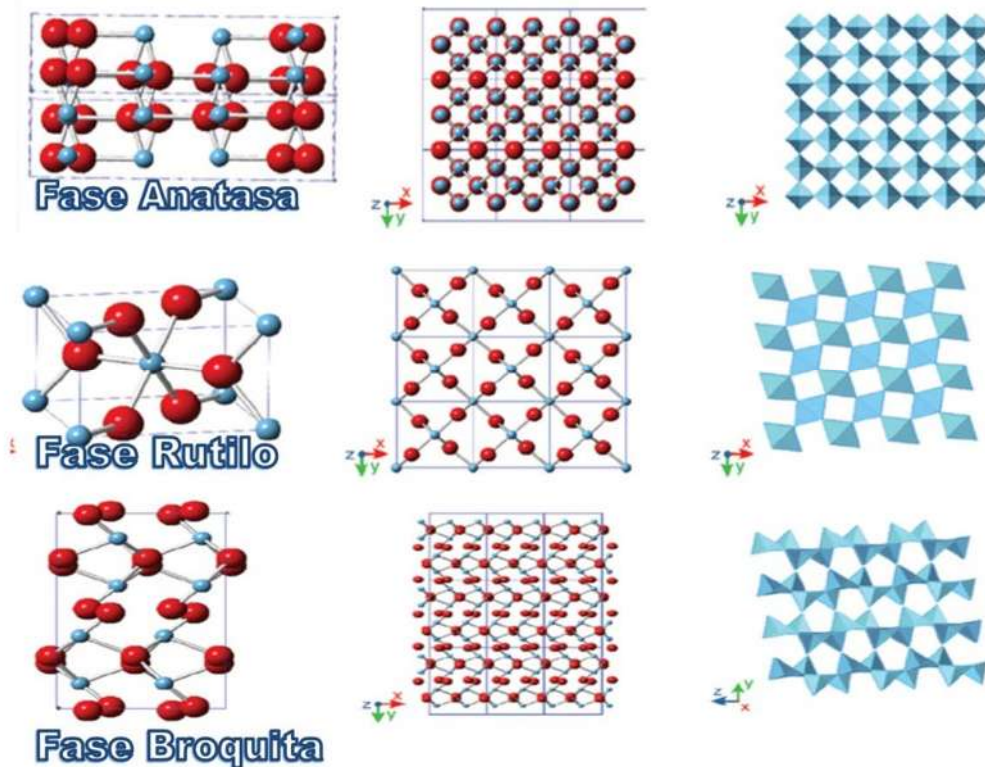


Figura 5 Sistemas Cristalinos: Anatasa, Rutilo y Broquita

De estos tres arreglos cristalográficos la anatasa es la fase más usada para aplicaciones (catálisis heterogénea), ^[8] fotocatalíticas ya que posee la mejor combinación de foto actividad y foto estabilidad, además de que posee mayor área superficial y una alta densidad superficial de sitios activos que la hacen valiosa en aplicaciones catalíticas. ^[29,31] Además, se tiene reportado que una variedad hidratada del TiO₂ amorfo presentó un mayor ancho de banda (E_g) que el de la anatasa pero con una actividad fotocatalítica significativa. ^[28]

4. Métodos de síntesis

4.1 Método asistido por microondas

La síntesis por microondas representa una técnica alterna para proporcionar energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como el ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos, la optimización de rendimientos, la obtención de productos en un menor número de pasos, sin contar que es una alternativa que apoya el desarrollo de nuevas líneas de investigación mediante la optimización de condiciones.

Esta forma de calentamiento utiliza la propiedad de algunas moléculas de transformar la energía electromagnética en calor, muchas moléculas son dipolos eléctricos, lo que significa que tiene una carga positiva parcial en un extremo y una carga negativa parcial en el otro, y por tanto giran en un intento por alinearse con el campo eléctrico alterno de las microondas. Al rotar, las moléculas chocan con otras y las ponen en movimiento dispersando así la energía. Esta energía, cuando se dispersa como vibración molecular en sólidos y líquidos (como energía potencial y como energía cinética de los átomos), lo hace en forma de calor, en la figura se muestra el movimiento de las moléculas polares por calentamiento vía microondas. [8].

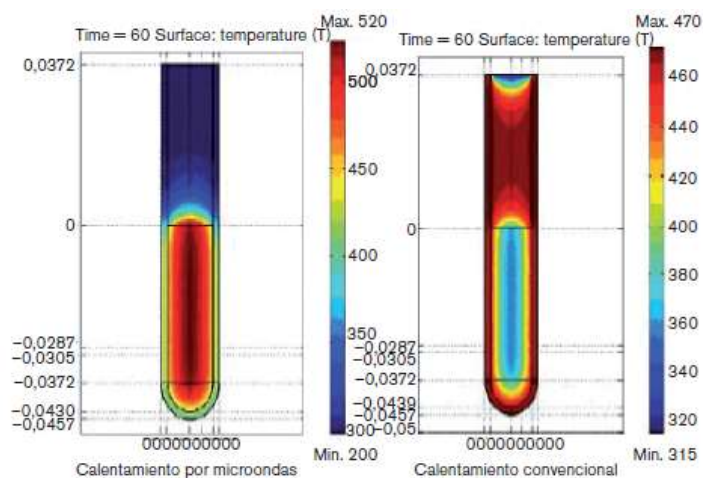


Figura 6 Calentamiento por microondas y calentamiento convencional.

La síntesis asistida por microondas consiste en adicionar los materiales precursores en un autoclave o reactor, el cual es ingresado a un fuente de energía o calor, esta energía aumenta la temperatura y presión del sistema interno, modificando estas a condiciones subcríticas en el interior, lo cual favorece los procesos de reacción, que pueden ser homogéneos o heterogéneos.

4.2 Método sol-gel

Este método de síntesis permite la obtención de óxidos metálicos en forma de polvos, películas delgadas o como un material denso, cuyo objetivo es alcanzar un sólido de alta pureza de alta homogeneidad a escala molecular.

El método sol-gel consiste en cuatro etapas generales:

1. Preparación de una disolución coloidal de los precursores, es decir, una suspensión estable de partículas de tamaño menor a 1 mm.
2. Gelificación de la disolución coloidal mediante diversas técnicas de coagulación-floculación de los coloides: envejecimiento, cambios en la concentración, adición de un electrolito desestabilizante. El gel es una red porosa tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido.
3. Secado del gel (xerogel).
4. Calcinación del xerogel para obtener el material cerámico.

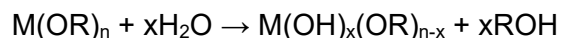
Asimismo, el método sol-gel puede diferenciarse según las características de las sustancias precursoras, ya sea en fase acuosa (precursores ionizados) o en fase orgánica (precursores no ionizados, como los alcóxidos). El proceso de obtención del gel comprende cuatro etapas sucesivas:

Hidrólisis → Polimerización → Nucleación → Crecimiento → Aglomeración

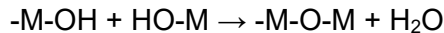
Hidrólisis-Polimerización

En esta etapa se define el tamaño de las partículas del sólido, las cuales están formadas por cadenas de cationes (M) unidos por puentes químicos oxo-, hidroxoo-, aqua u otro anión A. Para soluciones en fase orgánica (alcóxidos) se tiene:

Hidrólisis



Polimerización



Algunos de los factores que afectan la cinética de la reacción de hidrólisis son la relación agua: alcóxido, el solvente utilizado, el catalizador de la hidrólisis, la temperatura y el tipo de grupos alquilo en los alcóxidos metálicos. Estos factores modifican las propiedades estructurales, eléctricas, optoelectrónicas y catalíticas de los materiales preparados a través de esta técnica [38].

Nucleación-crecimiento

En estas etapas se determina el tamaño de partícula y la distribución de tamaños del sólido; la nucleación puede ser homogénea o heterogénea, dependiendo de si hay o no agentes de nucleación; la nucleación homogénea permite una mejor formación y distribución de la partícula.

Aglomeración

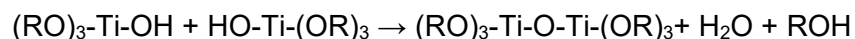
En esta etapa se define la estructura del sólido final, en la que participan diferentes fuerzas según la naturaleza de las sustancias presentes en la mezcla. En el caso de los coloides orgánicos, los fenómenos estéricos son la fuerza conductora de la formación del gel.

En el caso de la síntesis de TiO₂ usando alcóxidos como precursores orgánicos se llevan a cabo las siguientes reacciones generales [7]:

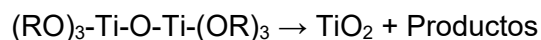
Hidrólisis



Polimerización



Tratamiento térmico



Donde R representa a la cadena alquílica del alcóxido precursor.[5]

5. Dopaje del TiO₂

5.1 Teoría de bandas

Es la Teoría según la cual se describe la estructura electrónica de un sólido como una estructura de bandas electrónicas o de energías. Al igual que en una molécula los orbitales de los átomos que la forman se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares, en los sólidos, los orbitales de valencia de los átomos se solapan. Pero como el número de átomos que se unen es muy grande, el número de orbitales de valencia también y la diferencia de energías entre cada uno de los orbitales resultantes es muy pequeña. Tanto que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía como ocurre en átomos aislados. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales,

independientemente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas de energéticas entre diferentes bandas.[34]

En cualquier sólido hay un gran número de bandas pero la:

- La banda de valencia: es la última banda ocupada por electrones (aquellos que ocupan la última capa o nivel energético de los átomos, electrones de valencia) Esta puede estar parcialmente o llena de electrones.
- La banda de conducción: es la primera banda vacía. Esta puede estar ocupada por electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente.

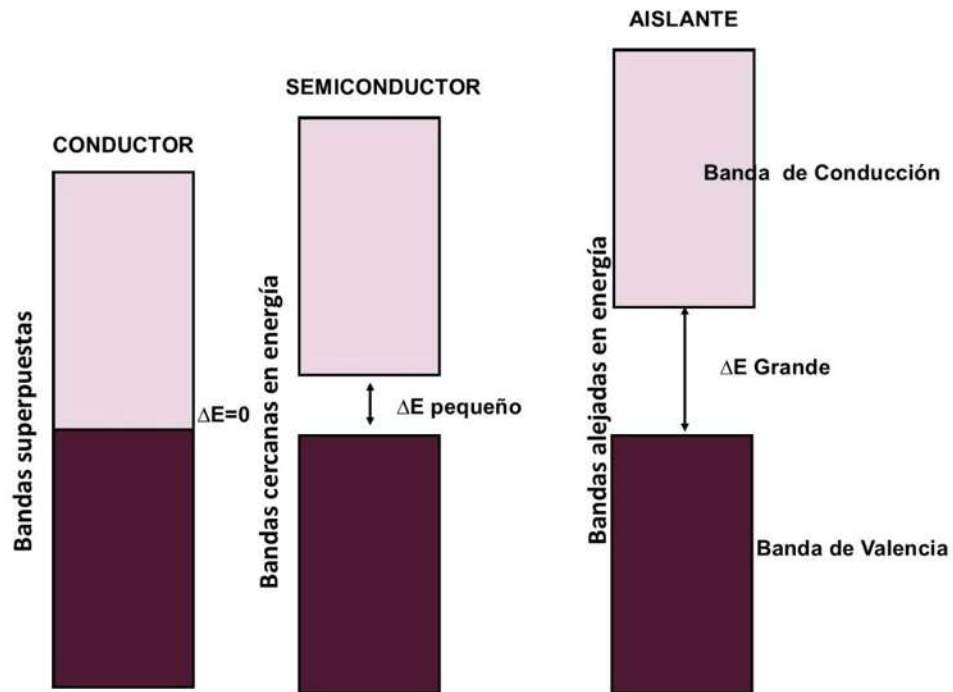


Figura 7 Según la posición de las bandas de valencia y de conducción podemos encontrar tres situaciones.

- Un banda de valencia semillera de electrones (en el caso de los elementos alcalinos) o llena pero con la banda de conducción solapada en cierta extensión. Es la situación de los **metales**. Tanto si la banda de valencia está llena o no, los electrones tienen espacio para moverse libremente, explicándose así la conductividad electrónica de los conductores (metales). En los semimetales el límite inferior de la banda de conducción se encuentra ligeramente por debajo del límite superior de la banda de valencia.
- La banda de conducción no se solapa con la banda de valencia llena. Entre ambas bandas existen una zona de energía prohibidas para los electrones (banda prohibida). La separación entre ambas, o lo que es lo mismo, la amplitud de la banda prohibida, suficientemente pequeña para que a temperaturas superiores al 0 K (dependiendo del material en particular), la propia energía térmica de los electrones sea suficiente para promocionar a los electrones más energéticos de la banda de valencia (llena a 0 K) a la de conducción (vacía a 0 K). A temperaturas superiores al 0 K existen suficientes electrones en la banda de conducción y los mismos “huecos” en la banda de valencia para que haya conductibilidad electrónica. Los materiales que están en este caso se llaman materiales **semiconductores**.
- Si la separación energética entre la banda de valencia completamente llena y la de conducción vacía (amplitud de banda prohibida) es suficientemente grande para que, a temperaturas razonables, la energía térmica de los electrones no sea suficiente para promocionarse a niveles superiores. Los sólidos, en este caso, se les llaman, **aislantes**.
- El óxido de Titanio (IV) o dióxido de Titanio (TiO_2) es un atractivo semiconductor fotocatalizador de bajo coste utilizado en la purificación del agua, la disociación del agua y la energía solar.
- Cuando se irradia luz ultravioleta sobre TiO_2 , se genera un par electrón-hueco. La energía correspondiente a la luz ultravioleta ($E=h\nu$) es igual o superior a la energía del salto de banda del TiO_2 (banda prohibida, 3.0eV) como semiconductor, por lo que se promueve un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción generando un hueco (h^+) en la banda de valencia. [45]

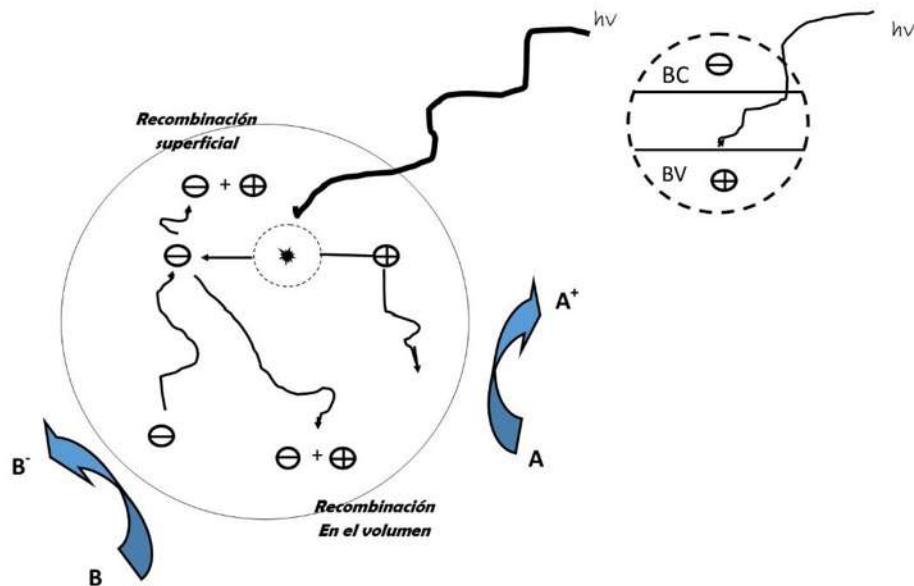


Figura 8 Proceso que ocurre en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

En la figura, presente en estas líneas, se representa los niveles energéticos y los procesos de excitación de electrones propuestos en las muestras TiO_2 . En las muestras irradiadas con UV, todas las excitaciones se verán facilitadas. El fuerte potencial oxidativo de los agujeros positivos creados (h^+) oxida el agua para crear radicales hidroxilos (radicales libres) capaces de desencadenar otras reacciones, acelerando la reacción. Por lo tanto podemos decir que un procesos fotocatalítico se basa en la transferencia de carga entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa, “una reacción redox”. [34]

Efecto dopante

Las reacciones fotocatalíticas del TiO_2 se llevan a cabo bajo condiciones de operación ambientales, entonces la fotoactividad es usualmente limitada por el ancho de la banda de fotoactivación de este catalizador (3.2eV para la fase cristalina anatasa) junto con la rápida velocidad de recombinación de los portadores de carga [47]. La energía radiante del espectro de luz UV se hace necesaria así para la activación de los fotocatalizadores

pero una opción más atractiva sería utilizar para dicho fin la abundante cantidad de irradiación de luz visible proveniente del sol[1].

Para ampliar la fotorespuesta de los catalizadores hacia la luz visible la ingeniería de materiales ha desarrollado diversas soluciones tales como: fotocatalizadores compuestos con NTC, teñidos sensibilizadores, depósito de metales nobles o iones metálicos, impurificación con metales de transición (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) y elementos no metálicos (N, S, C, B, P, I, F). La justificación en la utilización de estas estrategias es apoyar a la reacción fotocatalítica mediante la adición de receptores de electrones o modificando la estructura del catalizador y su composición para mitigar sus limitaciones. En la figura presenta el uso de los diferentes mecanismos para mejorar la fotoactividad del catalizador. La presencia de estos receptores de electrones podría capturar a los electrones excitados y evitar por completo la recombinación de los pares electrón-hueco generados en el proceso de fotocátalisis.[1]

Por otra parte, estudios recientes han mostrado que los catalizadores de TiO_2 modificado tienen una fotoactividad mejorada bajo la irradiación de luz visible, por ejemplo, los NTC acoplados con el semiconductor en cuestión han mostrado potencial para la prolongación de los pares electrón-hueco mediante la captura del electrón dentro de su estructura.

En este mismo ámbito, los metales nobles se han depositado en la superficie del óxido especificado para la separación mejorada de las cargas (Figura 1.14b). Estos metales fueron señalados como agentes que mejoran la transferencia de electrones pero es necesario un buen conocimiento de la cantidad óptima depositada.[1] Sin embargo, la recombinación de los pares electrón-hueco generados en el proceso de fotocátalisis puede ser parcialmente suprimida mediante este ensamble que funciona separando espacialmente a los electrones y huecos, en otras palabras, tal ensamble actúa como una trampa superficial del material catalítico para los portadores de carga. Los portadores de carga atrapados en esas trampas pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias adsorbidas en la superficie del semiconductor.[46] Aunque el depósito de los metales nobles podría ser eficaz en la prolongación de la separación de las cargas superficiales, su relación costo-beneficio se substituye por lo general con la impurificación hecha con metales de transición o elementos no metálicos más económicos.[1]

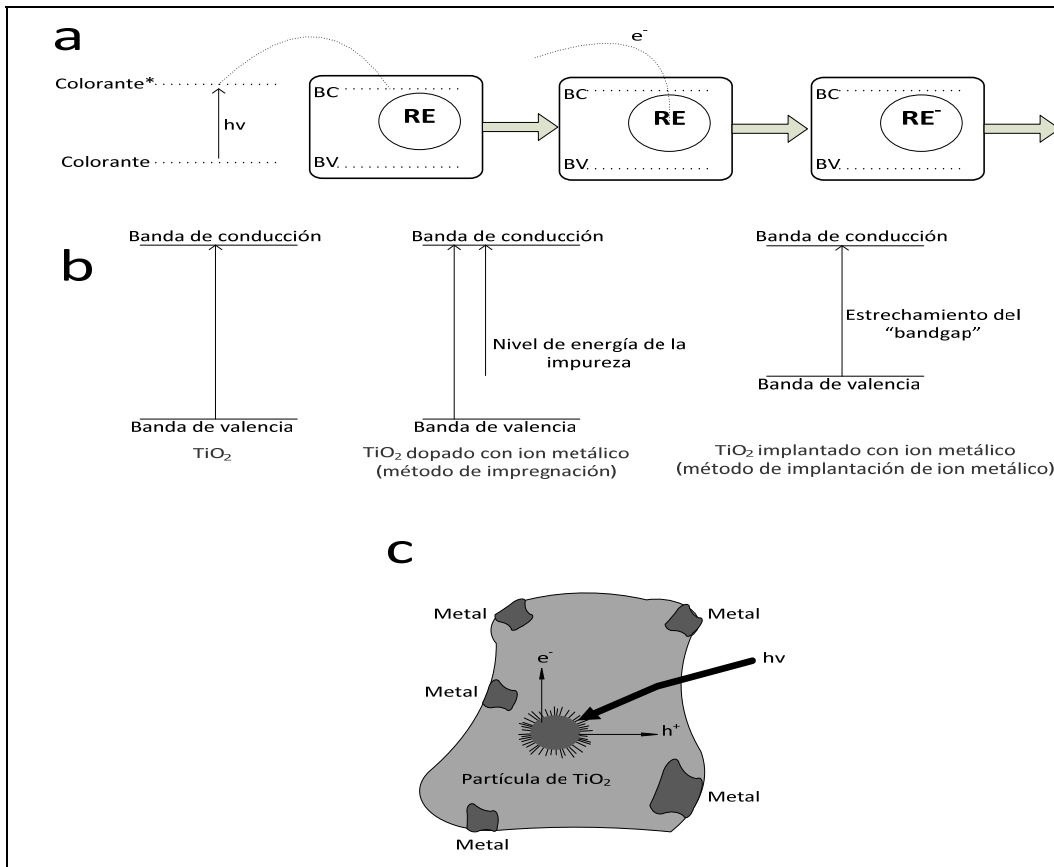


Figura 9 a. Etapas de la excitación con un sensibilizador en presencia de un receptor de electrones orgánico adsorbido (RE); b. Esquema de las estructuras de banda del TiO_2 , TiO_2 impurificado con un ion químicamente y TiO_2 implantado con un ion físicamente; c. Captura de electrones por un metal en contacto con una superficie de semiconductor.

El mecanismo de funcionamiento de los metales de transición y elementos no metálicos incorporados en el catalizador es diferente al mecanismo del depósito de metales nobles sobre la superficie del catalizador; en el primer caso, el acoplamiento es hecho en la red cristalina del TiO_2 . Este ensamble introduce impurezas en el “band gap” del óxido y por lo tanto se reducen las necesidades energéticas (Figura 1.14c). [1]

Los agentes de impurificación introducidos en la red cristalina del semiconductor facilitan las cinéticas de separación de los pares fotoelectrón-hueco en la superficie del material y por lo tanto aceleran la producción de radicales oxidantes. [48]

Un beneficio adicional de la impurificación con metales es la captura mejorada de los electrones para así inhibir la recombinación de los pares electrón-hueco durante el proceso de fotocatalisis. La disminución en la recombinación de los portadores de carga deriva en una fotoactividad mejorada. [49-50] Por otra parte, la impurificación con un ion metálico incrementa la formación de iones Ti^{3+} ; estos iones conducen también al mejoramiento en la actividad fotocatalítica dado que más iones Ti^{3+} pueden causar más defectos de oxígeno que a su vez facilitan la adsorción del oxígeno en la superficie de la titania.[50]

Respecto a la modificación del mecanismo de funcionamiento del catalizador pero impurificado con elementos no metálicos, según se ha establecido, se debe a la substitución de los sitios del oxígeno del TiO_2 por átomos del elemento no metálico; ello trae como consecuencia la formación niveles de energía aislados de la impureza que se encuentran por encima de la banda de valencia del semiconductor. [49]

La irradiación con luz ultravioleta en ambos casos de impurificación es capaz de excitar a los electrones tanto de la banda de valencia del catalizador como a los electrones de los niveles de energía creados por las impureza pero la iluminación con luz visible solamente posee la capacidad de excitar a los electrones de los niveles de energía propios de la impureza.[49]

Los electrones en exceso generados por los átomos donadores (metales) incorporados en la matriz del catalizador semiconductor se ubican próximos al fondo de la banda de conducción de éste último. Dichos átomos pueden oxidarse transfiriendo electrones a la banda de conducción. La presencia de estas impurezas donadoras de electrones aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción del catalizador. En estos semiconductores impurificados, los portadores de carga son mayoritariamente electrones. Análogamente, las impurezas no metálicas o receptoras de electrones (deficientes en electrones con respecto al material base) generan niveles energéticos localizados próximos a la banda de valencia (por encima). Tales átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia del fotocatalizador y aumentando la densidad de huecos en la banda de valencia. En estos semiconductores, los portadores de carga son mayoritariamente huecos.[46]

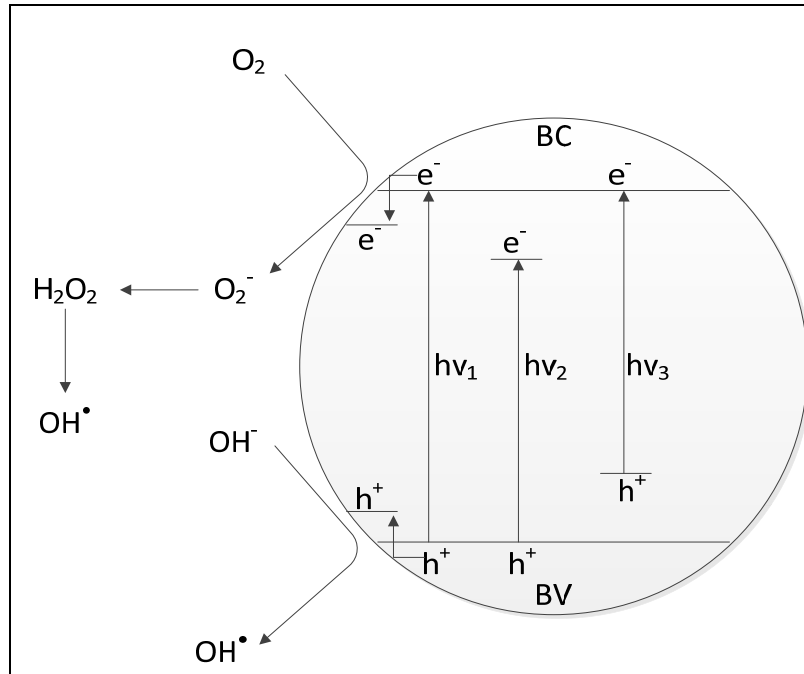


Figura 10 Mecanismo de la fotocatalisis del TiO₂: $h\nu_1$: TiO₂ puro; $h\nu_2$: TiO₂ impurificado con metal; $h\nu_3$: TiO₂ impurificado con no metal.

6. COLORANTES ÁCIDOS

Los colorantes ácidos suelen ser brillantes, con una durabilidad variable ante los lavados.

Estructuralmente, las moléculas de los colorantes varían mucho e incluyen algunos complejos metálicos (por ejemplo el colorante C.I azul ácido 249 se centra en torno a un ion del cobre). La característica definitoria del grupo es la presencia de grupos sulfonados, que son los que aportan la solubilidad en agua. La adherencia a la lana se da en parte debido a la interacción entre dichos grupos sulfonados y los grupos de amonio de la fibra de lana. Las fuerzas de Van der Waals proporcionan una interacción adicional de

adherencia. El grado de interacción, y por tanto, el grado de durabilidad del color depende directamente del tamaño de la molécula del colorante.

En general, los colorantes se aplican en condiciones de acidez (utilizando ácido fórmico o acético), dependiendo el grado de acidez de las propiedades individuales del colorante. El uso de igualadores también es determinado por la afinidad del colorante a la fibra. Los que exhiben un alto nivel de afinidad requieren una regulación química para conseguir un tintado uniforme. Los sulfatos (de amonio o sodio) compiten con las moléculas de los colorantes en busca de lugares de adherencia en la fibra, lo que controla el índice de adherencia y produce un resultado más uniforme. También se utiliza una amplia gama de surfactantes como igualadores y éstos pueden ser no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. Hay productos disponibles en el mercado que contienen mezclas sinérgicas de distintos tipos de surfactantes (Lacasse y Baumann 2004)[32].

6.1 Colorante Azul Ácido 9 y Rodamina B

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.[35]

Su estructura molecular se muestra a continuación.

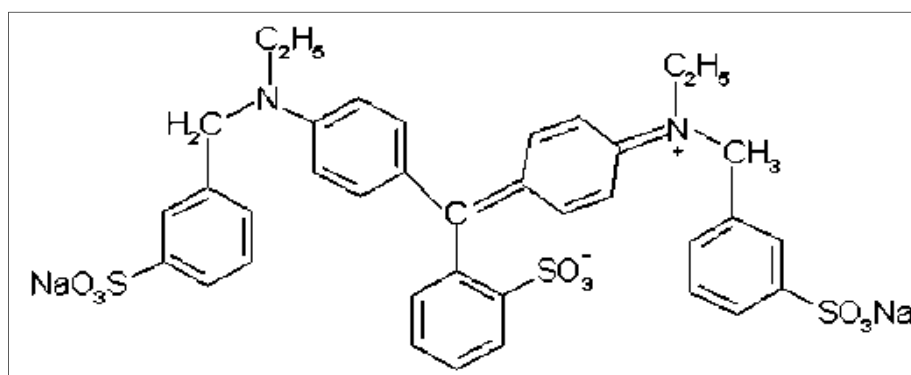


Figura 11 Estructura molecular del colorante Azul Ácido 9.

Tabla III Características físico-químicas del colorante Azul Ácido 9.

Nombre	Azul Ácido 9
CAS	3844-45-9
Fórmula empírica	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$
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.

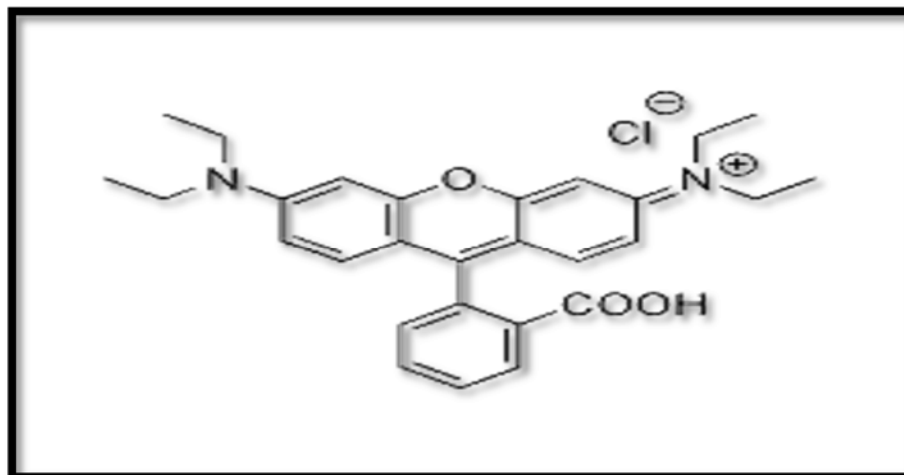


Figura 12.- Rodamina B

Tabla IV.- Características físico-químicas del colorante Rodamina B

Nombre	Rodamina B
CAS	3844-45-9
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masa molecular	792.86
Apariencia	Polvo color violeta oscuro
Punto de fusión	210°C
Punto de ebullición	1184°C
Densidad	-
Solubilidad	
En agua	~50 (g/L)
En ácido acético(30%)	400 (g/L)

7. COLOIDES Y POTENCIAL Z

Es importante comenzar por hacer una breve definición de lo que son los coloides, ya que a partir de su movilidad y carga, es como se puede cuantificar el denominado Potencial Z. Los sistemas coloidales presentan un interés especial en esta investigación debido en parte a la gran cantidad de aplicaciones que de ellos se obtienen. En particular, las suspensiones coloidales de TiO_2 se utilizan para preparar pinturas y para tratar aguas contaminadas con compuestos no biodegradables. Las suspensiones coloidales están compuestas de pequeñas partículas de una determinada sustancia distribuidas con cierta uniformidad sobre una fase continua. Esta última suele ser líquida o gaseosa y la fase discontinua sólida. Se denomina sistema coloidal a aquel en el que el tamaño de las partículas es inferior a varias micras. Los sistemas coloidales se clasifican atendiendo a la facilidad con la que las partículas se dispersan en el medio que las rodea. Los que tienen facilidad de disolución son los liofílicos, mientras que la propiedad contraria la presentan los liofóbicos. Los primeros se dispersan sin más que añadir el medio continuo a las partículas, las moléculas del medio rodean las partículas adquiriendo en su conjunto el aspecto de una suspensión coloidal homogénea. Sin embargo, las suspensiones homogéneas de coloides liofóbicos se obtienen mediante una agitación mecánica fuerte (Fernández, 2003).

Doble capa eléctrica

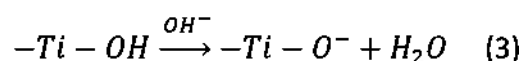
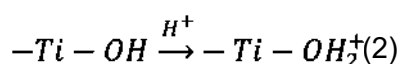
A partir de numerosos fenómenos observados en sistemas coloidales se deduce que las partículas en suspensión poseen una carga eléctrica. Debido a que el sistema en su conjunto debe ser eléctricamente neutro cuando se halla en equilibrio, el medio de dispersión debe contener una cantidad de carga de igual magnitud y signo contrario a la de las partículas. Así pues, si se considera una partícula aislada en el seno de un líquido, alrededor de ésta existe una doble capa eléctrica formada por la carga superficial de la partícula y por la distribución de cargas del líquido.

Las partículas sólidas pueden presentar por sí mismas carga eléctrica o adquirir carga en disolución. Si el medio líquido es polar, sus moléculas se orientarán en las proximidades de la superficie de la partícula. Cuando el medio de dispersión contiene iones, éstos se distribuyen alrededor de la partícula afectando a sus propiedades superficiales y a su comportamiento coloidal, dependiendo de las características de ambos, partícula y líquido.

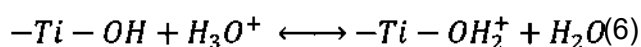
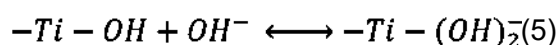
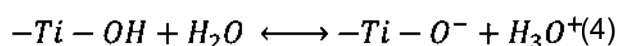
El origen de la separación de cargas y de su distribución superficial poco homogénea en la doble capa eléctrica puede deberse a los siguientes fenómenos: la existencia de distintas afinidades que presentan las fases sólida y líquida por las especies iónicas en disolución, la desigual adsorción de iones del medio sobre la partícula, la existencia de grupos superficiales ionizables, y la posible adsorción y orientación de dipolos sobre la superficie.

En el caso de partículas de óxidos metálicos dispersadas sobre un medio acuoso conteniendo iones, se produce una separación espontánea de carga entre las dos fases debida a la diferencia de afinidades por los distintos iones del medio. Numerosos trabajos sobre doble capa en partículas de óxidos coinciden en afirmar que la carga superficial se atribuye a la formación de complejos agua-metal en la superficie.

En el caso del dióxido de titanio, las moléculas de agua son adsorbidas sobre la superficie de las partículas. El agua se adsorbe sobre los lugares ácidos del óxido (átomos de Ti) mediante puentes de hidrógeno produciéndose de este modo grupos hidroxilo, lo cual confiere a este tipo de superficies un carácter anfótero. La adsorción disociativa está energéticamente favorecida en las superficies de rutilo y anatasa, que son las dos maneras más frecuentes en que cristaliza el TiO₂. Esta adsorción es aún más favorable cuando en la superficie del óxido existen átomos de oxígeno mono-coordinados, lo cual se produce en los defectos superficiales de la anatasa impura. Dependiendo del pH del medio los grupos superficiales de óxido pueden contribuir a la carga superficial de acuerdo con las reacciones (2) y (3).



El proceso de solvatación de la superficie precede al de transferencia de protones y por lo tanto, los grupos hidroxilo se convierten tras la hidratación en grupos Ti-OH. Éstos pueden disociarse en presencia de las moléculas de agua y aceptar iones OH⁻ ó H⁺. Ambos comportamientos quedan descritos en las reacciones (4), (5) y (6).



Sin embargo, es difícil distinguir entre los iones enlazados a los grupos superficiales o los meramente adsorbidos mediante procedimientos convencionales. Algunos investigadores afirman que cerca de la superficie del óxido, el agua forma una estructura ordenada y la carga eléctrica superficial crece hacia el interior de las capas de agua que rodean la superficie de la partícula debido a la penetración de especies OH^- dentro de dichas capas.

En cualquier caso, para óxidos puros, cualquier mecanismo de formación de cargas puede ser despreciado frente al mostrado en las reacciones (2) y (3). Lo cual supone que los iones determinantes de potencial son los H^+ y OH^- del medio de dispersión. Consecuentemente, la superficie de la partícula de óxido puede describirse mediante un potencial electrostático (ψ_0) creado por la carga superficial que posee (Fernández, 2003).

Entre las propiedades de la doble capa eléctrica que se pueden medir están el potencial Z (PZ), y el espesor de la doble capa. El potencial Z, se calcula a partir de mediciones de los fenómenos electrocinéticos en suspensiones muy diluidas de partículas y se ha encontrado que la estabilidad de muchas dispersiones coloidales dependen de él. Las observaciones indican la existencia de un potencial Z crítico, el cual es muy útil en ensayos de floculación, donde la información requerida es la cantidad de electrolito necesaria para tornar el sistema inestable. Cuando el electrolito es agregado a la suspensión estable, la movilidad electroforética de las partículas decrece indicando un potencial Z menor. Generalmente si éste es menor que 25 mv., la suspensión flocula. Por el contrario un máximo potencial Z no siempre indica estabilidad. Esto muestra que la repulsión mutua entre partículas no depende solamente del potencial superficial, sino también de la concentración del electrolito libre y del potencial del plano medio, el cual se crea cuando dos partículas se aproximan entre sí. Así el conocimiento del potencial Z no es suficiente para predecir la estabilidad de las suspensiones (figura 2). El potencial en el punto medio entre dos partículas es el que realmente determina la repulsión electrostática (Dzioba *et. al*, 1999).

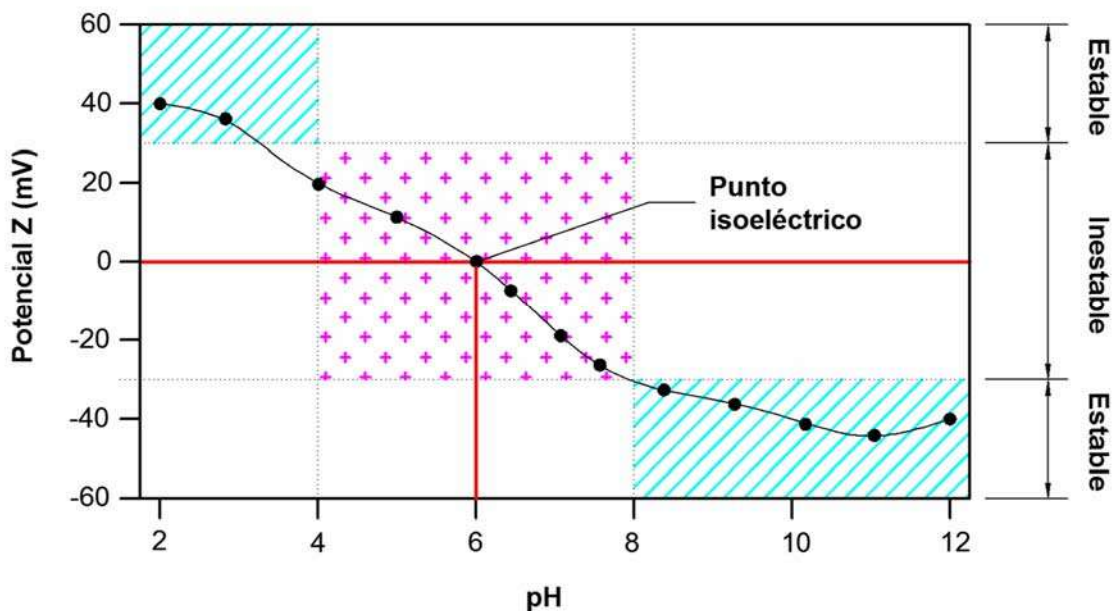


Figura 2. Diagrama típico de medición del Potencial Z

El pH al que el potencial Z es igual a cero, se denomina punto isoeléctrico (IEP, *Isoelectric Point*) o punto de carga nula (PZC, *Point of Zero Charge*) y puede ser utilizado para evaluar cualitativamente la carga superficial del adsorbente.

Debido a la naturaleza anfótera del TiO_2 , la carga de su superficie es altamente dependiente del pH de la solución en que se encuentre, y esto puede afectar su capacidad de adsorción y subsecuentemente a la oxidación fotocatalítica, por lo que es importante para fines prácticos de nuestra investigación, conocer este valor.

8. ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

La energía que viaja a través del universo en forma de radiación se encuentra distribuida en distintas frecuencias o longitudes de onda electromagnética, las cuales se agrupan en rangos o intervalos; en la Figura se muestra el *espectro electromagnético*, el cual es el conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas ordenadas por orden de frecuencia o de longitud de onda y comprende la transmisión de radio y televisión, la luz visible, la radiación infrarroja y ultravioleta, los rayos X y los rayos gamma[35]. Los intervalos suelen

no estar bien definidos, por lo que sus límites pueden variar de acuerdo al contexto en el que se aplique o a la fuente de información.

Por medio de nuestro sentido de la vista podemos detectar la radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas entre 400 nm (color violeta) y 700 nm (color rojo), llamado a este intervalo *espectro visible* o *luz visible*. Las ondas electromagnéticas con longitudes ligeramente menores a 400 nm se denominan *rayos ultravioletas*, en tanto que las ondas con longitudes ligeramente mayores a 700 nm se denominan *ondas infrarrojas*; la radiación emitida por el Sol está compuesta aproximadamente por un 5% de rayos ultravioleta, 43% de luz visible y 52% de ondas infrarrojas [36].

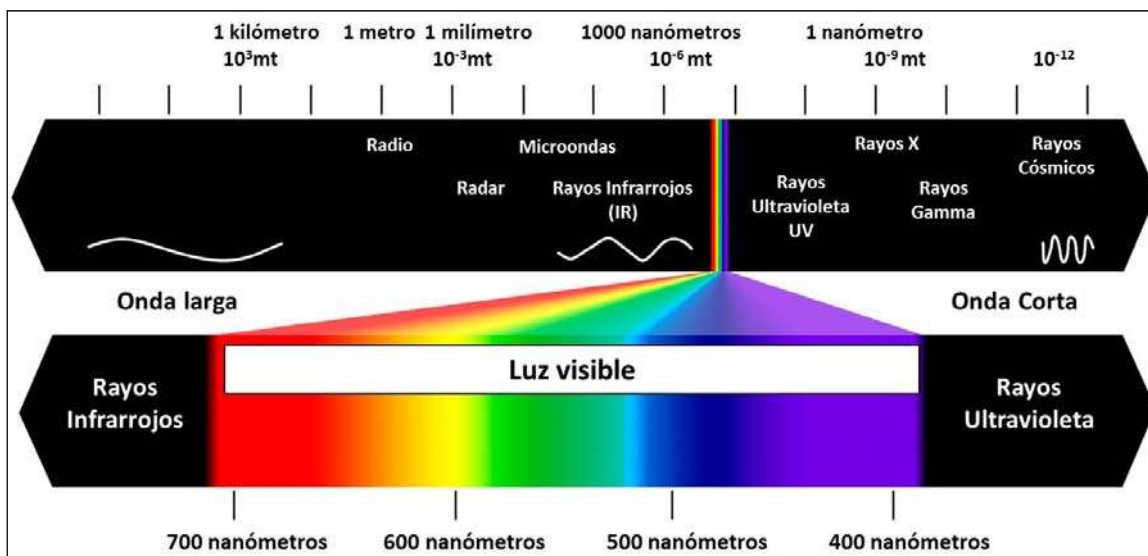


Figura 13 Espectro electromagnético.

9. SALES DE NÍQUEL.

El níquel posee la habilidad de formar compuestos simples o sales pero además, forma una gran variedad de compuestos de coordinación o complejos. Comúnmente los compuestos de níquel son de colores verdes o azules, ello a causa de la hidratación de los compuestos de níquel o bien de la unión de otros ligandos al metal.[51]

9.1 NITRATO DE NÍQUEL.

Este compuesto en particular, tiene la capacidad de absorber longitudes de onda específicas pertenecientes a la región visible del espectro electromagnético. Emite un color entre azul y verde. Lo anterior es indicativo de la absorción de la longitud de onda del color complementario (naranja) en el espectro visible.[51] Realizando la incorporación del elemento metálico en la red cristalina del dióxido de titanio se podría obtener un catalizador impurificado con una mejora en la absorción de la energía radiante de la región visible y tener así actividad fotocatalítica en longitudes de onda más grandes a la región UV.

CAPITULO 2.

1. ANTECEDENTES

2. JUSTIFICACIÓN

Actualmente el uso del TiO_2 en aplicaciones ambientales se ve limitado por varios factores, siendo uno de los más importantes su amplio ancho de banda de absorción óptica (band gap) igual a 3.2 eV, el cual restringe su uso efectivo hasta la radiación de longitud de onda menor o igual a 387 nm (zona del espectro ultravioleta cercano); sería deseable entonces modificar las propiedades del TiO_2 de forma que pudiera tener la misma actividad fotocatalítica (o incluso mejor) bajo la radiación en el espectro visible o con luz solar, lo cual resultaría atractivo bajo el punto de vista económico y en lo referente a la seguridad en el empleo de la fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales.

A pesar de que hay otros materiales semiconductores con brechas de energía menores, éstos no tienen las características deseables que posee el TiO_2 tales como bajo costo (el cual se debe a que es un material ampliamente usado en diversos tipos de industrias), alta estabilidad, poca o nula toxicidad, entre otro. Debido a estas características y a otras más, es necesario llevar a cabo la investigación y el desarrollo que permitan modificar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas del TiO_2 para implementar su uso a gran escala con el empleo de luz solar, la cual es gratuita en contraposición a la costosa producción de luz ultravioleta u otro tipo de energía.

3. HIPÓTESIS

Al introducir átomos de Níquel-Hierro en la red cristalina del TiO_2 se modificarán sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y funcionales dando como resultado catalizadores con una mejor actividad fotocatalítica bajo la luz ultravioleta, y podría tener un comportamiento favorable en la zona visible del espectro electromagnético.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Sintetizar catalizadores de TiO_2 dopado con níquel-hierro mediante el método de sol-gel asistido por microondas, caracterizarlos mediante diferentes técnicas y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de Rodamina B.

4.2 Objetivos Particulares

1. Obtener catalizadores de TiO_2 dopado con níquel-hierro 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:
 1. Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)
 2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
 3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)
 4. Potencial Z
3. Evaluar el desempeño funcional de los catalizadores sintetizados al determinar su actividad fotocatalítica en la degradación de Rodamina B usando radiación ultravioleta cercana al espectro visible y en el espectro visible.
5. Conocer cómo varían las distintas propiedades del TiO_2 con respecto al aumento en la concentración de hierro y níquel como agente dopante.

CAPITULO 3.

DESARROLLO DEL TRABAJO

1. Metodología experimental

1.1 Reactivos

Se usaron las siguientes sustancias para la síntesis de los catalizadores de TiO_2 dopados con Níquel-Hierro ($\text{TiO}_2\text{-NiFe}$).

- Alcohol etílico grado industrial al 96%
- Butoxido de titanio grado reactivo con una pureza mayor o igual al 97.0% marca Sigma-Aldrich
- Agua desionizada
- Nitrato de Níquel Hexahidratado como sal precursora de Níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] marca Golden Bell Reactivos
- Nitrato férrico como sal precursora de Hierro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]

Tabla 4.- Concentraciones de porcentaje másico usadas en la síntesis de las muestras

Concentraciones de dopaje %masa	Temperatura(°C)	Tiempo (min)
$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (1.00-0.05 %)	180	2 min
$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (1.00-0.10%)		
$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (1.00-1.4245%)		
$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (0.25-0.05%)		
<u>$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (0.25- 0.10%)</u>		
$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (0.25- 1.4245%)		
$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (0.05-0.05%)		
$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (0.05- 0.10%)		
$\text{TiO}_2\text{-Ni-Fe}$ (0.05-1.4245%)		

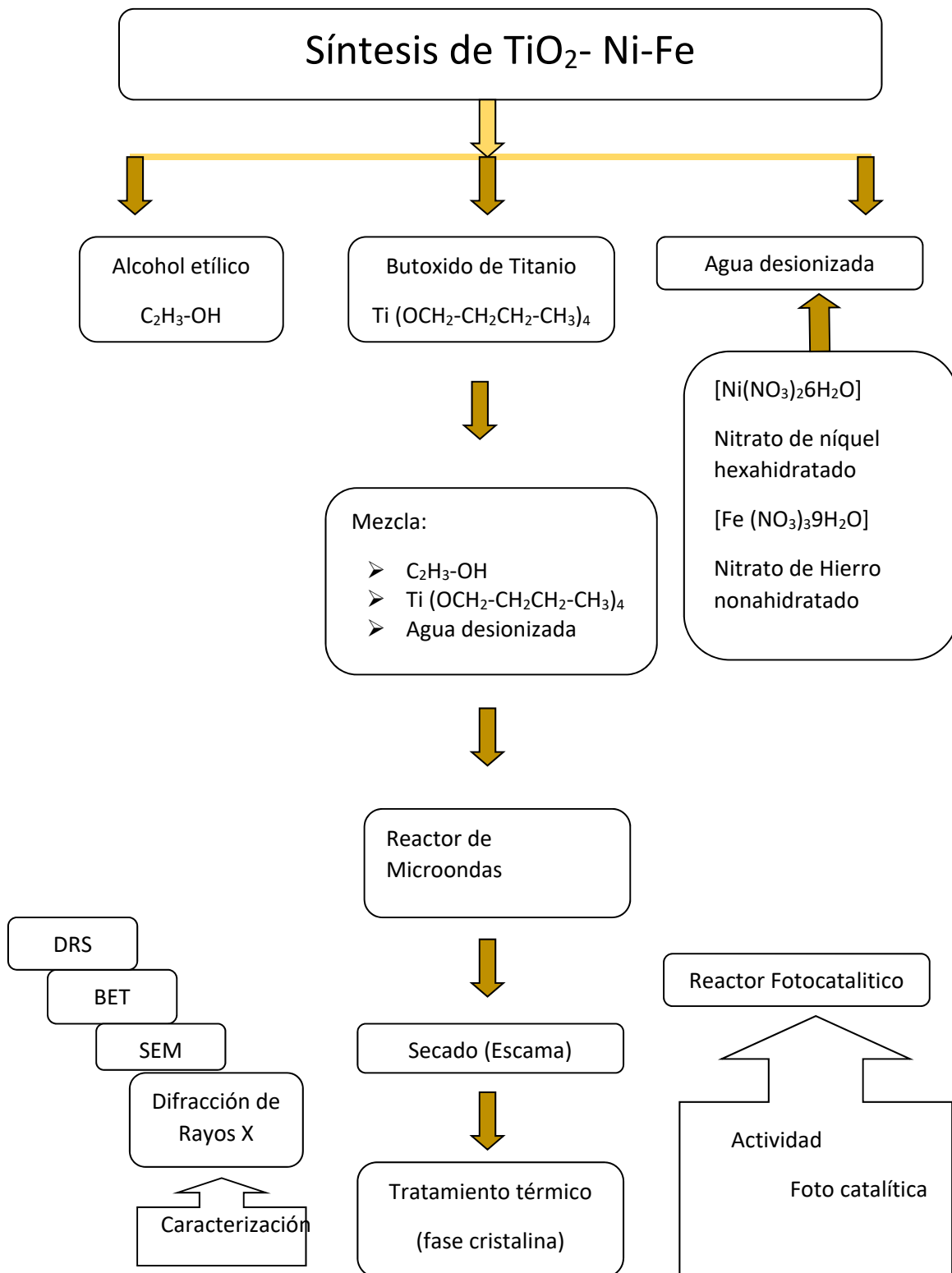


Figura 7. Procedimiento de síntesis de Fotocatalizadores

1.2 Síntesis en el reactor de microondas

En la Figura 6.1 se muestra 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 de sal precursora de hierro y níquel: 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 Níquel.

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 14 Reactor de microondas Anton Paar Synthos 3000.

Cuando terminó la síntesis y enfriamiento del reactor (con una duración total de aproximadamente 50 min), el contenido de los viales se depositó en un solo matraz Erlenmeyer.

1.3 Secado, molienda y pulverizado del producto

El matraz Erlenmeyer con el TiO_2 dopado con Níquel en suspensión obtenido en el reactor de microondas se introdujo en una estufa a 100°C durante 24 horas para la evaporación del etanol y del agua; como producto seco se obtuvo TiO_2 dopado con Níquel y Hierro amorfo en escamas.



Figura 15. Producto Dióxido de Titanio Dopado con Níquel-Hierro.



Figura 16 División de la muestra en cinco partes iguales.

El producto de catalizador debió ser pulverizado para lograr un tamaño de partícula pequeño en el material y asegurar así una amplia área superficial específica que consecuentemente aumenta la actividad fotocatalítica del mismo. Para ello se hizo uso de un mortero de ágata con la finalidad de no incorporar impurezas provenientes del proceso de pulverización. Adicionalmente, los polvos conseguidos se tamizaron para asegurar un tamaño de partícula homogéneo y hasta cierto punto el tamaño de partícula más pequeño

posible. Las mallas o tamices manejados fueron la número 100 (0.149mm) y la número 270 (0.053mm). Con estas mallas se aseguró un tamaño menor a 0.053mm para las partículas pulverizadas. Después se dividió en cuatro partes, cada una de las cuales correspondió a diferentes temperaturas de calcinación.

1.4 Tratamiento térmico

Cada una de las partes en las que se dividió el catalizador se sometió a calcinación 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.



Figura 17 Muestras obtenidas después de la calcinación a diferentes temperaturas.

Al terminar el procedimiento anterior los catalizadores se consideraron listos para caracterizarlos mediante la medición de su área superficial por adsorción de N_2 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 B.

2. Caracterización

2.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética, cuya naturaleza es la misma que la luz visible, pero con una longitud de onda mucho más corta. La longitud de onda correspondiente a los rayos-X oscila entre 0.5 y 2.5 Å. La información que proporciona el Difractograma de rayos-X obtenido de una muestra en estudio es la estructura

cristalográfica, tal como el parámetro de red, celda unitaria, y grupo cristalográfico, siempre y cuando esta sea cristalina; es decir la distribución de los átomos en la celda unitaria así como la distribución espacial de los electrones.



Figura 18 Difractómetro Siemens D5000.

Para que el fenómeno de la difracción, el haz incidente deberá impactar la muestra en un ángulo θ , además de que el espacio interlineal deberá ser igual o mayor a la longitud de onda del haz incidente.

La ley de Bragg presenta la condición necesaria para que exista interferencia constructiva durante interacción del haz con la muestra. La siguiente expresión proporciona el máximo de difracción:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Siendo d la distancia interplanar de los átomos del material, θ el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra; la interferencia constructiva se presenta cuando la diferencia de trayectorias difractados por el materia sea un múltiplo entero n de la longitud de onda λ .

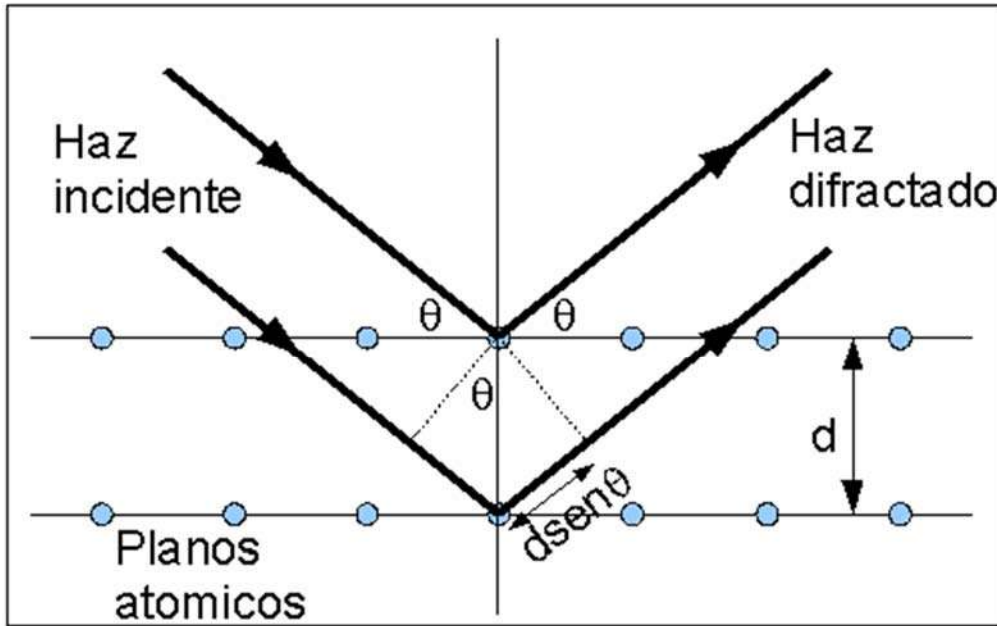


Figura 19 Representación del Fenómeno de Difracción.

Un material cuya estructura sea enteramente cristalina producirá un diagrama de difracción característico. En el caso de una muestra cuya estructura este formada por un conjunto de fases de diferentes materiales, el diagrama correspondiente manifestara la suma se los defectos de difracción individuales de cada una de ellas.

Estos diagramas tienen toda la información cristalográfica de cada sistema y se obtiene fácilmente en a fichas de los equipos de DRX.

2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El MEB utiliza todas las señales que emergen de la superficie de la muestra cuando el haz electrónico impacta e interacciona con ella, siempre y cuando cuente con los detectores indicados para cada señal. En la figura se muestra un equipo de microscopia electrónica de barrido.



Figura 20 Microscopio electrónico de barrido JSM-7600F.

Estas señales se producen cuando el haz electrónico es enfocado sobre un área muy pequeña de la muestra por medio de la lentes condensadoras, y por medio de un sistema de bobinas de barrido se genera un movimiento del haz sobre toda la superficie de estudio. La imagen que se produce e la lente objetiva, es la que sirve como objeto para que la lente intermedia produzca una segunda imagen, misma que será amplificada por la lente proyectora y expuesta en un monitor de computadora.

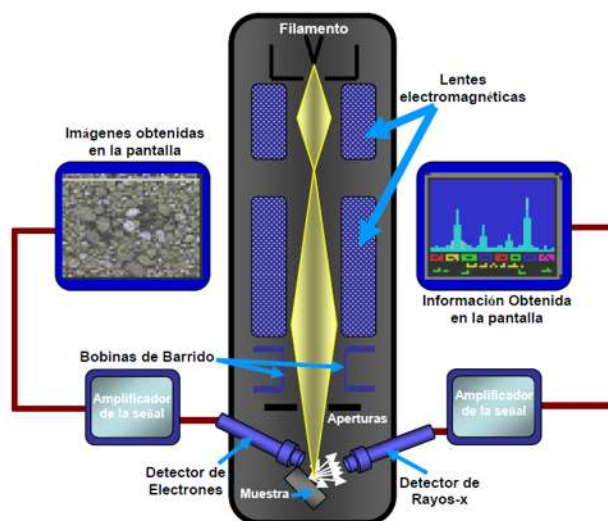


Figura 21 Representación de las señales del MEB.

Una de las señales de gran importancia para el MEB son los electrones secundarios. Esa señal proporciona información morfológica y topográfica de buena calidad, gracias a la profundidad de campo del microscopio.

Por medio de los electrones retrodispersados se puede obtener información acerca de la composición y la topografía de la muestra. Otro tipo de información es la composición química de la muestra que se obtiene por medio de la técnica de rayos-x característicos de cada elemento. Se puede llegar a determinar la cantidad y el tipo de elemento que se encuentra presente en la muestra, ya que cada tomo emite una radiación-x cantidades únicas durante el proceso de traslación de los electrones de un orbital exterior a uno interior.

Este tipo de análisis se obtiene por medio de un detector, el cual puede ser para Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en ingles).

Los espectros de dispersión de energía de rayos-x, como resultado proporcionan graficas con picos, los cuales indican de manera cualitativa el elemento presente, el nivel de energía excitado y el número de cuentas. Es decir, la altura del pico en un espectro de este tipo proporciona información correspondiente a la concentración de los elementos.

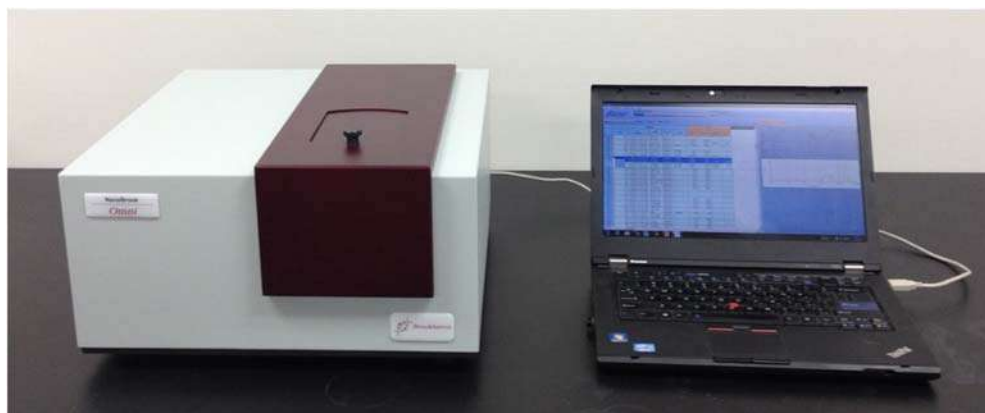
2.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa

Uno de los enfoques más comunes para el estudio de las propiedades de diversos materiales consiste en medir la luz que es absorbida o transmitida por ellos, el cual es el fenómeno en el que se basan técnicas tales como la espectrofotometría de infrarrojo (IR) o en el ultravioleta-visible (UV-Vis); no obstante, existe una técnica que permite estudiar estos materiales mediante el análisis de la luz que es *reflejada* por ellos, la cual se conoce como Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés). Esta técnica permite, entre otras cosas, determinar el ancho de banda de absorción óptica (o *band gap*) de materiales semiconductores tales como los catalizadores preparados en este trabajo, los cuales fueron analizados con el espectroscopio modular Jaz (Ocean Optics Inc.) con detector de fibra óptica, el cual se muestra en la Figura.

2.4 Determinación del punto isoeléctrico del TiO₂.

El pH al que el potencial Z es igual a cero, se denomina punto isoeléctrico (IEP, *Isoelectric Point*) o punto de carga nula (PZC, *Point of Zero Charge*) y puede ser utilizado para evaluar cualitativamente la carga superficial del adsorbente.

Para encontrar el punto isoeléctrico del TiO₂, se hicieron mediciones de potencial zeta, las cuales fueron hechas usando una técnica denominada microelectroforésis. Un microscopio de alta calidad es usado para observar las partículas coloidales que se encuentran dentro de una celda electroforética. Dos electrodos colocados en los extremos de la cámara son conectados a una fuente de poder, creándose un campo eléctrico que cruza la celda. Los coloides cargados migran en el campo y su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta. El potencial zeta se calcula a partir de las medidas de la movilidad electroforética.



3. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores

Las pruebas de degradación fotocatalítica del colorante Rodamina B se llevaran a cabo en el reactor tubular de vidrio.



Figura 22 Fotorreactor empleado para las pruebas de degradación del Rodamina B.

En este reactor se mantendrá un burbujeo de aire suministrado por una bomba de pequeña capacidad, lo cual sirve para dos propósitos: tener una buena suspensión del catalizador a través de la solución y para suministrar el oxígeno necesario para la oxidación del colorante.

Para evitar la interferencia de la luz ambiental (natural o artificial) en la reacción, el reactor se cubrió con un enchaquetado con interior de papel aluminio (ya preparado para tal efecto), el cual cubrió la mayor parte del mismo. Las pruebas se efectuaron con una lámpara ultravioleta marca Tecnolite de 8 W y preparada convenientemente para realizar las pruebas.

Se prepararon 220 mL de una solución de colorante Azul Ácido 9 (AA9) a una concentración de 20 mg/L (20 ppm). De hecho, se preparó un poco más de 220 mL para tomar una muestra de esta solución, la cual es la muestra al tiempo cero; no obstante, el

volumen total de solución de AA9 que se introdujo al reactor fue de 220 mL. Asimismo, se agregaron poco a poco 0.22 g de catalizador, lo cual hace que la solución tenga una concentración de éste igual a 1000 mg/L (1000 ppm).

De igual forma se prepararan 220 mL de una solución de colorante Rodamina B a una concentración de 20 mg/L (20 ppm). De hecho, se preparó un poco más de 220 mL para tomar una muestra de esta solución, la cual es la muestra al tiempo cero; no obstante, el volumen total de solución de Rodamina B que se introdujo al reactor fue de 220 mL. Asimismo, se agregaron poco a poco 0.22 g de catalizador, lo cual hace que la solución tenga una concentración de éste igual a 1000 mg/L (1000 ppm).

Una vez que se agregaron al reactor todo el catalizador y toda la solución se permitió que éstos se mantuvieran en contacto con burbujeo y agitación durante 30 minutos (sin encender la luz ultravioleta) con la finalidad de establecer el equilibrio de adsorción-desorción de la mezcla; transcurrido este tiempo se tomó una muestra de la mezcla y se encendió la lámpara UV para iniciar la reacción fotocatalítica.

Posteriormente se tomaron muestras de la mezcla cada 15 minutos hasta que el tiempo de reacción (desde que se encendió la lámpara) fue de 90 minutos en total (1 hora y media de tiempo neto de reacción). Las muestras fueron centrifugadas a 12,000 rev/min durante 5 minutos en una centrifuga Eppendorf® MiniSpin para separar el catalizador de la muestra líquida, de la cual se tomó 1 mL y se aforó con agua desionizada hasta un volumen total de 10 mL para analizar su espectro de absorbancia en un intervalo de 250 nm a 750 nm de longitud de onda en un espectrofotómetro UV-Vis Jenway 6505; lo anterior se hizo con la finalidad de cuantificar la disminución de la concentración del colorante con respecto al tiempo mediante la medición de la absorbancia del Azul Ácido 9 a una longitud de onda de 629 nm, la cual corresponde al pico de máxima absorción de radiación de este colorante. La conversión de absorbancia a concentración se realizó a través de una curva de referencia previamente preparada.

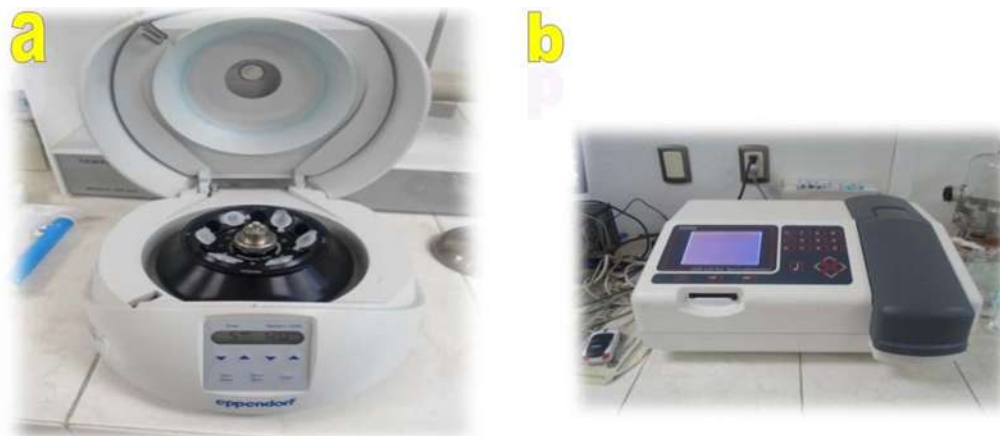


Figura 23 a) Centrífuga Eppendorf® MiniSpin , b)Espectrofotómetro UV-Vis Jenway 6505

CAPITULO 4.

RESULTADOS Y ANALISIS

1. Difracción de RX

La caracterización de las muestras mediante Difracción de Rayos X permite conocer qué fases cristalográficas están presentes en los catalizadores TiO_2 Fe Ni, las cuales, dependiendo de la temperatura de calcinación, pueden ser principalmente anatasa, rutilo o una mezcla de los dos. En la Figura 24 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 de Caudillo-Flores [13], 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

Para todas las muestras analizadas, el pico más grande se localiza entre $2\theta = 25.3^\circ$ y $2\theta = 25.4^\circ$, el cual coincide con el doble del ángulo de difracción representativo de la fase anatasa (Luu C. L. et al., Caudillo-Flores U. [9,13]). Fig. 20.

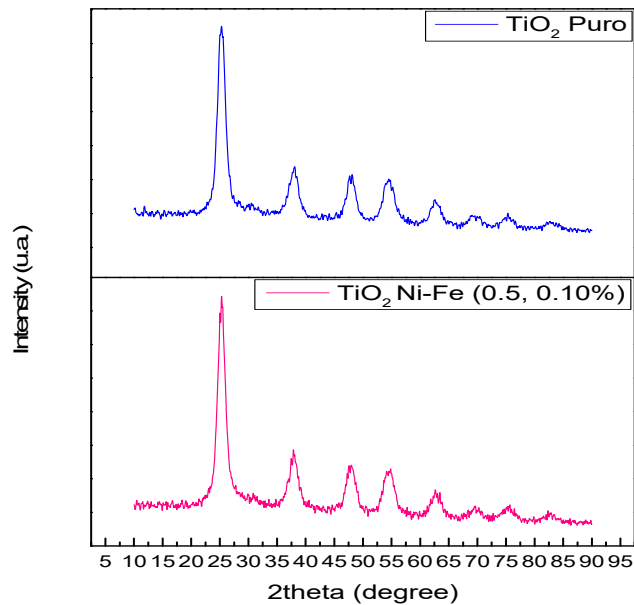


Figura 24.- Difractograma de catalizadores TiO₂ puro y TiO₂NiFe (0.5, 0.10%) a sin Calcinación..

En el trabajo de Y. Zhang et al. [11] se observa que la fase rutilo se empieza a formar a partir de anatasa a los 500°C y 511.77°C para TiO₂ puro y para el TiO₂NiFe (0.5, 0.10%), solo se presenta la fase anatasa sin temperatura de calcinación. [11].

Al observar la Fig. 1 puede apreciarse que para la muestra de TiO₂ puro sin calcinado tiene una buena definición de los picos, lo cual indica que esta muestra presenta una buena cristalinidad; asimismo, se observa que en el pico representativo de la fase anatasa de las muestras hay un aumento de altura y una disminución de base (es decir, hay una mayor definición) conforme aumenta la temperatura de calcinación, Fig. 2, lo cual evidencia la diferencia en el tamaño de cristal de estas muestras (Caudillo Flores U. [10]).

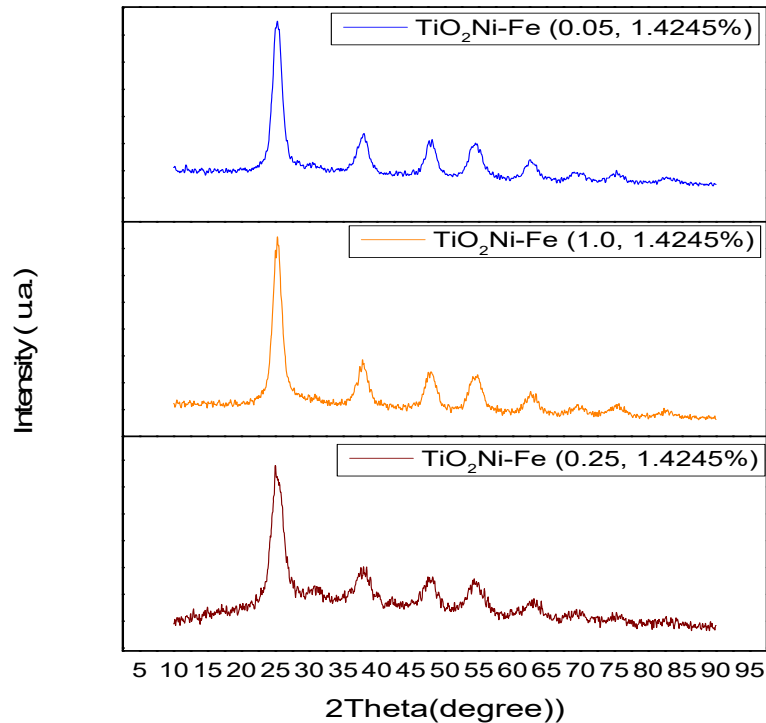


Figura 25.- Difractogramas de catalizadores TiO_2NiFe (0.05, 0.25 y 1.0, con 1.4245%Fe) sin Calcinación..

En los difractogramas de la Fig. 25 puede verse que los catalizadores sintetizados a diferente concentración de Níquel (0.05, 0.25 y 1.0 %)y misma concentración de Hierro (1.4245 %) obtiene la fase anatasa sin aplicar ningún cambio de temperatura, por lo que puede afirmarse que el dopaje con Níquel y hierro ayudan en la formación de la fase anatasa, se observa que se tiene un atraso considerable en la formación de rutilo debido principalmente al *método de síntesis*, no tanto a la presencia de los metales (níquel y hierro) como agente dopante.

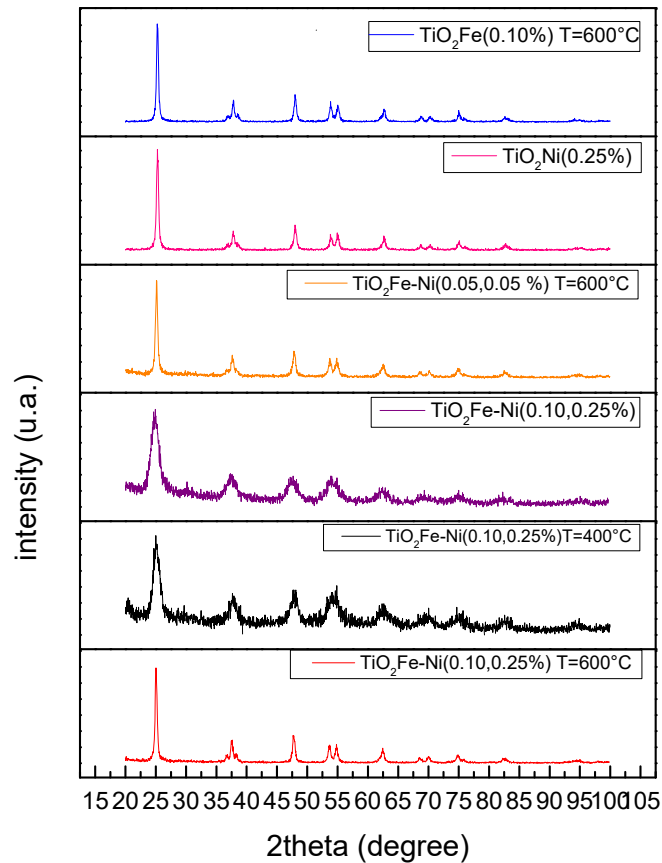


Figura 26.- Difractogramas de catalizadores TiO_2NiFe (0.05, 0.25 y 1.0, con 1.4245%Fe) sin tratamiento termico.

Para todas las muestras analizadas, el pico más grande se localiza entre $2\theta = 25.3^\circ$ y $2\theta = 25.4^\circ$, el cual coincide con el doble del ángulo de difracción representativo de la fase anatasa [3,4].

A partir de los resultados de un difractograma es posible calcular la cantidad relativa de anatasa en una muestra de TiO_2 [47, 48]:

$$x_A = \left(1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}\right)^{-1} \quad (5)$$

En los difractogramas de la Figura 26 puede verse que los catalizadores calcinados a 600°C no presentan la fase rutilo a pesar del incremento en la concentración de combinada de hierro y níquel (0.10 y 0.25%), ni el aumento en las concentraciones

del porcentaje en comparación con la (hierro y níquel 0.05, 0.05 %) por lo que no puede afirmarse que la presencia de hierro y níquel aceleró la transformación anatasa-bajo las condiciones experimentales desarrolladas en el presente trabajo, comparando con [et.Cerrillo, J. y Gonzalez , J.D].

Al observar la Figura 26 puede apreciarse que para la muestra de TiO₂ dopado hierro y níquel (0.05 y 0.05 %) calcinado a 600°C se tiene una buena definición de los picos, lo cual indica que esta muestra presenta una buena cristalinidad; asimismo, se observa que en el pico representativo de la fase anatasa de las muestras al 0.10% Fe-TiO₂ y 0.25% Ni-TiO₂ hay un aumento de altura y una disminución de base (es decir, hay una mayor definición) conforme aumenta la temperatura de calcinación, lo cual evidencia la diferencia en el tamaño de cristal de estas muestras.

Al comparar los difractogramas de las muestras al (0.10% Fe y 0.25% TiO₂ FeNi) calcinado a 600 °C y (0.10% Fe y 0.25% TiO₂ Fe Ni) calcinado a 400° C puede observarse que hay un ligero aumento en la definición del pico principal de anatasa, lo cual indica que el aumento en la temperatura de calcinación produce una mayor cristalinidad; sucede algo similar con en las muestras que solo están dopados con un solo metal (0.10% FeTiO₂) y (0.25% TiO₂Ni) ya que se observa que a temperatura se aprecia que el pico representativo de la anatasa del catalizador al y de igual forma el catalizador sin tratamiento térmico presenta la fase anatasa con muybuena defincion.

Las diferencias observadas con el incremento en la cantidad de hierro y níquel dopado a 600°C podrían deberse a que a esta última temperatura hay una mayor *tendencia* hacia la transformación a la fase rutilo (termodinámicamente más estable que la anatasa, por lo que si la cantidad de hierro rebasa un cierto límite se tendrá una menor cristalinidad producto de la diferencia de los radios iónicos del Ti⁴⁺ y del Fe³⁺ (0.68 Å y 0.64 Å, respectivamente), la cual genera defectos en la estructura del material debido a la mayor sustitución de iones de Ti⁴⁺ por iones Fe³⁺ para formar una solución sólida.

A partir de los datos de Difracción de Rayos X es posible calcular el tamaño de cristal (o de partícula según diferentes autores) del material usando la ecuación de Debye-Scherrer [46]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

donde D es el tamaño promedio del cristal, K es una constante igual a 0.89 (o 0.90), λ es la longitud de onda de los rayos X empleados (igual a 0.15406 nm), β es el ancho de banda del pico representativo en radianes (también conocido como FWHM: Full Width at Half-Maximum por sus siglas en inglés) y θ es el ángulo de difracción del mismo en grados sexagesimales. Al aplicar esta ecuación con la

información dada en los difractogramas se obtienen los valores mostrados en la Tabla VI.

Tabla VI.-Tamaños de cristal catalizadores TiO₂-Ni(0.05,0.25, 1.0%)Fe (1.4245%)).

Catalizador	T_{calc} (°C)	Tamaño de cristal (nm)
TiO ₂ - NiFe (0.05,1.4245%)	--	14.9912
TiO ₂ - NiFe (0.25,1.4245%)	--	15.0022
TiO ₂ -NiFe (1.0,1.4245%)	--	15.1372

Catalizador	T_{calc} (°C)	Tamaño de cristal (nm)
TiO ₂ -Fe (0.10%)	600	11.6391
TiO ₂ Ni (0.25%)	--	10.0821
TiO ₂ -NiFe (0.05,0.05%)	600	18.0155
TiO ₂ -NiFe (0.25,0.10%)	--	10.2245
TiO ₂ -NiFe (0.25,0.10%)	400	11.4755
TiO ₂ -NiFe (0.25,0.10%)	600	20.3145

2. Microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías, obtenidas mediante el equipo utilizado en esta técnica de caracterización, de los distintos tipos de catalizadores sintetizados que se sometieron al análisis tuvieron como objetivo principal o fundamental ayudar en la comprensión de la morfología de la superficie de los mismos.

Pese a la gran cantidad de información que se pudo obtener con la microscopía electrónica de barrido, sólo 6 tipos de los catalizadores sintetizados fueron analizados por esta técnica, esto nuevamente a causa del gran número de los catalizadores sintetizados y las limitaciones ya mencionadas. Específicamente se analizaron las muestras de TiO_2 impurificadas con 0.10% de Fe y 0.25% Ni sin calcinación y a temperaturas de calcinación (400 °C y 600°C), las muestras impurificadas con 0.05% de Fe y 0.05% Ni a una temperatura de calcinación (600°C), impurificadas con 0.10% de Fe a una temperatura de calcinación (600°C) y 0.25% Ni sin calcinación.

Las micrográficas que fueron obtenidas son presentadas o vistas desde una baja magnificación de 1000 hasta una máxima magnificación de 20000 y éstas fueron elegidas dado que resultaron suficientes para los propósitos o los alcances de la presente investigación.

Las estructuras que mostraron las superficies de los polvos que recibieron el tratamiento térmico se observa partículas que forman una red compleja.

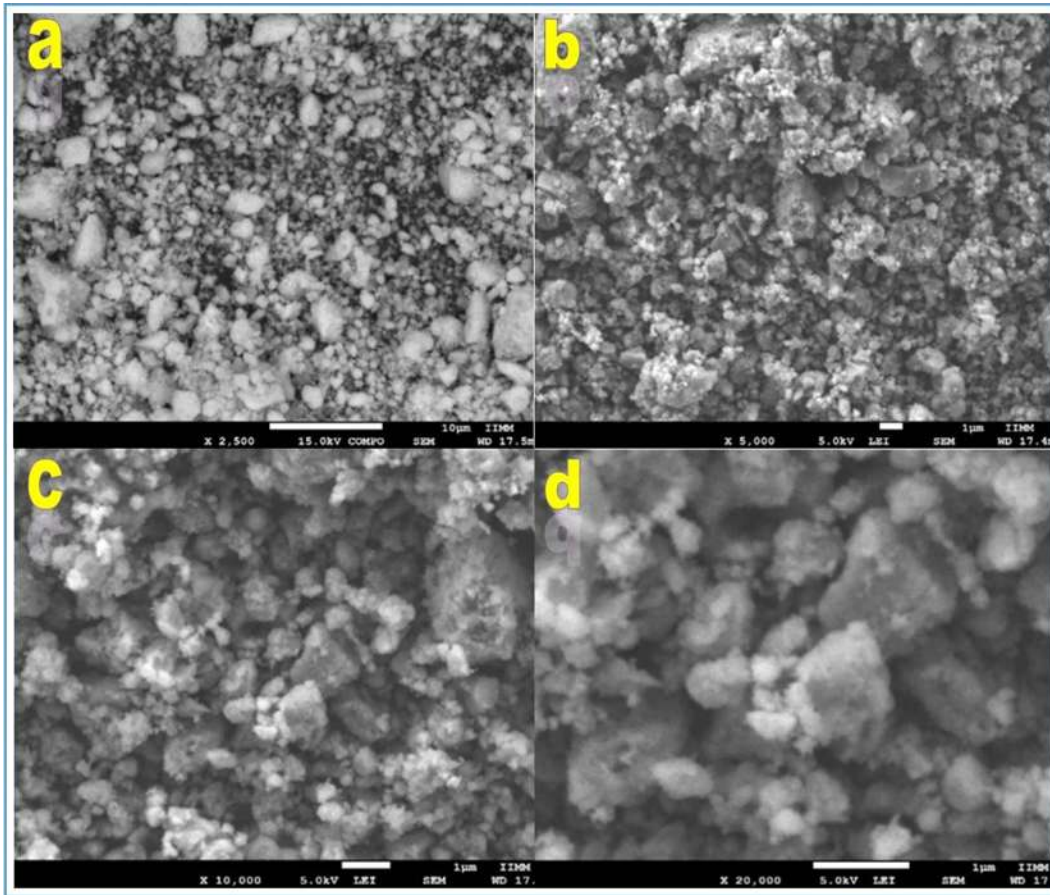


Figura 27 Micrografías del catalizador TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) sin calcinación y con magnificaciones de: a.2500; b. 5000; c. 10000; d. 20000.

Los polvos puros que no recibieron el tratamiento térmico presentaron superficies con formas muy irregulares (con distintos bordes) o claramente ásperas tanto pequeñas como grandes en las distintas magnificaciones que también se distribuían de manera no uniforme sobre las mismas superficies y cabe señalar que resultó imposible ver los huecos o poros de este material. Se esperaba que tales poros no pudieran ser apreciables bajo estos aumentos aplicados, ello a causa de su diminuto tamaño y pequeño diámetro que podría estar en el orden de los mesoporos (2nm-50nm)^[22, 53].

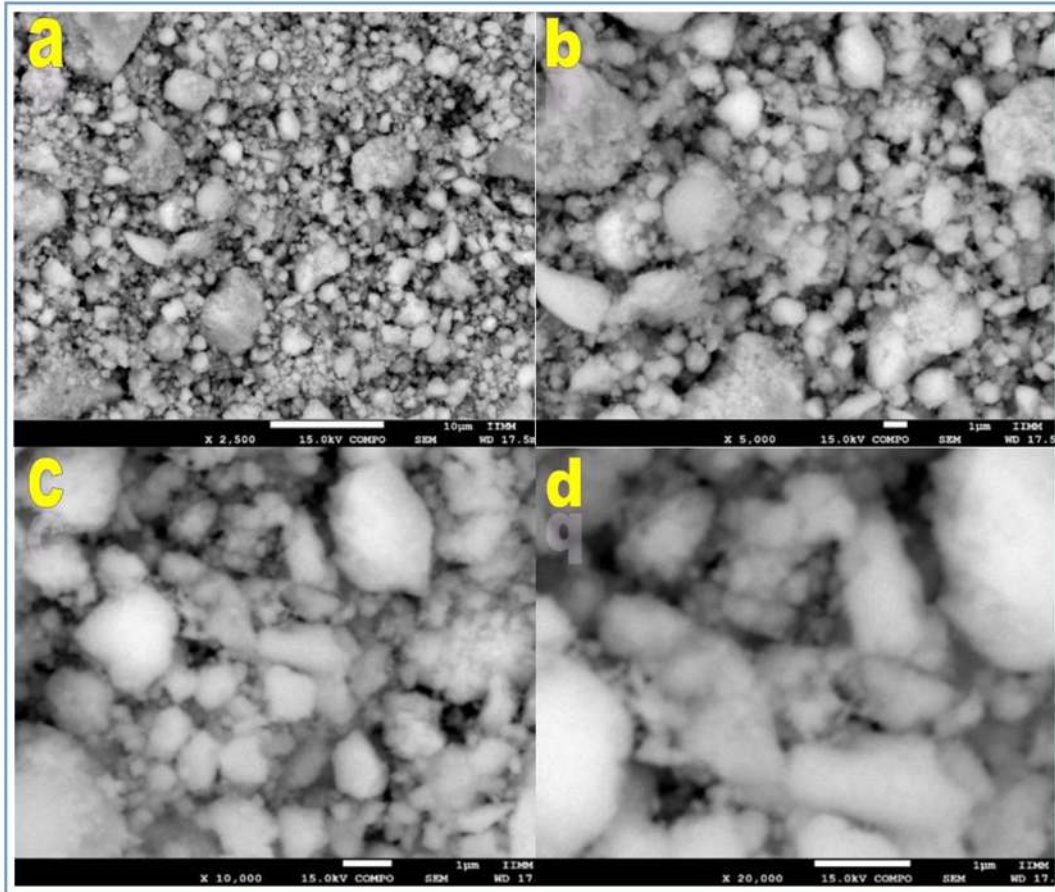


Figura 28 Micrografías del catalizador TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) con calcinación a 400°C y con magnificaciones de: a.2500; b. 5000; c. 10000; d. 20000.

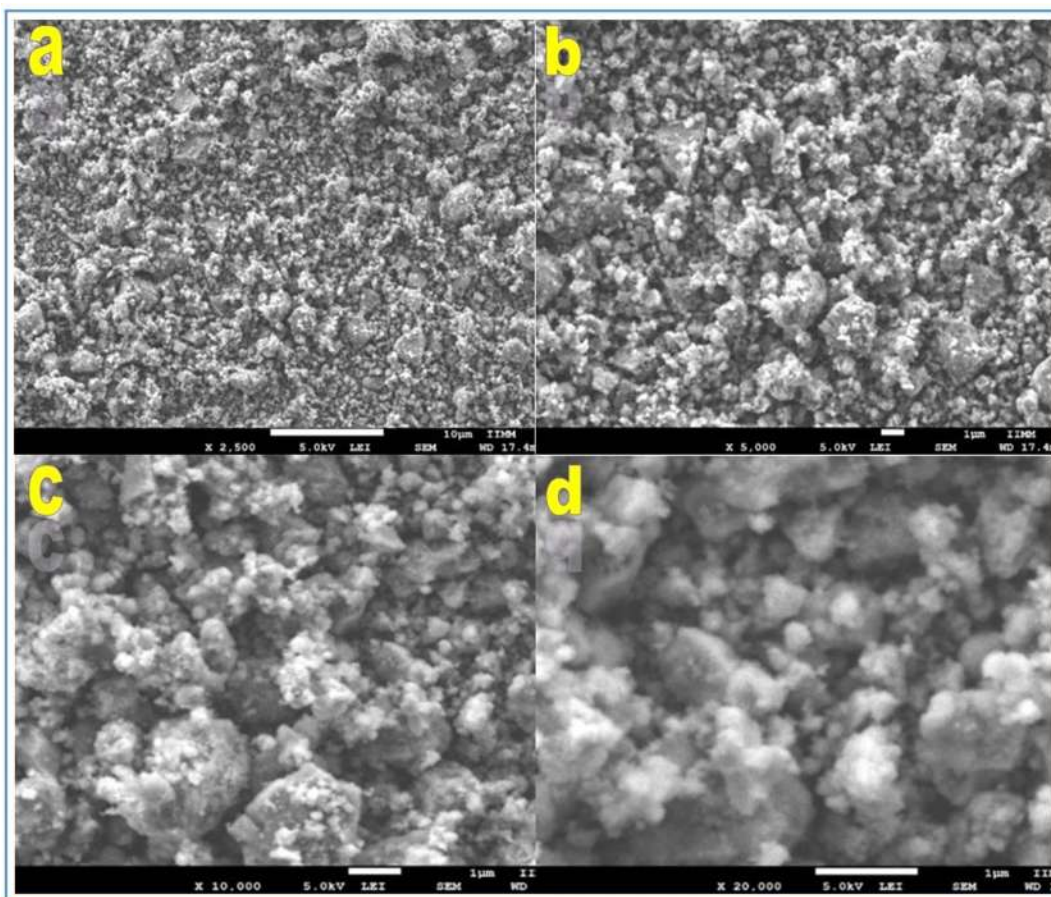


Figura 29 Micrografías del catalizador TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) con calcinación a 600°C y con magnificaciones de: a.2500; b. 5000; c. 10000; d. 20000.

La determinación del tamaño promedio de la partícula así como los aglomerados de las mismas en los catalizadores TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) sin calcinación y DT-0-NI-700 fue nuevamente una tarea demasiado compleja que igualmente al catalizador no calcinado fue provocada por las formas ásperas de la superficie del catalizador. No obstante, fue relativamente claro observar que las partículas fueron tomando formas más regulares y más grandes, en comparación con el catalizador DT-0-NI-0, a medida que aumentaba la temperatura del tratamiento térmico.

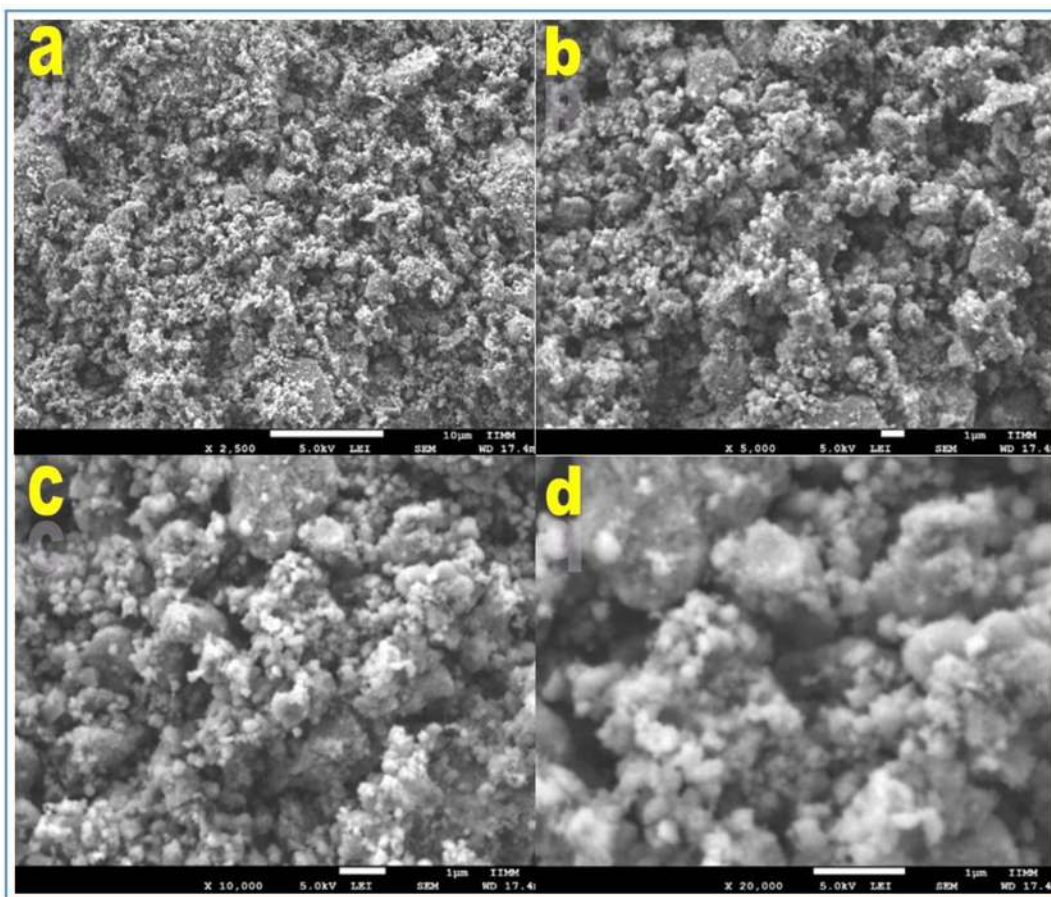


Figura 30 Micrografías del catalizador TiO_2 (0.10% Fe) con calcinación a 600°C y con magnificaciones de: a.2500; b. 5000; c. 10000; d. 20000.

Las partículas del catalizador al 0.10% Fe- TiO_2 calcinado a 500°C tienen un diámetro promedio aproximado de $0.417\ \mu\text{m}$, tal como se muestra en la Figura 30. En este caso se observó un incremento en el tamaño de partícula con el incremento en la concentración de hierro tomando como referencia el diámetro de partícula del catalizador al 0.05% Fe- TiO_2 calcinado a la misma temperatura ($0.372\ \mu\text{m}$).

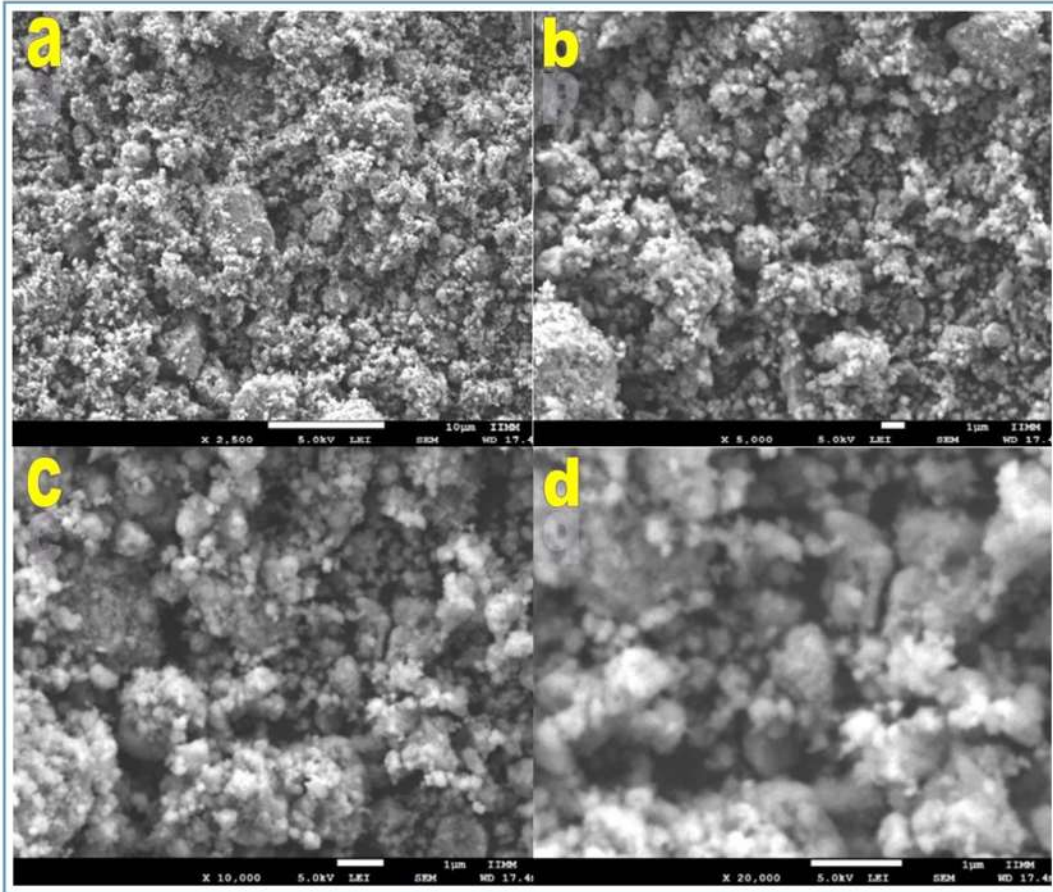


Figura 31 Micrografías del catalizador TiO_2 (0.25% Ni) sin calcinación y con magnificaciones de: a.2500; b. 5000; c. 10000; d. 20000.

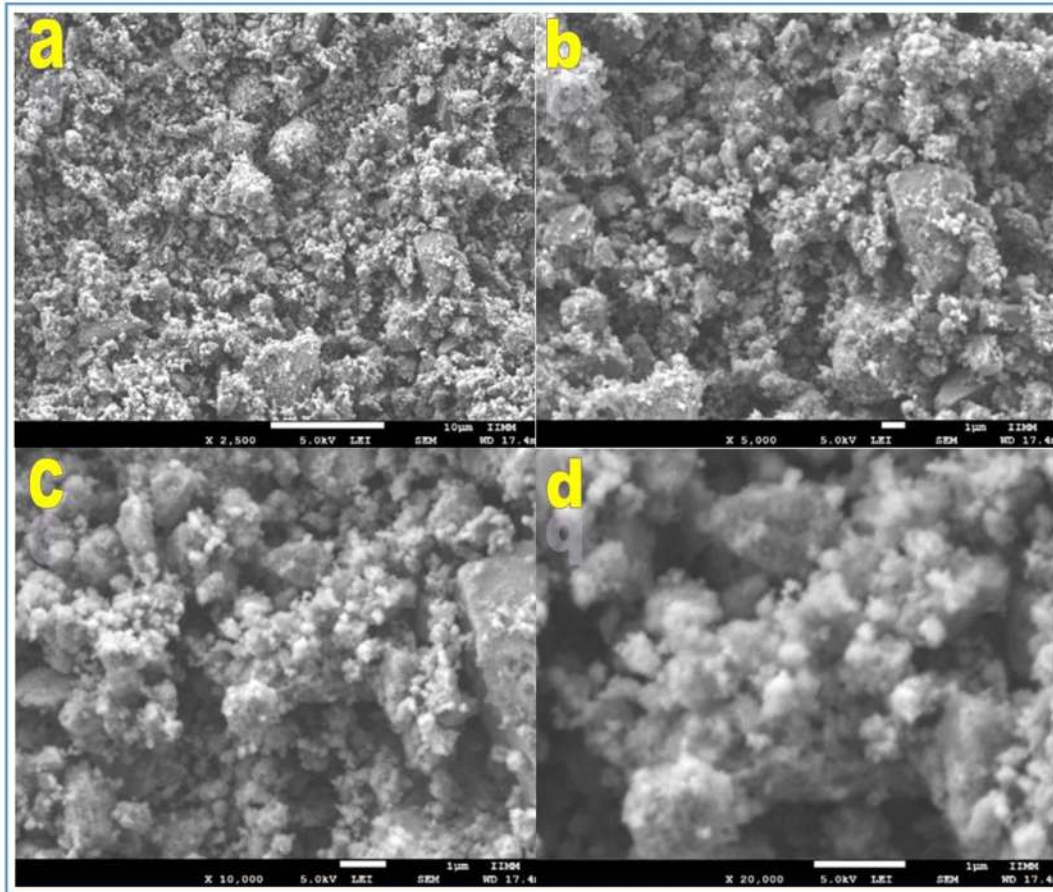


Figura 32 Micrografías del catalizador TiO_2 (0.05% Fe) (0.05% Ni) con calcinación a 600°C y con magnificaciones de: a.2500; b. 5000; c. 10000; d. 20000.

En general se pudo apreciar que las partículas obtenidas mediante esta técnica no tienen la forma geométrica de esferas definidas a comparación de las partículas sintetizadas en el trabajo de Caudillo-Flores [13], lo cual se debe principalmente al método de secado empleado en el mencionado trabajo (secado en spray) en el que la solución coloidal de TiO_2 es atomizada para evaporar el solvente y otros compuestos volátiles así como para producir el catalizador en polvo seco; posterior a este secado se calcinan los polvos a diferentes temperaturas para formar la(s) fase(s) deseada(s).

2.1 Análisis elemental y mapeo elemental.

El equipo usado en la microscopía electrónica de barrido, como se mencionó en la metodología, fue capaz de proporcionar información sobre las composiciones relativas y distribución de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador con un análisis elemental y un mapeo elemental, respectivamente. Tales parámetros fueron medidos por medio de la espectroscopia de energía dispersiva y así fue posible esclarecer tanto el contenido de hierro y níquel; así como, su dispersión en la superficie de los catalizadores impurificados.

Los tipos de catalizadores que se sometieron al análisis elemental y el mapeo elemental fueron los mismos que se especificaron para la técnica desde el comienzo. es pertinente señalar que los catalizadores impurificados, analizados mostraron rastros de impurezas en el análisis elemental y que no estaban relacionadas con el método síntesis establecido, las cuales fueron atribuidas a la preparación previa a estos análisis en el equipo que se les dio a dichos catalizadores^[53]

El crecimiento en la intensidad de las señales para este análisis estuvo relacionado con la eliminación de las impurezas propias del método de síntesis utilizado que fueron separándose principalmente de la superficie a través de los tratamientos térmicos aplicados^[53], lo que permitió que se apreciaran mejor las señales de los elementos químicos principal quedando así a temperaturas altas de calcinación sólo las muestras con los elementos químicos del fotocatalizador especificado.

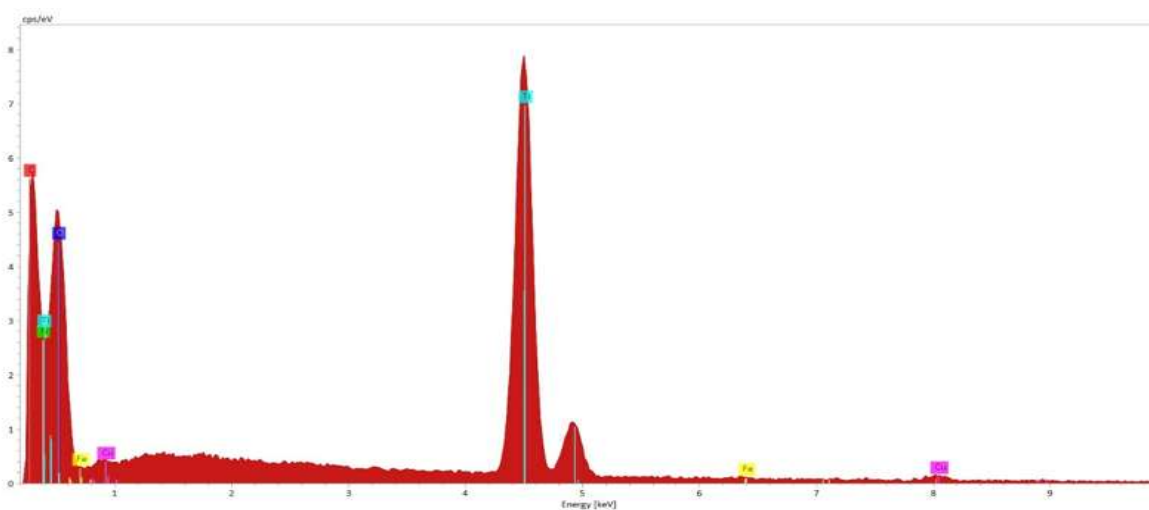
Las composiciones másicas relativas de los principales elementos químicos que se mencionaron en esta técnica para la superficie de los catalizadores quedaron recolectadas en la Tabla VII y con ella se hizo más notable la diferencia que existía entre los catalizadores con tratamiento térmico y el que no lo recibió. El incremento en la intensidad de las señales de estos elementos químicos con respecto a la temperatura del tratamiento térmico indicó que se percibían mejor los elementos principales debido a que las impurezas del material se eliminaban (los precursores de la síntesis) pero ello también causó que sus concentraciones disminuyeran, en

otras palabras, el tratamiento térmico causó la disminución de las concentraciones de los elementos químicos (que no se localizaran en la muestras) en el catalizador pero ayudó a que se percibieran mejor en las mediciones del análisis elemental.

Tabla VII .Contenidos relativos de los principales elementos químicos en los catalizadores puros analizados.

Catalizador	TiO ₂ (0.10% Fe) (0.25% Ni)				TiO ₂ (0.10% Fe) (0.25% Ni) con calcinación a 400°C				TiO ₂ (0.10% Fe) (0.25% Ni) con calcinación a 600°C			
	Ti	O	Fe	Ni	Ti	O	Fe	Ni	Ti	O	Fe	Ni
Porcentaje Másico	54.9	49.0	0.28	0	51.6	59.5	0.37	0.42	48.5	50.5	0.27	0
	860	392	48		547	064	98	39	054	537	469	

Cabe destacar que la misma muestra sintetizada y la única variación a es de temperatura, para su tratamiento térmico.



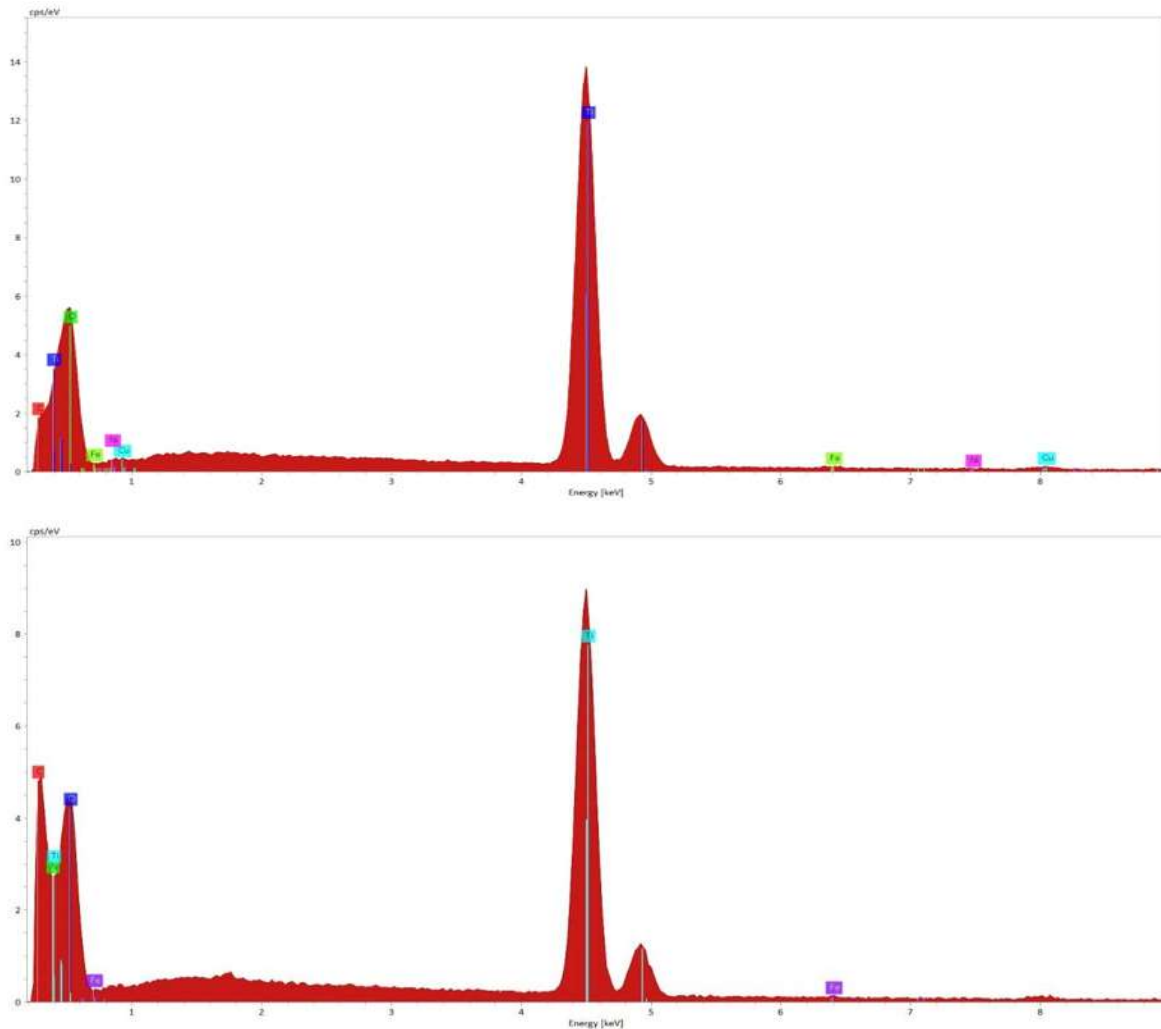


Figura 33 Análisis elemental de los catalizadores: a. TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) sin calcinación; b. TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) con calcinación a 400°C; c. TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) con calcinación a 600°C

Entonces con la comparación de los resultados conseguidos hasta ahora se puede afirmar convincentemente que el níquel también estuvo localizado en o cerca de la superficie además de estar incorporado dentro de la red cristalina del TiO_2 , ello justificado con los resultados la difracción de rayos X. También se podría decir que hemos encontrado un valor de la concentración en el cual la impurificación con níquel en este semiconductor no se lleva del todo, lo que significa que hemos rebasado el límite de la solubilidad del níquel en la red cristalina. Choi et al.^[35] podrían apoyar esta idea ya que realizaron la espectroscopia de energía dispersiva

sólo para sus polvos impurificados con 0.3% atómico y no encontraron señales aparentes directamente relacionadas con las impurezas metálicas. Tales resultados sostuvieron nuevamente que el ion de Ni^{2+} (radio iónico relativamente grande) había sido bien introducido en la red cristalina del óxido semiconductor, posiblemente de manera intersticial como ya se discutió anteriormente en este proyecto. En cambio, los espectros de los catalizadores con impurezas metálicas de radios iónicos mayores al níquel fácilmente mostraron señales que pertenecían estos iones, lo que indicó que estos iones estaban localizados cerca de la región superficial y no estaban incorporados en la red cristalina del TiO_2 debido a su radio iónico substancialmente grande comparado con el Ti^{4+} (Shojaie et al.^[57] confirman estos resultados); cabe destacar que es referente al material TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) con calcinación a $400^\circ C$, ya que en las muestras TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) sin tratamiento térmico y TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) con calcinación a $600^\circ C$, no se hace presente el Níquel, esto, porque, mediante el análisis EDS se observó que este catalizador está compuesto solamente de Ti, O y Fe debido a que se necesita un porcentaje mayor o igual al 1% para que cualquier elemento sea detectado a través de esta técnica.

Por otra parte, las intensidades de las señales de los elementos químicos originales del fotocatalizador mantuvieron el mismo comportamiento descrito hacía la variación de la temperatura de calcinación pero en contraste, el níquel pareció no seguir esa tendencia al en el último tratamiento térmico ya que decreció con respecto a su contraparte sin tratamiento térmico. Esta contradicción se explica simplemente con el área elegida para el análisis, la cual puede arrojar diferencias mínimas entre las mediciones realizadas por el equipo usado. Cabe señalar que este es un análisis puntual, es decir, sólo de la región que se selecciona y no un análisis global o total, además no es un análisis completamente fiable pero si es representativo del comportamiento mencionado.

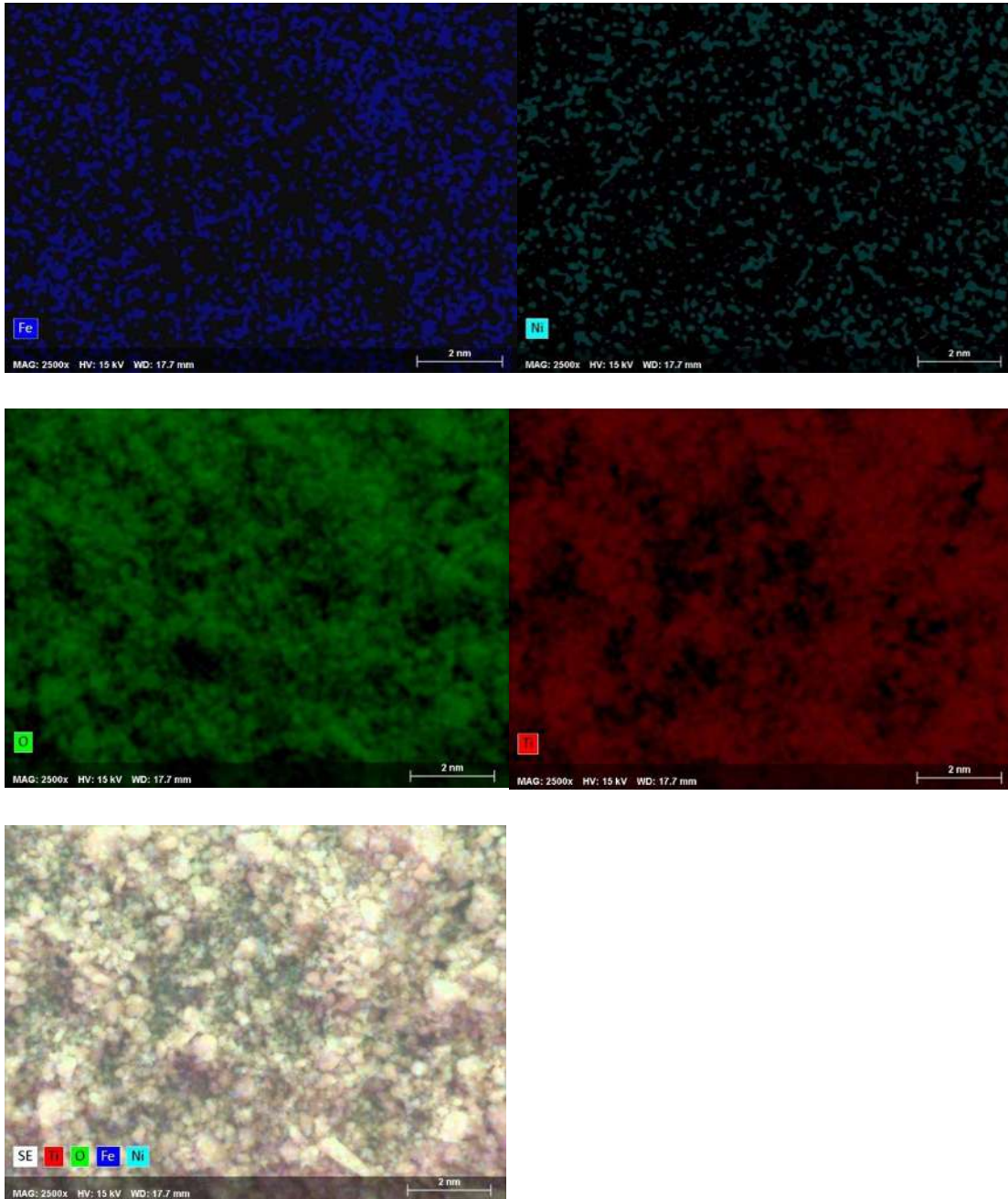


Figura 34 a. Micrografía del catalizador a.TiO₂ (0.10% Fe) (0.25% Ni) sin calcinación; b. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; d. Mapeo elemental en la micrografía.

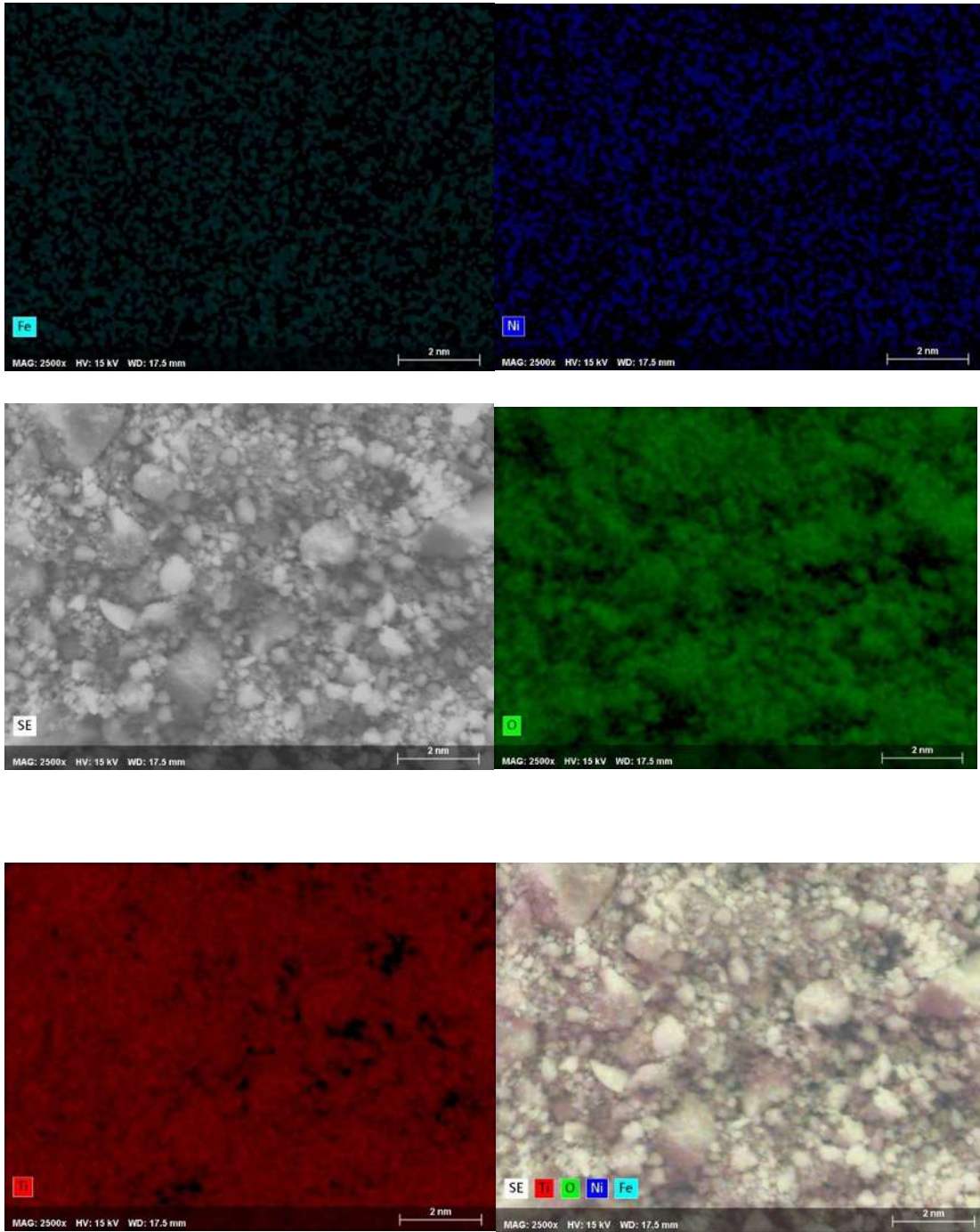


Figura 35 Micrografía del catalizador a. TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) con temperatura de calcinación de 400°C ; b. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; d. Mapeo elemental en la micrografía.

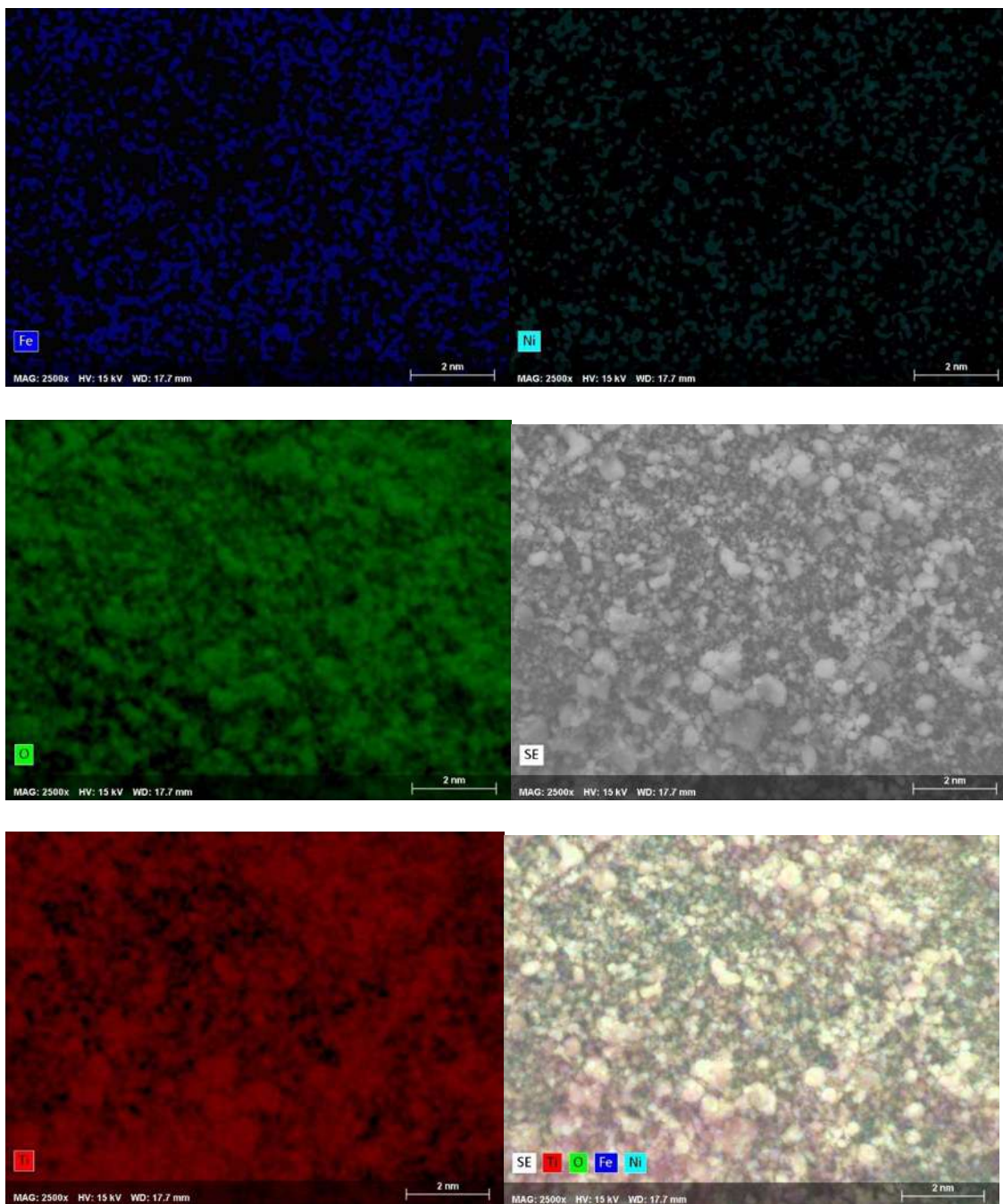


Figura 36 Micrografía del catalizador a. TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) con temperatura de calcinación de 600°C ; b. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; c. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; d. Mapeo elemental en la micrografía.

Tabla 5.- Contenidos relativos de los principales elementos químicos en los catalizadores puros analizados

Catalizador	TiO ₂ (0.10% Fe) Calcinación a T=600°C				TiO ₂ (0.25% Ni) sin calcinación a 400°C				TiO ₂ (0.05% Fe) (0.05% Ni) con calcinación a 600°C			
Elemento Químico	Ti	O	Fe	Ni	Ti	O	Fe	Ni	Ti	O	Fe	Ni
Porcentaje másico	52.03 814	62.3 812	0.21 435	0	54.7 143	58.0 749	0	0.20 54	51.6 423	58.7 351	0	0.22 60

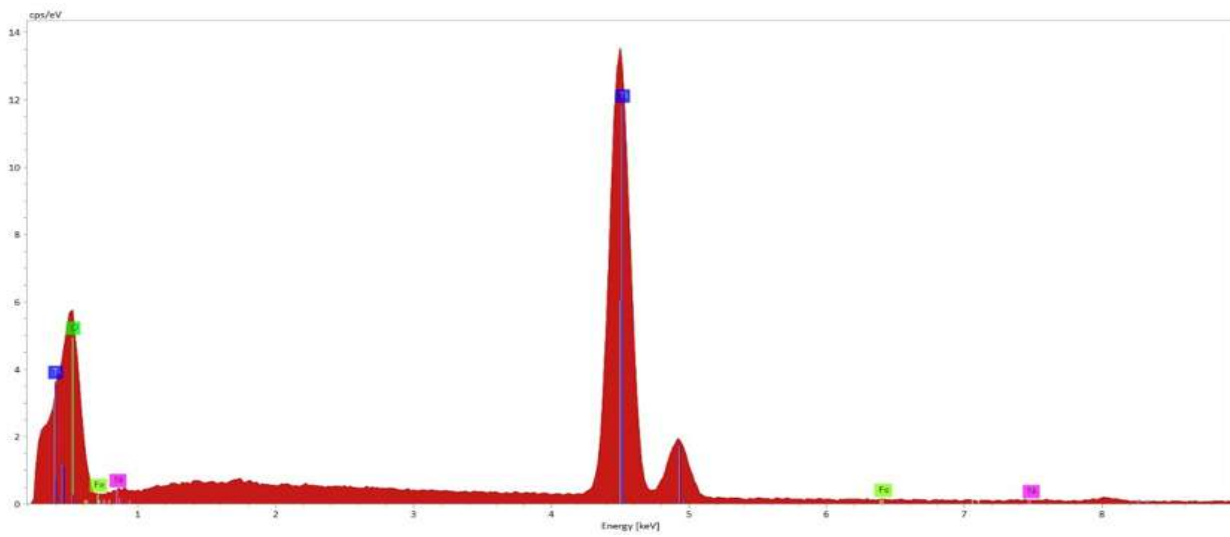
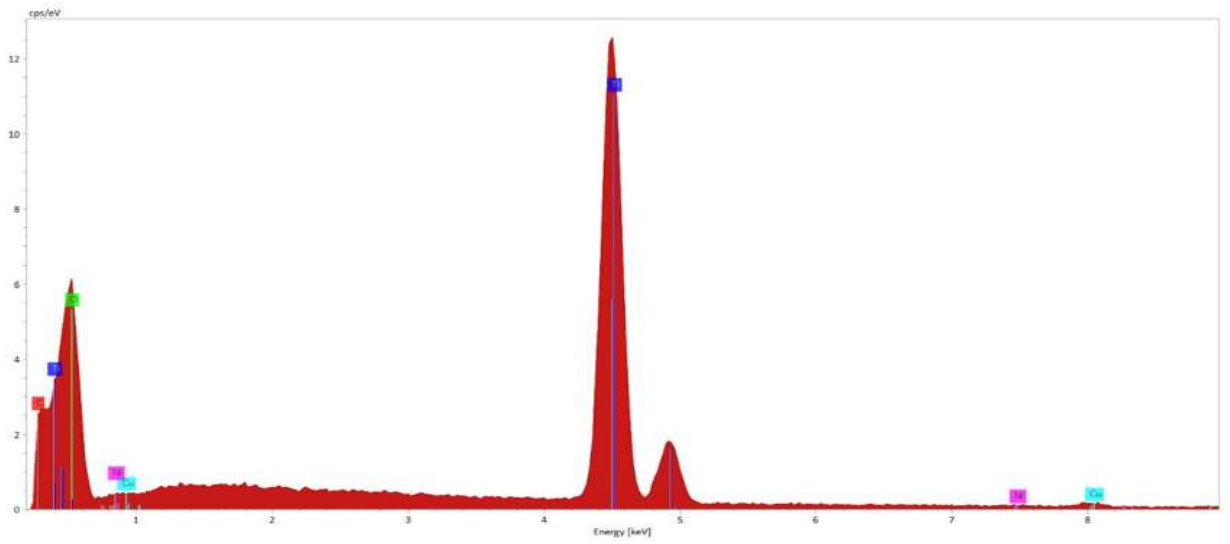
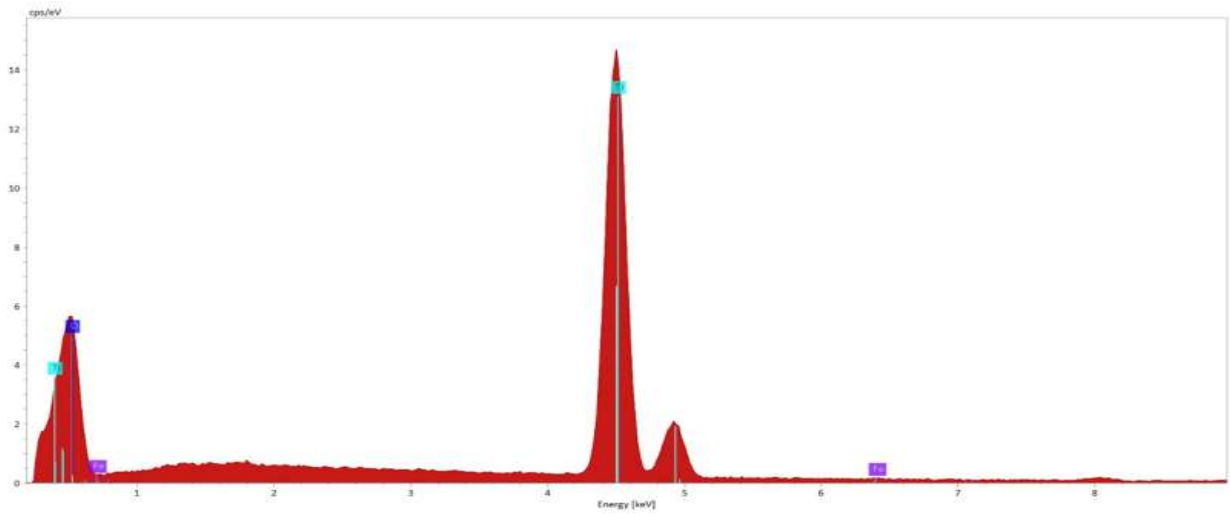


Figura 37.-Análisis elemental de los catalizadores: a. TiO_2 (0.10% Fe) con calcinación a $T=600^\circ\text{C}$; b. TiO_2 (0.25% Ni) sin calcinación; c. TiO_2 (0.05% Fe) (0.05% Ni) con calcinación a 600°C

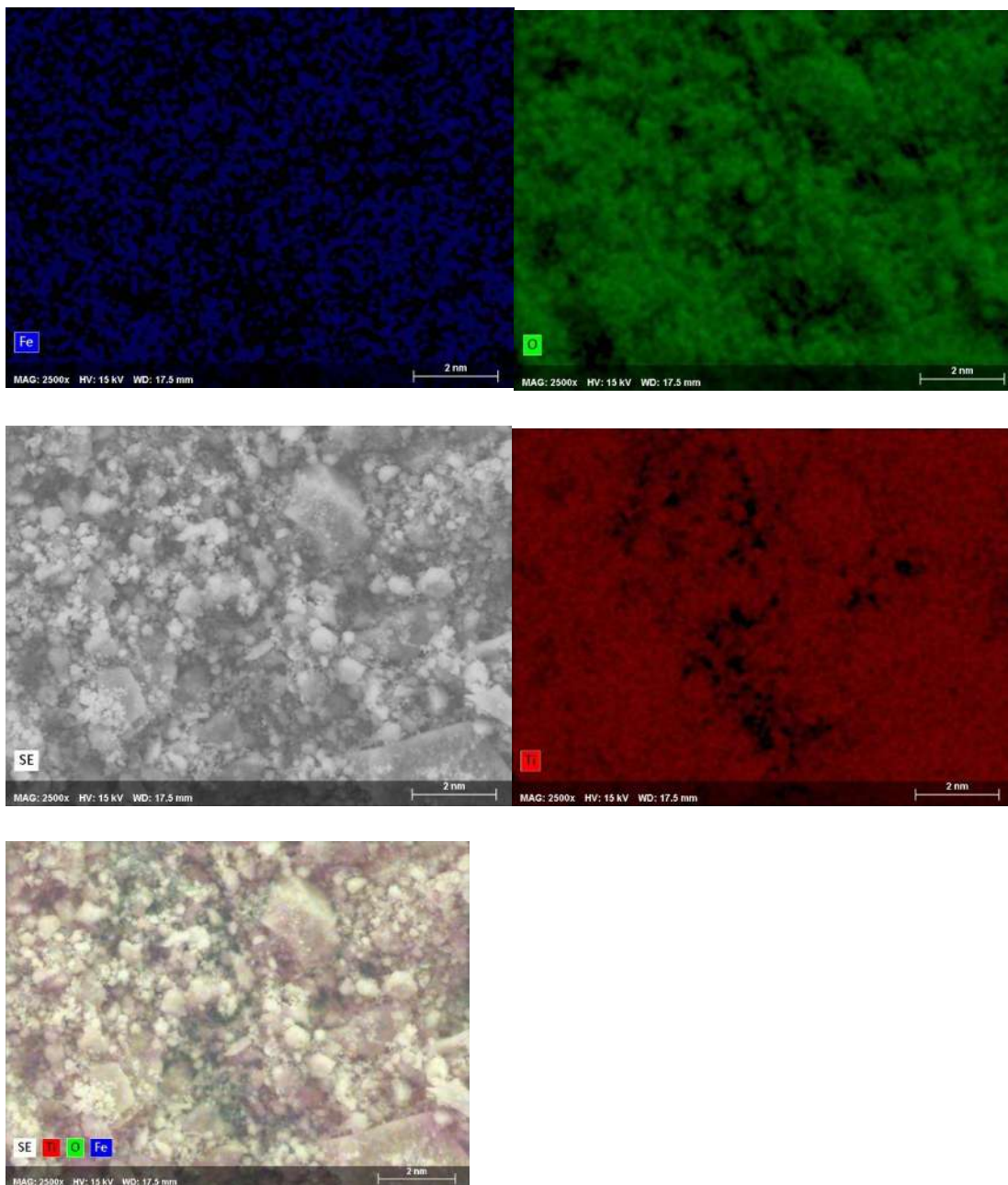


Figura 38.- Micrografía del catalizador a. TiO_2 (0.05% Fe) con temperatura de calcinación de 600°C ; b. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; d. Mapeo elemental en la micrografía

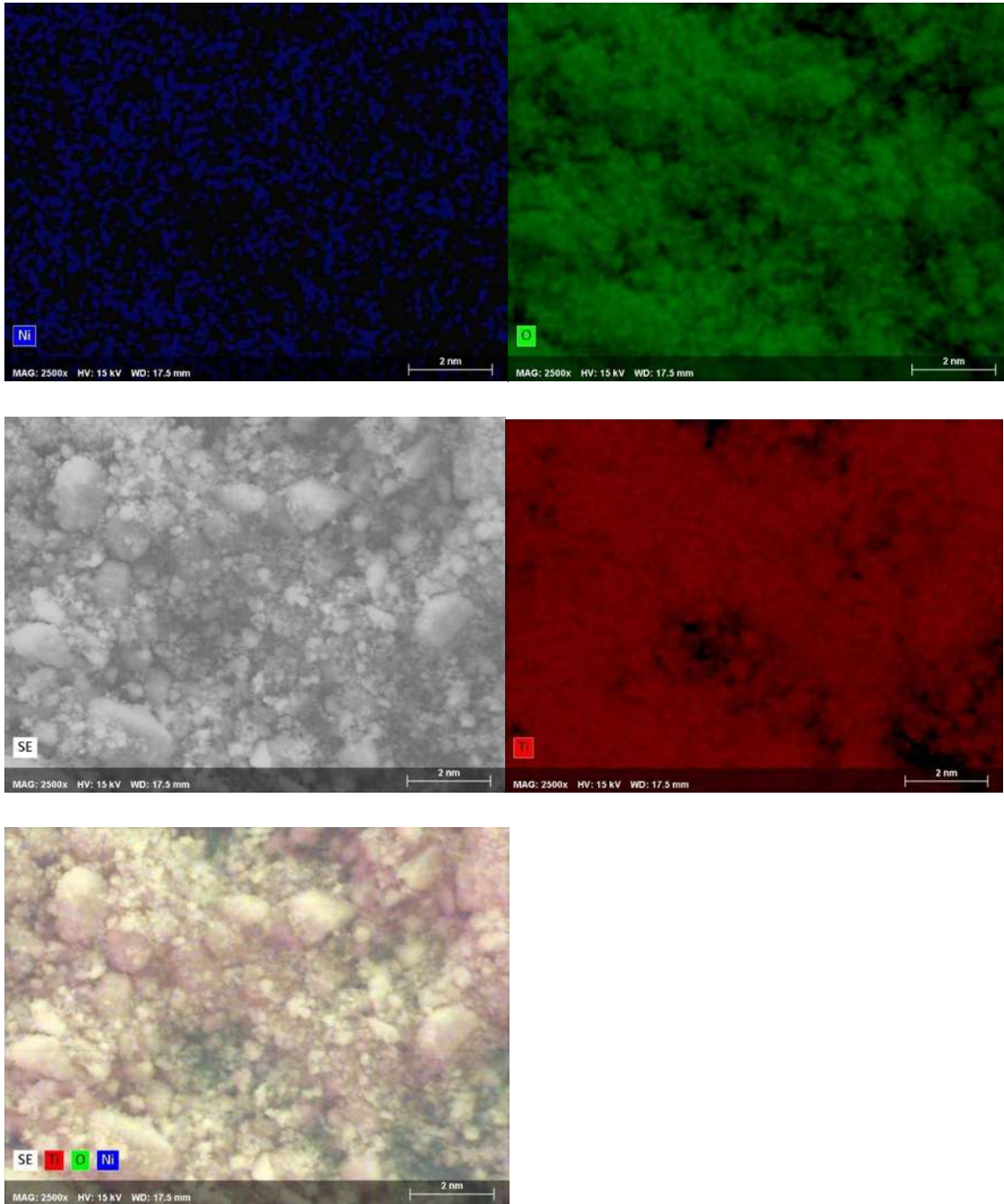


Figura 39.- Micrografía del catalizador a.TiO₂ (0.25% Ni) sin calcinación; b. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; d. Mapeo elemental en la micrografía.

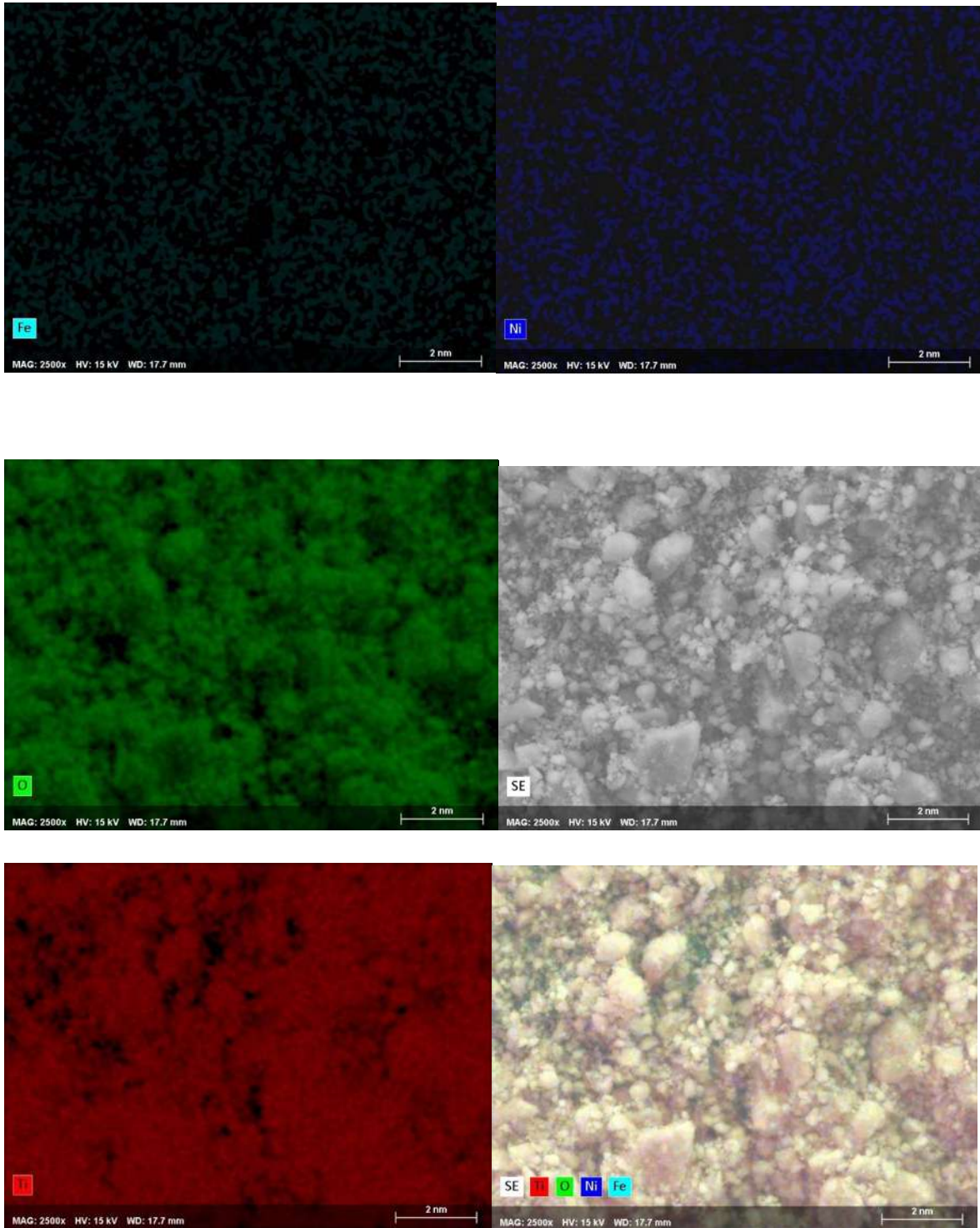


Figura 40.-Micrografía del catalizador a. TiO_2 (0.05% Fe) (0.05% Ni) con temperatura de calcinación de 600°C ; b. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; d. Mapeo elemental en la micrografía.

3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa

Para poder determinar el ancho de banda de absorción óptica (band gap) 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 [1, 6, 40, 42]:

$$E = \frac{h v}{\lambda} \quad \text{o} \quad E = \frac{1240.8371}{\lambda}$$

Ecuación. Ec 2 y Ec. 3

donde E es la energía del fotón, h es la constante de Planck (6.62607×10^{-34} J s), v es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ es la longitud de onda del fotón; en la ecuación (3), que es equivalente a la ecuación (2), 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 fotónica (de manera directa con la ecuación 3), lo cual da como resultado una serie de espectros como los mostrados en la Figura 41.

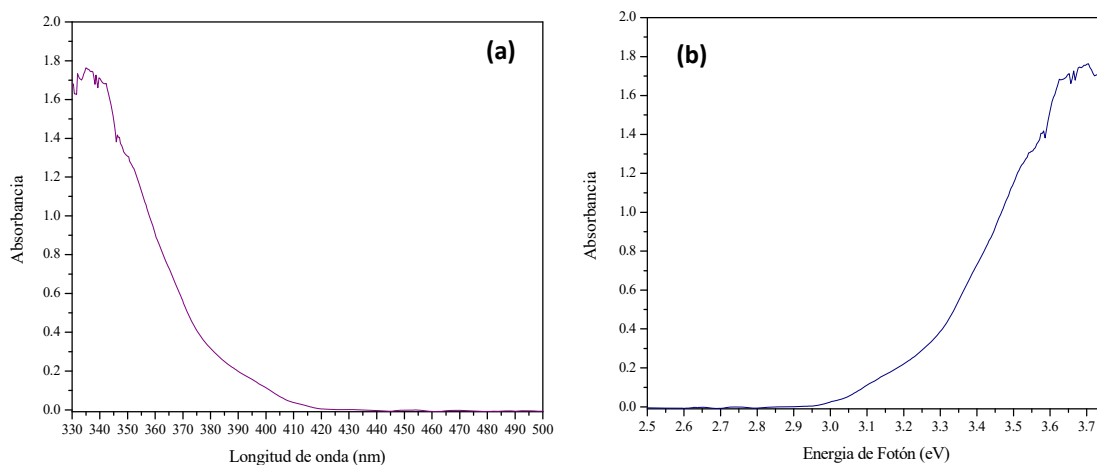


Figura 41 Espectros de Reflectancia Difusa en función de (a) longitud de onda y (b) energía fotónica.

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 42.

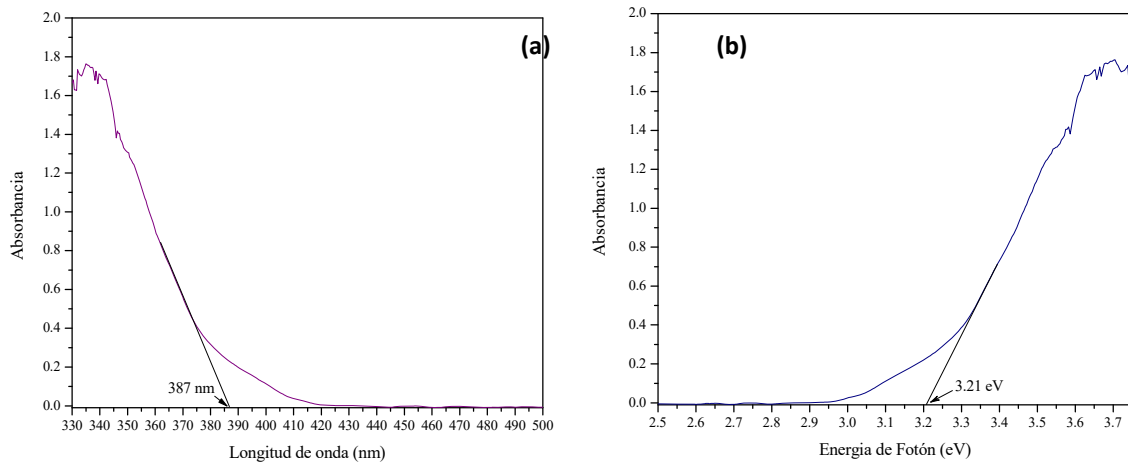
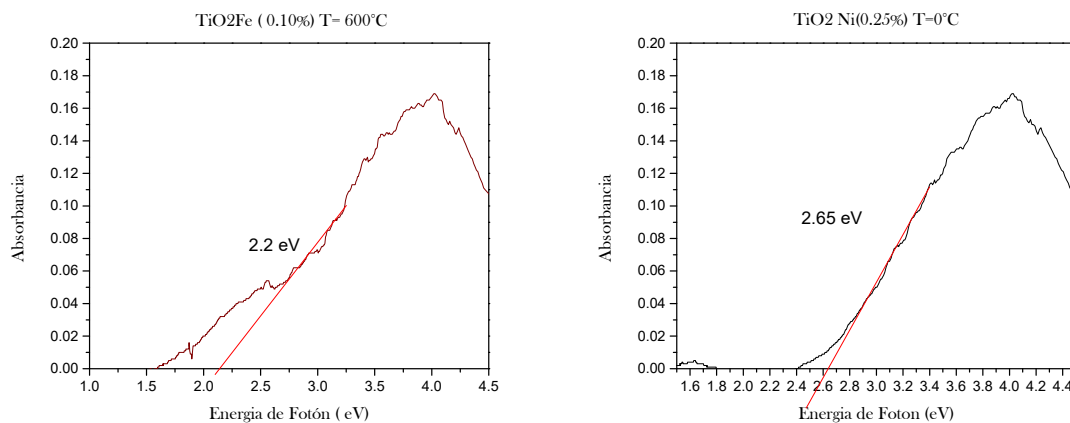


Figura 42 . Construcciones geométricas para determinar el ancho de banda de absorción óptica en función de (a) longitud de onda y (b) energía fotónica.



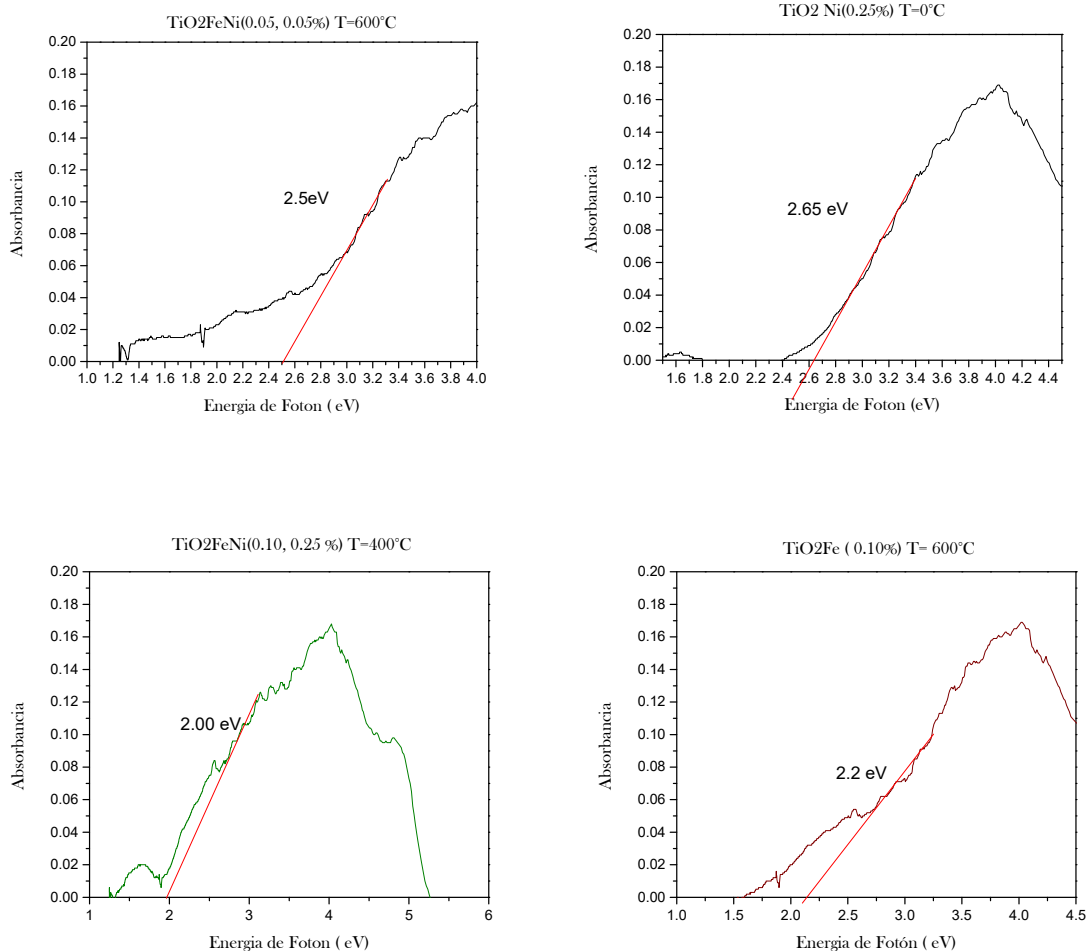


Figura 43.- Construcciones geométricas para determinar el ancho de banda de absorción óptica en función de (a) longitud de onda y (b) energía fotónica.

Tabla 6.- Muestras estudiadas con Band Gap

Catalizador	T_{calc} (°C)	Band Gap (eV)
TiO ₂ -Fe (0.10%)	600	2.2
TiO ₂ Ni (0.25%)	--	2.65
TiO ₂ -NiFe (0.05,0.05%)	600	2.5
TiO ₂ -NiFe (0.25,0.10%)	--	2.28

TiO ₂ -NiFe (0.25,0.10%)	400	2.00
TiO ₂ -NiFe (0.25,0.10%)	600	1.6

El color en los semiconductores impurificados es un indicador que puede confirmar que están absorbiendo luz visible.^[50, 51] Además, Uhm et al.^[52] indicaron que el brillo del color afecta los umbrales de absorción de luz del espectro UV-Vis y que es muy probable que el fotocatalizador de TiO₂, blanco originalmente, cambie a amarillo debido al desplazamiento en la absorción de la luz hacia la zona de luz visible por causa de la adición de níquel.^[52] Controversialmente, se distinguió una coloración en los óxidos semiconductores impurificados sintetizados que se volvía más fuerte conforme aumentaba la cantidad de la impureza metálica en éstos, con la cual se pudo haber asumido que se tendría una mayor absorción de luz visible en estos materiales pero no obstante, no se observó tal cuestión en el TiO₂ dopado que se sintetizó y ello reafirmó la creencia de que los niveles de la impurificación en los polvos producidos eran muy pequeños para ver una absorción de luz visible considerable.

La absorción extendida dentro de la región de luz visible para las muestras dopadas de TiO₂ ha sido explicada en términos de la excitación de los electrones de los iones del agente usado para dopar al catalizador y que después se dirigen hacia la banda de conducción del TiO₂, esto es, un metal que transfiere carga a la banda de conducción del fotocatalizador. Las impurezas que entran en la red cristalina del semiconductor en cuestión forman nuevos niveles de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción o dentro del “band gap” del TiO₂. Particularmente, en la absorción mejorada en la región de luz visible de los polvos de TiO₂ dopados con níquel y hierro se puede considerar que está involucrada la excitación de los electrones del orbital 3d de este ion que dopan al catalizador para luego moverse hacia la banda de conducción, de acuerdo a su respectivo nivel de energía.^[53, 51]

Debe tenerse cuidado en no elegir un ion que no sea más electropositivo que el titanio ya que el espectro se movería hacia longitudes de onda más cortas (incrementa el valor de la energía del “band gap”), comparadas con el espectro del material puro. La banda de valencia del polvo de TiO₂ se estabilizaría más con el ion de la impureza. En el catalizador puro la excitación ocurre desde la banda de valencia (principalmente formada por los orbitales 2p de los aniones de óxido) hacia la banda de conducción (principalmente formada por los orbitales 3d de los cationes de Ti⁴⁺).^[54]

4. Determinación del punto isoelectrico

Las figuras 47 y 48, muestran la evolución de la movilidad electroforética de las suspensiones a medida que el pH cambia desde 2 hasta 10. De forma general se observa que en ambas figuras se presenta un punto en el cual se tiene una movilidad cero de las partículas, el cual se denomina punto isoelectrico (IEP). Los valores encontrados en bibliografía, son consistentes a aquellos encontrados en otros estudios, los cuales se enlistan en la tabla 3, tomando en cuenta que estos valores son TiO₂ sin impurificación con metales de transición.

Tabla 7. Diferentes valores del IEP, encontrados en la bibliografía.

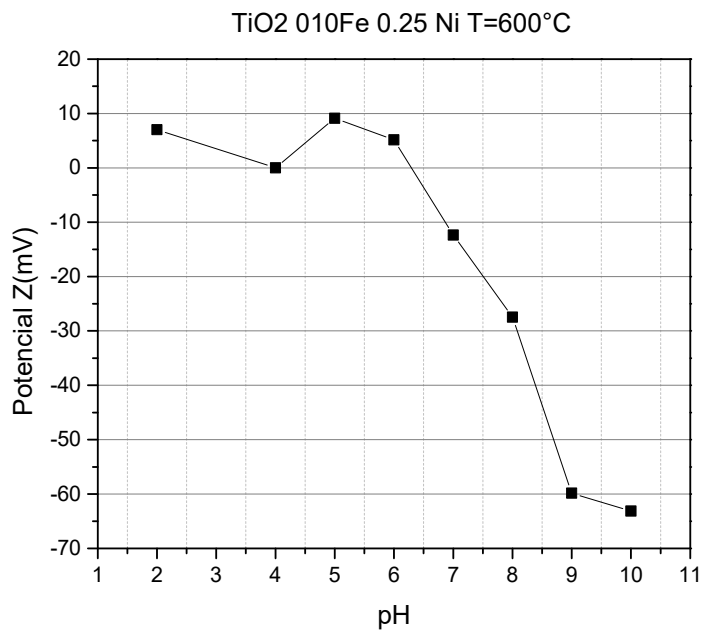
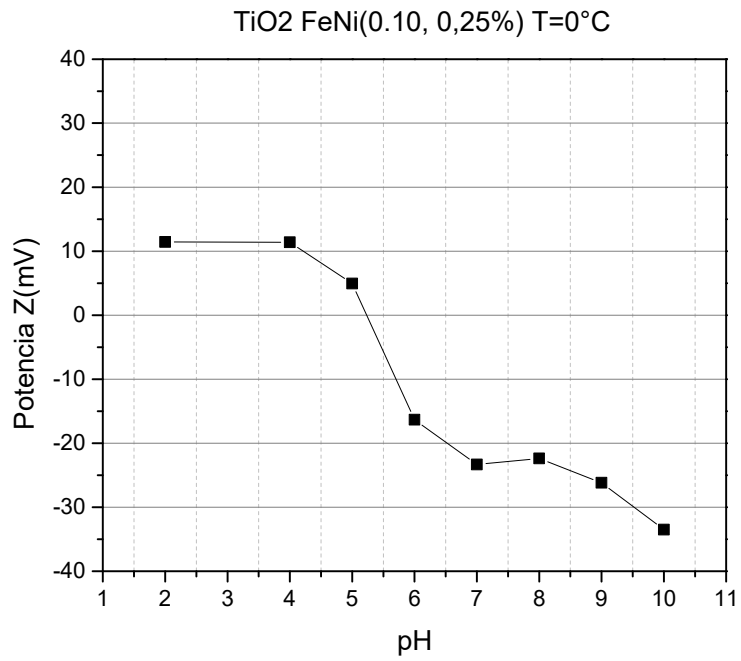
Material	IEP	Referencia
TiO₂ Degussa P25	6.3, 6.2, 7, 6.5	Kosmulski (2009), Suttiponparnit <i>et al.</i> (2010), Fernández (2003), Mansilla <i>et al.</i> (2001)
TiO₂ Aldrich	2, 2.9	Mansilla <i>et al.</i> (2001), Kosmulski (2009)

A valores de pH menores a los correspondientes del punto isoelectrico, se observa que las partículas presentan un potencial Z positivo (carga positiva) y a valores de pH mayores del punto isoelectrico, se observan potenciales Z negativos (cargas negativas).

Para el catalizador $\text{TiO}_2\text{FeNi}(0.10,0.25\%)$ $T=0^\circ\text{C}$ que encontró que su punto isoeléctrico es en un IEP de 5.2

Tabla 8.- Resultados del Punto isoeléctrico de las muestras.

Muestras	Potencial Z (IEP)
$\text{TiO}_2\text{FeNi}(0.10,0.25\%)$ $T=0^\circ\text{C}$	5.2
$\text{TiO}_2\text{FeNi}(0.10,0.25\%)$ $T=600^\circ\text{C}$	6.2
$\text{TiO}_2\text{Fe}(0.10\%)$ $T=600^\circ\text{C}$	2,7.4
$\text{TiO}_2\text{Ni}(0.25\%)$ $T=0^\circ\text{C}$	5.3
$\text{TiO}_2\text{FeNi}(0.05,0.05\%)$ $T=600^\circ\text{C}$	2,6.1



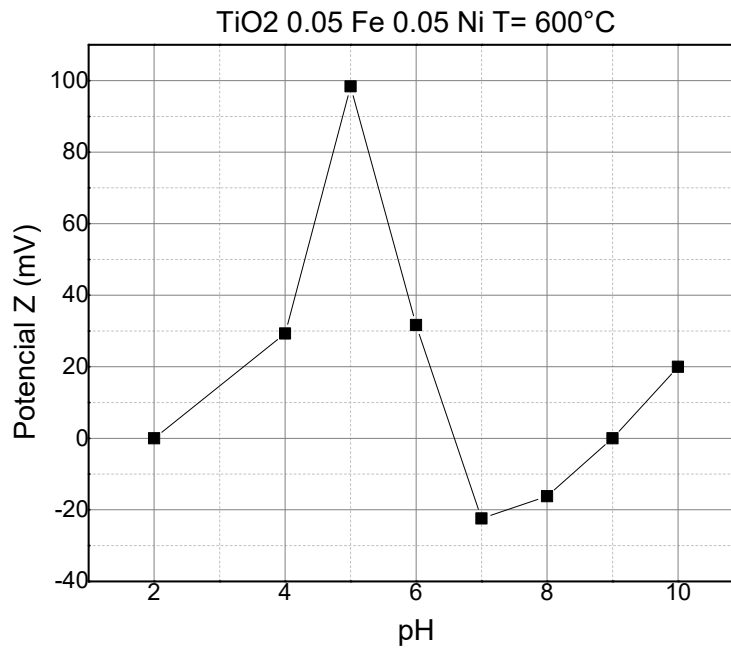
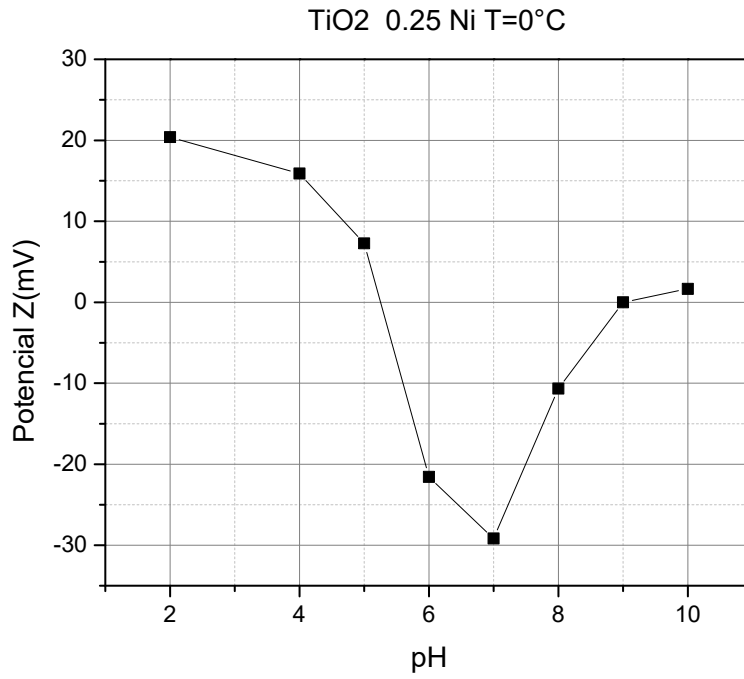


Figura 44 Potencial Z de muestras, TiO₂Ni(0.25%) T=0°C, TiO₂FeNi(0.05,0.05%) T=600°C

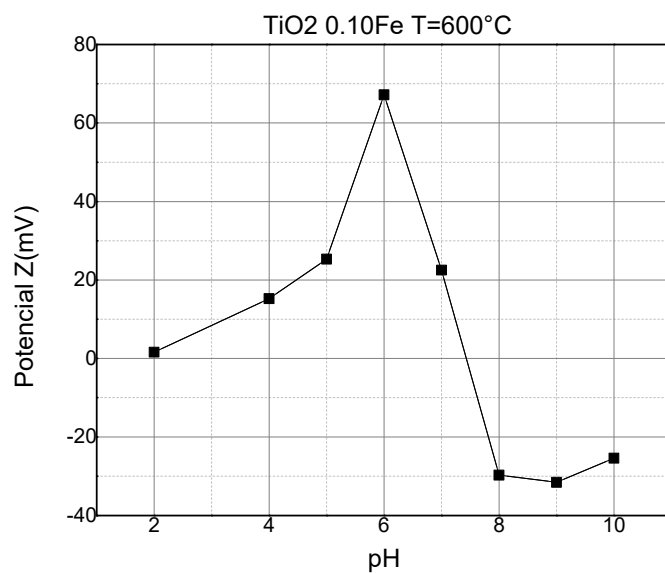


Figura 45 Potencial Z de muestras TiO₂FeNi(0.10,0.25%) T=0°C, TiO₂FeNi(0.10,0.25%) T=600°C TiO₂Fe(0.10%) T=600°C, TiO₂Ni(0.25%) T=0°C, TiO₂FeNi(0.05,0.05%) T=600°C

Estudios han demostrado que el potencial zeta de las partículas depende de varios factores como la composición química de las superficies de las partículas. La composición del disolvente circundante, el medio ambiente. Valor de pH e iones en la suspensión. Cabe destacar que las Nano partículas de TiO₂ Muestra una amplia gama de propiedades ópticas y de adsorción de superficie; dependen de sus formas y tamaños que se correlacionen con la actividad fotocatalítica.

La prueba del potencial zeta ayudo a determinar cómo las condiciones de preparación afectan las propiedades de carga superficial de las nano partículas de TiO₂.

La presencia de dobles IEP es de gran importancia para la aplicación fotocatalítica. Comparado con el potencial zeta negativo de la mayoría de las nanopartículas de TiO₂ alrededor del pH neutro, el potencial zeta positivo único alrededor del pH neutro sugiere que las nanopartículas de TiO₂ obtenidas de Ti (OBU) pueden mejorar la adsorción de contaminantes orgánicos aniónicos en la superficie y, por lo tanto, mejorar la Eficacia fotocatalítica de contaminantes orgánicos aniónicos. [50].

5. Actividad Fotocatalitica

Los resultados de la evaluación fotocatalítica de los distintos tipos de TiO_2 sintetizados fueron expresados e interpretados en términos de la degradación del colorante AA9 para las concentraciones de (TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}0.10\% \text{Ni} 0.25\%$, $\text{TiO}_2\text{-Fe}1.4245\% \text{Ni}0.25\%$) y rodamina B que pudieron conseguir estos materiales producidos. Cabe señalar que todas las valoraciones de los polvos sintetizados se realizaron bajo las mismas condiciones de trabajo con el fin de poder comparar los resultados que arrojaron estas pruebas.

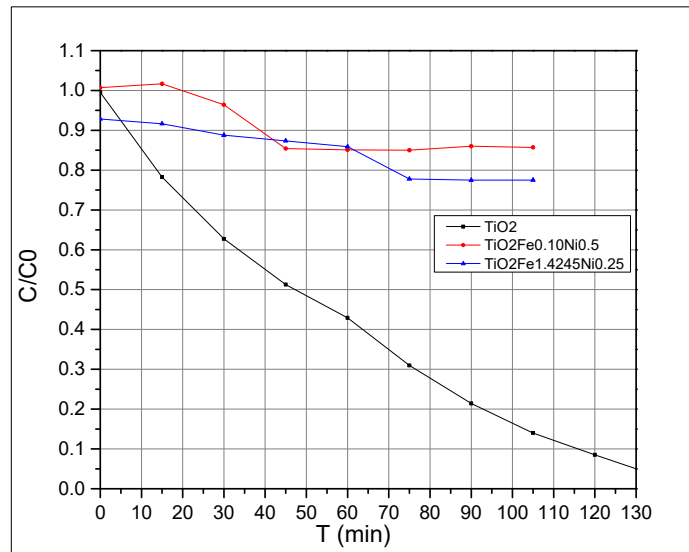


Figura 46 .-Actividad Fotocatalitica con lámpara UV, de muestras TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Fe}0.10\text{Ni}0.5$ $\text{TiO}_2\text{-Fe}1.4245\text{Ni}0.25$ sin tratamiento térmico, AA9.

Los resultados de la degradación fotocatalítica del colorante con la muestra de TiO_2 puro mostros a simple vista una degradacion casi completa en un tiempo de 120 min, (no muy lejos de la degradación total). Seguido del catalizador **$\text{TiO}_2\text{-Fe}1.4245\text{Ni}0.25$ sin tratamiento térmico**, en este caso con una degradación menor, donde alrededor de los 100min, ya no tuvo cambio. El gran resultado del catalizador TiO_2 fue atribuido a la presencia de la fase cristalina anatasa, un alto contenido de la fase anatasa da lugar a más

actividad fotocatalítica.^[27] Por otro lado, la pobre actividad de los catalizadores (**TiO₂-Fe_{1.4245}Ni_{0.25}** y **TiO₂-Fe_{0.10}Ni_{0.5}**) **sin tratamiento térmico**, y se relacionó con el bajo contenido de la fase anatasa asociado a la intensidad del pico principal de esta fase cristalina en los patrones de difracción de los rayos X; a medida que aumentó la intensidad del pico en cuestión se obtuvo mejor actividad fotocatalítica en los óxidos semiconductores puros.

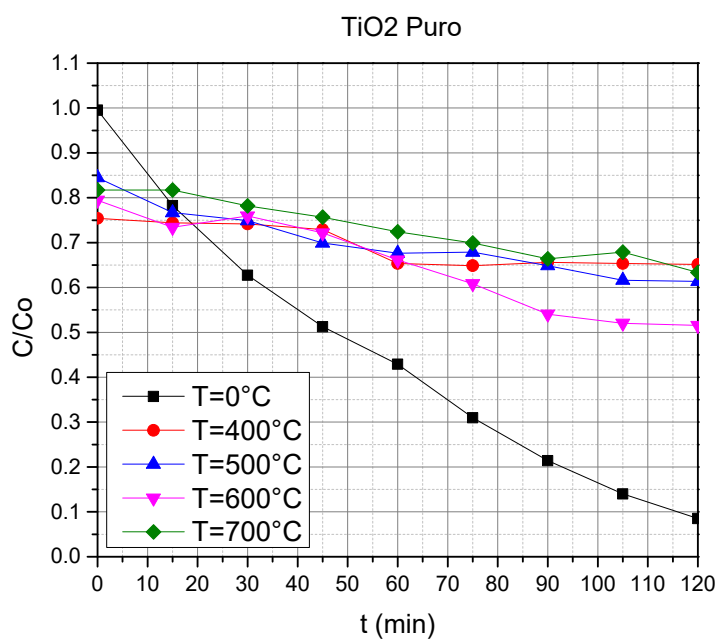


Figura 47 Fotodegradaciones del TiO₂ calcinado a distintas temperaturas con lámpara Luz Visible

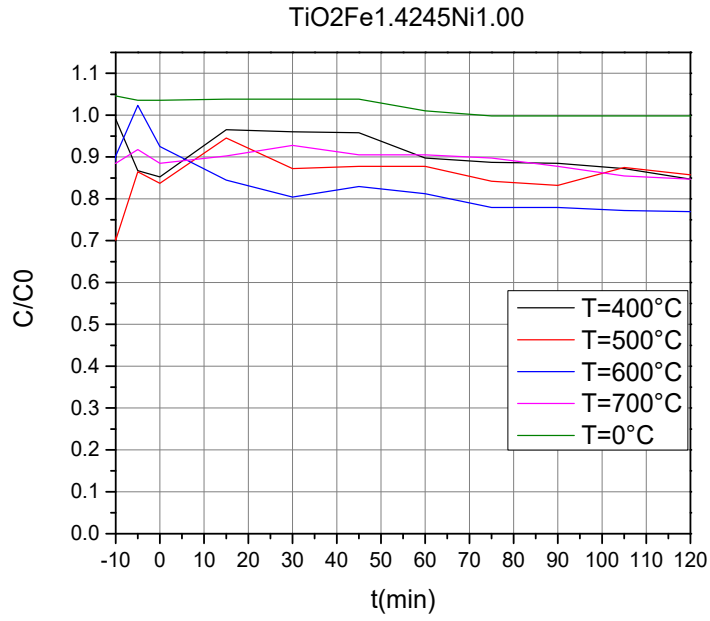


Figura 48.-Fotodegradaciones del TiO₂ dopado con 1.4245%Fe y 1.00%Ni calcinado a distintas temperaturas con lámpara UV

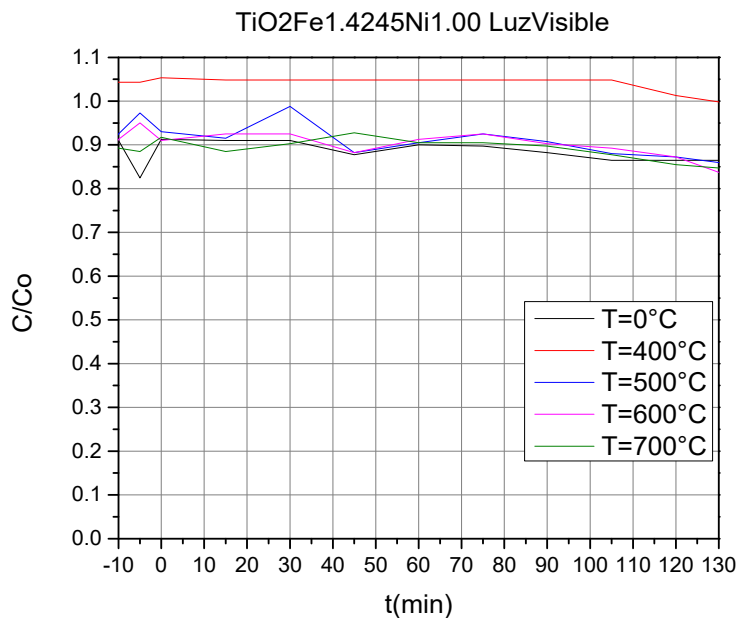


Figura 49.- Fotodegradaciones del TiO₂ dopado con 1.4245%Fe y 1.00%Ni calcinado a distintas temperaturas con lámpara Luz visible

En esta Figura se observa que el catalizador con la actividad más alta es el calcinado a 500°C, el cual degrada el 100% del AA9 en 60 minutos de reacción, seguido del calcinado a 400°C (100% de degradación en 75 min), 600°C (97.77% de degradación en 90 min) y 700°C (20.25% de degradación en 90 min). Según lo observado en las Figuras 7.16 y 7.17 puede apreciarse que el aumento en la concentración de hierro provoca una disminución en la actividad fotocatalítica para todas las temperaturas de calcinación, particularmente para la muestra calcinada a 700°C.

Al comparar los difractogramas de las muestras al 0.05% y 0.10% Fe-TiO₂ calcinadas a 500°C puede verse un aumento en la definición del pico principal con el aumento en la concentración de hierro, sin embargo ello no se reflejó en un aumento en la actividad fotocatalítica; por otra parte, se tuvo una disminución del área superficial específica con el aumento en la concentración de hierro (138.914 m²/g para el 0.05% Fe-TiO₂ y 108.352 m²/g para el 0.10% Fe-TiO₂), lo cual contribuyó al decremento de la actividad fotocatalítica de la muestra dopada al 0.10% mol de Fe.

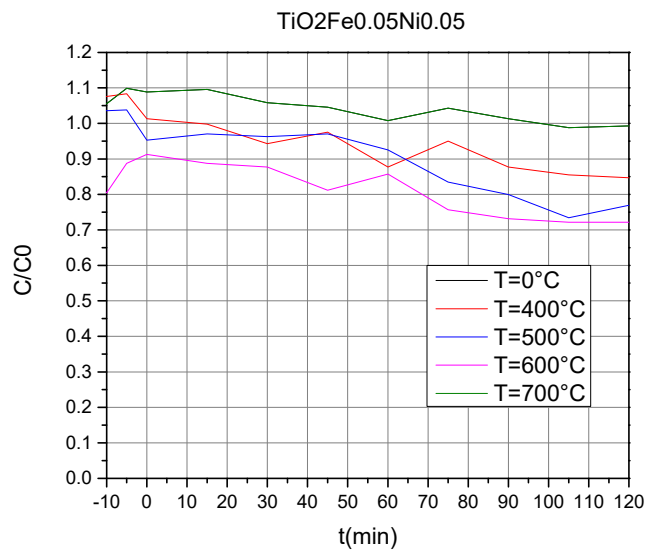


Figura 50.-Fotodegradaciones del TiO₂ dopado con 0.05%Fe y 0.05%Ni calcinado a distintas temperaturas con lámpara UV.

A continuación se presentan las curvas de actividad fotocatalítica de las muestras al 0.10% Fe-TiO₂.

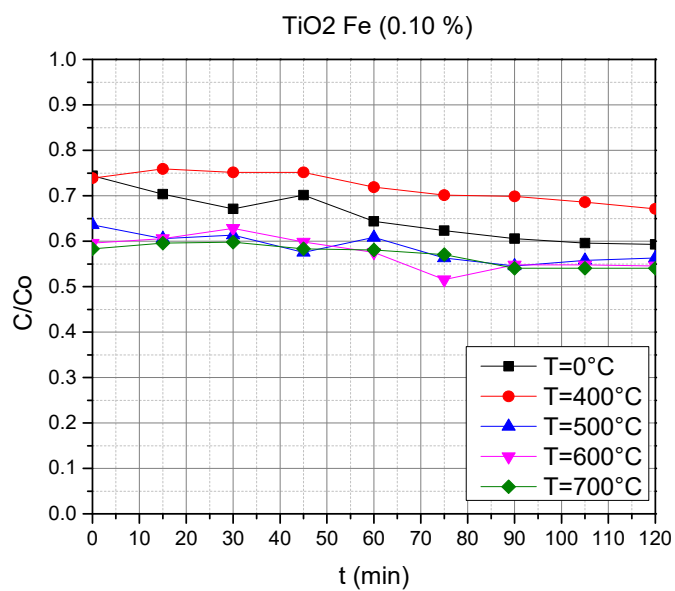


Figura 51.-Fotodegradaciones del TiO₂ dopado con 0.10%Fe calcinado a distintas temperaturas con lámpara Luz Visible

En esta Figura se observa que el catalizador con la actividad más alta es el calcinado a 600°C, el cual degrada el 50% de rodmina B en 120 minutos de reacción, seguido del calcinado a 700°C (48% de degradación en 120 min), 0°C (40% de degradación en 120 min) y 400°C (33% de degradación en 120 min). Según lo observado en las Figuras 7.

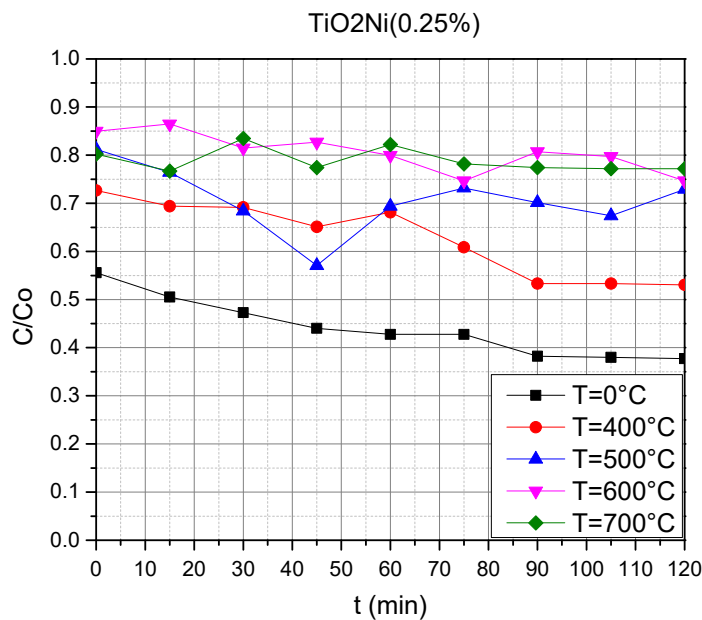


Figura 52.- Fotodegradaciones del TiO₂ dopado con 0.25%Ni calcinado a distintas temperaturas con lámpara Luz Visible

Los diferentes tipos de TiO₂ impurificado con 0.25% másico de níquel fueron mucho más distintos a sus antecesores. El resultado del polvo TiO₂ 0.25-NI-0 se atribuyó en, primera instancia, a la adsorción conseguida y en segundo lugar, pero más importantemente ya que porcentaje de degradación fue 62%, que es mucho mayor a la de los demás muestras de esta clase. El orden de relevancia en la degradación con los catalizadores que fueron calcinados fue de la forma TiO₂-0.25-Ni-400<TiO₂-0.25-Ni-500<TiO₂-025-Ni-600<TiO₂-0.25-Ni-700, donde esto fue explicado con el incremento de la intensidad del pico principal

de esta fase anatasa, según la DRX., relacionado con la temperatura del tratamiento térmico.

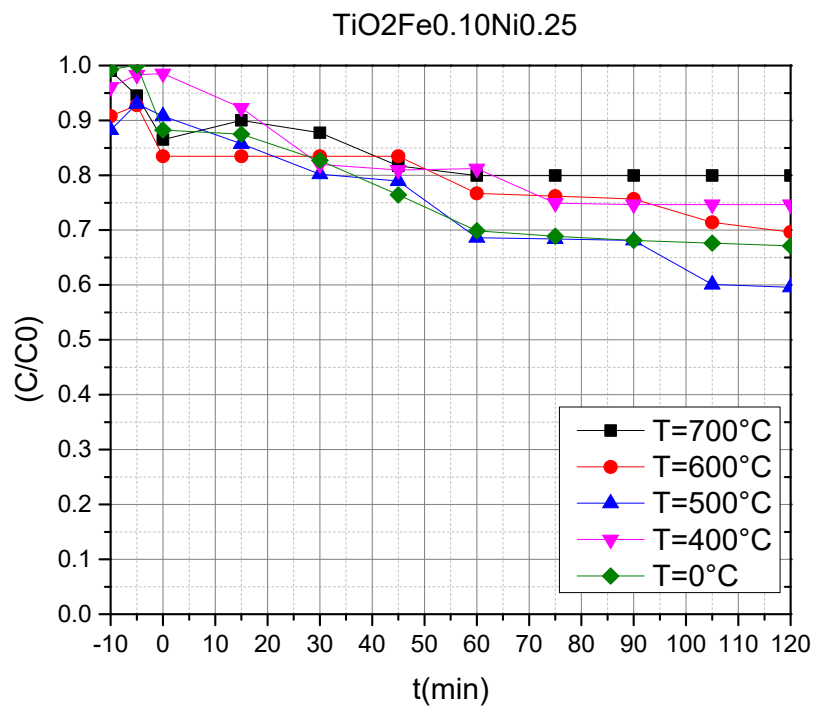


Figura 53.-Fotodegradaciones del TiO₂ dopado con 0.10%Fe y 0.25%Ni calcinado a distintas temperaturas con lámpara UV.

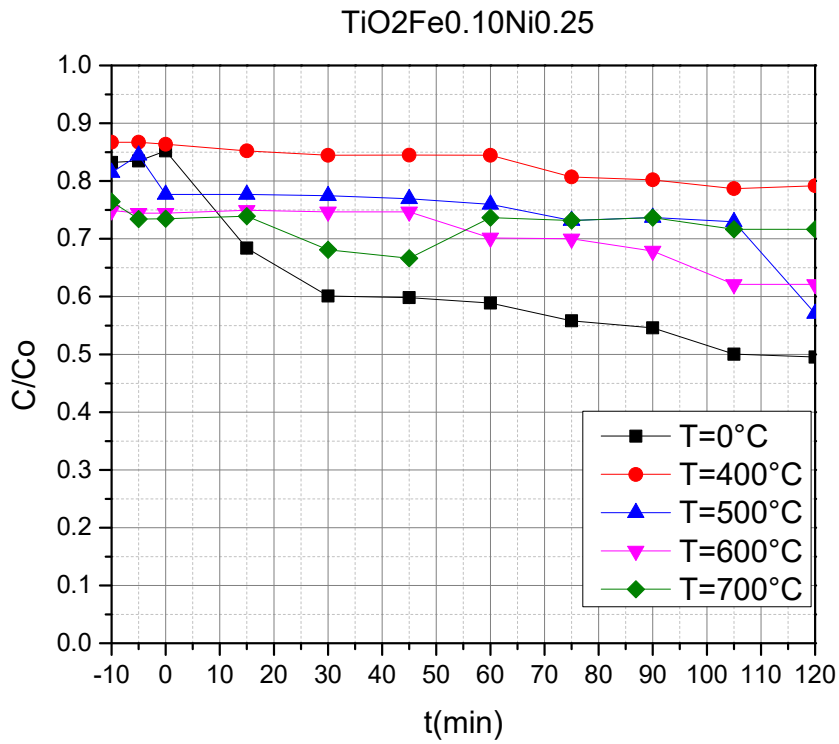


Figura 54.-Fotodegradaciones del TiO₂ dopado con 0.10%Fe y 0.25%Ni calcinado a distintas temperaturas con lámpara Luz Visible

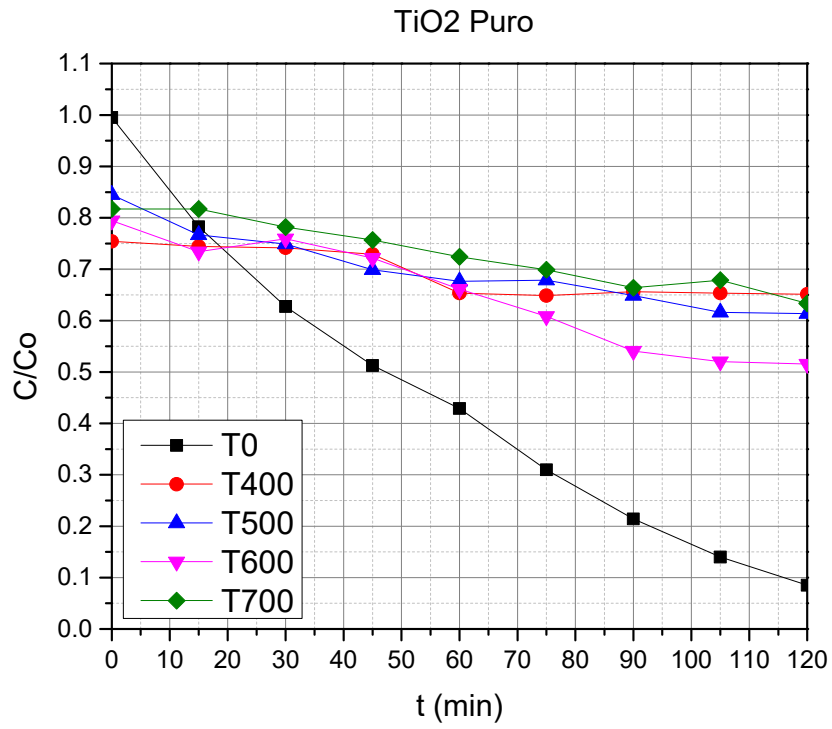


Figura 55.-Fotodegradaciones del TiO₂ puro Luz UV calcinado a distintas temperaturas con lámpara UV.

CAPITULO 5.

1. CONCLUSIONES.

1. Se logró sintetizar catalizadores de TiO_2 dopado con hierro y níquel a concentraciones de (0.05%, 0.10% y 1.4245%) y (0.05%, 0.25% y 1.00%) mediante el método sol-gel asistido por microondas.
2. Se conocieron las características estructurales, morfológicas y ópticas de los catalizadores en polvo a través de distintas técnicas de caracterización.
3. Se observó que a mayor temperatura de calcinación las partículas del material tienen mayor tendencia a aglomerarse; además, la forma de las partículas de los catalizadores TiO_2FeNi sintetizadas a través de esta técnica es irregular.
4. La foto degradación del colorante azul ácido 9 y Rodamina a una concentración de 20 mg/L (o 20 ppm), la mejor degradación se dio TiO_2 (0.10% Fe) (0.25% Ni) sin calcinación, se observó la formación de la fase anatasa, la cual es necesaria para nuestro proceso de degradación.
5. Fe^{3+} y Ni^{2+} se pueden introducir en la red de TiO_2 , y los niveles de impureza se generan en su intrínseca band gap.
6. La Fuerte absorción en la región de luz visible implica que el TiO_2 modificado con metal es activado por visible, pueden crearse electrones y agujeros más fotogenerados y ligeros.
7. Los Resultados de FTIR muestran cambio de bandas en el número de onda más bajo debido al oxígeno, Vacantes y defectos. El dopaje de los metales de transición. Disminuye la banda óptica de TiO_2 . La óptica más baja la banda se observa en la muestra de TiO_2 0.10Fe 0.25Ni T=600°C, es decir, 1.6 eV.
8. En el presente estudiado, la muestra de TiO_2 0.25% Ni sin tratamiento térmico es el fotocatalizador más eficaz.

2. BIBLIOGRAFIA.-

- [1] M.N. Chong B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. Water research 44 (2010) 2997-3027
- [2] M.Y. Abdelaal^{a,b}, R.M. Mohamed^{a,c}. Journal of Alloys and compounds 576/(2013)/201-207.
- [3] L. M. Torres García, Efecto del dopaje de Indio y Níquel en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de los polvos nanometricos de titania preparado por Sol-Gel.
- [4] http://appl.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/06_agua/cap.6_2.html
- [5] <http://platea.pntic.mec.es/~aabddias/webs0505mundo/agua/usos-del-agua.html>.
- [6] [J. Grzechulska., A. W. Morawski Applied Catalysis B: Environmental 36 \(2002\) 45-51](#)
- [7] J.J. Rodríguez, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.A. Zazo, G. Pliego y S. Blasco Aplicación del proceso fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid
- [8] [F.O.Roble, J.C.T. Rojo., M. S. Bas. Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminante.](#)
- [9] [X. Domenech, W.F. Jardim, M.I. Litter.](#) Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes.
- [10] C. J. Escudero Santiago, "Caracterización de un reactor tubular para la degradación fotocatalítica de herbicidas". Univ. Del Mar.
- [11] S.M. Gupta., M. Tripathi Chinese Science Bulletin (2011), 56: 1639-1657
- [12] D.A. Hanaor., C.C. Sorrell. J. Mater Science (2011), 46: 855-857.
- [13] U. Caudillo-Flores, "Estudio comparativo de la síntesis de TiO₂, por los métodos sol-gel convencional y sol-gel catalizado por microondas", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UMSNH, 2011.
- [14] A. Lewis Ford., Roger A. Freedman, Física universitaria: con física moderna, Volumen 2.
- [15] M.C. I. Hernandez R., Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador, 2003 U.V.

- [16] G.F. Tian Photoactivity J. Phys Chem. C 112 (2008) 3083-3089.
- [17] Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Texto colectivo de red CYTED VIII-G, Gráfica 12 y 50, 2001.
- [18] Y. L. Pang, A. Z. Abdullah, Journal of hazardous, 2012, 235-236, 326-335.
- [19] G. N. Shao, S-J.Jeon, M.S. Haider,N.Abbass, H.T.Kim.2016, Journal of Colloid and Interface Science, 474, 179-189.
- [20]] www.agua.org.mx {04/01/2017}
- [21] Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador, M. C. Israel Hernández Romero, 2003, U. V.
- [22] The handbook of environmental chemistry, volume 9, Hatice Atacag Erkurt, Springer, 2010
- [23] Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Texto colectivo de red CYTED VIII-G, Gráfica 12 y 50, 2001.
- [24]* J.J. T. Fernandez, Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO₂, Fe/ TiO₂, Pt/ TiO₂, 2012.
- [25] M.N. Chong^{a,b}, B.Jin^{a,b,c},C.W.KChow^c,C. Saint^c. Water Research 44 (2010) 2997-3027.
- [26] S.M. Gupta., M. Tripathi Chinese Science Bulletin (2011), 56: 1639-1657
- [27] D.A. Hanaor., C.C. Sorrell. J. Mater Science (2011), 46: 855-857
- [28] J. Winkler, "Titanium Dioxide", Vincentz Network, Hannover, Germany, 2003.
- [29] U. Caudillo-Flores, "Estudio comparativo de la síntesis de TiO₂, por los métodos sol-gel convencional y sol-gel catalizado por microondas", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UMSNH, 2011.
- [30] Walters, Santillo y Johnston., El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales, Greenpeace 2005.
- [31] Opinion of the European Union's Scientific Committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers concerning Acid Blue 9, 2004. http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sccp/documents/out261_en.pdf.
- [32] J. Tao, M. Yang., J Chain, J. S. Pan, Y.P. Feng, S.J. Wang Journal Phys. Chem. C. 2014 118 (2) 994-1000.
- [33] A. Lewis Ford., Roger A. Freedman, Física universitaria: con física moderna, Volumen 2

- [34] S. G. Kumar, L. G. Devi, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 13211-13241.
- [35] Química: un proyecto de la American Chemical Societ
- [36] M.C. I. Hernandez R., Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador, 2003 U.V.
- [37] Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Fang, H. Dirig., G. Shi., L. Jin. Ultrasonics Sonochemistry 15(2008) 370-375.
- [38] R. Vinu., S.U. Akki., G. Madras. Journal of Hazarduos Materials 176(2010) 765-773.
- [39] Ochoa Y., Ortegón Y., Rodríguez J. Síntesis del TiO₂, fase anastasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el Sistema. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia No. 52 pp. 29-40, 2010.
- [40] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669-13679.
- [41] Página web de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, España. <http://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/adsorcion-fisica-de-gases.html>
- [42] P. A. Tipler, G. Mosca, "Física para la ciencia y la tecnología", Editorial Reverté, 5ª Edición, Volumen 2, 2005
- [43] Grey, D., Garrick, D., Blackmore, D., Kelman, J., Muller, M., Sadoff, C., 2013. Water security in one blue planet: twenty-first century policy challenges for science. Philos. Trans. Roy. Soc. London A: Math., Phys. Eng. Sci. 371, 20120406.
- [44] WHO(World Health Organization), 2015. Drinking-water: Fact sheet No. 391 <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/en/>
- [45] Ferroudj, N., Nzimoto, J., Davidson, A., Talbot, D., Briot, E., Dupuis, V., Abramson, S., Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants. App. Catal. B: Environ. 136, 2013
- [46] Zare, K., Najafi, F., Sadegh, H.,. Studies of ab initio and Monte Carlo simulation on interaction of fluorouracil anticancer drug with carbon nanotube. J. Nanostruct. Chem. 3, 2013

- [47]Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi, R., Kazemi, M., 2014. Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated by magnetic iron oxide nanoparticles. *Int. Nano Lett.* 4,2014.
- [48]Gupta, V.K., Agarwal, S., Saleh, T.A., 2011. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. *J. Hazard. Mater.* 185, 2014
- [49]Gupta, V.K., Tyagi, I., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekand, R., Makhlof, A.S.H., Maazinejad, B., 2015. Nanoparticles as adsorbent; a positive approach for removal of noxious metal ions: a review. *Sci. Technol. Dev.* 34, 2015
- [50] Liaoa D.L., Wub G.S, Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 348 (2009) 270–275.
- [51] Villa,K. Black,A. Domènech,X. Nitrogen doped TiO₂ for hydrogen production under visible light irradiation,, José Peral, *Solar energy*, 2012, 86, 558-566
- [52] Kim, T. Rodríguez-González, V. Gyawali, Soo-Wohn, L. Synthesis of solar light responsive Fe, N co-doped TiO₂ photocatalyst by sonochemical method,, *Catalysis today*, 2012.
- [53] Rang, Y. Hee, S. Whoe Kim, W., Jae Kim, S. The characterization of magnetic and photo-catalytic properties of nanocrystalline Ni-doped TiO₂ powder synthesized by mechanical alloying,, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2006, 304, e781-e783.
- [54] Fallah Shojaie, A. Loghmani, M., La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method *Chemical engineering journal*, 2010, 157, 263-269.
- [55] 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.
- [56] Tripathi AK, Singh MK, Mathpal MC, Mishra SK, Agarwal A (2013) Study of structural transformation in TiO₂ nanoparticles and its optical properties. *J Alloy Compd* 549:114–120

