



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

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

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE
FOTOCATALIZADORES DE TiO_2 , POR VÍA MICRO-ONDAS,
DOPADOS CON RODAMINA B PARA DEGRADACIÓN DE
COLORANTES.”**

TESIS

que para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS DE INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta

I.Q. LUCY AMOR PELAYO GÓMEZ

DIRETOR DE TESIS:

DRA. MARICELA VILICAÑA MÉNDEZ

SUBDIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ APOLINAR CORTÉS

Morelia, Michoacán, septiembre del 2021.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, a la Universidad Autónoma Metropolitana y a Conacyt por brindarme el espacio y el apoyo para realizar este proyecto.

A mis asesores de tesis, la doctora Maricela Villicaña Méndez y el doctor José Apolinar Cortés, cuya participación en la investigación fue indispensable para la realización de esta. Por darme consejos y aclarar mis dudas, así como dar seguimiento durante este proceso.

Agradecimientos a mi mesa sinodal, por darse el tiempo de revisar mi trabajo y darme sus observaciones. Especialmente al doctor Roberto Guerra por brindarme el espacio para trabajar en la facultad de ingeniería ambiental ya la doctora Guadalupe por ayudarme con mis caracterizaciones.

A Dios y a mi familia, que me ha acompañado en cada parte de mi vida y de mi formación. Mis papás Jesús y Graciela, que son mis guías y mi ejemplo, los amo. Mis hermanos Cris, Ana, Salvador, José de Jesús, Juan de Dios, Emmanuel, David, Diego y Misael que siempre me comprenden, me impulsan a mejorar y a competir, también gracias por hacerme reír. Mis sobrinos que los quiero muchísimo y hacen mis días más agradables.

A mis amigos de la facultad y la maestría, a quienes quiero mucho, siempre confían en mí y me motivan a seguir con mi crecimiento como persona. América quien fue una parte muy importante de mi investigación, gracias por siempre hacer equipo conmigo, valoro el tiempo y el apoyo que me has brindado en toda esta etapa de nuestras vidas. Tania, por todos estos años de amistad y por las palabras de aliento. Juan, por siempre estar presente en mi vida y en mis decisiones.

Y a todas las personas que han contribuido a mi desarrollo profesional y personal, maestros, compañeros de escuela, compañeros de trabajo, a mis alumnos, secretarios escolares, etc.

RESUMEN

Actualmente existe una gran problemática en cuanto al impacto ambiental que se genera debido a la emisión de contaminantes a la atmósfera, principalmente al agua; la cual, en ocasiones, es contaminada con colorantes provenientes de la industria textil, como el azul ácido 9, amarillo básico 2, rojo congo etc., los cuales sumamente difíciles de tratar por métodos convencionales.

Dichos colorantes suelen ser tratados por métodos terciarios; sin embargo, algunos son caros y difíciles de aplicar por ello se está buscando la manera de degradar estas sustancias altamente recalcitrantes en sustancias menos complejas que puedan estar en el ambiente sin generar daños a la salud o a los ecosistemas.

Se ha optado por investigar la degradación de colorantes por medio de fotocatalizadores (TiO_2 en este caso), los cuales suelen ser materiales semiconductores debido a su capacidad de absorber las ondas de luz, generalmente la luz ultravioleta, al absorber las ondas crean un hueco-electrón que propicia las reacciones de eliminación de sustancias tóxicas.

Se considera ideal realizar los tratamientos de fotodegradación haciendo uso de la luz solar en vez de únicamente la UV; para ello, se puede hacer un dopaje de las nanopartículas de TiO_2 con una sustancia, como la rodamina B, que recorra la banda de absorción del TiO_2 hacia la banda de la luz visible.

En esta investigación se sintetizó el TiO_2 dopado con rodamina B por el método sol-gel asistido con microondas; después de ello, se realizó una caracterización por medio de TGA, DRX, espectroscopía IR y MEB. Por último, se evaluó la actividad fotocatalítica degradando rojo congo y amarillo básico 2, bajo radiación UV y luz visible.

De los resultados obtenidos se concluyó que los fotocatalizadores sintetizados fueron útiles para degradar los colorantes tanto en luz visible como en luz ultravioleta.

PALABRAS CLAVE: Fotocatálisis heterogénea, degradación, dopaje, sol-gel, espectro de radiación.

ABSTRACT

Currently there is a great problem regarding the environmental impact that is generated due to the emission of pollutants into the atmosphere, mainly to water; which, on occasions, is contaminated with dyes from the textile industry, such as acid blue 9, basic yellow 2, congo red, etc., which are extremely difficult to treat by conventional methods.

These colorants are usually treated by tertiary methods, however, some are expensive and difficult to apply, and for this reason a way is being sought to degrade these highly recalcitrant substances into less complex substances that may be in the environment without causing damage to health or ecosystems.

It has been chosen to investigate the degradation of dyes by means of photocatalysts (TiO_2 in this case), which are usually semiconductor materials due to their ability to absorb light waves, generally ultraviolet light, by absorbing the waves they create a hole- electron that promotes the elimination reactions of toxic substances.

It is considered ideal to carry out photodegradation treatments using sunlight instead of just UV; to do this, the TiO_2 nanoparticles can be doped with a substance, such as rhodamine B, which travels through the TiO_2 absorption band towards the visible light band.

In this research, rhodamine B doped TiO_2 was synthesized by the microwave-assisted sol-gel method; after that, a characterization was carried out by means of TGA, XRD, IR spectroscopy and SEM. Finally, the photocatalytic activity was evaluated by degrading Congo red and basic yellow 2, under UV radiation and visible light.

From the results obtained, it was concluded that the synthesized photocatalysts were useful to degrade the dyes both in visible light and in ultraviolet light.

Contenido

ABSTRACT	iii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Situación del agua en México	1
1.2 Aguas residuales de la industria textil	3
1.3 Tratamiento de aguas residuales	5
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 Fotocatálisis heterogénea	9
2.2 El dióxido de titanio	11
2.3 Síntesis de TiO ₂	12
2.4 Método sol-gel asistido con microondas	13
2.5 Dopaje de TiO ₂	14
2.5.1 <i>Uso de la rodamina B en el dopaje</i>	15
2.6 Degradación de colorantes	17
2.6.1 <i>Rojo congo</i>	17
2.6.2 <i>Amarillo básico 2</i>	18
3. ANTECEDENTES.....	20
3.1 Síntesis de TiO ₂	20
3.2 Dopaje de TiO ₂	21
3.3 Aplicaciones de fotocatálisis en remoción de colorantes	22
4. JUSTIFICACIÓN.....	23
5. HIPÓTESIS.....	24
6. OBJETIVOS.....	25
6.1 Objetivo general	25
6.2 Objetivos específicos	25
7. METODOLOGÍA.....	26
7.1 Síntesis de los fotocatalizadores.....	26
7.2 Caracterización	28
7.2.1 <i>Análisis termogravimético</i>	28
7.2.2 <i>Difracción de rayos X</i>	31
7.2.3 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	34
7.2.4 <i>Espectroscopía infrarroja</i>	36
7.3 Evaluación de actividad fotocatalítica.....	39

8.	RESULTADOS	43
8.1	Análisis termogravimétrico	43
8.1.1	<i>Análisis del TiO₂ puro</i>	43
8.1.2	<i>Análisis de TiO₂ con 0.05% de rodamina B</i>	44
8.1.3	<i>Análisis de TiO₂ con 0.1% de rodamina B</i>	46
8.1.4	<i>Análisis de TiO₂ con 0.5% de rodamina B</i>	47
8.2	Difracción de rayos X	48
8.2.1	<i>TiO₂ puro</i>	48
8.2.2	<i>TiO₂ con 0.05% de rodamina B</i>	49
8.2.3	<i>TiO₂ con 0.1% de rodamina B</i>	49
8.2.4	<i>TiO₂ con 0.5% de rodamina B</i>	50
8.2.5	<i>Comparación de los difractogramas</i>	51
8.3	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	52
8.3.1	<i>TiO₂ puro</i>	52
8.3.2	<i>TiO₂ con 0.05% de rodamina B</i>	53
8.3.3	<i>TiO₂ con 0.1% de rodamina B</i>	54
8.3.4	<i>TiO₂ con 0.5% de rodamina B</i>	55
8.3.5	<i>Comparación de los resultados de espectroscopía infrarroja de todos los fotocatalizadores</i>	56
8.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	57
8.4.1	<i>Microscopía del TiO₂ con 0.05% de rodamina B</i>	57
8.4.2	<i>Microscopía del TiO₂ con 0.5% de rodamina B</i>	59
8.5	Evaluación fotocatalítica.....	61
8.5.1	<i>Fotocatálisis del rojo congo</i>	61
8.5.2	<i>Comparación de los fotocatalizadores bajo luz ultravioleta</i>	62
8.5.3	<i>Comparación de los fotocatalizadores bajo luz visible</i>	63
8.5.4	<i>Comparación por fotocatalizador a ambas radiaciones</i>	65
8.5.5	<i>Fotocatálisis del amarillo básico 2</i>	68
8.6	Estudio cinético de las fotodegradaciones	70
8.6.1	<i>Cinética de la fotodegradación del rojo congo</i>	71
8.6.2	<i>Cinética de fotodegradación del amarillo básico 2</i>	76
9.	CONCLUSIONES	79
10.	RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO	80

11. REFERENCIAS	81
ANEXOS	87

Índice de figuras

Figura 1: Tipos de tratamientos.....	7
Figura 2: Clasificación de los materiales según su capacidad de conducción.	9
Figura 3 Representación esquemática del proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de TiO ₂ (adaptada de Herrmann, 1999).	10
Figura 4: Síntesis por método de sol-gel.....	12
Figura 5: Comparación entre calentamiento por microondas y calentamiento convencional	13
Figura 6. Radiación de microondas en el espectro electromagnético.	14
Figura 7: Tipos de modificaciones hechas al TiO ₂	15
Figura 8. Estructura de la rodamina B.....	16
Figura 9: Formas de la rodamina B.....	16
Figura 10. Estructura del rojo congo	18
Figura 11 Estructura del amarillo básico 2.	19
Figura 12: Proceso de síntesis de los fotocatalizadores.	27

Índice de ilustraciones

Ilustración 1: Valores medios anuales del ciclo hidrológico en México, 2017. Fuente: Conagua 2017.....	2
Ilustración 2: Colorantes en aguas residuales.....	4
Ilustración 3: Flujos físicos de insumos, productos y residuos. Fuente: Unstats 2016	5
Ilustración 4: Flujo simplificado del agua entre el ambiente y la economía de México. Fuente: INEGI 2016	6
Ilustración 5: Fases del TiO ₂ . Rutilo, anatasa y broquita.....	11
Ilustración 6: Aspecto del rojo congo.....	18
Ilustración 7: Aspecto del amarillo básico 2	19
Ilustración 12: Equipo para TGA	28
Ilustración 13: Ley de Bragg.....	31
Ilustración 14: Difractómetro siemens D5000.....	31
Ilustración 15: Microscopio electrónico de barrido JEOL Scanning Microscope JSM-6400	34
Ilustración 16: Espectrofotómetro FTIR.....	36
Ilustración 17: Reactor para pruebas de fotocatalisis.....	39
Ilustración 18: Reactor cargado con soluciones de A) amarillo básico 2 y B) rojo congo.	40
Ilustración 19: Centrífuga Science MED.....	41
Ilustración 20: Espectrofotómetro UV-Vis VELAB	41
Ilustración 21: Alicuotas aforadas a 10 ml tomadas de los colorantes durante la reacción.....	42
Ilustración 22: Micrografías de TiO ₂ con 0.05% de RhB a 5000X.	58
Ilustración 23: Micrografías de TiO ₂ con 0.05% de RhB a 1000X.	58
Ilustración 24: Micrografía de TiO ₂ dopado con 0.5% de RhB a 5000X	59

Ilustración 25: Micrografía de TiO ₂ dopado con RhB a 1000X	59
--	----

Índice de gráficas

Gráfica 1: TGA y DSC de TiO ₂ puro usando nitrógeno	43
Gráfica 2: TGA y DSC de TiO ₂ puro usando oxígeno.....	44
Gráfica 3: TGA y DSC de TiO ₂ con 0.05% de RhB usando nitrógeno.	45
Gráfica 4: TGA y DSC de TiO ₂ con 0.05% de RhB usando oxígeno.	45
Gráfica 5: TGA y DSC de TiO ₂ con 0.1% de RhB usando oxígeno.	46
Gráfica 6: TGA y DSC de TiO ₂ con 0.5% de RhB usando oxígeno.	47
Gráfica 7: Difractograma del TiO ₂ puro	48
Gráfica 8: Difractograma del TiO ₂ dopado con 0.05% de rodamina B.....	49
Gráfica 9: Difractograma del TiO ₂ dopado con 0.1% de rodamina B.....	50
Gráfica 10: Difractograma del TiO ₂ dopado con 0.5% de rodamina B.....	50
Gráfica 11: Espectro IR del TiO ₂ puro.....	53
Gráfica 12: Espectro IR de TiO ₂ con 0.05% RhB	54
Gráfica 13: Espectro IR de TiO ₂ con 0.1% RhB	55
Gráfica 14: Espectro IR de TiO ₂ con 0.5% RhB	56
Gráfica 15: Comparación de los espectros IR de todos los fotocatalizadores.	57
Gráfica 16: EDS de TiO ₂ con 0.05% de RhB.....	58
Gráfica 17: EDS de TiO ₂ dopado con 0.5% de RhB.....	60
Gráfica 18: Fotólisis del rojo congo expuesto a luz UV	61
Gráfica 19: Degradaciones del rojo congo con diferentes fotocatalizadores expuestos a luz UV.	62
Gráfica 20: Fotólisis del rojo congo expuesto a luz visible	63
Gráfica 21: Degradación del rojo congo con diferentes fotocatalizadores expuestos a luz visible.	64
Gráfica 22: Degradación de rojo congo con TiO ₂ puro a diferentes luces.	65
Gráfica 23: Degradación de rojo congo usando TiO ₂ con 0.05% de RhB a diferentes luces. .	66
Gráfica 24: Degradación de rojo congo usando TiO ₂ con 0.1% de RhB a diferentes luces. ..	67
Gráfica 25: Degradación de rojo congo usando TiO ₂ con 0.5% de RhB a diferentes luces. ..	67
Gráfica 26: Fotólisis del amarillo básico 2 con luz UV	68
Gráfica 27: Fotólisis del amarillo básico 2 con luz visible.	69
Gráfica 28: Degradación de amarillo usando TiO ₂ con 0.05% de RhB.....	70
Gráfica 29: Reacción de orden 0 en la degradación de rojo congo con TiO ₂ puro.....	72
Gráfica 30: Regresión lineal para reacciones de orden 0 con luz visible	73
Gráfica 31: Regresión lineal para reacción de segundo orden bajo luz visible	74
Gráfica 32: Regresión lineal para orden 0 de reacción.....	75
Gráfica 33: Regresión lineal para orden de reacción 2.....	75
Gráfica 34: Regresión lineal para orden de reacción de 1.5.....	76
Gráfica 35: Regresión lineal para amarillo bajo luz visible de orden 0.....	77
Gráfica 36: Regresión lineal para amarillo bajo luz UV de segundo orden.....	78

Índice de tablas

Tabla 1: Agua renovable per cápita 2017	3
Tabla 2: Potenciales de oxidación de diferentes especies oxidantes en agua.	8
Tabla 3. Cantidades de rodamina B	26
Tabla 4: Tamaños de cristal de los fotocatalizadores.....	51
Tabla 5: Porcentajes de los elementos en TiO ₂ con 0.05% de RhB.....	59
Tabla 6: Porcentaje de los elementos contenidos en TiO ₂ dopado con 0.5% de RhB.	60
<i>Tabla 7: Porcentajes de degradación.....</i>	<i>63</i>
Tabla 8: Porcentajes de degradación del rojo congo expuesto a luz visible.	65
Tabla 9: Degradación del amarillo a diferentes radiaciones.....	70
Tabla 10: Cálculo del orden de reacción para TiO ₂ puro en la degradación de rojo congo bajo luz visible.	72
Tabla 11: Ordenes de reacción en la degradación de rojo congo bajo luz visible.	73
Tabla 12: Órdenes de reacción en la degradación de rojo congo bajo luz UV.....	74
Tabla 13: Órdenes de reacción en la degradación de amarillo usando TiO ₂ con 0.05% de RhB.	77

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es un problema cada día más acuciante y es observable en los suelos, la atmósfera y los cuerpos acuíferos. El caso del agua es especialmente preocupante por la falta de disponibilidad de agua potable; puesto que, la demanda de agua aumenta con el crecimiento poblacional, el cual a su vez implica un crecimiento industrial y agropecuario, este crecimiento produce mayor contaminación, por ello, es necesario buscar métodos eficientes para preservar el agua.

1.1 Situación del agua en México

El Centro Virtual de Información del Agua en 2017, reportó que la disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1,386 millones de km³, de estos el 97.5% es agua salada, el 2.5%, 35 millones de km³, es agua dulce y de ésta casi el 70% no está disponible para consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares, nieve o hielo. Sólo el 0.5% de agua dulce se encuentra en depósitos subterráneos y el 0.01% en ríos y lagos.

La disponibilidad natural del agua depende fundamentalmente del balance entre el agua que entra al sistema por medio de la precipitación y de lo que se pierde por la evaporación en los cuerpos de agua y por la evapotranspiración vegetal. La diferencia entre lo que llueve y se evapora puede escurrir superficialmente (en arroyos y ríos), almacenarse en los cuerpos de agua superficiales, o bien, llegar al subsuelo y recargar los acuíferos (SEMARNAT, 2014).

Anualmente México recibe aproximadamente 1,449,471 millones de metros cúbicos de agua en forma de precipitación. Se estima que el 72.1% se evapotranspira y regresa a la atmósfera, el 21.4% escurre por los ríos o arroyos, y el 6.4% restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos³. Tomando en cuenta los flujos de salida (exportaciones) y de entrada (importaciones) de agua con los países vecinos, el país anualmente cuenta con 451585 millones de metros cúbicos de agua dulce renovable (CONAGUA, 2018).

El posible estrés que enfrentan los habitantes de una región puede medirse estimando el volumen de agua que le corresponde a cada habitante. Cuando la

disponibilidad per cápita es inferior a los 1 700 m³ por año se considera como una situación de estrés hídrico (Indicador de Falkenmark; UNDP *et al.*, 2000); si la disponibilidad está por debajo de los 1 000 m³ se considera que las consecuencias pueden ser severas y comprometer seriamente la seguridad alimentaria e, incluso, el desarrollo económico del país (SEMARNAT, 2014).

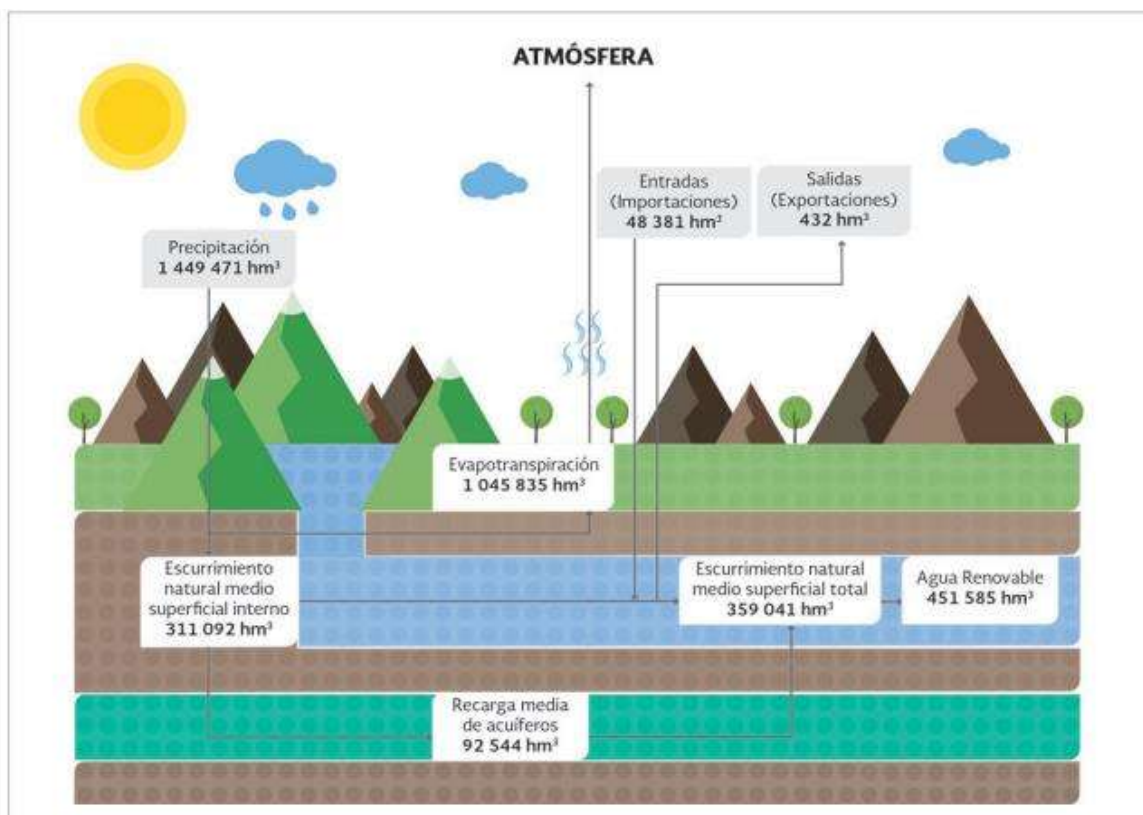


Ilustración 1: Valores medios anuales del ciclo hidrológico en México, 2017. Fuente: Conagua 2017

A nivel mundial, la disponibilidad per cápita ha disminuido significativamente en unas cuantas décadas. En 1960, a cada habitante le correspondían 11 300 m³ por año, los que se redujeron a 5 000 m³ en 2010. En México la disponibilidad per cápita anual también ha disminuido de manera considerable: en 1950 era de 17 742 m³, pasando a menos de la mitad en 1970 (8 000 m³) y a sólo 4 028 en 2012, volumen considerado como de baja disponibilidad de acuerdo con el *World Resources Institute* (SEMARNAT, 2014). La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) declaró que la cantidad de agua renovable per cápita se estimó al 2017

en 3656 m³ por año, siendo que en 2012 se proyectaba una cantidad de 3 430 m³ por año para 2030; dadas estas estadísticas, es posible notar que estamos acabando con el agua de calidad de una manera mucho más acelerada. A continuación, se muestra una tabla de las cantidades de agua renovable per cápita en cada región hidrológico-administrativa del país:

Tabla 1: Agua renovable per cápita 2017

No.	Región hidrológico-administrativa	Agua renovable (hm ³ /año)	Población 2017 a medio año (Mill. hab)	Agua renovable per cápita 2017 (m ³ /hab/año)	Escurrimiento natural medio superficial total (hm ³ /año)	Recarga media total de acuíferos (hm ³ /año)
I	Península de Baja California	4 858	5	1 057	3 218	1 641
II	Noroeste	8 274	3	2 837	5 068	3 207
III	Pacífico Norte	26 747	5	5 823	23 537	3 211
IV	Balsas	21 668	12	1 799	16 798	4 871
V	Pacífico Sur	30 836	5	6 017	28 900	1 936
VI	Río Bravo	12 844	13	1 019	6 495	6 350
VII	Cuencas Centrales del Norte	8 024	5	1 725	5 551	2 474
VIII	Lerma-Santiago-Pacífico	35 071	25	1 419	25 241	9 831
IX	Golfo Norte	28 655	5	5 329	24 555	4 099
X	Golfo Centro	94 363	11	8 796	89 764	4 599
XI	Frontera Sur	147 195	8	18 776	124 477	22 718
XII	Península de Yucatán	29 647	5	6 212	4 331	25 316
XIII	Aguas del Valle de México	3 401	24	144	1 106	2 294
	Total Nacional	451 585	124	3 656	359 041	92 544

De la cantidad de agua disponible en el país, al igual que en el resto del mundo, se utiliza una gran parte en la industria textil. Según datos de la ONU, el 20% de las aguas residuales mundiales provienen de la industria de la moda.

1.2 Aguas residuales de la industria textil

La industria textil y del vestido es considerada como una de las industrias más contaminantes del mundo. Aun así, la regulación de los peligros ambientales conectados a la industria es muy limitada, y mucha responsabilidad recae sobre los hombros de los consumidores (Piña Morales; 2018).

La industria textil es una de las más importantes de nuestro país; sin embargo, es una de las industrias con mayor consumo de agua y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre los contaminantes se destacan los colorantes. Estos compuestos

se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales.

El estudio de Cortazar Martínez et. al (2014) dice que los efluentes de la industria textil se caracterizan por fluctuaciones extremas en parámetros, tales como: la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color y salinidad. Algunos de los parámetros característicos de estos efluentes son los siguientes:

- Color visible (1100-4500 unidades)
- Demanda química de oxígeno (800-1600 mg/L)
- pH alcalino (9-11)
- Sólidos totales (6000-7000 mg/L)



Ilustración 2: Colorantes en aguas residuales.

De las 700.000 toneladas de tintes y colorantes que se producen cada año en todo el mundo, del 10 al 15% se desechan en los efluentes provenientes de las operaciones de teñido. Casi el 50% del colorante que originalmente se encuentra en el baño de colorante nuevo, se desecha después de la coloración. La generación de agua residual en una instalación de teñido para la coloración reactiva y directa se encuentra en el orden de 15 a 20 galones por libra. La principal fuente de agua residual es el baño de tinte y el agua de lavado, los cuales contienen subproductos (colorante hidrolizado), algo de tinte intacto y sustancias químicas auxiliares.

Los colorantes provenientes de las industrias textiles producen serios problemas en el medio ambiente. Además de ser altamente tóxicos, estos

compuestos impiden la penetración de la luz produciendo disturbios en los procesos biológicos. El uso en expansión de los colorantes ha llevado a sintetizar productos altamente cancerígenos como son las aminas aromáticas. Los tratamientos de efluentes solo eliminan un 50 % de los colorantes en las aguas residuales; como consecuencia unas 400 toneladas diarias de los mismos se liberan a nuestro medio ambiente, ya sea suspendidos o disueltos en el agua (Schulz et al., 2008).

1.3 Tratamiento de aguas residuales

El agua que utilizamos día con día forma parte de una serie de interacciones entre el medio y las actividades socio-económicas, las cuales son registradas para conocer el balance de agua limpia y residual.

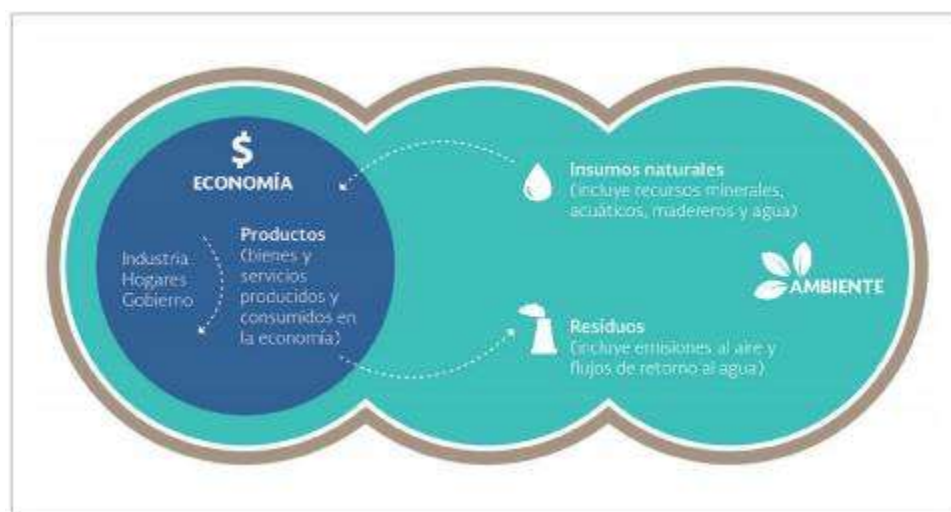


Ilustración 3: Flujos físicos de insumos, productos y residuos. Fuente: Unstats 2016

Con base en información generada por Conagua, los flujos físicos de agua se registran en tablas de uso y oferta de agua y de transferencias dentro de la economía. De manera simplificada, la ilustración 4 muestra las interacciones entre el agua y la economía en México, en términos de flujos físicos de agua. Dado que las hidroeléctricas regresan al ambiente prácticamente el 100% del agua utilizada, los retornos totales ascienden a 61034 hm³, integrados por 23877 de agua residual no tratada (39%), 6292 de agua tratada (10%) y 30866 de pérdidas (51%), debidas a fugas en los sistemas de captación y distribución.

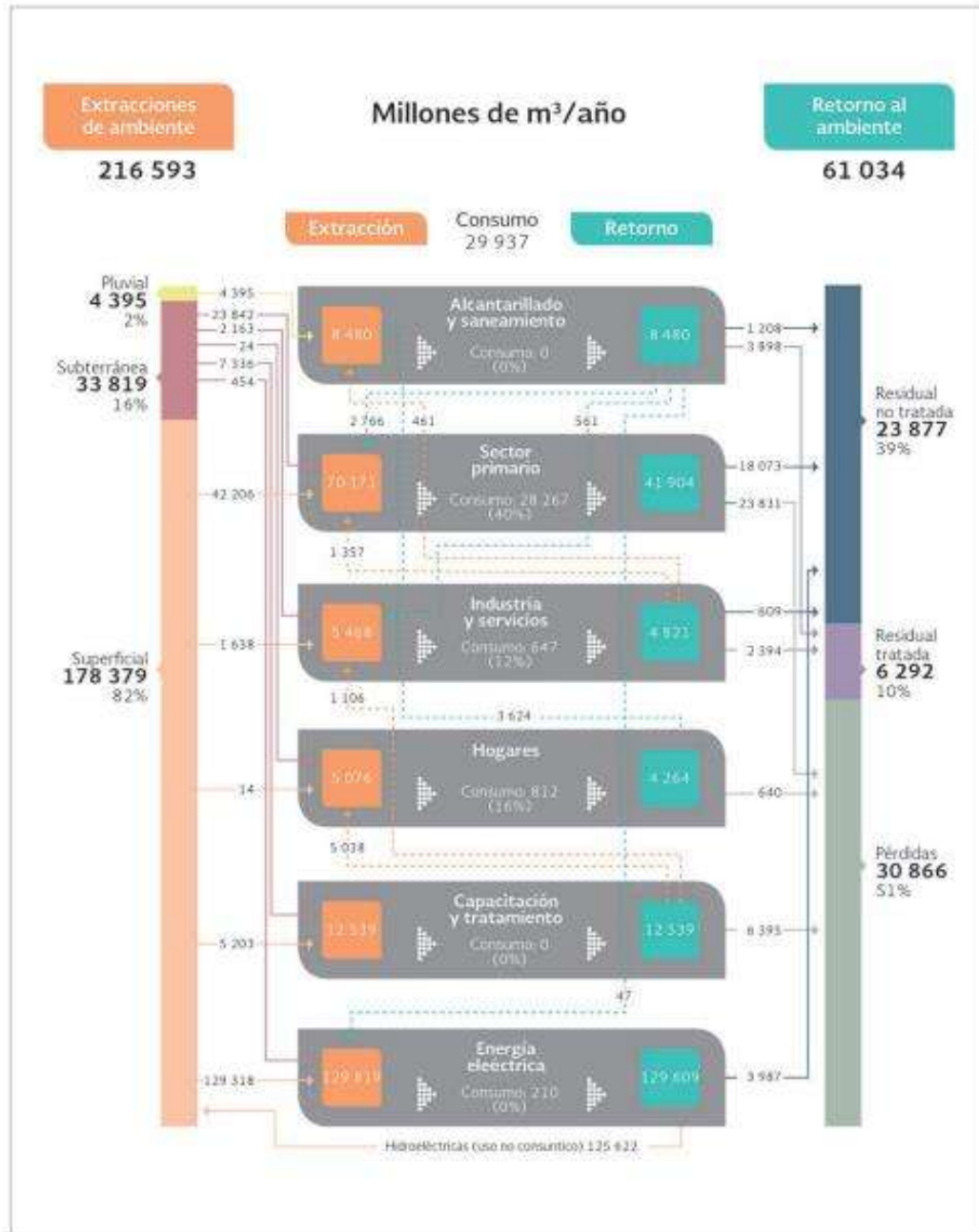


Ilustración 4: Flujo simplificado del agua entre el ambiente y la economía de México. Fuente: INEGI 2016

Para preservar la calidad del agua, se construyen plantas de tratamiento para evitar la descarga de agua contaminada a los ríos y cuerpos de agua. El objetivo de cualquier tratamiento de contaminantes en agua es siempre el mismo: eliminar ciertos contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en un efluente de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente. Existen diferentes tipos de tratamientos para las aguas residuales (como puede verse en la

figura 2), los cuales se usan dependiendo del tipo de contaminante a remover. También se pueden clasificar en métodos primarios, secundarios y terciarios

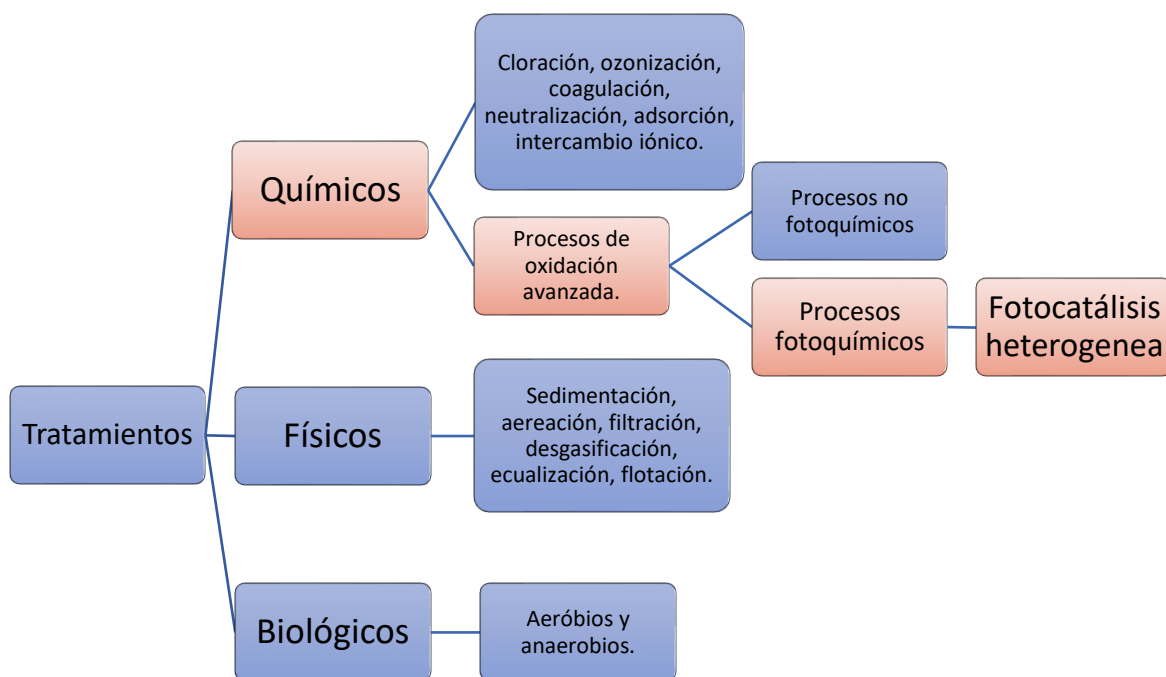


Figura 1: Tipos de tratamientos

Los métodos de tratamiento de interés en la presente investigación son los procesos de oxidación avanzada (POA's), son un tipo de tratamiento químico que ha tenido su auge recientemente, más en específico se destaca la fotocatalisis heterogénea. Esta consiste en la producción de radicales hidroxilo, los cuales se obtienen al proporcionar energía a los compuestos químicos (fotocatalizadores) en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. Dichos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno dado su alto potencial oxidante (véase Tabla 1). Estos reaccionan también con moléculas de oxígeno formando radical peroxil, iniciando reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante.

Tabla 2: Potenciales de oxidación de diferentes especies oxidantes en agua.	
Especie	Potencial de oxidación
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Iodo	0.54

Los fotocatalizadores usados suelen ser compuestos semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2), esto debido a capacidad para absorber la radiación solar (especialmente en el rango del ultravioleta) generando electrón-huecos en la superficie del TiO_2 , que a su vez producen iones de hidróxido y oxígeno en el agua. Los radicales formados son responsables de una serie de reacciones de oxidación que culminan en la total mineralización de los contaminantes.

2. MARCO TEÓRICO

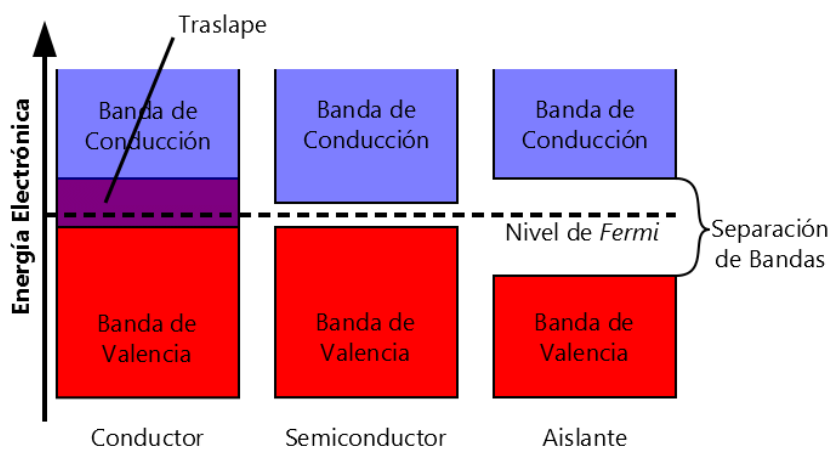
2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea consiste en el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación por adición de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de un fotocatalizador (habitualmente un semiconductor) 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 (Chong, 2010).

En cualquier sólido hay un gran número de bandas y es importante conocer:

- La banda de valencia: última banda ocupada por electrones, la cual, 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.

Según la posición de las bandas de valencia y conducción se pueden tener tres casos diferentes en los materiales: conductores, semiconductores y aislantes.



*Figura 2:
Clasificación de los
materiales según su
capacidad de
conducción.*

Cuando un semiconductor (SC), como el TiO_2 , es irradiado por una fuente de excitación con fotones de energía igual o mayor al ancho de banda del catalizador (Figura 4), la absorción de estos fotones produce el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando, radicales hidroxilo

(•OH). Al mismo tiempo, en presencia de una fase fluida, ocurre una adsorción que permite una transferencia de electrones hacia las moléculas del aceptor, mientras que los huecos positivos son transferidos a las moléculas donantes.

Cada ion formado reacciona posteriormente para formar los intermedios y los productos finales. La excitación fotónica del catalizador es el paso inicial de la activación del sistema catalítico. Por lo tanto, se considera el fotón como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la “fase electromagnética”. La fotoeficiencia suele ser disminuida por la recombinación del par electrón-hueco, la cual supone la disipación de parte de la energía fotoeléctrica en forma de calor (Herrmann, 1999).

Las reacciones de óxido-reducción se presentan a continuación:

- $\text{TiO}_2 + \text{UV} \rightarrow \text{e}^- + \text{h}^+$ (Reacción 1)
- $\text{TiO}_2 (\text{e}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$ (Reacción 2)
- $\text{TiO}_2 (\text{h}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^{\bullet} + \text{H}^+$ (Reacción 3)
- $\text{TiO}_2 (\text{h}^+) + \text{HO}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^{\bullet}$ (Reacción 4)

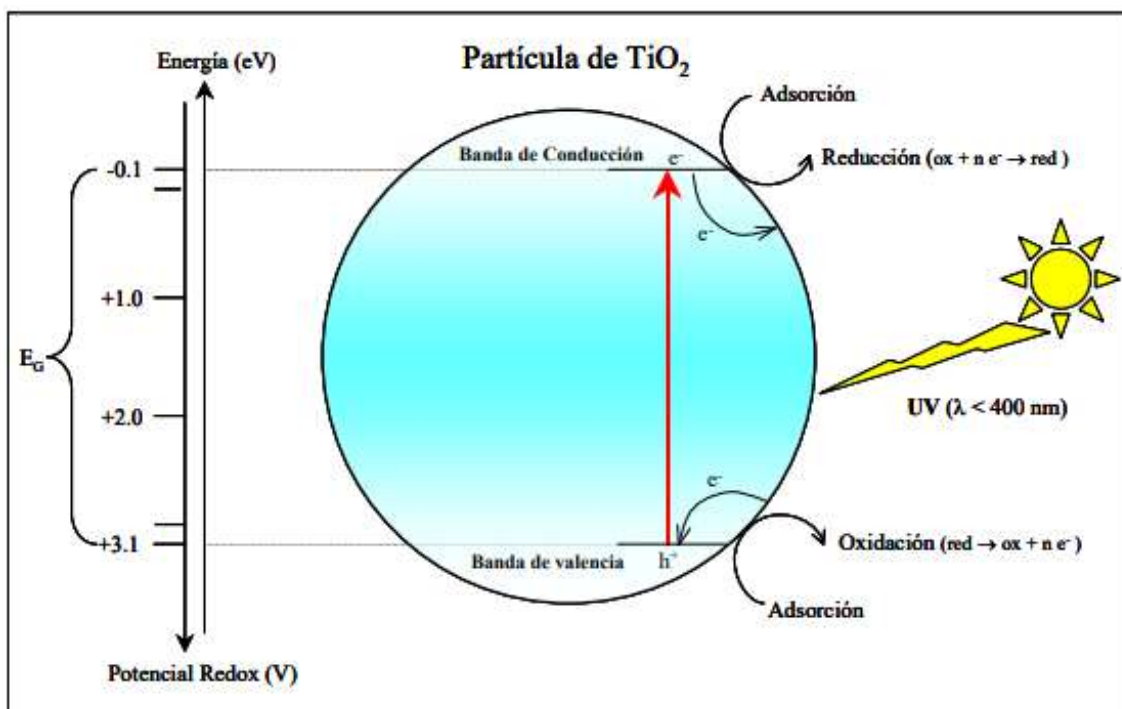


Figura 3 Representación esquemática del proceso de fotocatalisis heterogénea en una partícula de TiO_2 (adaptada de Herrmann, 1999).

2.2 El dióxido de titanio

El TiO_2 es un material altamente estudiado debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y fotocatalíticas, que además es resistente a la corrosión y no es tóxico. Considerado un semiconductor ideal para fotocatalisis, debido a su alta sensibilidad, bajo costo y la seguridad tanto en los humanos como al medio ambiente (Escudero, 2010).

De acuerdo con Winkle (2003) de manera natural el TiO_2 se encuentra en 3 estructuras cristalográficas; estas son el rutilo, broquita y anatasa. Estas estructuras cristalográficas tienen diferentes propiedades, la única estable es el rutilo y las otras dos son metaestables. Las diferencias de las fases se deben a la manera en que los grupos de TiO_2 se disponen en la red.

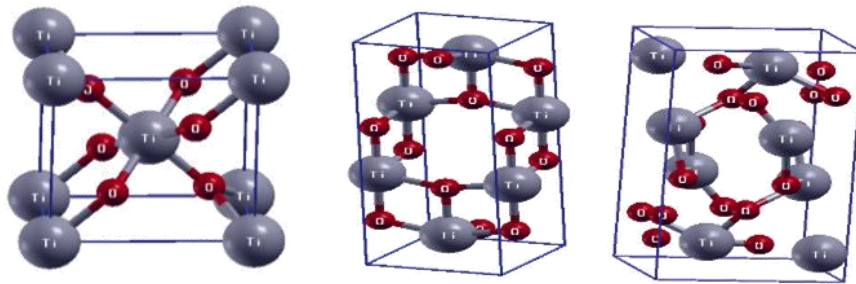


Ilustración 5: Fases del TiO_2 . Rutilo, anatasa y broquita.

En las tres fases cristalinas los átomos de titanio se encuentran rodeados por seis átomos de oxígeno en un arreglo octaédrico distorsionado; este arreglo varía para las tres configuraciones en cuanto al espaciamiento relativo de los átomos de titanio y oxígeno (García Serrillo, 2013).

La zona donde el TiO_2 absorbe, o sea, su borde de absorción; definido por el valor de su ancho de banda, banda prohibida o band gap, E_g (para la anatasa y rutilo, $E_g = 3.2 \text{ eV}$ (387 nm) y $E_g = 3.0 \text{ eV}$ (413 nm), respectivamente). Para las mayores longitudes de onda, donde el TiO_2 no absorbe, la disminución de la actividad se puede explicar por la pérdida de la intensidad transmitida debida a la dispersión de la luz (Padrón et al., 2016).

2.3 Síntesis de TiO₂

Existen muchos métodos de síntesis diferentes que pueden ser útiles para la producción de los fotocatalizadores a base de TiO₂, como son: método hidrotérmico, sol-gel, oxidación anódica, solvotermal, termohidrólisis, oxidación en llama, etc.

La producción del TiO₂ puede realizarse por el método sol-gel, el cual es eficiente para la producción de fotocatalizadores dado que con este método es posible controlar la estructura del material (material amorfo, nanopartículas, etc.). Sin embargo, implica tiempos de producción largos, por ello se opta por asistir el método sol-gel con calentamiento vía microondas.

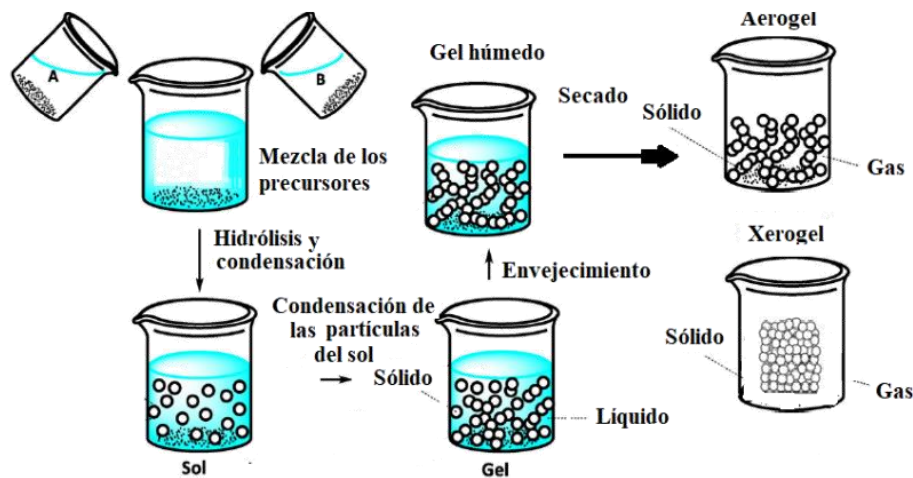


Figura 4: Síntesis por método de sol-gel.

De acuerdo con la descripción dada por Anel Perales en 2015, es una técnica que se basa en transformaciones químicas de una suspensión para generar coloides, los cuales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm. En estas suspensiones, la fase dispersada es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales son nulas y las interacciones son dominadas por las fuerzas de Van der Waals y las cargas de superficie. Existen 3 tipos de coloides: *sol*, *aerosol* y *emulsión*. Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un *aerosol* es una suspensión coloidal de partículas líquidas o sólidas muy finalmente subdivididas en un gas, y una *emulsión*, es una suspensión de gotas líquidas en otro líquido.

El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel).

2.4 Método sol-gel asistido con microondas

El proceso sol-gel es un método de producción de materiales sólidos a partir de moléculas pequeñas. Este método es usado para la fabricación de óxidos metálicos, especialmente de silicio y titanio.

La síntesis por microondas representa una técnica alterna para proporcionar energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como ahorro de tiempo y energía, generación de menos subproductos, optimización de rendimientos, obtención de productos en un menor número de pasos; además, apoya el desarrollo de nuevas líneas de investigación mediante la optimización de condiciones (Piña, 2018). Ésta técnica consiste en adicionar los materiales precursores en una autoclave o reactor, el cual es ingresado a una fuente de energía o calor, aumenta la temperatura y presión del sistema interno, modificando estas a condiciones subcríticas en el interior, lo cual favorece los procesos de reacción.

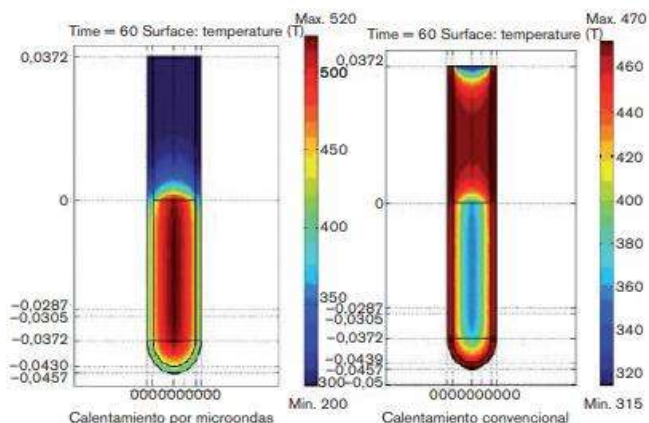


Figura 5: Comparación entre calentamiento por microondas y calentamiento convencional

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.

Con el método sol a gel asistido por microondas se lleva a cabo un calentamiento uniforme, agitación constante, centrifugación y presiones superiores al mismo tiempo; produciendo así, que el sol pase a gel más rápido, se densifique, polimerice y reduzca los subproductos de las reacciones parciales de hidrólisis.

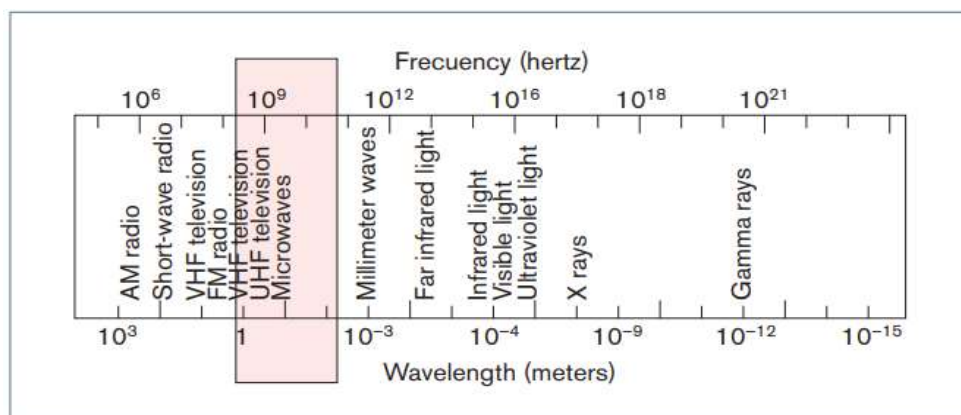


Figura 6. Radiación de microondas en el espectro electromagnético.

2.5 Dopaje de TiO₂

Las reacciones fotocatalíticas del TiO₂, son usualmente limitadas por el ancho de la banda de fotoactivación de este catalizador, junto con la velocidad de recombinación de los portadores de carga. La energía radiante del espectro de luz UV se hace necesaria así para la activación de los fotocatalizadores, por ello, una opción más atractiva sería utilizar para dicho fin la abundante cantidad de irradiación de luz visible proveniente del sol.

Se considera que al dopar el TiO₂ es posible el aumento de su ancho de banda, para conseguir que la actividad fotocatalítica se lleve a cabo no solo en el espectro ultravioleta, sino también con la luz visible.

Desde hace un tiempo, se ha optado por realizar una modificación del TiO_2 con diferentes sustancias que recorren la banda prohibida hacia el espectro de la luz solar. Entre las modificaciones se encuentran: dopaje con metales, dopaje con no metales, sensibilización con colorantes, etc. (Nevárez-Martínez, 2017). Varios estudios han mostrado que las modificaciones con colorantes producen buenos resultados en la remoción de contaminantes, bajo luz visible y luz UV (Leguizamón, 2010; Pardo, 2017; García, 2011).

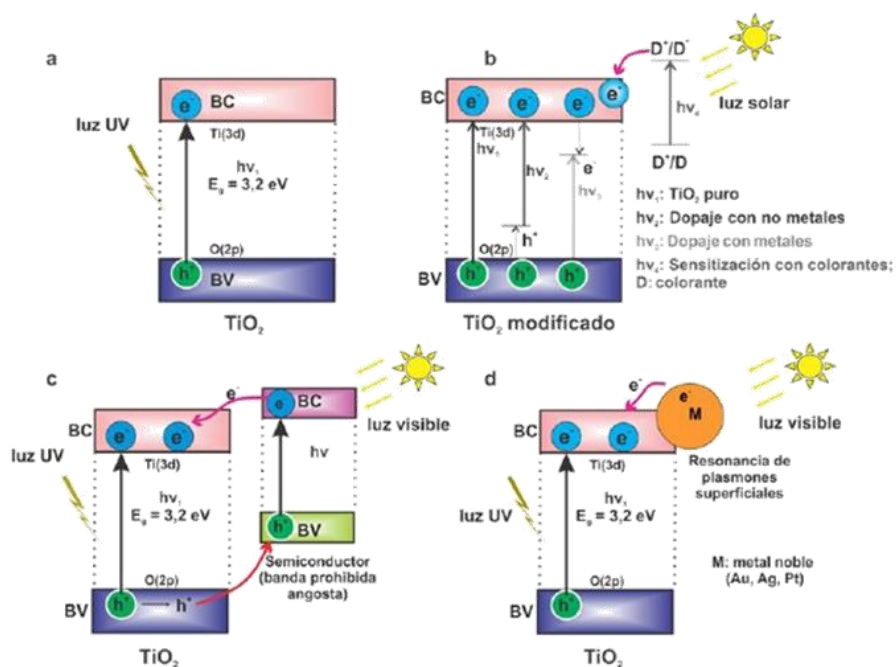


Figura 7: Tipos de modificaciones hechas al TiO_2 .

Dentro de las modificaciones mencionadas anteriormente se puede destacar que la sensibilización con colorantes y dopaje con no metales han producido buenos resultados en diversos estudios. Por ello, resulta atractivo hacer un dopaje con colorantes como la rodamina B dado que su espectro de absorción está en el rojo visible.

2.5.1 Uso de la rodamina B en el dopaje

La rodamina B (RhB), es un colorante catiónico de la clase de los xantenos, altamente soluble en agua y ha sido ampliamente usado como colorante textil y en productos alimenticios; además es también, un trazador fluorescente y trazador biológico (Jiménez Bermúdez, 2013). Sus propiedades físicas y químicas fueron

tomadas de la ficha de datos de seguridad según reglamento (UE) 830/2015, se enlistan a continuación:

- Aspecto: Sólido
- Color: verde
- Olor: Inodoro.
- pH: ~2 (50 g/l)
- Solubilidad: 30 g/l en agua (25 °C), 50 g/l en alcohol.
- En solución: su pH varía entre 3 y 4, posee color rosa intenso.

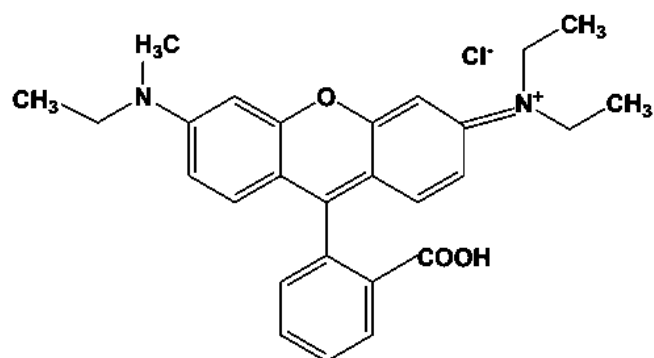


Figura 8. Estructura de la rodamina B

Cuando se encuentra en solución acuosa puede poseer tres formas diferentes dependiendo del pH al cual esté expuesto, estas son: catiónica, zwitteriónica y lactónica; presentando para cada una de ellas un color diferente, siendo más común el rosa intenso. (Fasoli, 1986)

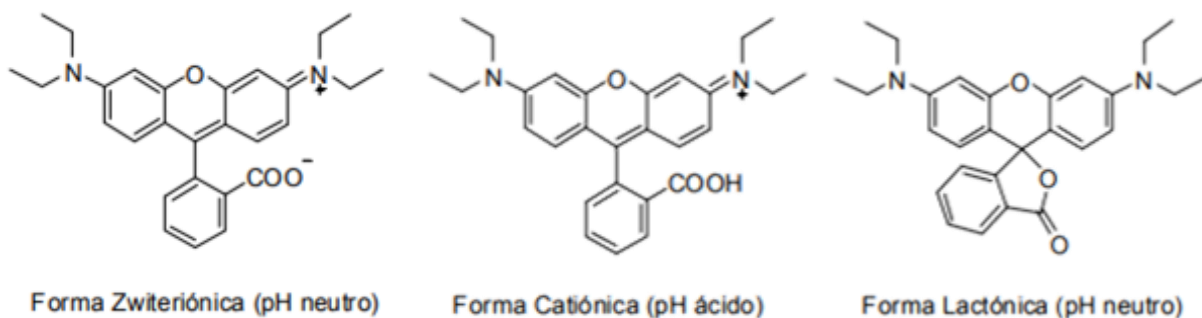


Figura 9: Formas de la rodamina B

La rodamina B tiene una gran importancia debido a sus características fotoquímicas y fotofísicas. Por ello, se ha buscado hacer uso de este colorante como

un agente dopante para usos en fotocatalisis, obteniéndose resultados favorables en estudios realizados por Julia Cázares en 2009. En tales estudios se comprobó su eficiencia como sensibilizador de TiO_2 con fines fotocatalíticos, logrando la degradación de colorantes, contaminantes orgánicos y microorganismos.

2.6 Degradación de colorantes

Algunos de los contaminantes más difíciles de eliminar de los efluentes de aguas residuales son los colorantes; sin embargo, en diversos estudios se ha demostrado una gran efectividad de la fotocatalisis heterogénea usando TiO_2 para degradarlos, especialmente cuando está dopado con otro colorante puesto que genera una mayor afinidad para los colorantes a degradar.

Algunos colorantes ampliamente utilizados y por tanto encontrados en las aguas residuales de la industria textil son el rojo congo y el amarillo básico 2.

2.6.1 Rojo congo

El Rojo Congo es un colorante diazóico con fórmula $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ y de nombre 3,3'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diyl)bis(4-aminonaftalen-1-sulfonato) de sodio con masa molar 696,68 g/mol.

De acuerdo con Prieto García et. al (2021) el rojo congo es soluble en agua, donde llega a los 25 g/L a 293 K, formando una dispersión coloidal muy estable de color rojo, su solubilidad es mayor en disolventes orgánicos; en disolución acuosa alcanza un pH de 6,7 (10 g/L, 293 K) que se mantiene constante hasta concentraciones de 5 ppm. Es un sólido inodoro con aspecto de polvo rojo-marrón. Presenta importantes propiedades espectrofotométricas en la zona UV-visible con un intenso pico alrededor de los 498 nm en disolución acuosa.



Ilustración 6: Aspecto del rojo congo

Además, es una molécula formada por anillos aromáticos condensados, en cuya estructura también se presentan grupos azo. Se utiliza como indicador en el cambio de pH de 3 a 5 en laboratorios de análisis clínicos y como colorante en la industria textil y papelera. (Cano et al., 2017)

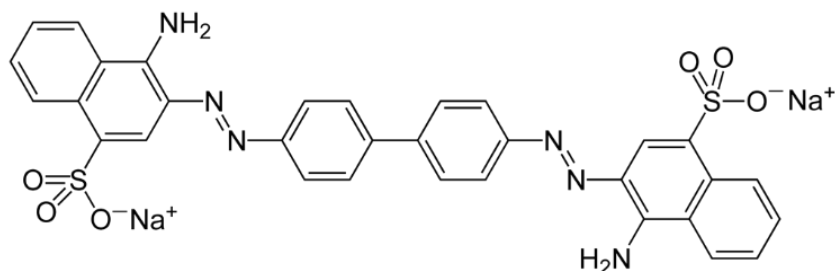


Figura 10. Estructura del rojo congo

2.6.2 Amarillo básico 2

El amarillo básico 2 o auramina O, es un colorante amarillo intenso (la fórmula química es $C_{17}H_{22}ClN_3$), su nombre IUPAC es cloruro de bis [4- (dimetilamino) fenil] metaniminio el cual, en su forma pura se encuentra como cristales de aguja amarillos. Es un compuesto soluble en agua y etanol.

Los tintes de auramina se utilizan para teñir cuero, yute, algodón curtido, pinturas, como componentes colorantes en cintas de entintado, pastas de bolígrafo, aceites, ceras y papel carbón. Las áreas de aplicación más importantes son el teñido de papel y la impresión flexográfica; sin embargo, también es utilizado como tinte para fines de estudio en tuberculosis.



Ilustración 7: Aspecto del amarillo básico 2

Este colorante es ampliamente usado debido a su bajo costo, aunque, se ha probado que la exposición continua a este compuesto puede producir cáncer, de acuerdo con lo reportado por la organización mundial de la salud (OMS) en 2010.

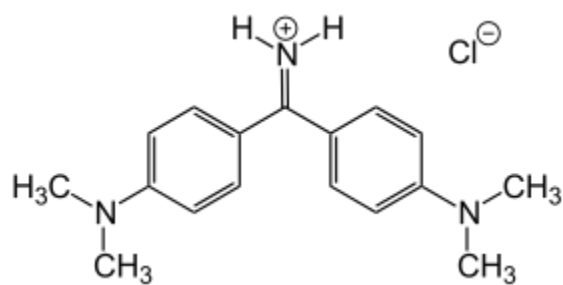


Figura 11 Estructura del amarillo básico 2.

3. ANTECEDENTES

Dado que esta investigación consta de varias partes, se separaron los antecedentes en 3 categorías: síntesis, dopaje y aplicaciones del TiO₂.

3.1 Síntesis de TiO₂

Autores	Título	Año	Síntesis de TiO₂	Ventajas y desventajas
<i>José García Cerrillo</i>	Evaluación de la actividad fotocatalítica de partículas de TiO ₂ -FeOx obtenidas vía microondas	2013	El procedimiento requiere el uso de cuatro viales de plástico del reactor Anton Paar Synthos 3000, en los cuales se agregaron los siguientes reactivos en orden consecutivo: etanol, butóxido de titanio, agua desionizada, solución de sal precursora de hierro. Fueron llevados al reactor, durante aproximadamente 1 h entre calentamiento, reacción y enfriamiento. Luego se secaron un día en una mufla a 100°C durante un día.	Método rápido y eficiente, provee una mayor uniformidad de las partículas, fácil de realizar. Necesidad de un reactor de microondas.
<i>L.P. Rivoira M.L. Martínez, H. Falcón, A. Beltramo, P. Tartaj, J. Campos-Martín, J.L. G. Fierro</i>	Síntesis, Caracterización y Reactividad en ODS de mesocristales coloidales TiO ₂	2016	Igepal Co-520 se disuelve en ciclohexano, luego TiOSO ₄ y H ₂ O destilada se agregan a la solución bajo agitación en cuatro alícuotas con intervalos de 30 min. Se agrega más ciclohexano y reposa una noche. A la microemulsión se añaden semillas de anatasa que se obtuvieron por adición lenta de TiCl ₄ a agua con agitación durante 1 h y calentamiento a 60 °C. Después de 20 h, la temperatura del horno se elevó a 80 °C y se mantuvo durante 72 h. Se lavó varias veces con EtOH, secado a 50°C y se calentó en aire a 250 °C por 24 h.	Requiere tiempos de síntesis muy largos y son necesarios más reactivos, sin embargo los reactivos son fáciles de conseguir.
<i>Traid, Hernán Darío; Litter, Marta Irene; Ares, Alicia Esther</i>	Síntesis de recubrimientos porosos y nanotubulares de TiO ₂ anódico aplicados a fotocátalisis heterogénea	2018	El titanio comercial se colocó sobre una base para hacer la oxidación. Se empleó acrílico autocurable (Subiton) y, durante el desbaste y pulido del titanio, se emplearon papeles abrasivos de SiC y pasta de diamante lubricada con etilenglicol en paño de pulido, respectivamente.	Tiene un costo alto por el pulido con diamante. Es muy útil para recubrimientos.

María Mota-González, Hernan Hernández-Carrillo, Marco Alaniz-Hernandez, Felipe Morales-Olazo, Amanda Carrillo-Castillo	TiO ₂ obtenido por el proceso sol gel asistido con microondas	2018	Se sintetizó mediante sol gel, con isopropóxido de titanio en isopropanol y agua desionizada. Calentamiento 80°C en un baño de aceite, alternando tiempos de 1 min en cada adición y agitación durante todo el proceso, siendo 3.5 min el tiempo de reacción. El precipitado se dejó reposar durante 24 h. Se retiró la fase líquida, el sólido se cubrió con papel secante y se secó en microondas durante 6 min con 20 s, realizando intervalos de 4s de exposición y 40s de reposo, alternadamente.	Condiciones de temperatura moderadas, es un método barato. Las microondas solo se usaron para el secado lo cual no es tan eficiente para controlar la estructura final.
--	--	------	--	---

Al hacer un análisis de los métodos de síntesis disponibles, es posible notar que el método de sol gel asistido por microondas es un método rápido, sencillo y factible, por lo cual, después de hacer la revisión bibliográfica se eligió este método.

3.2 Dopaje de TiO₂

El uso de TiO₂ como fotocatalizador se ha hecho en diversos estudios, en los cuales se ha encontrado que su función en remoción de colorantes es mucho más efectiva cuando se lleva a cabo una modificación del mismo; por lo cual, es útil hacer un dopaje del TiO₂ para que funcione mejor bajo la radiación de la luz visible. Se han realizado modificaciones con metales de transición, no metales, sensibilizaciones con colorantes, etc. Por lo anterior, se expone a continuación una tabla de varios estudios que demuestran la efectividad de modificar la estructura del dióxido de titanio con diversos colorantes:

Autores	Título	Año	Método de dopaje o sensibilización de TiO₂	Resultados
Gómez Vega Rosa Isela, Morales López Mayra Inés	Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO ₂ contaminada con Rodamina B con aplicaciones en fotocatalisis	2019	Las nanopartículas se fabricaron por el método sol gel. Primero se realizaron las partículas de sílica y luego las de TiO ₂ . Se mezclaron con una solución de rodamina B y se sometieron a calentamiento térmico a 95°C.	En todos los casos se demostró la efectividad de usar un colorante para modificar de forma positiva las partículas

<i>Leguizamón Juliana, Quiñones César, Espinosa Hilda, Sarria Víctor</i>	Fotosensibilización de TiO ₂ con un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua	2010	Se utilizó una solución de azul directo 199 y de TiO ₂ Degussa P25. La cantidad de colorante adsorbido sobre el TiO ₂ es proporcional al tiempo de sensibilización. Se hizo seguimiento a la concentración adsorbida, mediante mediciones espectrofotométricas del filtrado del TiO ₂ , sensibilizado en intervalos de una hora, durante seis horas.	de TiO ₂ en su uso como fotocatalizador.
<i>Pardo Lippelt Catalina</i>	Evaluación de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio sensibilizado con colorantes naturales en la degradación de azul de metileno	2017	Las películas de TiO ₂ se sensibilizan mediante el método de inmersión, en el que se sumerge el sustrato en la solución sensibilizante, quedando impregnado superficialmente sin modificar la estructura interna del TiO ₂ . El tiempo de inmersión tiene la ventaja de ser controlado (para este caso de 1 hora), posteriormente se retiran y se dejan secar.	
<i>García Peñaranda Diana Carolina</i>	Sensibilización de películas semiconductoras de TiO ₂ a partir del colorante extraído de las hojas de chokanari (<i>Picramnia sellowii</i>)	2011	Las muestras se prepararon por el método de sedimentación sobre sustratos de borosilicato. Por espectroscopía de UV-VIS se encontró una disminución del Band-gap.	

3.3 Aplicaciones de fotocátalisis en remoción de colorantes

Las aplicaciones que se le han dado al dióxido de titanio como fotocatalizador son principalmente en degradación de contaminantes orgánicos, detoxificación de contaminantes inorgánicos, degradación de colorantes, eliminación de microorganismos, purificación de aire, remediación de suelos, etc. En 2017, Nevárez- Martínez, et. al, publicaron un artículo que provee un compendio de información acerca de las aplicaciones que puede darse a la fotocátalisis, el cual se titula: Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂.

4. JUSTIFICACIÓN

El uso de TiO_2 como fotocatalizador facilita el tratamiento de aguas residuales en la degradación de colorantes provenientes de la industria textil, dando como resultado una mejora en la calidad del agua tratada.

Las aplicaciones ambientales que puede tener el TiO_2 como fotocatalizador en reacciones de degradación de sustancias contaminantes, se ven limitadas por su amplio ancho de banda de absorción óptica (band gap) igual a 3.2 eV para la fase anatasa, por lo que es efectivo hasta la zona del espectro ultravioleta cercano; entonces, modificar las propiedades del TiO_2 de forma que pueda tener actividad fotocatalítica con radiación visible o con luz solar, sería ideal en el empleo de la fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales. Lo anterior hace al TiO_2 el fotocatalizador atractivo con impurezas de rodamina B con el objetivo de recorrer su espectro de absorción, sintetizado por medio de microondas, en la degradación de colorantes cuando es fotoactivado.

5. HIPÓTESIS

Al dopar el TiO_2 con rodamina B se modifican sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y funcionales dando como resultado, catalizadores con actividad fotocatalítica bajo el espectro de la luz visible, promoviendo una mayor actividad para la degradación de colorantes presentes en las aguas residuales.

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de degradación de colorantes por medio del fotocatalizador de TiO_2 dopado con Rodamina B obtenidos mediante síntesis sol-gel asistida por microondas y evaluar sus propiedades estructurales y fotocatalíticas, a diferentes concentraciones de dopado, en la degradación de colorantes utilizados en la industria textil.

6.2 Objetivos específicos

- Obtener catalizadores de TiO_2 dopado con rodamina B, mediante el método sol-gel en un reactor de microondas.
- Llevar a cabo una caracterización de los catalizadores para determinar sus propiedades morfológicas, estructurales y relacionar estas con sus propiedades degradadoras de contaminantes.
- Evaluar la función catalizadora del TiO_2 con rodamina B, a radiaciones de luz visible y luz ultravioleta y conocer cómo varían las distintas propiedades del con respecto al dopaje con rodamina B.

7. METODOLOGÍA

El desarrollo de esta investigación consta de 3 etapas: síntesis, caracterización y evaluación de los fotocatalizadores. Dichas etapas se explican a continuación:

7.1 Síntesis de los fotocatalizadores

Para la síntesis se usó el método sol gel asistido por microondas (García Cerrillo, 2013), en el cual se siguen los pasos descritos en esta sección.

Síntesis en el reactor

- Se mezcla en un matraz, con agitación magnética constante, las siguientes cantidades de reactivos por vial:
 - 18.7 mL etanol al 96 %
 - 3.2 mL de butóxido de titanio (Aldrich al 97 %)
 - 1 mL agua desionizada
 - 18 mL de solución de rodamina B (a diferentes concentraciones para cada corrida).

Las cantidades de rodamina B se calcularon para producir fotocatalizadores de TiO₂ con rodamina al 0.05 %, 0.1 % y 0.5 % molar, además de TiO₂ puro. Las cantidades calculadas se muestran a continuación:

%Rodamina B	% TiO ₂	Moles RhB	Masa RhB (g)
0.05	99.95	1.87831E-05	0.0090
0.1	99.9	3.75851E-05	0.0180
0.25	99.75	9.4104E-05	0.0451
0.5	99.5	0.000188681	0.0904

Tabla 3. Cantidades de rodamina B

- Los viales fueron introducidos al reactor de microondas Anton Paar Parahos 3000, donde se seleccionó una temperatura de 180 °C y se dejó reaccionar durante 2 min aproximadamente, una rampa de calentamiento inicial de 10 min y 37 min del enfriamiento final del reactor. Se introdujeron 4 viales por corrida y para cada concentración de rodamina B se hizo un duplicado.
- Cuando concluyó la reacción se procedió al secado, el contenido de los viales se depositó en un solo matraz, el cual se llevó a una mufla a 100 °C durante 24 h para eliminar la fase líquida.

- El producto obtenido tuvo forma de escamas que son molidas y tamizadas en diferentes mallas. Al finalizar el secado, molienda y tamizado se tuvo como producto final un polvo color rosa.

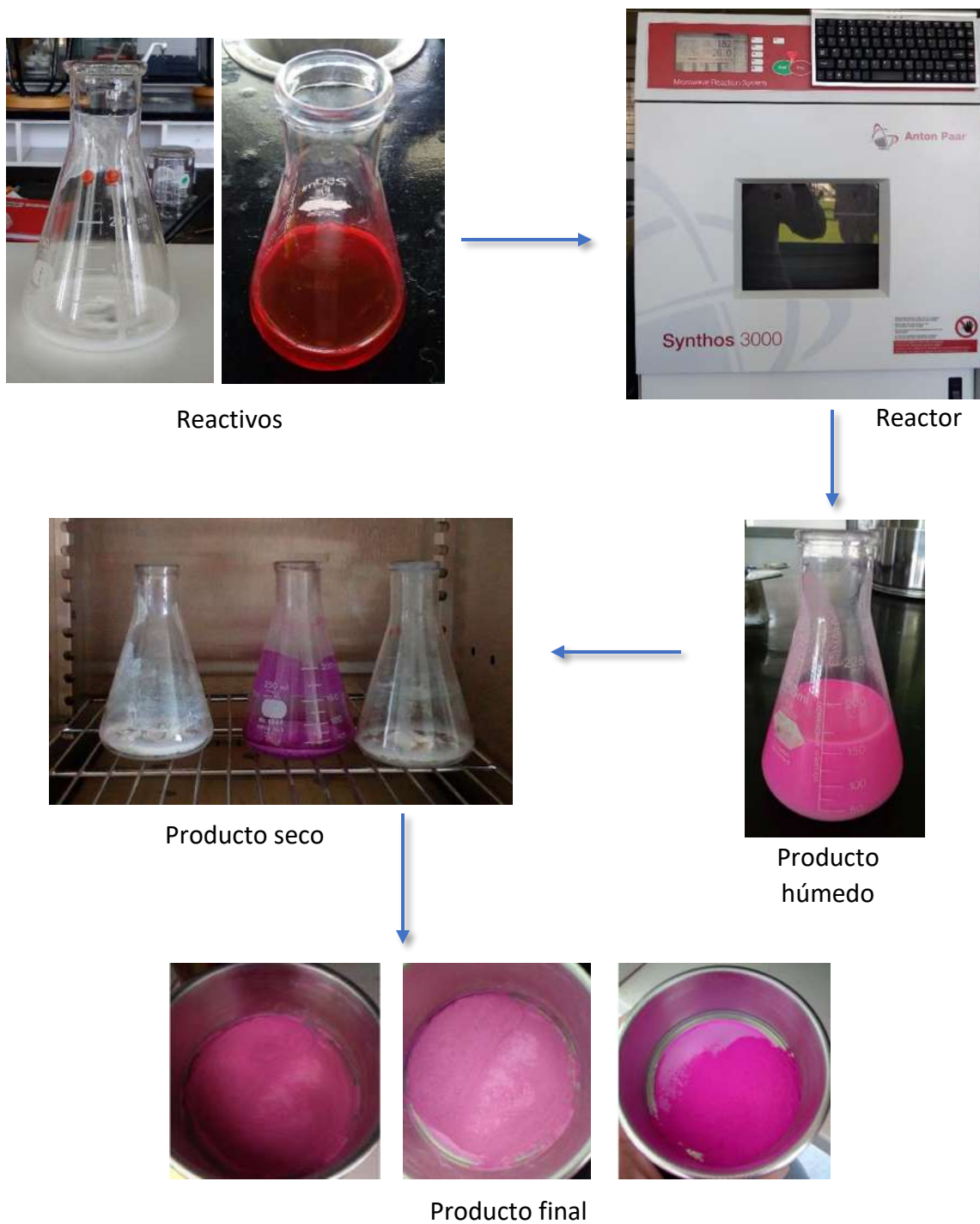


Figura 12: Proceso de síntesis de los fotocatalizadores.

7.2 Caracterización

La caracterización del material consiste en hacer una serie de pruebas para evaluar las propiedades del material. Se utilizaron las técnicas que se enlistan a continuación:

- Análisis termogravimétrico
- Difracción de Rayos X
- Microscopía Electrónica de Barrido
- Espectroscopía infrarroja

7.2.1 Análisis termogravimétrico

Por medio de este método se mide la estabilidad térmica del material, lo cual es útil para evaluar si es posible realizar los tratamientos térmicos. Los fundamentos básicos e información sobre el mismo se muestran en el mapa conceptual.

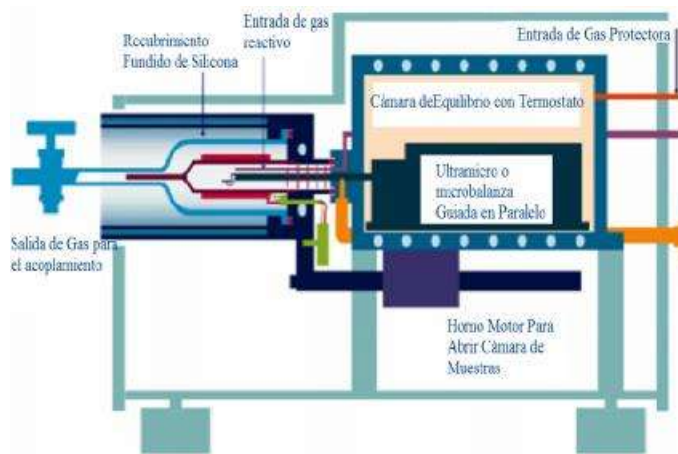


Ilustración 8: Equipo para TGA

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada

Permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1 500 °C

Una curva TGA muestra pérdida de masa relacionados con la pérdida de componentes volátiles (humedad, solventes, monómeros), descomposición del polímero, combustión de negro de carbón y residuos finales

Por esta técnica pueden determinarse:

Caracteriza materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación.

Los resultados de la medición se registran en términos de masa en función de la temperatura o el tiempo

El % de pérdida de peso por descomposición, por deshidratación, por pérdida de disolvente, por pérdida de plastificante, la estabilidad térmica u oxidativa, la descarboxilación, la pirólisis, el % de aditivos.

Es muy útil en especial si de antemano tenemos una idea de la química del material

La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura se realiza en una termobalanza.

La balanza

La balanza de modo nulo es la más utilizada en TG.

Se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno.

Se utiliza un dispositivo electro-óptico con un obturador unido al extremo del brazo.

El movimiento del brazo altera la intensidad de luz que llega, esta señal se usa para restaurar la posición del brazo, y sirve como medida del cambio de masa.

La sensibilidad de pesada está relacionada con su tara máxima. Para valores máximos de carga de 1g se obtienen sensibilidades de 1 μ g.

La señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

El horno debe:

Ser capaz de alcanzar una temperatura superior en 100 o 200 °C a la deseada de trabajo.

Disponer de una amplia zona de calentamiento homogéneo

Alcanzar la temperatura deseada de inicio tan rápido como sea

No afectar al mecanismo de la balanza por radiación o convección.

Condiciones de la muestra

Muestras de igual composición tienen diferentes comportamientos térmicos \rightarrow depende de preparación de las muestras.

Existe diferencia al calentar un sólido en forma de cristales individuales, como polvo o en masa.

No es conveniente trabajar con grandes cantidades de masa porque la temperatura no resulta homogénea.

Trabajar con cantidades pequeñas protege al aparato explosiones o deflagraciones fortuitas.

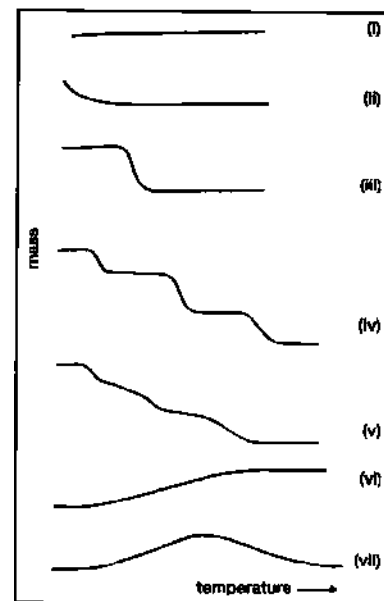
Siempre que sea posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, con lo que facilita el desprendimiento de gases

Control del equipo

La temperatura de la muestra, T_m , ocurre con retraso a la del horno, T_h , y por tanto T_m no puede ser medida rápidamente sin que se interfiera el proceso de pesada.

Medición de T por un termopar (de platino) o 2 para controlar de manera independiente T_h y T_m

Control de T mediante programadores, permiten un amplio rango de velocidades de calentamiento.



Interpretación de las curvas

Tipo(i). No sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de T . Puede ocurrir reacciones: transición de fase, fundido, polimerización.

Tipo(ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

Tipo(iii). Descomposición simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética.

Tipo(iv). Descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y estequiometría la reacción.

Tipo(v). Indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

Tipo(vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

Tipo(vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

7.2.2 Difracción de rayos X

Es un método de caracterización muy comúnmente utilizado para conocer las fases cristalinas de los materiales. La información que proporciona el difractograma de rayos X obtenido de una muestra en estudio, es la estructura cristalográfica, se obtienen los parámetros 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. Para que una muestra pueda producir un difractograma es necesario cumplir la ley de Bragg, esta enuncia que debe haber un número entero de veces la longitud de onda ($n \cdot \lambda$) entre el camino por el cual la onda es reflejada con respecto a el ángulo antes y después de ser reflejada ($2d \cdot \sin \theta$).

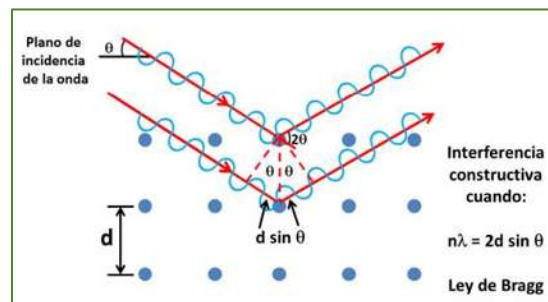


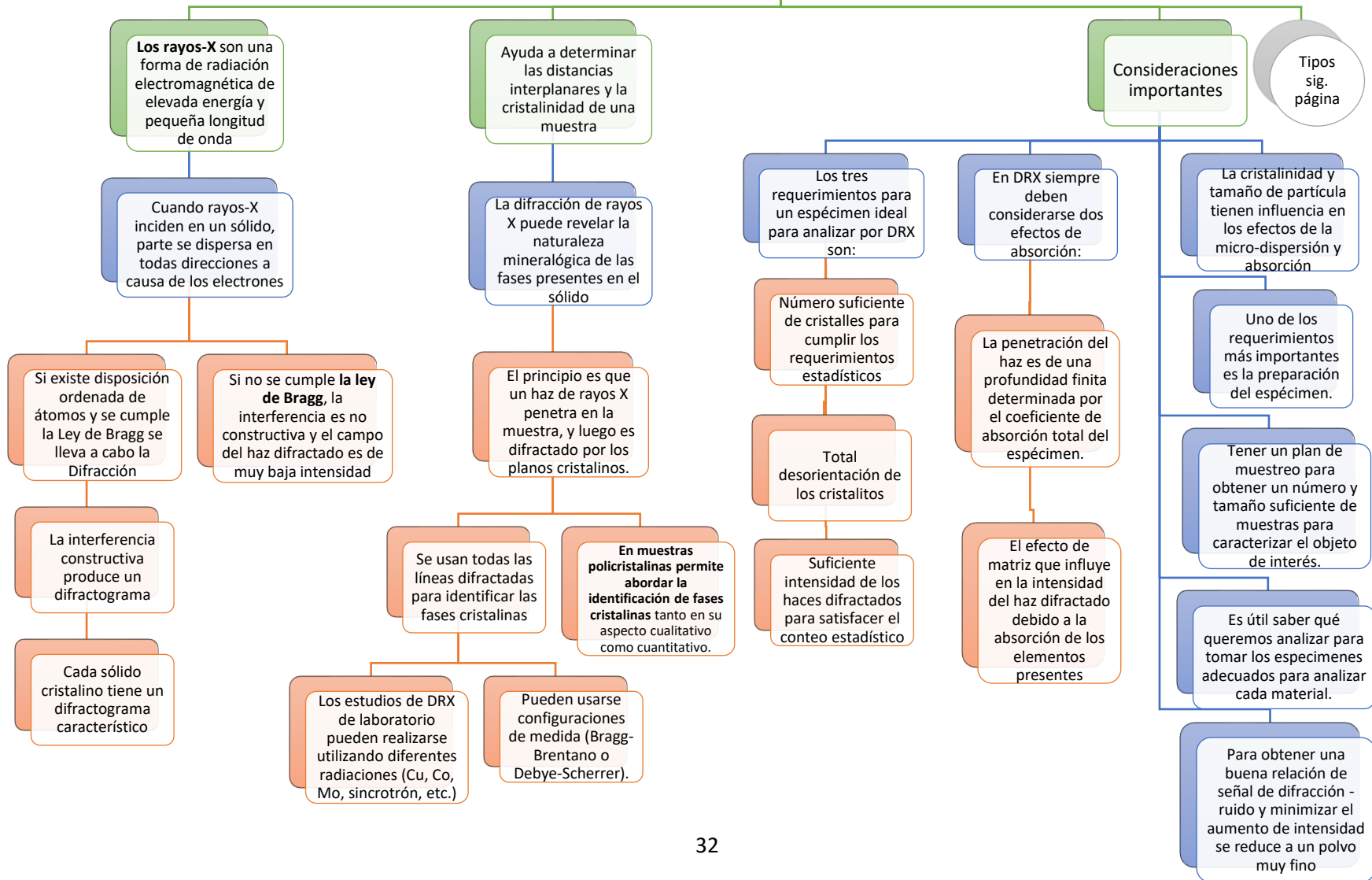
Ilustración 9: Ley de Bragg

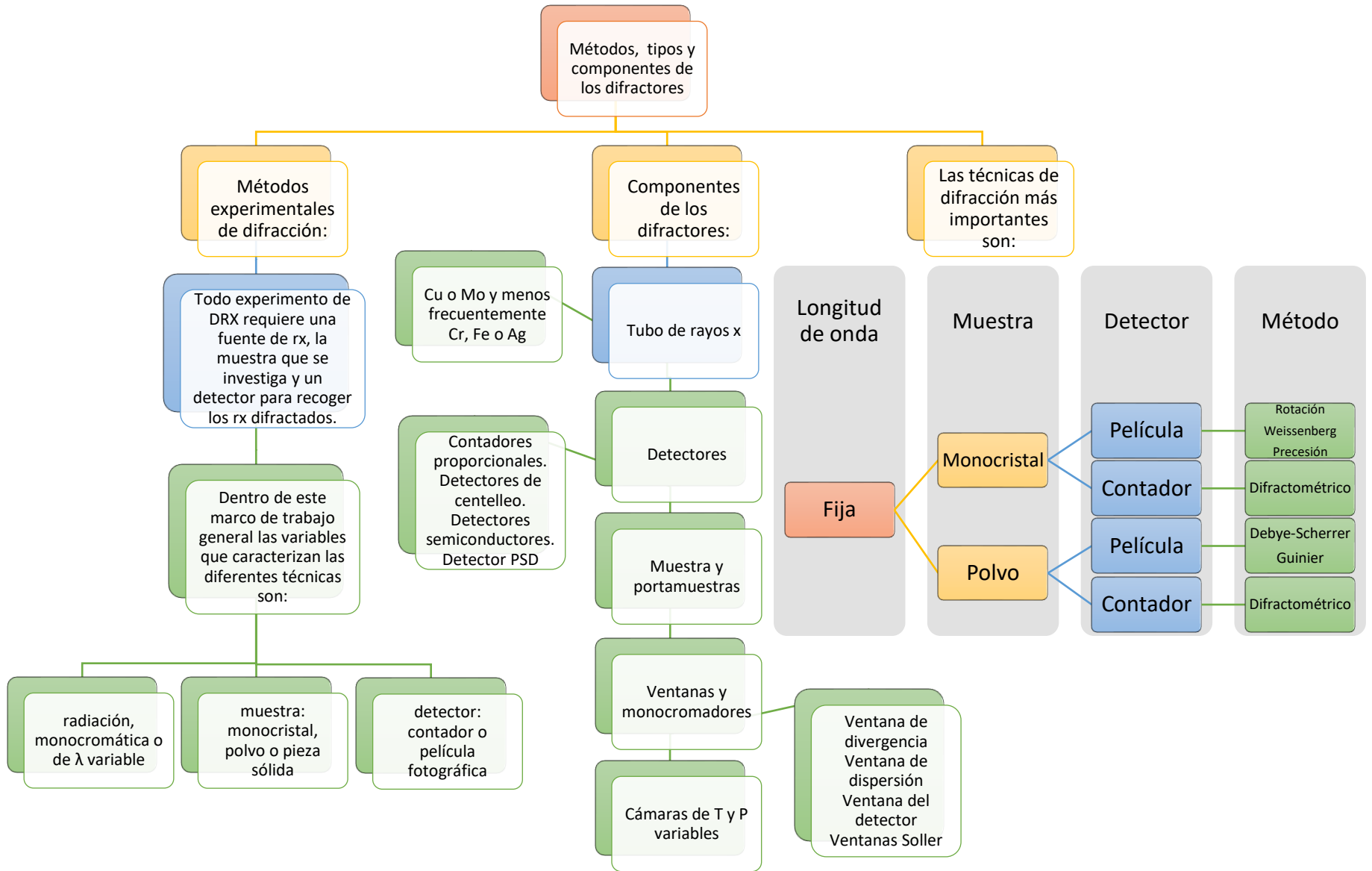
El equipo utilizado en esta investigación fue el difractómetro Siemens modelo D5000 con cátodo de cobre (radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), filtro de níquel y tamaño de paso de $0.02^\circ/0.6 \text{ s}$ (igual a $2^\circ/\text{min}$).



Ilustración 10: Difractómetro siemens D5000

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)





7.2.3 Microscopía electrónica de barrido

El estudio de la morfología superficial de los catalizadores de TiO_2 con rodamina B se llevó a cabo gracias al JEOL Scanning Microscope JSM-6400, el cual se muestra en la ilustración; además del análisis superficial se realizó un escaneo de la composición elemental de las muestras mediante la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), la cual se encuentra acoplada al mismo equipo.



Ilustración 11: Microscopio electrónico de barrido JEOL Scanning Microscope JSM-6400

En el diagrama de bloques presentado a continuación, se describe mayor información sobre esta técnica de caracterización, funcionamiento del equipo y funcionalidad del uso de la microscopía electrónica de barrido.

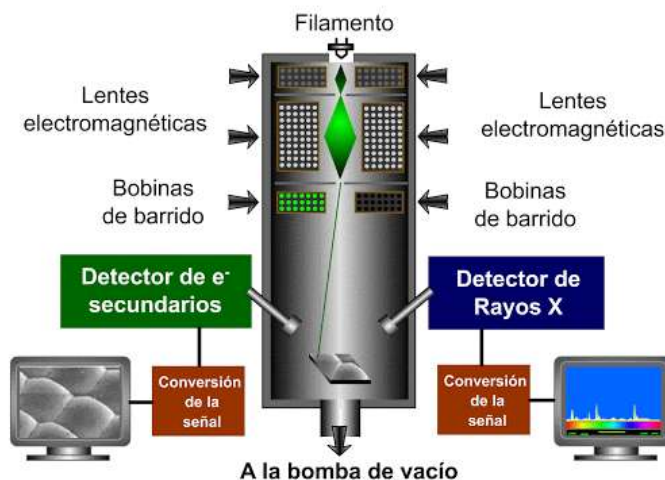


Figura 10: Partes del microscopio electrónico de barrido.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Es una técnica que permite caracterizar una gran variedad de materiales, como nano-estructurados, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas, biomateriales y en algunos casos muestras con alto contenido en humedad.

Para llevar a cabo la caracterización por esta técnica es necesario un microscopio electrónico de barrido

Es un instrumento versátil, da información morfológica y de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado.

Las partes esenciales del microscopio son: Columna de electrones, consola de controles y sistema de adquisición de imágenes.

En la parte superior de la columna se encuentra el emisor de electrones, que genera un haz de electrones conducido y dirigido por lentes electromagnéticas

Trabajan con un haz de electrones para generar la imagen y en condiciones de alto vacío (10-6 torr)

Su versatilidad está dada en su alta resolución (de 20 a 50 Å) y apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su gran profundidad de foco.

El sistema de deflexión mueve el haz en forma de "zig zag" para hacer un barrido superficial del material, produciendo señales por la interacción del haz con el espécimen

Se requieren dos condiciones para analizar muestras en un SEM: que se encuentren libres de humedad y sean conductoras.

Técnica de no destructiva, ampliamente utilizada en campos como biología, materiales, ciencias ambientales, geociencias, etc.

Las señales (rayos secundarios, rayos retro-dispersados y rayos X entre otros) son colectadas por detectores y cada uno de ellos nos brindan información específica

Las muestras no conductoras (orgánicas, vidrios, etc.) necesitan una cubierta metálica para lograr su observación, generalmente una cubierta de oro, o con carbono cuando se quiere realizar análisis químico por EDS

Los materiales restrictivos para realizar análisis son aquellos con propiedades magnéticas, a menos, que se fijen apropiadamente en alguna matriz de contención.

Derivado de la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra se pueden obtener señales de:

Las muestras biológicas se procesan deshidratando con alcohol o acetona, posteriormente son secadas por el método de punto crítico y finalmente ser metalizadas

Los rayos secundarios producen imágenes SEI (Secondary Electron Image) de morfología superficial de la muestra

Los electrones retrodispersados producen imágenes con diferente brillantez en función de la composición química y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image)

Los Rayos X obtiene información cualitativa de composición química de la muestra de manera rápida y eficiente, realizando un análisis semi-cuantitativo de los elementos detectados (EDS).

7.2.4 Espectroscopía infrarroja

La técnica de espectroscopía infrarroja ayuda a conocer las aportaciones orgánicas e inorgánicas de una muestra, así como su identificación mediante grupos funcionales, para ello se realiza una interpretación de los espectros, los cuales son gráficas que relacionan número de onda contra absorbancia o transmitancia.



Ilustración 12: Espectrofotómetro FTIR

Las partes de un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), son en general las mostradas en la figura 11.

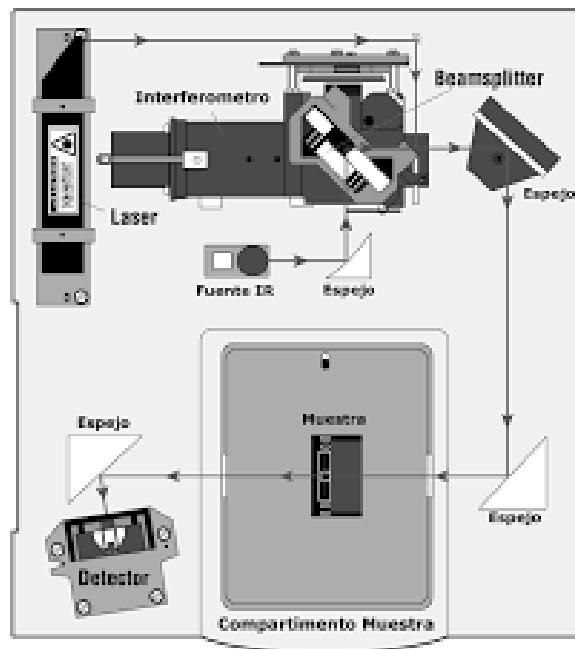
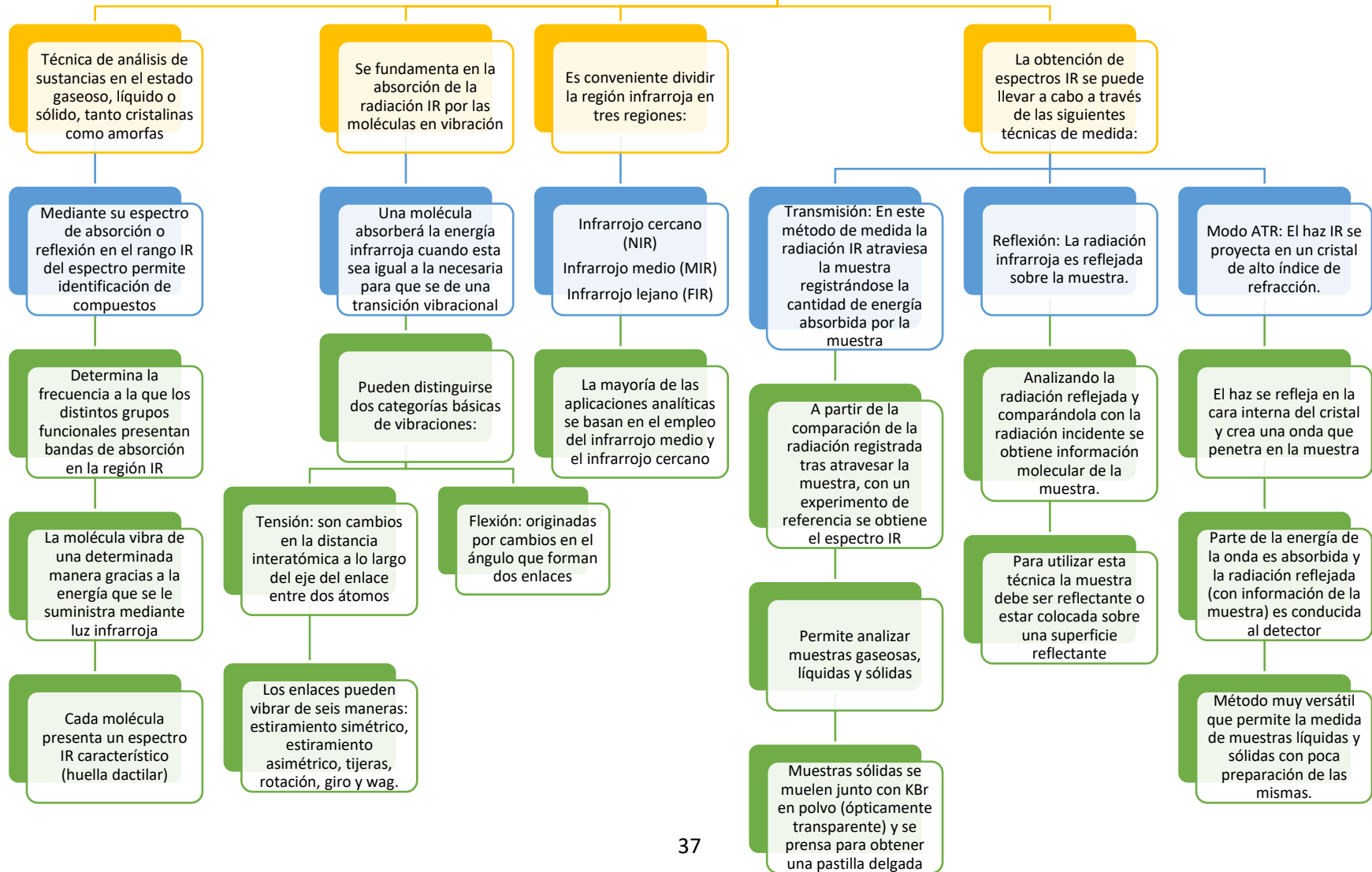


Figura 11: Partes de un espectrofotómetro FTIR

Espectroscopía infrarroja



ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER



7.3 Evaluación de actividad fotocatalítica.

Las pruebas de degradación fotocatalítica de los colorantes se realizaron en el reactor tubular de vidrio, mostrado en la ilustración 17, el cual tiene una capacidad volumétrica de 300 ml, con un diámetro interno de 3.4 cm. Del volumen total del reactor solo se usaron 220 ml de solución para tener el suficiente volumen disponible al introducir las lámparas.



Ilustración 13: Reactor para pruebas de fotocatalisis.

En este reactor, se mantiene un burbujeo de aire suministrado por una bomba marca Dolphin A-2500®, lo cual sirve para tener una buena suspensión del catalizador a través de la solución y suministrar el oxígeno necesario para la oxidación del colorante. Las fuentes de energía usadas para realizar las reacciones de fotocatalisis son lámparas Tecnolite® de 8 W, de luz blanca y luz ultravioleta. Para evitar la interferencia de la luz ambiental (natural o artificial) en la reacción, el reactor se cubre con un enchaquetado con interior de acabado aluminizado.

Se preparan 220 ml de las soluciones de colorantes a evaluar (rojo congo y amarillo básico 2) a una concentración de 20 mg/L (20 ppm). Una vez cargado el reactor con las soluciones anteriormente preparadas, se añadieron 0.22 g de fotocatalizador, quedando de esta manera una concentración de 1000 mg/L (1000 ppm). Antes de encender la lámpara, se permitió que el catalizador tuviera contacto con la solución durante 20 minutos para evaluar capacidad de adsorción-desorción. Una vez transcurrido este tiempo, se tomó una alícuota de la solución y a continuación se encendió la lámpara para iniciar la reacción fotocatalítica.

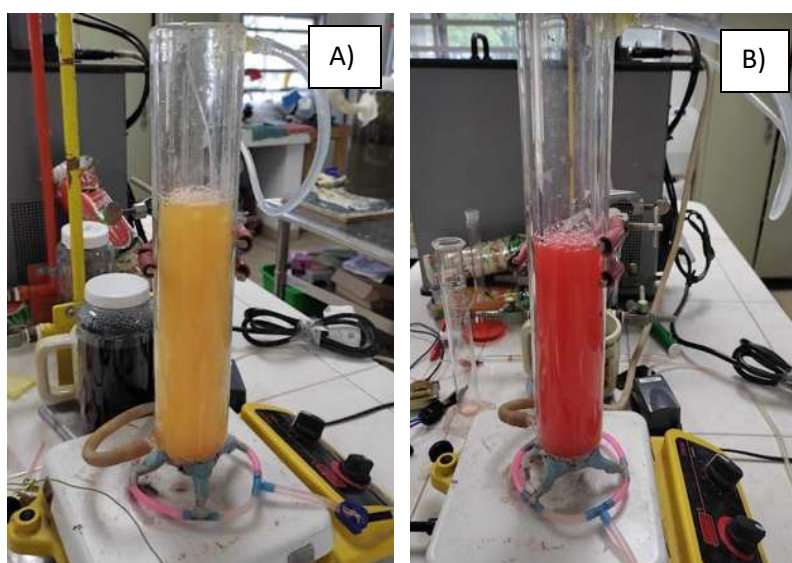


Ilustración 14: Reactor cargado con soluciones de A) amarillo básico 2 y B) rojo congo.

Posteriormente se tomaron muestras de la mezcla cada 15 minutos hasta que el tiempo de reacción fue de 90 minutos en total (1 hora y media de tiempo neto de reacción).

Las muestras fueron centrifugadas a 4500 rev/min durante 20 minutos en una centrifuga Science MED[®] 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 VELAB[®] 5600UV; 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 rojo congo a una longitud de

onda de 500 nm, la cual corresponde al pico de máxima absorción de radiación de este colorante.



Ilustración 15: Centrifuga Science MED



Ilustración 16: Espectrofotómetro UV-Vis VELAB

Para el amarillo básico 2 la máxima absorción de radiación es a los 580 nm. La conversión de absorbancia a concentración se realizó a través de una curva de referencia previamente preparada.



Ilustración 17: Alicuotas aforadas a 10 ml tomadas de los colorantes durante la reacción.

8. RESULTADOS

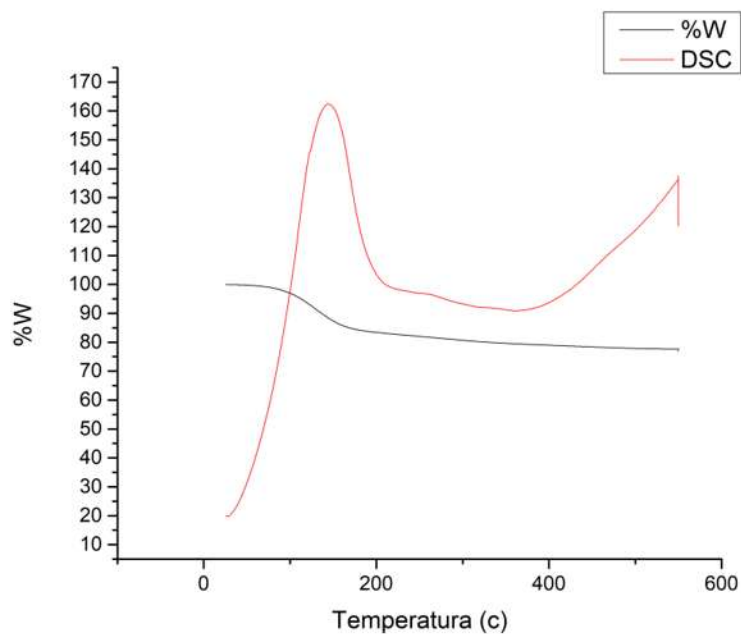
8.1 Análisis termogravimétrico

8.1.1 Análisis del TiO_2 puro

TiO_2 puro blanco AP

Cambio de gas a nitrógeno a 20.0 ml/min

- 1) Calor de 25.00°C a 550.00°C en 25°C/min
- 2) Se mantuvo 60.0 min a 550.00°C
- 3) Frío de 550.00°C a 25.00°C at 30.00°C/min.



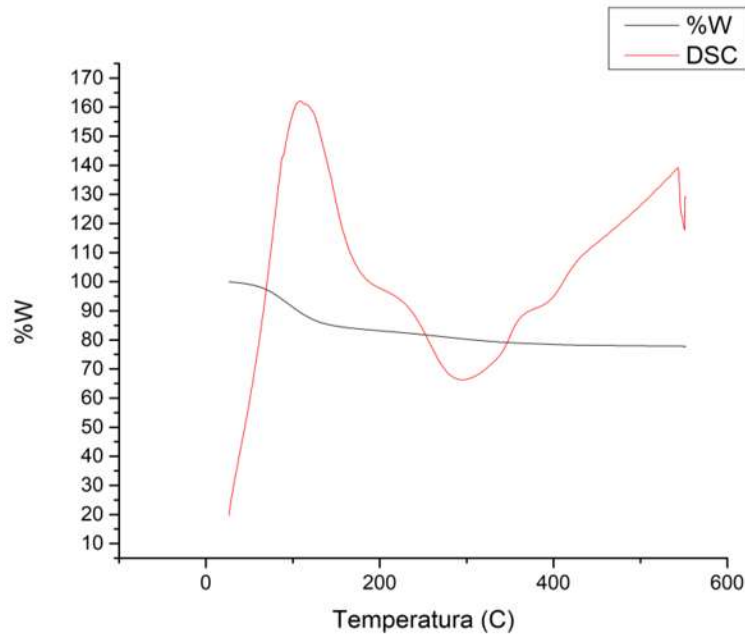
Gráfica 1: TGA y DSC de TiO_2 puro usando nitrógeno

TiO_2 puro blanco APO

Cambio de gas a oxígeno a 20.0 ml/min

- 1) Calor de 25.00°C a 550.00°C en 25°C/min
- 2) Se mantuvo 60.0 min a 550.00°C

3) Frío de 550.00°C a 25.00°C at 30.00°C/min



Gráfica 2: TGA y DSC de TiO_2 puro usando oxígeno

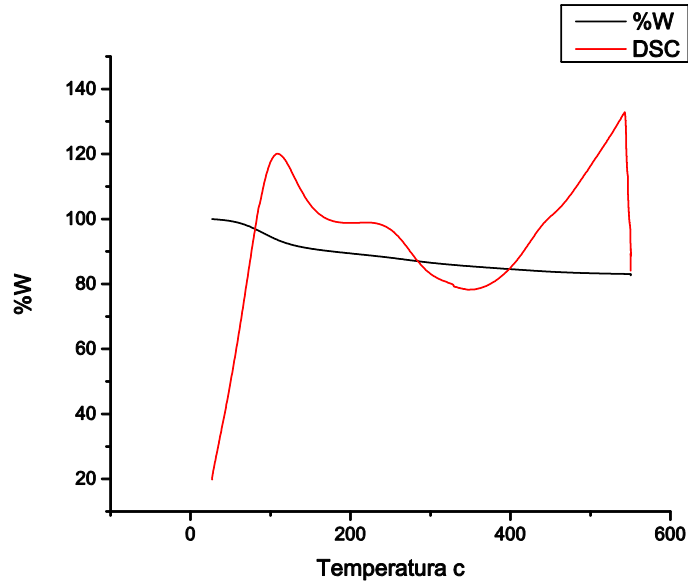
El análisis termogravimétrico muestra una curva correspondiente a una deshidratación después de los 100 °C. Las diferencias encontradas en ambas gráficas en el DSC se deben al gas usado, es decir la diferencia entre usar nitrógeno y oxígeno.

8.1.2 Análisis de TiO_2 con 0.05% de rodamina B

TiO_2 0.05 % RhB AP

Cambio de gas a nitrógeno a 20.0 ml/min

- 1) Calor de 25.00°C a 550.00°C en 25°C/min
- 2) Se mantuvo 60.0 min a 550.00°C
- 3) Frío de 550.00°C a 25.00°C at 30.00°C/min.

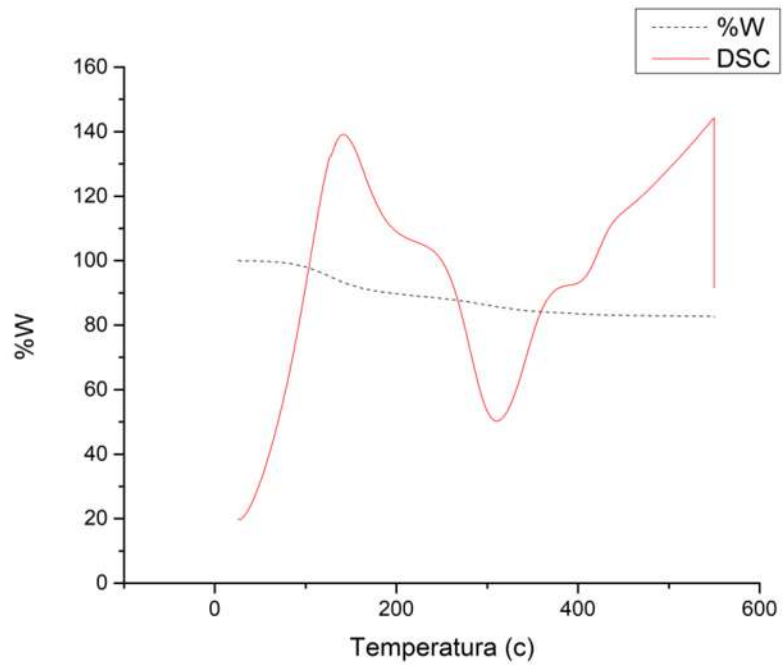


Gráfica 3: TGA y DSC de TiO₂ con 0.05% de RhB usando nitrógeno.

TiO₂ 0.05 % RHB APO

Cambio de gas a oxígeno a 20.0 ml/min

- 1) Calor de 25.00°C a 550.00°C en 25°C/min
- 2) Se mantuvo 60.0 min a 550.00°C
- 3) Frío de 550.00°C a 25.00°C at 30.00°C/min



Gráfica 4: TGA y DSC de TiO₂ con 0.05% de RhB usando oxígeno.

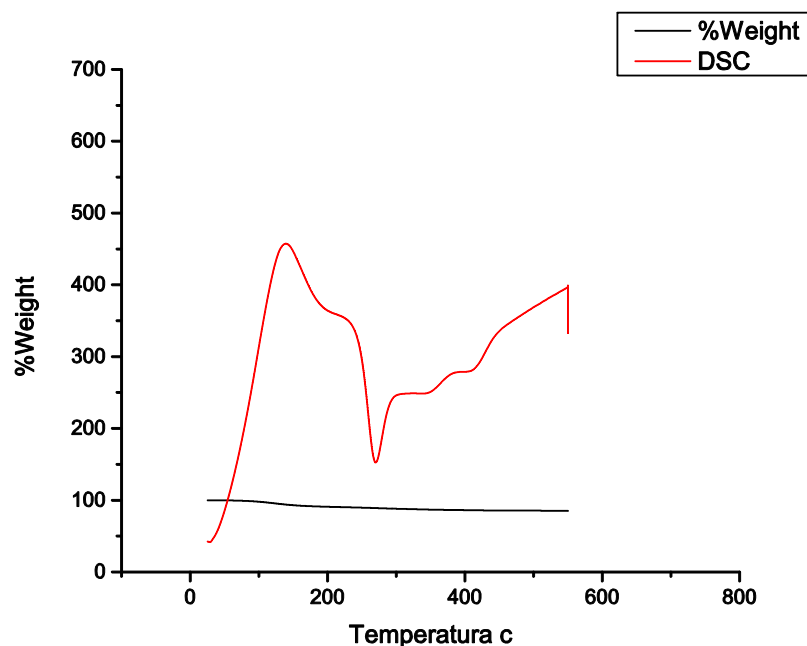
Al igual que para el TiO_2 puro, en las gráficas es posible observar un cambio en la gráfica del análisis termogravimétrico que inicia en los $100\text{ }^\circ\text{C}$, pero se tiene la diferencia en los DSC de curvas más pronunciadas, las cuales indican una descomposición de la materia orgánica del fotocatalizador; es decir, el colorante comienza a degradarse alrededor de los $230\text{ }^\circ\text{C}$.

8.1.3 Análisis de TiO_2 con 0.1% de rodamina B

TiO_2 0.1% RhB APO

Cambio de gas a oxígeno a 20.0 ml/min

- 1) Calor de $25.00\text{ }^\circ\text{C}$ a $550.00\text{ }^\circ\text{C}$ en $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- 2) Se mantuvo 60.0 min a $550.00\text{ }^\circ\text{C}$
- 3) Frío de $550.00\text{ }^\circ\text{C}$ a $25.00\text{ }^\circ\text{C}$ at $25.00\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$



Gráfica 5: TGA y DSC de TiO_2 con 0.1% de RhB usando oxígeno.

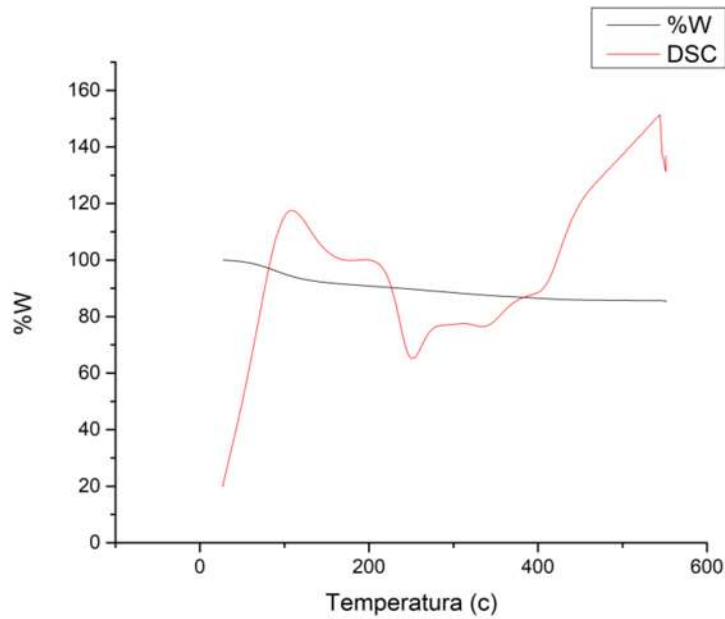
La prueba del TiO_2 con 0.1% de rodamina B, proporcionó mayor información, dado que en este caso se observó un pico pronunciado en el rango de los 240 y $250\text{ }^\circ\text{C}$, dicho pico, sugiere una degradación del colorante al rango de temperaturas mencionado.

8.1.4 Análisis de TiO_2 con 0.5% de rodamina B

TiO_2 0.5% RhB APO

Cambio de gas a oxígeno a 20.0 ml/min

- 1) Calor de 25.00°C a 550.00°C en 25°C/min
- 2) Se mantuvo 60.0 min a 550.00°C
- 3) Frío de 550.00°C a 25.00°C at 25.00°C/min



Gráfica 6: TGA y DSC de TiO_2 con 0.5% de RhB usando oxígeno.

El comportamiento mostrado por este material en el termograma, indica una deshidratación a los 100 °C y en el DSC una degradación arriba de los 200 °C con algunos productos intermedios, ese es el motivo de que aparezcan los picos escalados hasta los 400°C.

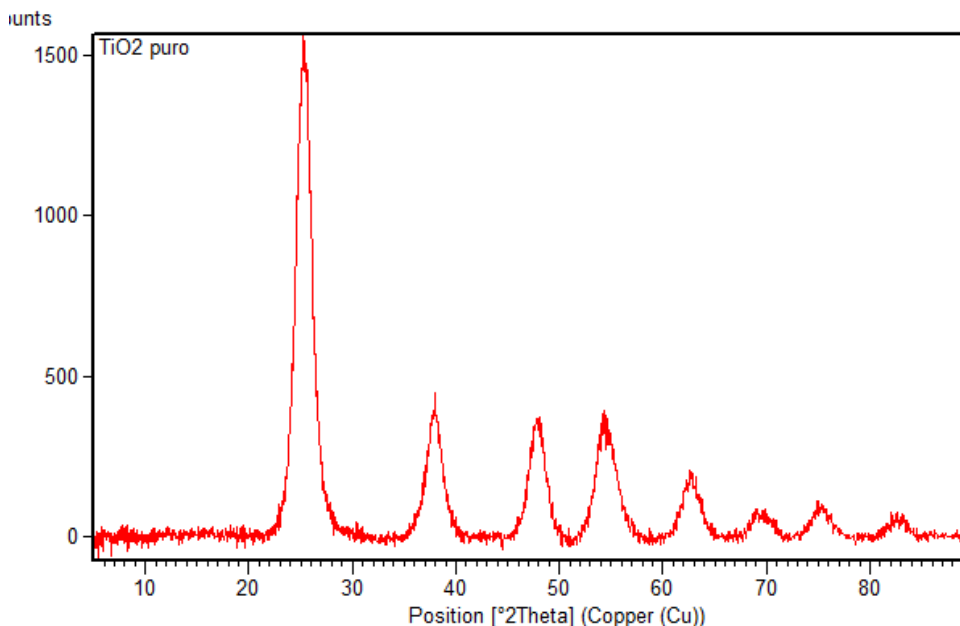
La información obtenida de los análisis termogravimétricos para todos los materiales demuestra que no es posible llevar a cabo un tratamiento térmico puesto que la fase orgánica del material, es decir, la rodamina B, sufriría una descomposición térmica.

8.2 Difracción de rayos X

La caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X permite conocer la estructura cristalográfica del TiO_2 a las diferentes concentraciones de dopaje, para ello, es necesario contar con tarjetas de difracción o cartas cristalográficas, estas se obtuvieron del software X'pert HighScore plus, el cual posee una base de datos para diferentes estructuras cristalográficas del TiO_2 . En los anexos se encuentran las cartas cristalográficas con las que se compararon los difractogramas.

8.2.1 TiO_2 puro

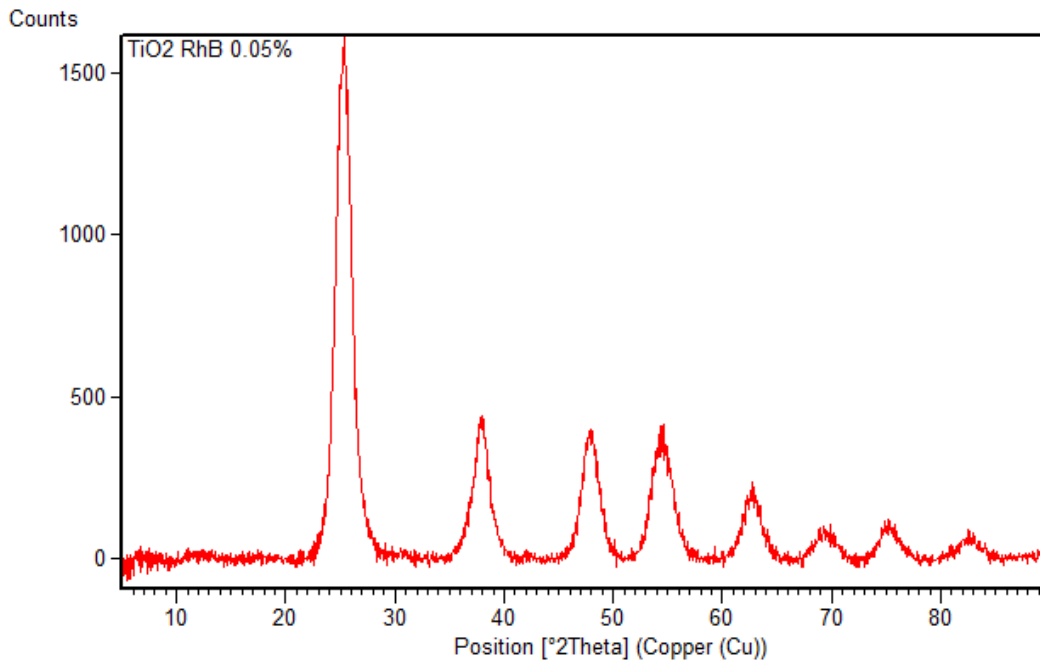
En la ilustración siguiente se observa que el pico más alto está situado en 25.4 en la escala de 2θ y con una intensidad de 1557, este pico es característico de la fase anatasa, esto coincide con lo expuesto por diversos autores, con las cartas cristalográficas y también con el análisis de identificación de picos del software ya mencionado. El material no mostró ninguna coincidencia con picos relacionados a las fases rutilo y broquita; además, de acuerdo con la literatura, la fase rutilo se forma a aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$, la muestra no alcanzó esta temperatura durante la síntesis, ello podría explicar que no se haya detectado esta fase.



Gráfica 7: Difractograma del TiO_2 puro

8.2.2 TiO_2 con 0.05% de rodamina B

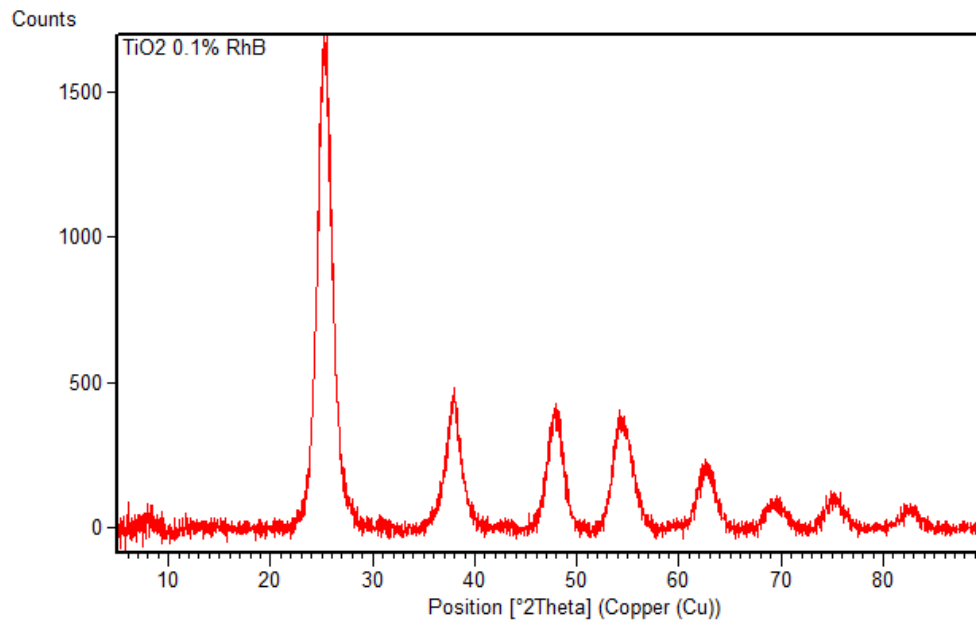
En la gráfica correspondiente al fotocatalizador que contiene 0.05% de rodamina B, se encontró el pico característico de la fase anatasa a un valor de 25.5 en 2θ . Al igual que el TiO_2 puro, no se encontró evidencia de la formación de la fase rutilo, si llegara a encontrarse presente sería en menos del 1% puesto que es la sensibilidad del equipo. La principal diferencia entre el difractograma de este fotocatalizador y el del TiO_2 sería que el pico principal es más alto, con una intensidad de 1607.



Gráfica 8: Difractograma del TiO_2 dopado con 0.05% de rodamina B

8.2.3 TiO_2 con 0.1% de rodamina B

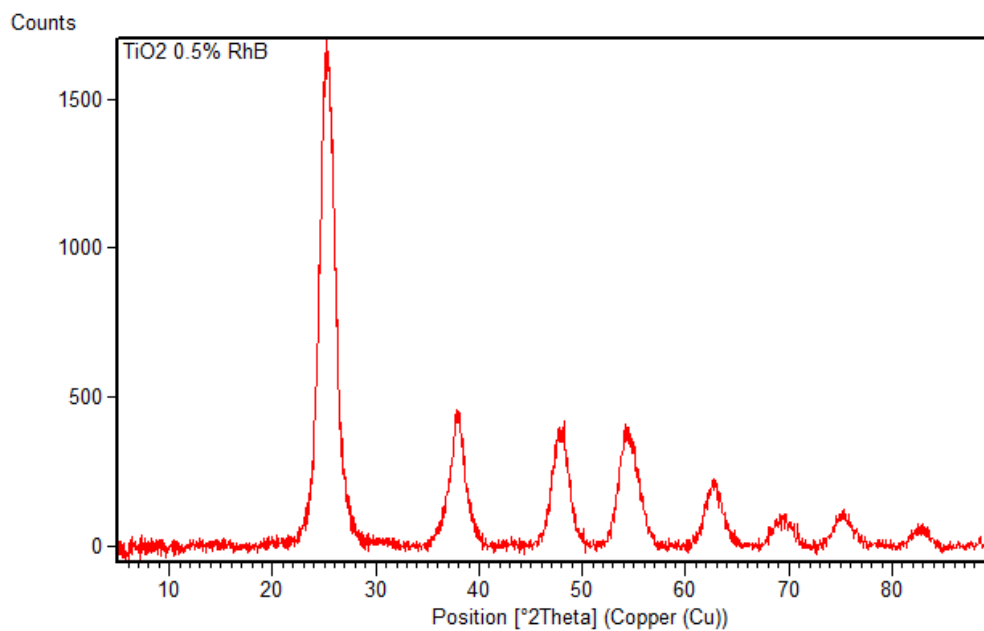
Este material tiene su pico más representativo en 25.22 en 2θ , correspondiente a la fase anatasa, con la diferencia de una intensidad de 1667, siendo más alta que la del dióxido de titanio puro y del que tiene 0.05% de rodamina B. No se encontró una coincidencia con las cartas cristalográficas del rutilo, por lo tanto, podría decirse que tampoco se formó esta fase durante la síntesis o se formó una cantidad demasiado baja.



Gráfica 9: Difractograma del TiO_2 dopado con 0.1% de rodamina B

8.2.4 TiO_2 con 0.5% de rodamina B

Al igual que en los casos anteriores, el fotocatalizador con 0.5% de rodamina B, mostró un pico característico de la fase anatasa a un valor de 25.22 en 2θ e intensidad de 1686, la más alta de los fotocatalizadores de esta tesis. No se detectó formación de ninguna de las otras posibles fases del TiO_2 .



Gráfica 10: Difractograma del TiO_2 dopado con 0.5% de rodamina B

8.2.5 Comparación de los difractogramas

A partir de los datos de Difracción de Rayos X es posible calcular el tamaño de cristal del material usando la ecuación de Debye-Scherrer (Tong et al., 2008):

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

Dónde: 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 de este en grados sexagesimales. También con el software de X'pert HighScore plus se puede realizar el cálculo, a continuación, se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 4: Tamaños de cristal de los fotocatalizadores

Fotocatalizador	Tamaño de cristal (Å)	Intensidad del pico	2 θ
TiO ₂ puro	431	1557	25.4
TiO ₂ , 0.05% RhB	357	1607	25.5
TiO ₂ , 0.1% RhB	357	1667	25.22
TiO ₂ , 0.5% RhB	431	1686	25.22

La información sobre los picos de cada uno de los materiales mostró una diferencia en la intensidad que depende de la cantidad de dopaje, teniendo una relación proporcional el aumento de rodamina B con el aumento de la intensidad.

Los tamaños de cristal del TiO₂ puro y el que tiene 0.5% de rodamina B fueron iguales, mientras que los otros dos fotocatalizadores formaron cristales de un menor tamaño de cristal.

8.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

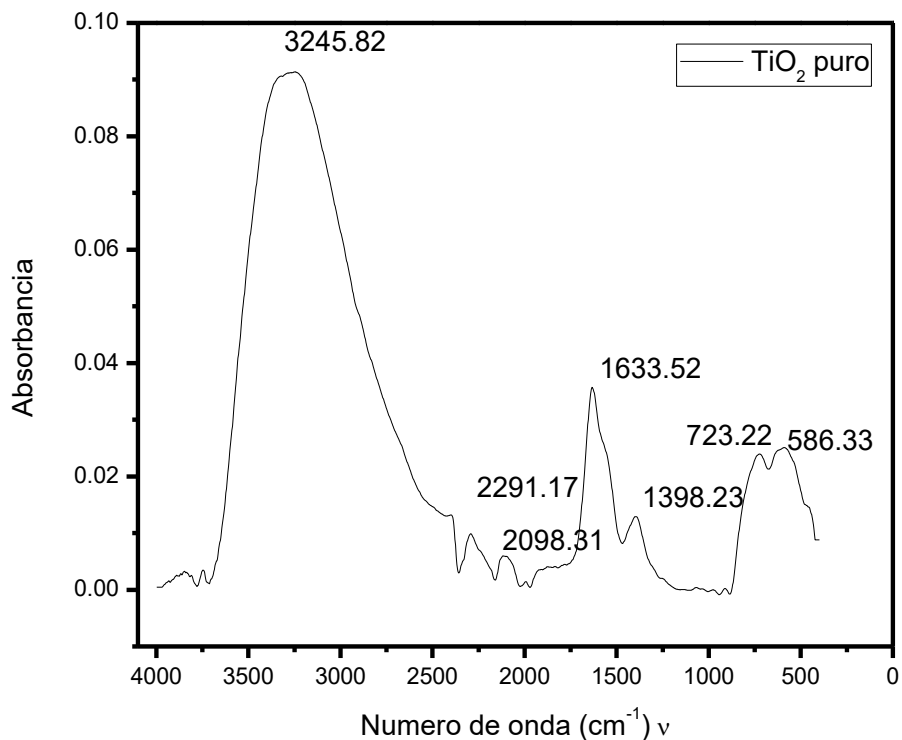
El enlace O-H, del agua adsorbida por el dióxido de titanio, genera una banda muy amplia y alta entre 3500 y 3200 cm^{-1} debido al modo vibracional de tensión, puede notarse que existen diferencias considerables entre el agua. Existe una banda en 1637, la cual según la bibliografía consultada se debe también a la presencia de agua en las muestras; sin embargo, ahora corresponde al modo de flexión.

De acuerdo con el repositorio institucional del Ciatej, para la interpretación de espectros de infrarrojo, en la región comprendida entre 2000 a 2500 cm^{-1} se pueden encontrar dobles enlaces y las bandas correspondientes al CO_2 atmosférico, ubicado alrededor de 2300 cm^{-1} . Las bandas que están cercanas a los 500 cm^{-1} son de las vibraciones de estiramiento de los grupos Ti-O y Ti-O-Ti, los picos que aparecen juntos entre 580 y 730 cm^{-1} son característicos de la fase anatasa, las deformaciones que pueden verse en las bandas cercanas a 500 cm^{-1} de algunos catalizadores puede deberse a que la rodamina B está generando modificaciones en las redes del dióxido de titanio.

A continuación, se muestran los espectros infrarrojos para cada fotocatalizador, ordenados de la muestra sin rodamina B, hasta el mayor porcentaje de rodamina y después una comparación de todos los fotocatalizadores.

8.3.1 *TiO₂ puro*

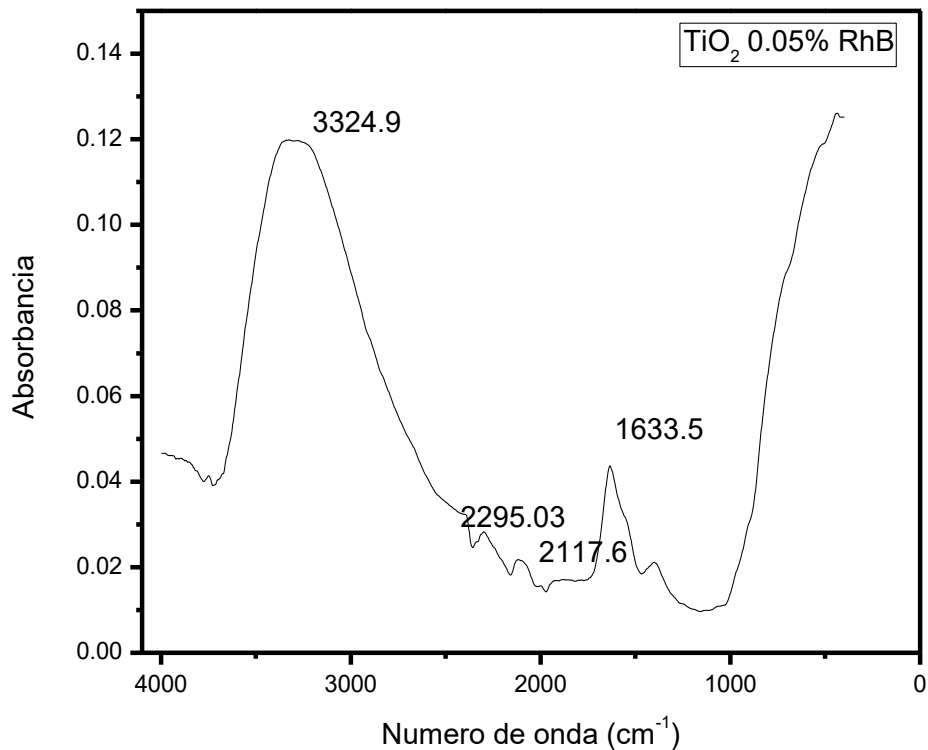
Al igual que en algunos estudios, como el de Ochoa en 2010, los resultados de la espectroscopía de infrarrojo para el TiO_2 mostraron los picos característicos de grupos hidroxilo pertenecientes al agua en 3245.8 y 1633.5 cm^{-1} por vibraciones de tensión y flexión. También se observa un pico correspondiente a CO_2 que hay en el ambiente alrededor de los 2000 cm^{-1} y, por último, los correspondientes a los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti en los 586.3 cm^{-1} .



Gráfica 11: Espectro IR del TiO₂ puro

8.3.2 TiO₂ con 0.05% de rodamina B

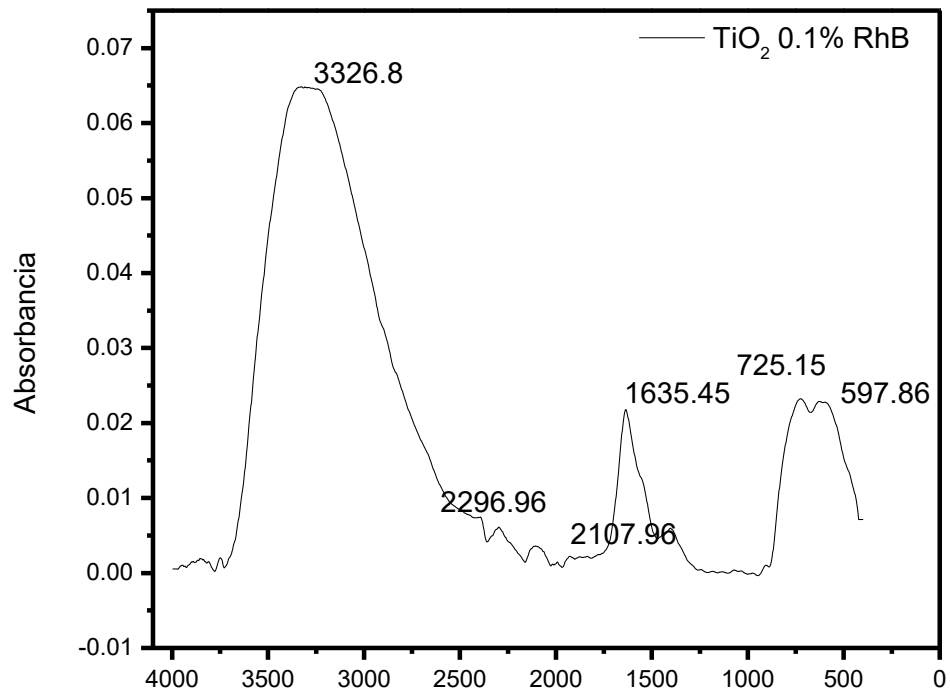
El fotocatalizador con menor concentración de rodamina b mostró un comportamiento similar al TiO₂ puro en cuanto a los picos debidos a los grupos OH y el pico del CO₂, pero con la diferencia de una absorbancia aumentada; sin embargo, la diferencia más notable fue el pico característico de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti, que si bien se encuentran alrededor de los 500 cm⁻¹, cambiaron drásticamente en cuanto a su intensidad.



Gráfica 12: Espectro IR de TiO₂ con 0.05% RhB

8.3.3 TiO₂ con 0.1% de rodamina B.

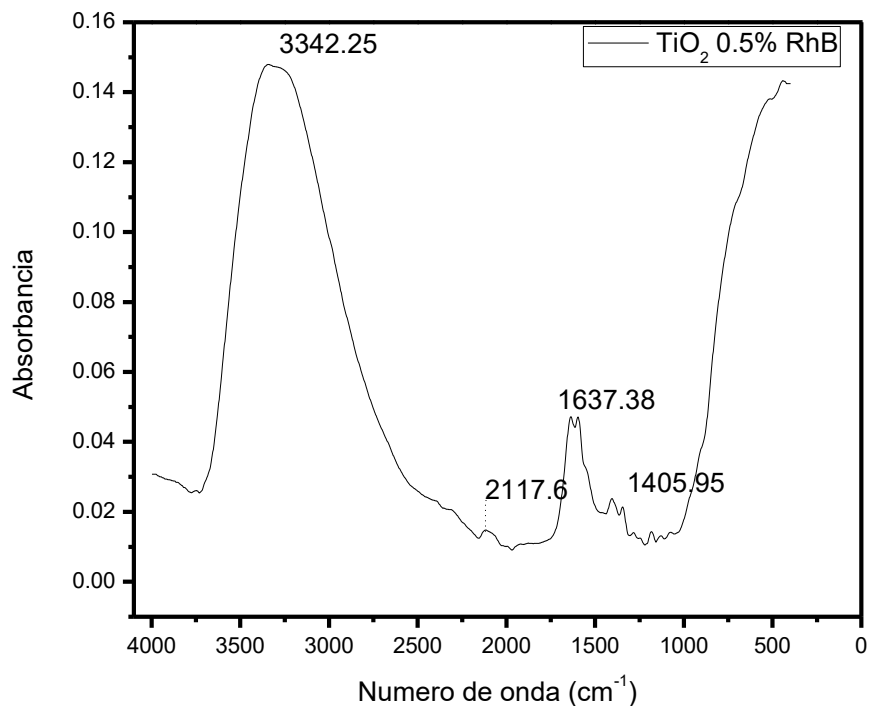
La gráfica obtenida para esta muestra, es la más parecida a la del TiO₂ puro, pues tiene la misma tendencia, con la diferencia de una menor intensidad de los picos en general, al contrario del fotocatalizador con 0.05% de rodamina B.



Gráfica 13: Espectro IR de TiO_2 con 0.1% RhB

8.3.4 TiO_2 con 0.5% de rodamina B

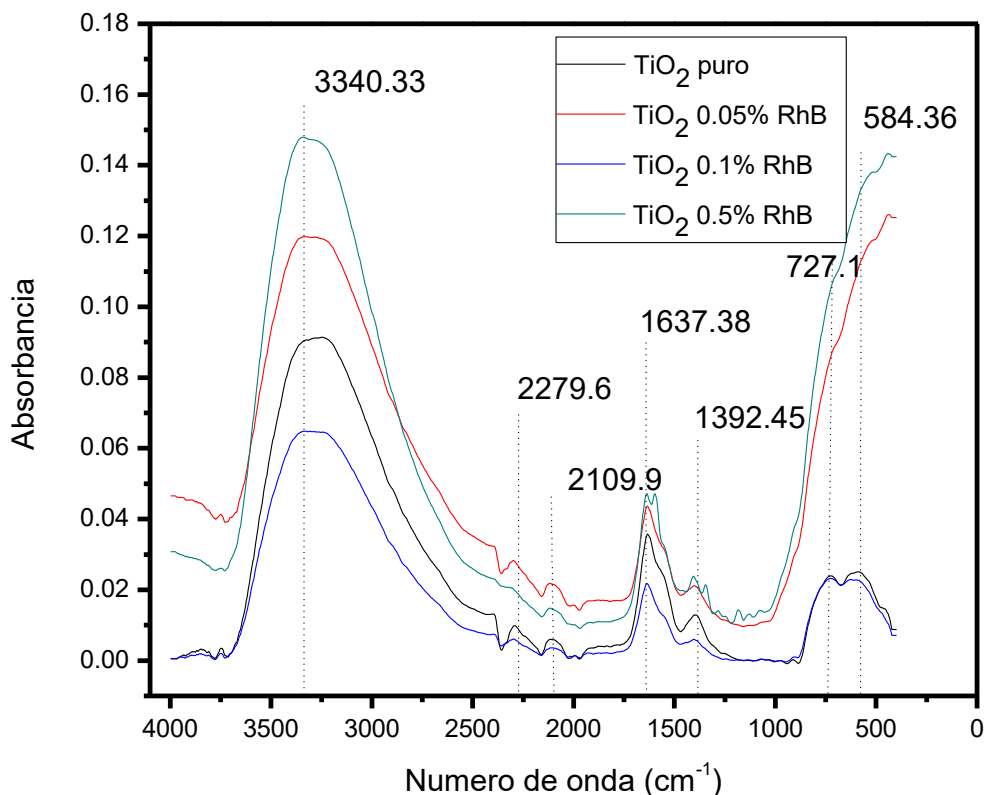
El fotocatalizador que contiene 0.5% de rodamina tiene un comportamiento similar al que contiene el 0.05%, es decir, tiene intensidades de pico elevadas y además el pico correspondiente al enlace Ti-O ubicado cerca de los 500 cm^{-1} , es muy pronunciado.



Gráfica 14: Espectro IR de TiO₂ con 0.5% RhB

8.3.5 Comparación de los resultados de espectroscopía infrarroja de todos los fotocatalizadores.

Los espectros de absorbancia de infrarrojo para todos los fotocatalizadores juntos permiten distinguir con mayor claridad lo enunciado para cada muestra. Las absorbancias más elevadas corresponden al fotocatalizador de TiO₂ con 0.5% de rodamina B, siguiendo a este el que contiene 0.05% de rodamina B, ello sugiere la posibilidad de una mejora en las propiedades fotocatalíticas de estos materiales, por el contrario, la muestra que contiene 0.1% de rodamina B no solo no tiene absorbancia elevada en los picos, sino que es incluso menor a la del TiO₂ sin dopar; aunque esto no sugiere de manera contundente un mal funcionamiento de material como fotocatalizador.



Gráfica 15: Comparación de los espectros IR de todos los fotocatalizadores.

8.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido se realizó en 3 puntos diferentes de cada material, también se llevó a cabo una espectroscopía de rayos x de energía dispersiva (EDS), con un detector acoplado al microscopio electrónico. Se obtuvieron micrografías a 5000 y 10000x.

8.4.1 Microscopía del TiO₂ con 0.05% de rodamina B

En las siguientes micrografías se muestra la estructura morfológica del fotocatalizador que contiene 0.05% de rodamina B, es posible notar que las partículas son pequeñas esferas del orden de los micrómetros. Es una ventaja tener partículas más pequeñas y esféricas para la fotocatalisis porque se tendrá una mayor área expuesta del material donde se pueda llevar a cabo las reacciones de degradación.

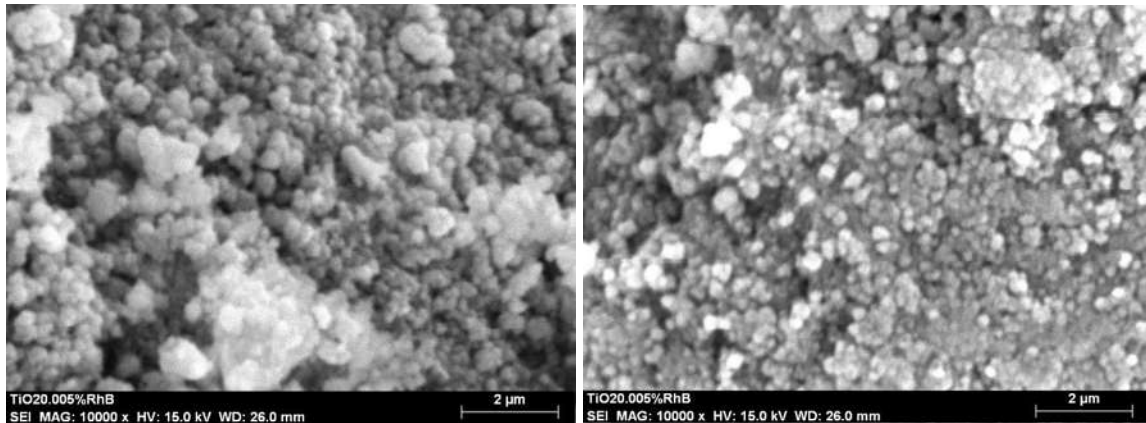


Ilustración 9: Micrografías de TiO_2 con 0.05% de RhB a 1000X.

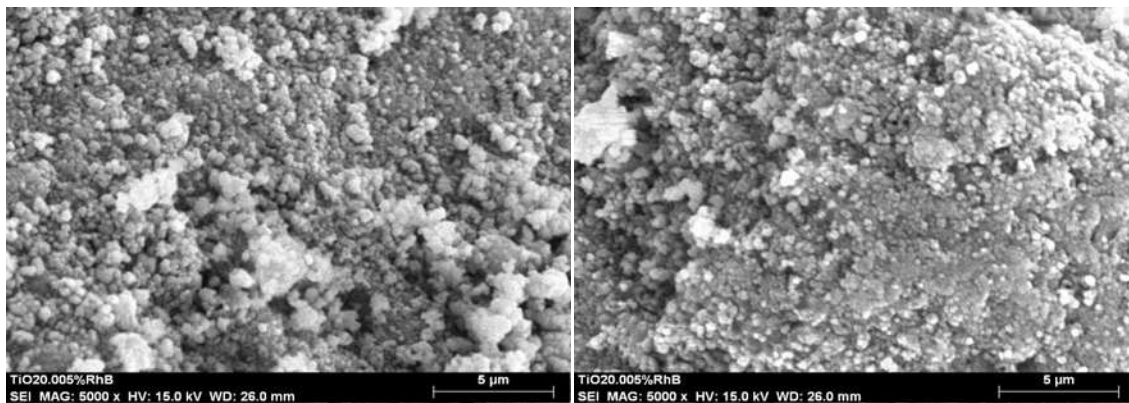
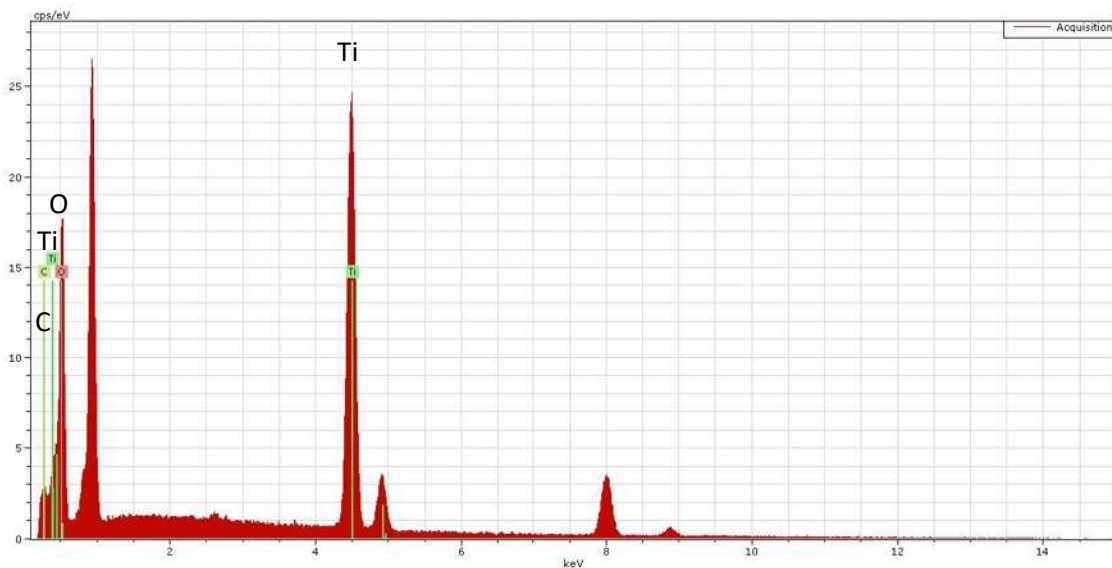


Ilustración 8: Micrografías de TiO_2 con 0.05% de RhB a 5000X.

Además de las micrografías se muestran los resultados del EDS para determinar las cantidades que se encuentran de cada elemento en el material.



Gráfica 16: EDS de TiO_2 con 0.05% de RhB

Los elementos presentes son el titanio, oxígeno y carbono, identificados en las gráficas y la tabla siguiente se presentan los porcentajes de cada uno de ellos.

Tabla 5: Porcentajes de los elementos en TiO_2 con 0.05% de RhB.

Elemento	%W
Carbono	4.906183439
Oxígeno	56.50215571
Titanio	38.59166085
Total	100

8.4.2 Microscopía del TiO_2 con 0.5% de rodamina B

En las micrografías correspondientes al TiO_2 dopado con 0.5% de rodamina B, se observa una estructura esférica con formas menos irregulares que las del material dopado con el 0.05% de rodamina B, también se observa una menor aglomeración de las partículas, ello sugiere que a mayor concentración de dopaje se tiene una morfología más uniforme en general.

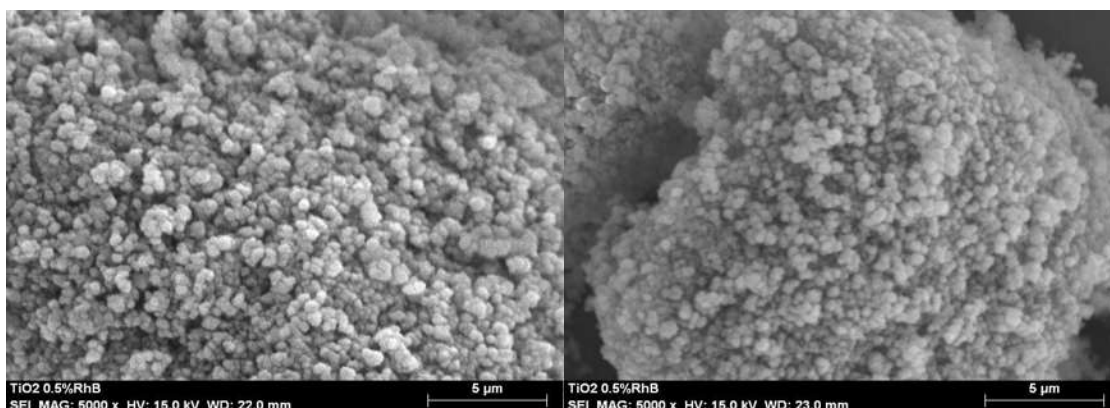


Ilustración 10: Micrografía de TiO_2 dopado con 0.5% de RhB a 5000X

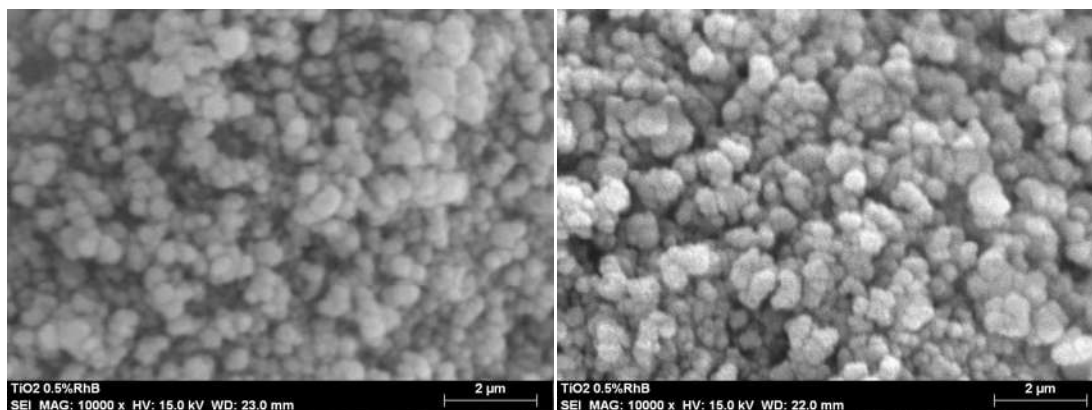
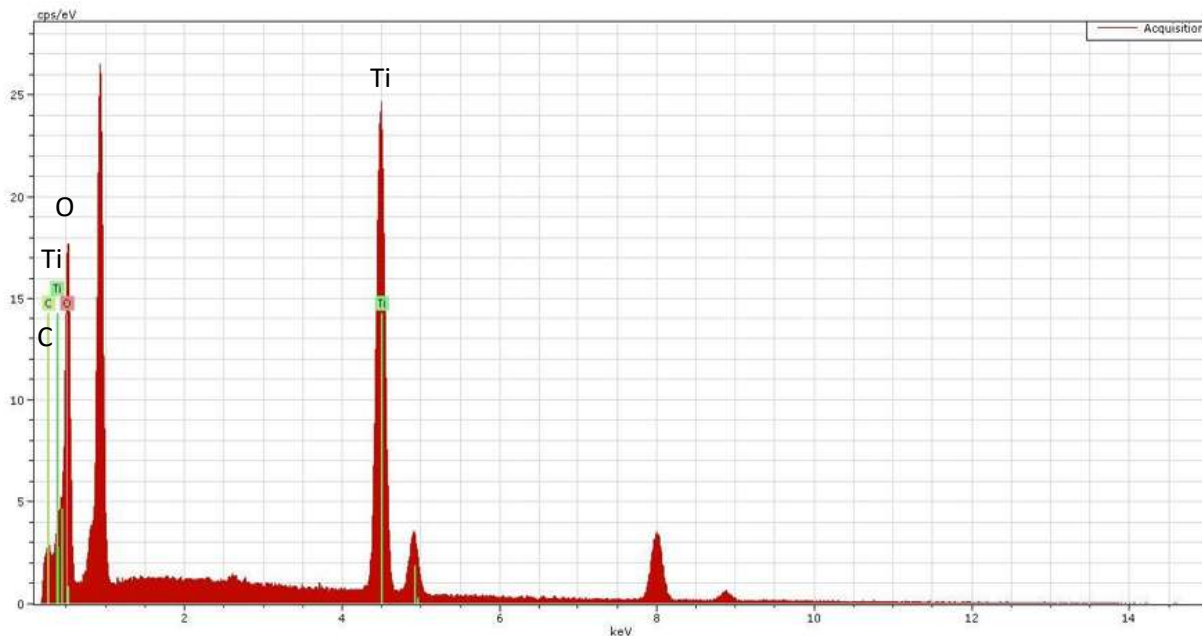


Ilustración 11: Micrografía de TiO_2 dopado con RhB a 1000X

También se muestra el resultado del EDS, del cual se obtuvieron los porcentajes de cada elemento contenido en la muestra (ver tabla 6), siendo dichos elementos el oxígeno, titanio y carbono como aparece en la gráfica.



Gráfica 17: EDS de TiO_2 dopado con 0.5% de RhB

Elemento	%W
Carbono	4.474871052
Oxígeno	56.64908314
Titanio	38.87604581
Total	100

Tabla 6: Porcentaje de los elementos contenidos en TiO_2 dopado con 0.5% de RhB.

El elemento predominante en la muestra es el oxígeno, siguiendo el titanio y en menor proporción el carbono que se encuentra por 2 razones en el EDS:

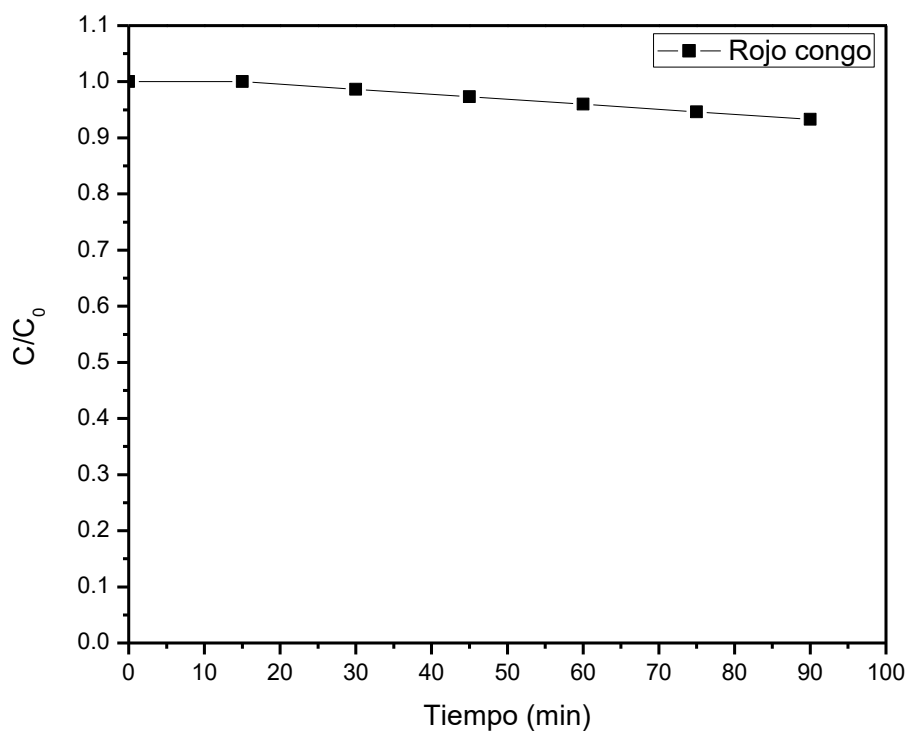
1. Por la presencia del colorante, que al ser un compuesto orgánico tiene su base en el carbono (aunque esta técnica tiene una sensibilidad del 1% para el elemento).
2. Mayormente por las sustancias usadas en el portamuestras para realizar las pruebas.

8.5 Evaluación fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales se realizaron gráficas de tiempo contra C/C_0 (concentración/concentración inicial), las gráficas sirven para observar de manera clara cuales son los fotocatalizadores con mayor actividad en las reacciones de degradación tanto del rojo congo como del amarillo básico 2. Las concentraciones se midieron de forma indirecta haciendo uso de una curva de calibración previamente preparada que compara concentración con absorbancia.

8.5.1 Fotocatálisis del rojo congo

Primero se evaluó la fotólisis del rojo congo en presencia de luz ultravioleta sin utilizar ningún fotocatalizador, obteniéndose así la gráfica 20:



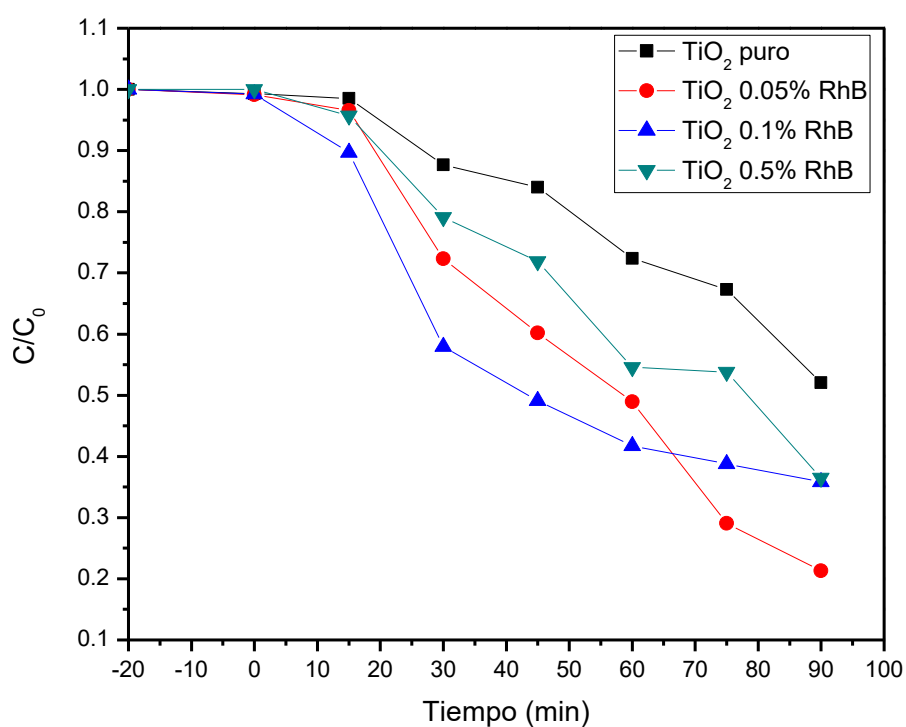
Gráfica 18: Fotólisis del rojo congo expuesto a luz UV

Es posible observar que el colorante no tuvo una degradación significativa en presencia de la lámpara únicamente; puesto que después de los 90 minutos de reacción aún se encontraba presente el 93.3% del colorante.

8.5.2 Comparación de los fotocatalizadores bajo luz ultravioleta

En la gráfica 21, se muestran los resultados de las fotodegradaciones en presencia de luz ultravioleta para cada uno de los fotocatalizadores preparados, esto con el fin de comparar cuál de ellos presenta una mayor actividad.

Se pudo observar que la mejor actividad la tiene el TiO_2 dopado con 0.05% de rodamina B, siguiendo a este material los otros fotocatalizadores dopados y por último con menor actividad el TiO_2 puro.



Gráfica 19: Degradaciones del rojo congo con diferentes fotocatalizadores expuestos a luz UV.

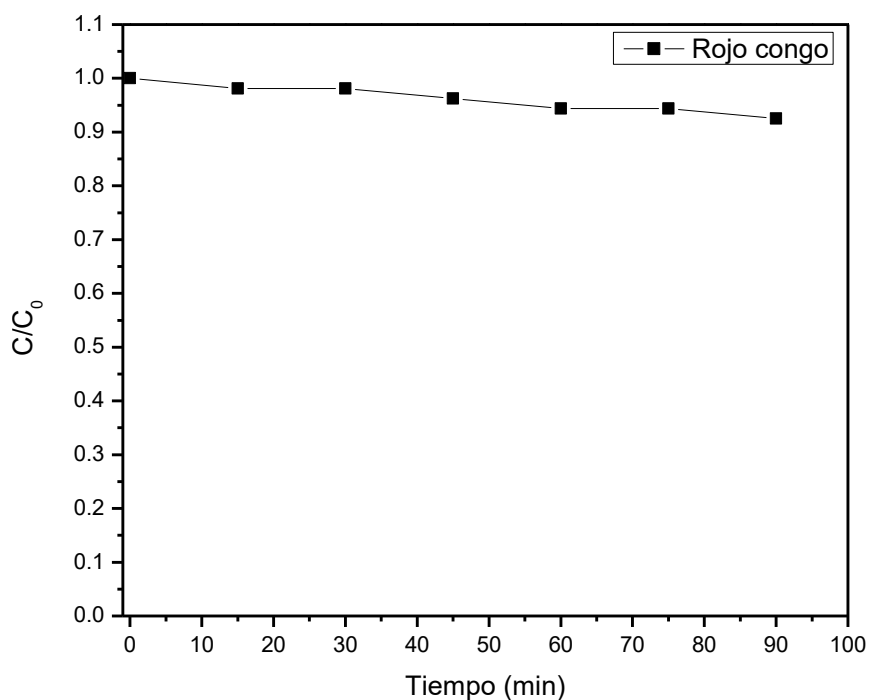
Para comparar los resultados numéricamente, se muestra la tabla 7, que contiene los porcentajes de degradación del colorante usando cada fotocatalizador a los 90 min de reacción.

Fotocatalizador	C/C0	Porcentaje de degradación
<i>TiO₂ puro</i>	0.420572917	57.94%
<i>TiO₂ 0.05%RhB</i>	0.142419602	85.76%
<i>TiO₂ 0.1% RhB</i>	0.363057325	63.69%
<i>TiO₂ 0.5% RhB</i>	0.380530973	61.95%

Tabla 7: Porcentajes de degradación.

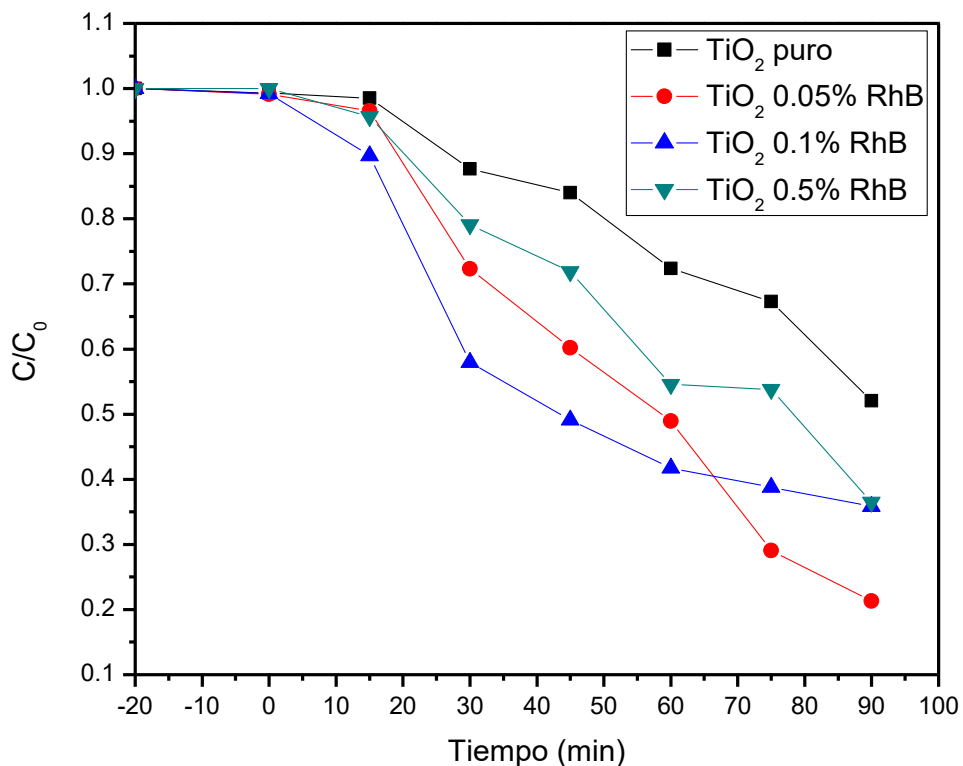
8.5.3 Comparación de los fotocatalizadores bajo luz visible

Primero se llevó a cabo la fotólisis del rojo congo con luz visible, para de esta manera saber la influencia de la degradación del colorante por la radiación visible, obteniéndose lo siguiente:



Gráfica 20: Fotólisis del rojo congo expuesto a luz visible

La gráfica muestra que la fotólisis con luz visible no produce una alta degradación del colorante, llegando esta a un 7.46% de degradación, es decir, al final de la fotólisis aún se tenía cerca del 92% de colorante.



Gráfica 21: Degradación del rojo congo con diferentes fotocatalizadores expuestos a luz visible.

Después de realizar la fotólisis, se llevaron a cabo las degradaciones con fotocatalizadores, haciendo una comparación de los datos de degradación contra tiempo se obtuvo la gráfica 23.

Nuevamente el fotocatalizador con mejor actividad fue el dopado con 0.05% de rodamina B, siguiendo a este los que también tienen rodamina B como dopante y finalmente el TiO₂ puro. La degradación con luz visible fue levemente menor que con luz ultravioleta; sin embargo, considerando que el TiO₂ por sí mismo suele trabajar en la región ultravioleta, el hecho de que haya trabajado bien en la región visibles es alentador.

En la tabla 8, se hace una comparación entre los porcentajes de degradación del rojo congo irradiado con luz visible para los diferentes fotocatalizadores a los 90 minutos de reacción, tiempo en que se detuvo la irradiación.

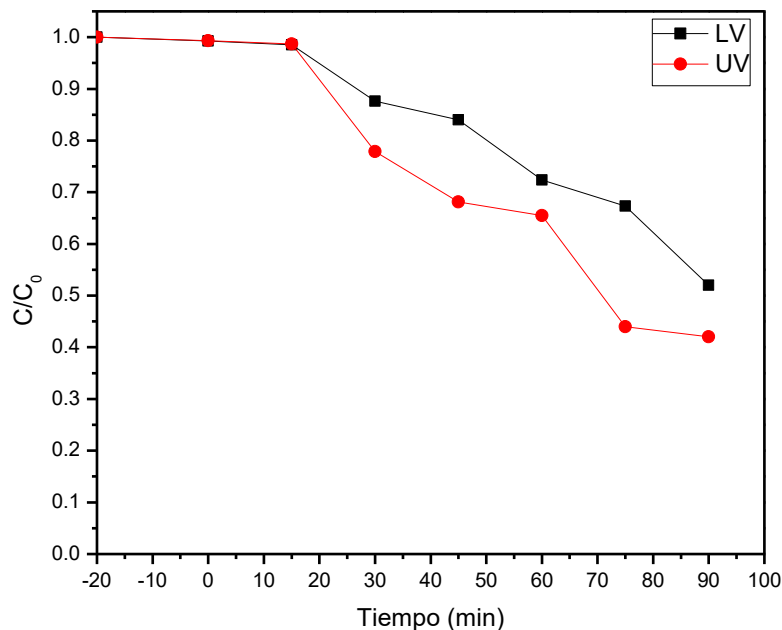
Tabla 8: Porcentajes de degradación del rojo congo expuesto a luz visible.

Fotocatalizador	C/C0	Porcentaje de degradación
TiO2 puro	0.520348837	47.97%
TiO2 0.05%RhB	0.212802768	78.72%
TiO2 0.1% RhB	0.35840708	64.16%
TiO2 0.5% RhB	0.365079365	63.49%

8.5.4 Comparación por fotocatalizador a ambas radiaciones

Fotocatálisis con TiO₂ puro

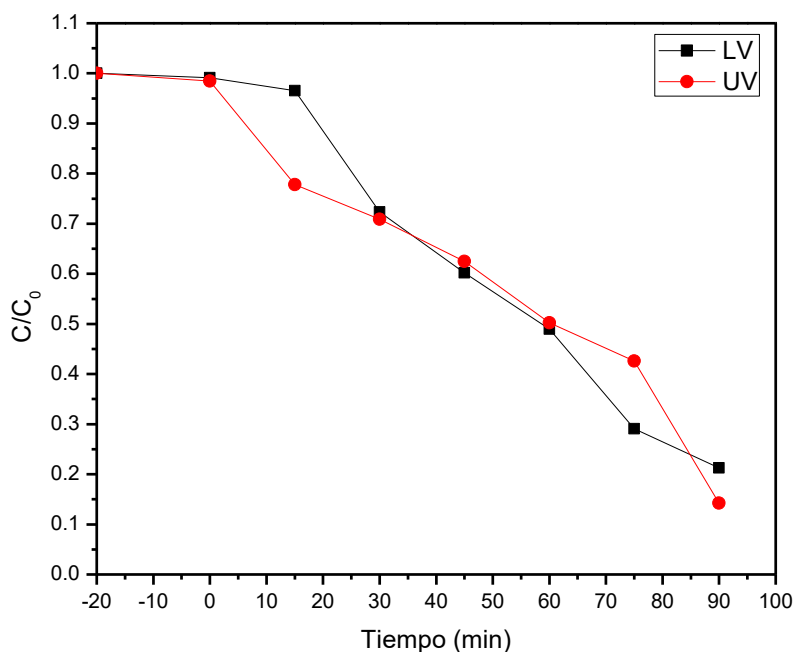
Se realizó una comparación entre el funcionamiento del material bajo radiación ultravioleta (UV) y luz visible (LV), de la cual resultó una mejor actividad con la luz ultravioleta con una diferencia de degradación 10% mayor. En diversas investigaciones se ha observado este tipo de comportamiento, tomando en cuenta que el TiO₂ absorbe radiación ultravioleta por el ancho de banda que posee, el cual ya se ha mencionado anteriormente. A continuación, se muestra la gráfica 24 que representa esta comparación:



Gráfica 22: Degradación de rojo congo con TiO₂ puro a diferentes luces.

Fotocatálisis con TiO_2 dopado con 0.05% de rodamina B

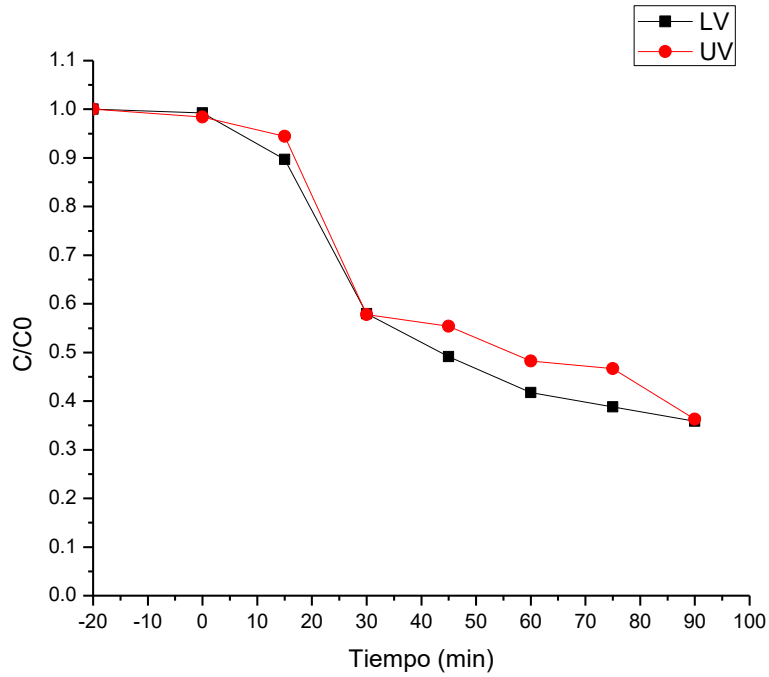
La diferencia entre la degradación del colorante para luz visible y ultravioleta usando este material fue de aproximadamente un 7% mayor para la radiación ultravioleta; es decir, hay una diferencia más pequeña que en el caso del TiO_2 puro.



Gráfica 23: Degradación de rojo congo usando TiO_2 con 0.05% de RhB a diferentes luces.

Fotocatálisis con TiO_2 dopado con 0.1% de rodamina B

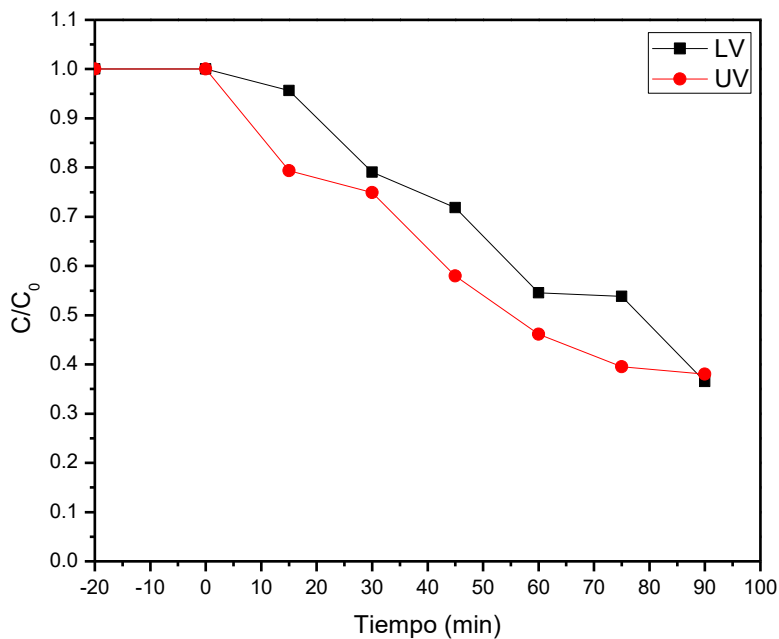
El TiO_2 con 0.1% de rodamina B, no presentó una diferencia significativa entre su uso con radiación UV o luz visible, puesto que la diferencia entre ambas degradaciones alcanzó menos de 0.5%.



Gráfica 24: Degradación de rojo congo usando TiO_2 con 0.1% de RhB a diferentes luces.

Fotocatálisis con TiO_2 dopado con 0.5% de rodamina B

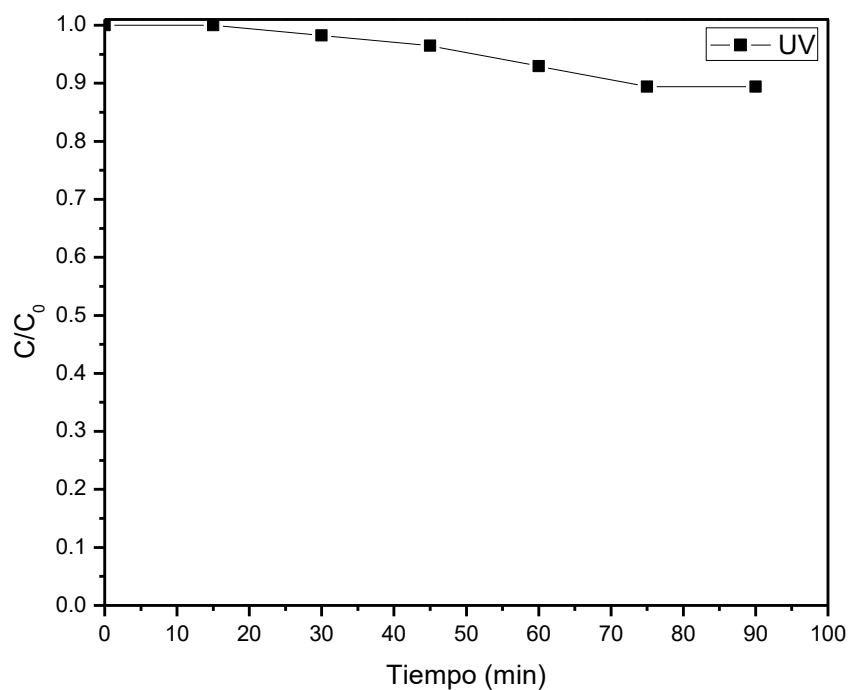
En la gráfica 27, se observa que la degradación usando el fotocatalizador con 0.5% de dopaje, solo hay una diferencia del 1.5% mayor con radiación UV.



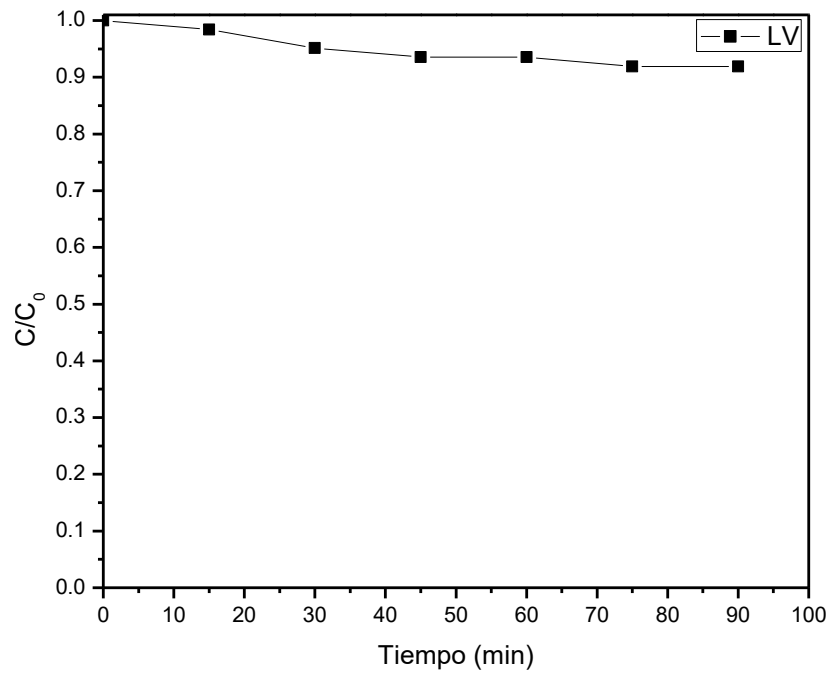
Gráfica 25: Degradación de rojo congo usando TiO_2 con 0.5% de RhB a diferentes luces.

8.5.5 Fotocatálisis del amarillo básico 2

Se realizó la fotólisis con lámparas de luz ultravioleta y luz visible, obteniéndose las gráficas 28 y 29, en las cuales se muestra que hubo una degradación muy baja del colorante amarillo; siendo para la prueba con luz ultravioleta del 8%, mientras que para luz visible fue del 10.5%.



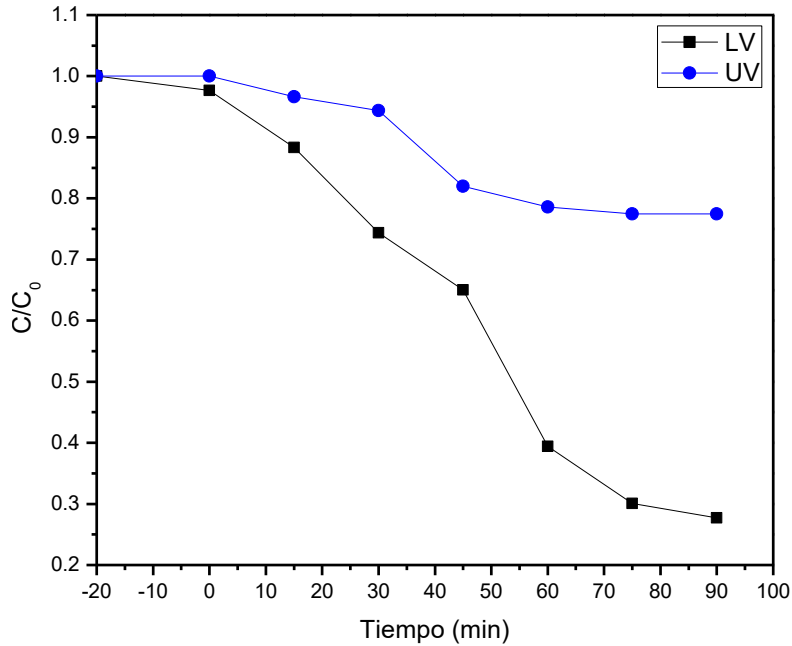
Gráfica 26: Fotólisis del amarillo básico 2 con luz UV



Gráfica 27: Fotólisis del amarillo básico 2 con luz visible.

Fotodegradación usando TiO₂ dopado con 0.05% de rodamina B

Debido a que el fotocatalizador de TiO₂ con 0.05% de rodamina B presentó una gran degradación del rojo congo, se realizó una prueba con el colorante amarillo para observar sus propiedades con otro colorante usado en la industria textil. Los resultados de estas pruebas haciendo uso de luz visible y ultravioleta se muestran en la gráfica.



Gráfica 28: Degradación de amarillo usando TiO_2 con 0.05% de RhB.

Es posible notar una gran diferencia entre la degradación usando luz visible y luz ultravioleta, para el caso de este colorante la luz visible tuvo un efecto mucho mayor, en aproximadamente un 50% más de degradación.

A continuación, se muestra una tabla comparativa de los porcentajes de degradación para cada prueba realizada al amarillo básico 2.

Tabla 9: Degradación del amarillo a diferente tipo de radiación.

Fotocatalizador	Degradación	
	LV	UV
<i>Sin fotocatalizador</i>	10.56%	8.09%
<i>TiO₂ 0.05% RhB</i>	72.26%	22.52%

8.6 Estudio cinético de las fotodegradaciones

De acuerdo con García Cerrillo (2013), las reacciones de fotodegradación de distintos compuestos orgánicos usando catalizadores en estado sólido han sido estudiadas desde el punto de vista cinético y como resultado de estas investigaciones

se ha encontrado que la cinética de degradación de estos compuestos sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, el cual se describe matemáticamente a partir de la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_e C}{1 + K_e C}$$

En esta ecuación, C es la concentración del colorante, t el tiempo de reacción, k_r es la constante de reacción y K_e es la constante aparente de equilibrio de adsorción; a concentraciones bajas de colorante, el producto $K_e C$ tiende a cero, por lo tanto:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_e C}{1 + K_e C} \approx k_r K_e C$$

En la ecuación, C_0 es la concentración inicial del compuesto orgánico y k' es la constante aparente de pseudo primer orden ($k' = k_r K_e$).

Para determinar el orden de reacción haciendo uso de este modelo se elabora una gráfica de $C_0 - C$ contra el tiempo cuando se tiene un orden de reacción de 0, cuando el orden de reacción es de 0.5 se grafica $C_0^{1/2} - C^{1/2}$ contra tiempo (Hernández et. Al, 2012), en una reacción de primer orden se grafica $\ln(C_0/C)$ contra el tiempo de reacción (García-Cerrillo, 2013), orden de 1.5 es $C^{-1/2} - C_0^{-1/2}$ contra tiempo de reacción y finalmente, la gráfica de segundo orden se construye $1/C - 1/C_0$ contra tiempo. Idealmente se tendrá una línea recta para el modelo que sea más adecuado para representar los datos cinéticos de las reacciones.

Se realizaron las gráficas correspondientes para los diferentes fotocatalizadores y se obtuvo la información de k' , b (la ordenada al origen) y r, el factor de correlación.

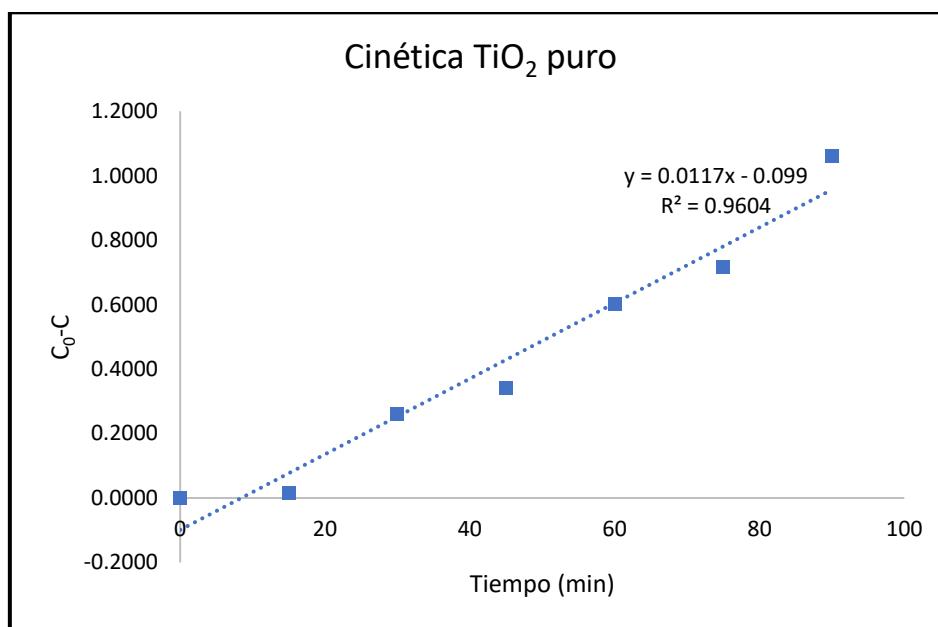
8.6.1 Cinética de la fotodegradación del rojo congo

Los cálculos se realizaron como se muestran los datos de la corrida del TiO_2 puro expuesto a luz visible, para determinar el orden de reacción junto con r.

Tabla 10: Cálculo del orden de reacción para TiO₂ puro en la degradación de rojo congo bajo luz visible.

		Orden 0	Orden 0.5	1er orden	Orden 1.5	2° orden
Tiempo (min)	Concentración	C ₀ -C	C ₀ ^{1/2} -C ^{1/2}	LN (C ₀ /C)	C ^{-1/2} -C ₀ ^{-1/2}	1/C
0	2.2284	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4488
15	2.2121	0.0163	0.0055	0.0073	0.0025	0.4521
30	1.9674	0.2610	0.0901	0.1246	0.0431	0.5083
45	1.8858	0.3426	0.1195	0.1669	0.0583	0.5303
60	1.6248	0.6036	0.2181	0.3159	0.1146	0.6155
75	1.5106	0.7178	0.2637	0.3888	0.1437	0.6620
90	1.1680	1.0604	0.4120	0.6460	0.2554	0.8561
	r	0.9604	0.9451	0.9249	0.9	0.8713

Los valores de la tabla indican que la reacción de degradación del rojo congo usando TiO₂ puro irradiado con luz visible es de orden cero, pues es el que genera una mejor correlación de los datos, cercana a la unidad. Y gráficamente se ve de esta forma:



Gráfica 29: Reacción de orden 0 en la degradación de rojo congo con TiO₂ puro.

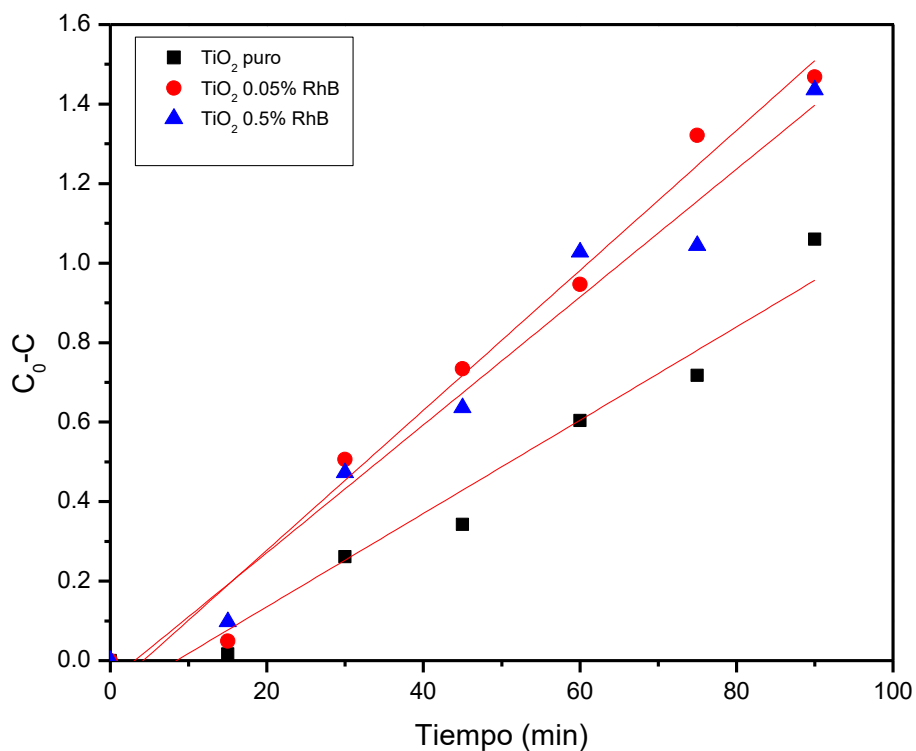
Todos los fotocatalizadores fueron analizados de la misma manera, aunque no se integraron todas las gráficas realizadas para cada orden de reacción, se obtuvieron los órdenes de reacción junto con los datos cinéticos restantes, que se muestran en las tablas 11 y 12.

Rojo congo, luz visible

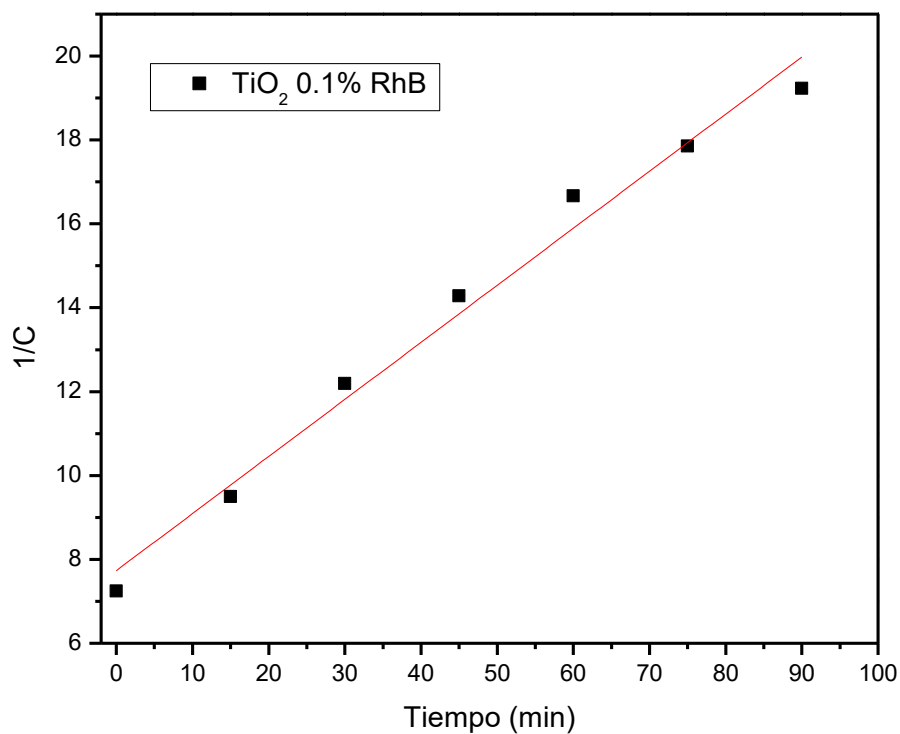
Tabla 11: Ordenes de reacción en la degradación de rojo congo bajo luz visible.

Fotocatalizador	Orden de reacción	k'	b	R
TiO ₂ puro	0	0.0117 ppm/min	0.099 ppm	0.9604
TiO ₂ 0.05%RhB	0	0.0176 ppm/min	0.074 ppm	0.9814
TiO ₂ 0.1% RhB	2	0.0096ppm ⁻¹ min ⁻¹	0.448 ppm ⁻¹	0.9711
TiO ₂ 0.5% RhB	0	0.0161 ppm/min	0.0501ppm	0.9754

Gráficamente los datos de la tabla se ven de la siguiente manera:



Gráfica 30: Regresión lineal para reacciones de orden 0 con luz visible



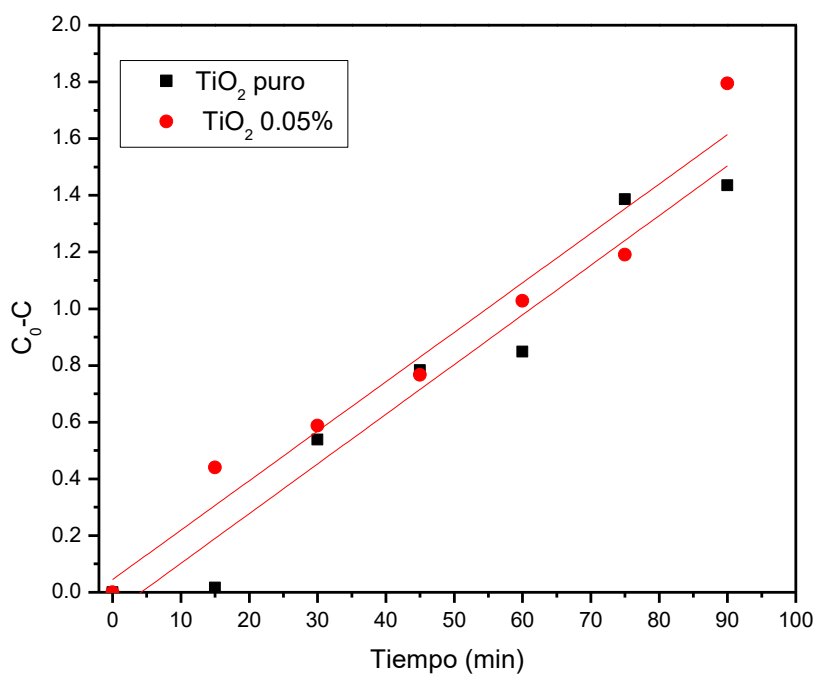
Gráfica 31: Regresión lineal para reacción de segundo orden bajo luz visible

Rojo congo, luz UV

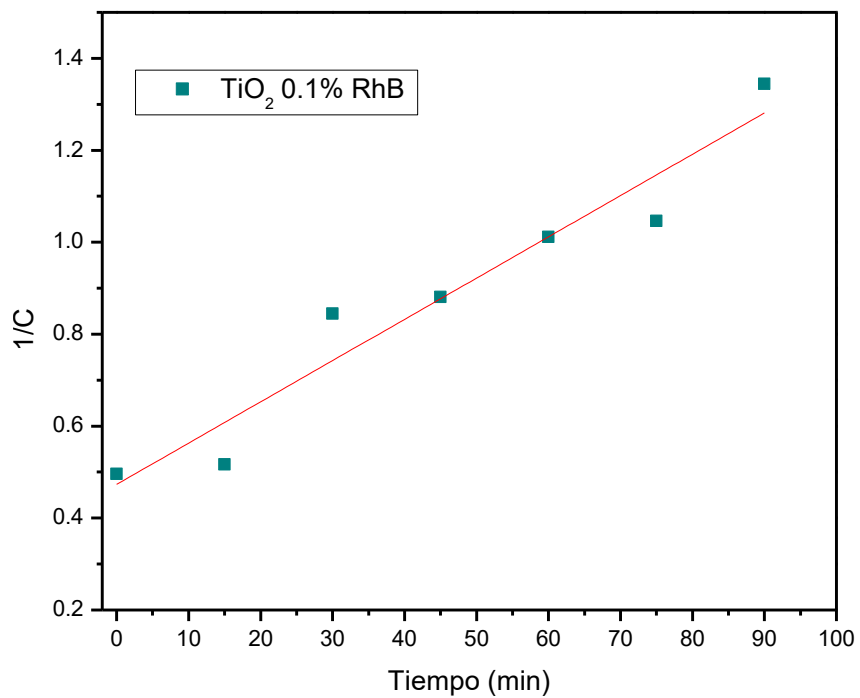
Tabla 12: Órdenes de reacción en la degradación de rojo congo bajo luz UV.

Fotocatalizador	Orden de reacción	k'	b	r
TiO ₂ puro	0	0.0175 ppm/min	0.0728 ppm	0.9555
TiO ₂ 0.05%RhB	0	0.0174 ppm/min	0.0449 ppm	0.9566
TiO ₂ 0.1% RhB	2	0.009 ppm ⁻¹ min ⁻¹	0.4731 ppm ⁻¹	0.9385
TiO ₂ 0.5% RhB	1.5	0.005 ppm ^{-1/2} min ⁻¹	0.006 ppm ^{-1/2}	0.9759

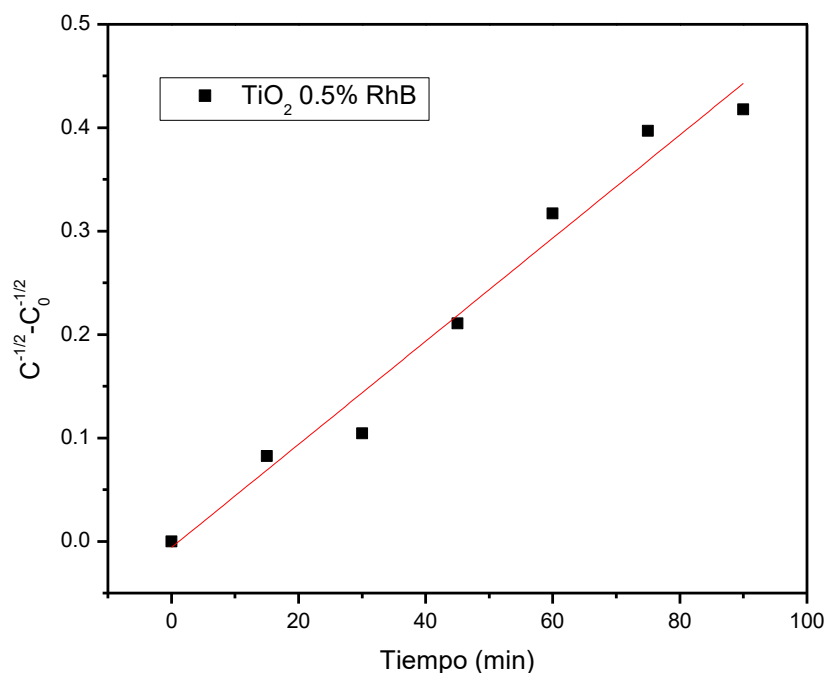
A continuación, se muestran las gráficas de los datos después de la regresión lineal:



Gráfica 32: Regresión lineal para orden 0 de reacción.



Gráfica 33: Regresión lineal para orden de reacción 2.



Gráfica 34: Regresión lineal para orden de reacción de 1.5.

La mayoría de las reacciones tienen una cinética de orden cero; sin embargo, el fotocatalizador que contiene 0.1% de rodamina B exhibió un comportamiento diferente, teniendo en ambas pruebas una reacción de segundo orden, probablemente se debe a las diferencias estructurales que pudieron apreciarse en las caracterizaciones, en las cuales tuvo diferencias con los demás fotocatalizadores. Otro material que mostró un comportamiento diferente fue el de TiO_2 dopado con 0.5% de rodamina B, este exhibió diferentes órdenes de reacción al ser irradiado con luz visible y luz ultravioleta.

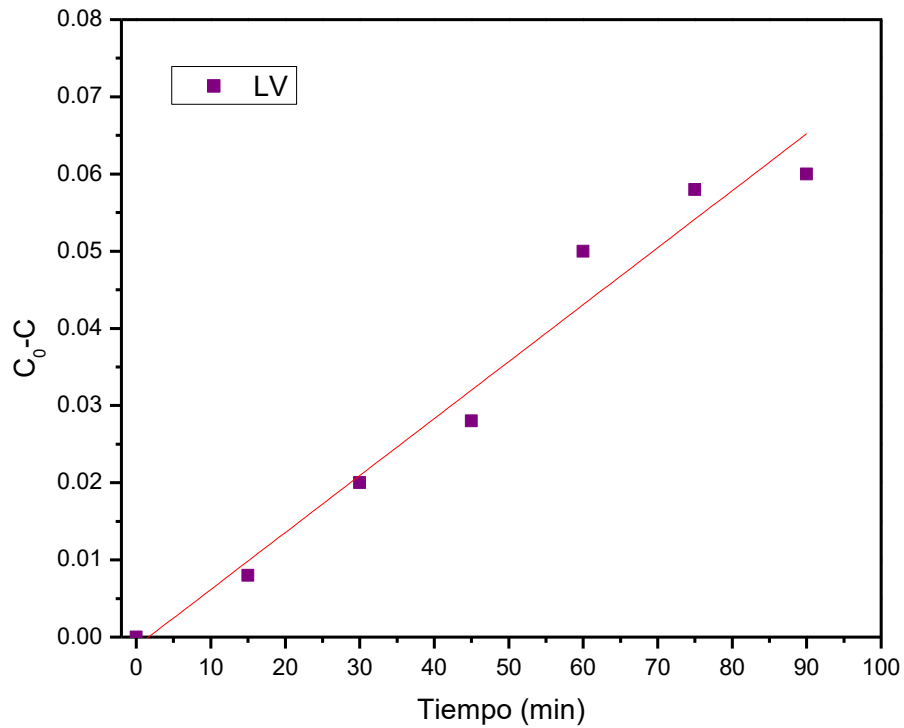
8.6.2 Cinética de fotodegradación del amarillo básico 2

Los datos cinéticos para las reacciones con el colorante amarillo básico 2 se obtuvieron de la misma manera que los del rojo congo. En la tabla 13, se presenta el resumen de los resultados, recordando que en ambas pruebas se usó TiO_2 con 0.05% de rodamina B.

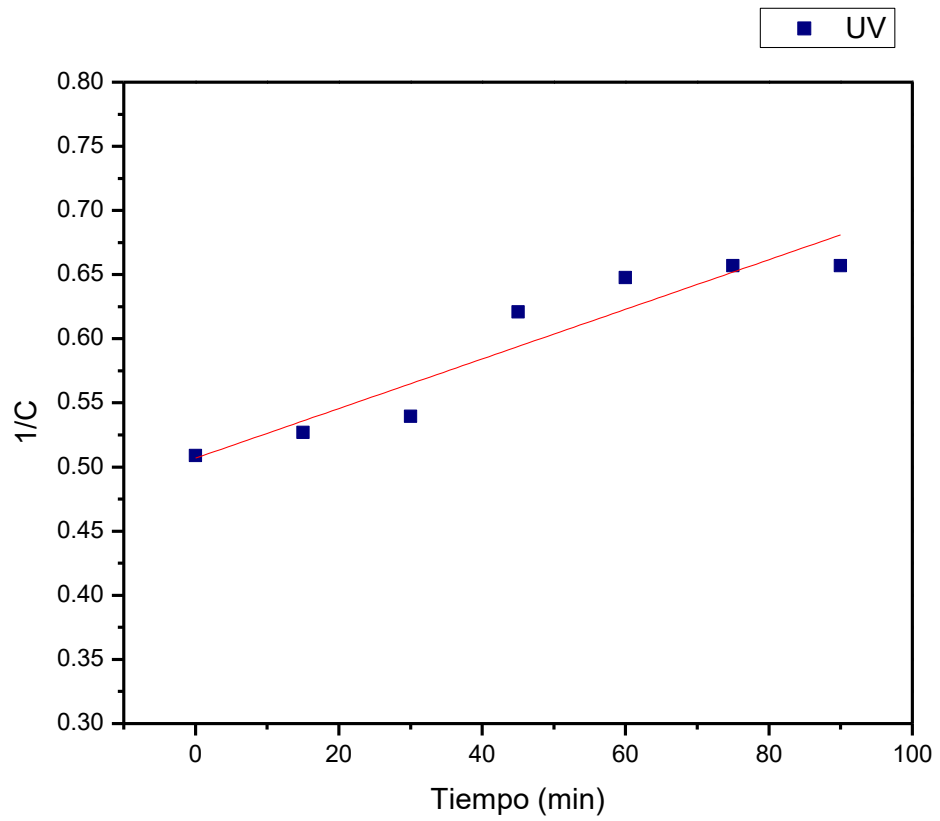
Tabla 13: Órdenes de reacción en la degradación de amarillo usando TiO_2 con 0.05% de RhB.

Radiación	Orden de reacción	k'	b	r
UV	2	$0.0019 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.5069 ppm^{-1}	0.9000
LV	0	0.0163 ppm/min	0.0269 ppm	0.9684

También se realizaron gráficas de los resultados de las regresiones lineales para el orden de reacción correspondiente para cada tipo de radiación.



Gráfica 35: Regresión lineal para amarillo bajo luz visible de orden 0.



Gráfica 36: Regresión lineal para amarillo bajo luz UV de segundo orden.

9. CONCLUSIONES

1. Se lograron sintetizar fotocatalizadores a base de TiO_2 dopados con rodamina B a las concentraciones de 0.05%, 0.1% y 0.5% en base molar, sin calcinación.
2. La caracterización por difracción de rayos X arrojó los datos de los tamaños de cristal para cada muestra notando así que en todos los casos se formó la fase anatasa; además fue posible identificar la dependencia entre la intensidad del pico característico de la anatasa conforme aumenta la cantidad de dopaje, teniendo una relación proporcional.
3. Los espectros de infrarrojo mostraron diferencias entre el TiO_2 con 0.1% de rodamina B, mostrando un comportamiento diferente a los otros fotocatalizadores dopados con el colorante. Este comportamiento cambió el orden de reacción durante las pruebas fotocatalíticas, siendo el único fotocatalizador que no exhibió en cada prueba orden de reacción igual a 0 sino a 2.
4. Las pruebas de microscopía electrónica de barrido sirvieron para notar que los fotocatalizadores con mayor concentración de rodamina B tienden a tener una morfología más esférica y con menos aglomeraciones.
5. Las evaluaciones de degradación fotocatalítica mostraron que el catalizador más eficiente fue el TiO_2 dopado con 0.05% de rodamina B tanto para luz visible como luz ultravioleta; siendo así, que sería el más indicado para trabajar con luz solar pues tiene una excelente absorción de ambos tipos de radiación. Otro fotocatalizador con buena actividad óptica fue el TiO_2 dopado con 0.1% de rodamina B, sin embargo, deja un leve residuo de rodamina B en la solución.
6. Acerca de las cinéticas de reacción, se mostró que en general para los colorantes usados en las degradaciones con fotocatalizadores, los órdenes de reacción suelen ser de 0, con algunas excepciones.
7. En general se cumplieron los objetivos establecidos al inicio de la investigación y se confirmó la hipótesis sobre las propiedades fotocatalíticas aumentadas para la luz visible de los fotocatalizadores dopados con rodamina B.

10.RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

1. Realizar pruebas fotocatalíticas con una mayor variedad de colorantes para observar el porcentaje de degradación usando los materiales sintetizados en esta investigación.
2. Llevar a cabo una Espectroscopía de Reflectancia Difusa para conocer el ancho de banda y hacer mediciones de potencial Z, puesto que por motivos de la pandemia no se alcanzó a realizar; además, obtener las micrografías de los materiales faltantes.
3. Realizar pruebas bajo radiación solar de los materiales que tuvieron una mejor actividad fotocatalítica con el fin de conocer su comportamiento en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales en condiciones ambientales.
4. Usar los fotocatalizadores para degradar algunos otros tipos de contaminantes e incluso ver su funcionamiento en la inhibición de bacterias, recordando que el TiO_2 sirve para eliminar bacterias y la rodamina B suele usarse como colorante para tinción bacteriana debido a su afinidad a las membranas celulares de algunos tipos de bacterias.

11. REFERENCIAS

- Algaba Joaquín Inés. (2011). Protección ultravioleta proporcionada por los textiles: estudio de la influencia de las variables más significativas y aplicación de productos específicos para su mejora. <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6493/06IMaj06de11.pdf?sequen>
- Arreola-Sánchez, R., Fierro-Mosco, S.I., & García-Macedo, J.A.. (2017). Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio, depositadas sobre un soporte modificado de TiO₂ y su estudio en la reacción de oxidación de CO a CO₂. Revista mexicana de física, 63(1), 65-70. Recuperado en 28 de enero de 2021, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2017000100065&lng=es&tlng=es.
- Barrero, M. (2019, 22 marzo). El consumo de agua en la industria textil. We are Rock Rocket. <https://www.wearerockrocket.com/blog/el-consumo-de-agua-en-la-industria-textil>
- Bermúdez Jiménez B., Barrios Escobar A. (2013). Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B; Instituto Potosino De Investigación Científica Y Tecnológica.
- Cáceres Vazquez Julia (2002). Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar; Tesis de licenciatura; Universidad de Guadalajara; Guadalajara.
- Cano, Maribel, & Castorena, José H., & Santiago, Víctor, & Ariza, José A., & Cervantes, Luis A. (2017). ESTUDIO COMPARATIVO DE LA REMOCIÓN DE VERDE DE BROMOCRESOL Y ROJO CONGO ENTRE *Sechium edule* Y *Trametes versicolor*. Avances en Ciencias e Ingeniería, 8(1),1-8 Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323650376001>
- Centro Mario Molina. (2016). *Libro Física*. FlippingBook. <https://centromariomolina.org/libro/libros/LibrodeFisica/29/>
- CENTRO VIRTUAL DE INFORMACIÓN DEL AGUA; 2017 <https://agua.org.mx/en-el-planeta/>

- Chaoyan LI et al. (2007). Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells.; Solar energy materials and solar cells. vol. 91, no. 19, p. 1863-1871.
- Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, CIATEJ. (2019). Análisis de los espectros de infrarrojo. Repositorio institucional. Capítulo 6. Pág. 66-73. <https://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1023/743/1/Cap%206%20Analisis%20de%20los%20espectros%20de%20infrarrojo.pdf>
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). ELEMENTOS, 3(3), 1-3. <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>
- CONAGUA. (2018). Estadísticas del agua en México. http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2018.pdf
- Corrales Ramírez, L. C., & Caycedo Lozano, L. (2020). Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología Principios físicoquímicos de los colorantes. Nova, 18(33). <https://doi.org/10.22490/24629448.3701>
- Cortazar Martínez, A., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, A., & González Ramírez, C. (2014, enero). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. Vida científica, 2(3). <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
- Corzo Lucioni, Alberto. (2011). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de rodamina B con ZnO y luz solar. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 77(4), 267-274. Recuperado en 06 de agosto de 2021, de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2011000400004&lng=es&tlng=es.
 - Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627686003>
- Escudero, S. C. J. (2010). Caracterización de un Reactor Tubular para la Degradación Fotocatalítica de Herbicidas. Universidad del Mar, 102.
- F.O.Roble, J.C.T. Rojo., M. S. Bas. Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminante.

- Fallah Shojaie, A. Loghmani, M. (2010). La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method; Chemical engineering journal.
- Fasoli, Héctor José. (1986). Aplicaciones analíticas de la rodamina B y de otros colorantes derivados del xanteno y del trifenilmetano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1988_Fasoli.pdf
- Ficha de Datos de Seguridad, Según Reglamento (UE) 830/2015; Rodamina B *(C.I. 45170) <http://pub.panreac.com/msds/ESP/1604.HTM>.
- Fuyong Yang, Ying Chu, Lei Huo, Yang Yang, Yang Liu, Jinglin Liu; (2005). Preparation of uniform rhodamine B-doped SiO₂/TiO₂ composite microspheres. Journal of solid state chemistry.
- Garcés Giraldo, Luis Fernando y Mejía Franco, Edwin Alejandro y Peñuela Mesa, Gustavo Antonio (2005). Cinética de degradación y mineralización del colorante Rojo Amaranto por medio de la fotocatalisis con luz solar. *Revista Lasallista de Investigación*, 2 (1), 19-26. [Fecha de Consulta 5 de agosto de 2021]. ISSN: 1794-4449. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69520104>
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>
- García Cerrillo José. (2013). Evaluación de la actividad fotocatalítica de partículas de TiO₂-FeOx obtenidas vía microondas; Tesis de licenciatura; Facultad De Ingeniería Química. UMSNH.
- González Vega Rosa Isela, Morales López Mayra Inés. (2009). Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO₂ contaminada con Rodamina B con aplicaciones en fotocatalisis; Tesis de licenciatura; Lagos del Moreno, Jalisco.
- Grätzel M. (2001). Photochemical cells nature; Vol. 414.
- Hernández, Juan M., & García, Luz A., & García, Ricardo, & Cueto, Arturo, & Carmona, Juan A. (2012). ESTUDIO CINÉTICO DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL NARANJA DE METILO EN PRESENCIA DE TiO₂: EFECTO DE LA FUENTE DE RADIACIÓN UV, CONCENTRACIÓN DEL AZO-COLORANTE Y

DEL CATALIZADOR. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3 (2), 25-34. [Fecha de Consulta 5 de agosto de 2021].

- Hinojosa Reyes Mariana. (2011). Estudio de un sistema híbrido de degradación de etilbenceno: oxidación avanzada UV/TiO₂-In acoplada a un biofiltro. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C. San Luis Potosí, México.
- Imperio Anel Perales Martínez. (2015). Síntesis de nanoestructuras a base de TiO₂ obtenidas por el método hidrotérmico asistido con microondas; San Luis Potosí.
- Inti Zumeta Dubé. (2004). Estudio de capas nanoestructuradas de TiO₂ para celdas fotoelectroquímicas. Tesis doctoral; Universidad de la Habana; Ciudad de la Habana.
- Jiménez Bermúdez, L. B. (2013, septiembre). Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B. *Instituto Potosino de Investigación científica y Tecnológica*.
- Kerzhentsev M., Guillard C., Herrmann J.M., Pichat P. (1996). Photocatalytic pollutant removal in water at room temperature: case study of the total degradation of the insecticide fenitrothion (phosphorothionic acid O, O-dimethyl-(3-methyl-4-nitro-phenyl) ester), Catal.
- Kuhad R.C., Sood N., Tripathi K.K., Singh A. y Ward O.P. (2004). Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv. Appl. Microbiol.*
- L.P. Rivoira, M.L. Martínez, H. Falcón, A. Beltramone, P. Tartaj, J.M. CamposMartín, J.L.G. Fierro; Madrid, España; (2016). Síntesis, Caracterización y Reactividad en ODS de mesocristales coloidales TiO₂.
- La química de la radiación de microondas; D. Aradilla-Zapata, R. O. Pujol, F. E. Coda; <http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/66/75/a75.pdf>; 2009.
- M.V. Phanikrishna Sharma, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam. Photocatalytic degradation of isoproturon herbicide over TiO₂/Al-MCM-41 composite systems using solar light.

- Manuel Ignacio Maldonado Rubio Silvia Suárez Gil Noelia Miranda García. (2015). Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar.
- María Mota-González, Hernan Hernández-Carrillo, Marco Alaniz-Hernandez, Felipe Morales-Olazo, Amanda Carrillo-Castillo. (2018). TiO₂ obtenido por el proceso sol gel asistido con microondas; Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, México.
- Nevárez-Martínez, María C. y Espinoza-Montero, Patricio J. y Quiroz-Chávez, Francisco J. y Ohtani, Bunsho. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*; 12 (2-3), 45-59.
- Ochoa, Y. (2010). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. Redalyc.org. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43016342003>
- Padrón K., González B., Forcade F., Zumeta I., Vigilia E.; *Rev. Cub. Fis*; (2016) Propiedades ópticas del dióxido de titanio mesoporoso y nanocristalino obtenido mediante la técnica doctor Blade; vol: 33 pp: 27.
- PEDROZA PADILLA, C. J., ROMERO TABAREZ, M., & ORDUZ, S. (2017). ACTIVIDAD LIPOLITICA DE MICROORGANISMOS AISLADOS DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON GRASAS. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 15(1), 36. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(15\)36-44](https://doi.org/10.18684/bsaa(15)36-44)
- Piña Morales Luisa Verónica. (2018). Síntesis y caracterización de Catalizadores De TiO₂-Ni-Fe por vía micro-ondas para fotodegradacion de la industria textil (Rodamina B). Tesis de maestría; UMSNH; Morelia, Mich.
- Prieto García, Julio Omar, Quero Jiménez, Pedro Cesar, Enríquez García, Mixary, & Ribalta Quesada, Juan Alberto. (2021). ADSORCIÓN DEL COLORANTE ROJO CONGO CON POLVO DE CÁSCARA DE COCO. *Centro Azúcar*, 48(1), 81-92. Epub 01 de enero de 2021. de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612021000100081&lng=es&tlng=es.

- SEMARNAT. (2014). Agua, disponibilidad.
https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_resumen14/06_agua/6_1_1.
- Síntesis de catalizadores bimetalicos Au-Sn/TiO₂ y su aplicación en la reacción de oxidación de CO; Maturano-Rojas, V., & Zanella, R.; Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología, 12(23), 1e-21; 2019.
- TA Instruments. (2021). *Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results*.
- U. Caudillo-Flores. (2011). 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.
- UNDP, UNEP, WB y WRI. *World Resources 2000-2001*. WRI. 2000.
- Universidad Politécnica de Cartagena. (2019). *Difracción de rayos x*. European University of Technology. <https://www.upct.es/>
- Winkler, J. (2003). Titanium dioxide, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover.
- World Health Organization. (2010). Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures. International Agency for Research on Cancer.

ANEXOS

Cartas cristalográficas de la anatasa con las cuales se compararon los difractogramas de los materiales sintetizados en esta investigación. La primera carta se usó para el TiO₂ puro y dopado con 0.05 y 0.5% de rodamina B; mientras que, la segunda carta se utilizó para el TiO₂ dopado con 0.1% de rodamina B.

Name and formula

Reference code:	03-065-5714
PDF index name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	3.7850
b (Å):	3.7850
c (Å):	9.5140
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.89
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	136.30
Z:	4.00
RIR:	5.04

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetallic Pharmaceutical NIST Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

Sample preparation:	Commercial pigmentary material was used
---------------------	---

References

Primary reference:	<i>Calculated from NIST using POWD-12++</i>
--------------------	---

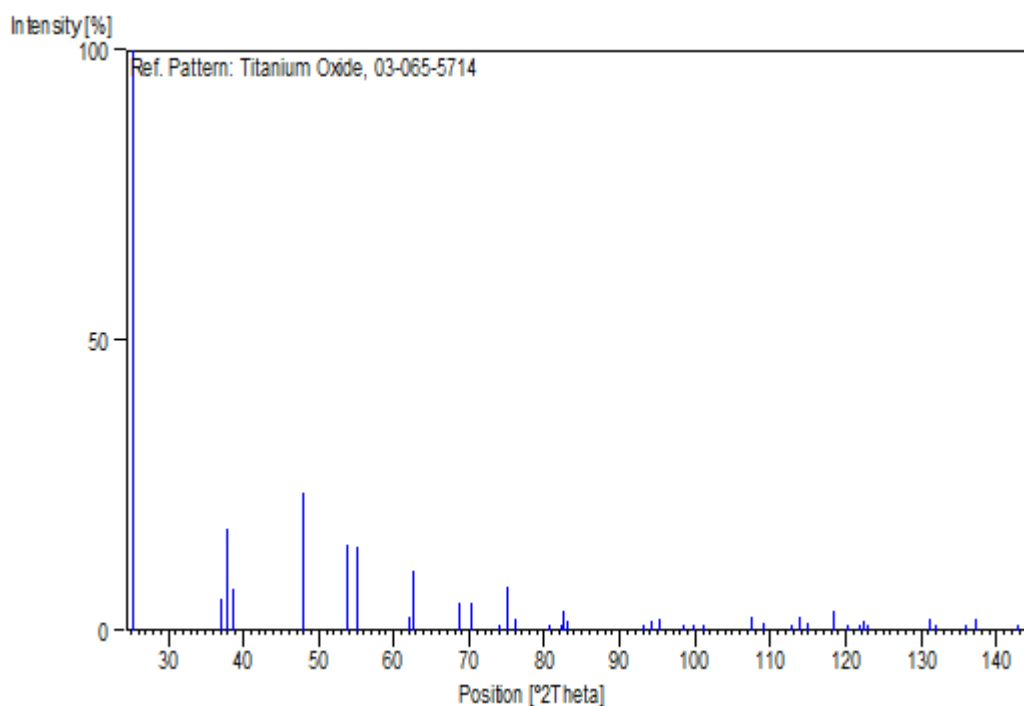
Structure:

Cromer, D.T., Herrington, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4708, (1955)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.51690	25.304	100.0
2	1	0	3	2.43086	36.949	5.6
3	0	0	4	2.37850	37.793	17.5
4	1	1	2	2.33256	38.566	7.1
5	2	0	0	1.89250	48.037	23.8
6	1	0	5	1.70006	53.886	14.8
7	2	1	1	1.66653	55.061	14.6
8	2	1	3	1.49330	62.107	2.3
9	2	0	4	1.48092	62.685	10.3
10	1	1	6	1.36421	68.756	4.9
11	2	2	0	1.33820	70.287	4.9
12	1	0	7	1.27917	74.053	0.4
13	2	1	5	1.26470	75.046	7.4
14	3	0	1	1.25072	76.033	2.0
15	0	0	8	1.18925	80.740	0.3
16	3	0	3	1.17230	82.156	0.5
17	2	2	4	1.16628	82.672	3.5
18	3	1	2	1.16074	83.154	1.5
19	2	1	7	1.05979	93.245	0.5
20	3	0	5	1.05152	94.203	1.7
21	3	2	1	1.04344	95.162	1.9
22	1	0	9	1.01815	98.325	1.1
23	2	0	8	1.00694	99.812	0.7
24	3	2	3	0.99659	101.237	0.5
25	3	1	6	0.95531	107.478	2.4
26	4	0	0	0.94625	108.988	1.2
27	3	0	7	0.92467	112.827	0.2
28	3	2	5	0.91917	113.868	2.2
29	4	1	1	0.91375	114.918	1.3
30	2	1	9	0.89644	118.472	3.5
31	2	2	8	0.88894	120.117	0.6
32	4	1	3	0.88180	121.749	0.5
33	4	0	4	0.87923	122.354	1.5
34	3	3	2	0.87685	122.921	1.0
35	4	2	0	0.84635	131.050	2.0
36	1	0	11	0.84317	132.007	0.5
37	3	2	7	0.83081	135.996	0.3
38	4	1	5	0.82680	137.390	1.9
39	4	0	6	0.81257	142.878	0.1
40	3	0	9	0.81028	143.851	0.7

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-073-1764
 Mineral name: Anatase, syn
 ICSD name: Titanium Oxide
 Empirical formula: O_2Ti
 Chemical formula: TiO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: $I4_1/amd$
 Space group number: 141
 a (Å): 3.7760
 b (Å): 3.7760
 c (Å): 9.4860
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 3.92
 Volume of cell (10⁶ pm³): 135.25
 Z: 4.00
 RIR: 4.89

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Pharmaceutical
ICSD Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 024276
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Schosberger, F., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **104**, 358, (1942)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.50827	25.367	100.0
2	1	0	3	2.42427	37.053	5.7
3	0	0	4	2.37150	37.909	18.0
4	1	1	2	2.32670	38.667	6.6
5	2	0	0	1.88800	48.158	23.0
6	1	0	5	1.69525	54.051	14.0
7	2	1	1	1.66254	55.204	13.5
8	2	1	3	1.48956	62.280	2.2
9	2	0	4	1.47707	62.867	9.8
10	1	1	6	1.36040	68.976	4.1
11	2	2	0	1.33502	70.479	4.5
12	1	0	7	1.27549	74.303	0.4
13	2	1	5	1.26138	75.277	6.6
14	3	0	1	1.24773	76.247	1.8
15	0	0	8	1.18575	81.028	0.3
16	3	0	3	1.16942	82.402	0.4
17	2	2	4	1.16335	82.926	3.1
18	3	1	2	1.15794	83.400	1.2

Stick Pattern

