



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS DEL CATALIZADOR  $TiO_2$ -NTC VÍA MICROONDAS,  
PARA SU USO EN FOTOCATÁLISIS.**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

TESIS presentada por:

**I.Q. URIEL CAUDILLO FLORES**

Director de Tesis:

**DR. JOSÉ APOLINAR CORTÉS.**

Co-director de Tesis:

**DR. JAVIER LARA ROMERO**

**Morelia, Mich.**

**Agosto 2013**

# RESUMEN

## SÍNTESIS DEL CATALIZADOR $\text{TiO}_2$ -NTC VÍA MICROONDAS, PARA SU USO EN FOTOCATÁLISIS.

Por

Uriel Caudillo Flores

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. José Apolinar Cortés

Co-dirigida por: Dr. Javier Lara Romero

Los compuestos tóxicos, recalcitrantes y/o coloreados pueden ser eliminados a través de los procesos de oxidación avanzada, dentro de los cuales destaca la fotocatalisis heterogénea, que utiliza semiconductores que pueden ser mejorados por la adición de otras sustancias. En esta investigación se sintetizó  $\text{TiO}_2$ -NTC mediante el método asistido por microondas con diferente relación porcentaje en peso (99-1, 97-3, 95-5 y 90-10) y diferentes tiempos de reacción (2 minutos y 20 minutos), las suspensiones obtenidas se secaron a 100 °C; los polvos se trataron térmicamente a 400 °C durante una hora. Con los resultados de DRX y espectroscopia Raman se logró determinar la presencia de los NTC y la fase anatasa en los catalizadores sintetizados a 2 minutos (99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2) y 20 minutos (99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20). En las micrográficas obtenidas por MEB se observó el depósito del  $\text{TiO}_2$  en los NTC, así como la aglomeración de partículas de  $\text{TiO}_2$  por separado. El área superficial específica de los catalizadores sintetizados con diferentes % de NTC (a 2 y 20 minutos de reacción) es menor que la obtenida del  $\text{TiO}_2$  puro sintetizado a 2 y 20 minutos (B-2 y B-20 respectivamente). La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales se realizó mediante el seguimiento de la degradación del colorante azul ácido 9 a 20 ppm, obteniéndose degradaciones mayores al 99.8% ( $\approx 100\%$ ) con los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20, 99-1-2, 97-3-2 y 95-5-2 en 75, 45, 90, 90, 60, y 90 minutos. El tiempo de degradación empleado por el catalizador Aldrich está en el mismo orden de magnitud que el empleado por el tiempo de remoción del catalizador 97-3-20 (45 minutos).

## ÍNDICE.

<b>RESUMEN</b>	<b>ii</b>
<b>LISTA DE TABLAS.</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.</b>	<b>v</b>
<b>CAPÍTULO 1: GENERALIDADES.</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO</b>	<b>3</b>
2.1 CONTAMINANTES COLOREADOS, PERSISTENTES Y/O TOXICOS.	4
2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	6
2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.	7
2.4. DIÓXIDO DE TITANIO.	11
2.5 ASISTENCIA POR MICROONDAS	15
2.5. NANOTUBOS DE CARBONO.	20
2.6 MECANISMO DE DEGRADACIÓN UTILIZANDO UV/TIO <sub>2</sub> /CNT.	22
2.7 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA.	23
<b>ESTADO DEL ARTE.</b>	<b>27</b>
JUSTIFICACIÓN.	32
HIPÓTESIS.	32
OBJETIVOS.	32
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA</b>	<b>34</b>
3.1 SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NTC.	36
3.2 DEPOSITACIÓN DE TIO <sub>2</sub> SOBRE NTC VÍA MICROONDAS.	38
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SINTETIZADO.	41
3.4 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA.	42
<b>CAPÍTULO 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	<b>45</b>
4.1 OPERACIÓN DEL REACTOR DE MICROONDAS DURANTE LA SÍNTESIS DEL MATERIAL.	46
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL TIO <sub>2</sub> /NTC SINTETIZADOS.	48
4.3 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA Y EFECTOS NO FOTOQUIMICOS	68
<b>CONCLUSIONES.</b>	<b>79</b>
<b>RECOMENDACIONES.</b>	<b>81</b>
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>82</b>
<b>ANEXOS.</b>	<b>87</b>

## LISTA DE TABLAS.

<b>Tabla 1</b> Potenciales de oxidación de distintas especies. (X. Domènech.2001).	<b>6</b>
<b>Tabla 2</b> Clasificación de los principales procesos de oxidación avanzada	<b>7</b>
<b>Tabla 3</b> Tipos de luz ultra violeta	<b>12</b>
<b>Tabla 4</b> Diámetro de partículas individuales (dp), diámetro de los agregados formados en agua conductividad 18M $\square$ (da) y superficie específica de polvos de TiO <sub>2</sub> (Sg) de catalizadores comerciales	<b>13</b>
<b>Tabla 5</b> Métodos de obtención de TiO <sub>2</sub> , en polvo y soportados.	<b>13</b>
<b>Tabla 6</b> Expresiones integradas para varios ordenes de reacción.	<b>25</b>
<b>Tabla 7</b> Muestras sintetizadas vía microondas.	<b>40</b>
<b>Tabla 8</b> Tamaños de cristal para las muestras sintetizadas a 20 min.	<b>51</b>
<b>Tabla 9</b> Tamaños de cristal para las muestras sintetizadas a 2 min.	<b>53</b>
<b>Tabla 10</b> Posición de las bandas en espectroscopia Raman de los catalizadores Aldrich, B-20 y B-2, comparadas con las reportadas por Ohsaka.	<b>55</b>
<b>Tabla 11</b> Relaciones ID/IG e IG'/IG de los catalizadores sintetizados a 20 y 2 minutos y de los NTC puros.	<b>58</b>
<b>Tabla 12</b> Ajuste de los resultados obtenidos con Aldrich, D P-25, B-20 y B-2 a los modelos cinéticos.	<b>71</b>
<b>Tabla 13</b> Ajuste de los resultados obtenidos con 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 a los modelos cinéticos	<b>74</b>
<b>Tabla 14</b> Ajuste de los resultados obtenidos con 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2 a los modelos cinéticos.	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS.

<b>Figura 1</b> Molécula Azul Ácido 9	<b>5</b>
<b>Figura 2</b> Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación	<b>8</b>
<b>Figura 3</b> Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> ; a) Anatasa, b) Rutilo, c) Broquita.	<b>11</b>
<b>Figura 4</b> Rango de la radiación de microondas en el espectro electromagnético.	<b>15</b>
<b>Figura 5</b> Mecanismo de calentamiento convencional y radiación de microondas	<b>17</b>
<b>Figura 6</b> Efecto del gradiente invertido de temperatura	<b>17</b>
<b>Figura 7</b> Diagrama de NTC de (a) una capa, (b) capas múltiples	<b>20</b>
<b>Figura 8</b> Diagrama del proceso de Spray Pyrolysis.	<b>21</b>
<b>Figura 9</b> Ilustración del Mecanismo provisional de TiO <sub>2</sub> /CNT propuesto por Kuo C.	<b>22</b>
<b>Figura 10</b> Efecto de atenuación en función de la posición de la lámpara.	<b>24</b>
<b>Figura 11</b> Metodología empleada para el depósito de TiO <sub>2</sub> en NTC	<b>35</b>
<b>Figura 12</b> Imagen del proceso de síntesis de los NTC.	<b>36</b>
<b>Figura 13</b> Diagrama del depósito de TiO <sub>2</sub> en NTC	<b>39</b>
<b>Figura 14</b> Reactor fotocatalítico.	<b>43</b>
<b>Figura 15</b> Temperatura, presión y Potencia, durante la síntesis del catalizador 97-3-2.	<b>46</b>
<b>Figura 16</b> Temperatura, presión y Potencia, durante la síntesis del catalizador 97-3-20	<b>48</b>
<b>Figura 17</b> Difractogramas de los polvos Aldrich, B-20, B-2 y de los CNT.	<b>50</b>
<b>Figura 18</b> Difractogramas de catalizadores con distintos % de NTC a 20 min de síntesis.	<b>51</b>
<b>Figura 19</b> Difractogramas de catalizadores con distintos %de NTC a 2 min de síntesis.	<b>52</b>
<b>Figura 20</b> Espectros Raman de los NTC y catalizadores Aldrich, B-20 y B-2.	<b>54</b>
<b>Figura 21</b> Espectros Raman de los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20.	<b>55</b>
<b>Figura 22</b> Espectros Raman de los catalizadores 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2.	<b>56</b>
<b>Figura 23</b> Área superficial específica de: NTC, B-2, B-20 y Aldrich.	<b>59</b>
<b>Figura 24</b> Área superficial específica de los catalizadores sintetizados a 2 y 20 minutos con diferentes cantidades de NTC.	<b>60</b>
<b>Figura 25</b> Micrografías de los catalizadores B-20 y B-10 a 3500X y 15000X.	<b>61</b>
<b>Figura 26</b> Micrografías de los catalizadores sintetizados a 20 min 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 a 3500X y 15000X	<b>63</b>
<b>Figura 27</b> Micrografías de los catalizadores sintetizados a 2 min 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2 a 3500x y 15000x.	<b>64</b>
<b>Figura 28</b> Micrografías de campo claro en TEM de los catalizadores 97-3-2 y 97-3-20.	<b>65</b>

<b>Figura 29</b> Micrografías campo oscuro en TEM de los catalizadores 97-3-2 y 97-3-20.	<b>66</b>
<b>Figura 30</b> Micrografía de alta resolución del catalizador 97-3-2.	<b>67</b>
<b>Figura 31</b> Micrografía de alta resolución del catalizador 97-3-20.	<b>68</b>
<b>Figura 32</b> Cambio de la concentración de AA9 por fotólisis.	<b>69</b>
<b>Figura 33</b> Gráfica Adsorción y Actividad fotocatalítica de los catalizadores comercial Aldrich y los fotocatalizadores B-20 y B-2.	<b>70</b>
<b>Figura 34</b> Ajuste de los resultados de degradación con los catalizadores Aldrich, D P-25, B-20 y B-2 al modelo cinético de pseudo medio orden.	<b>71</b>
<b>Figura 35</b> Gráfica Adsorción y Actividad fotocatalítica de los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20	<b>72</b>
<b>Figura 36</b> Ajuste de los resultados de degradación con los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 al modelo cinético de pseudo primer orden.	<b>75</b>
<b>Figura 37</b> Gráfica Adsorción y Actividad fotocatalítica de los catalizadores 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2	<b>76</b>
<b>Figura 38</b> Ajuste de los resultados de degradación con los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 al modelo cinético de pseudo primer orden	<b>77</b>
<b>Figura 39</b> Comparación de resultados de los catalizadores comerciales Aldrich, D P-25 con el fotocatalizador sintetizado vía microondas 97-3-20.	<b>78</b>

## **AGRADECIMIENTOS.**

A Dios y al Cristo Negro de Carácuaro, por darme la oportunidad de existir así, aquí, ahora y por permitirme lograr esta meta tan importante en mi vida.

A mis padres Veneranda y Rubén, quienes son mi ejemplo a seguir, gracias por todo su amor, su confianza, sus consejos, su comprensión y su apoyo incondicional en cada paso que he dado en la vida. A mis hermanos, porque juntos aprendimos a vivir, crecimos como cómplices día a día y somos amigos incondicionales de toda la vida, compartiendo triunfos y fracasos. Doy gracias a Dios porque somos hermanos. Los amo.

A Edalid, que has sido fiel amiga y compañera, que me has ayudado a continuar, haciéndome vivir los mejores momentos. Gracias por tu cariño, amor y comprensión, porque has sido parte fundamental en todas mis metas y porque sé que siempre contaré contigo.

A mi familia, ustedes queridos tíos y primos, porque de una u otra forma, con su apoyo moral me han incentivado a seguir adelante, a lo largo de toda mi vida. En especial a mi tía Melania (†), no encuentro palabras para describir todos los gratos y hermosos momentos que me hiciste pasar, donde quiera que te encuentres gracias.

Agradezco a los directores de esta investigación el Dr. José Apolinar Cortés y Dr. Javier Lara Romero, por su apoyo brindado para realizar este proyecto, por sus consejos y por todo el conocimiento que me compartieron, por lo cual estoy muy agradecido con ustedes. Al M.C Gabriel Martínez Herrera, al Dr. Agustín Jaime Castro Montoya y al Dr. Rafael Huirache Acuña por todos los comentarios que fortalecieron este trabajo.

A mis amigos Samuel, Daniel y Ezequiel que me han brindado desinteresadamente su valiosa amistad, gracias. A mis compañeros de generación, en especial a Chelis y Zurita, por su valiosa amistad y por todas las situaciones que se nos presentaron durante esta etapa y que logramos superar. A mis compañeros del laboratorio de ambiental, en especial a mis amigos Paco y Claudia, por compartir su conocimiento y los gratos momentos que pasamos, que hacían esas arduas horas de trabajo amenas. A Marichuy, Chucho y Julián por compartir sus conocimientos de manera desinteresada,

Agradezco a todas las personas que de una u otra forma estuvieron conmigo, porque cada una aportó con un granito de arena; y es por ello que a todos y cada uno de ustedes les dedico todo el esfuerzo, sacrificio y tiempo que entregué a esta tesis.

## **CAPÍTULO 1: GENERALIDADES.**



El agua ha sido, es y seguirá siendo uno de los recursos naturales renovables más importantes para el desarrollo y supervivencia de la humanidad, su conservación dependerá del manejo que se le dé a la misma. Aun y cuando el planeta en su mayoría está conformado por agua (70%), el agua dulce (útil) equivale al 0.06% del total del planeta (I. A. Shiklomanov 1998). Los recursos hídricos en México provienen de las aguas superficiales (ríos, lagos, esteros, etc.) y sub-superficiales (acuíferos) siendo las primeras más utilizadas debido a su fácil disposición; cabe mencionar que hay otras fuentes de agua, como las derivadas de los fenómenos naturales (huracanes y precipitaciones), sin embargo, su disponibilidad y uso depende de la zona geográfica y temporal.

Desafortunadamente, las reservas del recurso hídrico como "agua de calidad" se ha reducido ya que las actividades industriales, agrícolas y domésticas, generaron aguas residuales que fueron vertidas en los cuerpos de agua naturales, provocando un serio problema ambiental (D.Suryamana 2010). En México se reporta que más del 30% de las aguas superficiales en el país se encuentran contaminadas (CONAGUA 2010)

Los contaminantes en el agua tienen diferentes características como: tamaño, solubilidad, estabilidad, toxicidad, concentración o densidad, etc., y para hacer uso de esa agua, primero debe pasar por un proceso de tratamiento. Como consecuencia las políticas de regulación ambiental se hacen estrictas. En México se decretó la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) en 1988, desde entonces, se han monitoreado las descargas de agua residual que hacen los municipios y las industrias a los cuerpos de agua superficiales.

Los procesos de tratamiento de aguas residuales (municipales o industriales), deben adaptarse al tipo de contaminante que se desea depurar. Se clasifican en pre-tratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario, siendo complementarios unos con otros para una adecuada remoción de los contaminantes; sin embargo, cuando éstos tienen estructuras moleculares estables, complejas y/o son tóxicos, suelen ser refractarios a los tratamientos de degradación convencionales y solamente pueden degradarse a través de un proceso de oxidación avanzada (POA).

## **CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO**

## 2.1 CONTAMINANTES COLOREADOS, PERSISTENTES Y/O TOXICOS.

La presencia de compuestos orgánicos en la industria, se traduce en un grave problema de contaminación ambiental, generando aguas residuales con presencia de distintos contaminantes, los cuales pueden ser altamente tóxicos, persistentes y/o coloreados. Algunos de estos, tienen estructuras y composiciones complejas que los hacen recalcitrantes, estables y no biodegradables. Los colorantes presentes en las aguas residuales son de particular preocupación ambiental, ya que pueden bloquear la penetración de la luz solar y la disolución de oxígeno, además de generar incremento de color en los cuerpos receptores de agua, provocan muerte de zooplancton y peces, que son esenciales para la vida acuática, por lo que constituyen uno de los mayores grupos de compuestos orgánicos que representan un peligro al ambiente (I.K.Konstantinou 2004).

Los colorantes se clasifican principalmente en función de su estructura, fuente o color; dependiendo de los grupos cromóforos presentes en la estructura, estos se pueden agrupar en: colorantes acridina, azo colorantes, colorantes de arilmetano, colorantes de antraquinona, colorantes nitro, colorantes de xanteno y colorantes quinina-amina, entre otros. La producción mundial de colorantes es de alrededor de 700,000 toneladas por año y aproximadamente el 53 % de estos han sido catalogados como no biodegradables (ÇInar 2008). En la industria textil se utilizan cerca de 10 000 diferentes tipos de colorantes (N. Daneshvar 2005) y del 1-20% de la producción total mundial de colorantes se pierde durante el proceso de teñido y se libera en los efluentes (Zollinger 1991). Por lo tanto existe una considerable necesidad de tratar estos efluentes antes de la descarga a diversos cuerpos de agua (A. Wang 2005, M.A. Rauf 2009, N. Nasuha 2010)

Los métodos de tratamiento aplicados comúnmente para la eliminación de estos contaminantes consisten en diversos procesos que implican métodos de decoloración biológicos, físicos y/o químicos (C. Galindo 2001). Estas técnicas son versátiles y útiles, pero terminan en la generación de un producto de desecho secundario que necesita ser procesado adicionalmente (A.R. Khataee 2009, U.G. Akpan 2009, A. Rauf 2011), por

ejemplo el tratamiento biológico es ineficaz para la decoloración ya que no se alcanza la descomposición del contaminante. Por otra parte la adsorción en carbón activado transfiere la mayor parte del contaminante de las aguas residuales a la fase sólida.

Ante la limitante de los métodos convencionales para poder llevar a cabo la eliminación de estos compuestos orgánicos, ha sido necesaria la búsqueda de una nueva alternativa que contemple la degradación de la molécula por medios químicos, para lo cual en las últimas décadas se han desarrollado los denominados procesos de oxidación avanzada (POA's), son técnicas prometedoras para la destrucción in situ y la mineralización de compuestos orgánicos, ya que tienen la capacidad de alterar la estructura química de sustancias tóxicas, persistentes y/o coloreadas, han sido considerados como los procesos del futuro para la conservación del medio ambiente.

Se tienen antecedentes del uso del colorante azul ácido 9 (AA9), para comprobar la actividad fotocatalítica en semiconductores. Este colorante clasificado químicamente como Trifenilmetano se encuentra identificado con el número 42090 en *The Color Index Catalog*, tiene un peso molecular de 792.84 y fórmula química  $C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_3$  y absorbe en el espectro visible a 629 nm (Figura 1). El AA9 es un colorante orgánico que ha mostrado propiedades recalcitrantes a los procesos de degradación biológica y ha sido encontrado en la industria alimenticia, procesos de tinción de textiles y procesos de tinción de pieles (J.A. Cortés 2011)

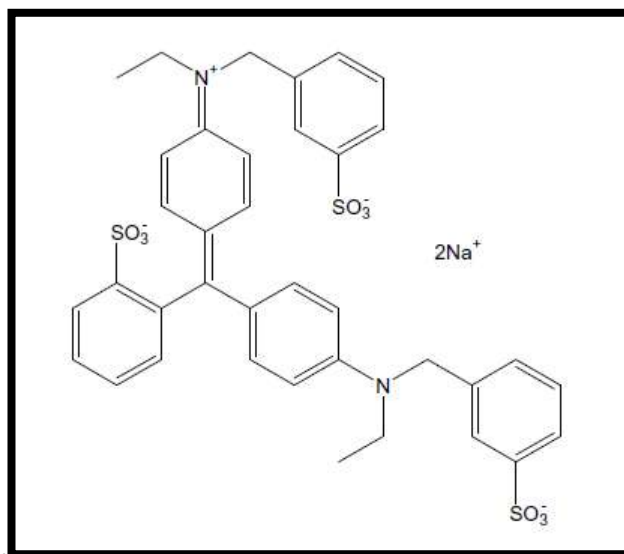


Figura 1 Molécula Azul Ácido 9

## 2.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Las POA's son procesos que se caracterizan por no ser selectivos y llevar a cabo una transformación química del contaminante hasta su completa mineralización, ya que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), altamente reactivo debido a que presenta un potencial de oxidación de 2.8 eV (Tabla 1), por lo que son muy útiles para los contaminantes recalcitrantes y no biodegradables.

Tabla 1 Potenciales de oxidación de distintas especies. (X. Domènech.2001).

Especie	$E_0$ (eV 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico <sup>2</sup>	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Acido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	1.54

Debido a que existen diferentes métodos para la generación del radical hidroxilo, los procesos de oxidación avanzada pueden ser clasificados para su estudio en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos; clasificación que se muestra en la Tabla 2 y que se establece en función de la dependencia del aporte de energía fotónica externa para que se lleve a cabo la producción del radical  $\text{OH}^\bullet$ .

Tabla 2 Clasificación de los principales procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Ozonización en medio alcalino (<math>O_3/OH</math>)</i></li> <li>• <i>Ozonización con peróxido de hidrógeno (<math>O_3/H_2O_2</math>)</i></li> <li>• <i>Procesos Fenton (<math>Fe^{2+}/H_2O_2</math>) y relacionados</i></li> <li>• <i>Oxidación electroquímica</i></li> <li>• <i>Radiólisis <math>\gamma</math> y tratamiento con haces de electrones</i></li> <li>• <i>Plasma no térmico</i></li> <li>• <i>Descarga electrohidráulica Ultrasonido</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Oxidación en agua sub/y supercrítica</i></li> <li>• <i>Procesos fotoquímicos</i></li> <li>• <i>Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</i></li> <li>• <i>UV/peróxido de hidrógeno</i></li> <li>• <i>UV/<math>O_3</math></i></li> <li>• <i>Foto-Fenton y relacionadas</i></li> <li>• <i>Fotocatálisis heterogénea</i></li> </ul>

### 2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un fotocatalizador sólido (que normalmente es un semiconductor por ejemplo  $TiO_2$ ). La Figura 2 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de un semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. De esta forma, por cada fotón que incide sobre el material semiconductor, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando así un exceso de electrones en la banda de conducción ( $e^-_{BC}$ ) y huecos positivos en la banda de valencia ( $h^+_{BV}$ ) en estas condiciones, los pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

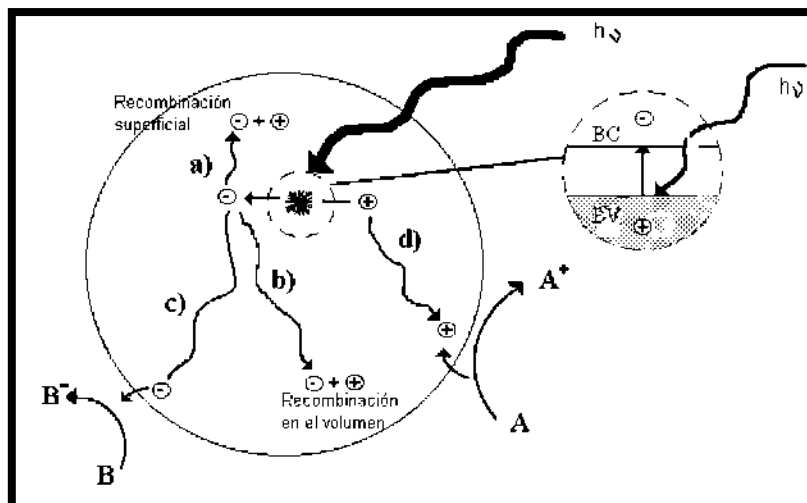


Figura 2 Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B (ion hidroxido  $\text{HO}^-$ ) y el reductor A ( $\text{O}_2$ ), ambas especies son precursores de los radicales hidroxilos.

En resumen el proceso de fotocatalisis comúnmente implica los siguientes pasos (W.C. Oh 2011):

1. Los semiconductores absorben fotones y generan pares electrón-hueco.
2. Los pares electrón-hueco fotoinducidos se separan en electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia.
3. A continuación, los electrones / agujeros migran a los sitios activos de la superficie de las partículas.
4. Finalmente, las moléculas orgánicas se descomponen sobre las superficies de semiconductores.

El mecanismo de Russell es una estimación aceptada de las reacciones enfocadas a la generación de los radicales  $\text{OH}^*$ , mientras que Kolbe explica la oxidación del contaminante hasta su completa mineralización.

**Mecanismo de degradación.**

Cuando la energía incide sobre la superficie del catalizador se genera el par electrón-hueco:



A su vez, la acción del hueco positivo en la banda de valencia al entrar en contacto con la solución genera:



El exceso de electrones en la banda de conducción provoca una reacción con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrogeno:



Tanto el superóxido como el peróxido de hidrogeno son precursores del radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>):



Una vez generadas las especies químicas altamente oxidantes (OH<sup>•</sup>), Este radical ataca la molécula orgánica, abstrayendo un protón (H<sup>+</sup>) y de éste forma se genera un radical orgánico R<sup>•</sup>:





El radical orgánico al encontrar oxígeno disponible se oxida para generar el radical peroxiacil, el cual al continuar el proceso de oxidación se descompone finalmente en CO<sub>2</sub>, agua, más otros compuestos inorgánicos altamente oxidados



Este mecanismo aplica para la mayoría de los semiconductores, sin embargo no toma en cuenta los compuestos intermediarios formados entre las reacciones y sus efectos en el desempeño fotocatalítico del semiconductor.

Por otra parte, la adsorción y la fotólisis son procesos no fotocatalíticos que pueden incidir en la descomposición de los compuestos orgánicos, enmascarando la actividad fotocatalítica del semiconductor; por ello es necesaria la evaluación de estos.

### **Procesos no fotocatalíticos.**

**Adsorción.-** Proceso de separación que involucra la acumulación preferencial de una sustancia en una fase líquida o gaseosa sobre la superficie de un sólido, contribuyendo a la disminución en la concentración.

**Fotólisis.-** Es la ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante, y se define como la interacción de uno o más fotones con una molécula. La fotodisociación no está limitada al espectro visible, ya que cualquier fotón con suficiente energía, puede afectar los enlaces de un compuesto químico. De acuerdo con el espectro electromagnético, conforme disminuye la longitud de onda, aumenta la energía de los fotones, dependiendo de la longitud de onda de esta, puede haber interacciones que desestabilicen y degraden al contaminante o bien, a algunos grupos cromóforos (M.N. Chang 2010), es por esto que se tiene que evaluar el impacto de la fuente de irradiación utilizada.

## 2.4. DIÓXIDO DE TITANIO.

Entre los distintos semiconductores que existen en el mundo, el dióxido de titanio ha sido el más ampliamente estudiado y utilizado en muchas aplicaciones, debido a sus fuertes capacidades oxidantes para la descomposición de los contaminantes orgánicos, por su alta estabilidad química, larga durabilidad, no toxicidad y bajo costo (A. Fujishima 2012).

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), es un material que presenta polimorfismo que se refleja en cuatro fases diferentes presentes en la naturaleza: anatasa (tetragonal), broquita (ortorrómbica), rutilo (tetragonal), y  $\text{TiO}_2$  (B) (monoclínico) (Figura 3). Las cuales, aunque tienen la misma composición química, poseen diferentes propiedades físicas.

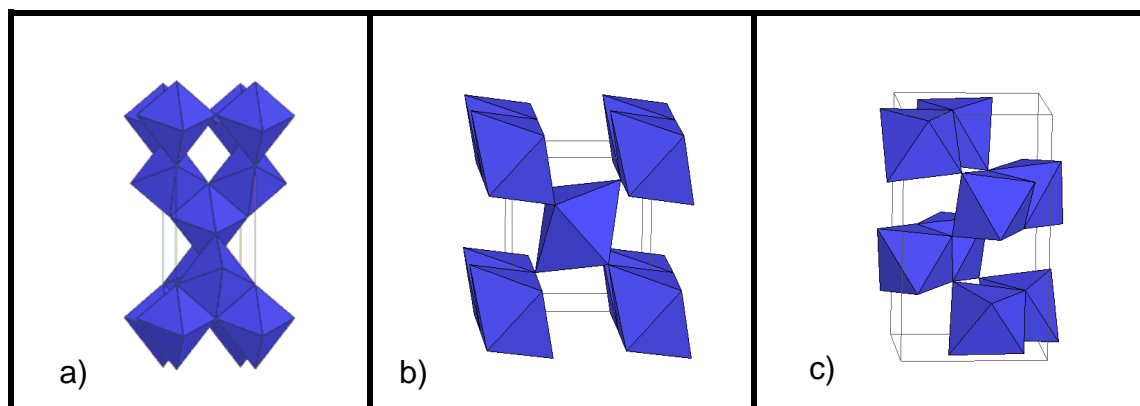


Figura 3 Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ ; a) Anatasa, b) Rutilo, c) Broquita.

Las formas de las estructuras están basadas en términos de octaedros y de acuerdo a su acomodo, se forman las estructuras correspondientes; así para la fase anatasa los octaedros están unidos por los vértices (figura 3.a), mientras que para la fase rutilo los octaedros se encuentran unidos por las aristas (figura 3.b) y la fase broquita se caracteriza por la unión de ambos, vértices y aristas (figura 3.c).

De estas tres formas cristalográficas del dióxido de titanio, para fotocatalisis solamente se emplean las fases anatasa y rutilo. Para poder llevar a cabo la activación de estas, la frecuencia de radiación electromagnética que permite que se logre la formación del par electrón – hueco, se puede evaluar a través de la ecuación (13):

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (13)$$

Dónde:  $E = \text{Energía de banda prohibida } e^{-V}$

$h = \text{Constante de Planck } (6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$

$c = \text{Velocidad de la luz } (3 \times 10^8 \text{ m/s})$

$\lambda = \text{longitud de onda (nm)}$

Al aplicar ésta expresión para el band gap de la anatasa (3.2 eV) y del rutilo (3.0 eV), se obtiene que la energía que permite su fotoactivación es del orden de los 387 nm y 413 nm respectivamente. Con base en el espectro electromagnético, la fase anatasa se activa con irradiación del ultravioleta cercano, el cual se encuentra entre los 400 y 320 nm (Tabla 3), mientras que la fase rutilo es capaz de generar pares hueco-electrón en el visible.

Tabla 3 Tipos de luz ultra violeta

Nombre	Tipo	Longitud de onda	Energía por fotón (eV)
Ultravioleta cercano	UV – A	400 - 320	3.10 - 3.87
Ultravioleta medio	UV – B	320 - 280	3.87 - 4.43
Ultravioleta lejano	UV – C	280 - 180	4.43 - 6.20

A pesar de que la frecuencia necesaria para la fotoactivación de la fase rutilo es menor que la de la fase anatasa, se ha encontrado que la anatasa tiene mayor actividad fotocatalítica, lo cual se atribuye a presentar un alto grado de hidroxilación sobre su superficie, baja capacidad de adsorción de oxígeno y alto nivel de fermi (O. Carp 2004).

### Síntesis de TiO<sub>2</sub>.

El TiO<sub>2</sub> se puede obtener de varias formas, una de ellas consiste en la explotación de fuentes minerales naturales extrayéndose directamente, o bien, realizar algún tratamiento químico a una materia prima (p. ej. ilmenita) para obtenerlo como TiO<sub>2</sub>. Existen comercialmente una variedad de proveedores que ofrecen el mismo

producto con diferentes características físicas (Tabla 4), destaca la pluralidad con la cual puede encontrarse el TiO<sub>2</sub> en sus diámetros de partícula y área superficial (Candal y Col., 2001).

Tabla 4 Diámetro de partículas individuales (d<sub>p</sub>), diámetro de los agregados formados en agua conductividad 18M.Ω (d<sub>a</sub>) y superficie específica de polvos de TiO<sub>2</sub> (S<sub>g</sub>) de catalizadores comerciales

Proveedor	D <sub>p</sub> (nm)	d <sub>a</sub> (nm)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Aldrich	150-200	300	9.6
Merck	100-200	300	10
Fisher	100-300	400	8.0
Fluka	100-400	370	9.2
Degussa	30-90	700	48
Hombikat	80-100	900	352

Por otra parte, si el material requiere características muy específicas, puede diseñarse y obtenerse en el laboratorio por medio de algún método de síntesis (A. Fujishima 2012). Estos suelen dividirse en dos tipos (Tabla 5): los no soportados, que se refieren prácticamente a la obtención de polvos y los soportados, que consisten en la obtención de delgadas películas cerámicas que cubren un material de soporte (N. E. Quaranta 2007).

Tabla 5 Métodos de obtención de TiO<sub>2</sub>, en polvo y soportados.

Preparación de polvos.	Materiales soportados.
<p>Métodos en fase vapor</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidación en llama</li> <li>• Plasma</li> <li>• Haz de electrones</li> <li>• Aerosoles</li> </ul> <p>Métodos en solución</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sol-gel</li> <li>• Solvotermico</li> <li>• Hidrotermico</li> </ul>	<p>Fotocatalizadores dispersos en el volumen del soporte.</p> <p>Preparación de películas</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Suspensiones de TiO<sub>2</sub> prefabricados (STPF)</li> <li>• Suspensiones preparadas por dol-gel                             <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Dip-coating</li> <li>○ Slip-cating</li> <li>○ Spin-coating</li> </ul> </li> <li>• Métodos en fase vapor                             <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Sputtering</li> <li>○ Magnetron sputtering</li> <li>○ Chemical Vapor Deposition (CVD).</li> </ul> </li> </ul>

### ***Síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método Sol-Gel.***

El método de preparación Sol-Gel ha sido exhaustivamente investigado desde que fue promovido a finales de 1800, y es ampliamente utilizado para la obtención de TiO<sub>2</sub> en polvo. En este se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y sales metálicas, que sufren varias reacciones de hidrólisis y poli condensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel (Jong 2009).

### ***Síntesis Hidrotérmica y Solvotérmica***

La síntesis hidrotérmica se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotérmica es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio solvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros) (R.C. Xie 2007).

Con el nombre general de síntesis hidrotérmica se agrupan una serie de técnicas, las cuales se utilizan para preparar polvos mono dispersos a través del calentamiento de soluciones de sales en condiciones hidrotérmicas, es decir, un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado (autoclave o reactor), es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotérmica”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: solventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., de aquí que se derive el término de síntesis solvotérmica.

Hay numerosas variables en este proceso que influyen directamente en la estructura del material como los reactivos iniciales, el tipo de solvente, la solubilidad de

los precursores, el pH, tiempo, temperatura, presión, agitación, agentes mineralizantes, entre otros

El método hidrotérmico juega un papel claro en la determinación de las microestructuras de  $\text{TiO}_2$ , convencionalmente este procedimiento de síntesis común, implica largos periodos de tiempo (aprox. 24 horas), temperaturas moderadamente elevadas ( $<200\text{ }^\circ\text{C}$ ) y altas presiones, para la obtención de las estructuras deseadas. El requerimiento energético de estos sistemas, ha evolucionado con la finalidad de innovar en la metodología de síntesis, como ejemplo se pueden encontrar algunas combinaciones con electroquímica, ultrasonido, mecano-química, radiación óptica o calor-presión, microondas, entre otras.

Para el caso de esta investigación se utilizó la irradiación por microondas como fuente de calentamiento del sistema.

## 2.5 ASISTENCIA POR MICROONDAS

La radiación por microondas es una forma de energía electromagnética situada en el rango de frecuencias (300 – 300,000 MHz) correspondiente a una longitud de onda (1m-1cm). Las longitudes de onda de los hornos microondas están restringidas entre 12'2 cm hasta 33'3 cm, es decir 2'45 (Figura 4).

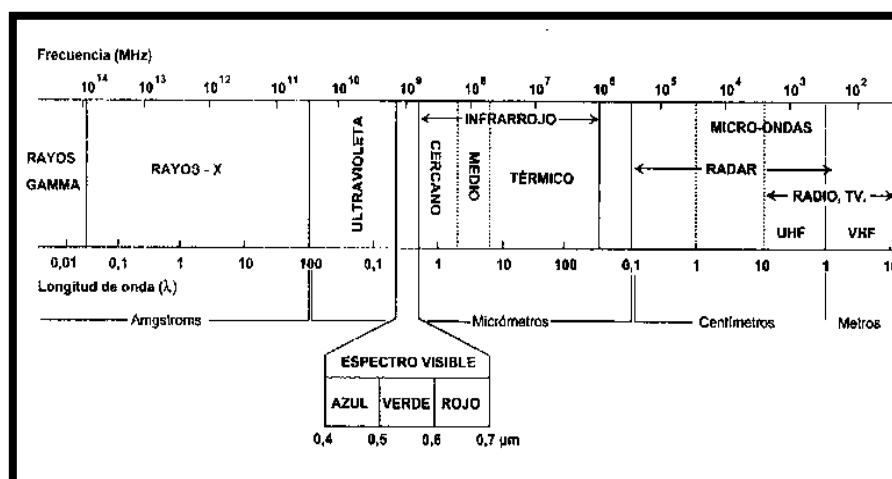


Figura 4 Rango de la radiación de microondas en el espectro electromagnético.

Las microondas, al igual que toda la radiación electromagnética, están formadas por dos componentes un campo eléctrico y un campo magnético. Para la mayoría de los efectos prácticos en la síntesis asistida por microondas, es el componente del campo eléctrico de gran importancia para las interacciones onda-materia (A. Stadler 2005). La interacción del componente eléctrico con la materia se llama polarización dipolar y es éste componente, el que causa el calentamiento por dos mecanismos principales, la rotación dipolar y la conducción iónica (C.O. Kappe 2008).

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

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

### **Mecanismo de calentamiento.**

En un proceso convencional, por ejemplo empleando un baño de aceite, el calentamiento es dirigido a través de la sustancia pasando primeramente por las paredes del recipiente, para finalmente llegar al solvente y los reactivos. Este es un método lento e ineficiente para la transferencia de energía al sistema, ya que la temperatura del recipiente es más alta que la de la mezcla de reacción. La Figura 5 ilustra esquemáticamente este mecanismo.

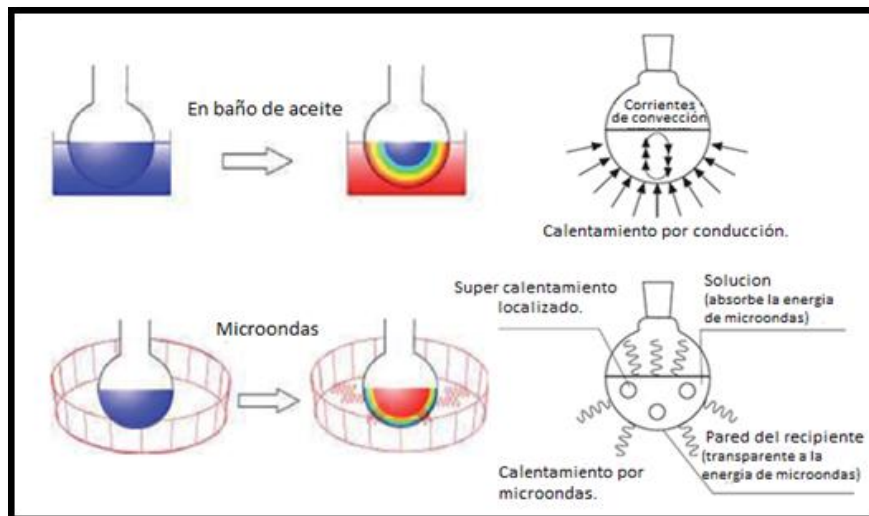


Figura 5 Mecanismo de calentamiento convencional y por radiación de microondas.

Por el contrario, la irradiación por microondas produce un calentamiento interno eficiente (calentamiento en el núcleo), como consecuencia de la irradiación directa de la energía de microondas con las moléculas (solventes, reactivos y catalizadores) que están presentes en la mezcla de reacción. Dado que el proceso no es dependiente de la conductividad térmica del material del recipiente (vidrio de borosilicato, de cuarzo, o teflón), se genera un fenómeno llamado “gradiente invertido de temperatura”, en el cual, el calentamiento de la mezcla reaccionante se lleva a cabo del centro de la solución hacia las paredes del vial (C. Kappe 2004). Obteniéndose un calentamiento homogéneo en la solución reaccionante como se observa en la Figura 6.

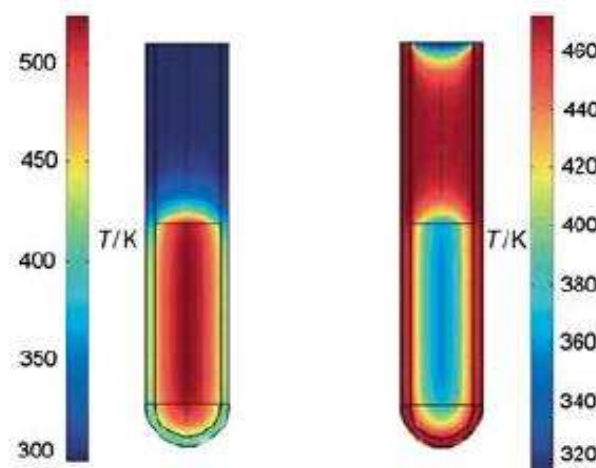


Figura 6 Efecto del gradiente invertido de temperatura



La síntesis asistida por microondas se caracteriza por la aceleración producida en muchas reacciones como consecuencia de la velocidad de calentamiento, con esta se obtienen mayores rendimientos, condiciones de reacción más suaves y tiempos de reacción más cortos (C. Kappe 2004).

Estas ventajas no pueden ser atribuidas solamente al calentamiento efectivo que producen las microondas, y esto ha llevado a varios autores a postular la existencia de un llamado “Efecto de las Microondas”; sin embargo es necesario considerar el efecto de presión que se alcanza dentro del vial de reacción. Este efecto es una combinación de fenómenos que pueden ser clasificados como efectos térmicos y no térmicos, y que no ocurrirían en formas de calentamiento convencionales (C. Kappe 2004, A. Loupy 2002, A. de la Hoz 2005), entre los térmicos se encuentran los siguientes:

**Efecto de súper calentamiento:** Los líquidos ebullicen a temperaturas mayores que las de su punto de ebullición en la atmosfera.

**Puntos calientes microscópicos:** La temperatura en determinadas zonas dentro de la mezcla es mucho mayor que la temperatura de la solución. Estas regiones no son representativas de las condiciones de reacción en su conjunto.

**Calentamiento selectivo:** La irradiación con microondas generan un rápido calentamiento con la o las sustancias que más se acoplen con ellas.

**Efecto de pared:** No existe perdida por transferencia de calor en la pared del vial, debido a que el calentamiento se realiza directamente en la solución.

Con respecto de los efectos no térmicos, estos se presentan por la interacción del campo eléctrico con la materia y que puede ser explicado a través de la constante A y de la energía de activación de la ecuación de Arrhenius (ecuación 14), en donde el valor de la constante A se incrementa, mientras que la energía de activación disminuye (A. Loupy 2002, C. Kappe 2004, A. de la Hoz 2005).

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (14)$$

Dónde:

$k = \text{Constante de velocidad de reacción}$

$A = \text{Factor preexponencial o factor de frecuencia}$

$R = \text{Constante de los gases (KJ/gmol K)}$

$T = \text{Temperatura (K)}$

$E = \text{Energía de activación (KJ/gmol)}$

Los efectos de microondas son objeto de un amplio debate y de controversia actual; existe mucha incertidumbre y polémica acerca de este tipo de efectos, lo que si se tiene claro es que estas condiciones aceleran el tiempo de reacción, los efectos son uniformes, y el proceso es reproducible.

Diversos autores reportan que la síntesis asistida por microondas ofrece un calentamiento más rápido, tiempos de síntesis en el orden de minutos, cinética más rápida, mayor rendimiento y una mejor reproducibilidad de los productos, en comparación con el calentamiento convencional (P. Zhang 2009, V. M. Menéndez 2011, L. Cui 2012, C. Huang 2011).

Aun y cuando se han obtenido buenos resultados en la descomposición de contaminantes orgánicos utilizando como fotocatalizador el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa; en los últimos años, se han desarrollado diversas investigaciones a nivel mundial tratando de modificar las propiedades fisicoquímicas del material, con la finalidad de elevar la actividad fotocatalítica o desplazar la banda de absorción de luz ultravioleta a luz visible; mediante modificación de tamaño de partícula o morfología, utilizando el dopaje con iones metálicos y la adición de compuestos capaces de transferir carga al semiconductor o aceptar cargas de este.

Una posible alternativa que se ha investigado es la Depositación de  $\text{TiO}_2$  sobre nanotubos de carbono

## 2.5. NANOTUBOS DE CARBONO.

Los nanotubos de carbono (NTC) son moléculas cilíndricas de carbono largas y finas (1991 por S Iijima); únicas por su tamaño, forma, propiedades físicas y química, las cuales pueden visualizarse como un plano de grafeno enrollado en una capa simple, con diámetro interno de 1-2 nm o bien varios planos de grafeno enrollados en múltiples capas, con diámetro interno de 5-10 nm y el externo de hasta 80 nm (Figura 7) (S. Iijima 1993, C.P. Pool 2007).

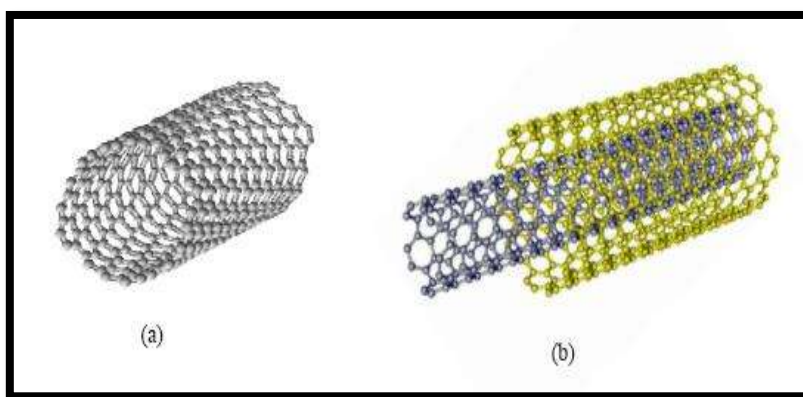


Figura 7 Diagrama de NTC de (a) una capa, (b) capas múltiples

La naturaleza del enlace de un NTC, esta descrita por la hibridación de orbitales en los átomos de carbono. El enlace químico de los NTC está compuesto enteramente de enlaces  $sp^2$ , semejante a los del grafito, pero con forma cilíndrica. Los NTC se alinean naturalmente a sí mismos mediante fuerzas de Van der Waals. A altas presiones, estos se pueden unir cambiando algún enlace  $sp^2$  por un  $sp^3$ , dando la posibilidad de producir fibras fuertes y de longitud ilimitada (T. Yildirim 2000).

### Método de síntesis de NTC

En la actualidad se pueden obtener los nanotubos de carbono por el método de arco de carbono, por ablación laser y por deposición química de vapor (CVD). La diferencia principal entre estos, es el tipo de estructuras que se forman, además del rendimiento, gasto energético y costos del proceso. La obtención por CVD implica la descomposición de un hidrocarburo (metano, benceno, pentano, acetileno, etc.), a

temperatura elevada (800-1200 °C). Conforme se descompone el compuesto, los átomos de carbono formados se van condensando sobre un sustrato más frío que puede contener varios catalizadores, como el hierro. Este método produce tubos abiertos por los extremos, cosa que no ocurre cuando se usan los otros métodos; además permite la fabricación continua y se considera que es el más favorable para el escalado y la producción en masa (C.P. Pool 2007).

Una variante del método CVD es el proceso de spray pirolisis (Figura 8), el cual es muy empleado para el crecimiento de películas delgadas de metales, óxidos de metales, sulfuros, nitruros y NTC. La síntesis NTC de capas múltiples involucra el rocío de una solución de Fuente de carbono/catalizador en un horno, mediante un flujo de gas inerte a cierta temperatura (M. Monthioux 2006).

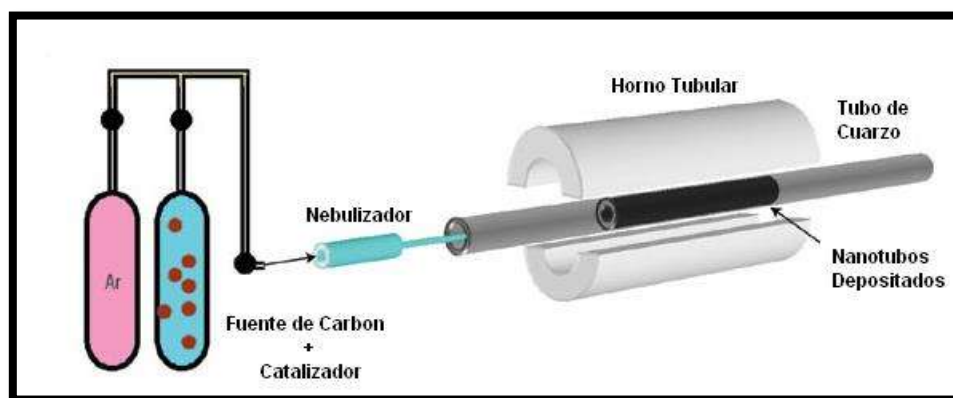


Figura 8 Diagrama del proceso de Spray Pyrolysis.

Los nanotubos de carbono se forman dentro del tubo de cuarzo al llevarse a cabo dos reacciones, una homogénea, la cual es la pirolisis de la mezcla metaloceno/hidrocarburo y la otra es una reacción heterogénea la cual se lleva a cabo entre los fragmentos de la pirolisis en la fase vapor y los núcleos de hierro formados por la descomposición del Ferroceno.

Diversas investigaciones se han desarrollado con la finalidad de obtener un material compuesto por nanotubos de carbono/dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ -NTC), en las que se han reportado, aumento en la foto oxidación de compuestos orgánicos comparado con el  $\text{TiO}_2$  sintetizado bajo las mismas condiciones (W. Zhou 2010, L. Jiang 2010, Z. Peining 2011, L. Tian 2011).

## 2.6 MECANISMO DE DEGRADACIÓN UTILIZANDO UV/TiO<sub>2</sub>/CNT.

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono son de gran importancia, en el caso de los nanotubos de carbono multi pared, varias investigaciones concuerdan en que la estructura conductora de estos, atrae electrones del TiO<sub>2</sub>, disminuyendo la recombinación de los pares hueco-electrón, favoreciendo la descomposición de la molécula contaminante (Y. Yu 2005, Y. Yao 2008, W.C. Oh 2011, L. Tian 2011, Z. Peining 2011). La Figura 9 ilustra el esquema para la generación de agentes oxidantes y reductores al incidir luz ultravioleta sobre el material compuesto por TiO<sub>2</sub>/CNT.

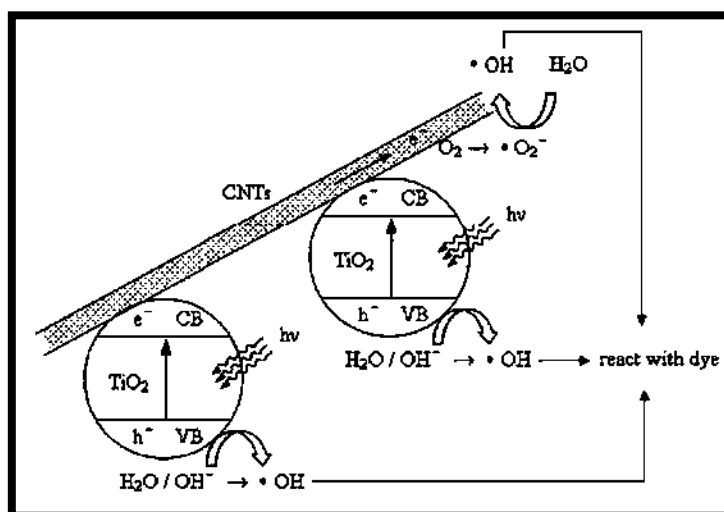
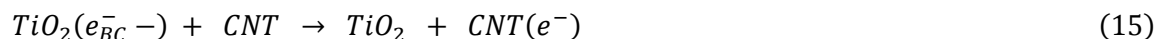


Figura 9 Ilustración del Mecanismo provisional de TiO<sub>2</sub>/CNT propuesto por Kuo C., (2009)

El mecanismo propuesto por (Cha-Yin Kuo 2009) para la degradación de compuestos orgánicos utilizando como fotocatalizador el compuesto TiO<sub>2</sub>/NTC es el siguiente:

Los electrones se transfieren del TiO<sub>2</sub> a la estructura conductora del NTC (15):



Al momento que los electrones en los NTC entran en contacto con el oxígeno molecular se produce el radical superóxido (16), y el precursor del peróxido de hidrogeno (17):



Cuando los iones de hidrógeno o moléculas de agua entran en contacto con  $\bullet O_2^-$  y el  $HO_2^-$ , se llevan a cabo las reacciones (18) y (19):



Por último, se lleva a cabo la descomposición del compuesto orgánico.



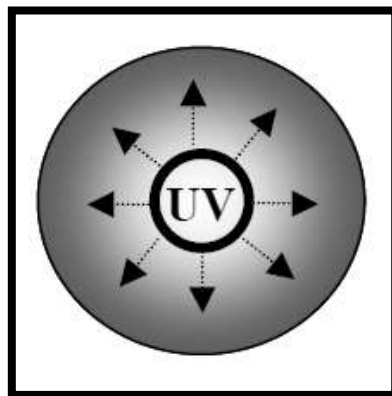
## 2.7 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA.

La eficiencia en un proceso fotocatalítico no solo depende de la capacidad del semiconductor para generar el radical  $OH\bullet$ , existen una serie de factores que se deben de tomar en cuenta, ya que estos alteran la eficiencia del semiconductor como: el diseño del reactor, propiedades fotoquímicas de los contaminantes e intermediarios, potencia de la lámpara, pH, temperatura, recombinación de los pares electrón hueco, envenenamiento y o adsorción, entre otros.

### Reactores fotocatalíticos.

En un reactor fotocatalítico debe haber buen contacto entre el contaminante y el catalizador, e igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz, todo esto en un medio oxidante. Además se debe garantizar un mezclado perfecto en sistemas suspendidos, para favorecer la interacción del contaminante con el catalizador y la irradiación. Una de las primeras cuestiones relevantes que aparecen a la hora del diseño de reactores para procesos de fotocátalisis es la decisión entre reactores que van a trabajar con luz concentrada o los que se basan en sistemas sin concentración lumínica, en sistemas tanto en fase acuosa como gaseosa.

De acuerdo con (X. Domènech 2001) se ha observado que el reactor más eficiente en función de la cantidad de fotones absorbidos es la configuración en la cual la lámpara de luz ultravioleta es colocada en el centro del reactor y se tiene un espacio anular de reacción (Figura 10).



*Figura 10 Efecto de atenuación en función de la posición de la lámpara.*

### **Condiciones de reacción.**

En los sistemas de reacción suspendidos, al aumentar la cantidad de catalizador se eleva el número de sitios activos sobre la superficie de fotocatalizador causando así un mayor número de radicales  $\text{OH}\cdot$ , aumentando la cinética de degradación del contaminante. Sin embargo, el uso de concentraciones mayores 1 g/L la disminuye la, debido a que se produce un efecto de "apantallamiento", que impide que el catalizador de la parte más alejada de la lámpara sea irradiado (X. Domènech 2001, M.A. Rauf 2009). Un efecto similar se tiene con el aumento en la concentración del contaminante, lo cual disminuirá la disponibilidad de fotones, esto en función de las propiedades fotoeléctricas del mismo y sus intermediarios.

### **Cinética química y constantes de reacción.**

Los experimentos cinéticos estudian la velocidad a la que se producen las reacciones, es decir, el modo en el que la concentración de algunas especies moleculares varía en función del tiempo. La ecuación (21) muestra como varía la concentración (C) de una especie molecular respecto al tiempo en forma diferencial, que dependiendo del valor de  $n$ , se considera el orden de reacción. Así, en una

reacción de orden cero, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de reactivos.

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n \quad (21)$$

En fotocatalisis heterogénea, este estudio nos permite visualizar la dependencia de la degradación del contaminante respecto a su misma composición en función del tiempo. Los resultados experimentales se grafican de tal forma que se puedan ajustar los datos a algún modelo cinético de degradación. Según el valor de  $n$ , esta ecuación se integra y se ajusta a modelos lineales, donde se pueden obtener los valores de la pendiente. En la Tabla 6, se resumen las ecuaciones diferenciales, su integración y los parámetros que deben ser graficados para determinar por medio de una regresión lineal el orden de reacción que se ajuste al sistema. Con ello se obtiene el valor experimental de la constante de velocidad de reacción y se puede saber que tan rápida es la degradación en el sistema de estudio.

Tabla 6 Expresiones integradas para varios ordenes de reacción.

Orden	Ecuación diferencial	Integración	Parámetros a graficar.
0	$-\frac{dC}{dt} = kC^0$	$C_{A0} - C_t = k t$	$C_{A0} - C_t$ vs $t$ ; pendiente = $k$
1/2	$-\frac{dC}{dt} = kC^{1/2}$	$C_{A0}^{1/2} - C_t^{1/2} = \frac{1}{2} k t$	$C_{A0}^{1/2} - C_t^{1/2}$ vs $t$ ; pendiente = $\frac{k}{2}$
1	$-\frac{dC}{dt} = kC$	$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_t}\right) = k t$	$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_t}\right)$ vs $t$ ; pendiente = $k$
2	$-\frac{dC}{dt} = kC^2$	$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$	$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_{A0}}$ vs $t$ ; pendiente = $k$

En las reacciones fotocatalíticas existe interacción entre el contaminante y el catalizador, la concentración de cada uno influye en la concentración del otro y por tanto, en la velocidad y orden de reacción. De acuerdo con ello, se propone la reacción  $A + B \rightarrow P$  donde A es la concentración del contaminante y B es la concentración de catalizador y la velocidad sería como se indica en la ecuación (22):

$$velocidad = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad (22)$$



Donde  $\alpha$  y  $\beta$  son el orden de reacción de  $C_A$  y  $C_B$  respectivamente, y el orden global de reacción es  $n = \alpha + \beta$ , sin embargo, es complicado estudiar ambos efectos al mismo tiempo para establecer los valores de  $\alpha$  y  $\beta$ . Por ello, se supone que la concentración del catalizador no cambia y se mantiene en exceso, entonces  $C_B$  se considera constante y el orden de reacción se deriva solamente del valor de  $\alpha$ ; la influencia de los productos intermedarios quedan incluidos en la constante de velocidad calculada por el modelo. Debido a esta suposición se, se pueden utilizar las ecuaciones integradas de los modelos cinéticos mencionados en la tabla 6, solamente se debe hacer mención a un “pseudo orden”, con lo cual se consideran los efectos de la concentración del catalizador e intermedarios (W. M. Robson 2004)

## ESTADO DEL ARTE.

El catalizador  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  ya ha sido obtenido por diversos investigadores, las diferencias principales en cada investigación son:

- Métodos de síntesis
- Precursores
- Relaciones (% peso) de  $\text{TiO}_2$ -NTC
- Tiempos de reacción durante la síntesis
- Actividad fotocatalítica

A continuación se describe a detalle lo realizado en diversas investigaciones.

(W. Wang 2008) Preparó  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$  usando un método sol-gel modificado (catalizada por ácido) a partir de precursores alcóxidos. La preparación se llevó a cabo a temperatura ambiente de la siguiente manera. En primer lugar, 0.1 moles de butóxido de titanio se disolvió en 200 ml de etanol, la solución se agitó magnéticamente durante 30 min, y después se añadió 1.56 ml de ácido nítrico. Posteriormente, cierta cantidad de NTC se introdujo en la solución. La mezcla se cubrió y se mantuvo en agitación hasta la formación del gel, este fue envejecido en aire durante varios días, después, el xerogel obtenido se trituró hasta obtener un polvo fino, para ser calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  en un flujo de  $\text{N}_2$  durante 2 horas. La actividad fotocatalítica del material preparado, fue probada bajo irradiación UV y luz visible, obteniendo la descomposición del contaminante en el orden de 99% en 4 horas con luz UV y 96% con luz visible.

En el método sol-gel reportado por (M.L. Chen 2009) para obtener  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$ , se utilizan 20 ml de distintos precursores (isopropóxido de titanio, propóxido de titanio y n-butóxido de titanio) que se disuelven en benceno, para posteriormente agregar 0.2 gr de NTC, esta mezcla se mantiene en agitación durante 5 horas a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  hasta gelificación, a estos geles se les dio tratamiento térmico  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Los resultados obtenidos indicaron que la mayor foto-actividad se obtuvo con el material

---

preparado a partir de propóxido de Titanio, logrando descomponer el contaminante en el orden de 60 % bajo irradiación de luz UV durante 4 horas.

Para la obtención de  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$  por el método de electro-spinning, (Z. Peining 2011), se dispersaron 2 mg de NTC multi pared en 10 ml de N, N-dimetil acetamida mediante ultrasonido durante 3 h, después añadieron poli acetato de vinilo a la solución; después de agitar durante 15 min agregaron 2 ml de ácido acético glacial y 1 ml de Isopropoxido de titanio, manteniendo la solución en agitación durante 12 h. Después la mezcla se sometió a electro-spinning usando una máquina comercial (NANON, MECC Japón). Las fibras electro hiladas que obtuvieron las trataron térmicamente a 450 °C durante 90 min. La completa degradación del colorante se alcanzó a los 10 y 6 minutos con luz UV-C para el material sintetizado y con el catalizador comercial Degussa P25 respectivamente; sin embargo aunque mencionan que hay un efecto de adsorción no reportan que porcentaje de colorante es removido por este efecto no foto catalítica.

En el método de precipitación utilizado por (V. Vatanpour 2012) para la obtención de NTC recubiertos por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Primero, mezclan NTC y  $\text{TiCl}_4$  (precursor de  $\text{TiO}_2$ ), los cuales dispersan en soluciones 1 M de HCl a temperatura ambiente, mediante ultrasonido durante 20 min. A continuación, añaden solución de amoníaco (5 M) a la mezcla. Después agitan durante 3 h, los productos se lavan con agua destilada y se secan a 60 ° C durante 24 h a vacío. Por último, lo tratan térmicamente a 500 ° C en medio  $\text{N}_2$  durante 100 min. El material resultante lo utilizan como medio filtrante.

(L. Tian 2011) Preparó  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$  empleando el método solvotérmico, utilizando como precursor tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ), el cual dispersa en etanol anhidro. En un vial de teflón se mezclan los NTC (< 20 % en peso) con la suspensión del  $\text{TiCl}_4$ , y se introduce el vial a un autoclave, deja reaccionando la mezcla durante 24 horas a 120 °C. Después se centrifuga la suspensión y se lava hasta llegar a un pH de 7, posterior a esto, se seca el material en un horno a 60 °C y se trata térmicamente desde 100 hasta 400 °C. La actividad de foto-degradación de los materiales sintetizados, fue realizada a través de irradiación con luz visible, con lo cual se alcanzó la descomposición del contaminante en un 60% en 2 horas con la muestra que contiene 20% de NTC; y ésta

---

actividad fotocatalítica disminuyó conforme el material obtenido, tiene menor cantidad de nanotubos de carbono.

En el método hidrotérmico utilizado por (H. Xu 2010) para la obtención del material  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$ , primero se mezclan terbutóxido de titanio, etanol y ácido nítrico, agitando durante 1 hora. Después 25 mg de NTC se agregan a la mezcla y se deja en ultrasonido durante 2 horas, posterior a la adición de los NTC. Esta mezcla se separa en dos porciones y se les transfiere a un autoclave permitiendo que reaccionen a 120 y 180 °C respectivamente, durante 24 horas. Los polvos resultantes se lavan con etanol y agua desionizada para posteriormente secarlos. No se realizaron pruebas fotocatalíticas con el material sintetizado.

(L. Jiang 2010) Depositó nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre NTC alineados sobre láminas de Tantalio por el método hidrotérmico. En un vial de teflón que contenía una solución 0.01 M de  $\text{TiF}_4$  y 2 M de urea, se agregó los NTC/Ta, esta mezcla fue colocada en un autoclave a 60 °C durante 20 h. La evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica del  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$ , se realizó en un sistema que cuenta con tres electrodos; uno de  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$  (foto ánodo), un alambre de platino (contra electrodo) y un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como electrodo de referencia. La oxidación del contaminante se llevó a cabo bajo irradiación de luz UV.

El catalizador  $\text{TiO}_2/\text{NTC}$  obtenido por (H. Chen 2011) utilizando el método hidrotérmico fue preparado como se indica a continuación. Primeramente, Sulfato de titanio se disolvió en ácido sulfúrico diluido (3 mg/L), después de esto, los nanotubos de carbono se añadieron a esta solución y se sometieron a ultrasonido durante 30 min. El tratamiento hidrotérmico se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable a 120 °C durante 5 h. Después de enfriar, el material fue filtrado y lavado con  $\text{H}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  acuoso hasta que el pH se convirtió en neutro. Entonces, el filtrado se secó a 80 °C durante 24 h, además en esta investigación, utilizaron el catalizador en un sistema asistido por microondas para la descomposición de un contaminante orgánico, así como en un sistema con radiación de luz UV-C.

(X. Liua 2012) sintetiza un material compuesto de Zn-TiO<sub>2</sub>-NTC, mezclando diferentes cantidades de CNT con 8.14 mg de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 en una solución de sulfato de Zinc (0.1 M), que después colocaron en viales, que dispersan durante 30 minutos mediante ultrasonido, añadiendo solución de NaOH para ajustar a un pH de 9, a continuación la mezcla fue colocada dentro de un sistema de microondas automático (Explorer- 48, CEM Co.) para ser irradiada a 150 °C bajo una potencia de 150 W durante 10 minutos, finalmente se filtran, se secan y tratan térmicamente el material. Los materiales compuestos de ZnO-TiO<sub>2</sub>-NTC lograron una tasa máxima de reducción del contaminante del orden de 90% en 240 min bajo irradiación de luz UV, mucho más alto que los de la ZnO puro (58%) y el ZnO-TiO<sub>2</sub> (69%). La mejora se atribuye al aumento de la intensidad de absorción de luz y el rango, así como la reducción de la recombinación par electrón-hueco con la introducción de nanotubos de carbono.

La síntesis asistida por microondas (en medio iónico) empleada por (V. H. Nguyen 2012), para depositar TiO<sub>2</sub> sobre nanotubos de carbono, fue realizada en un “horno de microondas casero”. En un vial mezcla 5 ml de etanol anhidro y 10 g ([bmim] [BF<sub>4</sub>]) (liquido onico) para después agregar 0.015 g de nanotubos de carbono tratados con ácido, esta mezcla se dispersa en ultrasonido durante 2 min. Posterior a esto, añaden 0.15 g isopropoxido de titanio (IPT) a la suspensión y se dejan otros 2 min dispersando. Después, sellan la suspensión y la mantienen estática para la hidrólisis del IPT a temperatura ambiente durante 2 h. La mezcla la someten a irradiación con microondas (126 W) durante 10 min para evaporar el etanol de la solución. Los productos recogidos los lavan seis veces con etanol y secan bajo vacío a 40 °C durante 12 h. Por otra parte, la eficiencia catalítica del compuesto fue investigado a través de la foto-electro-degradación de su molécula modelo.

Para la obtención del TiO<sub>2</sub>-NTC, la mayoría de los métodos reportados en la literatura, utilizan tiempos relativamente largos para la síntesis del material que van desde horas hasta días, en cada sistema la relación cantidad de nanotubos de carbono-Titania varía, sin embargo (K. Vajda 2011) recomienda utilizar porcentajes en peso de NTC menores a 10%. La actividad fotocatalítica los polvos de TiO<sub>2</sub>/NTC es diferente en

cada caso, en lo que coinciden algunas investigaciones es en que el  $\text{TiO}_2$ -NTC presenta mayor actividad que el dióxido de titanio puro, sintetizado bajo las mismas condiciones.

En uno de los métodos, en donde se reporta la síntesis del material asistida por microondas no se tiene un control adecuado de la temperatura y presión de la solución debido a que esta es realizada en un horno de uso doméstico. En el otro caso, la obtención del catalizador se realiza en un reactor de microondas con sistema de control y monitoreo de temperatura y presión, sin embargo, mezclan el catalizador comercial Degussa P-25 (D P-25) y los nanotubos de carbono en una solución de óxido de Zinc formando el material Zn- $\text{TiO}_2$ -CNT.

## **JUSTIFICACIÓN.**

Debido a que la técnica de obtención de materiales asistida por microondas es novedosa, controlable, reproducible, emplea tiempos cortos de reacción y genera propiedades estructurales diferentes, además de que el compuesto  $\text{TiO}_2\text{-NTC}$  ha demostrado actividad fotocatalítica sintetizado por otros métodos; en esta investigación, se plantea la realización de la síntesis de  $\text{TiO}_2\text{-NTC}$  asistido por microondas a diferentes tiempos de reacción, y con diferentes porcentajes en peso de  $\text{TiO}_2\text{-NTC}$ , comparando su efectividad de remoción del contaminante, con la del catalizador comercial Aldrich y las del  $\text{TiO}_2$  puro sintetizado bajo las mismas condiciones.

## **HIPÓTESIS.**

El método de síntesis asistido por microondas lograra la formación de  $\text{TiO}_2\text{-NTC}$ , mediante el cual se generará un material con mejores propiedades fotocatalíticas con respecto a las presentadas por el  $\text{TiO}_2$  puro (obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis) y el catalizador comercial Sigma Aldrich.

## **OBJETIVOS:**

### **General:**

Llevar a cabo la síntesis del  $\text{TiO}_2\text{-NTC}$  a través del método asistido vía microondas, y evaluar su desempeño en fotocatalisis heterogénea.

### **Específicos:**

- ❖ Sintetizar nanotubos de carbón por el método de SPRAY PIROLISIS.
- ❖ Lograr el depósito del  $\text{TiO}_2$  sobre los nanotubos de carbono vía microondas.
- ❖ Caracterizar los materiales producido mediante los siguientes:

- Difracción de rayos X
  - Espectroscopia Raman
  - Microscopía electrónica de barrido
  - Microscopía electrónica de transmisión
  - Área superficial (BET)
- ❖ Evaluar la actividad catalítica del compuesto obtenido por medio de la degradación del colorante azul ácido nueve, incluyendo interacciones No-fotocatalíticas.



## CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

En la Figura 11 se observan las etapas de la metodología empleada en esta investigación, iniciando por la síntesis, purificación y funcionalización de los NTC, seguido por la etapa de depósito de la Titania, la caracterización de los catalizadores sintetizados y por último la evaluación de la actividad fotocatalítica del material obtenido.

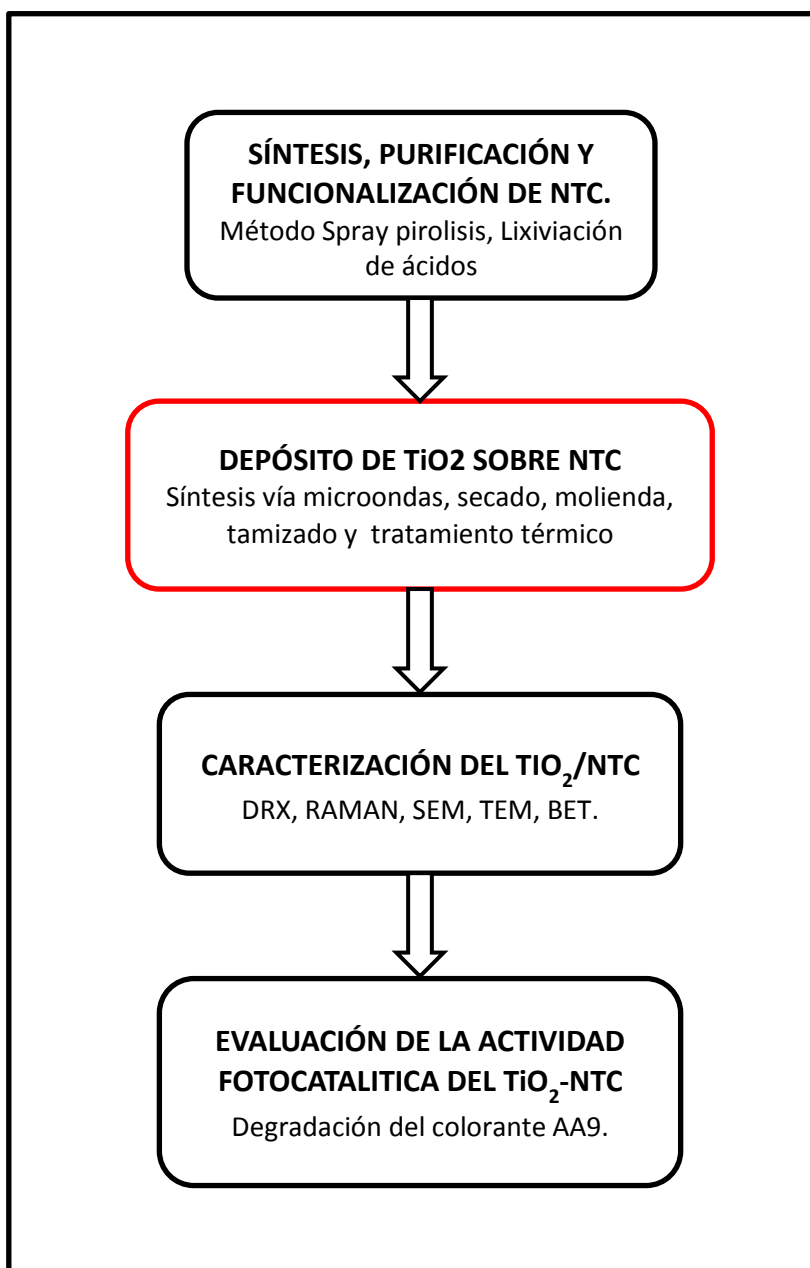


Figura 11 Metodología empleada para el depósito de  $TiO_2$  en NTC

### 3.1 SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NTC.

#### Síntesis de nanotubos de carbono.

Para llevar a cabo la síntesis de los nanotubos de carbón se utilizan los siguientes reactivos y equipos:

- Ferroceno (98%, Aldrich).
- Alfa-pineno (98%, Aldrich) .
- Argón alta pureza (99.99%, INFRA).
- Horno tubular eléctrico, (Barnstead Thermolyne, modelo 21100).
- Micro nebulizador pediátrico (Hudson RCI).
- Bomba Peristáltica.
- Tubos de cuarzo tipo Vycor

Para la obtención de los nanotubos de carbón se utilizó el método por rociado pirolítico el cual consiste en inyectar una mezcla ferroceno/ solución  $\alpha$ -pineno a un tubo de cuarzo, el cual se encuentra dentro de un horno de reacción a 800 °C, para introducir la mezcla de los reactivos dentro del tubo de cuarzo, esta se hace pasar a través de un nebulizador utilizando argón como gas de arrastre, además se utiliza una bomba peristáltica para mantener un nivel constante en el nebulizador de 4 cc y el llenado del mismo (Figura 12).



Figura 12 Imagen del proceso de síntesis de los NTC.

**Purificación y funcionalización de los NTC.**

Los reactivos y equipos utilizados para la purificación de los NTC se enlistan a continuación:

- Ácido clorhídrico.(J. T. Baker, 99% pureza)
- Agua desionizada.
- Ácido nítrico. (J. T. Baker, 65% pureza)
- Ácido sulfúrico .(J. T. Baker, 99% pureza)
- Ultrasonido(Fisher Scientific, modelo FS30D)
- Parrilla eléctrica
- Horno (Felisa, modelo FE-2910)
- Matraz de bola de 1 boca
- Sistema de enfriamiento

Para llevar a cabo la purificación y funcionalización de los NTC se utilizó el método por lixiviación de ácidos el cual consta de tres etapas.

**Etapa 1:** Se dispersan 0.5 gr de NTC de pared múltiple en 150 ml de ácido clorhídrico concentrado durante 4 horas, manteniendo una temperatura constante por debajo del punto de ebullición del ácido clorhídrico. Posteriormente los NTC se filtran y lavan con agua desionizada.

**Etapa 2:** Los NTC se llevan a reflujo por 8 horas con 100 ml de ácido nítrico en un matraz de bola de 1 boca de 250 ml unido a un sistema de enfriamiento con agua. Los NTC resultantes se filtran y lavan con agua desionizada.

**Etapa 3:** Por último, los NTC tratados se disponen de nuevo en reflujo por 4 horas en una mezcla de 50 ml de ácido nítrico y 50 ml de ácido sulfúrico en un matraz de bola de 1 boca de 250 ml con un flujo mínimo de agua, los NTC se filtran y se lavan con agua desionizada hasta obtener un pH entre 6-7y posteriormente se secan en un horno a 100 °C durante 24 horas.

### 3.2 DEPOSITACIÓN DE $\text{TiO}_2$ SOBRE NTC VÍA MICROONDAS.

Los reactivos utilizados para la síntesis del material  $\text{TiO}_2$ -NTC son:

- NTC multipared
- Etanol industrial al 75 %.
- Butóxido de titanio grado reactivo (pureza del 97 % marca Sigma- Aldrich).
- Ácido nítrico concentrado (65 %) marca J.T. Baker.
- Agua desionizada.

Para llevar a cabo el depósito de la Titania sobre los NTC vía microondas se cuenta con la siguiente metodología (Figura 13):

Se pesan 0.12, 0.05, 0.03 y 0.01 gramos de NTC multipared, que se mezclan y con agua desionizada, estas mezclas se colocan en una placa de agitación durante 30 min, después se introducen a un equipo de ultrasonido en donde se lleva a cabo la dispersión durante 30 minutos. Una vez ya dispersos lo NTC, en un vial de polipropileno se diluyen 4.5 ml de butóxido de titanio (precursor del  $\text{TiO}_2$ ) en 30 ml de etanol, adicionando 1.3 ml de ácido nítrico, por último se agregan los CNT dispersos en 30 ml de agua desionizada.

Concluida la mezcla de los reactivos, esta se introdujo en un reactor de microondas Synthos 3000 de la marca Anton Paar La potencia del reactor se ajustó a 600 W y se utilizan 4 viales en cada prueba, la mezcla dentro del reactor se mantuvo agitada a 300 rpm, con una rampa de calentamiento de 19 °C/min hasta llegar a 120 °C, se manejaron dos tiempos de reacción a esta temperatura, 2 y 20 minutos, después de estos tiempos de reacción, sigue una etapa de enfriamiento que dura 15 min.

Con las cantidades de NTC manejadas y los gramos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos (teóricamente) a partir del volumen de precursor empleado, se calculó el % en peso de la Titania y los nanotubos en el material sintetizado (ver apéndice A). Los 0.12, 0.05, 0.03 y 0.01 gramos de nanotubos de carbono corresponden al 10 %, 5%, 3% y 1% de la cantidad total de catalizador respectivamente.

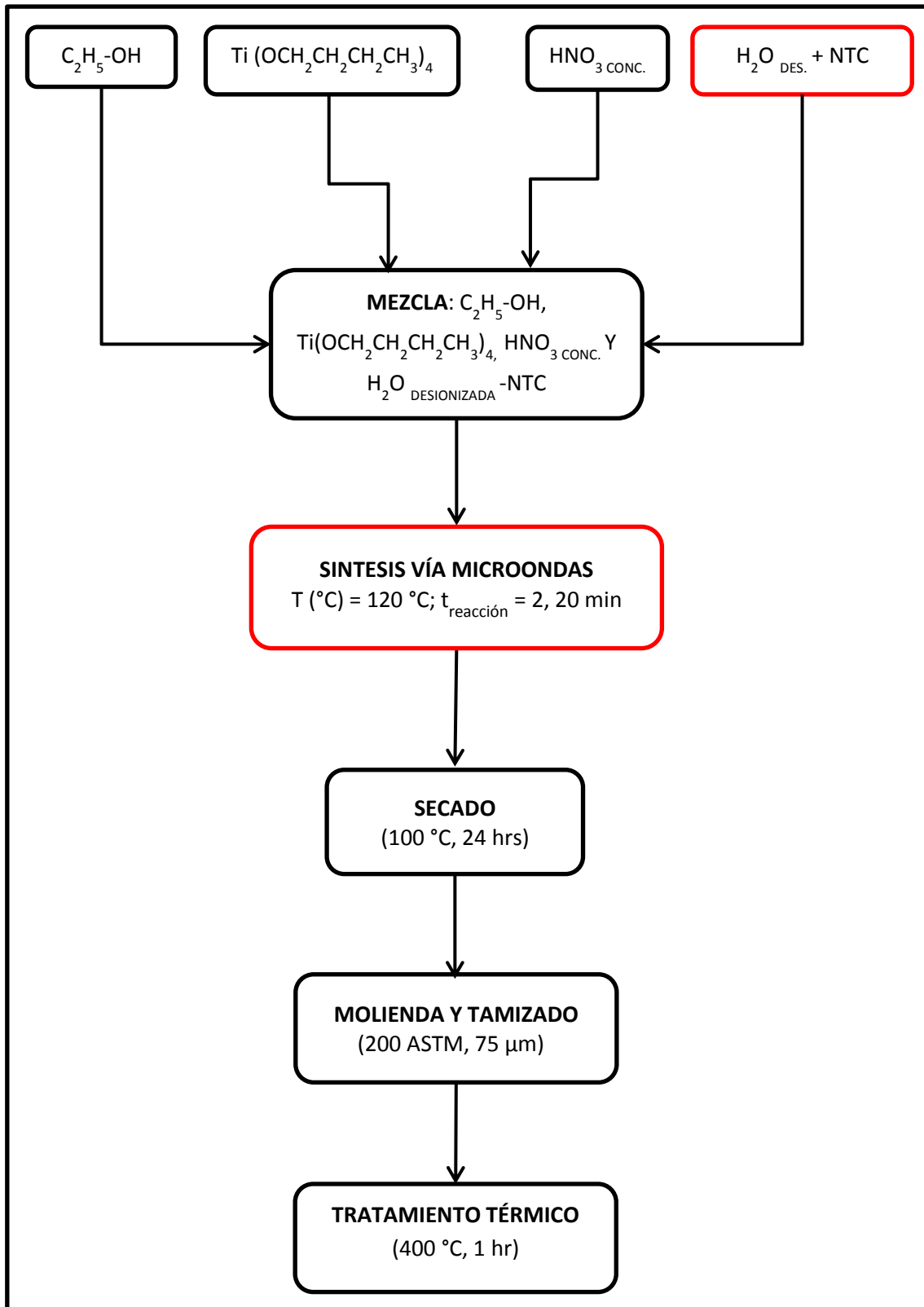


Figura 13 Diagrama del depósito de TiO<sub>2</sub> en NTC

En la Tabla 7 se resumen las síntesis (de TiO<sub>2</sub> puro y del material TiO<sub>2</sub>/NTC con los distintos porcentajes en peso) hechas en el reactor de microondas, bajo las condiciones de reacción antes mencionadas. Por ejemplo la muestra con el nombre de 99-1-20 significa que contiene 99% en peso de TiO<sub>2</sub>, 1% de NTC y duro reaccionando 20 minutos a 120 °C, mientras que B-2 y B-20 corresponden a los blancos (TiO<sub>2</sub> puro) sintetizados a 2 y 20 minutos respectivamente.

*Tabla 7 Muestras sintetizadas vía microondas.*

<b>Nombre de la muestra</b>	<b>% TiO<sub>2</sub></b>	<b>% CNT</b>	<b>tiempo de reacción (minutos)</b>	<b>T (°C)</b>
<b>B-2</b>	100	0	2	120
<b>99-1-2</b>	99	1	2	120
<b>97-3-2</b>	97	3	2	120
<b>95-5-2</b>	95	5	2	120
<b>90-10-2</b>	90	10	2	120
<b>B-20</b>	100	0	20	120
<b>99-1-20</b>	99	1	20	120
<b>97-3-20</b>	97	3	20	120
<b>95-5-20</b>	95	5	20	120
<b>90-10-20</b>	90	10	20	120

Las suspensiones obtenidas vía microondas se secaron en un horno Felisa a 100 °C durante 24 horas. Después del proceso de secado cada muestra se molió en un mortero de ágata, hasta obtener un tamaño de aglomerado menor a 75 µm, lo cual se alcanzó utilizando un tamiz Tayler calibre 200 ASTM. Posterior a la molienda y el tamizado, a cada muestra se le dio un tratamiento térmico a 400°C en una mufla FE-340 de la marca Felisa durante una hora, para eliminar impurezas del material y obtener la fase Anatasa.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SINTETIZADO.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores son las siguientes:

#### **Difracción de Rayos X (DRX).**

Este estudio de caracterización, se llevó a cabo por medio de un Difractograma de Rayos X marca SIEMENS modelo D5000, con cátodo de cobre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), filtro de níquel y con un paso de  $2^\circ\theta/\text{min}$ , los polvos fueron escaneados en un intervalo de  $[20^\circ - 80^\circ]$ .

Para el análisis de los resultados, se utilizaron los software Origin 8.0 y Jade 5.0, obteniéndose los difractogramas que ayudaron a determinar la fase presente en el material. Mientras que el tamaño de cristal fue obtenido con la ecuación de Scherrer (23):

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \text{sen}(\theta)} \quad (23)$$

Donde  $D \text{ (Å)}$  es el tamaño de cristal,  $\lambda \text{ (Å)}$  es la longitud de onda de rayos X (1.54),  $\theta \text{ (rad)}$  es el ángulo de Bragg y  $\beta \text{ (rad)}$  es el ancho de pico a la mitad de la altura máxima,

#### **Espectroscopia Raman.**

La espectroscopia Raman se realizó en un micro-Raman modelo Dilor Labarm equipado con un láser He-Ne de 20 mW que emite a 514.5 nm y un filtro de banda holográfico hecho por Kaiser Optical Systems Inc. (modelo supertNotch-Plus), con un dispositivo de carga acoplado 256 X 1024 píxeles que se utiliza como detector. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente sin ninguna preparación especial de la muestra.

#### **Área superficial (BET).**

El Área Superficial de las muestras, fueron determinadas haciendo uso del equipo QUANTASORB Jr., el cual se basa en el método de Brunauer, Emmet y Teller.



Las muestras se dejaron secando a 100 °C durante 24 horas, después fueron ventiladas con Argón en un porta muestra durante 45 minutos a 120 °C.

#### **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

Los polvos fueron soportados sobre un porta muestra de carbono y recubiertos por una película de cobre. El equipo fue microscopio JEOL modelo 6400, obteniéndose micrografías a diferentes escalas 3500x, 8000X, 15000X y 40000X, generando resoluciones en escalas de 7 µm a 600 nm microanálisis de las muestras para la verificación de los elementos presentes en estas.

#### **Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).**

La muestra se dispersó en alcohol isopropílico durante 5 minutos en ultrasonido, después se colocó una gota de la suspensión en una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón, se secó y se colocó en el porta muestra para su análisis en el microscopio Tecnai F20 Phillips. De donde se obtuvieron imágenes de alta resolución, de campo claro y de campo oscuro.

### **3.4 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA.**

#### **Sistema de reacción**

La reacción de degradación se lleva a cabo a 40 °C en un sistema de reacción que consta de un reactor tubular con espacio anular de reacción, mezclado perfecto y 240 ml de capacidad, con una lámpara de luz UV-A (Tecnolite modelo F8T5BLB) de 8 W, localizada en el centro del reactor, con suministro aire por medio de un sistema de difusión de burbujas (Figura 14)

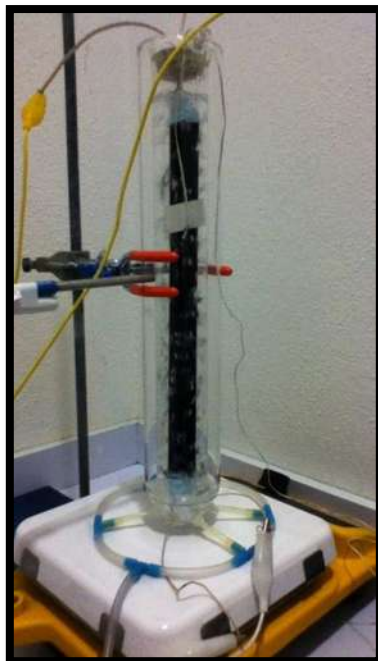


Figura 14 Reactor fotocatalítico.

### Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica del compuesto  $\text{TiO}_2$ - NTC fue analizada mediante la descomposición del colorante AA9 en solución, bajo irradiación luminosa. Para esto, 1000 ppm de cada fotocatalizador sintetizado se mezclaron con 220 ml de solución de AA9 a 20 mg/L. Esta mezcla se vertió al reactor y la suspensión se dejó agitando durante 30 minutos sin encender la lámpara, lo cual permitió el equilibrio adsorción/desorción, el muestreo se realizó cada 15 minutos hasta observar decoloración completa.

### Tratamiento de muestras.

Cada muestra se sometió a un proceso de sedimentación en una centrifuga miniSpin marca Eppendorf durante 5 minutos a 8000 rpm. Después de la sedimentación se retiró el clarificado y se realizaron diluciones 1:10 con el fin de evitar desviaciones de la ley de Beer; a las soluciones formadas se les determinó la absorbancia en el rango de 250 hasta 750 nm en un espectrofotómetro UV/Vis 6505 marca JENWAY. La máxima absorbancia del AA9 aparece a los 629 nm, la cual fue utilizada para los cálculos de concentración y posteriormente el ajuste a los modelos cinéticos.

### **Interacciones no fotocatalíticas.**

#### **Fotolisis.**

El estudio consistió en verter 220 ml de solución de AA9 a 20 ppm, dentro del sistema de reacción antes mencionado, se dejó bajo irradiación de luz UV-A durante 2.5 horas y se tomaron muestras cada 15 minutos.

#### **Adsorción.**

Antes de iniciar la prueba fotocatalítica, la mezcla del catalizador con la solución de AA9, se dejó agitando durante 30 minutos (zona oscura) dentro del sistema de reacción, tomándose muestras cada 10 minutos.

**CAPÍTULO 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

#### 4.1 OPERACIÓN DEL REACTOR DE MICROONDAS DURANTE LA SÍNTESIS DEL MATERIAL.

En la Figura 15 se observan los gráficos de temperatura, presión y consumo de energía durante la síntesis del catalizador 97-3-2. En ésta se observa el perfil de temperatura (línea roja) que se presentó en el vial de reacción, en el cual durante los primeros 5 minutos se mantuvo una rampa de calentamiento de 19 °C/minuto hasta alcanzar la temperatura de reacción (120 °C), una vez alcanzados los 120 °C la suspensión se dejó reaccionando por un tiempo de 2 minutos, posterior al tiempo de reacción, el vial se enfrió durante 15 minutos hasta alcanzar la temperatura final de 60°C. Con respecto a la presión (línea verde), se observa que existe un incremento constante hasta alcanzar 10.83 bares a los 7 minutos (cuando se termina el tiempo de reacción), a partir del cual inicia la disminución debido al enfriamiento.

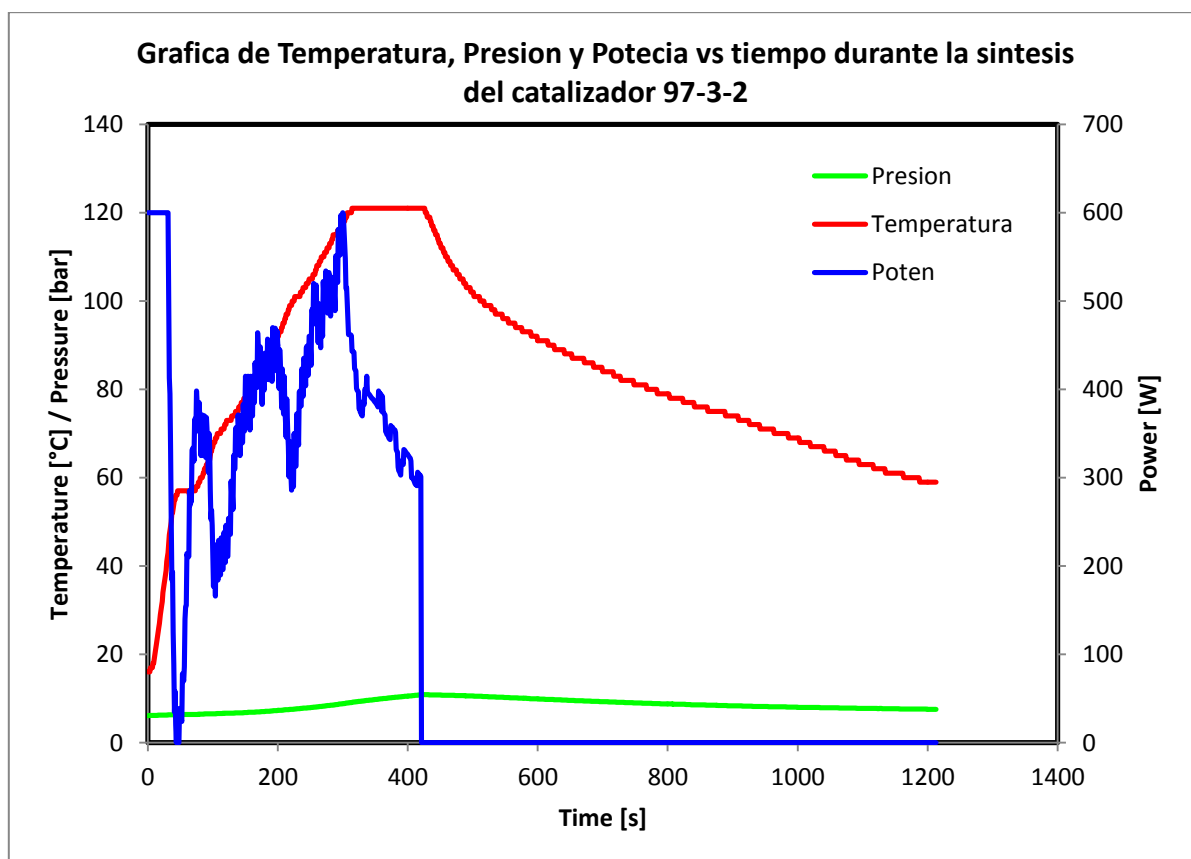


Figura 15 Gráfico de temperatura, presión y Potencia, durante la síntesis del catalizador 97-3-2.

El suministro total de energía por parte del reactor de microondas (línea azul) durante la síntesis del  $\text{TiO}_2$ -NTC, se inicia con una potencia “alta” (del orden de 600 W), para después disminuir y ajustarse, conforme se programó la rampa de calentamiento y el tiempo de reacción, es por eso, que en éste se presenta un comportamiento errático el cual finaliza a los 7 minutos (cuando se alcanza el tiempo total de reacción).

Los gráficos de temperatura, presión y consumo de energía durante la síntesis del catalizador 97-3-20 se observan en la Figura 16. En ésta se observa el perfil de temperatura (línea roja) que se presentó en el vial de reacción, en el cual durante los primeros 5 minutos se mantuvo una rampa de calentamiento de 19 °C/minuto hasta alcanzar la temperatura de reacción (120 °C), una vez alcanzados los 120 °C la suspensión se dejó reaccionando por un tiempo de 20 minutos, posterior al tiempo de reacción, el vial se enfrió durante 15 minutos hasta alcanzar la temperatura final de 60°C. Con respecto a la presión (línea verde), se observa que existe un incremento constante hasta alcanzar 20.71 bares a los 25 minutos (cuando se termina el tiempo de reacción), a partir del cual inicia la disminución debido al enfriamiento.

En la síntesis de este catalizador (97-3-20), el suministro total de energía por parte del reactor de microondas (línea azul), se inicia con una potencia “alta” (del orden de 600 W), para después disminuir y ajustarse, conforme se programó la rampa de calentamiento y el tiempo de reacción, es por eso, que en éste se presenta un comportamiento errático el cual finaliza a los 25 minutos (cuando termina la irradiación de las microondas).

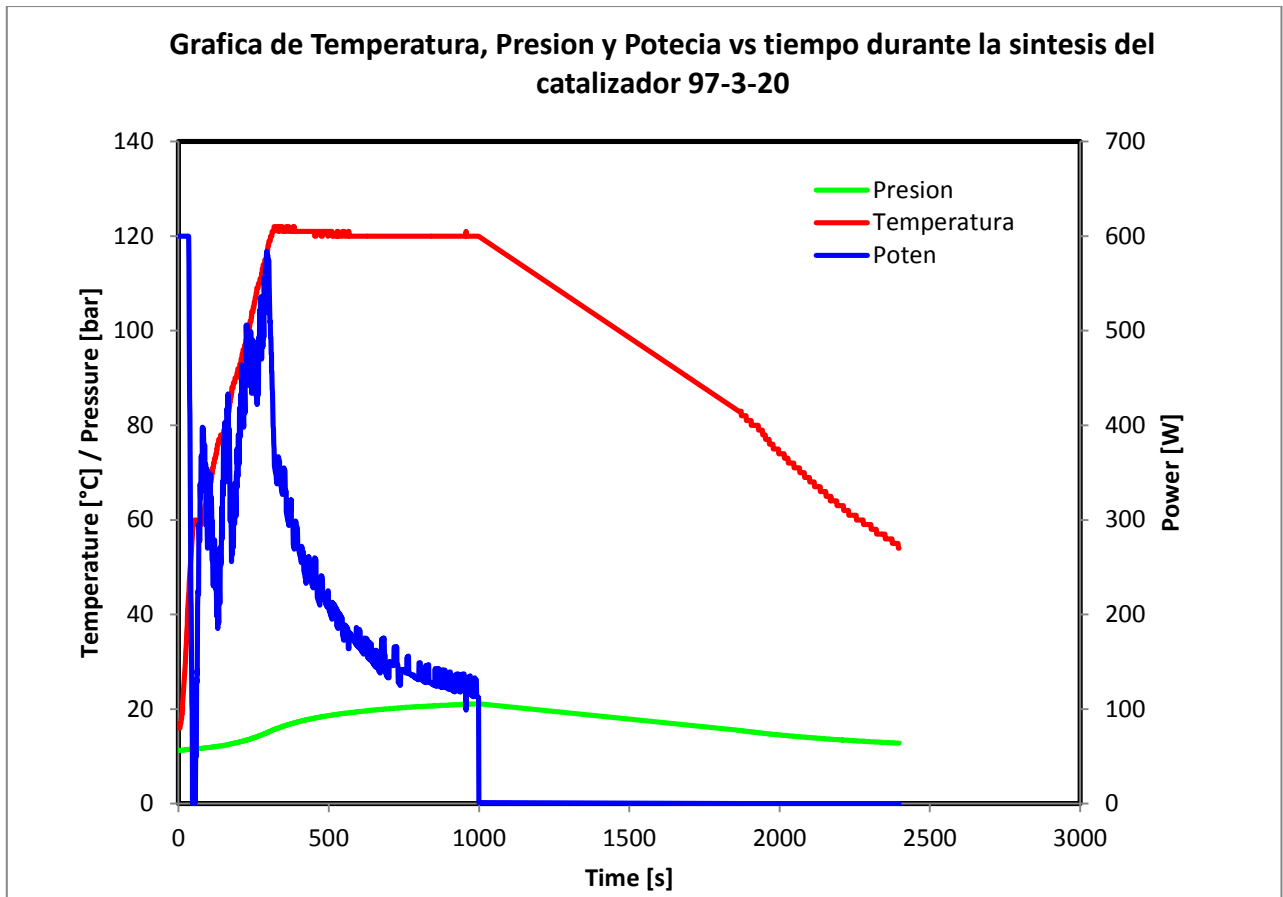


Figura 16 Grafico de temperatura, presión y Potencia, durante la síntesis del catalizador 97-3-20

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DEL $\text{TiO}_2/\text{NTC}$ SINTETIZADOS.

### Difracción de rayos X.

Los resultados del análisis de difracción de rayos X realizados a las muestras sintetizadas se dividieron en tres grupos: en el primer grupo se encuentran los blancos sintetizados, el catalizador comercial y los NTC; en segundo grupo y tercer grupo se encuentran los resultados de las síntesis diferentes porcentajes en peso de  $\text{TiO}_2$ -NTC a 20 y 2 minutos de reacción respectivamente.

En la Figura 17 se observan los patrones de difracción obtenidos de las muestras CNT, B-20 y B-2 (primer grupo), comparadas con los perfiles de difracción de polvos (PDF por sus siglas en inglés) 21-1272 y 65-6212 (Apéndice B)

correspondientes a la fase anatasa y a los NTC, respectivamente, se incluye además, el difractograma del catalizador comercial Sigma-Aldrich. Haciendo la comparación del PDF 65-6212 con la muestra de NTC, se observa la coincidencia en el plano 002 a un valor  $2\theta$  de  $26.54^\circ$  de la fase grafito en la muestra NTC.

De acuerdo a la información del PDF 21-1272, en el caso de los blancos B-20 y B-2 se aprecian los picos de difracción en  $25.41^\circ$ ,  $38.57^\circ$ ,  $48.05^\circ$ ,  $53.89^\circ$ ,  $55.06^\circ$ ,  $62.12^\circ$ , que pueden ser atribuidos a los planos cristalográficos (101), (112), (200), (105), (211) y (213) de la fase cristalina anatasa, misma característica que presenta el  $\text{TiO}_2$  comercial Aldrich. Sin embargo, existe diferencia entre la definición de los picos de los blancos y el catalizador comercial, ya que en los blancos, éstas no están bien perfiladas debido a la baja cristalinidad que presentan estos materiales.

Una forma de evaluar el impacto del tiempo de reacción en el microondas sobre el tamaño de cristal, es aplicando la ecuación de Scherrer, lo cual se realizó a los blancos B-20 y B-2, obteniéndose como resultado los valores de 10.51 nm y 10.38 nm respectivamente y dada la cercanía de ambos, se puede inferir que las variaciones en el tiempo de síntesis de 20 y 2 minutos, no son un factor determinante para la modificación en los tamaños de cristal.



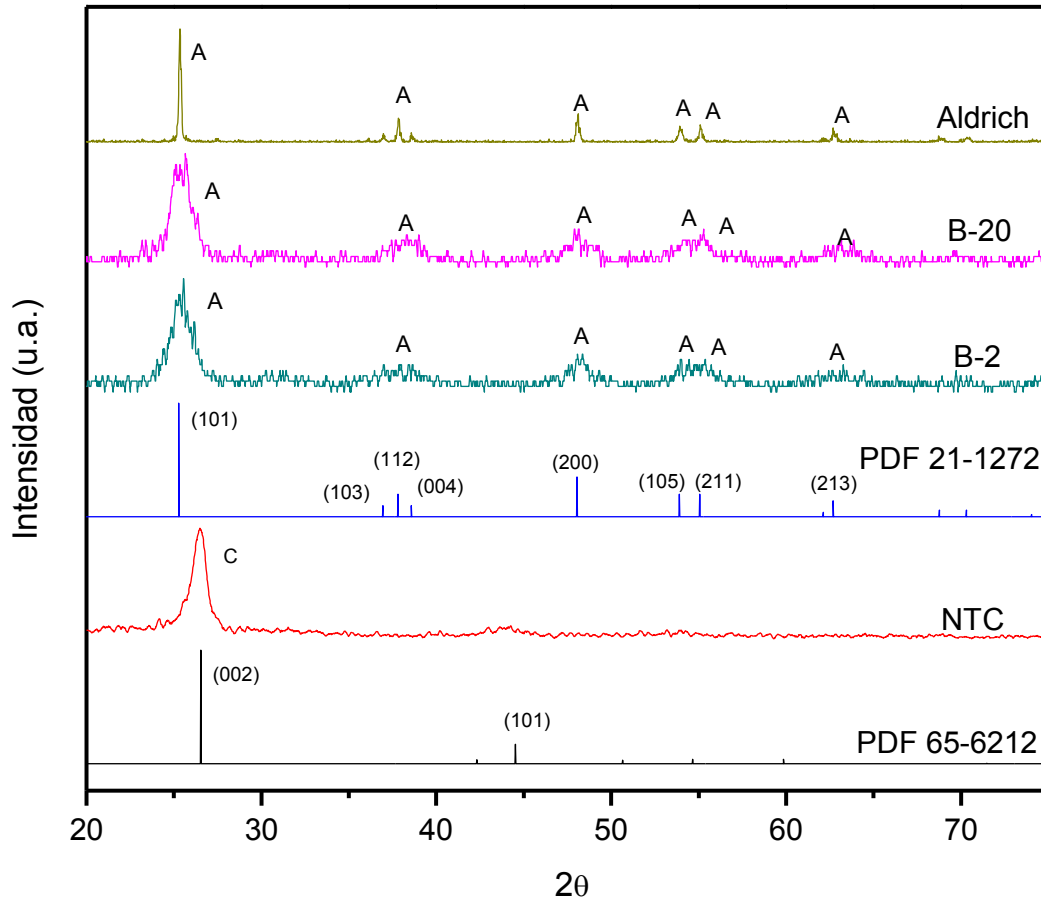


Figura 17 Difractogramas de los polvos Aldrich, B-20, B-2 y de los CNT.

En la Figura 18 se aprecian los difractogramas obtenidos de las muestras 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 (segundo grupo). En cada patrón de difracción, se observa la orientación de picos en  $25.41^\circ$ ,  $38.57^\circ$ ,  $48.05^\circ$ ,  $53.89^\circ$ ,  $55.06^\circ$  y  $62.12^\circ$ , que de acuerdo con el PDF 21-1272, estos corresponden a los planos (101), (112), (200), (105), (211) y (213) respectivamente, característicos de la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, no se aprecia orientación de pico en el plano (002) correspondiente al grafito (observado en el difractograma de la muestra NTC). Con esto no se puede afirmar la ausencia de NTC en los materiales sintetizados, ya que esta puede deberse, a que los bajos porcentajes (10, 5, 3 y 1%) de nanotubos de carbono utilizados en la síntesis, no sean detectables por el equipo o a que haya un traslape entre los picos característicos de la anatasa ( $25.41^\circ$ ) y de los NTC ( $26.54^\circ$ )

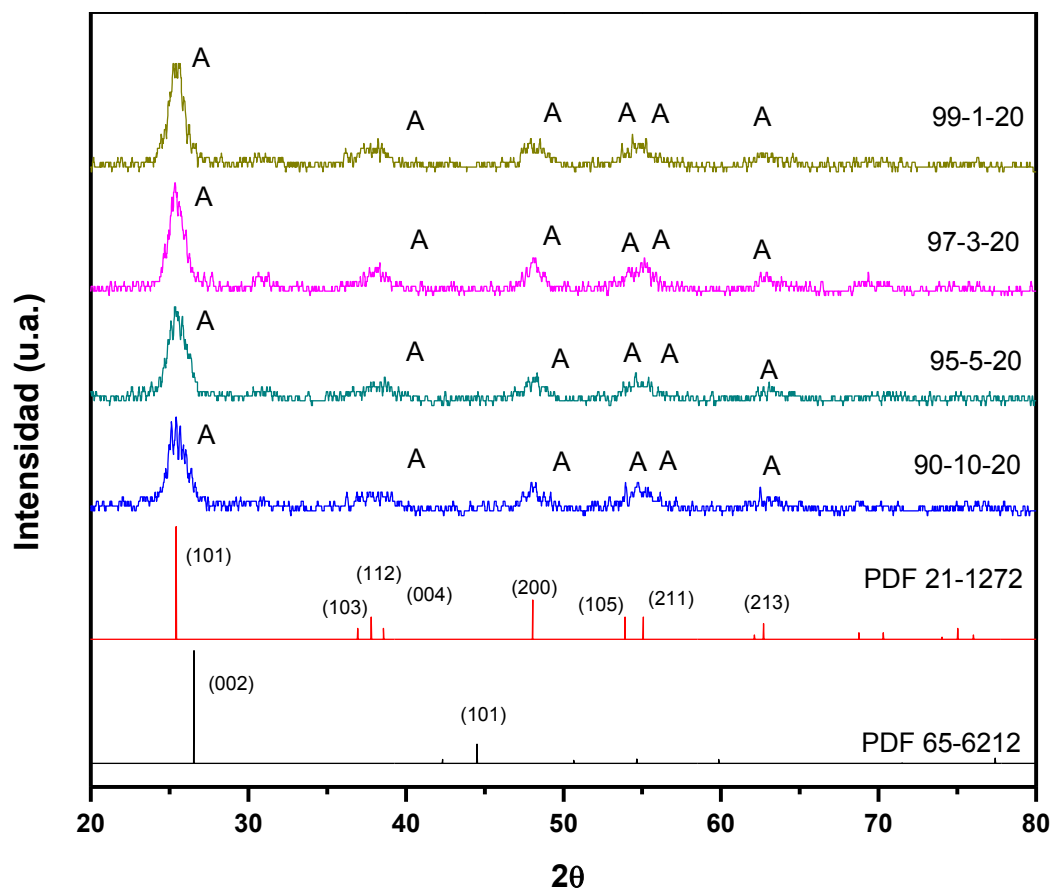


Figura 18 Difractogramas de catalizadores con distintos porcentajes de NTC a 20 min de síntesis.

Además, comparando los difractogramas de las diferentes muestras, no se logra apreciar un cambio significativo en cuanto a la altura y el ancho del pico más intenso, lo cual se encuentra relacionado con el tamaño de cristal. Este al ser calculado con la ecuación de Scherrer corrobora lo observado, ya que el tamaño de cristal presentado por las diferentes muestras es similar (Tabla 8), existiendo una diferencia máxima de 0.33 nm entre las muestras que presentan el mayor y el menor tamaño (99-1-20 y 95-5-20, respectivamente).

Tabla 8 Tamaños de cristal para las muestras sintetizadas a 20 min.

Muestra	Tamaño (nm)
99-1-20	10.51
97-3-20	10.88
95-5-20	10.83
90-10-20	10.66

Los patrones de difracción obtenidos de las muestras 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2, correspondientes al tercer grupo se aprecian en la Figura 19. En cada uno de los difractogramas se observa la orientación de picos en  $25.41^\circ$ ,  $38.57^\circ$ ,  $48.05^\circ$ ,  $53.89^\circ$ ,  $55.06^\circ$  y  $62.12^\circ$ , que de acuerdo con el PDF 21-1272, estos corresponden a los planos (101), (112), (200), (105), (211) y (213) respectivamente, característicos de la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, al igual que en las muestras sintetizadas a 20 minutos no se observa la presencia del pico representativo ( $26.54^\circ$ ) correspondiente al grafito.

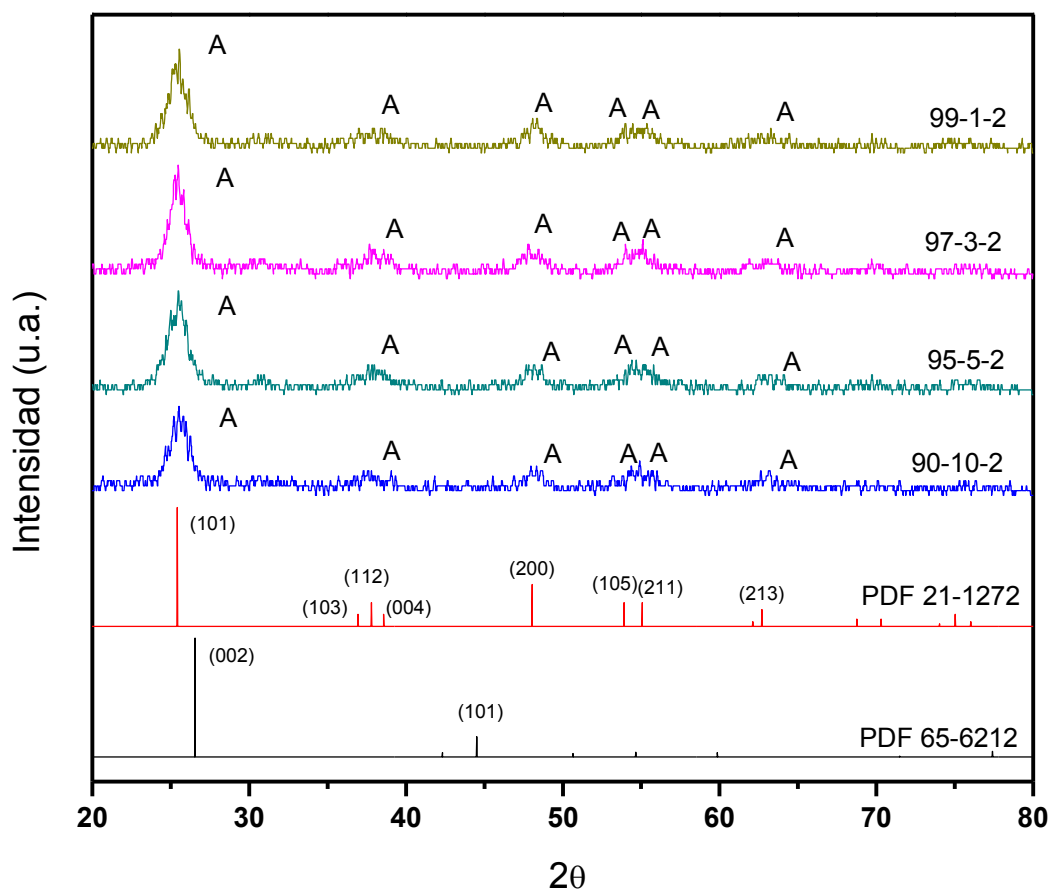


Figura 19 Difractogramas de catalizadores con distintos porcentajes de NTC a 2 min de síntesis.

Por otra parte, al comparar los patrones de difracción de las muestras (con diferente porcentaje de NTC y sintetizadas a 2 min en el reactor de microondas), no se aprecia un cambio significativo en cuanto a la altura y el ancho del pico más intenso, lo cual se encuentra relacionado con el tamaño de cristal; que al ser calculado con la ecuación de Scherrer corrobora lo observado, ya que el tamaño de cristal presentado por

las diferentes muestras presentan la misma magnitud (Tabla 9), existiendo una diferencia máxima de 0.34 nm entre la muestra 97-3-2 y la 90-10-2 (mayor y menor tamaño de cristal).

*Tabla 9 Tamaños de cristal para las muestras sintetizadas a 2 min.*

Muestra	Tamaño (nm)
99-1-2	10.38
97-3-2	10.68
95-5-2	10.36
90-10-2	10.34

De manera general, al comparar el tamaño de cristal obtenido de las muestras sintetizadas a 2 minutos con los resultados de las muestras sintetizadas a 20 minutos, se aprecia que estos se encuentran en el mismo orden de magnitud, misma situación que presentaron los blancos de TiO<sub>2</sub> sintetizados a 2 y 20 minutos.

### **Espectroscopia Raman.**

Los resultados de espectroscopia Raman realizados a los NTC, al catalizador Aldrich y a los materiales sintetizadas en el reactor de microondas, se dividieron en tres grupos: en el primer grupo se encuentran los blancos (TiO<sub>2</sub> puro) sintetizados, el catalizador comercial y los NTC; en segundo grupo se encuentran los resultados de las síntesis de TiO<sub>2</sub>-NTC a 20 minutos de reacción y diferentes porcentajes en peso de TiO<sub>2</sub> y en el tercer grupo se localizan los resultados a 2 minutos de reacción y diferentes porcentajes en peso de TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 20 se observan los resultados de espectroscopia Raman de los NTC sintetizados por el método spray pirolisis, del catalizador comercial Aldrich y de los blancos B-20, B-2.

Se observan 3 bandas para los NTC en las posiciones 1352 cm<sup>-1</sup> (D), 1579 cm<sup>-1</sup> (G) y 2702 cm<sup>-1</sup> (G'), las cuales se encuentran en el mismo orden de magnitud (1349 cm<sup>-1</sup>, 1580 cm<sup>-1</sup> y 2700 cm<sup>-1</sup>) con respecto a las reportadas por (Z. Peining 2011)

Por otra parte, de acuerdo con (T.Ohsaka 1980) la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$ , en espectroscopia Raman presenta seis bandas características a 144, 197, 399, 513, 519 y  $639 \text{ cm}^{-1}$ .

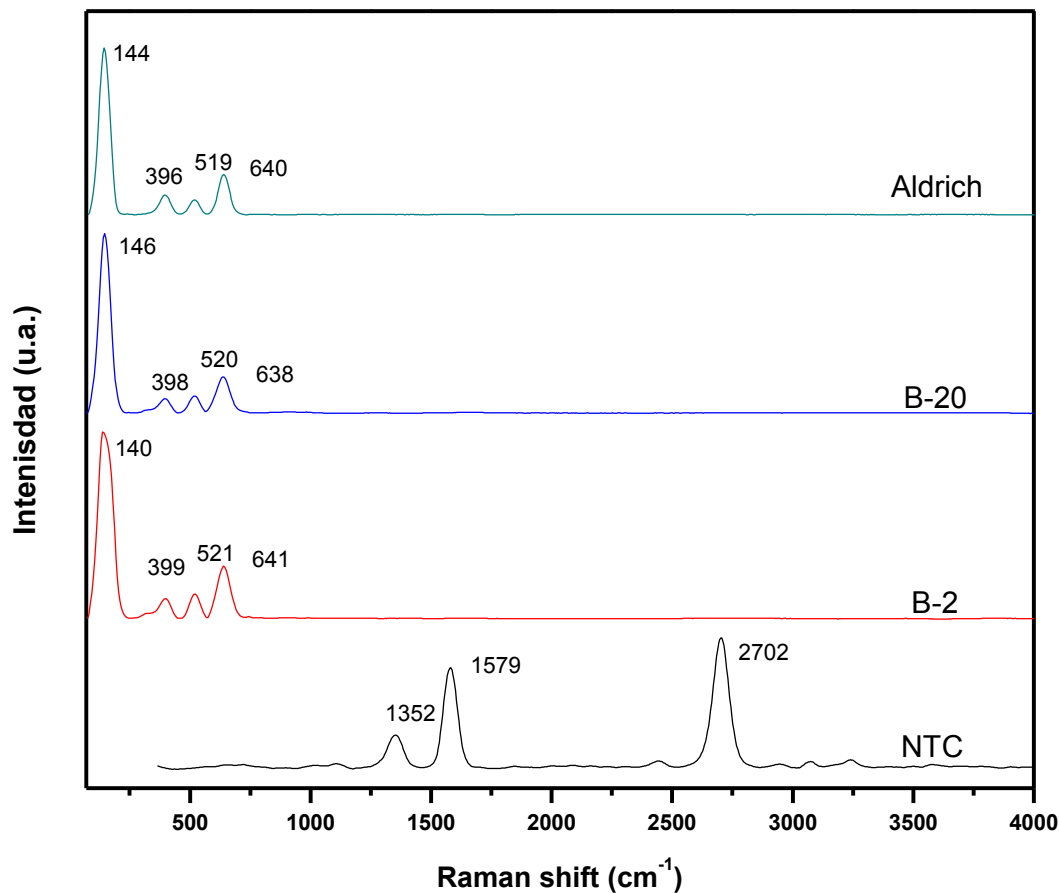


Figura 20 Espectros Raman de los NTC y catalizadores Aldrich, B-20 y B-2.

En la Tabla 10 se comparan las posiciones del centro de las bandas de los catalizadores Aldrich, B-20 y B-2 con las reportadas por Ohsaka. Donde se observa que las bandas características de la fase anatasa  $144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $399 \text{ cm}^{-1}$ ,  $519 \text{ cm}^{-1}$  y  $639 \text{ cm}^{-1}$  aparecen en los tres materiales, con diferencias de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . Además, se aprecia que la banda  $197 \text{ cm}^{-1}$  no aparece debido a un traslape con la  $144 \text{ cm}^{-1}$ , en el caso de las bandas  $513 \text{ cm}^{-1}$  y  $519 \text{ cm}^{-1}$ , solo se aprecia una, debido a la cercanía entre estas, esto se presenta en los tres micro-análisis.

Tabla 10 Posición de las bandas en espectroscopia Raman de los catalizadores Aldrich, B-20 y B-2, comparadas con las reportadas por Ohsaka.

Nombre	Posición de las Bandas características de la fase cristalina Anatasa del TiO <sub>2</sub> .				
Ohsaka	144	197	399	513 y 519	639
Aldrich	144	Traslapado	396	519	640
B-20	146	Traslapado	398	520	638
B-2	140	Traslapado	399	521	641

En la Figura 21 se aprecian los espectros obtenidos de los fotocatalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20. Al hacer la comparación de estos con el TiO<sub>2</sub> puro sintetizado a 20 minutos (B-20) se observa que la banda más intensa de la fase cristalina anatasa (144 cm<sup>-1</sup>) aparece en posición, sin embargo, las bandas 399, 519 y 639 cm<sup>-1</sup>, al igual que las bandas características de los nanotubos de carbón (1349 cm<sup>-1</sup>, 1580 cm<sup>-1</sup> y 2700 cm<sup>-1</sup>), aparecen corridas hacia la izquierda. Este movimiento (W. Zhou 2010) lo atribuye a la existencia de una fuerte interacción entre el TiO<sub>2</sub> y los NTC.

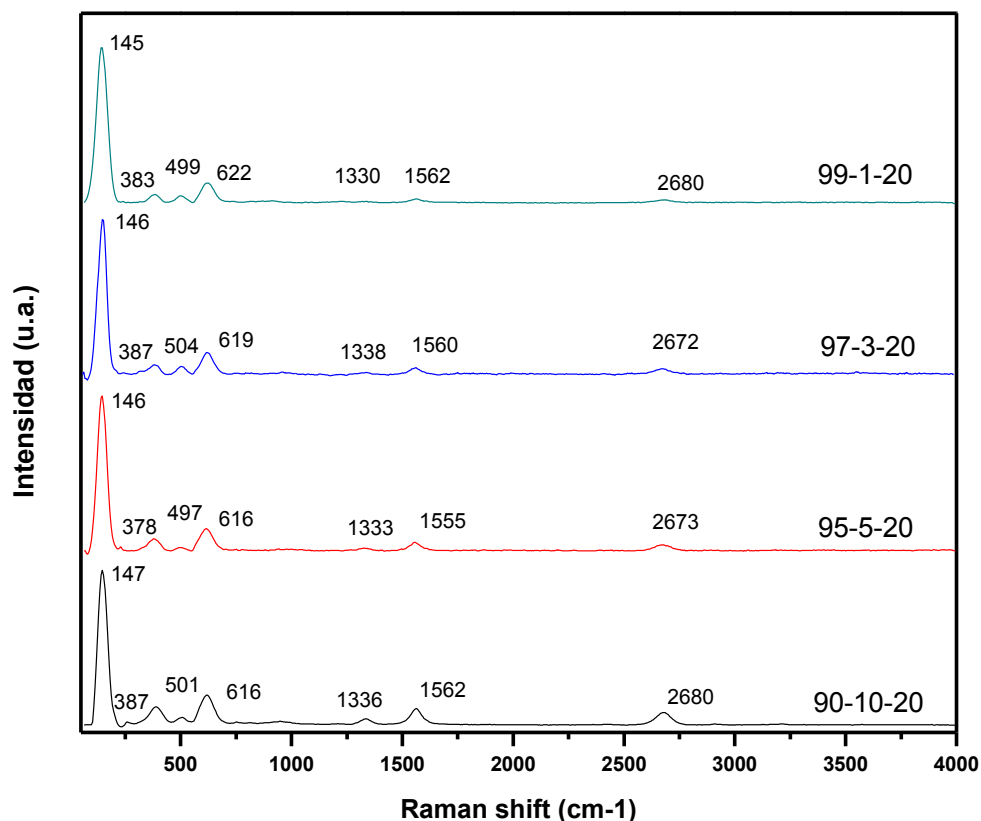


Figura 21 Espectros Raman de los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20.

Los micro-análisis Raman de las muestras 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2, correspondientes al tercer grupo se aprecian en la Figura 22. Al hacer la comparación de estos con el  $\text{TiO}_2$  puro sintetizado a 20 minutos (B-20) se observa que la banda más intensa de la fase cristalina anatasa ( $144 \text{ cm}^{-1}$ ) aparece en posición, sin embargo, las bandas 399, 519 y  $639 \text{ cm}^{-1}$ , al igual que las bandas características de los nanotubos de carbón ( $1349 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1580 \text{ cm}^{-1}$  y  $2700 \text{ cm}^{-1}$ ), aparecen corridas hacia la izquierda, misma situación que se presenta con los espectros obtenidos de los catalizadores sintetizados a 20 minutos.

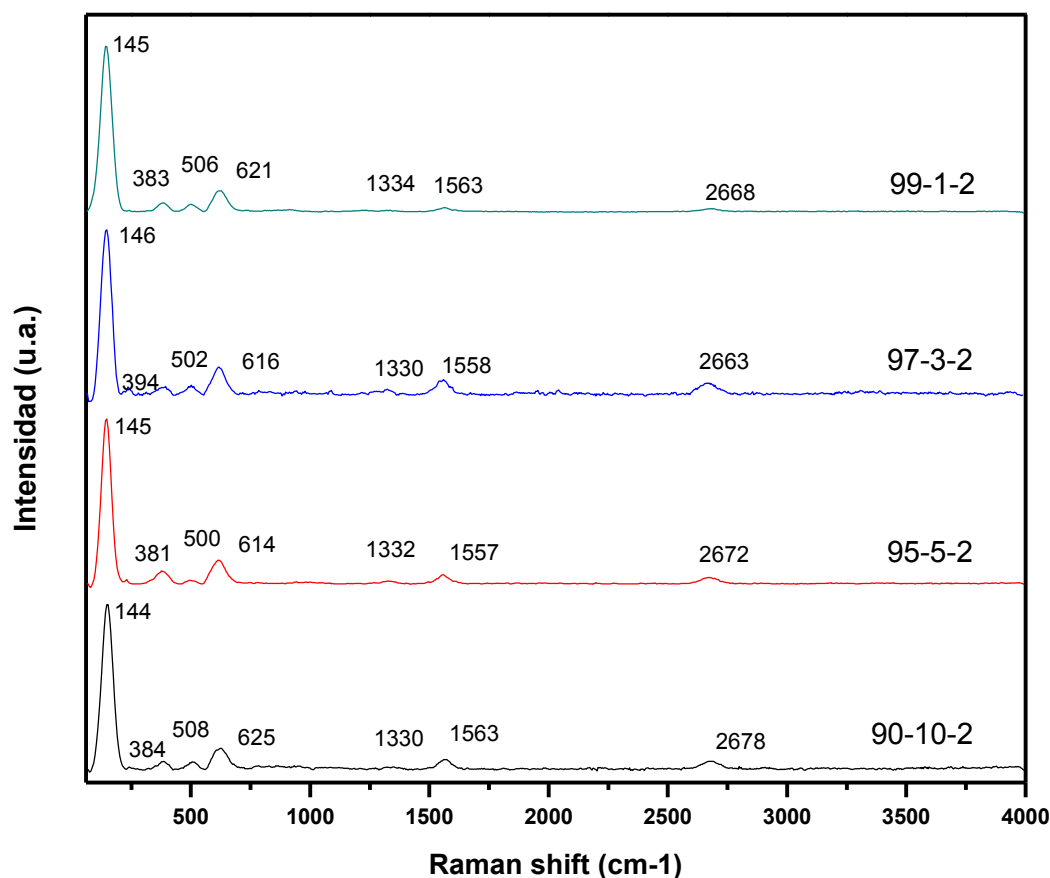


Figura 22 Espectros Raman de los catalizadores 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2.

De manera general se aprecia, que tanto en la fotocatalizadores sintetizados con diferentes porcentajes de NTC (1%, 3%, 5% y 10%) a 2 minutos como los sintetizados a 20 minutos se aprecian las bandas características de los NTC y de la fase cristalina Anatasa del  $\text{TiO}_2$ , con lo que se establece que los nanotubos de carbono están presentes en los catalizadores obtenidos.

La Figura 23 y Figura 24 corresponden a un acercamiento en la zona de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  de la Figura 21 y Figura 22 respectivamente.

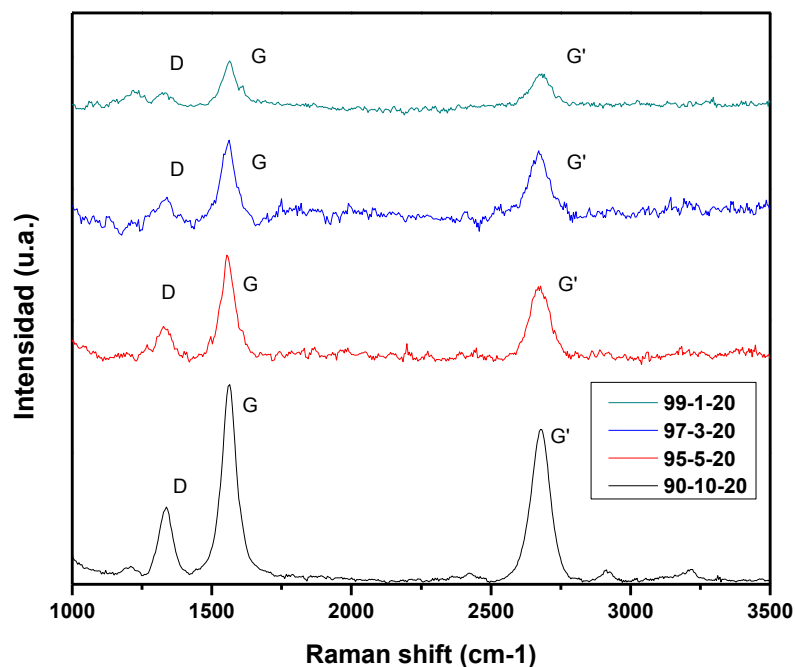


Figura 23 Acercamiento en la zona de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  de la figura 21 (Espectros Raman de los catalizadores sintetizados 20 minutos)

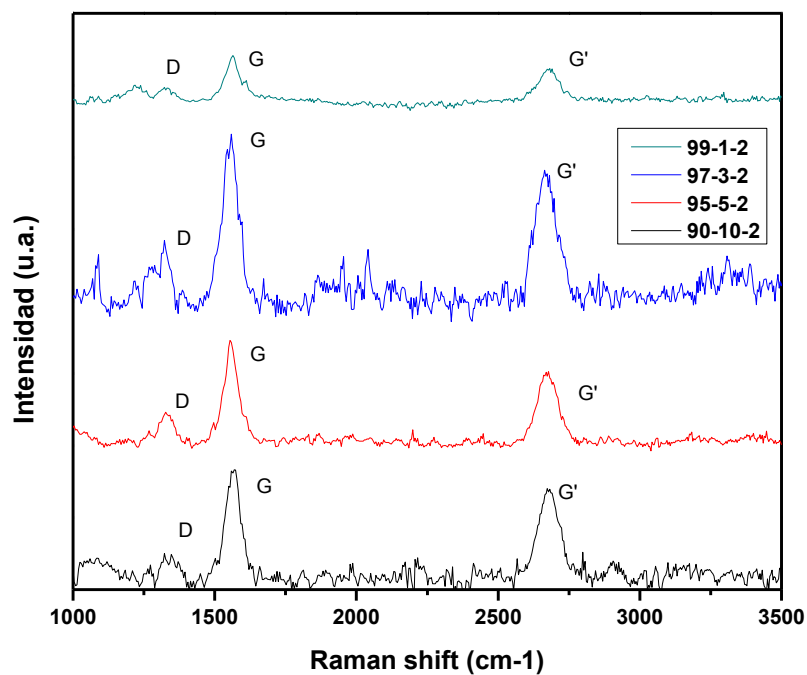


Figura 24 Acercamiento en la zona de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  de la figura 22 (Espectros Raman de los catalizadores sintetizados 2 minutos)



De acuerdo con (R. Dileo 2007., G. Dresselhaus 2007) el cociente  $IG'/IG$  representa el cambio en la estructura superficial de la muestra. Mientras más grande sea su valor el sistema tiene menos defectos superficiales. La relación  $ID/IG$  indica la cristalinidad obtenida en la muestra, mientras más pequeña sea el sistema presenta menos defectos cristalinos. En la Tabla 11 se observan los resultados de estas relaciones, obtenidos de los espectros de los catalizadores sintetizados a 2 y 20 minutos en el reactor de microondas y de los NTC puros.

Tabla 11 Relaciones  $ID/IG$  e  $IG'/IG$  de los catalizadores sintetizados a 20 y 2 minutos y de los NTC puros.

Muestras	$ID/IG$	$IG'/IG$
NTC	0.34	1.30
90-10-20	0.36	0.77
95-5-20	0.33	0.75
97-3-20	0.32	0.87
99-1-20	0.33	0.72
90-10-2	0.30	0.84
95-5-2	0.33	0.71
97-3-2	0.39	0.80
99-1-2	0.32	0.72

De manera general, se observa que la cristalinidad de los materiales no cambia con respecto a la presentada por los NTC, ya que los resultados de la relación  $ID/IG$  de la muestra NTC y de las muestras que contienen diferentes cantidades de NTC a 2 y 20 minutos de síntesis, se encuentran en el mismo orden de magnitud. Respecto a los resultados del cociente  $IG'/IG$  que se aprecian en la tabla anterior, de manera general se observa una disminución significativa de los valores obtenidos de las muestras sintetizadas a 20 y 2 minutos con el presentado por los NTC puros, atribuible a la presencia de  $TiO_2$  en la superficie de los nanotubos de carbono. Al comparar los resultados de la relación  $IG'/IG$  de las muestras con distinto porcentaje en peso de NTC (10%, 5%, 3% y 1%) sintetizados a 2 minutos (99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2) con las sintetizadas 20 minutos no se observan cambios significativos, es decir presentan defectos superficiales similares.

### Área superficial (BET).

Los resultados de área superficial de los NTC, de los catalizadores B-20 y B-2, y del fotocatalizador comercial Sigma-Aldrich se resumen en la Figura 25, donde se observa un área de  $51.5 \text{ m}^2/\text{g}$  de los nanotubos de carbono, la cual es baja, comparada con la reportada por (W. Wang 2008, M.L. Chen 2009) de  $182 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $232.17 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente. Las áreas superficiales de los blancos (B-20 y B-2) son de  $177.8 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $166.3 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente, cuyos valores se encuentran en el mismo orden de magnitud, y son significativamente superiores con respecto a los  $9.6 \text{ m}^2/\text{g}$  del catalizador comercial sigma Aldrich (X. Domènech 2001). La diferencia de  $11.5 \text{ m}^2/\text{g}$  que se observa entre el blanco B-20 y B-2, puede ser atribuida a tiempo de síntesis dentro del reactor de microondas (a menor tiempo de reacción, mayor área superficial).

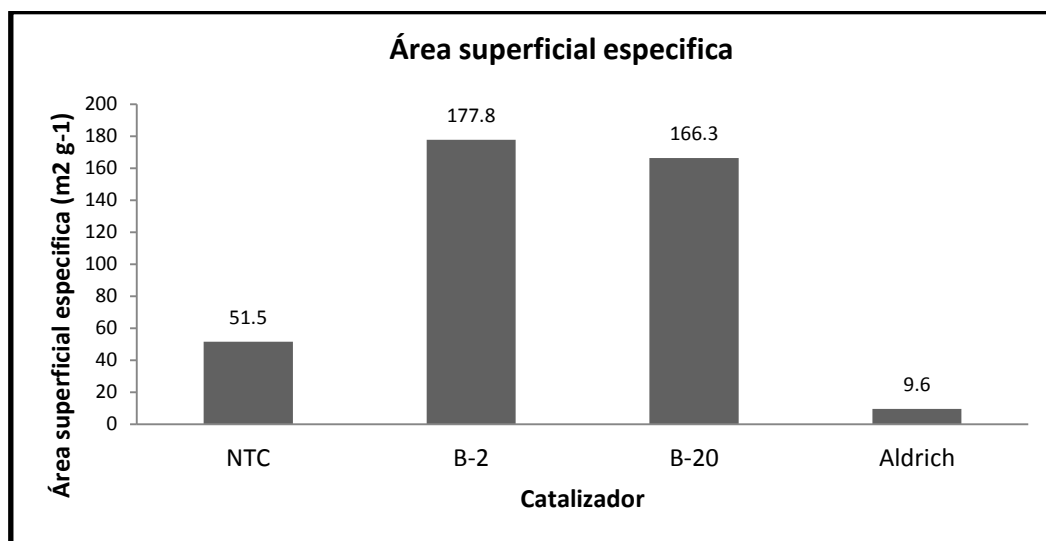


Figura 25 Área superficial específica de: NTC, B-2, B-20 y Aldrich.

En la Figura 26 se aprecia el área superficial específica de los fotocatalizadores con diferentes relaciones en % peso de  $\text{TiO}_2$  y NTC, a los tiempos de reacción de 2 y 20 minutos. El área superficial de los fotocatalizadores sintetizados a 2 minutos con porcentajes de NTC de 1%, 3%, 5% y 10% (muestras 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2) es de  $151.51 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $153.69 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $162.23 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $161.39 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente. Cabe señalar que los resultados obtenidos de las áreas superficiales se encuentran en el mismo orden de magnitud, con una “ligera” tendencia de incremento (3.4%) en el área superficial conforme se incrementa el porcentaje de NTC, condición que no se cumple

cuando se compara con el blanco B-2 cuyo valor es superior ( $177.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a los reportados para los diferentes compósitos.

Los catalizadores con porcentajes de  $\text{TiO}_2$  99%, 97%, 95% y 90% (muestras 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20) sintetizados a 20 minutos presentan un área superficial  $146.86 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $145.31 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $145.43 \text{ m}^2/\text{g}$ , y  $142.65 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente. Se aprecia que éstas se encuentra en el mismo orden de magnitud con una discrepancia máxima de 1.4%. Al comparar estos resultados con el obtenido de la muestra B-20, se observa una disminución en el área superficial, misma situación que se presenta en los fotocatalizadores sintetizados a 2 minutos. Este comportamiento observado del área superficial, es atribuible a un recubrimiento no uniforme del  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie del NTC y/o a la formación de aglomerados de diferente magnitud.

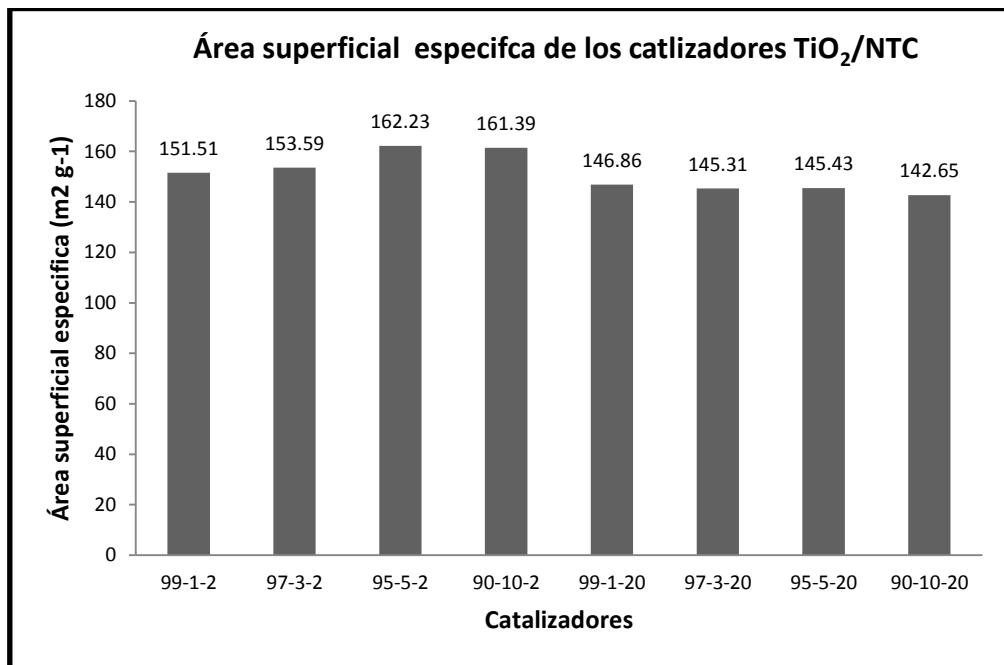


Figura 26 Área superficial específica de los catalizadores sintetizados a 2 y 20 minutos con diferentes cantidades de NTC.

Comparando de forma global, las áreas superficiales obtenidas en los catalizadores generados con un tiempo de síntesis de 2 minutos ( $157.18 \text{ m}^2/\text{g}$ ), contra los catalizadores sintetizados a 20 minutos ( $145.06 \text{ m}^2/\text{g}$ ), se observa una disminución en el área superficial conforme se incrementa el tiempo de síntesis, comportamiento que también se presentó en la síntesis de los blancos B-2 y B-20 (Figura 25).

**Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

En la Figura 27 se observan las micrografías de los polvos B-20 y B-2 a 3500X y 15000X, en ambas muestras se aprecian aglomerados de partículas de diferente tamaño y con formas irregulares (poliédricas y semiesféricas) debido a la estratificación del material. En las imágenes a 3500x el tamaño de los aglomerados se encuentran en el rango de 0.6  $\mu\text{m}$  a 4.5  $\mu\text{m}$  para el catalizador B-20, mientras que para el catalizador B-2 éste se encuentra entre 0.65 y 5  $\mu\text{m}$ , es decir la aglomeración es muy similar. Un caso particular se presenta cuando se observan las imágenes a 15000x, debido a que los aglomerados visibles se encuentran en el rango de 0.5 a 1.7  $\mu\text{m}$  para el fotocatalizador B-20 y entre 0.55 y 1.6  $\mu\text{m}$  para B-2. Esta discrepancia en los tamaños observados de los aglomerados a 3500X y 15000X es atribuible a el área de estudio.

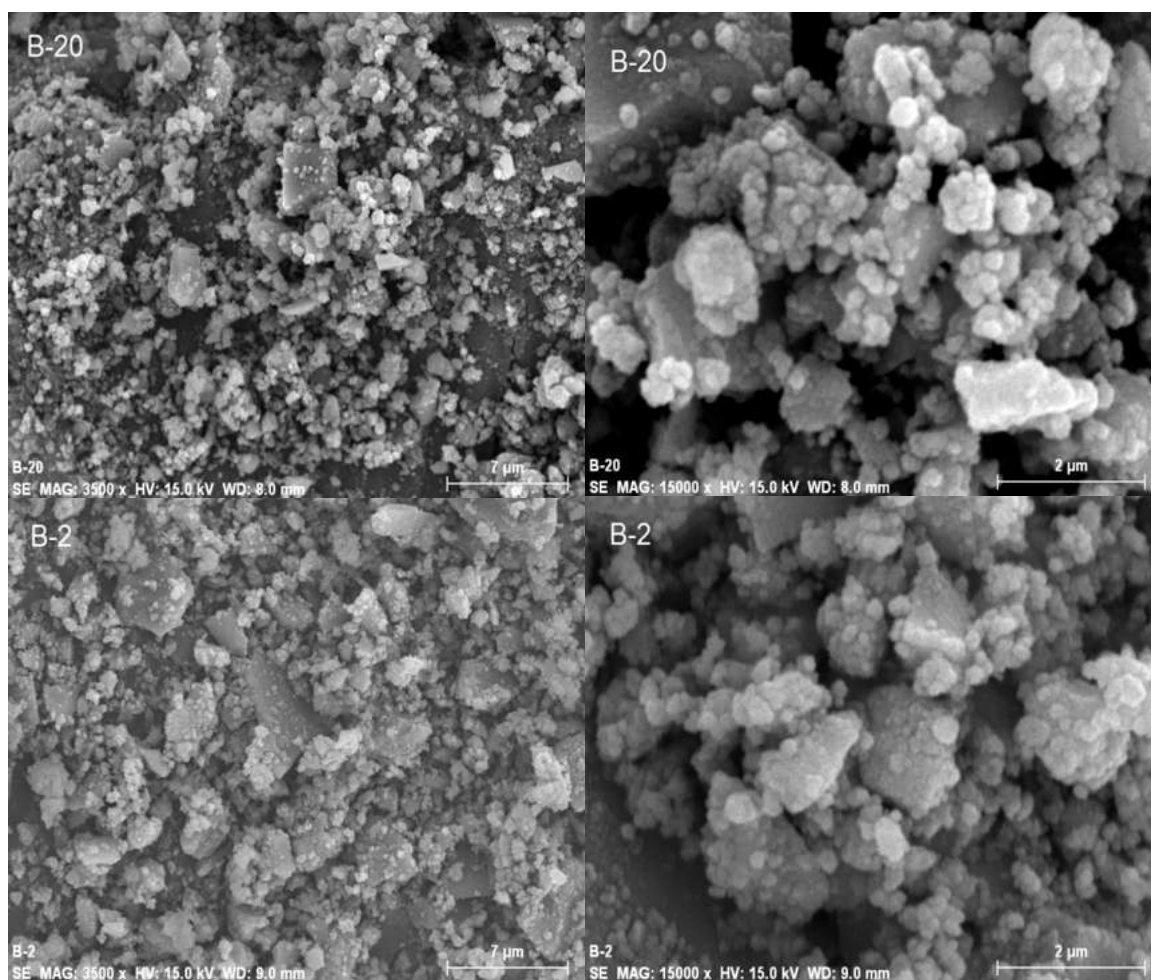


Figura 27 Micrografías de los catalizadores B-20 y B-10 a 3500X y 15000X.

La Figura 28 muestra las micrografías de los fotocatalizadores sintetizados a 20 minutos con diferente relación % en peso de  $\text{TiO}_2$ -NTC (99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20). En las imágenes en escala 3500x y 15000x se aprecia la presencia de NTC en todos los polvos obtenidos bajo estas condiciones. La morfología de las muestras es similar en todos los fotocatalizadores, presentándose de una manera no uniforme el depósito de dióxido de titanio sobre los nanotubos de carbono, además debido a la estratificación del material se observan aglomerados de partículas aisladas con formas poliédricas y semiesféricas de diferentes tamaños (menores a 2  $\mu\text{m}$  y no mayores a 7  $\mu\text{m}$ ) de  $\text{TiO}_2$  puro, esto debido a la cantidad en exceso de Titania empleada en la síntesis del material.

Las imágenes (a 3500x y 15000x) de los fotocatalizadores sintetizadas a 2 minutos se aprecian en la Figura 29 donde se observa la presencia de los NTC en todos los polvos. El depósito de  $\text{TiO}_2$  sobre los NTC no es uniforme y se observan aglomerados de  $\text{TiO}_2$  puro aislados de diferente forma y tamaños (menores a 2  $\mu\text{m}$  y no mayores a 7  $\mu\text{m}$ ), misma situación que en los catalizadores sintetizados a 20 minutos.

De forma general se observa en ambas figuras, se presenta aglomeración de los NTC, formando cumulos unidos por un extremo por la Titania aglomerada, mientras que por el otro extremo se observa la dispersión de los nanotubos con depositos de  $\text{TiO}_2$  aglomerado de diferente magnitud. Esta forma que presenta la Titania con los NTC, explica por que las áreas superficiales de estos compuestos pueden tener variaciones en los valores.

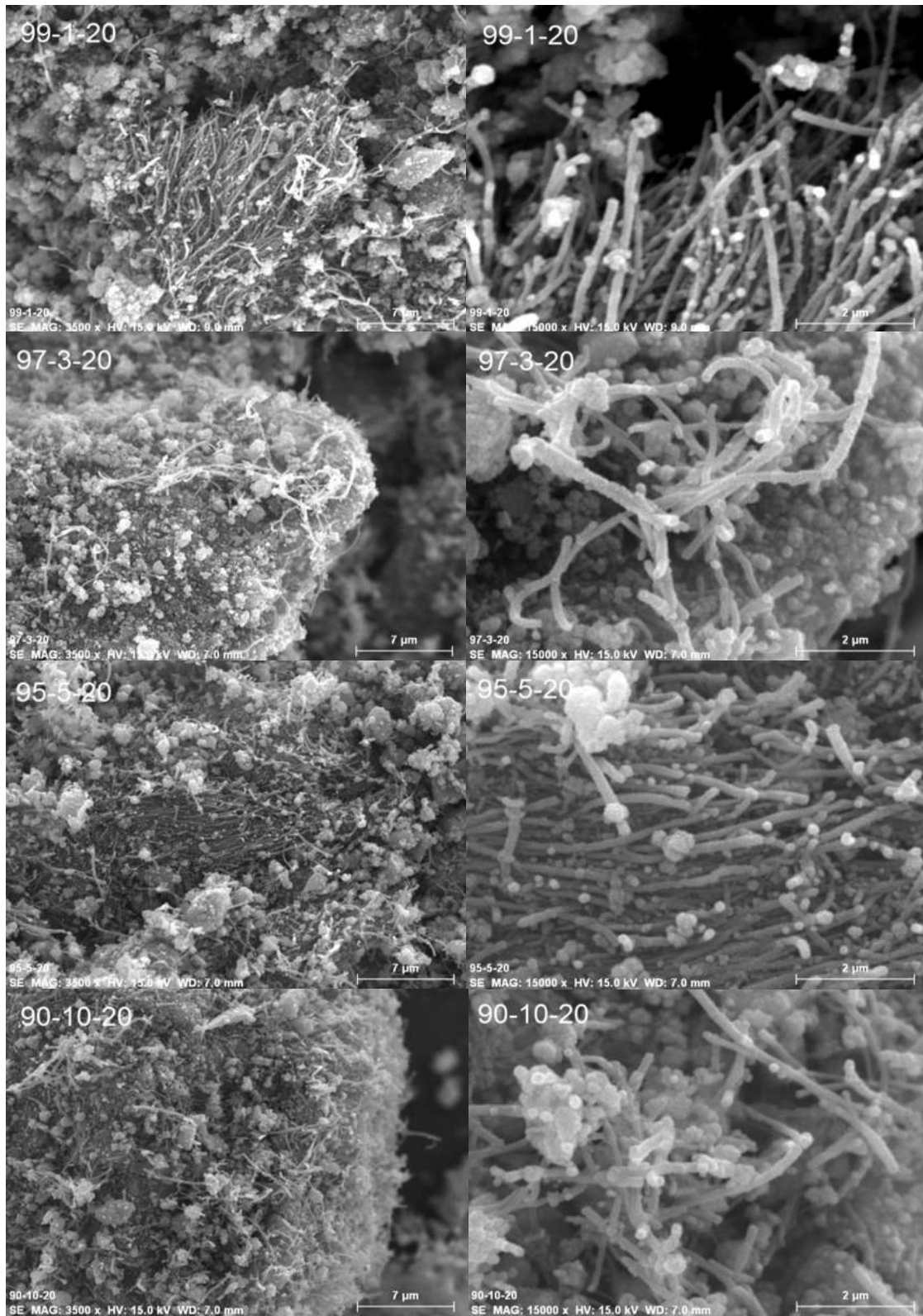


Figura 28 Micrografías de los catalizadores sintetizados a 20 min 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 a 3500X y 15000X

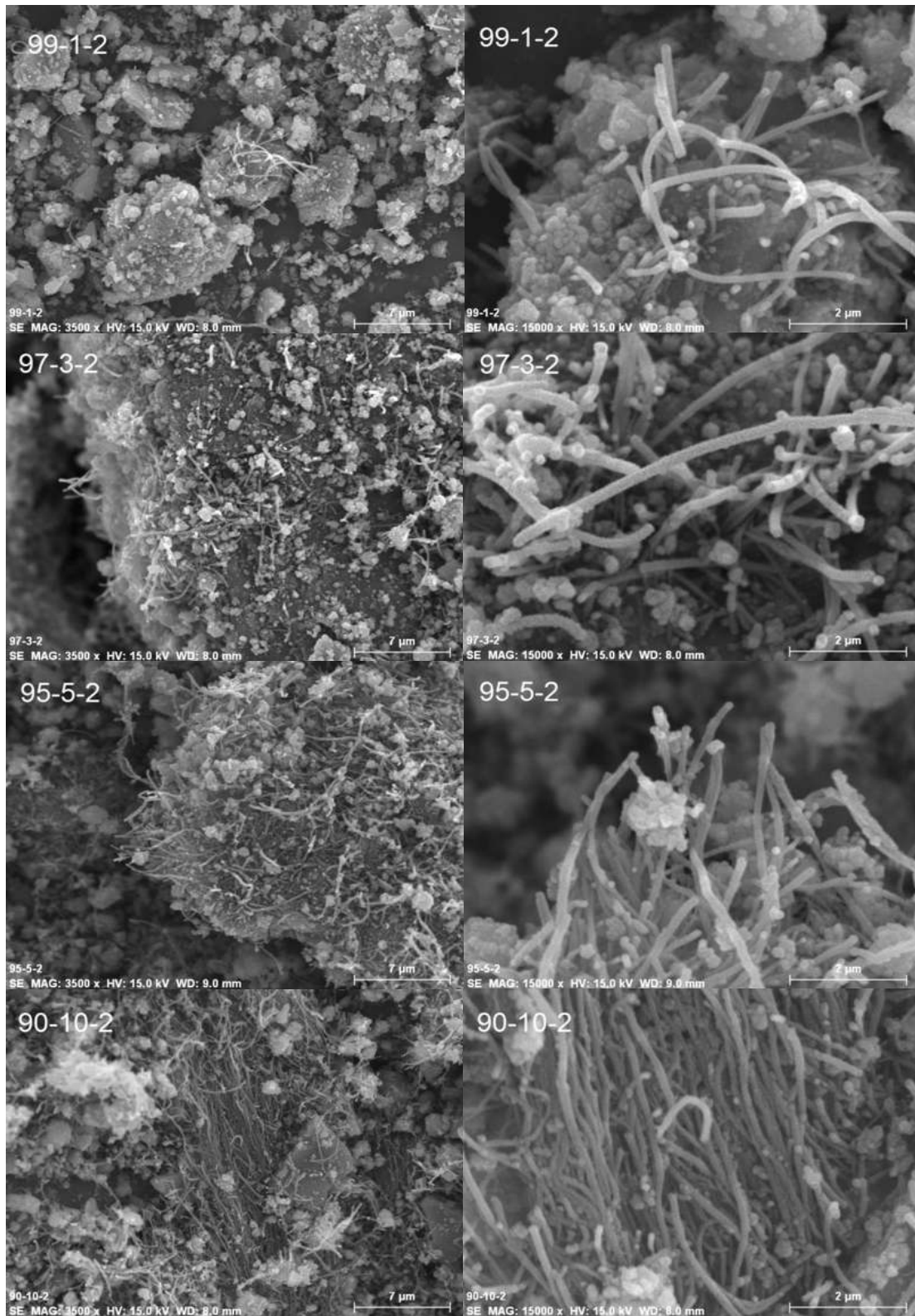


Figura 29 Micrografías de los catalizadores sintetizados a 2 min 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2 a 3500x y 15000x.

**Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).**

En la Figura 30 y Figura 31 se exhiben imágenes de los catalizadores 97-3-2 y 97-3-20 obtenida por MET en campo claro y campo oscuro respectivamente.

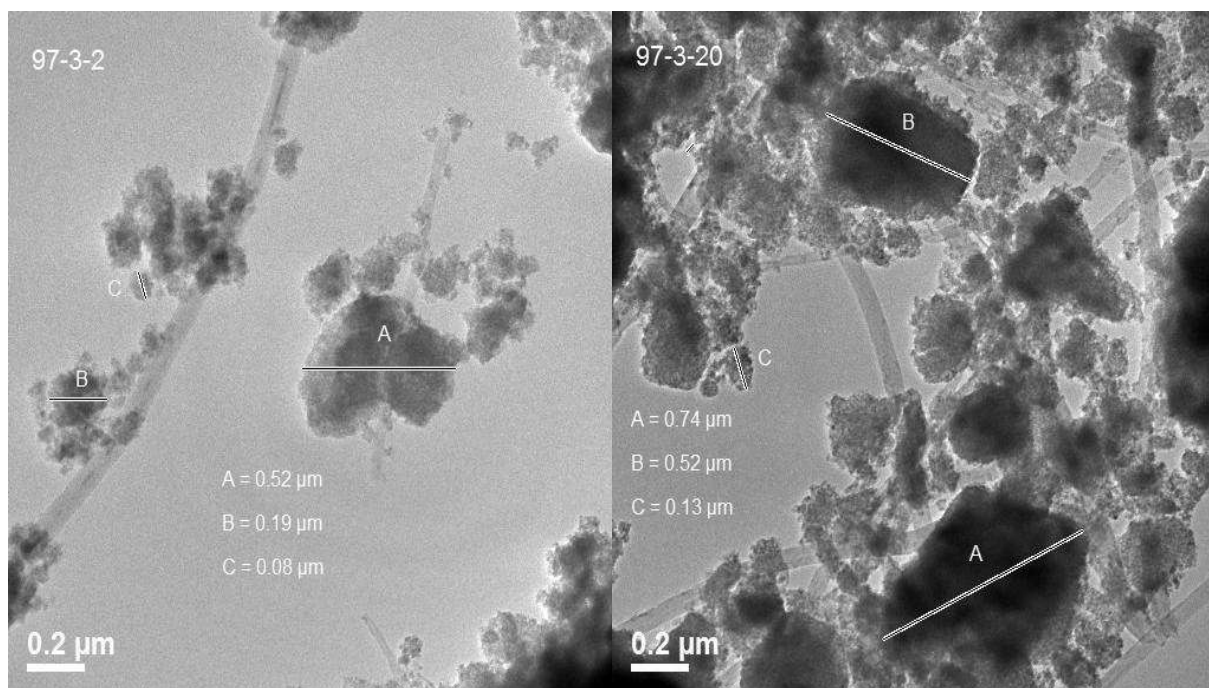


Figura 30 Micrografías de campo claro en TEM de los catalizadores 97-3-2 y 97-3-20.

En las micrografías en campo claro, se observa la forma y tamaño de partículas de  $\text{TiO}_2$  aisladas y otras depositadas en nanotubos de carbono, lo cual corrobora que el depósito de  $\text{TiO}_2$  sobre el NTC no es uniforme. En la micrografía de la muestra 97-3-2 se observan tamaños de partícula desde 0.52 μm a menores de 0.08 μm, las cuales tienen sus límites bien definidos con tonalidades grises, lo cual indica un material delgado ya que el haz de electrones emitido por el equipo de TEM se logra transmitir a través del espesor de la partícula. En la imagen del catalizador 97-3-20 se aprecian partículas en el orden de 0.74 μm hasta menores de 0.13 μm, con tonalidades de diferente nivel de oscuridad, lo que implica que las partículas más oscuras tienen un espesor mayor e impiden el paso del haz de electrones.

En las imágenes adquiridas en campo oscuro se observan cristales (puntos blancos) que se encuentran en una orientación tal que permite difractar el rayo



incidente (Ley de Bragg). En la micrografía correspondiente a la muestra 97-3-2 se aprecian algunos puntos blancos con tamaños en el orden de 7.2 y 14.3 nm, valores cercanos al tamaño de cristal calculado previamente con la ecuación de Scherrer (10.68 nm). Respecto a la micrografía obtenida del catalizador 97-3-20 se identificaron cristales con tamaños entre 7.6 y 14.7 nm; sin embargo se observan otros cristales con menor tamaño, lo que indica un proceso de nucleación sobre el NTC.

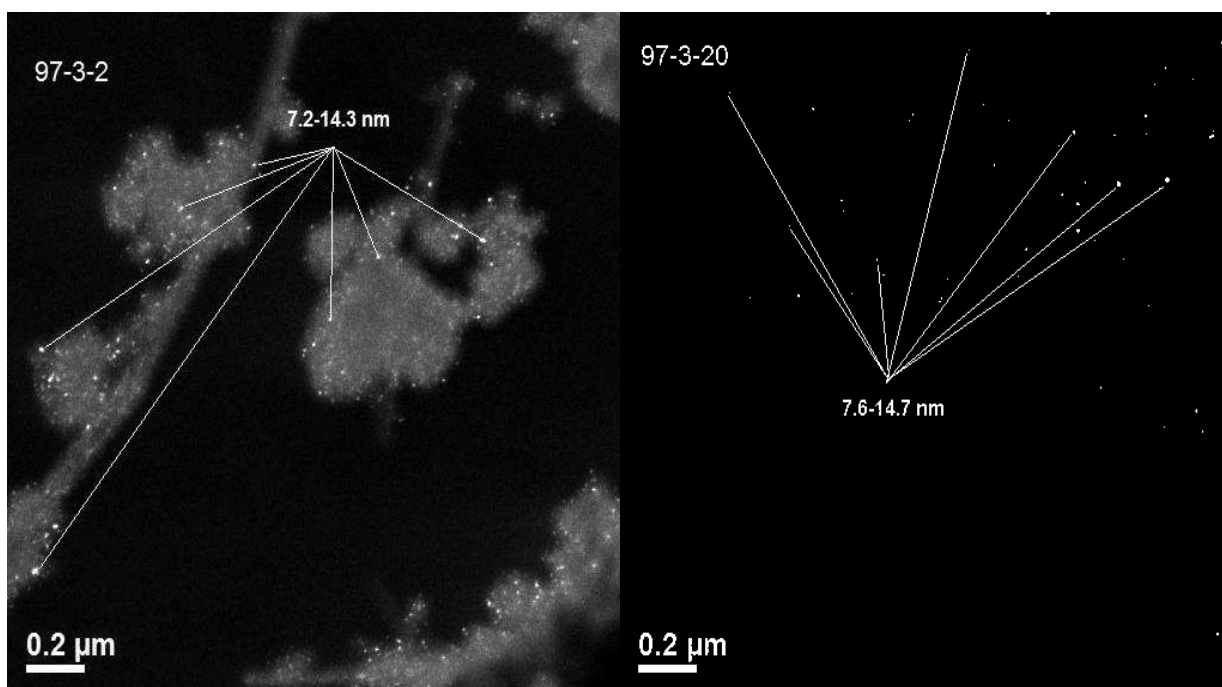


Figura 31 Micrografías campo oscuro en TEM de los catalizadores 97-3-2 y 97-3-20.

La Figura 32 muestra una micrografía en alta resolución correspondiente al catalizador 97-3-2 donde se aprecian los planos (101) y (004) de la fase anatasa, cuyas distancias interplanares corresponden a 0.352 nm y 0.2378 nm.

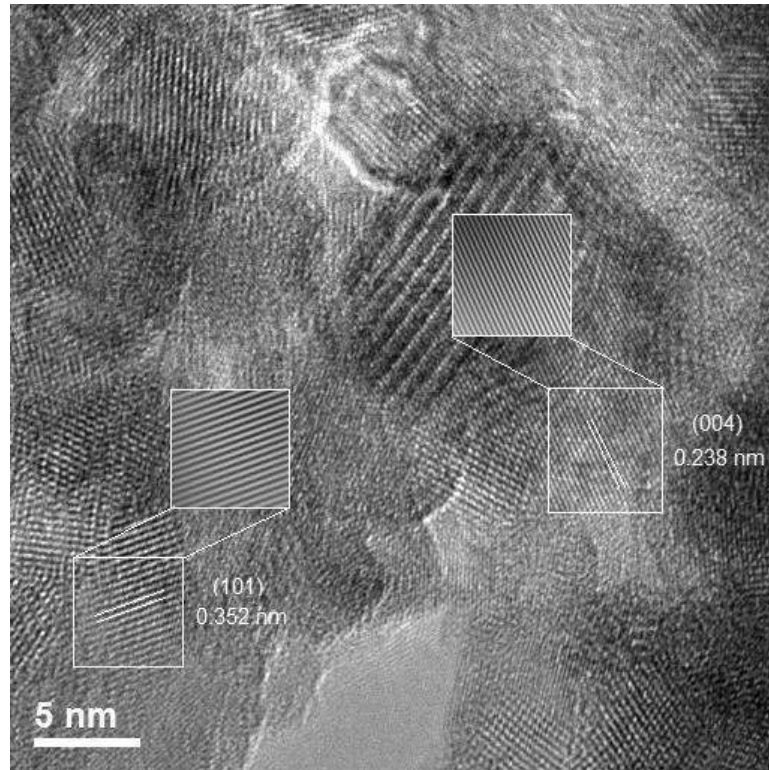


Figura 32 Micrografía de alta resolución del catalizador 97-3-2.

En la imagen de alta resolución obtenida para el catalizador 97-3-20 (Figura 33) se observan los planos (101) y (004) de la fase anatasa, que corresponden a distancias interplanares de 0.352 y 0.238 nm. Al igual que en la micrografía del catalizador 97-3-2 solamente se identificaron estos dos planos.

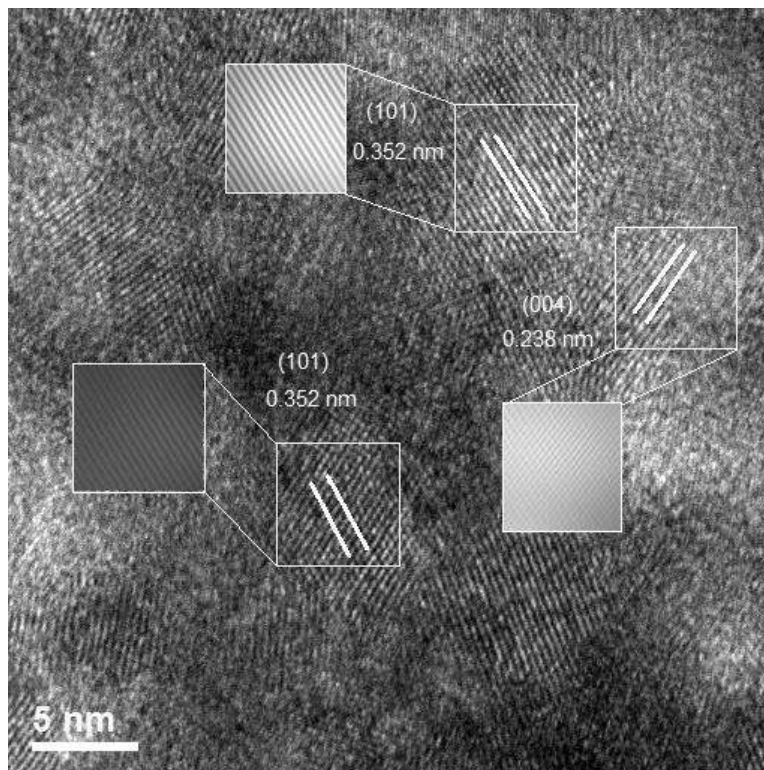


Figura 33 Micrografía de alta resolución del catalizador 97-3-20.

### 4.3 ACTIVIDAD FOTOCATALITICA Y EFECTOS NO FOTOQUIMICOS

#### Fotolisis.

En la Figura 34 se muestra el cambio de concentración del colorante AA9 al ser expuesto a radiación de luz UV-A durante 150 minutos. Cabe señalar que la concentración del colorante se mantiene constante durante las primeras 2 horas, en los siguientes 30 minutos que duró la prueba se aprecia un descenso de la concentración en el orden de 1.91 %, esta baja en la concentración podría atribuirse a un error de dilución. De acuerdo con los resultados observados, la luz UV-A no tiene efectos significativos sobre la descomposición del colorante AA9, por lo que la fotolisis no es tomada en cuenta en la evaluación fotocatalítica.

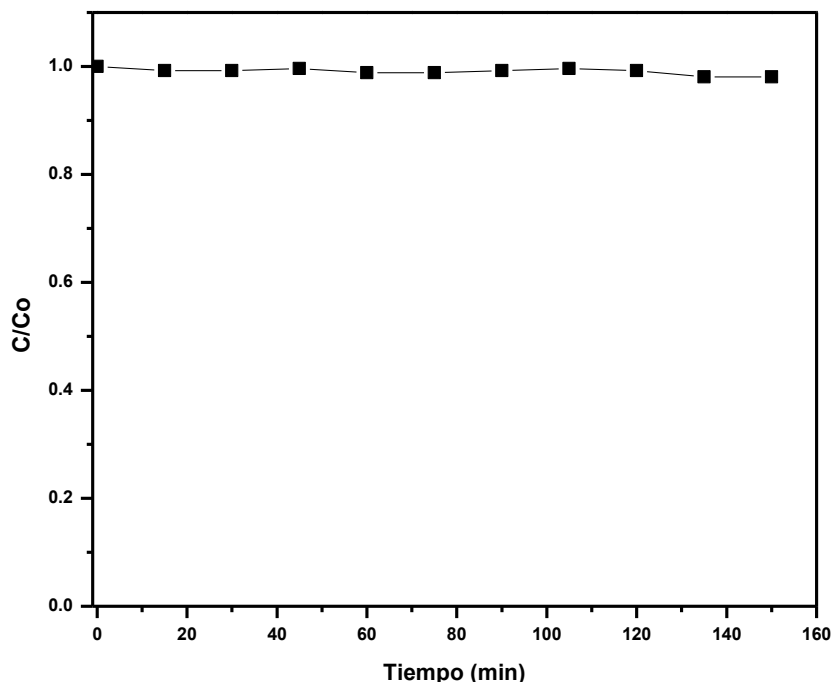


Figura 34 Cambio de la concentración de AA9 por fotólisis.

### Actividad fotocatalítica y Adsorción.

La determinación de adsorción y actividad fotocatalítica, se realizó utilizando la metodología descrita en el apartado 3.4. Los datos de absorbancia obtenidos, fueron convertidos a concentración con la ayuda de la curva de calibración del colorante AA9 (apéndice C). Los resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica y adsorción, realizadas con los distintos catalizadores se muestran en la Figura 39, Figura 37 y Figura 39. En estas, se observa la denominada “zona de oscura” que corresponde a las mediciones de adsorción en función del tiempo, mientras que la “zona de irradiación” corresponde a la actividad foto degradativa de los catalizadores al ser irradiados por la luz UV-A..

En la Figura 35 se aprecian los resultados de adsorción y actividad fotocatalítica de los catalizadores Aldrich, B-20 y B-2. En ésta se observa que el catalizador Aldrich no muestra adsorción del colorante, mientras que el efecto de adsorción presentado por los materiales B-20 y B-2 es de 2.93 y 1.6 %, respectivamente.

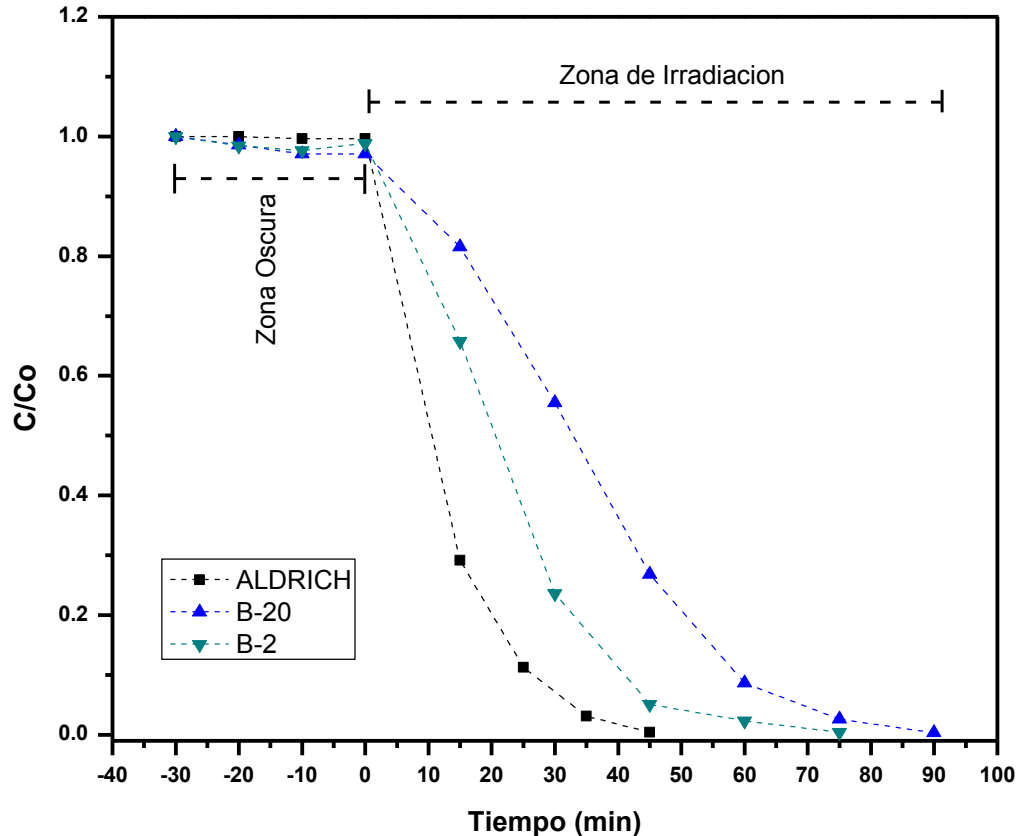


Figura 35 Grafica Adsorción y Actividad fotocatalítica de los catalizador comercial Aldrich y los fotocatalizadores B-20 y B-2.

En el gráfico también se observa que el catalizador comercial marca Aldrich y los blancos sintetizados vía microondas, degradan completamente al colorante en distintos tiempos. El fotocatalizador comercial Aldrich tarda 45 minutos en la remoción del 99.6% del colorante. Mientras que los polvos B-20 y B-2 lo hacen en 75 y 90 minutos, respectivamente. Correlacionando estos tiempos de degradación con los resultados de área superficial y Difracción de rayos X, se observa que al parecer, tiene más impacto el grado de cristalinidad del material, que su área superficial; esto con base en que el  $\text{TiO}_2$  marca Aldrich, tiene un área superficial baja ( $10 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) y una elevada cristalinidad, mientras que los blancos B-20 y B-2, tienen un área superficial del orden de  $160 \text{ m}^2/\text{gr}$  y una baja cristalinidad (Figura 17).

Los resultados de la aplicación de los modelos cinéticos de orden cero, pseudo medio orden y pseudo primer orden para las curvas de degradación reportadas en la Figura 35, se muestran en la Figura 36 y Tabla 12. En éstas se observa que el modelo

cinético de pseudo medio orden, representa de una mejor forma el comportamiento de degradación del contaminante, ya que sus factores de correlación cuadráticos ( $R^2$ ) tienen valores superiores al 0.979. Este orden de reacción puede ser explicado desde el punto de vista de la recombinación de los pares  $e_{bv}^- - h_{bc}^+$ , condición que comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles.

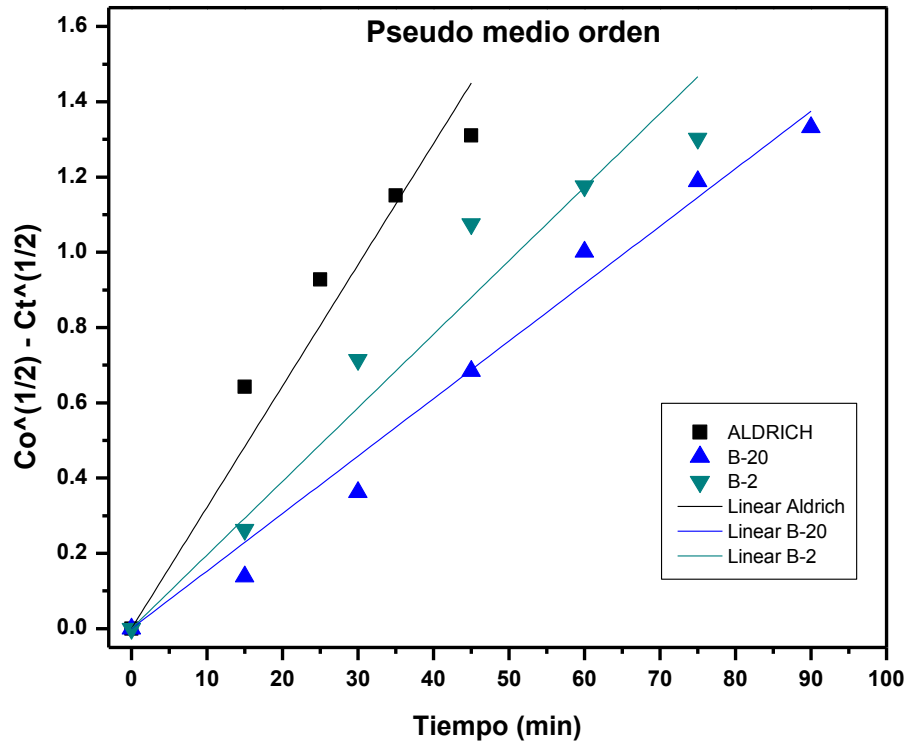


Figura 36 Ajuste de los resultados de degradación con los catalizadores Aldrich, D P-25, B-20 y B-2 al modelo cinético de pseudo medio orden.

Los valores de las constante cinéticas para el catalizador comercial Aldrich y los blancos B-20 y B-2, son de  $0.0644 \text{ (mg/L)}^{1/2}/\text{min}$ ,  $0.0304 \text{ (mg/L)}^{1/2}/\text{min}$  y  $0.038 \text{ (mg/L)}^{1/2}/\text{min}$  respectivamente.

Tabla 12 Ajuste de los resultados obtenidos con Aldrich, D P-25, B-20 y B-2 a los modelos cinéticos.

Catalizador	Pseudo orden cero		Pseudo medio orden		Pseudo primer orden	
	$k$	$R^2$	$k$	$R^2$	$k$	$R^2$
<b>Aldrich</b>	0.0531	0.9281	0.0644	0.9825	0.1083	0.9748
<b>B-20</b>	0.0202	0.9760	0.0304	0.9931	0.0489	0.9229
<b>B-2</b>	0.0033	0.9383	0.0380	0.9794	0.0665	0.9785

Los resultados de adsorción y actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados vía microondas a 20 minutos (99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20) se exponen en la Figura 37. En la zona de oscura, se aprecia que en los 30 minutos que dura este experimento, el fotocatalizador que presenta la mayor adsorción de colorante es el 95-5-20 con porcentaje de 2.3 %, mientras que la adsorción neta del catalizador 97-3-20 en los 30 minutos es nula, presentándose en el inter un proceso de adsorción-desorción, ya que a los 10 minutos de iniciada la prueba se adsorbió el 1.3 %, y a partir de éste tiempo se generó un proceso de desorción hasta llegar a la concentración inicial. Con respecto a los resultados de adsorción obtenidos de los fotocatalizadores 99-1-20 y 90-10-20, se aprecia que no existe adsorción con el pigmento. Estos resultados reflejan que no existe una adsorción considerable que pueda influir en el proceso de fotocatalisis.

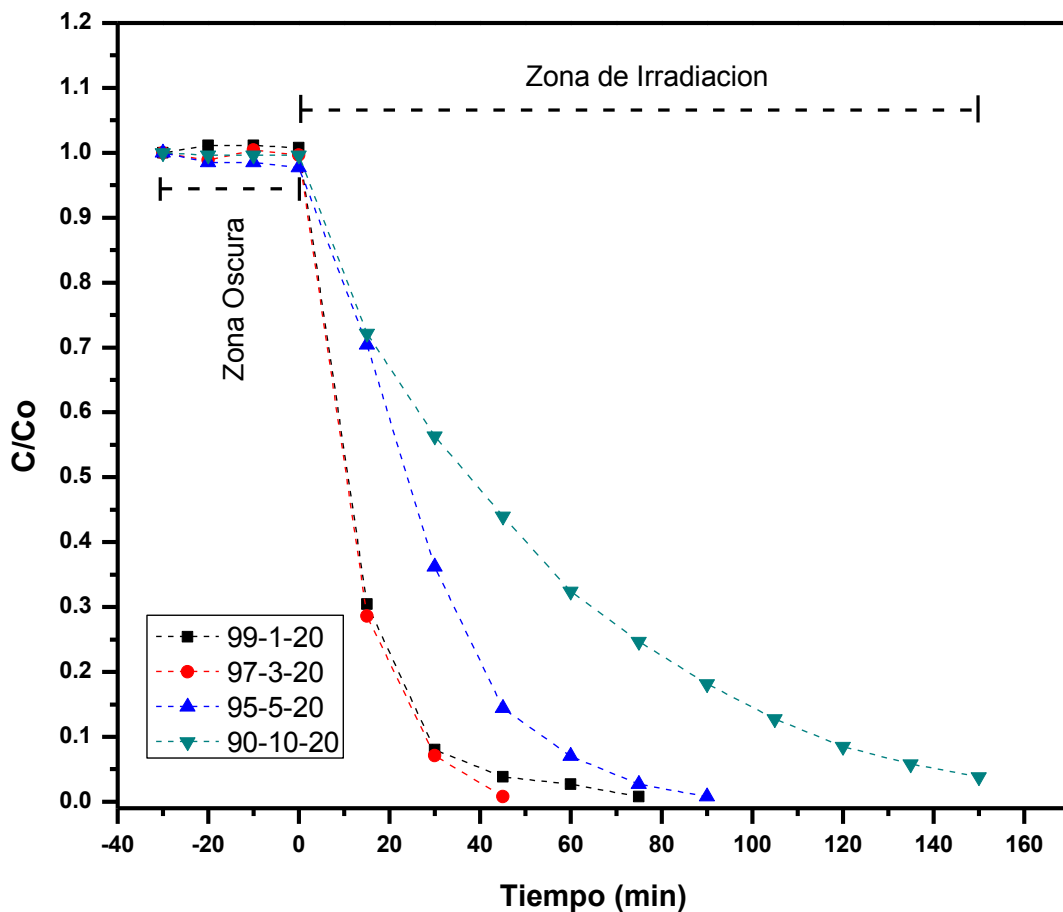


Figura 37 Grafica Adsorción y Actividad fotocatalítica de los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20

En la denominada zona de irradiación de la figura anterior, se observan los resultados obtenidos de actividad fotocatalítica que mostraron estos materiales. La menor acción la muestra el catalizador 90-10-20, ya que presenta un porcentaje de decoloración del orden de 96.14% en 150 minutos. Con los catalizadores que contienen 5%, 3% y 1% en peso de nanotubos (95-5-20, 97-3-20 y 99-1-20, respectivamente), se obtuvieron porcentajes de degradación de colorante en el orden de 99.8%  $\approx$ 100%, a distintos tiempos de reacción; con el fotocatalizador 95-5-20 el tiempo en que se llevó a cabo esta remoción fue de 90 minutos, seguido del 99-1-20 que degradó el colorante en 60 minutos, mientras que el material que más rápido lo hizo fue el 97-3-20 en 45 minutos. Comparando los resultados obtenidos, se puede apreciar que el porcentaje óptimo de concentración de NTC en el material sintetizado es de 3% y una concentración mayor o menor disminuye la velocidad de degradación. Lo cual es atribuible a que el material sintetizado con un 3% de NTC, presenta una mayor cristalinidad (Figura 18). También se observa que el catalizador sintetizado con 3% de NTC logra un tiempo (del orden de 45 minutos) de degradación comparable con el catalizador comercial Aldrich.

Comparando los resultados de tiempo de degradación de estos catalizadores, con el de  $\text{TiO}_2$  puro B-20 sintetizado bajo las mismas condiciones (120 °C y 20 minutos de reacción). Se aprecia que el catalizador 90-10-20 tarda 60 minutos más que el B-20, para degradar solo el 96%, este retardo puede ser atribuido a la tonalidad oscura del material, ya que el color negro del NTC compite en la absorción de energía en el ultra violeta con el  $\text{TiO}_2$ , ocasionando una disminución de fotones para la generación del par electrón/hueco (*K. Vajda 2011*); mientras que el catalizador 95-5-20 tarda el mismo tiempo (90 min) que el B-20 para la remoción del colorante, es posible que la igualdad que existe en los tiempos de remoción, se deba a que la absorción de fotones por la tonalidad de material sea menor, y a que los nanotubos de carbón estén inhibiendo la recombinación del hueco/electrón.

En el caso de los catalizadores 99-1-20 y 97-3-20, el tiempo de degradación comparado con del fotocatalizador B-20, disminuye 15 y 45 minutos, respectivamente,



lo cual concuerda con lo reportado por (Y. Yu 2005, Y. Yao 2008, W.C. Oh 2011, L. Tian 2011, Z. Peining 2011).

La diferencia que existe en el tiempo de degradación entre los catalizadores 99-1-20 y 97-3-20, podría atribuirse a que el catalizador 97-3-20 contiene una relación adecuada de TiO<sub>2</sub>-NTC, con lo cual se retarda la recombinación del par hueco/electrón y en consecuencia se dispone de más tiempo para la generación del radical OH•. Los NTC que contiene el catalizador 99-1-20 también inhiben la recombinación del par hueco electrón, sin embargo, como la cantidad de TiO<sub>2</sub> en este material es mayor, existe un incremento en la recombinación de los pares hueco electrón y el porcentaje de nanotubos de carbono no es suficiente.

En la Tabla 13 se muestran los resultados del ajuste hecho con los modelos cinéticos, y el cálculo de la constante de velocidad de cada reacción, de las degradaciones realizadas con estos catalizadores.

*Tabla 13 Ajuste de los resultados obtenidos con 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 a los modelos cinéticos*

Catalizador	Pseudo orden cero		Pseudo medio orden		Pseudo primer orden	
	<i>k</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>	<i>k</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>	<i>k</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>
<b>99-1-20</b>	0.0345	0.8618	0.0418	0.9226	0.0666	0.9883
<b>97-3-20</b>	0.0478	0.9171	0.0589	0.9805	0.1004	0.9873
<b>95-5-20</b>	0.0267	0.9450	0.0315	0.9804	0.0483	0.9832
<b>90-10-20</b>	0.0152	0.9509	0.0160	0.9880	0.0204	0.9967

De la tabla anterior, de acuerdo a la regresión calculada, destaca que el orden de reacción con mejor ajuste a los datos obtenidos de las degradaciones con los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20, corresponden al modelo de pseudo primer orden y los valores de las constantes cinéticas obtenidos son 0.0666 (mg/L)/min, 0.1004 (mg/L)/min, 0.0483 (mg/L)/min y 0.0204 (mg/L)/min respectivamente. En la Figura 38 se expone el grafico que corresponde al modelo cinético que más se ajustó (pseudo primer orden).

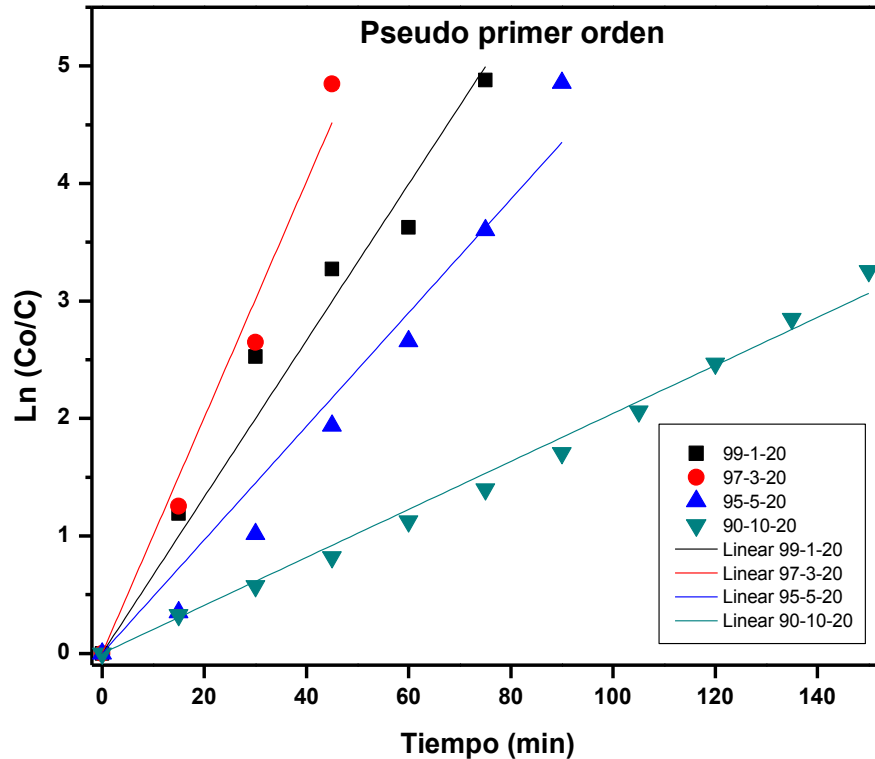


Figura 38 Ajuste de los resultados de degradación con los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 al modelo cinético de pseudo primer orden.

En la Figura 399 se aprecian los resultados de adsorción y actividad fotocatalítica de los catalizadores 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2. Los resultados de adsorción obtenidos, muestran que no existe interacción del colorante con ninguno de estos catalizadores.

En la zona de irradiación mostrada en este gráfico, se observa que los catalizadores que contienen 5, 3 y 1% de NTC (95-5-2, 97-3-2 y 99-1-2), logran la degradación del colorante en el orden de 99.8% ( $\approx 100\%$ ), misma situación que se presenta con los concernientes sintetizados a 20 minutos, sin embargo, se observa que los catalizadores 99-1-20 y 97-3-20 logran esta remoción en 90 y 75 minutos, respectivamente, tardando 15 minutos más que sus referentes 99-1-20 y 97-3-20; mientras que el catalizador 95-5-2 alcanza este porcentaje de decoloración en 90 minutos, mismo tiempo que tarda en degradar el catalizador 95-5-20. En el caso del catalizador 90-10-20, el porcentaje de degradación obtenido se encuentra en el orden

de 80.84 %, esto es 15.3 % menos que el obtenido con el catalizador 90-10-20 durante los 150 minutos que duraron estas pruebas.

Comparando los resultados de tiempo de degradación de estos fotocatalizadores con los del blanco sintetizado a 120 °C durante 2 minutos (mismas condiciones de síntesis), se observa que solo el catalizador 97-3-20 logra la remoción del colorante en menos tiempo que el TiO<sub>2</sub> puro B-2. Esto podría atribuirse a que el catalizador 97-3-20 contiene una relación adecuada de TiO<sub>2</sub>-NTC, con lo cual se retarda la recombinación del par hueco/electrón y en consecuencia se dispone de más tiempo para la generación del radical OH•.

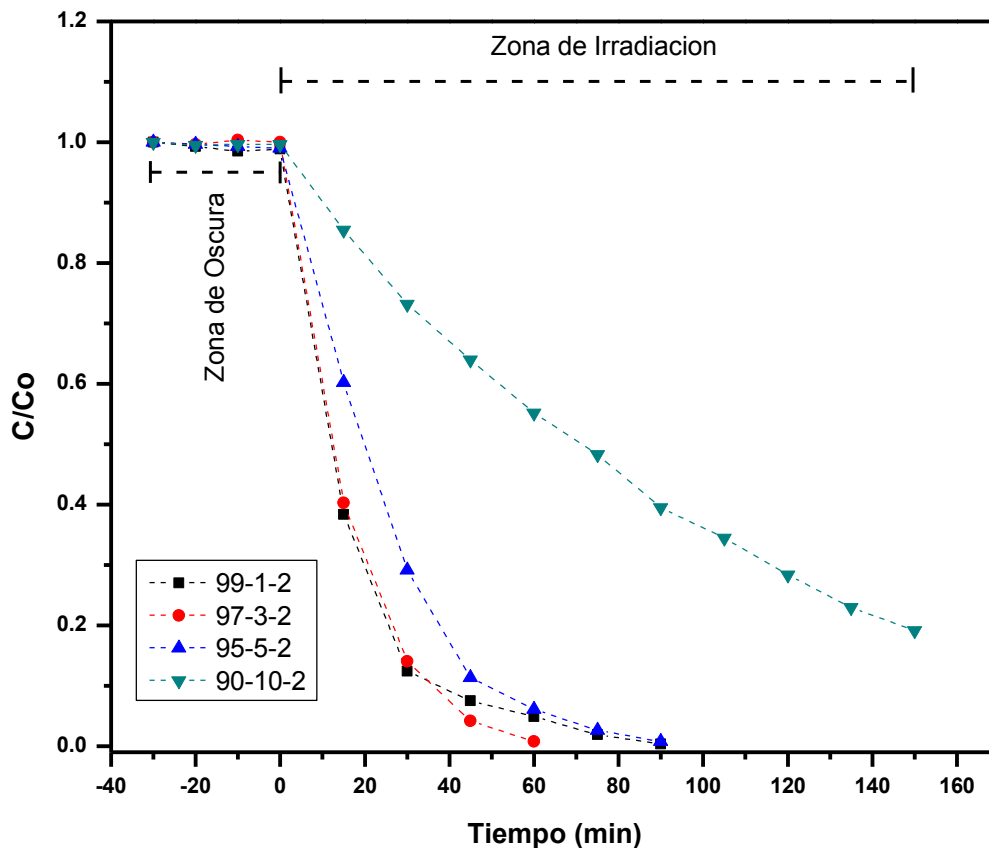


Figura 39 Grafica Adsorción y Actividad fotocatalítica de los catalizadores 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2

Los resultados del ajuste de datos de actividad fotocatalítica obtenida con los catalizadores 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2 a los modelos cinéticos de orden cero,

pseudo medio orden y pseudo primer orden se resumen en la Tabla 14, así como los valores de la constante de velocidad.

Tabla 14 Ajuste de los resultados obtenidos con 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2 a los modelos cinéticos.

Catalizador	Pseudo orden cero		Pseudo medio orden		Pseudo primer orden	
	$k$	$r^2$	$k$	$r^2$	$k$	$r^2$
99-1-20	0.0293	0.8702	0.0352	0.9371	0.0574	0.9896
97-3-20	0.0406	0.9161	0.0481	0.9763	0.0753	0.9898
95-5-20	0.0280	0.9257	0.0328	0.9765	0.0499	0.9924
90-10-20	0.0120	0.9845	0.0111	0.9970	0.0100	0.9982

Conforme a los resultados de regresión calculada, destaca que el orden de reacción con mejor ajuste a los datos obtenidos de las degradaciones con los catalizadores 99-1-2, 97-3-2, 95-5-2 y 90-10-2, corresponden al modelo de pseudo primer orden. En la Figura 40 se expone el grafico que corresponde al modelo cinético que más se ajustó.

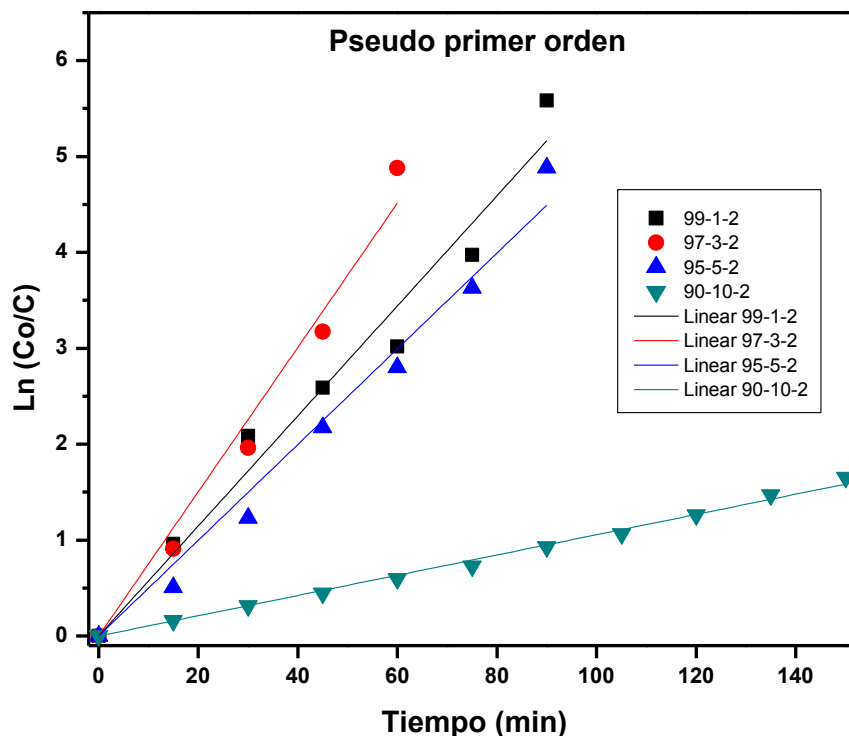


Figura 40 Ajuste de los resultados de degradación con los catalizadores 99-1-20, 97-3-20, 95-5-20 y 90-10-20 al modelo cinético de pseudo primer orden

Tomando en cuenta el tiempo empleado para la remoción de colorante con los catalizadores sintetizados vía microondas, el fotocatalizador que degrada en menos tiempo es el catalizador 97-3-20. En la Figura 41 se comparan los resultados de actividad fotocatalítica del catalizador comercial Aldrich-sigma con el resultado obtenido al emplear el fotocatalizador 97-3-20.

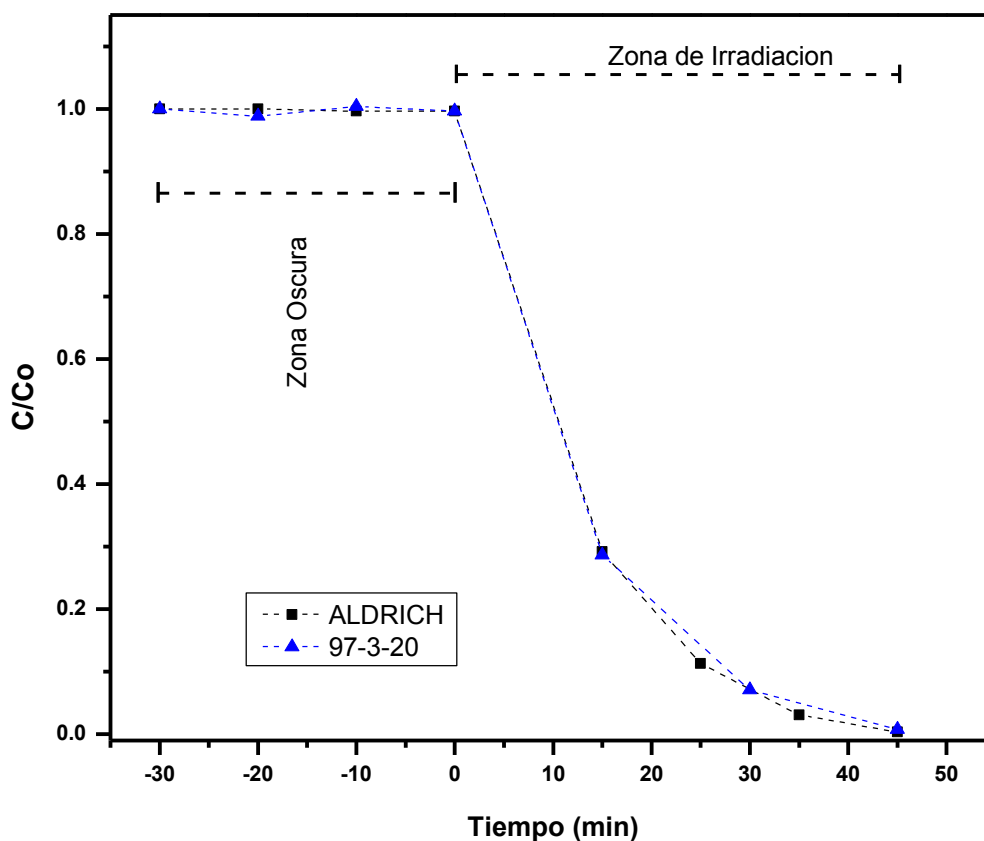


Figura 41 Comparación de resultados de los catalizadores comerciales Aldrich, D P-25 con el fotocatalizador sintetizado vía microondas 97-3-20.

Se observa que la actividad fotocatalítica que presenta el fotocatalizador 97-3-20 se encuentra en el mismo orden de magnitud que la mostrada por Aldrich, logrando un porcentaje de decoloración en el orden del 100 % en 45 minutos.

**CONCLUSIONES.**

1. Con el método de síntesis vía microondas, se obtuvo el material TiO<sub>2</sub>-NTC, con proporción 97% de TiO<sub>2</sub> y 3% de NTC sintetizado durante 20 minutos (97-3-20), este compuesto presentó una actividad fotocatalítica mayor al TiO<sub>2</sub> puro (B-20) y similar a la obtenida con el catalizador comercial Sigma-Aldrich.
2. Entre las proporciones de TiO<sub>2</sub>-NTC utilizadas, se encontró un óptimo a 3% en peso de NTC para ambos tiempos de reacción (2 minutos y 20 minutos), ya que concentraciones mayores o menores a este, presentaron una menor actividad fotocatalítica.
3. Los materiales TiO<sub>2</sub>-NTC sintetizados a 20 minutos presentaron mayor actividad fotocatalítica que los sintetizados a 2 minutos, a excepción de los catalizadores que tiene un 5% en peso de NTC, cuya actividad fotocatalítica es similar. Una particularidad que se presenta es que catalizador TiO<sub>2</sub> puro sintetizado a 2 minutos (B-2) presenta mayor actividad fotocatalítica que el B-20 (sintetizado a 20 minutos).
4. Al comparar los tiempos de degradación con los análisis de área superficial y Difracción de rayos X, se observó que tiene más impacto la cristalinidad del material, que el área superficial, ya que el TiO<sub>2</sub> marca Aldrich, tiene un área superficial en el orden de 10 m<sup>2</sup>/gr y una elevada cristalinidad (> 100 nm), mientras que los catalizadores sintetizados vía microondas presentaron un área superficial en el orden de 150 m<sup>2</sup>/gr y tamaños de cristal en el orden de 10.8 nm.
5. En la caracterización por MEB se observó que debido al exceso de TiO<sub>2</sub> utilizado para la síntesis de materiales, el depósito del mismo sobre los NTC no es uniforme y se observan aglomerados aislados de diferente forma y tamaños (menores a 2 μm y no mayores a 7 μm)

## RECOMENDACIONES.

- Debido a la obtención de aglomerados de  $\text{TiO}_2$  y el recubrimiento no uniforme de los NTC, se podría cambiar el medio en el que se lleva a cabo la dispersión de los NTC por etanol, ya que este actúa como solvente del butóxido de titanio, con lo cual se obtendría un mayor control del esparcimiento del butóxido de titanio, inhibiendo la aglomeración y se obtendría un recubrimiento uniforme.
- Implementar un diseño de experimentos, en el cual se contemple la síntesis del material  $\text{TiO}_2$ -NTC a diferentes temperaturas y distintos tiempos, con la finalidad de optimizar este método de síntesis.
- Utilizar distintas temperaturas de calcinación, esto con la finalidad de obtener el material con una elevada cristalinidad, ya que la que presentan los materiales tratados térmicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  es baja.



**REFERENCIAS.**

- 
- A. de la Hoz, A. Díaz, A. Moreno. «Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave.» *Chemical Society Reviews* 34 (2005): 164–178.
- A. Fujishima, K. Nakata. «TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications.» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012): 169-189.
- A. Loupy. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim, 2002.
- A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee. «An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals.» *Desalination* 276 (2011): 13–27.
- A. Stadler, C. Kappe. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Wiley-VCH. Weinheim, 2005.
- A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu, J. Ge. «Mineralization of an azo dye acid red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode.» *Dyes Pigments*, 2005: 227-233.
- A.R. Khataee, V. Vatanpour, A.R. Amani Ghadim. «Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study.» *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009): 1225-1233.
- C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt. «Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74).» *J. Photochem. Photobiol. A* 141 (2001): 47-56.
- C. Huang, Y. Yang, R. Doong. «Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> via sol-gel process for dye-sensitized solar cells.» *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (2011): 473–480.
- C. Kappe. «Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis.» *Angewandte chemie International Edition* 43 (2004): 6250-6284.
- C. Song, P. Chen, C. Wang, L. Zhu. «Photodegradation of perfluorooctanoic acid by synthesized TiO<sub>2</sub>-MWCNT composites under 365 nm UV irradiation.» *Chemosphere* 86 (2012): 853–859.
- C.O. Kappe. «Microwave dielectric heating in organic chemistry.» *Chemical Society Reviews* 37 (2008): 1127-1139.
- C.P. Pool, F.J. Owens. *Introducción a la Nanotecnología*. Reverté, 2007.
- Cha-Yin Kuo. «Prevenient dye-degradation mechanisms using UV/TiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes process.» *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009): 239–244.
- CONAGUA. *Estadísticas del Agua en México*. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2010.
-

- 
- D.Suryamana, K. Hasegawab. «Biological and photocatalytic treatment integrated with separation and reuse of titanium dioxide on the removal of chlorophenols in tap water.» *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010): 490–496.
- G. Dresselhaus, R. Saito. «Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy.» *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007): 1276–1291.
- H. Chen, S. Yang, K. Yu, Y. Ju, C. Sun. «Effective Photocatalytic Degradation of Atrazine over Titania-Coated Carbon Nanotubes (CNTs) Coupled with Microwave Energy.» *J. Phys. Chem. A* 115 (2011): 3034–3041.
- H. Xu, J. Wang, H. Zhang, Y. Huang. «The effects of synthesis procedures on the structure and morphology of multiwalled carbon nanotubes (MWNTs)/titania (TiO<sub>2</sub>) nanocomposites prepared by hydrothermal method.» *Journal Mater Science* 45 (2010): 6200–62.
- I. A. Shiklomanov. *World Water Resources*. Paris: the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 1998.
- I.K.Konstantinou, T.A. Albanis. «TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review.» (*Appl. Catal. B: Environ*) 49, nº 1-14 (2004).
- J.A. Cortés, M.T. Alarcon-Herrera, M. Villicaña-Mendez, J. Gonzalez-Hernandez. «Impact of the kind of light on the photocatalytic degradation kinetics of TiO<sub>2</sub>/UV process.» *Enviromental progress & Sustainable Energy* 30 (2011): 318-325.
- Jong, K. P. De. *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH., 2009.
- K. Vajda, K. Mogyrosi, Z. Nemeth, K. Hernadi, L. Forro, A. Magrez. «Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SWCNT and TiO<sub>2</sub>/MWCNT nanocomposites with different carbon nanotube content.» *Phys. Status Solidi B* 248 (2011): 2496–2499.
- L. Cui, K.N. Hui, K.S. Hui, S.K. Lee, W. Zhou, Z.P. Wan, Chi-Nhan Ha Thuc. «Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes.» *Materials Letters* 75 (2012): 175–178.
- L. Jiang, W. Zhang. «Charge transfer properties and photoelectrocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/MWCNT hybrid.» *Electrochimica Acta* 56 (2010): 406–411.
- L. Tian, L. Ye, K. Deng, L. Zan. «TiO<sub>2</sub>/carbon nanotube hybrid nanostructures: Solvothermal synthesis and their visible light photocatalytic activity.» *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011): 1465–1471.
- M. Monthieux, V. L. Kuznetsov,. «Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?» *Carbon* 44 (2006): 1621-1872.
- M. N. Chong, B. Jin, C. Chow, C. Saint. «Recent development in photocatalytic water treatment technology: A review.» *Water research* 44 (2010): 2997-3027.
-

- 
- M.A. Rauf, S.M. Qadri, S. Ashraf, K.M. Al-Mansoori. « Adsorption studies of Toluidine Blue from aqueous solutions onto gypsum.» *Chemical Engineering Journal* 150 , 2009: 90–95.
- M.L. Chen, W.H. Oh, F.J. Zhang. «Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO<sub>2</sub> composites derived from MWCNTs and titanium sources.» *New Carbon Materials* 24 (2009): 159–166.
- M.N. Chang, B. Jin, C.W.K Chow, C. Saint. «Recent development in photocatalytic water treatment technology: A review.» *Water research* 44 (2010): 2997-3027.
- N. Daneshvar, A. Aleboyeh, A.R. Khataee. «The evaluation of electrical energy per order (EEO) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model.» (*Chemosphere*) 59 (2005).
- N. E. Quaranta, G. Peloso. «Recubrimientos ceramicos mixtos sobre acero comercial: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por spray térmico y SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> por sol-gel.» *Congreso SAM/CONAMET*, 2007: 681-68.
- N. Nasuha, B.H. Hameed, A.T.M. Din. « Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue.» *Journal of Hazardous Materials* 175 , 2010: 126–132.
- O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. «Photoinduced reactivity of titanium oxide photoinduced reactivity of titanium oxide.» *Solid State Chem* 32 (2004): 33-177.
- P. Zhang, S. Yin, T. Sato. «Synthesis of high-activity TiO<sub>2</sub> photocatalyst via environmentally friendly and novel microwave assisted hydrothermal process.» *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009): 118–122.
- R. Dileo, B Landi. «Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy.» *Journal of applied physics* 101 (2007.): 064-307.
- R.C. Xie, J.K. Shang. «Morphological control in solvothermal synthesis of titanium.» *Journal of Materials Science* 42 (2007): 65-83.
- S. Lijima. «Growth of carbon nanotubes.» *Materials Science and Engineering: B* 19 (1993): 172–180.
- S.J. Park, D.G. Lee. «Performance improvement of micro-sized fibrous metal filters by direct growth of carbon nanotubes.» *Carbon* 44 (2006): 1993-1935.
- T. Yildirim, O. Gülseren, C. Kılıç, S. Ciraci. «Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes.» *Phys. Rev. B* 62 (2000): 12648-12651.
- T.Ohsaka. «Temperature Dependence of the Raman Spectrum in Anatase TiO<sub>2</sub>.» *J. Phys. Soc. Jpn.* 48 (1980): 1661-1668.
- U.G. Akpan, B.H. Hameed. «Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review.» *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009): 520-529.
-

- 
- V. H. Nguyen, Y. Ren, Y. R. Lee, D. Tuma, B. K. Min, J. J. Shim. «Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Nanotube-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites in Ionic Liquid for the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue.» *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 42 (2012): 296–301.
- V. M. Menéndez, M. Nakamura, T. Kida, Z. Jin, N. Murakami, T. Ohno. «Controlled structure of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by using organic additives in a microwave process.» *Applied Catalysis A: General* 406 (2011): 119-123.
- V. Vatanpour, S.S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, B. Astinchap. «Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes.» *Separation and Purification Technol* 90 (2012): 69-82.
- W. Wang, P. Serp, P. Kalck, C. Gomes, J. L. Faria. «Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO<sub>2</sub> composite materials for photocatalytic water treatment applications.» *Materials Research Bulletin* 43 (2008): 958–967.
- W. Zhou, K. Pan, Y. Qu, F. Sun, C. Tian, Z. Ren, G. Tian, H. Fu. «Photodegradation of organic contamination in wastewaters by bonding TiO<sub>2</sub>/single-walled carbon nanotube composites with enhanced photocatalytic activity.» *Chemosphere* 81 (2010): 555–561.
- W.C. Oh, M.L. Chen. «Photodegradation of organic dyes over nickel distributed.» *Materials Science-Poland* 29 (2011): 112-120.
- X. Domènech, W. F. Jardim, M. I. Litter. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. La Plata: CYTED, 2001.
- X. Liua, L. Pana, T. Lva, Z. Suna, C. Sunb. «Enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) by ZnO–TiO<sub>2</sub>–CNTs composites synthesized via microwave-assisted reaction.» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 363–364 (2012): 417–422.
- Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. Lueptow, K. Gray. «Photoreactive TiO<sub>2</sub>/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity.» *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008): 4952-4957.
- Y. Yu, J. Yu, C. Chan, Y. Che, J. Zhao, L. Ding, W. Ge, P. Wong. «Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye.» *Appl. Catal. B-Environ.* 61 (2005): 1–11.
- Z. Peining, A. Nair, Y. Shengyuan, S. Ramakrishna. «TiO<sub>2</sub>–MWCNT rice grain-shaped nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalysis.» *Materials Research Bulletin* 46 (2011): 588–595.
- Zollinger, H. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 2nd revised ed., VCH, 1991.
-

**ANEXOS.**

## APÉNDICE A.

### Calculo de la relación % en peso de TiO<sub>2</sub> - NTC

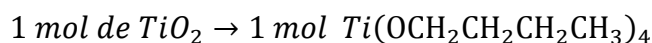
Se calcula la cantidad de masa en los 4.5 ml utilizados del Butóxido de titanio:

$$m_{butoxido} = \rho_{butoxido} * V_{butoxido} = 4.5 \text{ ml} * 1.00 \frac{\text{gr}}{\text{ml}} = 4.5 \text{ gr}$$

A partir de la masa calculada de butóxido de titanio se obtiene el número de moles:

$$n_{butoxido} = \frac{m_{Butoxido}}{PM_{butoxido}} = \frac{4.5 \text{ gr}}{340.32 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = 0.0132 \text{ moles}$$

Relación en moles de TiO<sub>2</sub> - Butóxido de Titanio:



Por lo tanto:

**0.0132 moles de butoxido de titanio equivalen a 0.0132 moles de TiO<sub>2</sub>**

Calculando masa teórica del TiO<sub>2</sub>:

$$m_{TiO_2} = n_{TiO_2} * PM_{TiO_2} = 0.0132 \text{ mol} * 79.866 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 1.05 \text{ gr}$$

Ahora con el peso de los nanotubos de carbono y la masa teórica del dióxido de titanio se calculan los % que equivalen los NTC en el peso completo del material:

Relación % Peso TiO <sub>2</sub> -NTC				
TiO <sub>2</sub> (gr)	NTC (gr)	total	% TiO <sub>2</sub>	% NTC
1.05	0.12	1.17	90	10
1.05	0.05	1.10	95	5
1.05	0.03	1.08	97	3
1.05	0.01	1.06	99	1

**APÉNDICE B.****PDF 21-1272:**

Anatase, syn

TiO<sub>2</sub>

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= d-Cutoff= l/lc(RIR)=3.3

Ref= Level-1 PDF

Tetragonal, I41/amd(141) Z=4 mp=

Cell=3.785x3.785x9.514&lt;90x90x90&gt; Pearson=

Density(c)=3.893 Density(m)= Mwt= Vol=

Ref= Ibid.

Strong Line: 3.52/X 1.89/4 1.67/2 2.38/2 1.70/2 1.48/1 1.26/1 2.43/1

d(A)	l(f)	l(v)	h	k	l	n <sup>2</sup>	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
3.5200	100.0	100.0	1	0	1		25.281	12.640	0.1420	1.7850
2.4310	10.0	14.0	1	0	3		36.946	18.473	0.2057	2.5846
2.3780	20.0	30.0	0	0	4		37.800	18.900	0.2103	2.6422
2.3320	10.0	15.0	1	1	2		38.575	19.288	0.2144	2.6943
1.8920	35.0	65.0	2	0	0		48.049	24.024	0.2643	3.3209
1.6999	20.0	41.0	1	0	5		53.890	26.945	0.2941	3.6962
1.6665	20.0	42.0	2	1	1		55.060	27.530	0.3000	3.7703
1.4930	4.0	9.0	2	1	3		62.119	31.059	0.3349	4.2084
1.4808	14.0	33.0	2	0	4		62.688	31.344	0.3377	4.2431
1.3641	6.0	15.0	1	1	6		68.760	34.380	0.3665	4.6061
1.3378	6.0	16.0	2	2	0		70.309	35.154	0.3737	4.6967
1.2795	2.0	6.0	1	0	7		74.029	37.014	0.3908	4.9107
1.2649	10.0	28.0	2	1	5		75.029	37.515	0.3953	4.9673
1.2509	4.0	11.0	3	0	1		76.017	38.009	0.3997	5.0229
1.1894	2.0	6.0	0	0	8		80.725	40.362	0.4204	5.2827
1.1725	2.0	6.0	3	0	3		82.136	41.068	0.4264	5.3588
1.1664	6.0	18.0	2	2	4		82.659	41.330	0.4287	5.3868
1.1608	4.0	12.0	3	1	2		83.146	41.573	0.4307	5.4128
1.0600	2.0	7.0	2	1	7		93.217	46.609	0.4717	5.9275
1.0517	4.0	13.0	3	0	5		94.178	47.089	0.4754	5.9743
1.0436	4.0	13.0	3	2	1		95.139	47.570	0.4791	6.0207
1.0182	2.0	7.0	1	0	9		98.315	49.158	0.4911	6.1709
1.0070	2.0	7.0	2	0	8		99.801	49.900	0.4965	6.2395
0.9967	2.0	7.0	3	2	3		101.217	50.609	0.5017	6.3040
0.9555	4.0	15.0	3	1	6		107.444	53.722	0.5233	6.5758
0.9464	4.0	15.0	4	0	0		108.959	54.479	0.5283	6.6390
0.9246	2.0	8.0	3	0	7		112.836	56.418	0.5408	6.7956
0.9192	2.0	8.0	3	2	5		113.857	56.928	0.5440	6.8355
0.9138	2.0	8.0	4	1	1		114.904	57.452	0.5472	6.8759
0.8966	4.0	16.0	2	1	9		118.434	59.217	0.5577	7.0078
0.8890	2.0	8.0	2	2	8		120.099	60.049	0.5624	7.0677
0.8819	2.0	8.0	4	1	3		121.720	60.860	0.5670	7.1246
0.8793	2.0	8.0	4	0	4		122.331	61.165	0.5686	7.1457
0.8464	2.0	8.0	4	2	0		131.029	65.514	0.5907	7.4234
0.8308	2.0	8.0	3	2	7		135.991	67.996	0.6018	7.5628
0.8268	4.0	17.0	4	1	5		137.384	68.692	0.6047	7.5994



**PDF 65-6212**

Graphite

C

Radiation=CuK $\alpha$ 1      Lambda=1.5406      Filter=

Calibration=      d-Cutoff=      I/Ic(RIR)=2.13

Ref= Level-1 PDF

Hexagonal, P63/mmc(194)      Z=4      mp=

Cell=2.464x2.464x6.711&lt;90x90x120&gt;      Pearson=

Density(c)=2.261      Density(m)=      Mwt=      Vol=

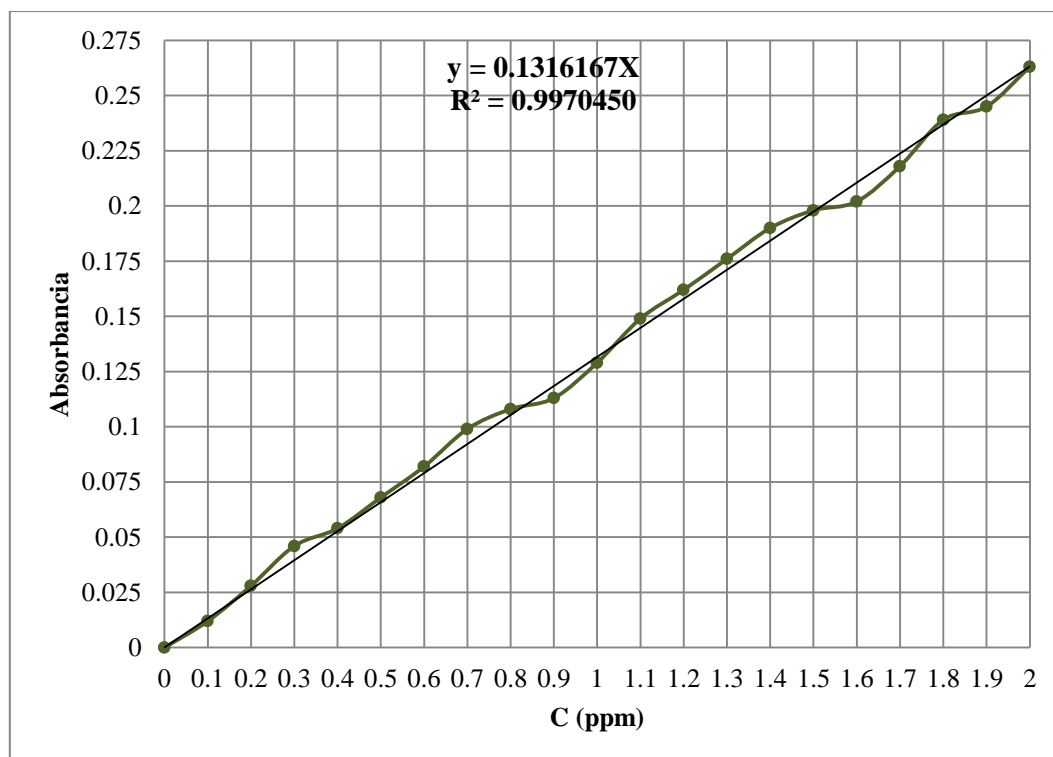
Ref= Ibid.

Strong Line: 3.36/X      2.03/2      1.16/1

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n <sup>2</sup>	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d	
3.3555	100.0	100.0	0	0	2		26.542	13.271	0.1490	1.8725	
2.1339	3.6	5.7	1	0	0		42.320	21.160	0.2343	2.9445	
2.0336	17.1	28.2	1	0	1		44.517	22.258	0.2459	3.0897	
1.8006	3.0	5.6	1	0	2		50.654	25.327	0.2777	3.4894	
1.6777	3.9	7.8	0	0	4		54.660	27.330	0.2980	3.7450	
1.5440	3.7	8.0	1	0	3		59.851	29.925	0.3238	4.0693	
1.3189	0.5	1.3	1	0	4		71.469	35.734	0.3791	4.7639	
1.2320	4.8	13.1	1	1	0		77.398	38.699	0.4058	5.1000	
1.1565	6.7	19.4	1	1	2		83.524	41.762	0.4323	5.4329	
1.1361	0.6	1.8	1	0	5		85.372	42.686	0.4401	5.5303	
1.1185	0.4	1.2	0	0	6		87.050	43.525	0.4470	5.6175	
1.0669	0.2	0.6	2	0	0		92.432	46.216	0.4686	5.8890	
1.0537	1.0	3.2	2	0	1		93.943	46.972	0.4745	5.9629	
1.0168	0.3	1.0	2	0	2		98.501	49.250	0.4917	6.1795	
0.9930	2.8	9.5	1	1	4		101.735		50.868	0.5035	6.3273
0.9907	1.5	5.1	1	0	6		102.072		51.036	0.5047	6.3424
0.9630	0.6	2.1	2	0	3		106.234		53.117	0.5192	6.5245
0.9003	0.2	0.7	2	0	4		117.645		58.823	0.5554	6.9789
0.8745	0.1	0.4	1	0	7		123.482		61.741	0.5718	7.1848
0.8389	0.1	0.4	0	0	8		133.337		66.669	0.5960	7.4900
0.8352	0.3	1.2	2	0	5		134.518		67.259	0.5987	7.5229
0.8281	1.3	5.3	1	1	6		136.916		68.458	0.6038	7.5872
0.8065	0.3	1.2	2	1	0		145.512		72.756	0.6199	7.7904
0.8008	1.5	6.3	2	1	1		148.276		74.138	0.6244	7.8464

**APÉNDICE C:****Curva de calibración del colorante Azul Ácido 9.**

La curva de calibración del colorante AA9 se realizó identificando el punto en el cual tiene su máxima absorbancia, el cual corresponde a 629 nm.



*Figura A.B. Curva de calibración del colorante AA9*

En la figura A. B. se muestra la ecuación utilizada para la conversión de unidades de absorbancia (u.a.) en unidades de concentración (ppm).