



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIGALGO

INTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
SEMICONDUCTORES
NANOESTRUCTURADOS DE TITANIA-
ALÚMINA PARA APLICACIONES EN
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA
PARA PURIFICACIÓN DE AGUAS**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

FRANCISCO MAGAÑA ARREOLA

ASESOR:

MARÍA EUGENIA CONTRERAS GARCÍA
Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales

CO-ASESOR:

MARÍA ILYA ESPITIA CABRERA
Doctor en Ciencias Químicas

MORELIA, MICHOACAN, FEBRERO DEL 2014



ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	5
AGRADECIMIENTO.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE TABLAS.....	10
RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	13
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	15
1 GENERALIDADES.....	16
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	19
1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	21
1.2.1 OBJETIVO GENERALE.....	21
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
1.3 HIPÓTESIS.....	22
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.....	23
2.1 TEORÍA DE BANDAS Y SEMICONDUCTORES.....	24
2.1.1 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS.....	26
2.1.2 SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS.....	27
2.1.2.1 DONADORES Y RECEPTORES.....	27
2.2 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA FOTOCATÁLISIS.....	29
2.2.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA'S).....	30
2.2.2 DESCRIPCIÓN DE TiO ₂	30
2.2.3 DESCRIPCIÓN DE LA ALÚMINA.....	32
2.3 CONTAMINANTES DEL AGUA: AZUL DE METILENO Y NARANJA DE METILO.....	32
2.4 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.....	35
2.5 MATERIALES MESOPOROSO.....	35

2.6 MÉTODO DE SÍNTESIS.....	36
2.6.1 SÍNTESIS SOL-GEL.....	36
2.7 PROCESO DE INMERSIÓN.....	37
2.8 APLICACIÓN DEL TiO ₂ COMO FOTACATALIZADOR.....	38
2.9 ANTECEDENTES Y METAS CIENTÍFICA.....	43
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	45
3.1 RUTA DE SÍNTESIS.....	46
3.2 COMPOSICIÓN DE LA FIBRA DE VIDRIO Y MALLA DE ACERO INOXIDABLE.....	48
3.3 PREPARACIÓN DE SOLES DE TiO ₂ Y Al ₂ O ₃	50
3.3.1 PREPARACIÓN DEL SOL TiO ₂ 100%.....	51
3.3.2 PREPARACIÓN DEL SOL TiO ₂ -Al ₂ O ₃	51
3.3.3 PREPARACIÓN DEL GEL A PARTIR DE LOS TRES SISTEMAS.....	51
3.4 PREPARACIÓN Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS POR SOL-GEL.....	52
3.4.1 PARA MUESTRAS CALCINADAS A 500°C.....	52
3.4.2 PARA MUESTRAS CALCINADAS A 600°C.....	52
3.4.3 PARA MUESTRAS CALCINADAS A 700°C.....	53
3.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	55
3.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	55
3.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	55
3.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	56
3.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	56
3.5.5 ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	57
3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	57
3.6.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN CON AZUL DE METILENO.....	58

3.6.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN CON NARANJA DE METILO.....	58
CAPÍTULO 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	59
4.1 CARACTERIZACIÓN.....	60
4.1.1 MEB DE LOS SUSTRATOS DE LA FIBRA DE VIDRIO Y FIBRA DE VIDRIO RECUBIERTA.....	60
4.1.2 RX DE LA FIBRA DE VIDRIO.....	61
4.2 CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS M1-M3 PARA LOS SISTEMAS TiO ₂ 100%, TiO ₂ - Al 10%, MEDIANTE MICROSCOPÍA DE BARRIDO (MEB).....	62
4.3 MORFOLOGÍA Y ANALISIS QUÍMICO DE LA MALLA DE ACERO INOXIDABLE RECUBIERTA CON EL SISTEMA TiO ₂ -Al 20%, MEDIANTE MICROSCOPÍA DE BARRIDO (MEB).....	72
4.4 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS PARA LAS MUESTRAS M1-M3 EN EL SISTEMA TiO ₂ 100%, TiO ₂ -Al 10% MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	75
4.5 CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS M1-M3, EN LOS SISTEMAS TiO ₂ 100%, TiO ₂ -Al 10%, MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONIA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	76
4.6 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (IR).....	81
4.7 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	82
4.7.1 DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO SIN FOTOCATALIZADOR CON IRRADIACIÓN UV-VIS.....	83
4.7.2 DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO CON FOTOCATALIZADOR CON IRRADIACIÓN UV-VIS.....	85
4.7.3 DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO CON LUZ VISIBLE.....	91
4.7.4 DEGRADACIÓN DEL ANARANJADO DE METILO CON UV-VIS.....	92
4.7.5 REDUCCIÓN DEL BAND-GAP.....	93
4.7.6 DISCUSIÓN.....	94
CONCLUSIONES.....	96
REFERENCIAS.....	98

DEDICATORIA

A mi hija **Valeria Magaña Pimentel** quien me enseñó a ser padre por primera vez y que a pesar de que estuvo conmigo poco tiempo, ha sido mi luz y mi ángel guardián durante 5 años.

A mi hija **Eliza Sofía Magaña Pimentel** que llegó a mi vida en el momento indicado y que se ha convertido en mi compañera de escuela, entrenamientos.

A la más pequeña de mis hijas **Nathalia Magaña Pimentel** por llenarme de luz todos los días.

Gracias a mis tres hijas por hacer de mí una mejor persona, por ver primero por ellas antes que a mí, este logro se lo debo a ellas, por haberles quitado horas de juego, de salidas a comer, por estar trabajando para poder darles un mejor futuro.

A mis padres, **Francisco Ochoa y Rocio Arreola** que me han apoyado en todo momento sin importar nada. Por que con sus consejos y palabras de aliento es que sigo de pie.

A mi hermana **María Magaña**, por enseñarme a luchar por los sueños, por arriesgar para así ganar, por sus consejos, risas, la mejor amiga, cómplice por decirme cuando estoy cometiendo un error y así encontrar una pronta solución.

No hay palabras para expresar todo el amor que siento hacia mi familia. ¡Gracias por estar en mi vida!

Este logro, es sólo el comienzo de muchos más, y que siempre les dedicaré a mi familia, principalmente a mis tres hijas. **Valeria, Sofía y Nathalia.**

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, la **Dra. María Eugenia Contreras García**, por su apoyo brindado durante mis estudios de maestría, por los conocimientos que con gusto me transmitió por alentarme con mi investigación así como los consejos y recomendaciones brindadas a lo largo del proyecto.

A mi co-asesora, la **Dra. Ilya Espitia Cabrera** (Facultad de Ingeniería Química, UMSNH), por sus recomendaciones y apoyo que siempre me brindó, estando al pendiente del proyecto asignado haciéndome saber que podía confiar en ella para cualquier duda, o problema que se me presentara.

A la **Dra. Athenea Aguilar**, por brindarme artículos relacionados con mi tema y que me fueron de gran ayuda para llevarla a cabo.

A mis profesores de maestría: Dr. Ariosto Medina Flores, Dra. Sandra Bribiesca, Dra. María Eugenia Contreras, Dr. Juan Zárate Medina, Dr. Gerardo Rosas, Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez, Dr. Ricardo Morales Estrella, por todos los conocimientos que lograron transmitirme y que siempre me serán de mucha utilidad.

A los técnicos del instituto: Ing. Francisco Solorio, Ing. José A. Rodríguez Torres (MEB), Ing. Víctor Sayil López Álvarez (MET), Sra. Vicky (DRX), M. en C. Remedios (IR), porque con su apoyo técnico logré obtener las imágenes que se incluyeron en la presente tesis.

Al **Dr. Salomón Eduardo Borjas García**, Dr. Luis Manuel Villaseñor Cendejas (Facultad de Físico Matemáticas-Laboratorio de Radiación UMSNH), por su apoyo técnico en la obtención de espectros de absorbancia y transmitancia, que fueron básicos para poder determinar los valores de las brechas de energía prohibida.

Al **M. en C. Héctor Orozco**, por facilitarme material y equipo del laboratorio de cerámicos, del IIM.

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2. 1 Diagramas simplificados de estructuras de banda de un metal, semiconductor y aislante. Los valores típicos de la brecha: 0 eV en metales, 0.5 – 5.0 eV en semiconductores y 5.0 eV o mayor en aislantes.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2. 2.- Niveles de energía bien definidos, ampliándose a bandas, y traslape de bandas con la reducción de la distancia atómica para elementos covalentes.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2. 3.- Diagrama de estructura de bandas de un semiconductor intrínseco al cero absoluto (0 °K), cuando la banda de conducción está vacía, y a 300 °K cuando algunos electrones han sido térmicamente estimulados a la banda de conducción. El número de electrones en la banda de conducción depende del tamaño de la brecha de banda E_g y la temperatura.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.4.-Representación bidimensional de la red de silicio. Un átomo de impureza del grupo V de la tabla periódica (P) reemplaza a un átomo de silicio. La nube de carga alrededor del átomo de fósforo es consecuencia del electrón extra del fósforo. Cada par electrónico entre dos átomos de silicio constituye un enlace covalente (comparten electrones). Los dos electrones de tal par son indistinguibles, pero deben tener <i>spin</i> opuesto para satisfacer el principio de Pauli.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.5.- Representación esquemática de un mecanismo de fotocatalisis en partículas de dióxido de titanio.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 2.6.- Estructuras conocidas de titania.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2.7.-Estructura de la Lignina.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2.8.- Estructura del Azul de metileno.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 2.9.- Estructura del anaranjado de metilo.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 2.10 Espectros de reflectancia difusa de TiO_2 y los óxidos mixtos Si–Ti muestras a 500 °C: (a) TiO_2, (b) 1 mol% SiO_2, (c) 2 %mol SiO_2, (d) 5 %mol SiO_2 and (e) 15 %mol SiO_2 (19).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2.11.- Diagramas de DRX de la capa superior que muestra la transformación de fase en anatasa (A) y rutilo (R) después del proceso de calcinación durante 1 hora a 60, 450, 550, 700, 800 °C.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.1.- Diagrama del desarrollo experimental.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 3.2.- Rampa de calentamiento para la calcinación del recubrimiento sobre el sustrato.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.3.- Fibra de vidrio con recubrimiento para 3T + A10-6.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.1 Imágenes de MEB, (A) Fibra de vidrio con tratamiento térmico a 500 °C sin recubrimiento a 750x (B) Fibra de vidrio con tratamiento térmico y recubrimiento de TiO_2 100% a 500x.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.2.- Difractograma del sustrato a bajo ángulo.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.3 (a) Fibra de Vidrio a 10 000X con un recubrimiento de TiO_2 100% calcinada a 500 °C con 2 horas de permanencia del sistema M1, (b) Fibra de Vidrio a 10 000X con un recubrimiento de 1T+ A10-6 calcinada a 600 °C con 2 horas de permanencia del Sistema M1.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.4.- Morfología esférica del sistema M1 1T a 15000X.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.5.- EDS del sistema 1T-5 (a) zona lisa del recubrimiento (b) zona con aglomerado.....</i>	<i>64</i>

<i>Figura 4.6 (a) Nano partículas de 1T-5 sobre un sustrato de vidrio a 40 000X, (b) Nano partículas de 1T + A10-6 actuando como recubrimiento sobre fibra de vidrio a 40 000X del sistema M1.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.7 Mapeo del recubrimiento TiO₂ – Al10% de la muestra M1 a 15000X.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.8.- Mapeo del recubrimiento del sistema TiO₂ 100% sobre fibra de vidrio tratada térmicamente.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4.9.- EDS de las fibras con recubrimiento (a) TiO₂ y (b) TiO₂-Al10.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.10.- Micrográficas de las muestras M2-M3, (a) 2T-5 a 15 000X, (b) 2T + A10-6 a 15 000X (c) 3T-5 a 15 000X, (d) 3T + A10-6.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.11.- Micrografías y mapeo de las muestras M2-M3 a una amplificación de 15000X, en los sistemas (a) 2T -5 (b) 2T + A10-6, (c) 3T-5, (d) 3T + a10-6, (a.1) Mapeo del sistema 2T-5, (c.1) Mapeo del sistema 3T-5.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.12.- Micrografías y mapeo de una malla acero inoxidable con una amplificación de 15000X, en el sistema TiO₂-Al20. (a) Malla recubierta con el fotocatalizador, (b) Tamaño de partículas en la malla, (a.1) Mapeo muestra al Titanio sobre la malla, (a.2) Aluminio sobre la malla (a.3) Oxígeno sobre la malla y finalmente los tres elementos en la figura (a.4).....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.13.- EDS de la malla en acero inoxidable.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.14.- Difractogramas del óxido mixto TiO₂-Al₂O₃ (a) TiO₂ 100% (b) 1T-5, (c) 1T-A10-6.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.15 Imágenes de campo oscuro. (a) TiO₂-Al10, mediante contraste por número atómico, (b) Imagen utilizada para realizar EDS. (c) EDS del punto número 1, imagen (b).....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.16.- Imagen de campo oscuro.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.17.- Imagen de alta resolución, mostrando nanocristales.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.18.- Imagen de alta resolución para las muestras (a) 2T-5 (b) 3T + A10-6.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.19.- Fotomicrografía con subenfoque de la muestra 2T + A10-6.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.20 IR (a) Fibra de vidrio con tratamiento térmico (b) TiO₂ 5.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.21.- IR (a) Fibra de vidrio sin tratamiento térmico, (b) Fibra de vidrio con recubrimiento T + A10-6.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.22.- Reactor Fotoquímico Foto Q 200 sev.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.23.- Degradación en una concentración 100 ppm sin fotocatalizador.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.24.- Degradación de una solución a 100 ppm de azul de metileno (a) línea azul degradación sin fotocatalizador (b) línea roja con fotocatalizador.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.25.- Fibra recubierta TiO₂.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.26.- Fibra con recubrimiento TiO₂Al 10.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.27.- Segunda Degradación empleando TiO₂-Al10.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4.28.- Degradación de azul de metileno (a) Tiempo de irradiación 90 min tomando alícuotas cada 30, (b) Tiempo de irradiación 50 min tomando alícuotas cada 10, ambas pruebas usaron como fotocatalizador una fibra de vidrio recubierta por TiO₂-Al 10 de la muestra M3.....</i>	<i>89</i>

<i>Figura 4.29.- Degradación de azul de metileno (a) Tiempo de irradiación 90 min tomando alícuotas cada 30, (b) Tiempo de irradiación 50 min tomando alícuotas cada 10, ambas pruebas usaron como fotocatalizador una fibra de vidrio recubierta por TiO₂-Al 10.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4.30.-- Degradación de azul de metileno (a) Tiempo de irradiación 90 min tomando alícuotas cada 10, para el sistema TiO₂ 100% (b) Tiempo de irradiación 90 min tomando alícuotas cada 10 min, para el sistema TiO₂ 80%.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.31.- Degradación del colorante azul de metileno, con un fotocatalizador TiO₂-Al 10% con una irradiación de 195 min.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 4.32.- Degradación de naranja de metilo, en color azul con fotocatalizador TiO₂ 100 y en rojo.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.33.- Reducción de band-gap para el sistema con mejor presencia fotocatalitica 3T+AlO-6</i>	<i>94</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla II.1.- Brechas de energía en semiconductores a 0°K.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabla II.2.- Región del espectro electromagnético.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla II.3.- Efectos del tiempo hidrotermico sobre propiedades físicas del polvo TiO_2.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla II.4.- Composición en óxidos de la fibra de vidrio.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla II.5.- Composición en óxidos de la malla de acero inoxidable.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabla III.1.- Nomenclatura empleada en los experimentos.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla III.2.- Pesos del sustrato en sus tres condiciones.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla III.3.- Zonas espectrales del infrarrojo.....</i>	<i>56</i>

RESUMEN

A través de muchos años de investigación, se descubrió que el dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor y fotocatalizador efectivo para degradar compuestos químicos contaminantes mediante procesos de oxidación [1], lo que lo hace apto para el tratamiento de aguas residuales. Uno de los procesos ampliamente utilizados para la síntesis del TiO_2 es el sol-gel.

Uno de los inconvenientes de emplear titania como fotocatalizador es que posee una área superficial relativamente baja y una pobre estabilidad estructural a altas temperaturas, por lo que se ha puesto atención a la implementación de óxidos mixtos. Por ejemplo, la adición de gamma alúmina a la titania producida mediante el método de sol-gel, es térmicamente más estable y estabiliza la transición de la fase anatasa rutilo(4).

Se usó como sustrato una fibra de vidrio del tipo E comercial, se optó por este tipo de sustrato ya que se pretende obtener una mayor área superficial específica, en comparación con aquellos autores que usaron como sustrato un borosilicato, esto debido a que, al ser fibra de vidrio se tendrá una mayor área de contacto con el recubrimiento.

Una vez obtenido el sol de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ λ , se procede con el recubrimiento mediante la técnica de inmersión, repitiéndola de 2-3 veces con la finalidad de crear una multicapa, continuando con el proceso de secado a una temperatura controlada de 100°C durante 12 hr. Posteriormente se somete al sinterizado en una mufla con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 500°C para TiO_2 100%, 600°C para $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% y 700°C para $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 20%, con un tiempo de permanencia de 2 hr.

El fotocatalizador fue caracterizado utilizando 5 técnicas: microscopía electrónica de barrido y transmisión, espectroscopía infrarroja, área superficial específica BET, difracción de rayos X. Finalmente, se estudió la degradación que presentaba los colorantes azul de metileno y naranja de metilo, utilizando una fuente de energía de luz ultravioleta con longitud de onda de 200 nm.

Los resultados obtenidos de la caracterización del catalizador, muestran la morfología del dióxido de titanio mezclado con el óxido de aluminio o alúmina, el efecto que tiene ésta sobre el área superficial y si el sustrato se encuentra con un recubrimiento uniforme. Respecto al área superficial específica, se encontró que ésta aumentó de manera significativa, de 50 m²/g (área superficial específica del dióxido de titanio comercial) hasta 209 m²/g en los polvos obtenidos por sol-gel mientras que para el recubrimiento se obtuvo un área superficial de 109 m²/g y por difracción de rayos X se observa que las muestras del catalizador obtenido se encuentran en fase anatasa. Lo cual se corroboró con las bandas de radiación infrarroja del compuesto dióxido de titanio.

En lo que respecta a la actividad fotocatalítica del sistema propuesto en las reacciones de degradación de colorantes, el tiempo dentro del reactor fotocatalítico para que el color azul de metileno sufra degradación fue de 60 min y para el naranja de metilo 130 min, en ambos casos se alcanzó una degradación total del colorante. Por lo que el sistema propuesto tiene una eficiencia excepcional con respecto a otros sistemas fotocatalíticos reportados en la literatura.

Palabras clave:

Semiconductor

Fotocatalizador

Óxidos mixtos

Degradación

ABSTRAC

Through many years of research, it was discovered that the titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor and photocatalyzer effective chemical compounds to degrade pollutants through oxidation processes [1], which makes it suitable for the treatment of wastewater. One of the processes used widely for the synthesis of TiO_2 is the sol-gel.

One of the inconveniences to use titania as photocatalyzer is that it has a relatively low surface area and a poor structural stability at high temperatures, so the focus has been to the implementation of mixed oxides. For example, the addition of gamma alumina to titania produced using the method of sol-gel, it is thermally more stable and stabilizes the transition of the rutile phase anatase(4).

Substrate was used as a glass fiber type and commercial, they opted for the type of substrate because it is intended to obtain a greater surface area specific, compared with those authors who were used as substrate a borosilicate glass, this due to the fact that be glass fiber will have a greater contact area with the coating.

Once obtained the sun of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ - λ , originates with the coating using the immersion technique, new phrasings of 2-3 times with the aim of creating a multi-tier, continuing with the drying process at a controlled temperature of 100°C for 12 hr. It was subsequently submitted to the sintering in a muffle furnace with a heating ramp rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ until it reaches a temperature of 500°C for TiO_2 100 %, 600°C for $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% and 700°C for $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 20 %, with a dwell time of 2 hr.

The photocatalyzer was characterized using 5 techniques: scanning electron microscopy, and transmission, infrared spectroscopy, BET specific surface area, of X-ray diffraction. Finally, we studied the degradation that it presented the blue dye methylene and methyl orange, using a source of energy of ultraviolet light with a wavelength of 200 nm.

The results of the characterization of the catalytic converter, show the morphology of the titanium dioxide mixed with aluminum oxide or alumina, the effect of this on the surface area and if the substrate is coated with a uniform. With regard to the specific surface area, it was found that this increased significantly, from 50 m²/g (surface area of the specific commercial titanium dioxide) up to 209 m²/g in the powders obtained by sol-gel while for the coating was obtained a surface area of 109 m²/g and X-ray diffraction shows that the samples of the catalyst obtained are in anatase phase. This is corroborated with the bands of infrared radiation of the compound titanium dioxide. As regards the photocatalytic activity of the system proposed in the reactions of degradation of dyes, the time within the photocatalytic reactor for the color methylene blue suffer degradation was 60 min and for the methyl orange 130 min, in both cases was reached a total degradation of the dye. Therefore, the proposed system has an exceptional efficiency with respect to other photocatalytic systems reported in the literature.

Keywords:

Semiconductor

Photocatalyzer

Mixed oxides

Substrate

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Se establece la finalidad de la investigación y los aspectos formales relacionados con el objeto de estudio.

1 GENERALIDADES

El uso de tecnologías de oxidación avanzada se plantea como solución única para la destrucción de moléculas contaminantes en efluentes de aguas tratadas para poder hacerlas aptas para su descarga en ríos y lagos asegurando que éstas no sean dañinas para los seres vivos y aún para poder considerar el consumo humano.

Hoy en día la contaminación del agua, causada por productos químicos usados por la industria y agricultura es un grave problema; por lo que una de las áreas más activas dentro de la investigación ambiental es el desarrollo de métodos altamente eficientes para la eliminación de contaminantes. (1)

Nos encontramos en un punto crítico en cuestión de disponibilidad de agua ya que solamente 2.5% es agua dulce y de esta cantidad, cerca del 70% no está disponible para el consumo humano debido a que se encuentra en forma de glaciares o nieve.

Algunos contaminantes presentes en los efluentes líquidos de la industria papeleras son: fenoles compuestos clorados y compuestos orgánicos complejos.

En la actualidad, se emplean 4 etapas generales para el tratamiento de agua: 1) pretratamiento: proceso en el que se usan rejillas y cribas para separar sólidos de gran tamaño; 2) tratamiento primario: mediante la sedimentación de los materiales suspendidos en los efluentes, usando tratamiento físico o físico-químico; 3) tratamiento secundario: procesos biológicos y químicos; 4) tratamiento terciario: consiste en procesos físico-químicos con el fin de eliminar contaminantes específicos que no se pudieron remover con los tratamientos anteriores.

Las nuevas tecnologías emergentes permiten tanto la reducción del impacto ambiental global como la reducción de químicos para el tratamiento de estos procesos. Esto ha ocasionado un aumento en la demanda de semiconductores que satisfagan los estándares de eficiencia en cuanto a sus propiedades eléctricas y ópticas relevantes para la fotocatalisis, tales como la generación de pares electrón-hueco por absorción de fotones y la distribución de estados electrónicos en la superficie. y que, al mismo tiempo, eviten el aumento de costos de producción.

Por ejemplo, el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales cerámicos semiconductores más usados para varias aplicaciones, ya que posee excelentes propiedades ópticas (alto índice de refracción), estabilidad química y costo de producción significativamente bajo. Este material, se emplea en pigmentos de pinturas, plásticos y papel; así como en la cerámica, vidrios ópticos, cosméticos y además como una potencial herramienta para el tratamiento de cáncer. Actualmente, las partículas de Titania (o dióxido de titanio) se pueden aplicar como un material semiconductor avanzado en celdas solares, en materiales luminiscentes y en fotocátalisis por fotólisis del agua o de compuestos orgánicos y para acción bactericida.

La fotocátalisis es una prometedora tecnología para la purificación de aguas residuales pre-tratadas y no biodegradables, ya que el radical hidroxilo es una de las principales especies responsables de la inactivación de microorganismos (2). Algunas investigaciones indican la participación de otros ROS (especies reactivas por oxígeno), como H_2O_2 y O^- , estos reactivos pueden causar un daño fatal al microorganismo por la ruptura de las membranas celulares o bien atacando el DNA y RNA(2). Los fotocatalizadores han sido ampliamente utilizados para la descomposición de compuestos nocivos en el medio ambiente. Las reacciones fotocatalíticas permiten, en muchos casos, una degradación completa de los contaminantes orgánicos en las especies pequeñas. El semiconductor fotocatalítico más usado es la Titania, reconocida como una de las técnicas prometedoras para este propósito (3).

Aunque la Titania se ha conocido como el material más eficaz en la separación y procedimientos de la fotocátalisis, el área superficial relativamente baja y la pobre estabilidad de la estructura del óxido de titanio a altas temperaturas (es decir, la inestabilidad de la estructura de anatasa) es una de sus desventajas. Como lo demostraron Castro y col (1).

Por otro lado, se ha prestado mucha atención en las aplicaciones que contengan óxidos mixtos. Por ejemplo, la adición de gamma alúmina a la titania producida mediante sol-gel, es térmicamente más estable, además de que su presencia estabiliza la transformación de la fase anatasa a rutilo, como ha encontrado en los Ahmed y col(4). Por ello, una alternativa para superar los problemas de transformación de fase, como el de anatasa a rutilo a consecuencia de la temperatura y

a la estabilización de la estructura de porosidad obtenidas a altas temperaturas, es la unión de estos dos óxidos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1).

Esta clase de semiconductores son muy usados en dispositivos electrónicos debido a sus propiedades, tanto eléctricas como ópticas, ya que éstas pueden ser modificadas de forma amplia manipulando ya sea la cantidad de dopante, tratamientos térmicos y en general, manejando las condiciones de síntesis.

En lo que respecta al dopado, éste se refiere a la adición de pequeñas cantidades de impurezas (átomos diferentes a los del material base). Estas impurezas adicionan a la red cristalina electrones o huecos, que favorecen el aumento de la conductividad eléctrica. A un semiconductor con electrones extra se le denomina de tipo “n”, mientras que a uno con huecos extra se le denomina de tipo “p”. Si la cantidad de dopante es la óptima, la conductividad del semiconductor puede incrementarse hasta en 12 órdenes de magnitud (7).

Las rutas de síntesis no convencionales para la obtención de nanopartículas en sistemas de óxidos mixtos, tales como: precipitación, sol-gel, hidrotérmicas, etc., tienen control sobre las propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores. Al formar películas nanoestructuradas, el área superficial específica disponible para la reacción crece significativamente y las condiciones para el desempeño del fotocatalizador en la reacción, pueden diseñarse a través del control de los parámetros de depósito(5).

Esta investigación consta de cinco capítulos, a saber:

Capítulo I: INTRODUCCIÓN,

En este capítulo se establece la finalidad de la investigación y los aspectos formales relacionados con el objeto de estudio.

Capítulo II: MARCO TEÓRICO,

En este capítulo se realiza una revisión de los temas más importantes relacionados con los semiconductores empleados en los procesos de fotocátalisis, haciendo énfasis en el dióxido de titanio, síntesis química, así como métodos de obtención de películas entre otros temas relacionados.

Capítulo III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo describe el procedimiento empleado en la preparación del sol-gel, para los óxidos mixtos; el método de inmersión para la preparación de películas multicapa; el tratamiento térmico de cada una de las muestras sintetizadas; la caracterización estructural, morfológica y las pruebas de actividad fotocatalítica.

Capítulo IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos del desarrollo experimental y de las técnicas de caracterización, se hace una interpretación y discusión de los mismos así como del proceso fotocatalítico.

CONCLUSIÓN

En este apartado se indican los resultados obtenidos de los procesos primarios, secundarios y terciarios de la investigación siendo estos:

Primarios.- Proceso de síntesis

Secundarios.- Caracterización estructural

Terciario.- Proceso fotocatalítico

1.1 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad la contaminación de agua se ha convertido en una amenaza para el medio ambiente, pues año tras año disminuye la cantidad de agua potable disponible, el agua residual de diferentes industrias contiene impurezas tales como la lignina, compuesto orgánico que no se puede eliminar en su totalidad por tratamientos convencionales; por ello, en este proyecto se pretende obtener películas delgadas mediante la técnica de inmersión sol-gel para el recubrimiento de fibras de vidrio, con el propósito que éstas actúen como filtro y purificador de agua contaminada para este tipo de compuesto. El método de síntesis de las películas se basó principalmente en las características de la suspensión obtenida del proceso sol-gel así como del material que será sometido a la inmersión, este depósito será realizado a una temperatura

ambiente con la finalidad de evitar una rápida gelación. Obteniendo así distintas funcionalidades en las películas.

Existen otros procesos de purificación como es el caso de la desinfección solar de agua (SODIS). Dicho mecanismo consiste en la absorción de la radiación UVA y la inactivación térmica, mediante la exposición directa de estos rayos, los cuales pueden provocar daños en la membrana celular y retrasar la proliferación microbiana. La acción biocida de la radiación UVA se ha atribuido a la producción de especies reactivas oxígeno (ROS); generado a partir del oxígeno disuelto en el agua provocando una fotosensibilización de las moléculas en la célula, y/o de contaminantes de origen natural de cualquier materia orgánica disuelta, que puedan absorber los fotones de longitudes de onda entre 320-400 nm para inducir reacciones fotoquímicas(2).

Estudios realizados por Yu y col (6). demostraron que materiales mesoporosos de óxidos de metales en transición con estructuras macroporosas son de mucho interés como catalizadores potenciales y absorbentes, en parte porque los mesoporos intrínsecos texturales y sistemas de poros interconectados de las macroestructuras son capaces de transportar de manera eficiente las especies huéspedes.

Actualmente, las investigaciones se enfocan en realizar una fotocatalisis dentro del rango de luz visible, es por ello que se ha elegido el sistema titania-alúmina, que fue estudiado en una tesis previa por el grupo de trabajo de la Dra. Contreras (5), en la cual se probó que las películas fotocatalíticas de Titania-Alúmina eran transparentes y tenían actividad fotocatalítica bactericida al ser excitadas únicamente con luz en el espectro visible, también se probó que la adición de alúmina reduce la banda prohibida de la TiO_2 (5).

1.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO.

1.2.1 Objetivo general

Diseñar y producir un sistema de aplicación tecnológica directa y de bajo costo para llevar las tecnologías de oxidación avanzada (POA's) a la aplicación práctica de tratamiento de aguas contaminadas mediante la obtención de películas delgadas de óxido de titanio y titania-alúmina, sobre fibras de vidrio por el método de inmersión para que funcionen como recubrimientos fotocatalíticos.

1.2.2 Objetivos específicos

*Lograr un recubrimiento uniforme y continuo de titania-alúmina en las fibras de vidrio y diseñar el sistema de montaje de las mismas en el dispositivo de tratamiento de aguas para realizar el proceso de oxidación avanzada.

*Determinar el efecto del tamaño de poro así como su distribución en el área superficial y en las propiedades fotocatalíticas.

*Aumentar los valores óptimos de transmisión óptica de las fibras con las películas delgadas para llevar a cabo una rápida degradación.

*Obtener altos rangos de transformación fotocatalítica (mayores al 75%) con radiación en el espectro visible de luz en tiempos cortos de exposición.

*Probar la actividad de los fotocatalizadores en la degradación de dos contaminantes presentes comúnmente en aguas residuales industriales: azul de metileno y anaranjado de metilo.

1.3 HIPÓTESIS

La obtención de películas delgadas nanoestructuradas porosas de titania-alúmina mediante la técnica sol-gel por inmersión sobre fibra de vidrio permitirá llevar la tecnología de oxidación avanzada por fotocatálisis, a la aplicación directa de filtros purificadores de alta eficiencia, puesto que la Al_2O_3 reduce la banda prohibida del TiO_2 haciendo que el fotocatalizador se excite en presencia de luz visible con alta eficiencia y en tiempos cortos.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

Se realiza una revisión de los temas más importantes relacionados con la fotocatalisis

2.1 TEORÍA DE BANDAS Y SEMICONDUCTORES.

De acuerdo con la estructura de bandas electrónicas, los metales se caracterizan por tener bandas de valencia parcialmente llenas y los electrones en estas bandas originan la conducción eléctrica. De ahí la consideración de que los metales por naturaleza son *conductores*. Por otra parte, las bandas de valencia de los materiales *aislantes* están completamente llenas con electrones, por lo que su conductividad eléctrica es prácticamente nula. Finalmente, los *semiconductores* presentan una posición intermedia entre conductores y aislantes, ya que éstos tienen, a ciertas temperaturas, generalmente muy bajas, una banda de valencia completamente llena y una *brecha angosta* entre ésta y la siguiente banda vacía más alta, llamada la *banda de conducción*.(7)

Las estructuras de las bandas electrónicas determinan el comportamiento de semiconductores y aislantes, que se debe fundamentalmente al tamaño de la brecha de energía entre la banda de valencia llena y la banda de conducción vacía (Figura 2.1).

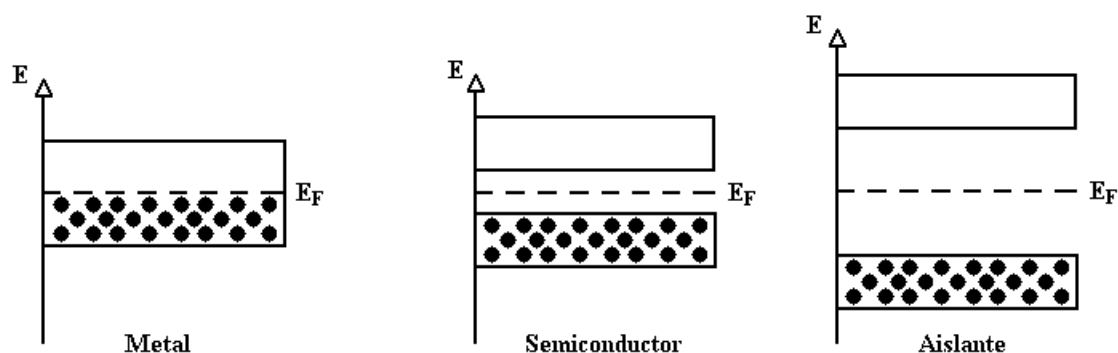


Figura 2. 1 Diagramas simplificados de estructuras de banda de un metal, semiconductor y aislante. Los valores típicos de la brecha: 0 eV en metales, 0.5 – 5.0 eV en semiconductores y 5.0 eV o mayor en aislantes.(7)

El nivel de Fermi de un metal está dentro de una banda de energía y es el rango de energías electrónicas permisibles. Un metal, tiene por lo general estados electrónicos vacíos adyacentes a estados ocupados.

El nivel de Fermi de un aislante está dentro de una brecha de energía, un rango de energías electrónicas *prohibidas*. Un aislante tiene una banda inferior de estados ocupados llena separada por una brecha de energía, de una banda superior de estados

permisibles vacía. Ni la banda inferior completamente llena ni la banda superior completamente vacía pueden conducir la corriente eléctrica (7, 8).

El nivel de Fermi de los semiconductores está casi siempre dentro de una brecha de energía. Sin embargo, la brecha de energía normalmente no es muy grande. Ya sea que la banda de energía inferior (llamada banda de valencia) no esté completamente llena, permitiendo la conducción de la corriente eléctrica por los huecos, o que la banda de energía superior (llamada banda de conducción) no esté completamente vacía, permitiendo la conducción por electrones, o ambos (8).

Debido al traslape de bandas, las bandas de valencia así como las de conducción de los semiconductores, consisten de estados mezclados (híbridos) s y p . Los ocho estados más altos $s + p$ (dos estados s y seis p)¹ se dividen en dos bandas separadas ($s + p$), cada una de las cuáles consiste de un estado s y tres p (Figura 2.2). El estado s más bajo puede acomodar un electrón por átomo, mientras que los tres estados p más bajos pueden acomodar tres electrones por átomo. La banda de valencia puede, por lo tanto acomodar $4N_a$ electrones. (Lo mismo es cierto para la banda de conducción). Por ejemplo, debido a que el germanio y el silicio poseen cuatro electrones de valencia por átomo (ambos pertenecen al grupo IV de la tabla periódica), la banda de valencia está completamente llena con electrones y la banda de conducción permanece vacía.

Todos los metales que tienen enlaces caracterizados por compartir electrones en la banda de conducción, (enlaces metálicos) tienen en común las bandas híbridas mencionadas anteriormente (Figura 2. 2). Una importante diferencia es la magnitud de la brecha de energía, E_g , entre la banda de conducción y la banda de valencia.

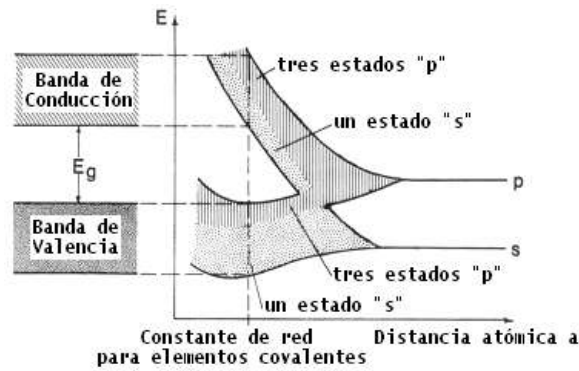


Figura 2. 2.- Niveles de energía bien definidos, ampliándose a bandas, y traslape de bandas con la reducción de la distancia atómica para elementos covalentes.(8)

Como puede verse de la Tabla II.1, las brechas de energía para los elementos del grupo IV disminuyen con el incremento del número atómico.

Tabla II.1.- Brechas de energía en semiconductores a 0°K.(7)

Material	Eg (eV)
C (diamante)	5.48
Si	1.17
Ge	0.75
Sn (gris)	0.08
GaAs	1.5
GaP	2.32
GaSb	0.81
InSb	0.23
SiC	3.0
$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ joules}; \text{rango de luz visible } 2^{-3} \text{ eV}$	

2.1.1 Semiconductores intrínsecos.

Los semiconductores llegan a ser conductores a elevadas temperaturas. En un semiconductor intrínseco, el mecanismo de conducción es predominado por las propiedades del cristal puro. Para que un semiconductor llegue a ser conductor, los electrones tienen que ser excitados de la banda de valencia a la banda de conducción donde pueden ser acelerados por un campo eléctrico externo. Igualmente, los huecos

electrónicos que son dejados atrás en la banda de valencia contribuyen a la conducción. Éstos migran en la dirección opuesta a los electrones (Figura 2.3). La energía para la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es una consecuencia de la energía térmica. Los electrones son transferidos de una banda a la siguiente por transiciones interbanda (7, 8).

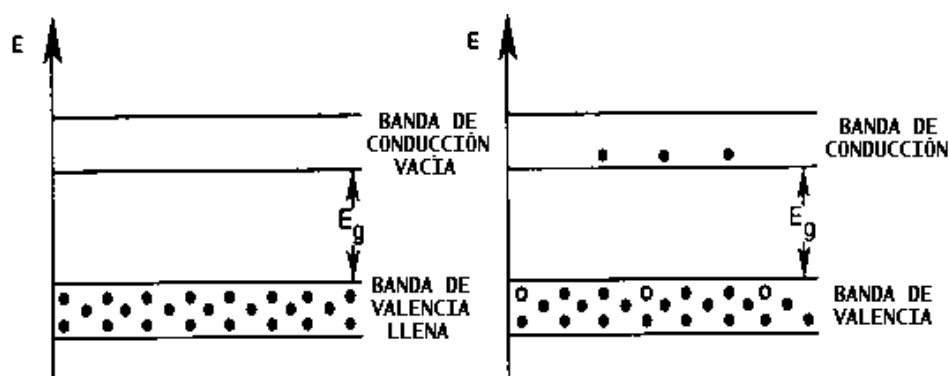


Figura 2. 3.- Diagrama de estructura de bandas de un semiconductor intrínseco al cero absoluto (0 °K), cuando la banda de conducción está vacía, y a 300 °K cuando algunos electrones han sido térmicamente estimulados a la banda de conducción. El número de electrones en la banda de conducción depende del tamaño de la brecha de banda E_g y la temperatura.(7)

2.1.2 Semiconductores extrínsecos.

2.1.2.1 Donadores y receptores.

En los semiconductores intrínsecos solamente un número muy pequeño de electrones contribuye a la conducción de la corriente eléctrica. En la mayoría de los semiconductores, sin embargo, un número considerablemente más alto de portadores de carga está presente. Estos se introducen por dopantes, es decir, adicionando pequeñas cantidades de impurezas al material semiconductor. En la mayoría de los casos, elementos del grupo III o V de la tabla periódica se utilizan como dopantes. Estos reemplazan algunos átomos de la red regular en una manera substitucional (8).

Lo anterior, se puede visualizar con un ejemplo sencillo: consideramos el caso donde una pequeña cantidad de fósforo, por ejemplo, 0.0001 %, se adiciona al silicio. El fósforo tiene cinco electrones de valencia, es decir, un electrón de valencia más que el silicio. Cuatro de estos electrones de valencia forman enlaces de pares electrónicos regulares con sus átomos de silicio vecinos (Figura 2.4). El quinto

electrón, sin embargo, está solo libremente ligado al fósforo, es decir, la energía de enlace es aproximadamente 0.045 eV. A temperaturas ligeramente elevadas este electrón llega a disociarse de su átomo y fluye a través del cristal como un electrón de conducción cuando se aplica un voltaje. Los electrones extra de este tipo son llamados “**electrones donados**”. Ellos ocupan la banda de conducción de un semiconductor, de este modo contribuyen al proceso de conducción (10).

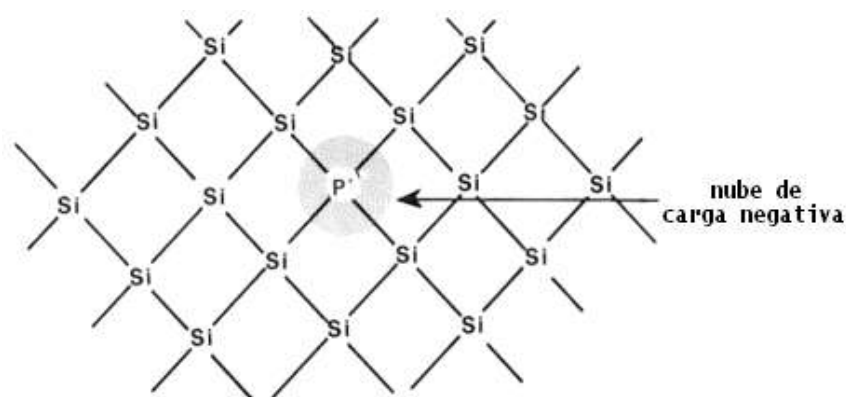


Figura 2.4. Representación bidimensional de la red de silicio. Un átomo de impureza del grupo V de la tabla periódica (P) reemplaza a un átomo de silicio. La nube de carga alrededor del átomo de fósforo es consecuencia del electrón extra del fósforo. Cada par electrónico entre dos átomos de silicio constituye un enlace covalente (comparten electrones). Los dos electrones de tal par son indistinguibles, pero deben tener spin opuesto para satisfacer el principio de Pauli. (8)

Los elementos donadores típicos en semiconductores impuros son P, As y Sb. Cuando se adicionan en pequeñas cantidades (ppm) contribuyen con un electrón extra el cuál reside en la banda de conducción. El mecanismo de conducción es predominado por portadores de carga negativa (electrones), y el material se le llama un **semiconductor tipo n** (7) donde:

$$N_e \gg N_h$$

Una consideración similar se hace con las impurezas del tercer grupo de la tabla periódica (B, Al, Ga, In). Estos poseen un electrón menos que el silicio y, por lo tanto, introducen una nube de carga *positiva* dentro del cristal alrededor del átomo de impureza. El mecanismo de conducción en estos semiconductores con impurezas *receptoras* es predominantemente por portadores positivos (huecos) los cuáles se introducen en la banda de valencia. Estos son llamados por lo tanto **semiconductores tipo p**, donde:

$$N_h \gg N_e$$

2.2 FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis heterogénea es el proceso en el cual a través de la utilización de catalizadores (óxidos semiconductores) y energía electromagnética (UV, visible o infrarrojo), se generan radicales oxidantes ($O^\cdot$, $HO_2^\cdot$ y $OH^\cdot$), responsables de la degradación de contaminantes.

El proceso en el que la luz y un catalizador aceleran una reacción química se conoce como fotocatalisis, definido como “reacción catalítica que involucra la absorción de la luz por parte de un catalizador o un sustrato”

El proceso fotocatalítico se describe en 5 etapas independientes:

1. Transferencia de reactivos a la superficie del catalizador
2. Adsorción de al menos uno de los reactantes
3. Reacción en la fase adsorbida
4. Desorción de productos
5. Remoción de los productos en la región de interfase.

En la Figura 2.5 se presenta un esquema en el que, se muestra el *band gap* de la Titania pura, recordando que para poder llegar a tener una generación de huecos es necesario que la energía de excitación sea mayor a los 3.24 eV. Para tener el intercambio de electrón/hueco lo que nos producirá los radicales oxidantes.

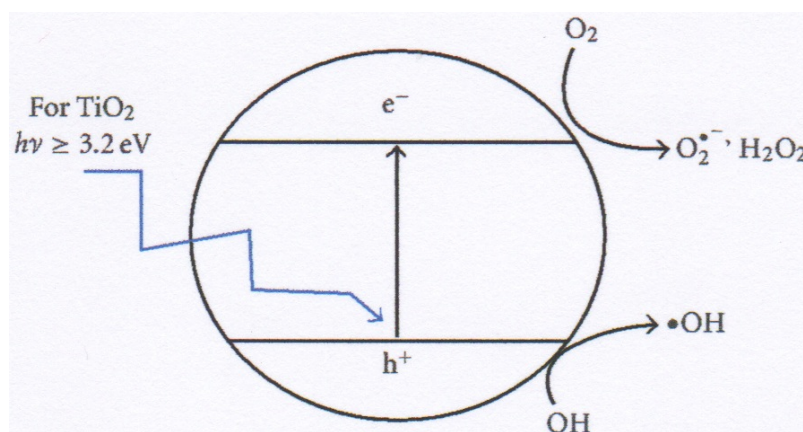
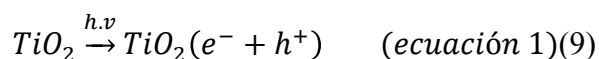


Figura 2.5 Representación esquemática de un mecanismo de fotocatalisis en partículas de dióxido de titanio.

Los semiconductores: TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS actúan como sensibilizadores del proceso redox inducido por luz, esto provocado por su estructura electrónica, poseen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. La absorción de fotones ($h\nu$) mayor que E_g , promueven la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (e^-) produciendo huecos por cada salto de los electrones excitados a la banda de valencia (h^+). Como ya se ha mencionado, el dióxido de titanio se ha convertido en el fotocatalizador más usado por excelencia debido a su elevada estabilidad y poder oxidante (10).

2.2.1 Procesos de oxidación avanzadas (POA'S)

Los procesos de Oxidación Avanzada (POA's) están basados en procesos físico-químicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante ataque a enlaces estructurales de compuestos orgánicos contaminantes. Para realizar esta reducción, es necesario la generación de especies transitorias oxidantes, como es el radical hidroxilo ($\text{OH}^\cdot$), con un potencial redox de 2.8 eV. Algunos ejemplos de POA's son los tratamientos con ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiaciones UV y reacciones fotocatalíticas con TiO_2 .

2.2.2 Descripción del TiO_2

El TiO_2 existe en tres formas cristalográficas, anatasa con una estructura octaédrica, rutilo con una estructura tetragonal y brookita con una estructura ortorrómbica, pero en fotocatalisis sólo se emplean la anatasa y el rutilo.

En el rutilo y la anatasa, se tiene una estructura hexagonal con la mitad de los huecos octaédricos ocupados por iones Ti^{4+} . El número de coordinación del titanio en la celda unitaria es de 6 y para el oxígeno de 3. Se indican en la Figura 2.6 la estructura cristalina de las fases del TiO_2 .

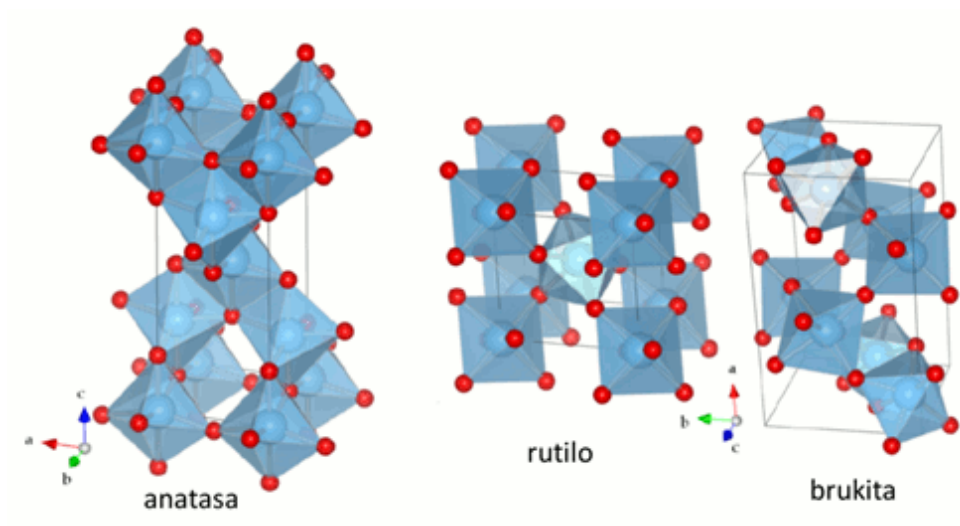


Figura 2.6 Estructuras conocidas de titania.

El TiO_2 es un semiconductor cuyo valor de la banda de energía prohibida es de 3.2 y 3 eV para sus fases cristalinas anatasa y rutilo, respectivamente (5, 9). Para que exista un proceso fotocatalítico, éste se logra irradiando al TiO_2 con luz ultravioleta cuya energía es de 3.26 eV(5). Esto es una desventaja del TiO_2 como fotocatalizador debido a la absorción de luz UV en una región de longitud de onda $\leq 387\text{nm}$.

En ambas estructuras, cada átomo de titanio está en el centro de un octaedro de átomos de oxígeno. Cada oxígeno tiene tres átomos de titanio coplanares envolventes.

La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas ($<600^\circ\text{C}$). De acuerdo a Mendoza-Anaya y col (10). Se ha reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400 y 1000°C dependiendo de la microestructura de los polvos de anatasa, y del contenido de impurezas.

Si consideramos la radiación solar para el proceso fotocatalítico solo es aprovechada en un 5 % (9), una manera de extender este rango o bien de disminuir el *band gap* de 3.25 eV es mediante el dopaje de iones metálicos.(11). De acuerdo a Barajas-Ledesma (5); si el dopaje se realiza con elementos trivalentes del grupo III, la estructura que se obtiene se denomina semiconductor tipo p. Al introducir impurezas de este tipo, se originará un defecto de electrones generando huecos, creando una banda suplementaria y por lo tanto un nivel de energía aceptor.

Aunado a esto, el tamaño de grano posee una fuerte influencia, pues al disminuir su tamaño se aumenta la razón área superficial/volumen, incrementándose el contacto con la sustancia a degradar, aumentando la energía del ancho de banda, sin embargo para la Titania este se mantiene estable hasta tamaños de 3 nm.

2.2.3 Descripción de la Alúmina

La estructura de la alúmina está basada en un empaquetamiento hexagonal compacto representado por la fase α (trigonal), κ (ortorrómbica), y g (hexagonal); aunque también se presentan algunas fases monoclinicas: θ' , θ'' y g . Dependiendo de la estructura de los precursores de la alúmina.

Los hidróxidos de aluminio (HA) y los oxihidróxidos de aluminio (OHA) son, generalmente, sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de alúminas metalúrgicas y cerámicos.

Las temperaturas de transformación de fase dependen del tamaño del cristal, grado de cristalinidad y temperatura de calentamiento y de la presencia o ausencia de micro-porosidad en la fase precursora. Para la alfa-alúmina la temperatura de sinterización va de los 1400° a los 1600°C.

La alúmina posee propiedades catalíticas convencionales, no-fotocatalíticas de gran aplicación considerado como un cerámico de alta tecnología, debido a sus buenas propiedades mecánicas. Por otro lado, la g -alúmina es la fase catalítica más utilizada (5). La alúmina es un catalizador ampliamente usado aprovechando su gran área superficial, y sus excelentes propiedades como soporte.

2.3 CONTAMINANTES DEL AGUA: LIGNINA, AZUL DE METILENO Y ANARANJADO DE METILO.

Existen diferentes sustancias orgánicas contaminantes de efluentes acuosos en las cuales ha sido probada su degradación mediante fotocalizadores a base de titania pura o se ha adicionado con óxidos mixtos. Como ejemplo presentamos tres cuya degradación ha sido probada por diferentes autores: La lignina es el tercer componente fundamental de la madera, presentándose entre el 15% y 35% de su peso.

La lignina se forma por la extracción irreversible del agua de los azúcares, formando compuestos aromáticos (no carbohidrato). Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Este componente de la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas y posee un importante papel en el transporte interno del agua, nutrientes y metabolitos. Proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera.

La lignina es difícil de degradar por procesos biológicos, se encuentra en los efluentes de agua de desecho de la industria papelera, lo que provoca una alta concentración de materia orgánica disuelta. Si no se remueve en los procesos de tratamiento de agua, la lignina puede traer serios problemas debido a su baja biodegradabilidad y alto color, además de que su descomposición natural es tardada y resulta en la formación de fenoles, aldehídos, cetonas, metanol y ácidos carboxílicos. Se suele verter colorantes para la disminución del color de la lignina, sin embargo esto trae como consecuencia la formación de productos clorados tales como policlorinatos de bifenilos (PCBs), más contaminantes aún que la lignina. La figura 2.6 presenta la compleja estructura de la molécula de la lignina.(2,7,12)

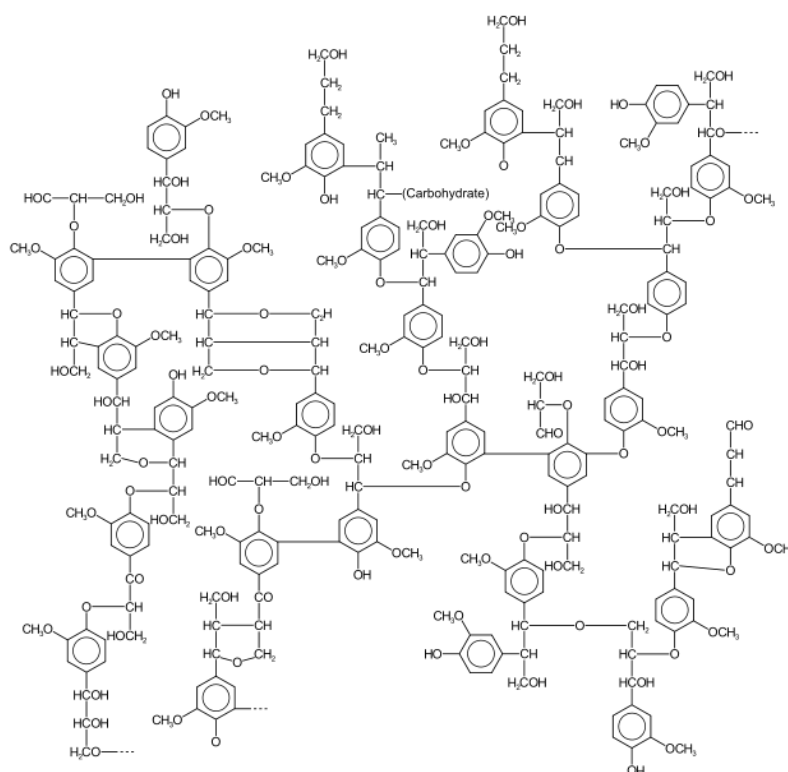


Figura 2.7 Estructura de la Lignina

El azul de metileno es un compuesto que colorea intensamente el agua aún a concentraciones de unos pocos miligramos por litro, cuya degradación por fotocátalisis ha sido ya tratada (13). La fórmula molecular del azul de metileno usado es $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (P.M. = 320.87g/g-mol) y su estructura molecular se muestra en la Figura 2.8

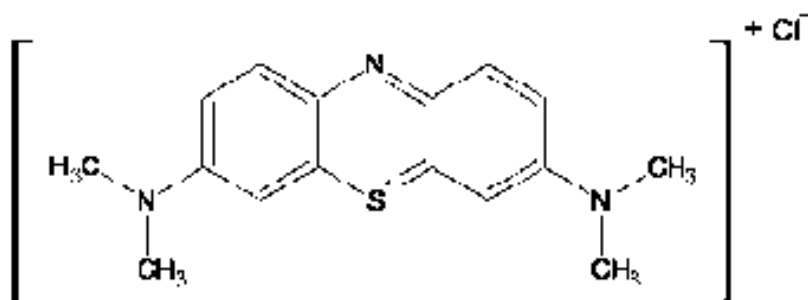


Figura 2.8 Estructura del Azul de metileno

El naranja de metilo (NM) es una sustancia orgánica utilizada como colorante en la industria textil y como indicador ácido – base. Su fórmula se presenta en la Figura 2.8 Se ha demostrado que esta sustancia no es biodegradable cuando está presente en aguas y es por esta razón que la fotocátalisis heterogénea se propone como alternativa para su eliminación de efluentes acuosos. (14)

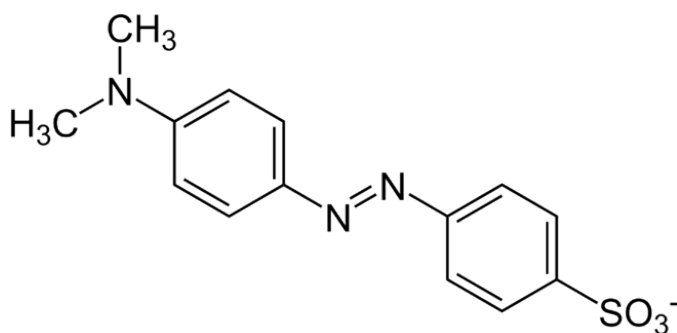


Figura 2.9 Estructura del anaranjado de metilo

2.4 ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

La distribución energética del conjunto de ondas electromagnéticas, dividido en regiones, se presenta en la tabla II.2.

Tabla II.2 Regiones del espectro electromagnético

REGION	FRECUENCIA(Hz)	Longitud de onda (m)	Energia del fotón (eV)
Rayos Gamma	10^{22} - 10^{19}	10^{-11} - 10^{-14}	10^{10}
Rayos -X	10^{17} - 10^{20}	10^{-8} - 10^{-11}	10^5
Ultravioleta	10^{15} - 10^{17}	10^{-6} - 10^{-8}	10^3
Visible	10^{14} - 10^{15}	4×10^{-6} - 7×10^{-6}	1
Infrarrojo	10^{11} - 10^{14}	10^{-3} - 10^{-5}	10^{-3}
Microondas	10^9 - 10^{11}	10^5 - 10^{-3}	10^{-5}
Ondas de radio	10^3 - 10^9	10^7 - 10^5	10^{-10}

En esta investigación se irradiarán las muestras con UV y visible únicamente.

2.5 MATERIALES MESOPOROSOS

Los poros están clasificados por la IUPAC de acuerdo al tamaño de diámetro en: microporos (< 2 nm), mesoporos (2 nm- 50 nm) y macroporos (> 50 nm) (5). Una de las características principales de estos materiales es el incremento de la transferencia de masa debido a su alta área superficial, traducándose esto en una fotocatalisis más efectiva. Para lograr la formación de estructuras mesoporosas en ocasiones se hace uso de templantes, agentes direccionantes o surfactantes. Siendo este último una estructura central en torno a la que se formará una segunda estructura que se consolida formando una matriz, de manera que al ser removido por calcinación, se creará una cavidad con la configuración que el surfactante imprimió.

2.6 MÉTODO DE SÍNTESIS

2.6.1 Síntesis sol-gel

El método de síntesis sol-gel se descubrió a finales del siglo XIX pero se estudió a fondo a fines de los años 30. Y en los años 70 se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas, ni de fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de pureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y buena resistencia térmica a baja temperatura comparada con los métodos tradicionales. Posteriormente, el método de sol-gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvo con un tamaño de partícula nanométrico.

El método de sol-gel es empleado para obtener nanopartículas de óxidos metálicos, el cual es un método económico y relativamente fácil. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Un gel es una red de material sólido conteniendo un componente líquido, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso. Es considerado como el método de la síntesis moderna más utilizado y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y policondensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas, el tamaño de las partículas suspendidas en la suspensión coloidal (sol) son del orden de 1–1000 nm, de este sol se forma un sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual(4). Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general, aún se tienen solvente y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. Los pasos a seguir para la obtención de un material cerámico por esta ruta se resumen en:

1. Preparación del sol
2. Hidrólisis
3. Condensación
4. Gelificación
5. Envejecimiento
6. Secado
7. Estabilización y densificación

2.7 PROCESO DE INMERSIÓN

El origen de la técnica de inmersión data de los trabajos de Landau y Levich(15). La técnica por inmersión es una forma usual de reproducir películas delgadas. Dichas películas son aplicadas sobre un sustrato plano o cilíndrico (16).

El proceso de inmersión consta de 5 pasos:

1. Inmersión: El sustrato se introduce en la solución del material de recubrimiento a una velocidad constante.
2. Inicio: El sustrato permanece en la solución por cierto lapso de tiempo hasta que este se comienza a elevar.
3. Deposición: La capa delgada se deposita en el sustrato mientras se extrae de la solución. La extracción se realiza a una velocidad constante para evitar sacudidas. La velocidad determina el espesor de la capa del recubrimiento (una velocidad de extracción mayor produce una capa de recubrimiento más gruesa).
4. Drenado: El exceso de líquido se drena de la superficie.
5. Evaporación: El solvente se evapora del líquido, formando la capa delgada. En el caso de solventes volátiles tales como alcoholes, la evaporación comienza durante las etapas de deposición y drenaje.(17)

2.8 APLICACIÓN DE TiO_2 COMO FOTOCATALIZADOR

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

Merino (16) realizó una investigación sobre la síntesis y caracterización de películas delgadas de compósitos formados con una matriz de Titania con la incorporación de iones de cobalto, erbio y europio usando el proceso sol-gel para su preparación y la técnica de inmersión, como método de depósito, sobre sustratos de vidrio y silicio. Así mismo, Merino indica que al crear un gel a un $\text{pH}=7$ (neutro) se obtuvieron tamaños de partículas entre 20-100 Å obteniendo un gel con poros grandes y pequeños. El efecto de dopar con los iones de Co, Er y Eu la matriz de Titania es analizar los cambios en las propiedades ópticas.

Por otro lado, Habibpanah y col (3). basaron su investigación en la formación de membranas mediante el compuesto titania-alúmina por el proceso sol-gel. A diferentes temperaturas de sinterización dependiendo de la concentración de dopante (Alúmina), indicó que la fase anatasa es retardada a altas temperaturas, ocasionada por la impureza de alúmina, tomó dos métodos para el proceso sol-gel; co-hidrólisis (CH) y el método de coloides por separación (SP). Identificaron que aquel sistema con dopante aumenta el área superficial específica en relación aquel que no tiene impureza.

De acuerdo a y col (1) una solución hidrotérmica básica suave, favorece al crecimiento de la fase anatasa y aumenta el tamaño del cristalito comparado con los medios neutros y ácidos. Esto debido a la rápida nucleación de la anatasa. Al aumentar la temperatura se dio cuenta que el tamaño del cristal aumenta y con ello el área superficial disminuía.

Choi y col (18), trabajaron en compósitos mesoporosos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes composiciones de solución a diferentes temperaturas, mediante el proceso sol-gel y el proceso de goteo de aceite. Utilizaron una capa de aceite de parafina con la finalidad de crear gránulos esféricos del gel húmedo por tensión superficial. El tamaño de cristalita que obtuvieron fue de 2 nm para la composición TiO_2 75% Al_2O_3 25 % (TA0.25), los gránulos incrementan lentamente de 4.3 nm a 8.5 nm cuando se incrementa la temperatura de calcinación de 450 °C a 750 °C el tamaño de cristalita

aumenta rápidamente para las composiciones TA0.50 y TA0.75. Identificaron que el aumento de la concentración de TiO_2 es un factor crítico para las propiedades y forma del grano, así como la desviación en la forma de las esferas con propiedades mecánicas débiles.

Estos autores presentan una similitud entre ellos en relación a los tiempo de calcinación, pues al tener el dióxido de titanio puro, la transición de la fase anatasa-rutilo ocurre en intervalos de temperatura entre los 400°C y los 500°C . Sin embargo, esta transformación de fase puede ser retardada al ser dopada por distintos iones. El dióxido de titanio ha sido dopado con metales de transición ya que éstos pueden ampliar la respuesta espectral, en el rango del visible, de las partículas de óxido metálico.

Además, en el proceso de la presente investigación se busca tener una gran área superficial y una distribución de tamaño de grano pequeña. Por ello, se tendrá control tanto en las temperaturas como en los tiempos de calcinación.

Por otro lado Periyat y col (19) mostraron que la solubilidad de la sílice en la matriz de la Titania es hasta del 15% mol, esto es porque el radio iónico del Si^{4+} de 0.042 nm es 0.026 nm más pequeño que el radio iónico del Ti^{4+} sin embargo, en porcentajes superiores al 20% mol, los picos de difracción debidos a la fase de la sílice también aparecen junto con los picos del óxido de titanio indican su segregación. En su estudio obtuvieron el 100% de la fase anatasa con un dopaje del 15% de sílice a una temperatura de calcinación de 1000°C . Los espectros UV-Vis se midieron para determinar las propiedades de absorción óptica de los óxidos mixtos Si-Ti y muestras puras de óxido de titanio.

Con este porcentaje de dopante y a una temperatura de calcinación de 500°C se alcanzó un área superficial de $187.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Teniendo un incremento notorio en la absorción, como se muestra en la Figura 2.10.

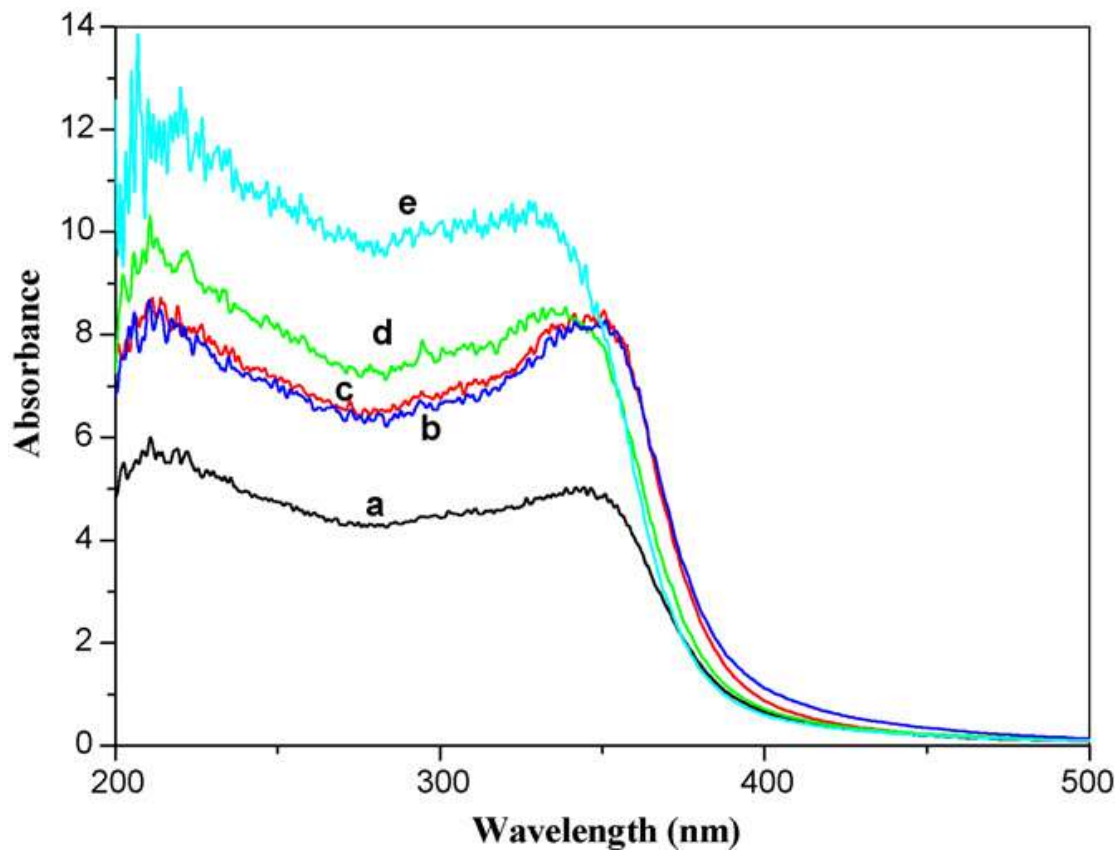


Figura 2.10 Espectros de reflectancia difusa de TiO_2 y los óxidos mixtos Si-Ti muestras a 500 °C: (a) TiO_2 , (b) 1 mol% SiO_2 , (c) 2 mol% SiO_2 , (d) 5 mol% SiO_2 and (e) 15 mol% SiO_2 . (19)

Alem y col (20) se enfocaron en la preparación de membranas de óxido de titanio multicapa para aplicaciones fotocatalíticas mediante el proceso sol gel. Donde dejaron envejecer el coloide por 72 hr, buscando un aumento en la viscosidad del gel.

La formación de la membrana se llevó a cabo mediante el proceso de inmersión. La membrana obtenida de óxido de titanio multicapa se secó a temperatura ambiente durante 24 h. El proceso de secado se continuó en aire durante 1 hora a 30°C seguido por 3 horas a 40°C. La membrana se calcinó posteriormente durante 1 hora a diferentes temperaturas en el rango de 450 °C a 800°C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/h. Obteniendo la fase anatasa a una temperatura de calcinación de 700°C

El tamaño de cristalita óptima para la fase anatasa con el fin de obtener la fotoactividad más alta posible esta en el rango de 8 a 10 nm. La fotoactividad de la membrana multicapa es de aproximadamente 60% mayor que la de la membrana monocapa. Esto se representa en la fig. 2.11

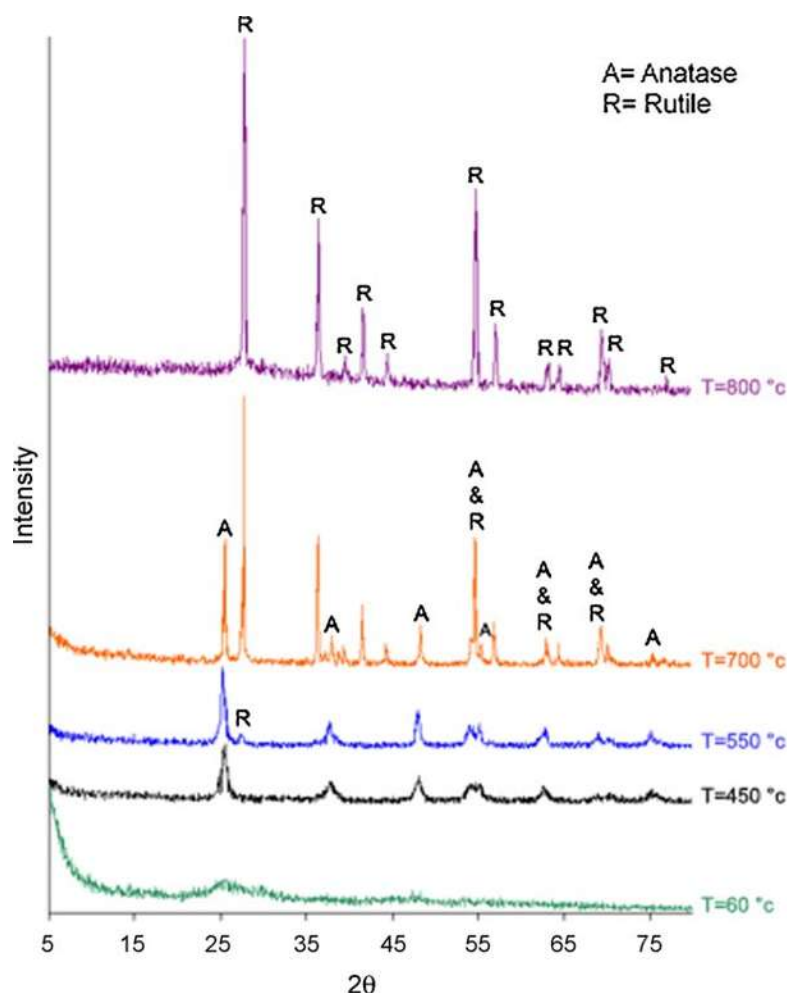


Figura 2.11 Diagramas de DRX de la capa superior que muestra la transformación de fase en anatasa (A) y rutilo (R) después del proceso de calcinación durante 1 hora a 60, 450, 550, 700, 800 °C. (20)

Dholam R y col (21) sinterizaron películas delgadas mediante pulverización catódica de radio frecuencia (RF) y sol-gel con el fin de estudiar la diferencia entre la deposición física y química en las muestras. Teniendo como resultado que por el método sol-gel se obtienen únicamente cristales pequeños de la fase anatasa mientras por el método de pulverización catódica se observan picos de difracción del rutilo.

Sin embargo, las películas formadas mediante el método sol-gel presentan un espesor de 135 nm mientras que para la pulverización catódica se encuentra entre 30-50 nm.

Song y col (22) demostraron que la incorporación de Ti provoca una pequeña disminución en el área superficial de la alúmina, y en el volumen de poros, lo que indica una buena distribución de Ti en la superficie y algunos de los poros más pequeños se pierden mientras que algunos poros más amplios se crean.

Otros procesos como el tratamiento hidrotérmico provee una ruta fácil para el control del crecimiento de grano, morfología de la partícula, microestructura, composición de la fase y las propiedades químicas de la superficie, ajustando de manera experimental parámetros como temperatura, presión, duración del proceso, concentración química de las especies y los valores de pH de la solución (23) . En la tabla II.3 se muestran las propiedades cristalográficas para el TiO_2 .

Tabla II.3. Efectos del tiempo hidrotérmico sobre las propiedades físicas del polvo TiO_2 (23)

Tiempo (h)	Fase	^bS_{BET} (m²/g)	^cVolumen Poro(cm³/g)	^cAv. Poro tamaño(nm)	^dPorosidad %	^eTamaño Cristal(nm)
1	A	260.0	0.409	4.67	64.6	6.8(1.50)
3	A	203.8	0.378	7.41	59.5	7.1(1.73)
5	A	192.6	0.373	6.50	59.3	7.7(1.71)
10	A	185.6	0.364	7.84	58.6	9.1(1.98)
24	A	134.4	0.286	8.52	52.7	9.4(2.24)

^b El área superficial BET fue determinada por múltiples puntos BET método usado en la adsorción de datos P/P_0 en un rango de 0.05 a 0.3.

^c Volumen de poro y tamaño promedio de poro fueron determinados por adsorción de nitrógeno en volumen a $P/P_0=0.994$.

^d La porosidad es estimada del volumen de poro determinado, usando la desorción a $P/P_0=0.994$.

^e El tamaño promedio del cristal de TiO_2 fue determinada usando XRD usando la ecuación de Scherrer.

De acuerdo a Celik y col (24) mediante la técnica de sol-gel se pueden formar películas delgadas del compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sobre un sustrato de vidrio para aplicaciones fotocatalíticas, obteniendo una buena homogeneidad. Mediante el análisis de la microestructura demostraron que la morfología superficial de las películas mejora con la cantidad de dopante Al_2O_3 así como el espesor, aumentando los defectos superficiales. En las propiedades ópticas, la absorción pasa del rango UV al visible cuando se incrementa la cantidad de dopante Al_2O_3 . Encontrando una

actividad fotocatalítica en la descomposición de azul de metileno teniendo éste una absorbancia máxima en una longitud de onda de 664 nm.

Se dieron cuenta que, al tener un control del pH, se tiene una influencia en la formación de la estructura tridimensional polimérica del gel durante el proceso de gelación. Mientras que las estructuras ramificadas o clusters se forman aleatoriamente en condiciones ácidas, los clusters separados se forman en soluciones que muestran pH's básicos.

En los estudios realizados por Dong y col. (25), indicaron que al tener un compuesto mesoporoso del TiO_2 en fase anatasa dopado con SiO_2 , se incrementa el área superficial específica así como la actividad fotocatalítica. Comparando con el TiO_2 P25, teniendo un control en el pH de 2.0, siendo este pH ácido lo que dará aglomerados aleatorios como lo indicó Celik (24), teniendo lugar la reacción fotocatalítica abajo de una irradiación de luz UV de una lámpara de mercurio de baja presión de 25 W con una longitud de onda (λ)= 254 nm.

2.9 ANTECEDENTES Y METAS CIENTIFICAS

Las metas a alcanzar en este proyecto son lograr una buena adherencia del recubrimiento en los distintos sistemas Titania pura, y Titania-Alúmina, mantener la fase anatasa en las distintas temperaturas de calcinación así como un tamaño de partícula pequeño dentro del rango 50-300 nm lo cual resultará en un área superficial mayor y en un mejor comportamiento fotocatalítico.

En la literatura (3, 18-20) se maneja un rango de calcinación a partir de los 400°C donde el TiO_2 comienza a cristalizar en fase anatasa manteniéndose así hasta llegar a los 600°C pues se comienza la transición anatasa-rutilo, sin embargo también se demostró que al dopar a la Titania con Alúmina, ésta última posee una alta estabilidad a altas temperaturas con lo que se pretende retardar esta transición. Estudios realizados (1) han demostrado que a altas temperaturas, 800°C, aún podemos mantener sólo la fase anatasa utilizando tetracloruro de titanio TiCl_4 como material inicial directo.

De acuerdo a la literatura mediante el método sol-gel se puede alcanzar un área superficial entre $187.3 \text{ m}^2/\text{g} - 240 \text{ m}^2/\text{g}$ en un rango de temperatura de calcinación que va de los $500^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$, por lo cual esta área superficial es la que se pretende alcanzar, con una porosidad del 47% y una distribución de tamaño de poro de 2 a 8 nm, de acuerdo a Choi y col (18), mediante el compuesto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ podemos lograr estas características.

Se ha mostrado que el TiO_2 puro se excita o absorbe luz en la región de UV, es decir menos de los 382 nm. Wenjie Ren y col (26) demostraron que al dopar TiO_2 con carbón disminuía la brecha de energía de la fase anatasa, absorbiendo más luz en el rango de 400-450 nm, indicando que este método extiende el rango de absorción a la luz visible.

En este proyecto se pretende como meta desarrollar un sistema fotocatalítico con actividad en el rango visible con alta área superficial específica y con estructura porosa nanométrica para lograr resultados óptimos en la degradación de especies contaminantes en aguas residuales tratadas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Elaboración de sol mediante la ruta química sol-gel, procesos de inmersión y tratamientos térmicos para los recubrimientos.

3.1 RUTA DE SÍNTESIS

La Figura 3.1 muestra de manera general el procedimiento realizado en este trabajo de investigación, presentando la ruta de síntesis química para la obtención de películas de los sistemas TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y las técnicas a usar para su caracterización general. El desarrollo experimental para obtener los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se basa en las siguientes etapas:

- 1) Caracterización estructural de la fibra de vidrio
- 2) Proceso sol-gel
- 3) Proceso de inmersión
- 4) Síntesis de los recubrimientos sobre la fibra de vidrio
- 5) Caracterización estructural de los recubrimientos
 - 5.1) Difracción de rayos x
 - 5.2) Microscopio electrónico de barrido
 - 5.3) Microscopia electrónica de transmisión
 - 5.4) Infrarrojo
- 6) Pruebas de degradación

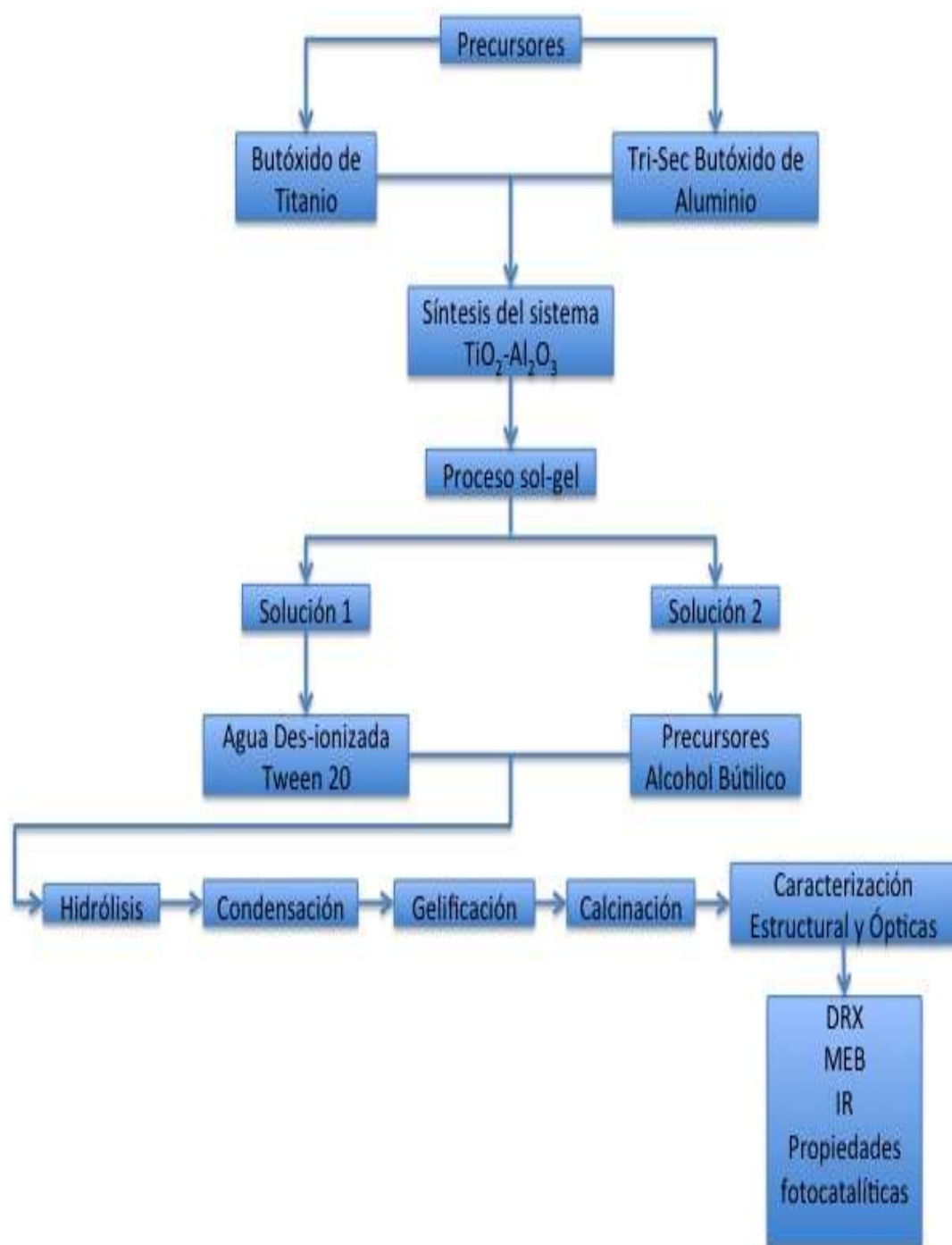


Figura 3.1 Diagrama del Desarrollo Experimental

3.2 COMPOSICIÓN DE LA FIBRA DE VIDRIO Y MALLA DE ACERO INOXIDABLE

Se prepararon sustratos de fibra de vidrio comercial tipo E con dimensiones 2cm x 2cm x 0.1cm y 4cm x 4cm x 0.1cm con una composición en peso de oxígeno 45.75%, fluorita 7.26%, aluminio 6.35%, silicio 22.19%, calcio 16.37%, magnesio 0.6433%, sodio 0.672%, fierro 0.74 %, se realizó un proceso térmico para identificar la temperatura a la cual empieza a sufrir una modificación en su morfología, lo que evitaría una buena adherencia del recubrimiento sobre dicha fibra, además de que nos indicaría la pérdida de peso que llega a sufrir por dicho tratamiento térmico, respectivamente, indicando así, si se encontraba con algún recubrimiento polimérico que llegue a impedir la adherencia del cerámico. El sustrato con menores dimensiones fue utilizado para la caracterización de la muestra, mientras que aquella de dimensiones mayores fue empleada para las pruebas fotocatalíticas.

Tabla II.4. Composición en óxidos de la fibra de vidrio

ELEMENTO	PESO (Wt%)
OXÍGENO	45.75%
FLUORITA	7.26%
ALUMINIO	6.35%
SILICIO	22.19%
CALCIO	16.37%
MAGNESIO	0.6433%
SODIO	0.672%
FIERRO	0.74%

Se realizó un estudio del efecto de la temperaturas de calcinación 500°C, 600°C y 750°C por lo que fue necesario saber a que temperaturas cristaliza la fibra de vidrio, para que ésta no pierda sus propiedades iniciales. Además de conocer la temperatura a la cual se elimina el polímero con el cual vienen ligadas las fibras de vidrio tipo E comercial, en base a ello, se realizó, el tratamiento térmico previo al proceso de

inmersión No fue necesario realizar un ataque químico para crear puntos de anclaje mecánicos sobre la superficie de la fibra de vidrio.

La fibra de vidrio fue pesada antes y después del tratamiento, esto para observar la pérdida de peso. Se determinó una reducción del 10% en peso. La cristalización de la fibra, no resultó ser de importancia pues únicamente actuó como soporte y conductor de luz para el recubrimiento, permitiendo que la luz visible o bien UV sea transmitida y actuara directamente sobre el recubrimiento fotocatalítico.

También se utilizó como soporte para el recubrimiento una malla de acero con una composición en peso de carbón 2.7, oxígeno 11.48, aluminio 0.6063, azufre 0.6234, titanio 8.39, cromo 11.34, magnesio 1.06, hierro 41.89, níquel 21.65 y silicio 0.1563.

Tabla II.5. Composición de la malla de acero inoxidable

ELEMENTO	PESO (Wt%)
CARBÓN	2.7%
OXÍGENO	11.48%
ALUMINIO	0.6063%
AZUFRE	0.6234%
TITANIO	8.39%
CROMO	11.34%
MAGNESIO	1.06%
HIERRO	41.89%
NÍQUEL	21.65%
SILICIO	0.1563%

3.3 PREPARACIÓN DE SOLES DE TiO₂ Y Al₂O₃

Para la preparación de los soles se manejó a una temperatura ambiente (Ta), durante todo su proceso de formación

Para la preparación del recubrimiento se utilizó el proceso sol-gel. Los precursores orgánicos utilizados para la síntesis de los soles fueron: Ti(O-nBu)₄ y Al(O-sBu)₃ (Aldrich). Como solventes se emplearon alcohol butílico y agua desionizada, así como el surfactante Tween 20 para la formación de micelas las cuales ayudarán a generar porosidad en el recubrimiento aumentando el área superficial después de la calcinación.

Se realizaron tres experimentos a los que se nombraron M1, M2 y M3, se modificó la variable de agitación en la etapa de hidrólisis, a pesar de que en la literatura se mantiene constante se decidió modificarla para disminuir el tamaño de partícula y así disminuir el tamaño de los aglomerados. Esto se comprobó mediante el microscopio de barrido (MEB)

Tabla III.1 *Nomenclatura empleada en los experimentos*

Experimento	Sistema	Nomenclatura	Temperatura	Condición
M1	TiO ₂	1T-5	500°C	5 Hrs de Agitación
	TiO ₂ -Al 10	1T + A10-6	600°C	5 Hrs de Agitación
	TiO ₂ -Al 20	1T+ A20-7	700°C	5 Hrs de Agitación
M2	TiO ₂	2T-5	500°C	6 Hrs de Agitación
	TiO ₂ -Al 10	2T + A10-6	600°C	6 Hrs de Agitación
	TiO ₂ -Al 20	2T+ A20-7	700°C	6 Hrs de Agitación
M3	TiO ₂	3T-5	500°C	7 Hrs de Agitación
	TiO ₂ -Al 10	3T + A10-6	600°C	7 Hrs de Agitación
	TiO ₂ -Al 20	3T+ A20-7	700°C	7 Hrs de Agitación

3.3.1 Preparación del sol TiO_2 100%

- 1 Se preparó una solución acuosa con Tween 20 al 3 % en peso, como surfactante, con agitación constante por 30 min.
- 2 El butóxido de titanio y el alcohol butílico se mezclaron con agitación constante por 10 min. Se agrego a la primera solución al cumplir los 30 min de agitación. Manteniendo la agitación constante por 5 horas más.
- 3 Una vez transcurridas las 5 horas, se formó el sol, con una concentración 0.001 M de butóxido de titanio.

3.3.2 Preparación del sol $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 1 Se prepara una solución acuosa con Tween 20 al 3 % en peso, manteniendo una agitación constante de 30 min.
- 2 Los butóxidos de titanio y aluminio, así como el alcohol butílico se mezclan, con agitación constante por 10 min. Para el sol que se empleó para el sistema 1T + A10 , se agregaron 10% mol de butóxido de aluminio y 90% mol de butóxido de titanio. Para el sol que se empleó en el sistema 1T + A20, se agregaron 20% mol de butóxido de aluminio y 80% mol de butóxido de titanio. Al concluir los 30 min, de la solución del paso uno se agrega gota a gota manteniendo una agitación por 6 y 7 horas más para el sistema 1T + A10 y 1T+ A20, respectivamente.
- 3 Una vez transcurridas las 6 y 7 hrs respectivamente, se ha formado el sol, con una concentración 0.001 M de ambos butóxidos.

3.3.3 Preparación del gel a partir del sol en los tres sistemas.

Una vez que se tuvo el sol con la agitación constante de 5, 6 y 7 horas (M1, M2 y M3). Se introdujo en un frasco autoclaveable cerrado, se llevó a la estufa de secado a una temperatura de 80°C durante 24 h, dando lugar a la condensación, liberando agua y solventes del sol.

3.4 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS POR SOL GEL Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS MISMAS.

Para la aplicación del recubrimiento se utilizó el método de inmersión del sustrato en el sol obtenido, posteriormente se llevó a la estufa para continuar con el proceso de condensación y secado durante 7 horas a una temperatura de 100°C, con la finalidad de obtener un gel uniforme sobre toda la superficie de la fibra de vidrio. El mismo proceso de inmersión fue aplicado a la malla de acero inoxidable, la cual tiene como finalidad ser soporte de la fibra de vidrio recubierta para evitar algún desprendimiento de la misma, la malla con el recubrimiento lleva el mismo proceso de síntesis, que el sustrato de fibra de vidrio.

Las muestras fueron calcinadas a distintas temperaturas, esto debido a que el aluminio retarda la transición de la fase anatasa a rutilo, por su alta estabilidad térmica.

3.4.1 Para muestras calcinadas a 500°C

La temperatura comenzó en 25° C, con una rampa de calentamiento de 5° C/min, hasta alcanzar 200°C, permaneciendo a esta temperatura por 2 horas, para evitar que se formen fracturas en el recubrimiento, se continua elevando hasta alcanzar los 400°C con un tiempo de permanencia de 2 horas continuando con la elevación continua de la temperatura hasta alcanzar los 500°C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas, para finalmente descender como enfriamiento libre hasta llegar nuevamente a 25° C, este tratamiento térmico es aplicó para el sistema TiO₂ 100% ya que a esta temperatura de calcinación llegamos a la fase anatasa sin tener una transición a la fase del Rutilo.

3.4.2 Para muestras calcinadas 600 °C

La temperatura comenzó en 25° C, con una rampa de calentamiento de 5°/min, hasta alcanzar 300°C, permaneciendo a esta temperatura por 2 horas, para evitar que se formen fracturas en la película, se continua elevando hasta alcanzar los 450 con un tiempo de permanencia de 2 horas continuando con la elevación continua de la

temperatura hasta alcanzar los 600°C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas, para finalmente descender como enfriamiento libre hasta llegar nuevamente a 25° C, este tratamiento térmico es aplicó para el sistema TiO₂-Al 10% ya que a esta temperatura de calcinación llegamos a la fase anatasa sin tener una transición a la fase del Rutilo. Teniendo también presente la fase gamma-alumina

3.4.3 Para muestras sinterizadas 700°C

Se inicio a temperatura ambiente, con una rampa de calentamiento de 5°/min, hasta alcanzar 300°C, permaneciendo a esta temperatura por 2 horas, para evitar que se formen fracturas en el recubrimiento, se continuó elevando hasta alcanzar los 500° C con un tiempo de permanencia de 2 horas continuando con la elevación continua de la temperatura hasta alcanzar los 700°C, permaneciendo a esta temperatura por dos horas, para finalmente descender como enfriamiento libre hasta llegar nuevamente a 25° C, este tratamiento térmico es aplicó para el sistema TiO₂-Al₂O₃ ya que a esta temperatura de calcinación llegamos a la fase anatasa sin tener una transición a la fase del Rutilo.

Las rampas de calentamiento aplicadas a las diferentes muestras se presentan en la Figura 3.1

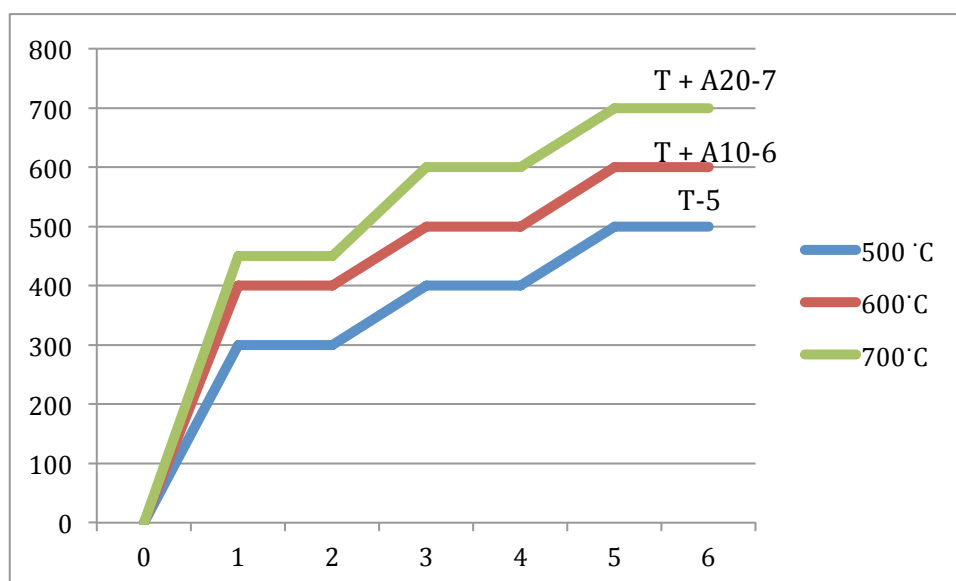


Figura 3. 2 Rampa de calentamiento para la calcinación del recubrimiento sobre el sustrato

Las fibras de vidrio fueron pesadas antes del recubrimiento, con el recubrimiento y después del sinterizado.

En la Tabla III.2 se puede observar un aumento en el peso en la etapa de recubrimiento la cual corresponde al secado después de que se realizó la inmersión, la fibra se moja en su totalidad sobre el gel y se deja secar, siendo este el peso registrado, una vez calcinado se tiene una reducción del peso total de la fibra recubierta del 18.15 %, aumentando un 4.78% el peso de la fibra con el tratamiento térmico en relación a la fibra sin recubrir, siendo este aumento de peso de 0.0074 g para el sistema 1T Para 1T + A10-6 se tiene un recubrimiento de 0.0512 g sobre la fibra.

Tabla III.2 Pesos del sustrato en sus tres condiciones.

Sustrato	Sin Recubrimiento	Con recubrimiento	Sinterizado
Fibra de Vidrio para 3T	1.2130 g	1.4912 g	1.2204 g
Fibra de Vidrio para 3T + A10-6	1.1987 g	1.5618 g	1.2499 g
Fibra de Vidrio para 3T+ A20-7	1.1685 g	1.6427 g	1.2398 g

Durante el proceso de inmersión se tuvo un control en las variables de inmersión, la elevación se realizó a una velocidad lenta, con la finalidad de no dañar el recubrimiento. Esto es debido a que el proceso se llevó a cabo de manera manual, llegando a tener variación en los tiempos. Por otro lado, se mantuvo un control en el tiempo de drenado. En la figura 3.2 se muestra la fibra de vidrio con recubrimiento.

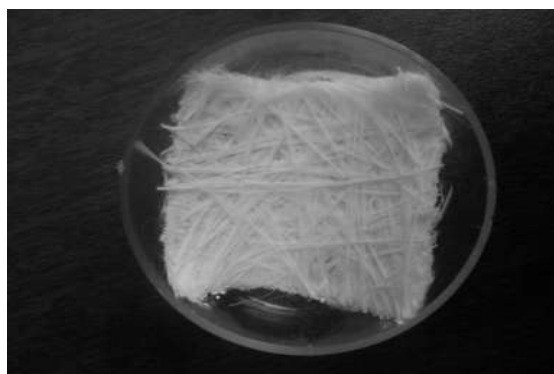


Figura 3.3 Fibra de Vidrio con un recubrimiento para 3T + A10-6

3.5 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría UV- vis, y se probó la actividad fotocatalítica de las películas para los tres sistemas, mediante la degradación de azul de metileno y naranja de metilo.

A continuación se describen las condiciones y equipos utilizados para estas pruebas.

3.5.1 Difracción de rayos x

Para conocer las fases presentes en la muestra, se realizaron estudios por difracción de rayos X, de los polvos desprendidos del recubrimiento en un difractómetro de la marca Siemens D5000, con lámpara de cobre, ángulo de incidencia de 5° , toma de lectura cada 0.02° y rango de barrido 2θ de 10° - 70°

3.5.2 Microscopía electrónica de barrido

Para el estudio por microscopia electrónica de barrido de los sistemas de TiO_2 y TiO_2 - Al_2O_3 , tratados térmicamente a las temperaturas y tiempos antes mencionados, se utilizó un microscopio JEOL, modelo JSM-6400. Las muestras se recubrieron con una película de carbón para hacerlas conductoras, lo que permitió identificar el tamaño de grano obtenido mediante el método sol-gel, así como la distribución de poro, las fases presentes y la identificación de la adherencia por parte del recubrimiento sobre el sustrato.

3.5.3 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo permite identificar grupos funcionales a través de la determinación de la frecuencia a la que los enlaces de las moléculas vibran dando lugar a bandas de absorción en el rango de energía del infrarrojo. Esta técnica se basa en las vibraciones de los átomos. Los movimientos vibracionales de los componentes de un enlace químico tienen frecuencias naturales dentro del rango de frecuencia del infrarrojo. En la tabla III.3, se muestran las longitudes de onda que definen los tres tipos de radiación infrarroja que pueden ser utilizados en este análisis espectrográfico.

Tabla III.3 Zonas espectrales del infrarrojo

INFRARROJO	LONGITUD DE ONDA (nm)
Cercano	700 – 2 500
Medio	2 500 – 50 000
Lejano	50 000- 150 000

Todos los compuestos pueden manifestar una serie de bandas de absorción y cada banda corresponde con un movimiento de vibración de un enlace en concreto dentro de la molécula. Para la técnica de espectroscopia de IR se usó el equipo marca Bruker modelo Tensor 27.

3.5.4 Microscopía electrónica de transmisión

Para identificar los defectos presentes en la muestra así como identificar la distribución de fases, observar la orientación y desorientación de los cristales, identificar la estructura cristalina presente se empleó un Microscopio electrónico de Transmisión (MET) (Phillips Tecnai F20).

Para poder realizar el análisis en el microscopio de transmisión (MET), fue necesario tomar una cantidad de la malla a analizar para cortarla y poder molerla hasta obtener polvos finos, esta acción fue llevada en un mortero de cerámica por un tiempo alrededor de 5 min. Se tomó una mínima cantidad del polvo se colocó en un vial de 2.5 mL, agregando alcohol isopropílico, y se sometió a ultrasonido por 6 min.

Se colocó una gota de la muestra preparada en una rejilla de cobre de 3 mm X 3 mm dejándose secar para poder ser analizadas. Las técnicas usadas fueron: Campo claro, Campo oscuro, alta resolución y la técnica de enfoque y subenfoco.

3.5.5 Espectroscopía UV-VIS

La espectroscopía UV-Vis se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el entorno de longitudes de onda entre 200 nm y 1000 nm. La media de la reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra.

El equipo empleado fue el USB4000 UV-VIS preconfigurado para aplicaciones de 200-850 nm. posee un CDD lineal para incrementar el control de espectrometría, tiene un tiempo de integración de 3.8 ms- 10 s. El espectrómetro viene con un filtro de orden-clasificación multi-sintonizado y una entrada de 25 μ m rango para la resolución óptica a $\sim 1,5$ nanómetro (FWHM).

En este equipo se puede obtener las longitudes de onda en las cuales los polvos cerámicos absorben. Las muestras empleadas son las alícuotas tomadas después de cierto tiempo de irradiación ya sea con UV o bien con luz visible, dependiendo del proceso fotocatalítico a analizar.

3.6 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Para probar la actividad fotocatalítica de la fibra de vidrio con el recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los distintos sistemas, se prepararon dos medios con una concentración inicial de 10 ppm para un litro. Los medios a degradar son azul de metileno y naranja de metilo.

3.6.1 Preparación de la solución con azul de metileno

La primer sustancia empleada para probar la actividad fotocatalítica de las fibras recubiertas, corresponde al azul de metileno. Para tener un litro de solución se disolvieron 10 mg de azul de metileno en un matraz aforado, agregando de manera parcial agua destilada al matraz, agitando de manera constante, se repite esto hasta completar el litro de solución. Se deja reposar por 10 min. Y se agita una vez más en el matraz aforado para poder almacenar en un recipiente oscuro ya que la degradación comienza al tener contacto con los rayos UV provenientes de la irradiación solar. Se tomaron alícuotas periódicamente para después ser centrifugadas a 3 500 rpm por 10 min antes de medir las absorbancias en un espectrofotómetro

3.6.2 Preparación de la solución con naranja de metilo

La segunda sustancia empleada para probar la actividad fotocatalítica de las fibras recubiertas, corresponde al naranja de metileno. Para tener un litro de solución se disolvieron 10 mg de naranja de metilo en un matraz aforado, agregando de manera parcial agua destilada al matraz, agitando de manera constante, se repite esto hasta completar el litro de solución. Se deja reposar por 10 min. Y se agita una vez más en el matraz aforado para poder almacenar en un recipiente oscuro ya que la degradación comienza al tener contacto con los rayos UV que emite la luz solar.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo, se dan a conocer los resultados obtenidos durante la experimentación, así como la interpretación y discusión de los mismos.

4.1 CARACTERIZACIÓN

4.1.1 MEB de los sustratos de fibra de vidrio y de fibra de vidrio recubierto

Las fibras de vidrio, recubiertas con titania mediante el método de inmersión, empleadas como sustrato para la síntesis de películas, fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), para conocer la morfología de la fibra sin recubrir y con los primeros recubrimientos de la película de Titania y Titania-Alúmina. Se muestran únicamente dos micrográficas debido a que se está realizando una comparativa entre la fibra de vidrio virgen y aquella que fue sometida al primer proceso de inmersión, cómo se muestra en la Figura 4.1 (a) la fibra sin recubrimiento con un diámetro de 10.2 μm , la longitud de la misma llega a tener variaciones ya que se fractura con facilidad. Por otro lado en la micrografía (b) se llega a identificar el recubrimiento, mostrando un excedente del mismo, lo que provoca los aglomerados en las fibras, sin embargo éste se encuentra en todo el sustrato, indicando que el recubrimiento se pudo llevar a cabo, dando pautas para el mejoramiento del proceso de inmersión para evitar los excedentes de la película sobre el sustrato.

Es de suma importancia no tener excedentes de recubrimiento, ya que así se está evitando llevar el agua tratada mediante la fotocátalisis a otro proceso de purificación, lo que traería aumento de costos.

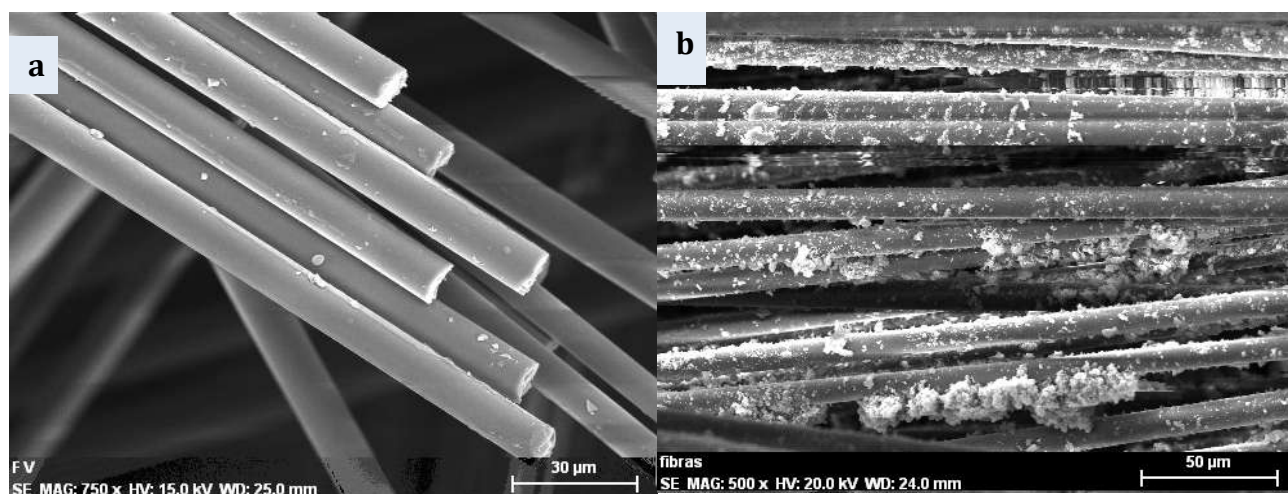


Figura 4.1 Imágenes de MEB, (A) Fibra de vidrio con tratamiento térmico a 500 °C sin recubrimiento a 750x (B) Fibra de vidrio con tratamiento térmico y recubrimiento de TiO_2 100% a 500x

4.1.2 RX de la fibra de vidrio

Los sustratos, fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, para identificar si este era únicamente amorfo o bien tenía algún tipo de recubrimiento.

La figura 4.2, muestra el difractograma de la fibra de vidrio sin tener un tratamiento térmico previo. Se puede observar ciertos picos que van acompañados con una señal amorfa del sustrato. Esto puede ser por los compuestos que forman el vidrio como el SiO_2

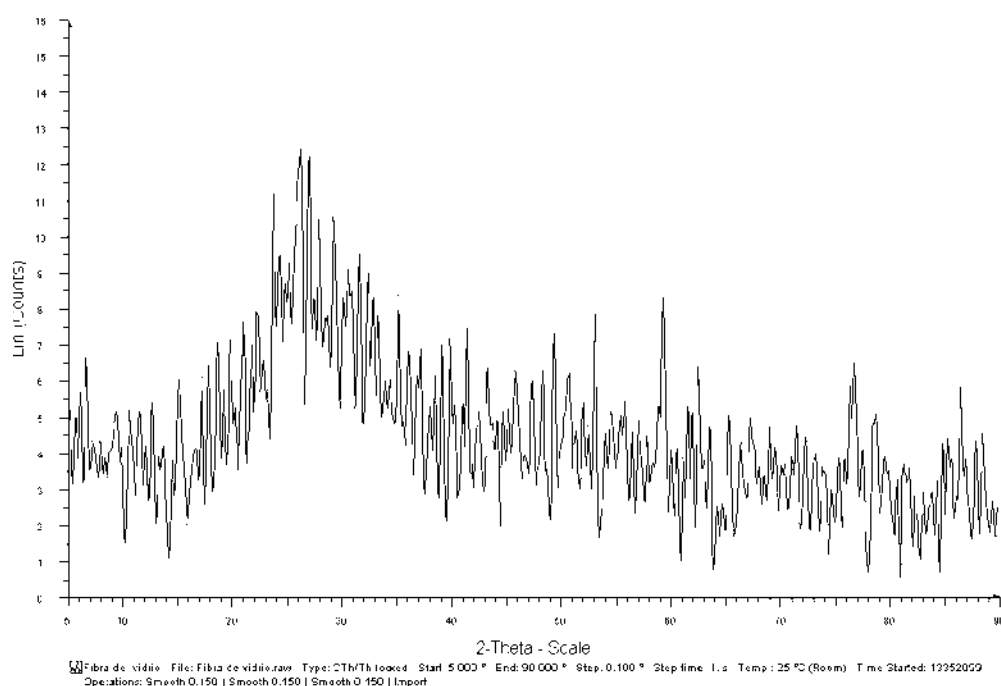


Figura 4.2 Difractograma del sustrato de vidrio E a bajo ángulo

4.2 CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS M1-M3 PARA LOS SISTEMAS TiO_2 100%, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10%, MEDIANTE MICROSCOPIA DE BARRIDO (MEB)

En la micrografía de la Figura 4.3 (a) se puede observar un recubrimiento del TiO_2 100 % sobre la fibra de vidrio sabiendo que ésta actúa como sustrato de la película, se pueden observar defectos en el recubrimiento señalados mediante un círculo, estos defectos pueden ser propios de la fractura de la fibra que fue cubierta por el fotocatalizador en el proceso de inmersión, por lo que se observa una parte del recubrimiento a desnivel, sin contar el aglomerado de partículas. En comparación con la Figura 4.3 (b) se observa un recubrimiento uniforme sin algún tipo de defecto.

Es de gran importancia señalar que en la micrografía 4.3 (a), la fibra de vidrio tuvo únicamente dos inmersiones en el sol, durante un tiempo de 1.5 min, este tiempo se manejó así hasta que se pudo observar una mojabilidad del sol sobre el sustrato. dejando drenar el excedente por un tiempo de 1 min. en ambas inmersiones. Se observó que la cantidad de aglomerados reduce en cantidad en relación con la micrografía de la figura 4.3 (b), en la cual se realizaron 3 inmersiones con un tiempo de permanencia de 2 min. Con un tiempo de drenado de 40 s. por inmersión. Sin embargo, por el poco tiempo de drenado tenemos una mayor cantidad de aglomerados.

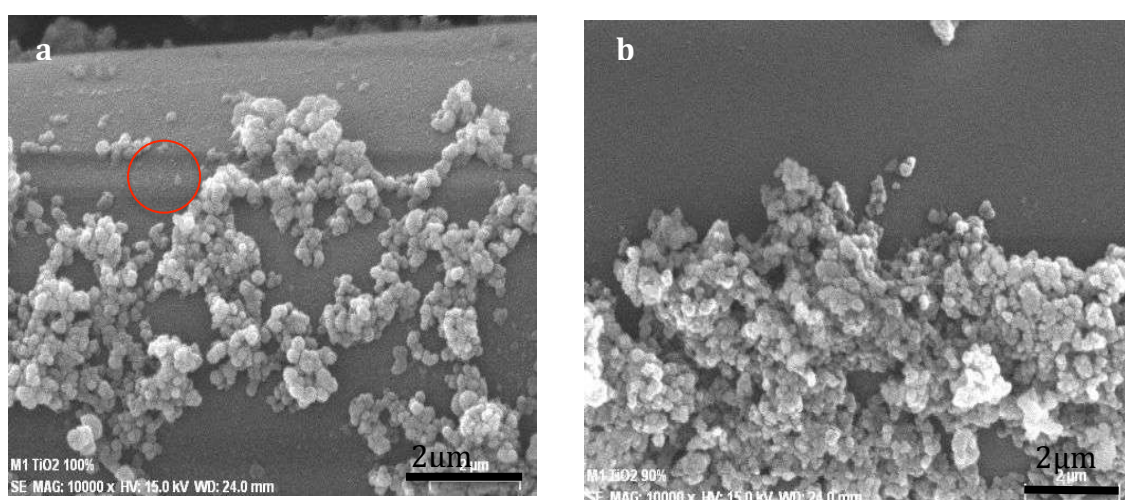


Figura 4.3 (a) Fibra de Vidrio a 10 000X con un recubrimiento de TiO_2 100% calcinada a 500°C con 2 horas de permanencia del sistema M1, (b) Fibra de Vidrio a 10 000X con un recubrimiento de 1T+ Al10-6 calcinada a 600°C con 2 horas de permanencia del Sistema M1

El aglomerado de las partículas está relacionado con el potencial Z , cuando no se tiene una carga en las partículas y éstas poseen una energía cinética lo suficientemente grande como para sobrepasar la barrera de energía (energía de repulsión). Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática tipo Van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras otros no lo hacen.

Esto nos dice que al aproximarse los coloides la doble capa comienza a interferir, requiriendo de la energía cinética para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre partículas.

En lo que respecta a la morfología cuasi esférica del recubrimiento, mostrado en las micrografía véase Figura 4.4, es a consecuencia del proceso de síntesis en este caso sol-gel, en la etapa de hidrólisis y condensación siendo esta última la que da la formación de geles.

1. En la etapa de hidrólisis se lleva a cabo la polimerización la cual a su vez ocurre en tres etapas:
2. Polimerización del monómero formando partículas
3. Crecimiento de partículas
4. Unión de partículas.

Dando lugar a la formación de anillos a los que se adhieren los monómeros creando las partículas tridimensionales.

Por supuesto, la hidrólisis y polimerización pueden ser simplemente realizada por neutralización de un sol con una base, pero esto no da el control sobre la morfología, siendo el mejor resultado mediante la obtención en condiciones suaves y a bajas concentraciones. Esto no da la seguridad de obtener partículas esféricas al 100%, por lo que en nuestro recubrimiento se obtuvieron cuasi esféricas.

En la figura 4.4 se llega apreciar la formación de capas en la zona lisa, la cual es señalada mediante un círculo rojo. Para demostrar el recubrimiento sobre toda la fibra, tanto en las partes donde se encuentra el aglomerado como en aquellas lisas, para ello se realizó análisis de EDS de los puntos señalados en la micrografía de la figura 4.4 donde se indica que el recubrimiento se encuentra sobre toda la fibra, teniendo Titania en todo el recubrimiento. En el EDS de la figura 4.5 (b) se ve un

aumento de Titanio en comparación con el mostrado en la figura 4.5 (a) esto se debe a la cantidad de aglomerado del recubrimiento.

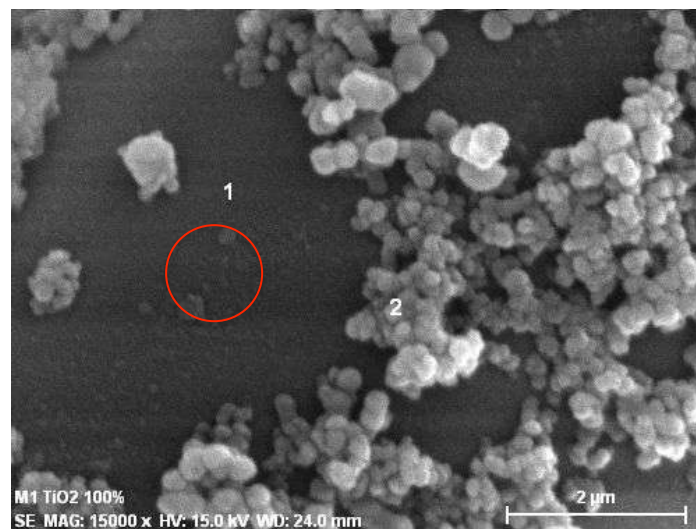


Figura 4.4 Morfología esférica del sistema M1 1T-5 a 15000x.

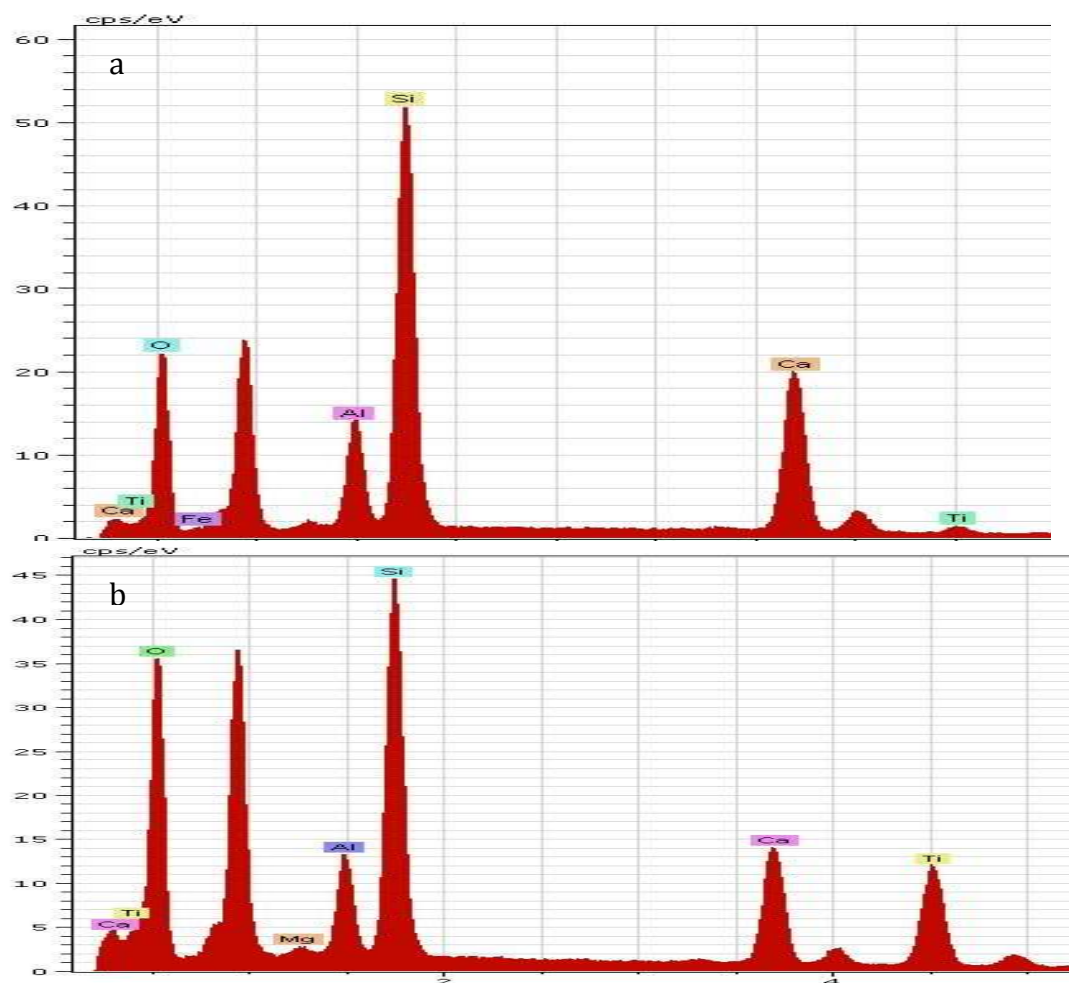


Figura 4.5 EDS del sistema 1T-5, (a) zona lisa del recubrimiento, (b) zona con aglomerado

En la Figura 4.6 se pueden observar grupos de partículas o pequeños aglomerados de los sistemas 1T-5 y 1T +A10-6, en la imagen que tiene presente aluminio nos indica un tamaño de partícula menor al de la figura (a), esto se debe al dopante introducido sobre la red de TiO_2 , entre más cantidad se tenga de dopante menor será el tamaño de partícula dando una mayor área superficial. Así mismo se puede observar que el tamaño de las nanopartículas se encuentra en un rango de 100 - 300 nm con forma esférica para la micrografía (a), dicha morfología se obtiene mediante el proceso sol-gel, con un tiempo de envejecimiento del gel de 12 h. El surfactante empleado es el responsable de obtener la porosidad que se observa en ambas micrográficas. Por otro lado, en la micrografía (b), el rango de partícula tiene un diámetro de 10-200 nm aproximadamente. En el trabajo de investigación de Celik y col. (24) indica que con un pH ácido se aumenta el tamaño de radio de las partículas, entre más básico sea se tendrá una disminución de las mismas, sin embargo, en este trabajo la síntesis se realizó a un pH neutro, se observó que el tamaño de la partícula depende a su vez de la cantidad de dopante empleado sobre la matriz así como en la viscosidad generada en el gel, el cual va relacionado con el tiempo de envejecimiento y de la velocidad de secado, ya que si se obtienen un secado rápido la estructura porosa puede llegar a colapsar por la tensión superficial generada durante la extracción de los grupos OH.

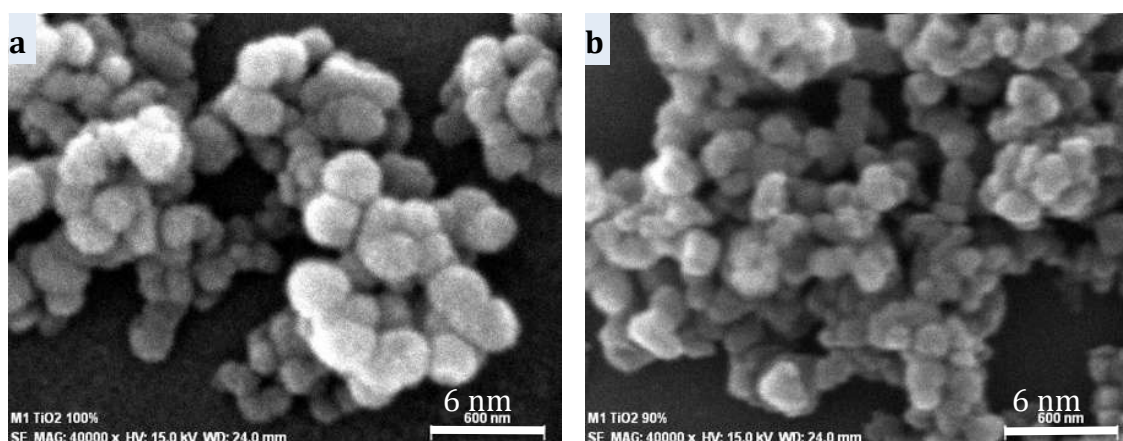


Figura 4.6 (a) Nano partículas de 1T-5 sobre un sustrato de vidrio a 40 000X, (b) Nano partículas de 1T + A10-6 actuando como recubrimiento sobre fibra de vidrio a 40 000X del sistema M1.

Para la muestra M1 con un tiempo de agitación de 5 h durante la hidrólisis, se muestra una fibra de vidrio recubierta con $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10% (Figura 4.7) se tiene presente el aglomerado de partículas esféricas, ocasionado por el tiempo de drenado de 40 s con 2 inmersiones con un tiempo de permanencia de 2 min las cuales pertenecen al TiO_2 como se muestra en el mapeo de la figura 4.7 (a.1) indicado con el color verde, aquella parte de la fibra que presenta un recubrimiento uniforme donde predomina el Aluminio se indica con el color rojo, sin embargo también se tiene Al en las partículas esféricas que conforman el aglomerado. En comparación con la micrografía 4.7 (b), se tiene una menor cantidad de aglomerado, sin embargo se encuentran por toda la fibra, teniendo partes de recubrimiento uniforme más escasas debido al poco tiempo de drenado presente en esta muestra siendo de tan solo 40 s mostrando las mismas características que en el mapeo (a.1) Cabe destacar que el método de síntesis fue bajo las mismas condiciones. Investigaciones previas indican que al tener una viscosidad mayor en el gel, se obtendrán películas gruesas y con fracturas, sin embargo aquellas que se preparen en soluciones con una viscosidad menor, se tienen capas densas y uniformes, lo que provoca una adherencia homogénea sobre el sustrato. Esto fue probado por Celik y col. (24). En este trabajo de investigación se pudo confirmar lo planteado por estos autores ya que en el sustrato se tiene un recubrimiento denso y uniforme en ciertas áreas, y aún se tiene algunas áreas con aglomerados, el recubrimiento se realizó mediante multicapas.

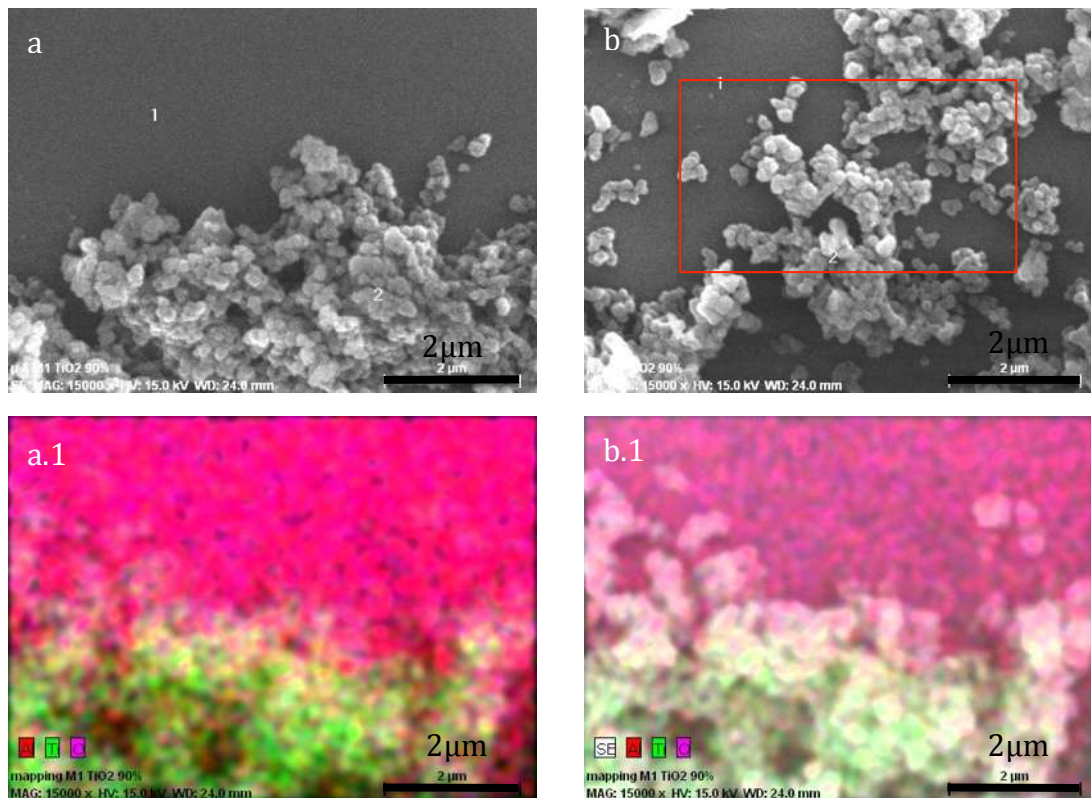


Figura 4.7 Mapeo del recubrimiento $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10% de la Muestra M1 a 15 000x

En la figura 4.8 se muestra el mapeo realizado a la fibra de vidrio con el recubrimiento del sistema TiO_2 90%, se puede observar como en la micrografía de la figura 4.8 (a) se tiene presente oxígeno representado con el color violeta sobre toda la superficie del sustrato, por otro lado en la imagen de la figura 4.8 (b) se indica el recubrimiento del titanio con el color verde y por último el compuesto formado por ambos TiO_2 y Al_2O_3 sobre la superficie de la fibra de vidrio, la finalidad de realizar el mapeo mostrando los elementos por separado es mostrar que efectivamente se tiene un recubrimiento sobre el sustrato empleando el método de inmersión, sin importar los tiempos de permanencia, así como drenado.

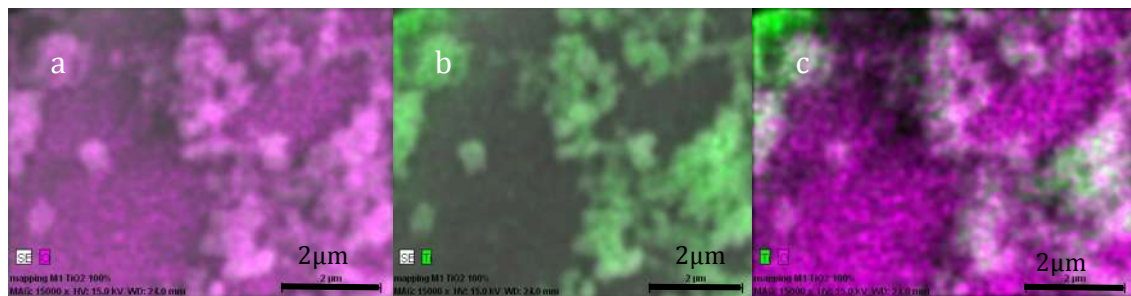


Figura 4.8 Mapeo del recubrimiento del sistema TiO_2 100% sobre fibra de vidrio tratada térmicamente.

Con el análisis de EDS, se asegura que el recubrimiento tenga los elementos empleados así como los de la fibra. Es por eso que en análisis por EDS Figura 4.9 el pico más grande es silicio y el segundo más grande es calcio. Ambos pertenecientes a la composición de la fibra de vidrio, recordando que esta es del tipo E, comercial. Así como aluminio es por eso que en la imagen (a) se tiene presente este elemento a pesar que el sistema únicamente es TiO_2 100%.

El EDS mostrado en la figura 4.9 (b), muestra incremento en el pico de Aluminio y decremento en el de Titanio. Eso es por el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10% de la muestra M3 con una relación 42.17% oxígeno y 11.40 % titanio.

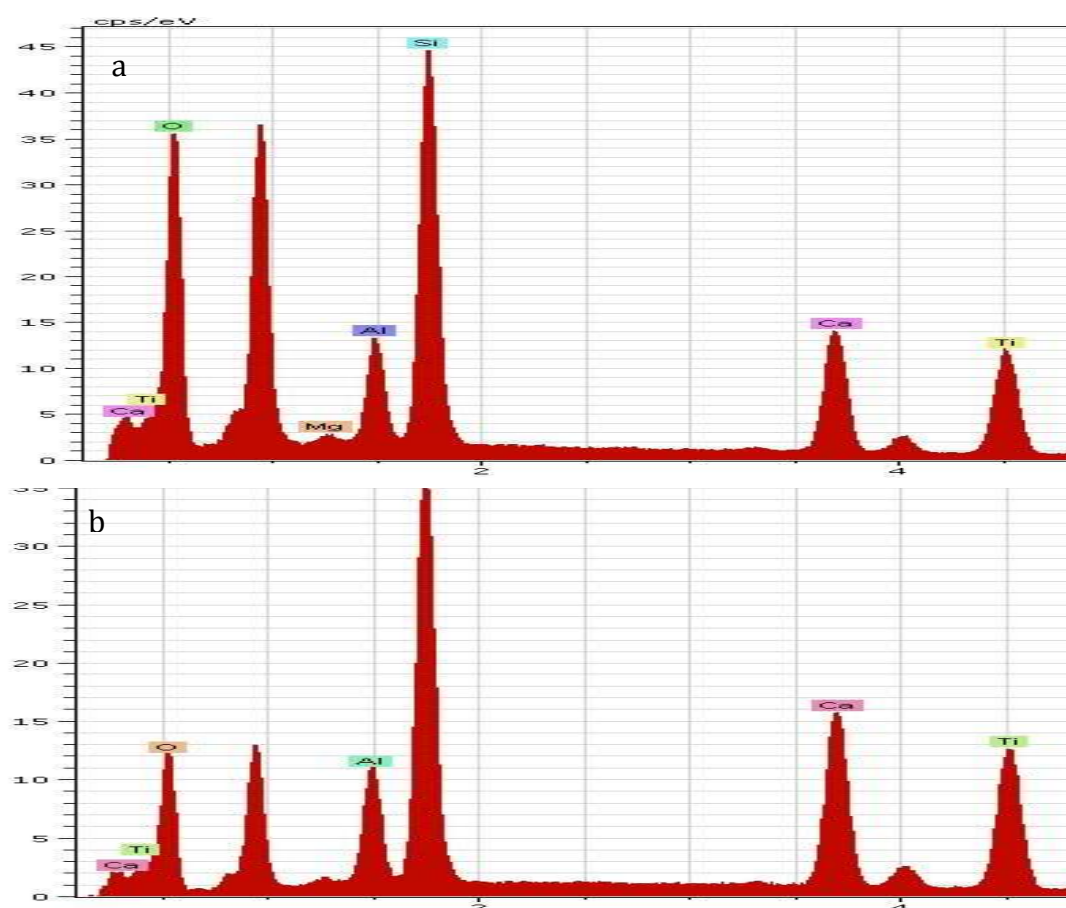


Figura 4.9 EDS de las fibras con recubrimiento (a) TiO_2 y (b) $\text{TiO}_2\text{-Al}10$

En las muestras M2 y M3 se puede identificar una disminución importante en la cantidad de aglomerado que cubre el recubrimiento del sistema sobre la fibra de vidrio, en la figura 4.10 (a) se ve una reducción notable en comparación con el que se muestra en la figura 4.3 (a) ambos son TiO_2 100%, la variable que se modificó fue el tiempo de drenado paso de 1 min a 1.5 min. Así mismo, se puede observar un crecimiento ordenado de las partículas esféricas, dando lugar a la formación de nanotubos de TiO_2 con una orientación vertical, esto se indica mediante un círculo en la micrografía de la Figura 4.10, Pereyra y Col (27), muestran la formación de nanotubos de titania por el método electroquímico manejando como variables pH, voltaje y corriente en la anodización, en comparación con este trabajo se obtuvieron por el método sol-gel aumentando el tiempo de agitación a velocidad constante durante la elaboración del sol, por otro lado se muestra con una flecha la formación de pequeños nanotubos. Dando lugar a dos morfologías distintas dentro de este proceso de síntesis, siendo los nanotubos en los cuales no se puede identificar la longitud de los mismos, ya que por la preparación de la muestra esto no fue posible y partículas esféricas en el rango nanométrico. La misma variable fue modificada para 3T-5 siendo esta ahora de 2 min. Al tener un mayor tiempo de drenado se reduce la cantidad de aglomerados sobre el recubrimiento, sin embargo, esto no garantiza la eliminación total de los mismos. Por otro lado, se llegan a observar dos morfologías nanotubos y esférica siendo esta última la que predomina en la muestra. El tamaño de las dos morfologías cae dentro del rango nanométrico. Estudios previos indican la formación de nanotubos mediante la anodización de titanio en electrolito de ácido fluorhídrico (HF), con un alto grado de ordenamiento utilizando un proceso de autoensamblado durante la oxidación anódica. Sin embargo, el único método empleado en esta síntesis fue el método sol-gel modificando el tiempo de agitación durante la hidrólisis, dando también como resultado la formación de partículas tubulares.

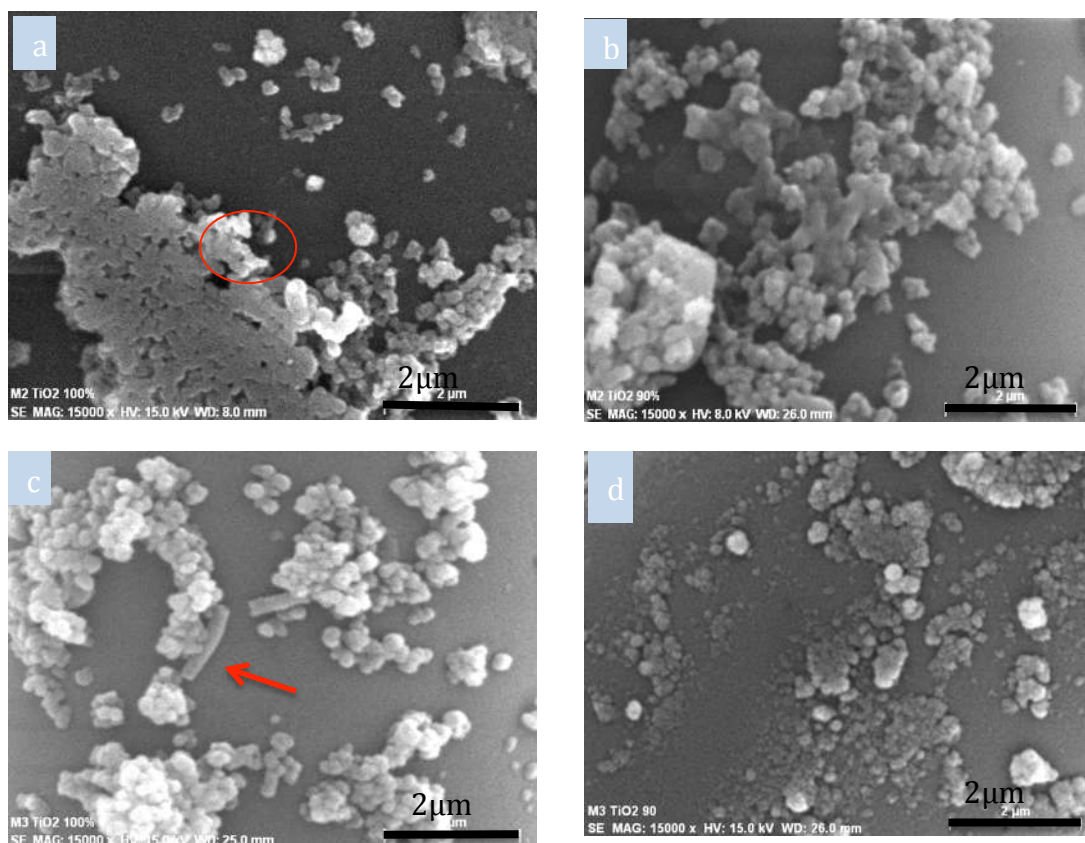
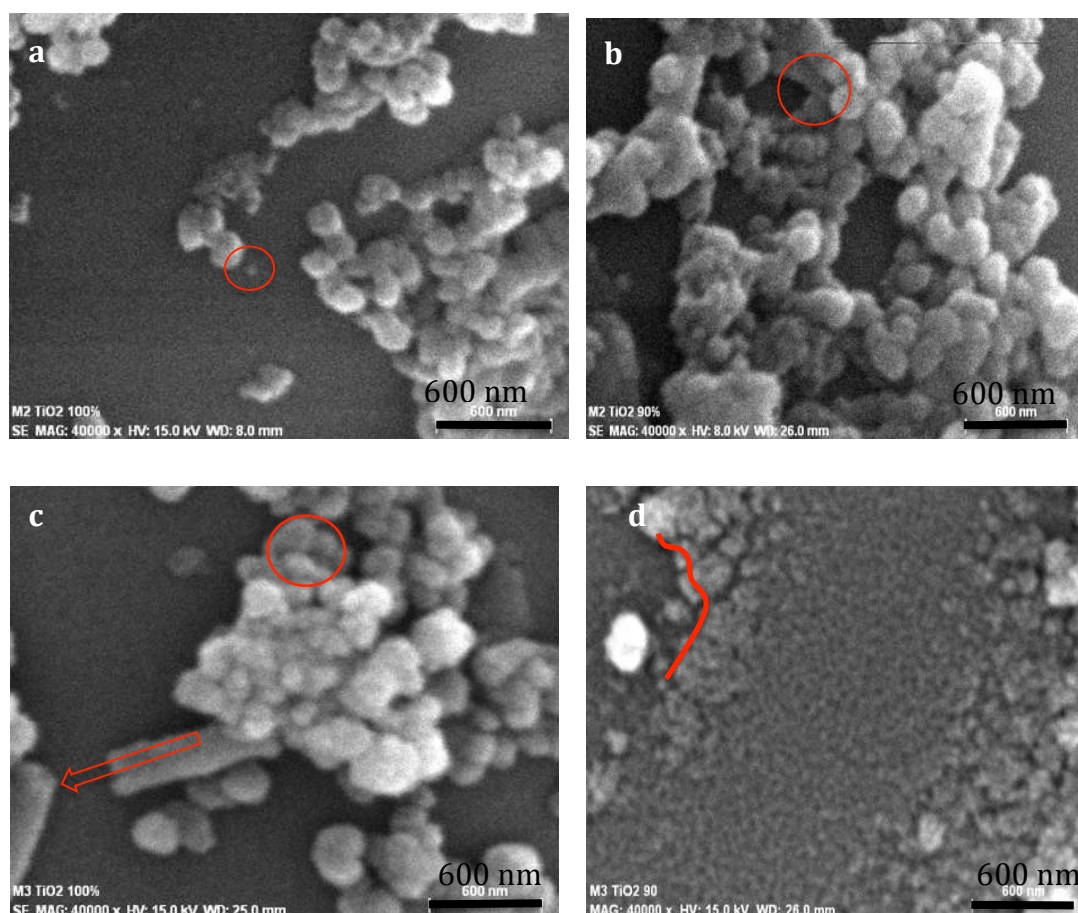


Figura 4.10 Micrográficas de las muestras M2-M3, (a) 2T-5 a 15 000X, (b) 2T + A10-6 a 15 000X (c) 3T-5 a 15 000X, (d) 3T + A10-6

En la figura 4.10 se muestra el tamaño de partícula en los aglomerados presentes en los recubrimientos. En las distintas muestras, podemos observar aglomerados cercanos a los 600 nm, sin embargo en la imagen 4.11 (a) se señala con un círculo un pequeño aglomerado con un tamaño aproximado de 5-10 nm, teniendo partículas aun más pequeñas siendo éstas las que conforman el recubrimiento sobre la fibra de vidrio recordando que el tamaño óptimo para la fotocatalisis tiene un rango de 4-10 nm. De acuerdo a Merino (16) la presencia de aglomerados no afecta en la actividad fotocatalítica ya que en este proyecto de investigación únicamente se busca el recubrimiento de la fibra y que este actúe como medio para dispersar la luz. Sin embargo, se intentó reducir de manera significativa esta cantidad de partículas agrupadas. Para que el recubrimiento fuera más “limpio”. Por otro lado, los mapeos muestran claramente que el titanio, aluminio y oxígeno se encuentran presentes en toda la superficie de la fibra. Es de gran importancia señalar que la variable modificada durante la síntesis fue tiempo de agitación para M2 fue de 6 h mientras

que para M3 de 7 h. La morfología para ambas muestras es esférica dentro del rango nanométrico, con una disminución considerable en relación a los aglomerados presentes. Para M2 no se muestran nanotubos sin embargo si se muestra los indicios de formación de los mismos como se señala en la figura 4.11(b), estos a partir del crecimiento ordenado de las partículas esféricas. Por otro lado, en la imagen 4.11 (c) se observa la presencia de nanotubos con una longitud de 600 nm con un diámetro aproximado de 200 nm, se observan partículas esféricas menores a los 100 nm indicados mediante un círculo. Por otro, lado en la imagen de la Figura 4.11 vemos como el recubrimiento se forma mediante capas esto se indica mediante una línea de color rojo, mostrando a su vez la porosidad sobre la superficie que posee el recubrimiento lo cual nos dice que se cuenta con partículas menores a los 50 nm de diámetro con morfología esférica.



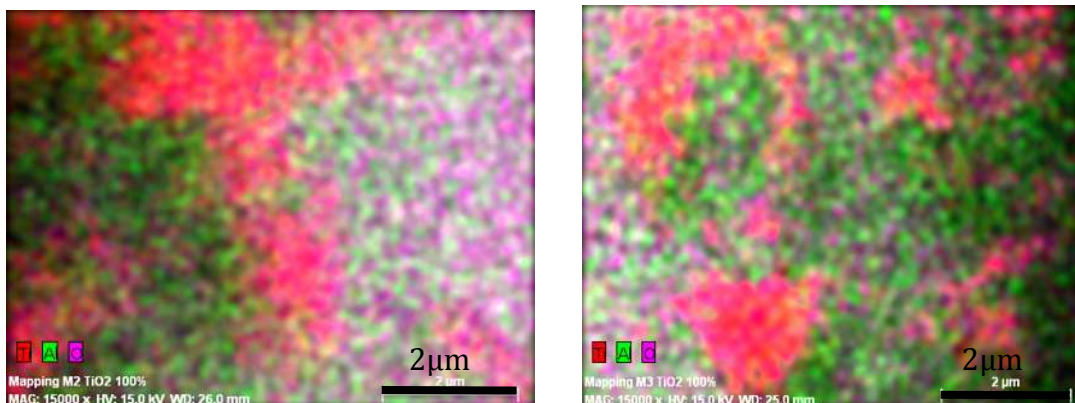


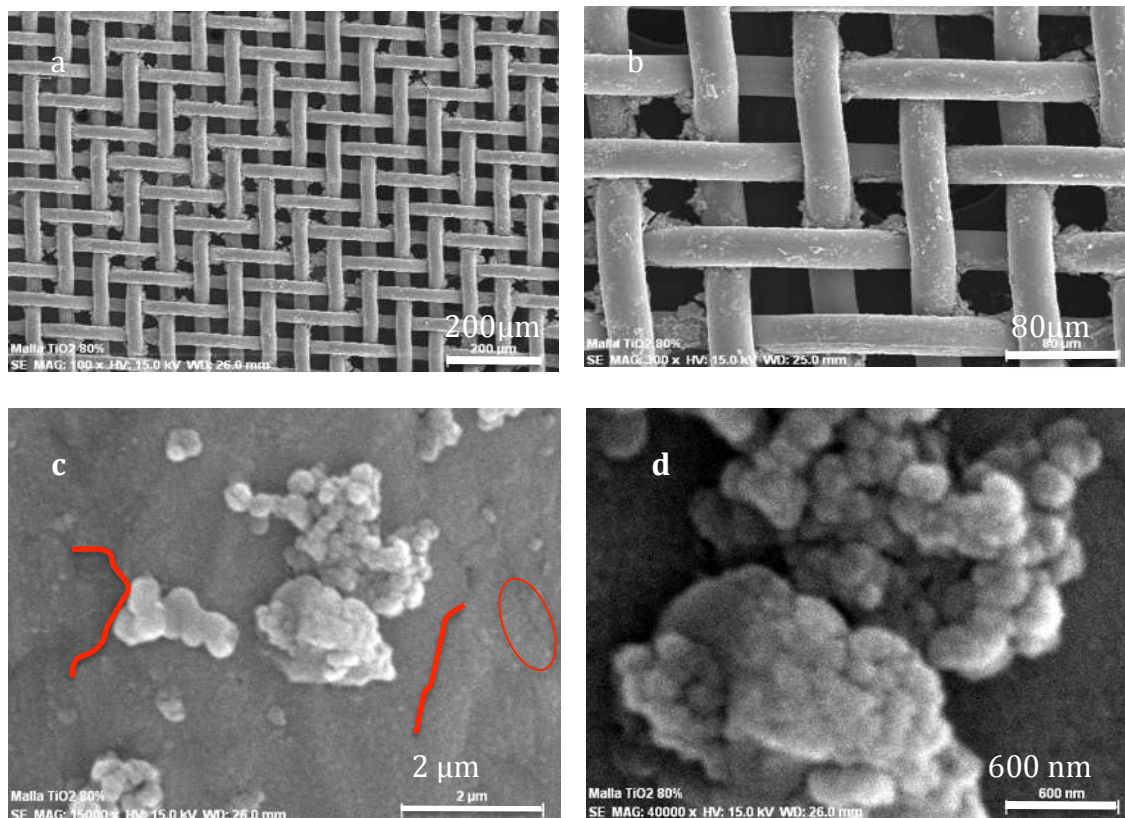
Figura 4.11 Micrografías y mapeo de las muestras M2-M3 a una amplificación de 15000X, en los sistemas (a) 2T -5 (b) 2T + A10-6, (c) 3T-5, (d) 3T + a10-6, (a.1) Mapeo del sistema 2T-5, (c.1) Mapeo del sistema 3T-5

4.3 MORFOLOGÍA Y ANÁLISIS QUÍMICO DE LA MALLA DE ACERO INOXIDABLE RECUBIERTA CON EL SISTEMA TiO_2 -Al 20 %, MEDIANTE MICROSCOPIA DE BARRIDO (MEB)

En las micrografías de la Figura 4.12 (a) se muestra la malla de acero inoxidable a bajas amplificaciones 100X, en la imagen 4.12(b) se muestra a 300X, el diámetro de cada fibra de la malla es aproximadamente de 40 μm y se observa el recubrimiento sobre la superficie de la misma

En la Figura 4.12 se muestra la micrografía de una malla de acero inoxidable, se realizó el mismo proceso de impregnación, es decir, se empleó el método de inmersión, modificando algunas variables por el tipo de material que se estaba empleando. Como el tiempo de permanencia se llevó a 4 min, tiempo de drenado 2.5 min, así como el tiempo de ascendencia alrededor de 30 segundos, este tiempo fue medido mediante un cronómetro. El tiempo de ascendencia fue elegido al azar, tomando en cuenta que al realizar una extracción brusca se podía dañar la malla, siendo esta muy delgada y frágil y eliminando más recubrimiento que aquel que se desprende por drenado. A pesar de que se trata de un acero, el proceso de inmersión tuvo éxito y la adherencia del sol sobre la malla se pudo llevar a cabo, se tuvo mojabilidad ya que presentó un recubrimiento en su totalidad. En la imagen 4.12 (c)

tenemos la malla con el recubrimiento de $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 20 %, teniendo pocos aglomerados, siendo el más grande de 2 μm teniendo a su vez partículas esféricas en el orden de los nanómetros. Además, se pueden observar pequeñas líneas de fractura en el recubrimiento, este defecto pudo ser provocado por el tiempo de drenado así como el tiempo de extracción, no se le adjudica al tiempo de sinterizado ya que se empleo el mismo utilizado para las fibras de vidrio. Se pueden identificar capas de recubrimiento, siendo así como este es adherido al sustrato ya sea fibra de vidrio o, en este caso, la malla de acero inoxidable debido al método de inmersión. En la imagen 4.12 (d) vemos el tamaño aproximado de las partículas que forman el aglomerado estando estas dentro de los 5-10 nm. En las imágenes de mapeo se observa como el titanio cubre en su totalidad a la malla así como el aluminio y el oxígeno. Lo que nos indica que el recubrimiento se pudo llevar a cabo.



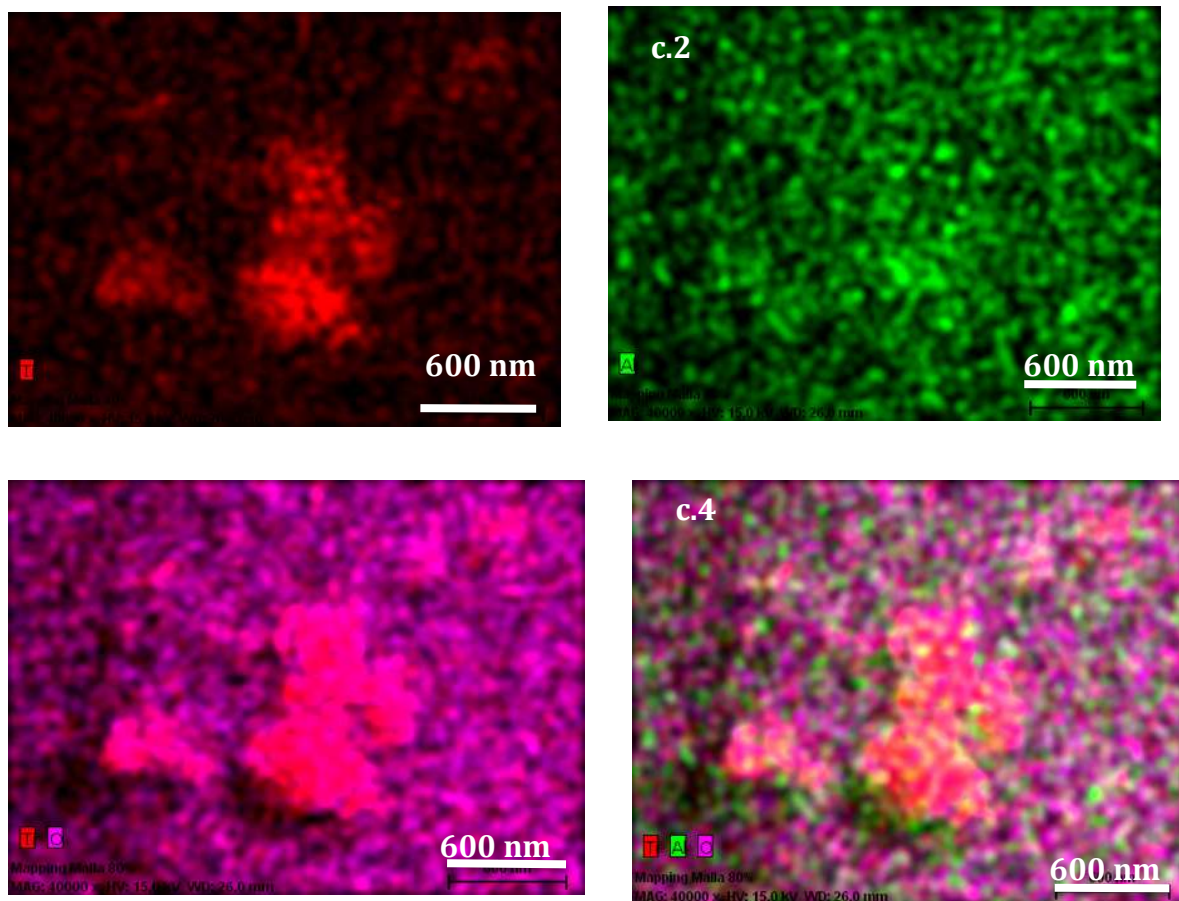


Figura 4.12 Micrografías y mapeo de una malla acero inoxidable con una amplificación de 15000X, en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. (a) Malla recubierta con el fotocatalizador, (b) Tamaño de partículas en la malla, (a.1) Mapeo muestra al Titanio sobre la malla, (a.2) Aluminio sobre la malla (a.3) Oxígeno sobre la malla y finalmente los tres elementos en la figura (a.4)

El EDS se realizó para hacer un análisis elemental de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre la malla de acero inoxidable siendo Ti 7.89%, Al 0.567% y O 10.75%. Figura 4.13

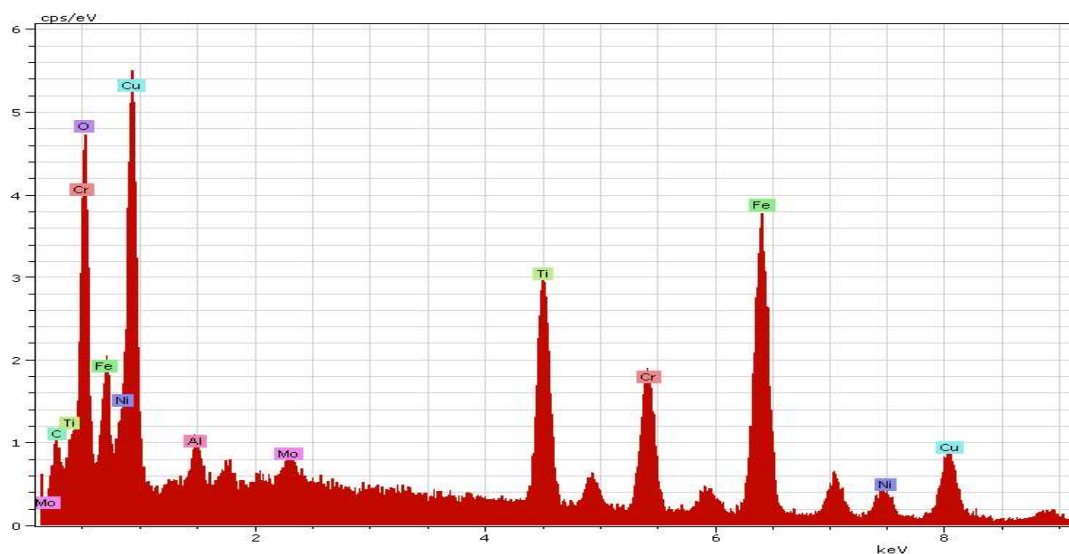


Figura 4.13 EDS de la malla en acero inoxidable

4.4 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS PARA LAS MUESTRAS M1-M3, EN EL SISTEMA TiO_2 100%, TiO_2 -Al 10 %, MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas correspondientes a la figura 4.14, fueron tomados de los polvos con las mismas condiciones con las que se prepararon las fibras de vidrio, esto debido a que el recubrimiento era muy delgado por lo que la señal no era detectada, arrojando únicamente la señal del sustrato es decir de la fibra de vidrio siendo esta una señal amorfa. Por lo que se decidió moler parte de la fibra de vidrio para intentar así obtener la señal del recubrimiento sin embargo este método no fue adecuado ya que la señal arrojada nuevamente fue la del sustrato. Para poder analizar la fibra de vidrio con el recubrimiento de los distintos sistemas, se requiere un equipo que cuente con haz rasante para que así se pueda obtener la señal de las fases de los recubrimientos. Sin embargo se puede observar en la imagen 4.14 (a) y (b) los picos característicos de la fase anatasa de las muestras M1 y M2 para TiO_2 100% sabiendo que los picos con mayor intensidad se presentan en 2θ 25.28° , 38.08° , 44.52° empleando una tarjeta 01-0782486 a su vez en la imagen 4.14 (c), se muestra el difractograma para el sistema TiO_2 Al 10 arrojando también sus picos característicos siendo el más fuerte el de la fase anatasa en 2θ 25.28° tarjeta 01-84 1285 seguido del pico de gamma-alumina siendo de 2θ 43° con tarjeta 01-074 4629.

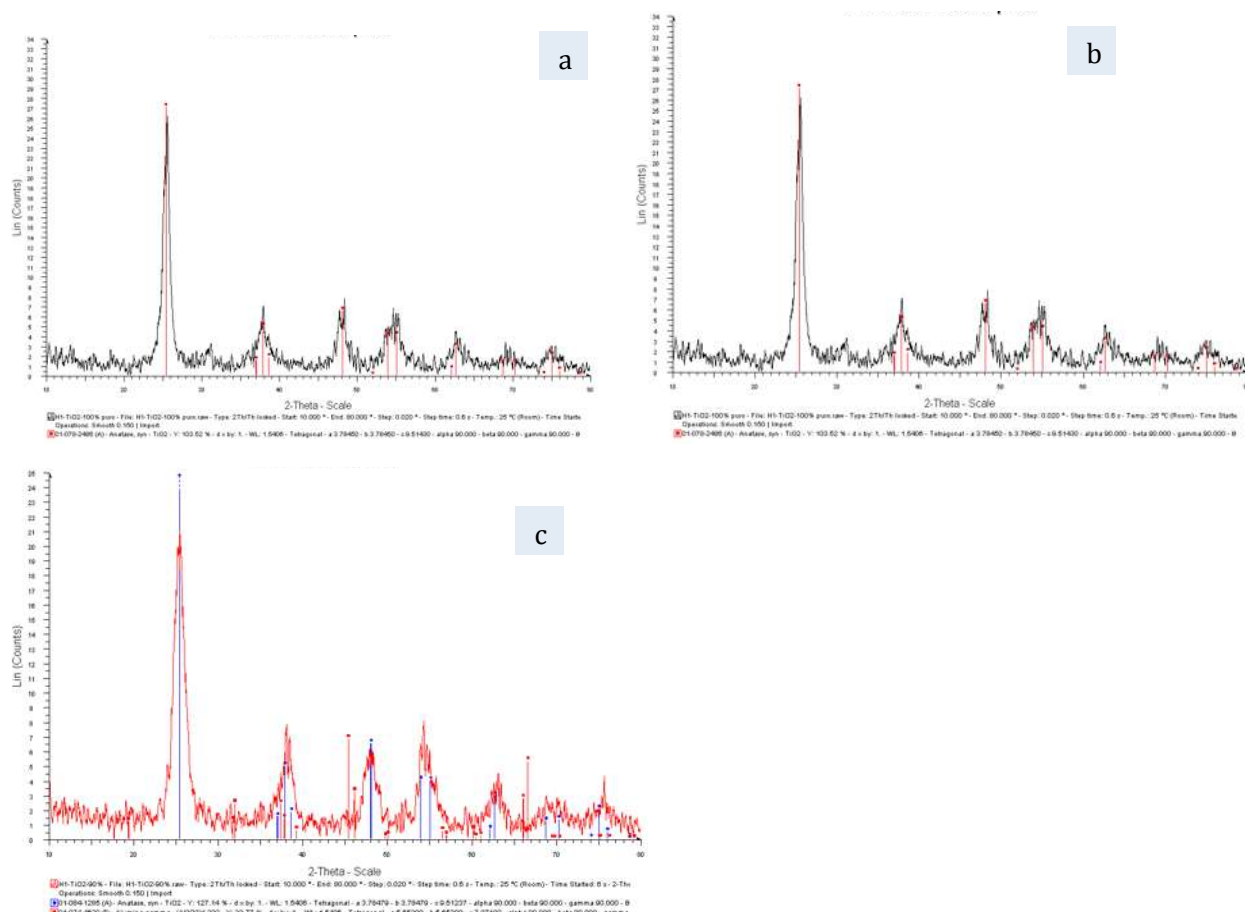


Figura 4.14 Difractogramas del óxido mixto $TiO_2-Al_2O_3$, (a) TiO_2 100%, (b) 1T-5, (c) 1T + A10-6.

4.5 CARACTERIZACIÓN PARA LAS MUESTRAS M1-M3, EN LOS SISTEMAS TiO_2 100%, TiO_2-Al 10%, MEDIANTE EL MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (MET)

En la Figura 4.15 se muestran las imágenes obtenidas mediante MET, del sistema 1T + A10-6 se puede apreciar mediante la técnica de campo oscuro la diferencia en cuanto al contraste en los cristales, los cristales que muestran más brillo, nos dice que tenemos una cantidad de material mucho mayor al que se encuentra en las orillas de los cristales. Las zonas que asemejan un espumado tenemos una cantidad mucho mayor de Titanio que en el centro del cristal, como se muestra en la figura (c) tenemos Aluminio en poca cantidad así como calcio que pertenece a la fibra de vidrio. En la imagen 4.15 (a) se indica con una flecha el corte o fractura de la fibra de vidrio, provocada por el mortero al momento de obtener el polvo, por otro lado, en la misma figura se indica mediante un círculo, aglomerados del recubrimiento sobre el sustrato.

En la imagen 4.15 (b) se tiene la presencia de una partícula tubular, lo que nos dice que el tiempo de agitación durante la hidrólisis tiene un efecto en su formación, teniendo un tamaño de diámetro de 200 nm. Se debe tener en cuenta que para ser considerado nanotubo debe poseer ciertas características como que este tenga un diámetro interno, externo. Los cristales que asemejan un espumado indican que el recubrimiento es mesoporoso. Por lo cual con la información obtenida hasta el momento no se es suficiente para que se le considere como tal.

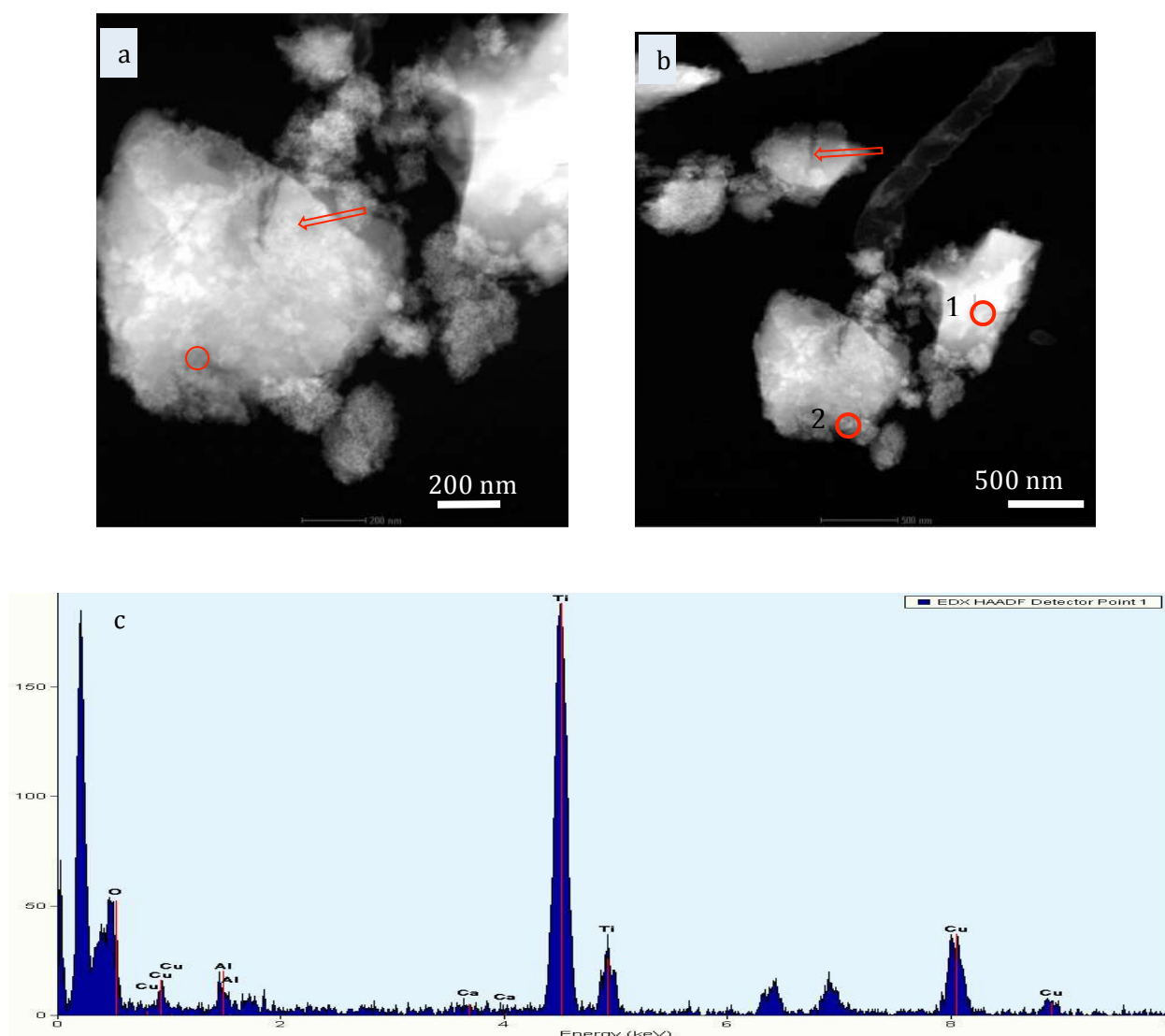


Figura 4.15 Imágenes de campo oscuro. (a) TiO₂-Al₁₀, mediante contraste por número atómico, (b) Imagen utilizada para realizar EDS. (c) EDS del punto número 1, imagen (b)

En la Figura 4.16 se cree tener la formación de un nanotubo de Titania-Alúmina, se obtuvo una imagen más de campo oscuro a la muestra con la finalidad de captar si se tenía la presencia de más nanotubos, que son señalados mediante una flecha, se tiene la formación uniforme de las paredes que lo forman, no puede ser parte de la fibra pues el diámetro de éstas es de 10 μm . Se pueden ver líneas de fracturas en los cristales debido al movimiento mecánico del mortero, son repetitivas a lo largo del cristal se tienen en dirección horizontal y vertical las cuales son señaladas en la imagen con el número 1. En los límites de los cristales se observan partículas con una mayor intensidad siendo más claras en esta zona debido a que se tiene una menor cantidad de recubrimiento siendo estas de Ti recordando que posee un número atómico mayor que el Aluminio por lo que su intensidad luminosa es mayor

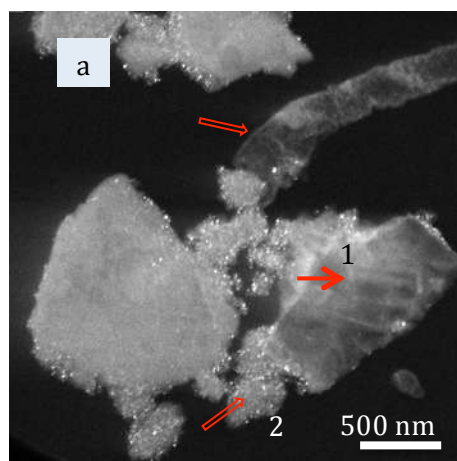


Figura 4.16 Imagen de campo oscuro

En la figura 4.17 se muestra la formación de nanocristales, los cuales son señalados, el patrón de difracción en forma de anillos indica que el recubrimiento es policristalino.

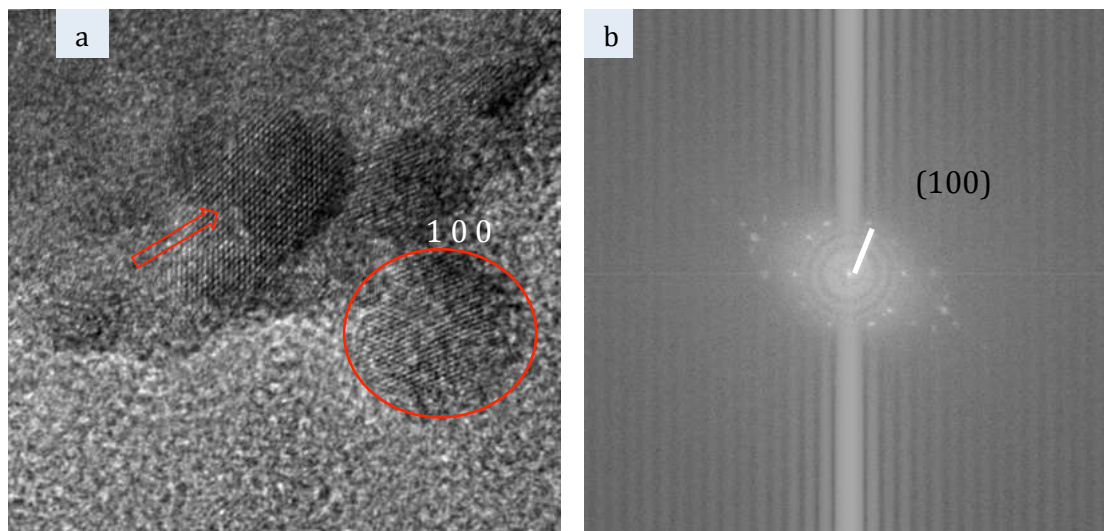
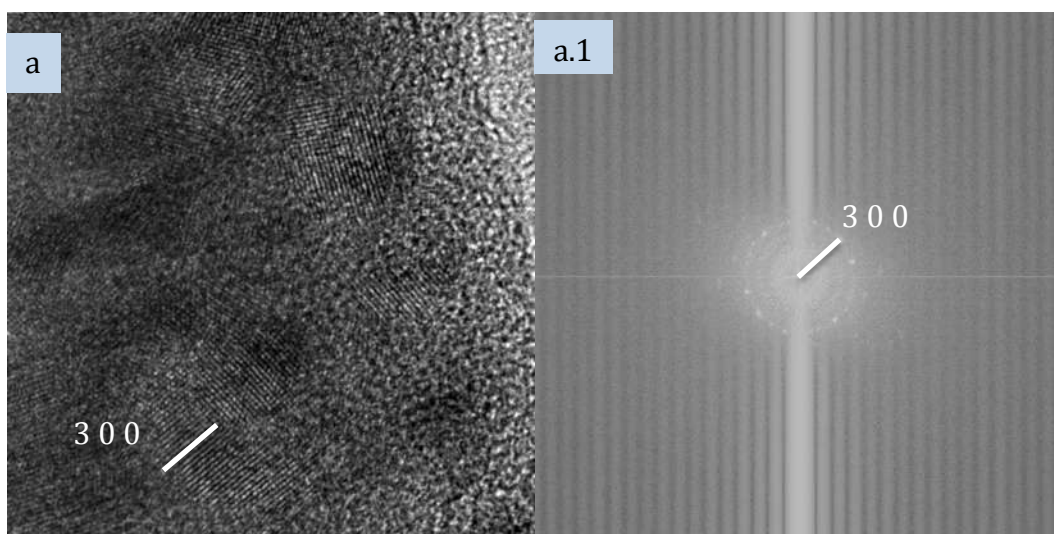


Figura 4.17 Imagen de alta resolución, mostrando nanocristales

En la Figura 4.18 (a), se muestra el patrón de difracción que corresponde a una nanopartícula, se indexa el plano (3 0 0), correspondiente al TiO_2 de la fase anatasa, por otro lado en la Figura 4.18(b) se indica el plano en el cual se tiene una nanopartícula con $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la familia de planos $\{1\ 0\ 0\}$.



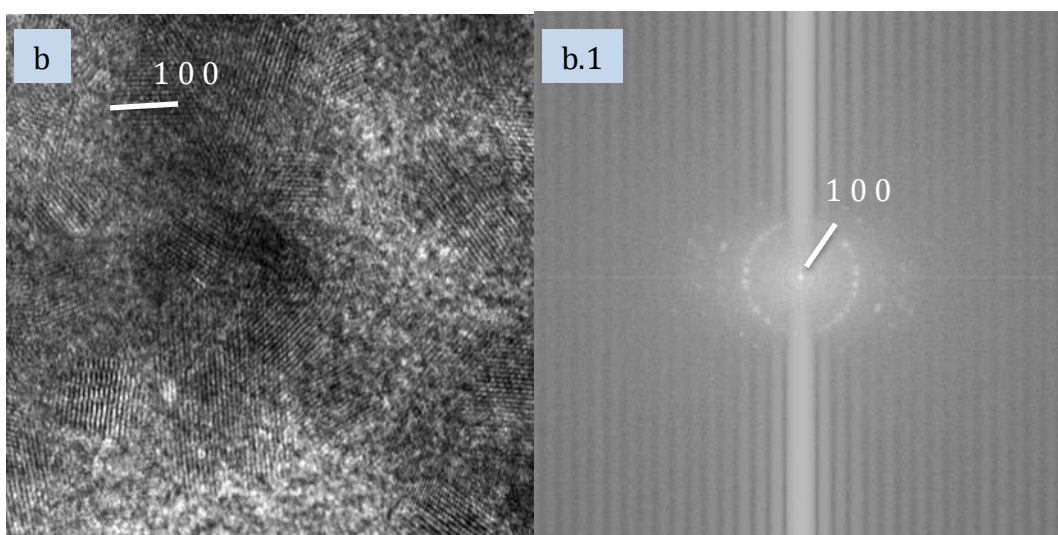


Figura 4.18 Imágenes de alta resolución (a) y (b), transformada de Fourier (a.1) y (b.1) para las muestras (a) 2T-5, (b) 3T+ A10-6.

La estructura mesoporosa del material puede ser observada por TEM, provocando un desenfoque de la imagen, creando un contraste que nos permita visualizar los canales porosos del material. Se llega a identificar como los canales de los poros se encuentran desordenados, ha sido reportada en la literatura como estructura porosa “worm-like” figura 4.19, los diámetros de los canales mesoporosos cae en un rango aproximado de 2-7 nm, la porosidad de nuestro recubrimiento tendrá un impacto en el área superficial del mismo, ayudando al proceso de fotocatalisis.

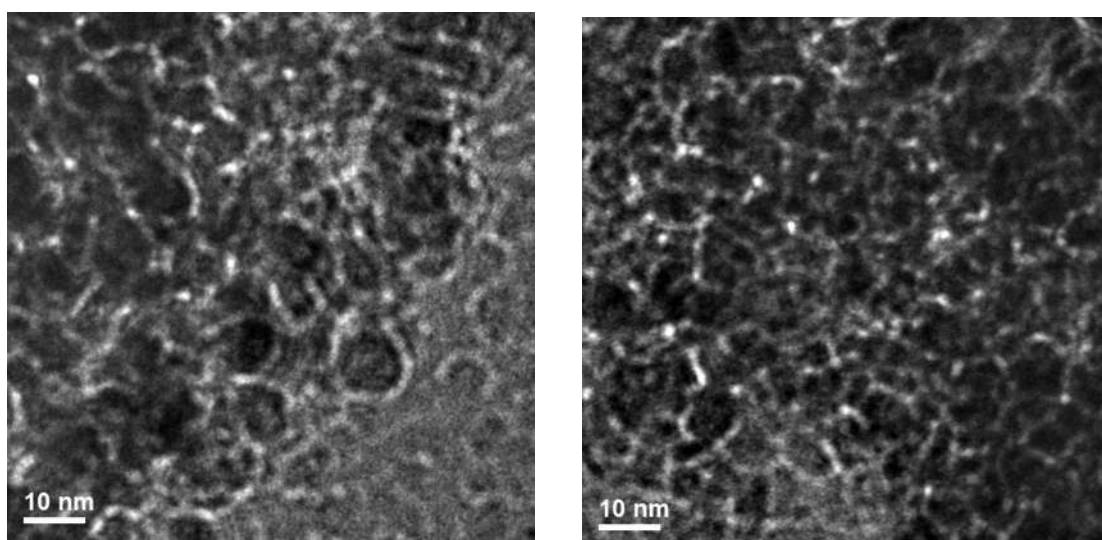


Figura 4.19 Fotomicrografía con subenfoco de la Muestra 2T + A10-6

4.6 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (IR)

Se analizaron tres muestras para identificar los enlaces químicos que están presentes antes y después de la calcinación. Con este estudio se puede identificar la existencia de polímero sobre la fibra, recordando que el sustrato se encuentra recubierto antes del tratamiento térmico para mantener las fibras unidas. Los enlaces en el polímero vibran dando lugar a bandas de absorción en el rango de energía del infrarrojo como se muestra en las siguientes gráficas.

En la Figura 4.20 (a) se tiene el espectro de infrarrojo de una fibra de vidrio sin ningún tipo de tratamiento térmico, donde se observan las bandas de absorción características de los hidrocarburos siendo la banda de mayor intensidad, de acuerdo a la literatura la banda de absorción para estos enlaces cae en el rango de los 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} , teniendo un valor en la fibra en el rango $2925\text{--}2973\text{ cm}^{-1}$ indicado en la grafica mediante un círculo, así mismo se tienen grupos funcionales de OH, que caen en el rango $3800\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ así como H_2O . En la gráfica 4.20 (b) después de realizar todo el procedimiento de síntesis química así como la aplicación del recubrimiento, se observa que la banda de mayor intensidad característico de los hidrocarburos fue eliminado, se tiene una banda que representa al TiO_2 siendo su banda de absorción alrededor de los 700 , se sabe de acuerdo a la literatura que se pueden tener bandas debajo de los 800 cm^{-1} , sin embargo, se tienen una mayor intensidad debajo de los 600 hasta los 400 cm^{-1} .

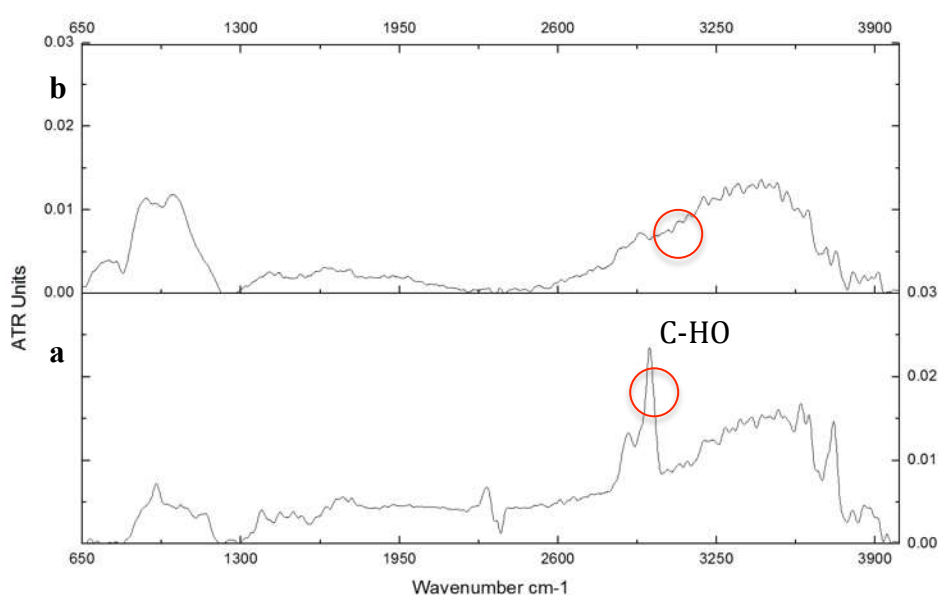


Figura 4.20 IR (a) Fibra de Vidrio con tratamiento térmico, (b) TiO_2

En ambos espectros se observan hidrocarburos, sin embargo, en el espectro de la Figura 4.21 (b) se ve la eliminación de H₂O estando en un rango de 2000-1500 cm⁻¹. Así mismo se tiene presente aluminio el cual se puede dar debajo de los 2000 cm⁻¹ hasta por debajo de los 600 cm⁻¹ siendo las bandas que presentan mayor intensidad. En el espectro de la Figura 4.21 (b) se señala mediante un círculo en donde se tiene presente Al, y Ti, siendo este el pico con mayor intensidad dentro por debajo de los 1000 cm⁻¹.

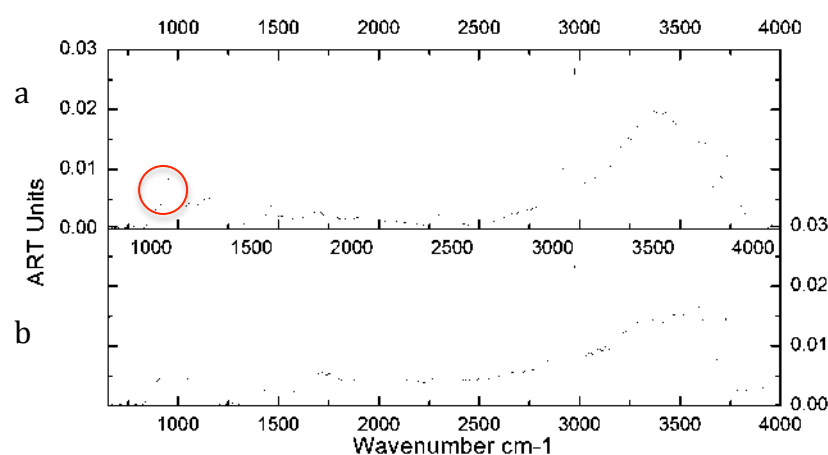


Figura 4.21 IR (a) Fibra de vidrio sin tratamiento térmico, (b) Fibra de vidrio con recubrimiento T + Al10-6

4.7 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La degradación se realizó en cuatro condiciones, sin fotocatalizador, con fibra de vidrio TiO₂ 100%, TiO₂-Al10 y TiO₂-Al20, del sistema M3. Se realizaron dos tipos de degradación con UV y luz visible.

4.7.1 Degradación del azul de metileno sin fotocatalizador con irradiación UV-VIS

Se usó un reactor Fotoquímico modelo Foto Q 200 (Figura 4.21) con un volumen de 240 mL y una lámpara de Cadmio de 350 nm, el reactor debe tener un sistema de enfriamiento, el cual consiste en circulación de agua, con la finalidad de mantener una temperatura controlada, ya que si el reactor no cuenta con este sistema, la temperatura puede llegar a aumentar hasta los 70° C, pudiendo interferir en el sistema de degradación, ya sea que afecte a la reacción o a la muestra en dicho proceso.

Se usó una solución con una concentración inicial de 10 ppm de azul de metileno sin presencia de TiO_2 , donde se toman alícuotas cada 20 min para las primeras dos muestras, se aumenta el tiempo de irradiación 10 min, tomando 3 alícuotas más cada 30 min, para dar un total de 130 min de irradiación.

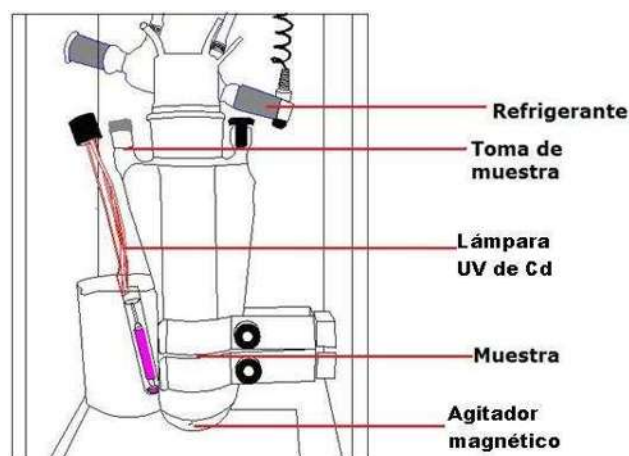


Figura 4.22 Reactor Fotoquímico Foto Q 200 sev

De cada alícuota se realizó un barrido en el espectrofotómetro de absorbancia vs longitud de onda de 200-800 nm, para determinar la concentración después de ser sometido a la irradiación se usó la Ley de Beer, la cual nos dice como la materia absorbe la luz. Esta ley afirma que la cantidad de luz que sale de una muestra es disminuida por tres fenómenos físicos.

- La cantidad de material de absorción en su trayectoria (concentración).
- La distancia que la luz debe atravesar a través de la muestra (longitud de celda).
- La probabilidad de que el fotón de esa amplitud particular de onda sea absorbido por el material (absorbancia o coeficiente de extinción).

$$A = \alpha lc,$$

l es la longitud atravesada por la luz en el medio,

C es la concentración del absorbente en el medio.

α es el coeficiente de absorción,

Al realizar el barrido en el espectrofotómetro tendremos los valores de longitud de onda donde se obtiene la mayor absorbancia, con los cuales se obtienen las concentraciones en los distintos tiempos de irradiación de la muestra.

En la gráfica de la figura 4.23 se muestra una concentración de 100 ppm del colorante azul de metileno con una irradiación de 130 min. Donde el decrecimiento fue únicamente del 10%.

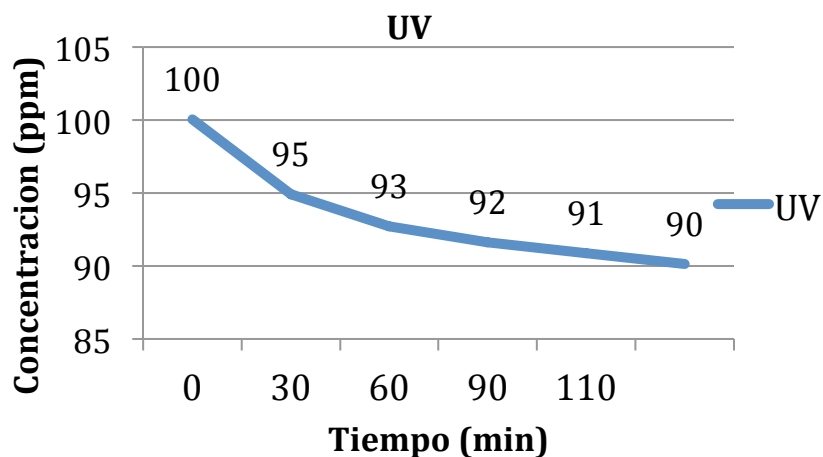


Figura 4.23 Degradación en una concentración 100 ppm sin fotocatalizador

4.7.2 Degradación del azul de metileno con fotocatalizador con irradiación UV-VIS

La degradación del azul de metileno decrece gradualmente conforme es irradiado bajo UV. En esta primera prueba se irradió una solución con una concentración de 100 ppm con un tiempo de 120 min, como se puede observar en la figura 4.24, se tiene un decremento del 13% en relación a la concentración inicial, como fotocatalizador se utilizó una fibra de vidrio con un recubrimiento TiO_2 100%, la fibra tenía un recubrimiento del 4.7% respecto a su peso el cual se muestra en la tabla 3.2.

No se tiene mucha degradación pues la cantidad de fotocatalizador no fue la correcta, sabiendo que se necesita 1g/L para una concentración de 10 ppm. Sin embargo se decidió hacer el proceso fotocatalítico. Esto para observar cuanto se llega a degradar en una concentración mayor con una cantidad de fibra recubierta mucho menor.

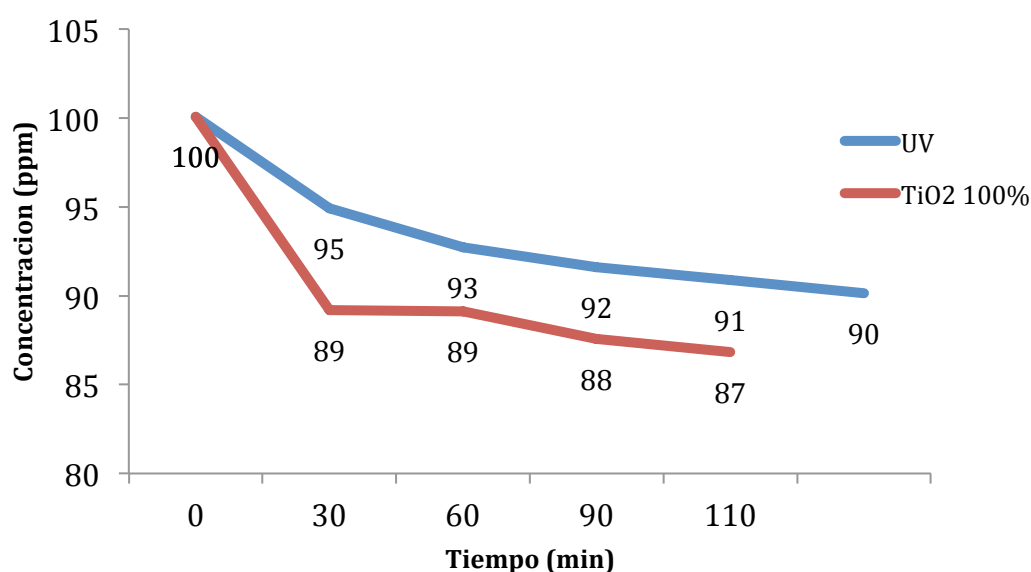


Figura 4.24 Degradación de una solución a 100 ppm de azul de metileno (a) línea azul degradación sin fotocatalizador (b) línea roja con fotocatalizador.

En la figura 4.25 se muestra una fibra de vidrio, después de un proceso fotocatalítico, esta debe ser lavada con alcohol etílico durante 2 min, para eliminar el azul de metileno absorbido en la superficie de la muestra durante la degradación, ya que si no se tiene este lavado, llegará el momento en que la superficie se encontrara saturada y el proceso fotocatalítico ira disminuyendo, como se indica en la figura 4.25 mediante un circulo partes de la superficie del sustrato donde se absorbió azul de metileno



Figura 4.25 Fibra recubierta TiO_2

Para probar la efectividad del fotocatalizador se realizó una segunda degradación con una concentración de 10 ppm de azul de metileno. Se realizaron dos degradaciones con distintos tiempos de irradiación ambas con un el fotocatalizador de $\text{TiO}_2\text{-Al10}$. En la primera se irradió la solución durante 2 h, tomando alícuotas cada 30 min. Para después ser analizadas en un espectrofotómetro. Después de 30 min, se presenta una degradación del 94%, al término de 2 hrs se tiene una degradación de 98.15%

Para la segunda degradación se utilizó la misma fibra que en la primera, sin embargo ahora el tiempo de muestreo fue cada 10 min. Sin que ésta haya sido sometida a un tratamiento de purificación con la finalidad de eliminar el azul de metileno absorbido, durante su primer uso. Para después ser analizadas. Al paso de 10 min se tiene una degradación del 31.8% al finalizar los 50 min se tiene un 96.05%. Se ve claramente como se tiene una degradación total del colorante azul de metileno. Y que la fibra de vidrio recubierta cumple con su función fotocatalítica, al degradar en un periodo de tiempo no mayor a una hora en concentración de 10 ppm .

La segunda degradación se realizó a consecuencia de la primera ya que al transcurrir 30 min, se tiene una degradación del 94%, lo que indica que se tiene una actividad fotocatalítica muy fuerte, sin embargo, no se sabía cuánto % de degradación se conseguía durante los primeros minutos además que se probaría la vida útil de la fibra, la cual disminuyó un 14% en su efectividad esto fue medido comparando el porcentaje al paso de 30 min. Tomando en consideración que esta no tuvo un tratamiento de limpieza previa.

En la figura 4.26 se muestra una parte de la superficie de la fibra con azul de metileno, esta aun no cuenta con ningún tipo de lavado, se observa como el colorante penetra en los polvos cerámicos, tornándolas de un color morado, esto puede llegar a ser removido mediante el alcohol etílico ya que el azul de metileno es soluble en dicho disolvente, esta fibra de vidrio cuenta con dos degradaciones, y aun puede llegar a ser utilizada para otras dos más sin que llegue a sufrir un decremento significativo al momento de la degradación.



Figura 4.26 Fibra con recubrimiento TiO₂A16

En las gráficas siguientes se puede observar como al estar en una continua irradiación el azul de metileno su degradación es notoria al no tener absorbancia, se aprecia en la gráfica que después de 30 min, prácticamente se tiene una degradación total eso se claramente al paso de los 90 min, donde ya no se tiene absorbancia por lo tanto se ha degradado en su totalidad.

En la segunda degradación se tomaron alícuotas cada 10 min, con esto se ve cuanto azul de metileno ha sido degradado después de este tiempo de irradiación, así como en la figura 4.24 vemos como al paso del mismo, la absorbancia se va perdiendo, lo que nos indica que la actividad fotocatalitica de la fibra de vidrio con el recubrimiento TiAl16 tiene un efecto significativo en cuanto a la descomposición del colorante.

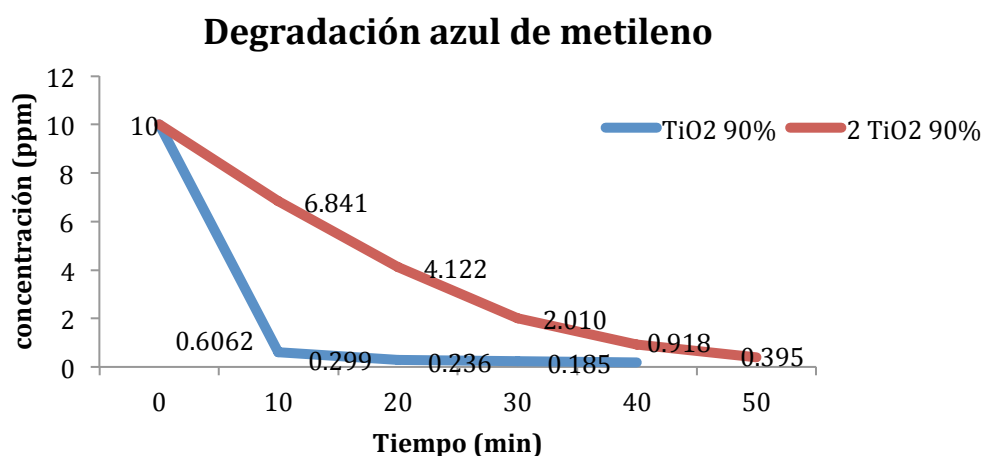


Figura 4.27 Segunda Degradación empleando TiO2-Al10

Las figuras 4.28 y 4.29 indican en que rango de longitud de onda se comienza la degradación, siendo evidente que se esta trabajando dentro del espectro de luz visible el cual es de 400 nm – 800 nm, la degradación irradiada con UV empleando la fibra recubierta tiene la absorbancia en un máximo de longitud de onda de 638.2 nm. Los máximos en las figuras indican el punto donde se tiene la mayor absorbancia del azul de metileno en los diferentes tiempos de irradiación UV-VIS.

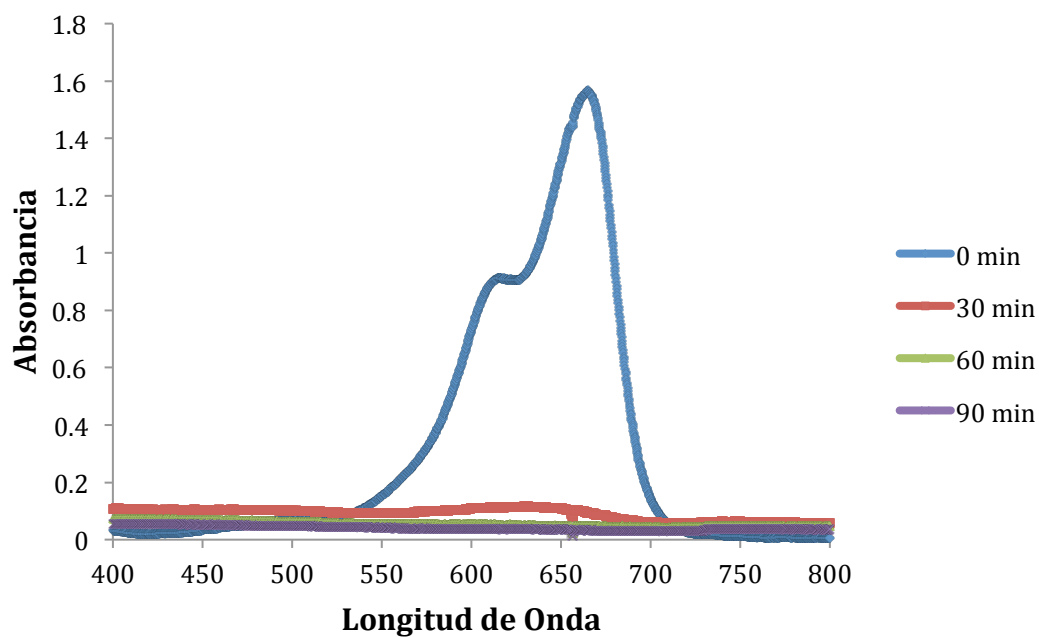


Figura 4.28 Degradación de azul de metileno (a) Tiempo de irradiación 90 min tomando alícuotas cada 30, (b) Tiempo de irradiación 50 min tomando alícuotas cada 10, ambas pruebas usaron como fotocatalizador una fibra de vidrio recubierta por TiO₂-Al 10 de la muestra M3

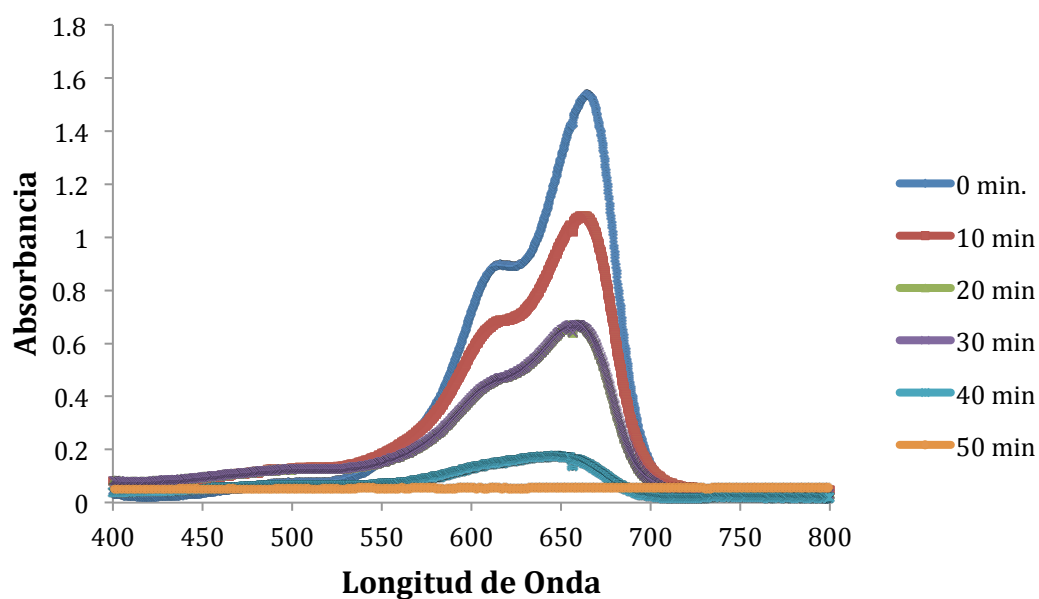


Figura 4.29 Degradación de azul de metileno (a) Tiempo de irradiación 90 min tomando alícuotas cada 30, (b) Tiempo de irradiación 50 min tomando alícuotas cada 10, ambas pruebas usaron como fotocatalizador una fibra de vidrio recubierta por TiO₂-Al 10

Se probó la actividad fotocatalítica para los sistemas TiO_2 100% y $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 20, con un tiempo de irradiación de 90 min, tomando alícuotas cada 10 min, se compararon ambas degradaciones, se puede observar en la figura 4.30 la comparativa entre ambas donde se logra una degradación total al paso de 60 min. Sin embargo comparando esta degradación con la que se llevo acabo bajo el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10 se observa como la degradación es más lenta ya que en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10 se llevo en un tiempo de 50 min. Esto se debe al área superficial especifica, siendo mayor en el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10

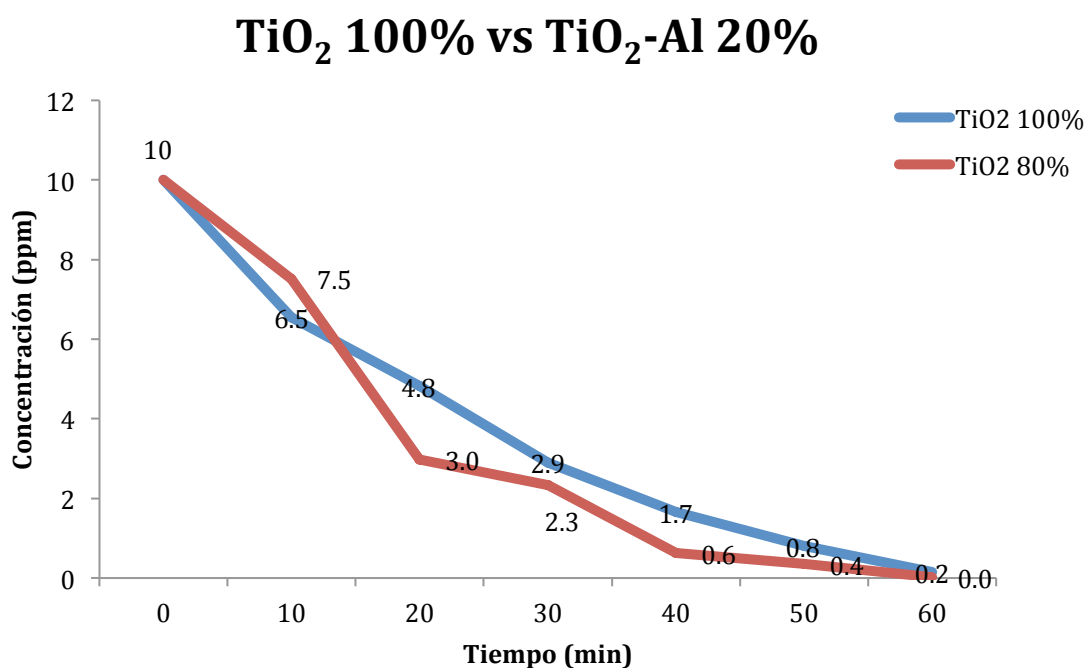


Figura 4.30 Degradación de Azul de metileno (a) Tiempo de irradiación 90 min tomando alícuotas cada 10, para el sistema TiO_2 100% (b) Tiempo de irradiación 90 min tomando alícuotas cada 10 min, para el sistema $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 20

4.7.3 Degradación del azul de metileno con luz visible

Para realizar la degradación mediante luz visible, se construyó una caja de madera de 60 x 40 x 30cm, donde únicamente se dejó espacio para colocar dos lámparas que irradiaran la muestra, dando una potencia de 60 watts cada una.

Se tomó el fotocatalizador con mayor eficiencia, siendo el $\text{TiO}_2\text{-Al 10\%}$ de la muestra M3, se sometió a una irradiación de 200 min, tomando alícuotas cada 10 min, durante los primeros 50 min. de irradiación, posteriormente se extrajo una alícuota al paso de 25 min, y una más al paso de 195 min. Las muestras fueron llevadas al espectrofotómetro y se tomaron las absorbancias para cada muestra, para posteriormente obtener la gráfica de concentración, en la cual se puede apreciar como la degradación hasta el minuto 40, es muy poca la que se logra, al paso de 75 min, se tiene una concentración de 4ppm y al paso de 195 min, 3.26 ppm. Se obtiene una degradación más lenta y no en su totalidad debido al reactor empleado, ya que este no cuenta con la misma potencia de irradiación, ventilación de la muestra a tratar así como el flujo de oxígeno que se le adiciona al medio a degradar mediante una bomba de aire continuo. Por ello en la figura 4.31 se observa un decremento no significativo al paso de 20 min de irradiación de la muestra, siendo ya hasta el minuto 75 donde el decremento es notorio, sin embargo, al término de la irradiación no se logra obtener un decremento del 100%

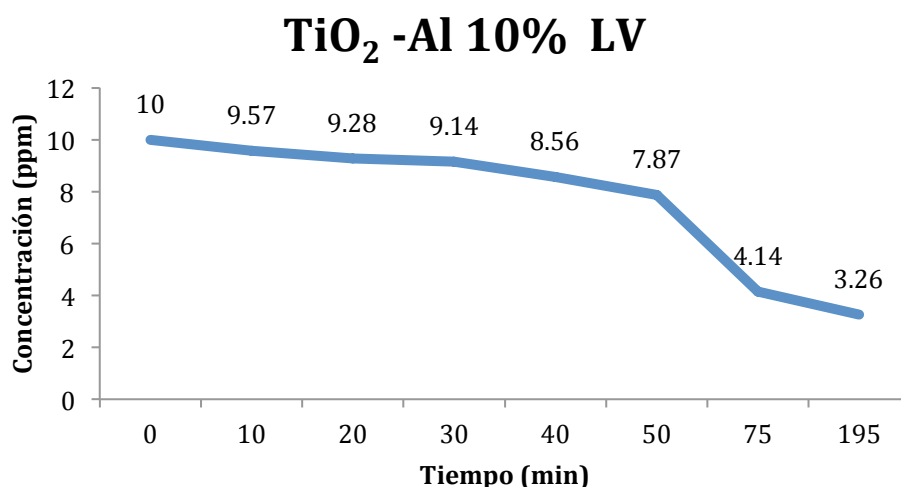


Figura 4.31 Degradación del colorante azul de metileno, con un fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Al 10\%}$ con una irradiación de 195 min.

4.7.4 Degradación del anaranjado de metilo con UV-VIS

La degradación del colorante naranja de metilo se realizó bajo el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10 del sistema M3, ya que fue el que presentó mejor actividad fotocatalítica. En la figura 4.32 se representa con color azul la degradación con TiO_2 100%, mientras que en color rojo $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10.

Se puede observar como la muestra que posee el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10 al ser irradiada durante 70 min, tiene una mayor degradación en comparación con la muestra que poseía TiO_2 100%. La efectividad aumenta un 30% en relación con la segunda degradación. No se obtiene una degradación total del colorante ya que el fotocatalizador empleado es insuficiente debido a que la superficie absorbió el colorante. Para poder lograr una degradación del 100% es necesario tener una cantidad mayor de muestra con recubrimiento.

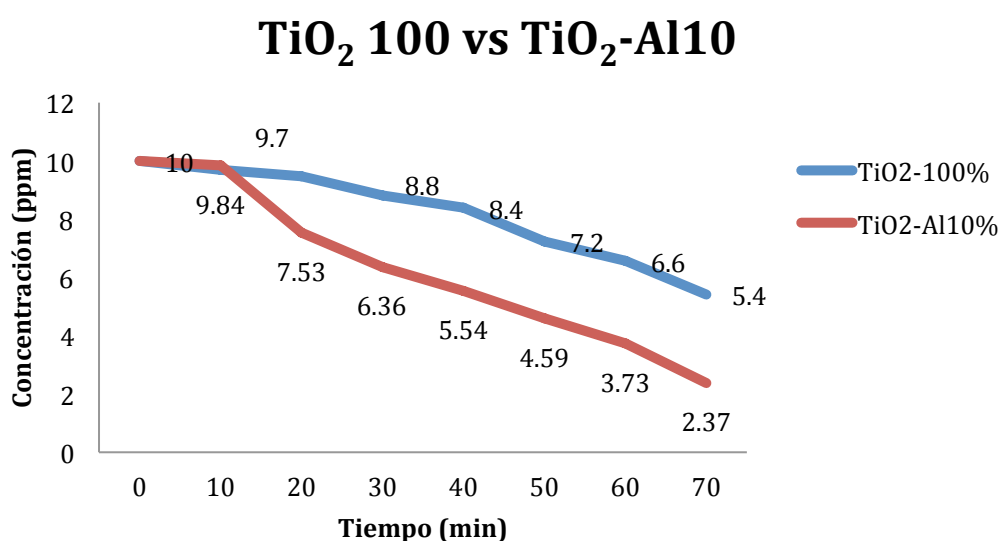


Figura 4.32 Degradación de naranja de metilo, en color azul con fotocatalizador TiO_2 100 y en rojo $\text{TiO}_2\text{-Al}$ 10

4.7.5 Reducción del band gap

Al tener una degradación total para el colorante azul de metileno al paso de 50 min y tener el 76.30% al paso de 70 min para el naranja de metilo, nos indica que al dopar la matriz del TiO_2 tiene una reducción de banda. Para ello se uso el modelo de transiciones indirectas.

Durante el proceso de formación de huecos, y la consecuente aparición de excitones (par electrón-hueco), se presentan tanto transiciones directas como indirectas. Pero sólo se consideran las indirectas, por ser las que satisfacen el vector de onda y porque se sabe que para algunos semiconductores, los bordes de banda están conectados por una transición indirecta.

En la grafica 4.9 se muestra la reducción de la banda prohibida para el fotocatalizador que presento una efectividad fotocatalítica superior siendo el sistema 3T+A10-6. Teniendo un band gap de 2.75 eV para la fase anatasa, recordando que la titania pura tiene una banda prohibida de 3.25 eV.

Por lo que debido a esta reducción importante, es que el tiempo de degradación de los colorantes se lleva en tiempos relativamente cortos.

Como se vio en el capitulo 2 un semiconductor se puede dopar con elementos que contribuyan a donar huecos o electrones, y con esto se reduzca el valor de la brecha de energías. En el caso del dopado con alúmina, de dicho compuesto, sólo está contribuyendo el aluminio, no el oxígeno (por ser este último un elemento común en ambos óxidos).

El aluminio, es un elemento del grupo IIIA, de la tabla periódica de los elementos, por lo tanto, tiene 3 electrones en su último orbital. El titanio, por otra parte, pertenece a los elementos de transición, al grupo IVB, teniendo 4 electrones en su último orbital. Esto trae como consecuencia, que al ser el aluminio un elemento carente de electrones (con menos electrones en su último orbital que el titanio), contribuya con la formación de huecos durante el proceso fotocatalítico.

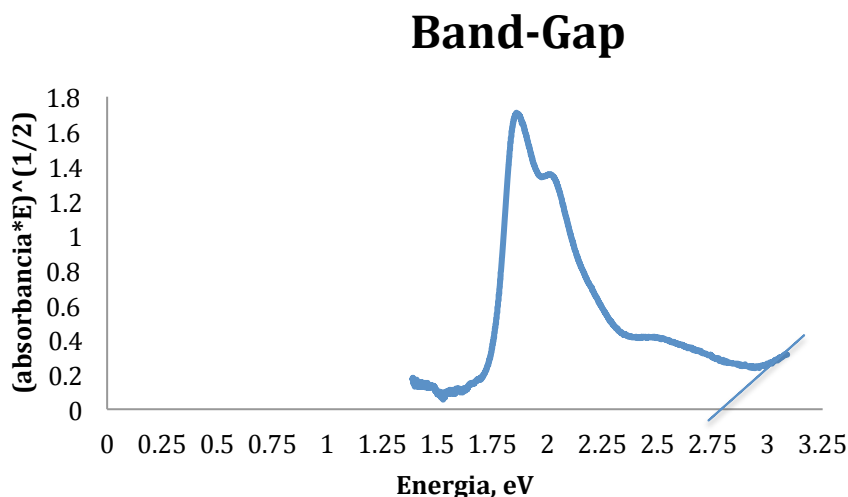


Figura 4.33 Reducción de band-gap para el sistema con mejor presencia fotocatalitica 3T+AlO-6

4.7.6 Discusión

De acuerdo a Merito y Col. Así como los trabajos realizados por Celik E y Col. Realizan sus recubrimientos en un sustrato de vidrio, en este trabajo se realizan sobre fibra de vidrio, teniendo una disminución en los tiempos de degradación de colorantes como azul de metileno. Hasta el momento se ha logrado tener una degradación del 100% al transcurrir 50 min de irradiación con UV. Choi H obtuvo una degradación del 100% después de 2 hrs de irradiación, teniendo también estructura mesoporosa. Otros autores indican que después de 3 hrs de irradiación se obtiene una degradación del 95% - 98%.

La morfología así como la porosidad del recubrimiento es de suma importancia para obtener tiempos de degradación menor a la que presentan los autores ya citados, si bien la morfología obtenida mediante el proceso sol-gel en su mayoría es de forma esférica, el surfactante empleado ayuda a la formación de las micelas dejando la porosidad, el tamaño de la misma depende en gran medida del tratamiento térmico dado al recubrimiento, así como los tiempos de secado antes de la formación del gel.

Por otro lado, el sustrato es otro elemento importante, a pesar de ser una fibra de vidrio de baja pureza por tratarse de un tipo E comercial, al ser ésta una maya formada por miles de fibras de vidrio con un diámetro no mayor a las 10 μm se crea una mayor área de contacto para el recubrimiento. Teniendo un efecto en el proceso fotocatalítico.

Dicho efecto esta dado por la cantidad de recubrimiento sobre el sustrato así como la afinidad para la transmisión de las longitudes de onda del espectro UV y luz visible, creando una mayor cantidad de pares-hueco-electrón. Teniendo lugar a la oxidación o mineralización del contaminante. Dando como productos especies tales como CO_2 , H_2O principalmente.

CONCLUSIONES

- Al dopar a la matriz de TiO_2 con Al_2O_3 , reduce la temperatura de transición de la fase anatasa a rutilo, siendo la más activa a temperaturas arriba de los 500°C .
- El dióxido de titanio al ser un elemento de transición del grupo IVB4 y tener 4 electrones en su último orbital, al ser dopado por un elemento trivalente carente de electrones, se generan pares hueco-electrón. Lo que ayuda al proceso fotocatalítico.
- Se obtuvieron películas de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10%, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 20% sobre sustratos de fibra de vidrio y malla de acero inoxidable con estructuras mesoporosas mediante el proceso sol gel.
- Siguiendo el proceso de inmersión se obtiene un recubrimiento homogéneo sobre toda la fibra de vidrio, se comprobó mediante las micrografías, así como los mapeos realizados a las distintas muestras en diferentes puntos.
- Mediante el proceso sol-gel se obtuvieron partículas esféricas, creando espacios entre ellas.
- Por medio del surfactante se obtienen un tamaño de poro de 7.5 nm y un volumen de poro de $0.2279\text{ cm}^3/\text{g}$
- La mejor estructura morfología y de recubrimiento se dio en la muestra M3, siendo la empleada para el proceso fotocatalítico.
- Mediante el análisis de BET, se obtuvo el área superficial específica para la muestra M3 siendo de $220\text{ m}^2/\text{g}$ para los polvos desprendidos del recubrimiento.
- El área superficial del sustrato con el recubrimiento es de $120\text{ m}^2/\text{g}$

- Punto máximo de absorbancia para el compuesto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de 638 nm. Rango del espectro luz visible.
- Degradación total del colorante azul de metileno al ser irradiado con UV fue de 4 horas, mientras que, para el rango de luz visible se tiene una degradación del 67.4 %.
- El tipo de sustrato empleado ayudó a la degradación del colorante, esto se debe a que se tiene una mayor área con recubrimiento en comparación con las placas de borosilicato.
- Por RX, se identificaron las fases del $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ siendo anatasa y gamma-alumina, sin presentar la transición a la fase de rutilo. Este análisis se realizó a los polvos desprendidos del recubrimiento, ya que al ser un recubrimiento nanométrico el haz de electrones únicamente detecta el sustrato.
- Mediante MEB se identificó la calidad del recubrimiento, en relación a la cantidad presente de aglomerado sobre la superficie del sustrato.
- Mediante TEM, se pudo identificar la estructura mesoporosa del recubrimiento.

REFERENCIAS

1. Castro AL, Nunes MR, Carvalho AP, Costa FM, Florêncio MH, "Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity," *Solid State Sciences*, V. 10, No. 5. 2008, pp. 602-6.
2. Byrne JA, Ibañez PAF, Dunlop PSM, Alrousan DMA, Hamilton JWJ, "Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water," *Photoenergy*, V. 2011. 2010.
3. Habibpanah AA, Pourhashem S, Sarpoolaky H, "Preparation and characterization of photocatalytic titania,alumina composite membranes by sol,gel methods," *Journal of the European Ceramic Society*, V. 31, No. 15. 2011, pp. 2867-75.
4. Ahmed MA, Abdel-Messih MF, "Structural and nano-composite features of TiO₂,Al₂O₃ powders prepared by sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, V. 509, No. 5. 2011, pp. 2154-9.
5. Ledesma EB, "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ PARA APLICACIONES DE AUTOLIMPIEZA," Book SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ PARA APLICACIONES DE AUTOLIMPIEZA, Editor, eds., Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, City, 2010, pp. Tesis de Mestría
6. Yu J, Su Y, Cheng B, "Template-Free Fabrication and Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Macro-/Mesoporous Titania," *Advances Functional Materials*. 2007.
7. Jiles D, "Introduction to the electronic properties of materials." 1st ed.: *Champan and Hall*; 1994.
8. Hummel RE, "Electronic Properties of Materials." 3rd ed.: Springer; 2000.
9. Tar G, "Uso del Dióxido de Titanio como Catalizador," Book Uso del Dióxido de Titanio como Catalizador, Editor, eds., Universidad de Sevilla, City.
10. D. Mendoza-Anaya PS, C. Angeles-Chávez b, R. Pérez-Hernández y V. M. Castaño c, "Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes," *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA*. 2004, pp. 12-6.
11. Mejía MI, Marín JM, Castro OM, Jurado E, Rios LA, Restrepo G, "Incremento de la Sensibilidad Espectral del TiO₂ Mediante Modificación Química con Fe³⁺ y Al³⁺," *Scientia Et Technica*, V. XIII. 2007, pp. 25-30.
12. Joan S, "Técnicas de caracterización de Lignina. Aplicación a Ligninas técnicas de 5 orígenes distintos," Nour-Eddine El Mansouri, Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili. 2006, pp. 8.

13. Morales Mejía Julio César ASR, "Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio," *IV Conferencia Latino Americana de Energía Solar* (IV ISES_CLA). 2010, pp. 11.
14. Marín Juan Miguel MJ, Monsalve Estela, Granda Carlos Fidel, Rios Luis Alberto, Restrepo Gloria, "Degradación de Naranja de Metilo en un nuevo fotorreactor solar de placa plana con superficie corrugada," *Scientia et Technica*, V. 34. 2007, pp. 435-40.
15. Levich LDLaBG, "Physiochim," URSS. 1942, pp. 17.
16. Merino MRP, "*Propiedades ópticas de películas compósitos TiO₂:Co²⁺, TiO₂:Er³⁺ y TiO₂:Eu³⁺ crecidas mediante Sol-Gel*," Book *Propiedades ópticas de películas compósitos TiO₂:Co²⁺, TiO₂:Er³⁺ y TiO₂:Eu³⁺ crecidas mediante Sol-Gel*, Editor, ed.^eds., Universidad Autonoma Metropolitana Izatapalapa, City, 2003, pp.
17. Rahaman MN, *Ceramic Processing*. 2007, pp. 242-4.
18. Choi J, Kim J, Yoo KS, Lee TG, "Synthesis of mesoporous TiO₂-Al₂O₃ composite granules with different sol composition and calcination temperature," *Powder Technology*, V. 181, No. 1. 2008, pp. 83-8.
19. Periyat P, Baiju KV, Mukundan P, Pillai PK, Warriar KGK, "High temperature stable mesoporous anatase TiO₂ photocatalyst achieved by silica addition," *Applied Catalysis A: General*, V. 349, No. 12. 2008, pp. 13-9.
20. Alem A, Sarpoolaky H, Keshmiri M, "Sol-gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications," *Ceramics International*, V. 35, No. 5. 2009, pp. 1837-43.
21. Dholam R, Patel N, Adami M, Miotello A, "Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting," *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 33, No. 23. 2008, pp. 6896-903.
22. Song H, Dai M, Guo Y-T, Zhang Y-J, "Preparation of composite TiO₂-Al₂O₃ supported nickel phosphide hydrotreating catalysts and catalytic activity for hydrosulfurization of dibenzothiophene," *Fuel Processing Technology*, V. 96, No. 0. 2012, pp. 228-36.
23. Yu J, Wang G, Cheng B, Zhou M, "Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders," *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 69. 2006, pp. 171-80.
24. Celik E, Keskin I, Kayatekin I, Ak Azem F, Ozkan E, "Al₂O₃-TiO₂ thin films on glass substrate by sol-gel technique," *Materials Characterization*, V. 58, No. 4. 2007, pp. 349-57.

25. Dong W, Sun Y, Ma Q, Zhu L, Hua W, Lu X, et al., "Excellent photocatalytic degradation activities of ordered mesoporous anatase TiO₂-SiO₂ nanocomposites to various organic contaminants," *Journal of Hazardous Materials*, V. 229,230, No. 0. 2012, pp. 307-20.
26. Ren W, Ai Z, Jia F, Zhang L, Fan X, Zou Z, "Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 69. 2006, pp. 138-44.
27. Pereyra M, Méndez E, Dalchiale E. A, " Nanotubos de Orientación vertical autoensamblados por método electroquímico: Síntesis y Caracterización," Universidad de la República, Montevideo, Uruguay. Agosto 8, 2011.