

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO.



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES.

MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES.

*“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES TiO_2 y TiO_2-Pt
EVALUADOS EN LA REDUCCIÓN DE Cr (VI), DEGRADACIÓN DE 4-CLOROFENOL
EN SOLUCIÓN Y 2-PROPANOL EN FASE GAS”.*

TESIS.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIA
DE LOS MATERIALES.

PRESENTA:

IQ. EMMANUEL REYES FRANCIS.

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JUAN ZÁRATE MEDINA.

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. JAIME ESPINO VALENCIA.

CODIRECTOR DE TESIS.

DR. MARCOS FERNÁNDEZ GARCÍA

MORELIA, MICH. FEBRERO DE 2019.

ÍNDICE.

I. Introducción.....	13
1.1) <i>Objetivos.....</i>	14
1.1.1) <i>Objetivo general.....</i>	14
1.1.2) <i>Objetivos particulares.....</i>	14
1.2) <i>Justificación.....</i>	15
1.3) <i>Hipótesis.....</i>	16
II. Marco Teórico.....	17
2.1) <i>Contaminación con cromo hexavalente.....</i>	17
2.2) <i>Contaminación con 4-Clorofenol.....</i>	20
2.3) <i>Contaminación con 2-propanol.....</i>	22
2.4) <i>Estructura electrónica de los semiconductores.....</i>	23
2.4.1) <i>Modelo de bandas.....</i>	23
2.4.2) <i>Nivel de Fermi.....</i>	26
2.4.3) <i>Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos.....</i>	26
2.4.4) <i>Interfaz semiconductor-metal. Barrera de Schottky.....</i>	29
2.4.5) <i>Interacción del semiconductor con la radiación.....</i>	31
2.5) <i>Eliminación de Contaminantes por Procesos Avanzados de Oxidación.....</i>	33
2.5.1) <i>PAO Fotoquímicos y No fotoquímicos.....</i>	35
2.5.2) <i>Proceso de fotólisis.....</i>	36
2.6) <i>Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea.....</i>	37
2.6.1) <i>Mecanismo de la fotocátalisis heterogénea.....</i>	38
2.7) <i>Fotocátalisis Heterogénea con TiO₂.....</i>	41
2.7.1) <i>Propiedades del TiO₂ como semiconductor.....</i>	42
2.7.2) <i>Dopaje y modificaciones de la estructura del TiO₂.....</i>	44
2.7.3) <i>Potencial rédox.....</i>	45
2.7.4) <i>Eliminación de iones metálicos.....</i>	47
2.7.5) <i>Parámetros que influyen en el proceso de fotocátalisis con TiO₂.....</i>	48
2.8) <i>Método Pechini.....</i>	50

2.9) Discusión del estado del arte.	51
III. Parte Experimental.	54
3.1) Síntesis y obtención de los fotocatalizadores TiO_2 y TiO_2 -Pt.	54
3.2) Determinación de los cálculos estequiométricos.	55
3.3) Acoplamiento de la síntesis por el método PN con el Spray Dryer.	56
3.4) Calcinación.	57
3.5) Técnicas de caracterización de polvos precursores.	57
3.5.1) Análisis Térmico Simultáneo (TGA-DSC).	57
3.5.2) Difracción de Rayos X.	57
3.5.3) Método de Adsorción BET.	58
3.5.4) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	58
3.5.5) Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).	58
3.6) Evaluación de la actividad de los fotocatalizadores en fase líquida.	59
3.6.1) Fotorreactor de luz UV-Vis.	59
3.6.2) Reducción de Cr (VI).	60
3.6.3) Degradación del 4-Clorofenol.	61
3.6.3.1) Velocidad de reacción y tiempo de vida media.	62
3.7) Evaluación de la actividad de los fotocatalizadores en fase gas.	62
3.7.1) Degradación del 2-propanol.	62
IV. Presentación y discusión de resultados.	65
4.1) TGA-DSC.	65
4.2) Difracción de Rayos X.	67
4.2.1) Difracción de Rayos X de los materiales calcinados a $400^\circ C$	67
4.2.2) Difracción de Rayos X de los materiales calcinados a $500^\circ C$	70
4.2.3) Difracción de Rayos X de los materiales calcinados a $600^\circ C$	73
4.3) Área superficial específica BET, volumen y tamaño de poro promedio.	77
4.4) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	79
4.5) Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).	82
4.6) Espectroscopia UV-Vis.	86
4.7) Fotoluminiscencia.	90
4.8) Reducción de Cromo (VI).	93

4.9) Degradación de 2-propanol.....	95
4.10) Reacción de clorofenol.	98
V. Conclusiones generales.	100
VI. Bibliografía.	1005
Anexos.	1007

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1. Diferencias entre las formas de Cr (VI) y Cr (III)	18
Tabla 2.2. Niveles permisibles para el control ambiental.	22
Tabla 2.3. Ventajas que muestran los Procesos Avanzados de Oxidación sobre los tratamientos convencionales.	34
Tabla 2.4. Potenciales rédox de algunos agentes oxidantes.....	35
Tabla 3.1. Cantidades estequiométricas para la síntesis de TiO ₂ y TiO ₂ xPt.....	55
Tabla 4.1. Porcentaje de fases Anatasa y Rutilo para los fotocatalizadores TiO ₂ y TiO ₂ -Pt.	77
Tabla 4.2. Análisis BET de los polvos sintetizados. Área superficial (m ² /g). Volumen de poro (cm ³ /g). Tamaño de poro (nm).	78
Tabla 4.3. Valores calculados para el <i>band gap</i> de los fotocatalizadores TiO ₂ y TiO ₂ -Pt.	87

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1. Combinaciones de colores del Cromo.....	17
Figura 2.2. Representación esquemática del modelo de bandas energéticas	24
Figura 2.3. Representación esquemática del modelo de bandas de un semiconductor.	25
Figura 2.4. Localización de la E _F para semiconductores intrínsecos.	28
Figura 2.5. Representación esquemática de la formación de la barrera Schottky.	29
Figura 2.6. Esquema del diagrama de energía de una solución con un SC tipo n.....	30
Figura 2.7. Esquema de los procesos en la interfaz del S.C. por la irradiación solar.....	32
Figura 2.8. Reacciones de foto reducción y foto oxidación en la superficie del S.C.	39
Figura 2.9. Estructura cristalina del TiO ₂	41
Figura 2.10. Migración de los portadores de carga sobre los niveles de la BC y BV	43
Figura 2.11. Posición relativa de los potenciales rédox de algunas hemirreacciones respecto del TiO ₂	46
Figura 2.12. Representación esquemática diferentes mecanismos de reducción fotocatalítica de metales	47
Figura 2.13. Descripción del método del citrato polimérico o Pechini (PN).	51

Figura 3.1. Diagrama para la obtención de los fotocatalizadores TiO ₂ y TiO ₂ -Pt.....	54
Figura 3.2. Diagrama de flujo de un proceso de secado por aspersion.	56
Figura 3.3. Reactor anular de lámpara UV.....	59
Figura 3.4. Reacción de la 1,5-difenilcarbazida con Cr (VI).	60
Figura 3.5. Muestras de Cr (VI) por el método colorimétrico.	61
Figura 3.6. Degradación del 4-clorofenol a distintos tiempos.	61
Figura 3.7. Esquema del reactor multi lámpara UV.....	63
Figura 4.1. Análisis TGA-DCS para el TiO ₂ puro.....	65
Figura 4.2. Análisis TGA-DCS TiO ₂ -1% wPt.	66
Figura 4.3. Difractograma del TiO ₂ puro y TiO ₂ -Pt a 400°C.....	67
Figura 4.4. Desplazamiento en el pico A101 del TiO ₂ puro y TiO ₂ -Pt a 400°C.....	68
Figura 4.5. Desplazamiento en el pico A200 del TiO ₂ puro y TiO ₂ -Pt a 400°C.....	68
Figura 4.6. Difractograma del TiO ₂ puro y TiO ₂ -Pt a 500°C.....	70
Figura 4.7. Desplazamiento en el pico A101 y el R110 del TiO ₂ y TiO ₂ -Pt a 500°C.....	71
Figura 4.8. Desplazamiento en el pico A200 del TiO ₂ y TiO ₂ -Pt (200) 500°C.....	71
Figura 4.9. Difractograma del TiO ₂ puro y TiO ₂ -Pt a 600°C	73
Figura 4.10. Desplazamiento en el pico A101 y el R110 del TiO ₂ y TiO ₂ -Pt a 600°C.....	74
Figura 4.11. Desplazamiento en los picos A200 y R210 del TiO ₂ y TiO ₂ -Pt (200) a 600°C	75
Figura 4.12. Micrografías correspondientes a la morfología obtenida de los polvos precursores con el secado por aspersion.....	80
Figura 4.13. Micrografías con electrones retrodispersados y análisis EDS de los fotocatalizadores calcinados a 500°C.....	80
Figura 4.14. Micrografías con electrones retrodispersados. y análisis EDS de los fotocatalizadores calcinados a 600°C.....	81
Figura 4.15. Micrografías con electrones retrodispersados. 400-1% wPt, 500-1% wPt, 600-1% wPt.....	81
Figura 4.16. Micrografías de MET. 400-1% wPt en baja y alta resolución.....	83
Figura 4.17. Micrografías de MET. 500-1% wPt en baja y alta resolución.....	84
Figura 4.18. Micrografías de MET. 600-1% wPt en baja y alta resolución.....	86
Figura 4.19. Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores. 400, 500 y 600°C	89
Figura 4.20. Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores. 400°C.....	90
Figura 4.21. Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores. 500°C.....	91
Figura 4.22. Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores con 1% wPt	92
Figura 4.23. Perfil de decaimiento del Cr (VI).....	93
Figura 4.24. Velocidad de reacción para la fotodegradación del 2 propanol, serie pura	95
Figura 4.25. Velocidad de reacción para la fotodegradación del 2 propanol, serie 0.5% wPt.	66

Figura 4.26. Velocidad de reacción para la fotodegradación del 2 propanol, serie 1% wPt....	97
Figura 4.27. Perfil de decaimiento del 4-Clorofenol. Serie 400 °C	98
Figura 4.28. Perfil de decaimiento del 4-Clorofenol. Serie 1% wPt.	99

RESUMEN.

En el presente trabajo se desarrollaron materiales fotocatalizadores de TiO₂ y TiO₂ dopado con Pt, a diferentes concentraciones de platino y se calcinaron a distintas temperaturas, obteniendo variaciones en su estructura cristalina, y para evaluar su desempeño como catalizador, se estudió la degradación fotocatalítica del cromo hexavalente y el 4-clorofenol en solución, además del 2-propanol en fase gas. La síntesis de dichos fotocatalizadores se llevó a cabo por el método del citrato precursor (Pechini) partiendo de sales de tetracloruro de titanio y platino, modificando el secado y la morfología de los polvos con la técnica del secado por aspersión (*Spray Drying*). La caracterización de los fotocatalizadores obtenidos se llevó a cabo por medio de las técnicas TGA-DSC, DRX, microscopía electrónica de barrido y transmisión, análisis BET, Uv-Vis y fotoluminiscencia. Mediante estas técnicas, se determinó la obtención de materiales de tamaño nanométrico, con una buena distribución de iones a lo largo de su estructura y una formación uniforme de aglomerados esféricos por el método de secado. Además, la influencia del Pt ocasionó el aumento del área superficial, el tamaño de cristal y la inhibición a la transformación de fases anatasa y rutilo por acción natural del incremento en la temperatura. Finalmente, los materiales sintetizados se probaron en muestras de agua contaminadas con cromo hexavalente, 4-clorofenol y en la degradación del 2-propanol, donde se obtuvo un material con buenas propiedades fotocatalíticas en los procesos de oxidación, al degradar el 4-clorofenol y el 2-propanol a valores por debajo de los límites permisibles, no así para los procesos de reducción, en donde se obtuvo una degradación de Cr (VI) por acción de un proceso fotolítico.

Palabras clave: Dióxido de Titanio. Dopaje con Platino. Fotocatálisis Heterogénea. Degradación de contaminantes. Nanomateriales.

ABSTRACT.

In the present work, TiO₂ and Pt doped TiO₂ photocatalysts materials were developed at various concentrations of platinum and calcined at various temperatures, obtaining variations in their crystal structure, and to evaluate their performance as catalysts the photocatalytic degradation of hexavalent chromium and 4-chlorophenol in a solution, as well as with 2-propanol in gas phase were studied. The synthesis of such photocatalysts was conducted by the method of precursor citrate (Pechini), originating from titanium tetrachloride salts and platinum, modifying both the drying process and powder's morphology with the technique of Spray Drying. The characterization of the photocatalysts obtained was carried out by the TGA-DSC and XRD techniques, scanning electron and transmission electron, microscopies BET analysis, UV-VIS and photoluminescence techniques. By means of these techniques, it was determined the obtaining of nano sized materials, a good distribution of ions, along its structure and a uniform formation of spherical agglomerates by the drying method. Furthermore, the influence of Pt caused the increase of the surface area, the size of the crystal and the inhibition of the transformation of the anatase and rutile phases by the natural action of the increase in temperature. Finally, the synthesized materials were tested on water samples contaminated with hexavalent chromium, 4-chlorophenol and degradation 2-propanol. A material with good photocatalytic properties was obtained in the oxidation processes, when 4-chlorophenol and 2-propanol were degraded to values below the permissible limits, but not for the reduction processes, where Cr (VI) degradation was obtained by the action of a photolytic process.

I. Introducción.

Una creciente contaminación ambiental así como un uso desmedido de los recursos naturales en detrimento de las transformaciones industriales, han ocasionado graves impactos en los ecosistemas, lo que ha motivado a la comunidad científica a redoblar esfuerzos para la generación de energía limpia, así como alternativas químicamente efectivas para la purificación de agua y aire, desinfección de contaminantes en el medio ambiente, remediación de desechos cada vez más agresivos y tecnologías de remediación sustentables.

De esta manera la fotocatalisis heterogénea (F.H.), aparece como un método altamente efectivo y ambientalmente amigable para resolver los problemas emergentes previamente mencionados [1]. La actividad fotocatalítica es una propiedad que tienen ciertos materiales sólidos de generar especies altamente reactivas (portadores de carga), capaces de provocar la reducción u oxidación en los contaminantes adsorbidos en su estructura, cuando se les suministra una energía en forma de luz.

De los materiales utilizados en F.H., el dióxido de titanio (TiO_2), también conocido como “titania”, brinda excelentes propiedades fotocatalíticas debido a que es químicamente estable, no es tóxico, tiene una buena resistencia a la corrosión y es biocompatible [2]. Sin embargo, la desventaja que tiene el TiO_2 como fotocatalizador, radica en su “*band gap*”, lo correspondiente a su brecha de energía, necesaria para la generación de portadores de carga, la cual es bastante grande, 3.2 y 3.0 eV, para las formas anatasa y rutilo, respectivamente. Por lo que para poder aplicarse en F.H., se requiere una longitud de onda de excitación que cae en la región ultravioleta (UV) del espectro [3].

Ahora bien, de la luz solar que incide en la superficie de la tierra, aproximadamente menos del 5% corresponde al tipo UV, siendo en su mayoría visible y de infrarrojo [4]. Por lo que para poder ser aplicado a escala industrial, se han buscado alternativas que permitan disminuir esta brecha de energía, haciendo que la luz solar sea la fuente de irradiación

capaz de activar el TiO_2 , tales como acoplamientos con otros materiales semiconductores, dopajes con iones metálicos o no metálicos, deposición de metales, sensibilización por colorantes, entre otros [5].

Además, el efecto del dopaje con metales, permite un nuevo nivel energético dentro de la banda prohibida del TiO_2 , ocasionado por las partículas del metal en la matriz de la titania, los cuales, por su carácter de impureza, han alterado su estructura cristalina, ya no solamente de manera superficial. Dichas partículas metálicas, actúan como trampas para los electrones foto inducidos, evitando que se “recombinen”, es decir que vuelvan a su estado inicial, los denominados pares electrón/hueco, antes de poder llevarse a cabo las reacciones de reducción u oxidación de los contaminantes adsorbidos [6].

Por todo esto, en la presente investigación se sintetizaron fotocatalizadores de TiO_2 y TiO_2 dopado con Pt, para el tratamiento de tres contaminantes altamente tóxicos y de difícil tratamiento por métodos convencionales: Cromo hexavalente (Cr VI), 4-clorofenol y el 2-propanol, evaluando sus propiedades por distintas técnicas de caracterización, así como su actividad fotocatalítica.

1.1) Objetivos.

1.1.1) Objetivo general.

- Obtener materiales fotocatalizadores de TiO_2 puro y TiO_2 -Pt partiendo de sales de TiCl_4 y PtCl_4 , a través el método Pechini (PN), modificando el tipo de secado por la técnica del “secado por aspersion” (*Spray Drying*) y valorar su efectividad en la fotodegradación de contaminantes.

1.1.2) Objetivos particulares.

- Obtener materiales nanoparticulados de TiO_2 puro y TiO_2 -Pt con una distribución uniforme de platino partiendo de sales como materiales precursores.

- Caracterizar estructural y morfológicamente los fotocatalizadores, determinando su estructura cristalina, morfología, área superficial, distribución y tamaño de poro, etc., mediante diferentes técnicas tales como Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión, BET, Análisis por Termogravimetría (TGA).
- Determinar con UV-vis, el *band gap* de los materiales puros y la influencia del Pt en el mismo.
- Evaluar con fotoluminiscencia la influencia del platino en la recombinación del TiO₂.
- Determinar la actividad fotocatalítica de los materiales en la reducción del cromo hexavalente y la degradación del 4-clorofenol en solución, además del 2-propanol en fase gas.

1.2) *Justificación.*

La inmensa mayoría de los métodos de síntesis de TiO₂ como fotocatalizador, se basan en la tecnología sol-gel, una técnica que permite obtener una suspensión de partículas de un óxido a partir de reacciones de hidrólisis/condensación de precursores principalmente alcoholóxidos [Ti (OR)₄] [7], por lo que esta investigación tiene como fin lograr una adecuada distribución del Pt como dopante, partiendo de sales precursoras de TiCl₄ y PtCl₄, por el método del citrato precursor “Pechini”, logrando obtener una buena distribución homogénea de los iones del Pt en la estructura de la titania, además de cambiar el tipo de secado, usando el secado por aspersion, haciéndolo más rápido en comparación con los métodos sol/gel [8], así como brindando una morfología uniforme (esférica) y bien distribuida de los aglomerados del material sintetizado, buscando mejorar sus propiedades morfológicas, algo que es de suma importancia en los procesos de fotocatalisis heterogénea.

Respecto a su aplicación, para el caso del Cr (VI), si bien es cierto que los contaminantes inorgánicos no pueden ser removidos, estos pueden ser detoxificados, siendo removidos de efluentes industriales por fotoreducción [9]. Asimismo, para el 4-clorofenol y el 2-propanol, se partió del hecho de que los contaminantes orgánicos, constituyen el principal campo de aplicación de los procesos de F.H., por lo que compuestos tóxicos resistentes tanto de naturaleza alifática como aromática, fenoles y derivados, herbicidas, pesticidas, fungicidas, colorantes, residuos farmacéuticos, entre otros, pueden ser totalmente mineralizados. Finalmente para el caso del 2-propanol, la F.H., no se restringe a aplicaciones en fase acuosa, sino que también es apreciable en reacciones en fase gas. De esta manera, los compuestos orgánicos volátiles (COVs) se pueden mineralizar por reacciones fotocatalíticas, por la oxidación de los enlaces C-H, de los contaminantes.

1.3) *Hipótesis.*

La síntesis de precursores del dióxido de titanio por el método Pechini, partiendo de sales de $TiCl_4$ y $PtCl_4$, y homogeneizando la morfología del material por el *Spray Drying* permitirá sintetizar un material nanoparticulado y policristalino con buenas propiedades fotocatalíticas, tales como una alta área superficial, un tamaño de partícula controlado y una menor porosidad, así como modificar su estructura cristalina por el dopaje con Pt. Además este tipo de secado, permitirá obtener aglomerados esféricos con distribución uniforme. La influencia del Pt causará una disminución del *band gap*, así como un desfavorecimiento a la recombinación de los pares electrón-hueco que se forman en los materiales semiconductores al irradiarse con luz, fenómenos que disminuyen la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea. Los fotocatalizadores sintetizados permitirán la reducción del Cr (VI) y la mineralización del 4-clorofenol en solución, así como el 2-propanol en fase gas.

II. Marco Teórico.

En este capítulo se abordará la problemática del cromo (VI), el 4-clorofenol y el 2-propanol como contaminantes de efluentes, así como los tratamientos de fotocatalisis heterogénea con el dióxido de titanio (TiO_2) por sus propiedades como material semiconductor, para la degradación de los mismos. Además, se discute la síntesis del TiO_2 por la ruta de Pechini con sales precursoras y la variante del tipo de secado, por la técnica de *Spray Drying*.

2.1) Contaminación con cromo hexavalente.

Entre los principales usos del cromo, destaca su empleo en metalurgia y siderurgia. Se emplea en aleaciones ferrosas y no ferrosas, particularmente en la fabricación de aceros inoxidables, donde constituye la mayor parte de su consumo. Además, bajo la forma de óxidos, cromatos y dicromatos, se utiliza en la manufactura de pinturas, galvanoplastia, colorantes en la industria de vidrio, materiales refractarios, procesos electrónicos e industrias textiles, entre otros. Entre las curiosidades de este elemento, destaca la multitud de colores que presentan sus combinaciones como se ilustra en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Combinaciones de colores del cromo [10].

Sin embargo, como consecuencia de sus usos industriales, el cromo es un contaminante frecuente en aguas residuales, en los cuales se presenta fundamentalmente en sus estados de oxidación III y VI. De estas dos formas del cromo, la química y la toxicología son marcadamente diferentes, como se puede apreciar en la Tabla 2.1, donde se muestran las diferencias entre un estado de valencia y otro, ya que el Cr (VI) es mucho más tóxico, debido a que es un agente químico altamente oxidante capaz de reducir la actividad enzimática celular, por lo que está clasificado como un elemento mutagénico y carcinógeno en humanos, por lo que la legislación internacional ha regulado su concentración máxima en solución a 0.05 mg/L [11].

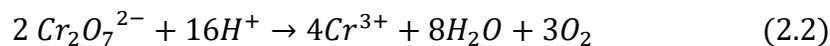
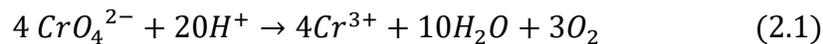
Tabla 2.1. Diferencias entre las formas de cromo hexavalente, Cr (VI) y trivalente, Cr (III) [12].

- **CROMO HEXAVALENTE.**
 - Es altamente soluble en agua.
 - Su contacto puede causar daños en las vías respiratorias y otros tejidos, así como problemas en la piel, gastrointestinales y reproductivos.
 - Considerado como carcinógeno por la Agencia Internacional de Investigación de Cáncer.
 - Debe manejarse con extremo cuidado, con equipo y condiciones adecuadas, tales como guantes de nitrilo, mascarilla contra vapores y sistemas de ventilación.

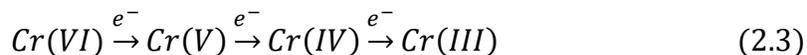
- **CROMO TRIVALENTE.**
 - Es insoluble en agua.
 - No es considerado como agente carcinógeno en humanos. Clasificado como no tóxico o muy poco tóxico.
 - Debe manejarse con precaución, ya que dependiendo la dosis y la vía de exposición, puede causar ciertos problemas de salud, como el asma.

El tratamiento convencional de eliminación de Cr (VI) es su reducción a una especie menos tóxica y móvil en el medio ambiente, el Cr (III). La purificación de aguas residuales que contienen cromo, incluye tratamientos fisicoquímicos, ósmosis inversa, evaporación e intercambio iónico, entre otros. En estos procesos se involucran dos etapas: 1) La reducción química del Cr (VI) a Cr (III). 2) La adsorción y precipitación del Cr (III) en forma de lodos, a los que se les da un tratamiento físico posterior.

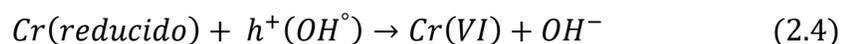
En soluciones acuosas, el Cr (VI) está presente en forma de cromato y dicromato. Para la reducción química de Cr (VI) a Cr (III), las reacciones netas en soluciones ácidas y neutras son, respectivamente las ecuaciones 2.1 y 2.2.



Se ha propuesto que el mecanismo de la reducción fotocatalítica del Cr (VI) incluye etapas sucesivas de transferencia de un electrón al cromo, con formación de las especies intermedias Cr (V) y Cr (IV), hasta el producto final estable Cr (III), en la ecuación 2.3 [13].



La oxidación conjugada del agua es muy lenta. El Cr (III) se deposita sobre la superficie de la partícula y puede ser reoxidado por los huecos acumulados, obtenidos de la generación del par electrón/hueco, al interactuar un semiconductor con energía en forma de luz, como se muestra en la ecuación 2.4.



La reducción del Cr (VI) se acelera con la adición de atrapadores de huecos que puedan competir con la reoxidación. La reacción fotocatalítica procede con más facilidad en un medio ácido, porque la reacción neta consume protones [14].

Los estudios del efecto del oxígeno en el sistema fotocatalítico son controvertidos. Por un lado, se reportan efectos perjudiciales del O_2 , en otros no se encontró ningún efecto en particular y en otros se encontró una mejoría del proceso [15].

Conceptualmente el oxígeno podría:

- Secuestrar los electrones de la banda de conducción (e_{bc}) – formando un ion superóxido y compitiendo con el Cr (VI) con un resultado negativo para la reducción del mismo.
- Servir como mediador entre los e_{bc} – desde la banda de conducción hacia el Cr (VI), ayudando a su reducción y contribuyendo a disminuir la recombinación.
- No competir con el Cr (VI), siendo éste el atrapador de electrones más importante.

Sin embargo, Choi y col. [16], sugieren que la transferencia de electrones al ion metálico, desde la banda de conducción (BC) es rápida, y no requería del oxígeno, ni sería inhibida por él. El proceso limitante de la velocidad de reacción sería el proceso oxidativo.

2.2) Contaminación con 4-Clorofenol.

Los compuestos fenólicos son una clase de derivados de hidrocarburos aromáticos, en los que uno o más átomos de hidrógeno del fenol son reemplazados por átomos de cloro. Se usan comúnmente como ingredientes activos para herbicidas, insecticidas, medicamentos y colorantes, así como conservadores en el procesamiento de la madera en diversos sectores industriales.

Poseen un fuerte sabor y olor característico, son detectables incluso a bajas concentraciones en el agua. Además, representan una importante clase de contaminantes peligrosos en el agua, ya que ha habido un creciente incremento de estos contaminantes en los ecosistemas, ya sea por derrames accidentales y su eliminación inadecuada, por lo que aumentó su

presencia de estos productos químicos tóxicos en medios ambientales, tanto en aguas superficiales, suelos y aguas subterráneas.

Muchos de los compuestos clorofenólicos presentes en aguas de desecho, provienen principalmente de intermediarios o subproductos químicos de las industrias petroquímica, papelera, de plásticos, pesticidas e insecticidas, además de la desinfección convencional del agua potable [17].

Respecto a los fenoles, los sistemas convencionales de tratamientos de aguas residuales no eliminaron los compuestos de manera efectiva, específicamente para aquellos que se volvieron más complejos y estables que los originales a través de reacciones químicas con otros contaminantes de residuos industriales. Los clorofenoles generados a partir de la reacción del fenol con el cloro, se caracterizan por ser extremadamente tóxicos, mucho más estables e incluso carcinógenos en los humanos.

Los métodos de eliminación de compuestos fenólicos se han caracterizado por ser físicos o biológicos, sin embargo la formación de subproductos, así como los grandes costos asociados a la eliminación de sus derivados, son un gran obstáculo para sus aplicaciones a gran escala [18].

Nuevamente, la F.H., proporciona altos rendimientos para descomponer efectivamente estos contaminantes en biodegradables como el agua y dióxido de carbono, debido a la reactividad de los radicales hidroxilo que genera. En la Tabla 2.2, se muestran los límites de tolerancia para los contaminantes tratados por estos métodos.

Tabla 2.2. Niveles permisibles para el control ambiental [19].

Tipo de Agua	Cromo (VI) ppm	Compuestos fenólicos (ppm)
Potable	0.050	0.002
De uso agrícola	0.100	--
De uso pecuario	1.000	--
De uso recreativo	--	0.002
Vertimientos	0.500	0.200

2.3) *Contaminación con 2-propanol.*

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son el gran grupo de contaminantes que se emiten a la atmósfera por una amplia gama de procesos industriales [20]. El 2-propanol, Isopropanol o alcohol isopropílico pertenece a esta categoría. Es un líquido incoloro, transparente, inflamable con un ligero olor característico de los alcoholes. Tiene amplias aplicaciones como solvente, tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial, siendo encontrado principalmente en pinturas, farmacéuticas, litografía, fabricación de caucho y como agente de limpieza en las industrias de impresión, así como componente de muchos productos antisépticos y cosméticos [21].

La exposición del 2-propanol puede ocasionar depresión en el sistema nervioso central, además de efectos crónicos en la piel y daños en el funcionamiento de diversos órganos. Debido a sus efectos adversos en el ser humano y el medio ambiente, existe la necesidad de desarrollar técnicas rentables que se puedan utilizar para la eliminación del 2-propanol en las corrientes de efluentes industriales. Los procesos de F.H., pueden mineralizar los COVs, debido a la oxidación de los enlaces C-H de los contaminantes y teniendo al tolueno como compuesto modelo, para la evaluación de pruebas de fotactividad y el desarrollo de nuevos fotocatalizadores [22].

2.4) Estructura electrónica de los semiconductores.

Los semiconductores (SC) constituyen una gran variedad de materiales cuya conductividad eléctrica es menor a la de los metales y que aumenta gradualmente con la temperatura. Los procesos de oxidación avanzada fotoquímicos (que se analizarán en capítulos posteriores a más detalle), se basan en la transferencia de carga a través de una interfaz formada entre el SC iluminado y la solución acuosa. Las propiedades electrónicas de estos materiales se describen mediante el denominado “modelo de bandas”, en el cual un electrón se mueve en el campo generado por los núcleos y el resto de los electrones [23].

2.4.1) Modelo de bandas.

Los materiales SC son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita, en la que el solapamiento de los orbitales atómicos no se limita solamente a los orbitales vecinos, sino que se extiende por toda la red, resultando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, los cuales forman bandas de estados electrónicos permitidos.

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita, la diferencia entre los estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de la densidad de estados (DEE), la cual representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía. La superposición de niveles energéticos da lugar a la formación de bandas continuas, como se ve en la Figura 2.2.

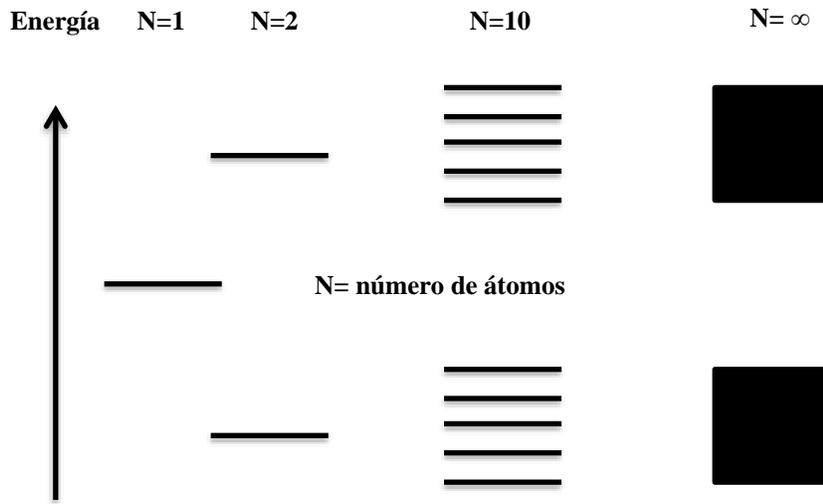


Figura 2.2. Representación esquemática del modelo de bandas energéticas [24].

Los orbitales ligantes llenos, forman la banda de menor energía, denominada “banda de valencia” (BV) y los orbitales antiligantes vacíos, dan origen a la banda de mayor energía, la “banda de conducción” (BC). Las dos bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos (“*HOMO*”, *highest occupied molecular orbital*) y los niveles desocupados más bajos (“*LUMO*”, *lowest unoccupied molecular orbital*).

Estas bandas están separadas por una región prohibida denominada “brecha de energía” o *band gap*, cuyo ancho es la diferencia de energía (E_g), entre una banda y otra, es decir el valor correspondiente al salto de energía, entre el mínimo de la BC (E_{BC}) y el máximo de la BV (E_{BV}), como se observa en la Figura 2.3.

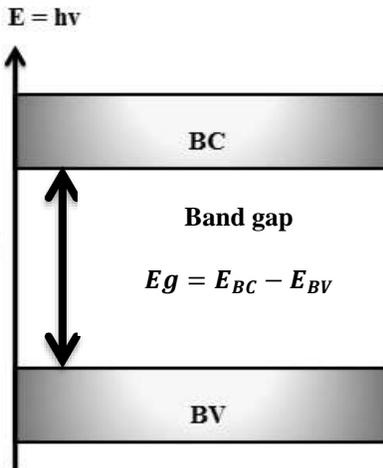


Figura 2.3. Representación esquemática del modelo de bandas de un semiconductor. (E_g) representa el band gap [25].

La conductividad del material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga, es decir que para que haya conducción eléctrica en los S.C. debe haber electrones (e^-) en la BC y huecos (h^+) en la BV.

El valor del *band gap* define el tipo de material. Por ejemplo, si el valor del *band gap* es de cero, significa que el material es un conductor, ya que las bandas al estar superpuestas, hacen que existan electrones en la BC y huecos en la BV, incluso en condiciones como el cero absoluto.

Si existe una diferencia en la brecha de energía menor a 3 eV, el material es un buen conductor, pese a que esté a bajas temperaturas, ya que los electrones pueden brincar de una banda a otra con un intercambio de muy poca energía. Por el contrario, si este valor es más grande, el material se comporta como aislante, incluso a temperaturas altas. Finalmente, los valores intermedios de E_g dan origen a los semiconductores [26].

2.4.2) Nivel de Fermi.

Los electrones de un sólido se ajustan a la estadística de Fermi, donde la energía de Fermi (E_F) es la energía del nivel con probabilidad de $\frac{1}{2}$ de ser ocupado, véase ecuación 2.5.

$$P(E_F) = \frac{1}{2} \quad (2.5)$$

Los niveles con energía menor a la E_F están ocupados por electrones, y los de mayor energía estarán desocupados. La posición de la E_F respecto a la BC y la BV permiten distinguir de una forma más precisa la diferencia entre los metales, los SC y los aislantes. Para los primeros la E_F se encuentra en la BC, para SC y aislantes, se ubica en la región de energías prohibidas. La diferencia entre un SC y un aislante está dada por el ancho de la brecha de energía, E_g . Para los SC el E_g es suficientemente pequeño como para excitar (térmicamente, con luz o con electricidad) electrones de la BV a la BC [27].

2.4.3) Semiconductores Intrínsecos y Extrínsecos.

Un semiconductor intrínseco es aquel que está hecho de sólo un único tipo de átomo. Los más empleados son el germanio (Ge), $E_g = 0.67 \text{ eV}$ y el silicio (Si), $E_g = 1.14 \text{ eV}$, siendo este último utilizado en mayor demanda, debido a su abundancia y a que resiste temperaturas de trabajo más altas que el Ge. El valor de la E_F se encuentra en el centro del *band gap* [28].

En el cero absoluto el material es un aislante, sin embargo, su conductividad aumentará conforme aumente la temperatura, ya que al ganar energía permitirá que la BC se vaya alimentando de electrones. Si se agregan pequeñas cantidades de impurezas, es decir, átomos con exceso o defecto de electrones respecto de los que constituyen la red del semiconductor, se dice que el material está “dopado”. La sustitución de algunos átomos del sólido por estas impurezas (con una relación atómica del orden del $1/10^9$) genera niveles

localizados cuya energía cae en la región del *band gap*. Los semiconductores de este tipo se denominan extrínsecos.

Un átomo donador brinda sus electrones en exceso, estos se ubican en estados localizados con una energía (E_d) menor, por debajo del borde inferior de la BC. Estos átomos pueden oxidarse, inyectando electrones a la BC. Dicho tipo de semiconductores extrínsecos se denomina de tipo n y sus portadores de carga son mayoritariamente electrones [29].

Análogamente, cuando se introduce una impureza “acceptora”, se generan niveles localizados vacíos de energía (E_A), ligeramente mayor al límite superior de la BV, donde predominan los huecos como portadores de carga mayoritarios y se denominan tipo p.

Respecto al nivel de Fermi, en los SC extrínsecos, depende de la concentración de electrones y huecos, así como del grado de impurificación que presente el material. Para el caso de los SC extrínsecos tipo n, el desplazamiento de la E_F puede determinarse por la ecuación 2.6.

$$E_{F_{ext}} - E_{F_{int}} = k_B T \cdot \ln\left(\frac{n_{ext}}{n_{int}}\right) \quad (2.6)$$

Donde:

n_{int} y n_{ext} : Representan el número de electrones en la BC antes y después del dopaje respectivamente.

k_B = Constante de Boltzman.

$E_{F_{ext}} - E_{F_{int}}$ = Energía del nivel de Fermi.

T = Temperatura.

La densidad típica de portadores para los SCs tiene una variación de 10^{15} a 10^{19} cm^{-3} , valores que corresponden a niveles de Fermi. Cuando un semiconductor de tipo p, tiene un

densidad electrónica más baja, se dice que los electrones son portadores minoritarios. Para el caso de los semiconductores extrínsecos, la densidad del dopante es siempre mayor que la densidad del portador intrínseco, moviéndose conforme se va aumentando la temperatura, hasta llegar a la posición del nivel de Fermi de un semiconductor intrínseco. Cuando el aceptor aumenta, el nivel de Fermi se acerca al borde de la B.V., siendo de tipo p, entre la E_A y B.V., mientras que si lo que aumenta son los donadores, se acerca al borde de la B.C., entre la E_D y la B.C., tal y como se muestra en la Figura 2.4 [30].

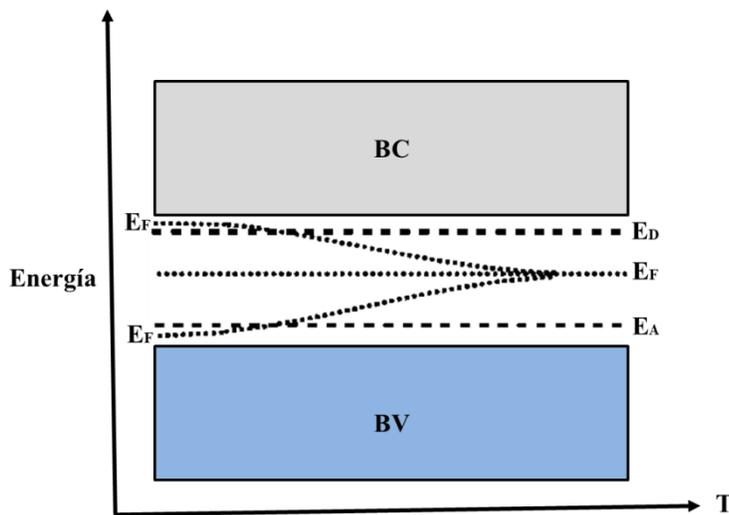


Figura 2.4. Localización de la E_F para un SC's intrínsecos. E_F y E_D para un SC tipo n y E_F y E_A para un tipo p [31].

Ahora bien, los defectos en el material generan también estados localizados ionizables dando lugar a semiconductores tipo n, como es el caso de algunos óxidos como el TiO_2 y algunos calcogenuros. Para el caso del TiO_2 , la ausencia de un átomo en su red cristalina (vacancia) hace que sea un compuesto no estequiométrico, pero sí termodinámicamente estable con deficiencia del anión.

Las vacancias de oxígeno son compensadas por la reducción de un número equivalente de átomos de titanio al estado de oxidación 3^+ . Dichos iones de titanio 3^+ actúan como donadores de electrones.

2.4.4) Interfaz semiconductor-metal. Barrera de Schottky.

Cuando un SC de tipo n y un metal se ponen en contacto, existe una transferencia de electrones desde el SC, consecuencia de la diferencia de energía de los niveles de Fermi de ambos sólidos y de la función de trabajo del metal, la cual es mayor a la del SC. Cuando los niveles de energía de Fermi del metal y el SC se igualan, deja de existir dicha transferencia de electrones. Este fenómeno queda descrito en la Figura 2.5.

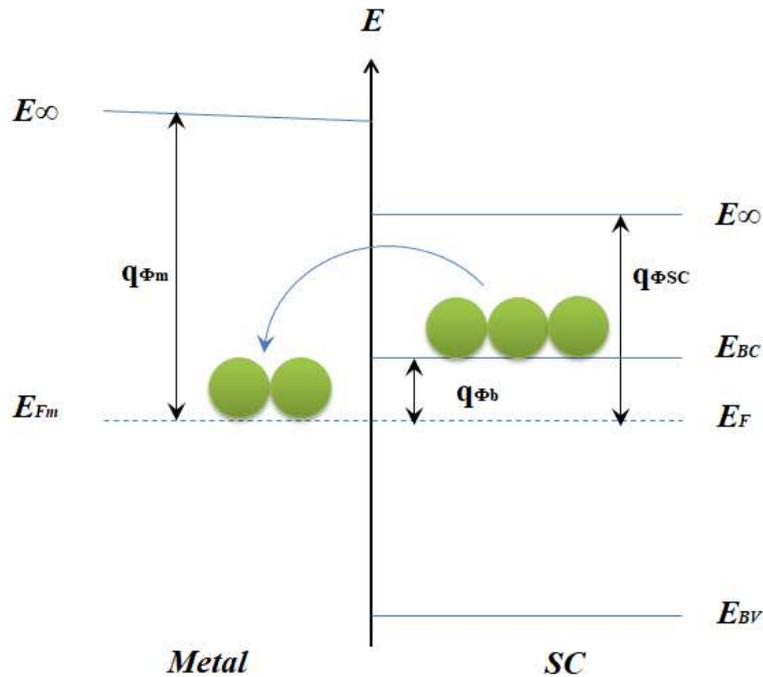


Figura 2.5. Representación esquemática de la formación de la barrera de Schottky, donde se ha producido el contacto y la igualación de los niveles de Fermi del SC y del metal. $q\phi_m$ y $q\phi_{SC}$, son las funciones de trabajo del metal y el SC. Los círculos en color verde, representan los electrones, circulando del SC al metal [32].

Así pues, el metal queda cargado negativamente, mientras el SC adquiere una carga positiva. Como resultado de este proceso, la energía de la BC (E_{BC}) del SC es mayor de la E_F del metal (E_{FM}). Esta diferencia energética es la barrera de Schottky, $q\phi_b$. Véase ecuación 2.7.

$$q\phi_b = E_{BC} - E_{FM} = \phi_m - \phi_{BC} \quad (2.7)$$

Cuando se da la unión de un SC tipo n y una solución que contenga un único par rédox como se muestra en la Figura 2.6, en donde la $E_{BV/S}$ y $E_{BC/S}$ son las energías de la BV y BC en la superficie, qV , es la diferencia entre ellas y q la carga eléctrica del SC.

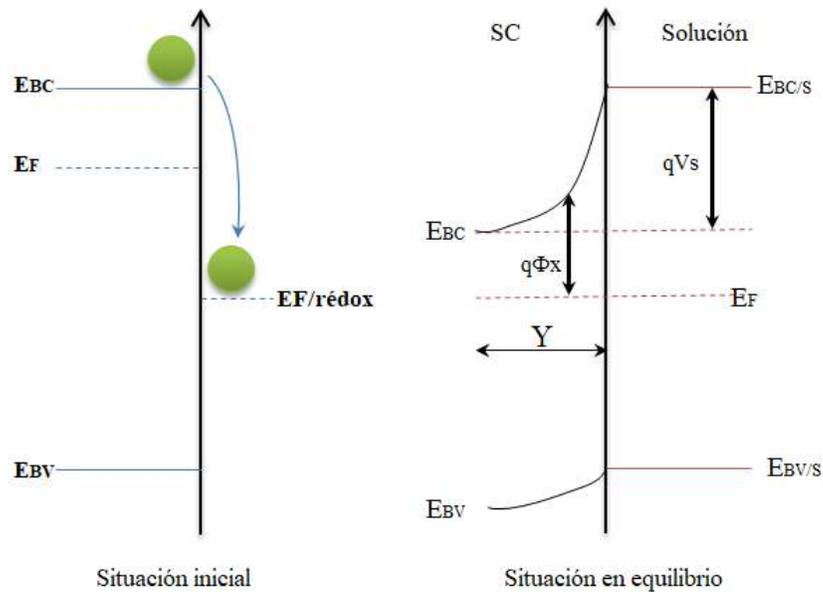


Figura 2.6. Esquema del diagrama de energía de una solución de un electrolito en contacto con un SC tipo [33].

Cuando la solución y el SC son puestos en contacto, se produce una transferencia de carga entre ambas fases, de tal manera que se busca el equilibrio electrostático, donde el E_F sea el mismo en las dos fases. Cuando el E_F del SC está por encima de la solución, electrones del SC pasarán a la solución, quedando cargada negativamente respecto al sólido, ya que la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en la región cercana a la superficie del sólido, lo que provoca un descenso del nivel de Fermi hasta que se iguala con el de la solución [34].

Asimismo, el exceso de carga en el SC no quedará en su superficie como sucede en un metal, sino que estará distribuido en una zona tridimensional con distribución de carga

análoga a la de la doble capa difusa de una solución. El campo eléctrico resultante del intercambio de cargas trae como consecuencia la curvatura de las bandas del SC. Si la curvatura es hacia arriba, hay una transferencia de los portadores mayoritarios hacia la solución, generándose una región de agotamiento.

El potencial en la superficie del sólido, V_S , es proporcional a la diferencia entre los niveles de Fermi de ambas fases por separado. Además, dado el desplazamiento del nivel de Fermi del SC y la curvatura de la BC, V_S también es proporcional a la diferencia energética entre la BV en la superficie y en el seno del SC, expresándose de acuerdo a la ecuación 2.8.

$$V_S = E_F \cdot q^{-1} - E_{red} = \left(\frac{E_{BC}}{S} - E_{BC} \right) q^{-1} \quad (2.8)$$

La E_{red} es el potencial rédox presente en la solución.

Entre la superficie y el seno del SC, en la zona tridimensional de carga, “Y”, la separación entre el nivel de Fermi y el límite inferior de la banda de conducción aumenta hacia la superficie. En consecuencia, la transferencia de electrones desde el sólido a la solución deberá remontar una barrera de potencial ϕ_x . Cuando se ilumina el SC, aumenta la densidad de electrones en la BC, con lo cual el nivel de Fermi en el seno del SC sube.

Finalmente, es necesario destacar que cuando las partículas tienen dimensiones menores que Y, el doblado de bandas disminuye considerablemente o desaparece. Un ejemplo, son las partículas coloidales, donde no hay doblado de bandas [35].

2.4.5) Interacción del semiconductor con la radiación.

Cuando un semiconductor de banda ancha absorbe un fotón de energía igual o mayor a la de su *band gap*, un electrón de la BV migra a la BC, generando simultáneamente un hueco en la BV, este fenómeno se le conoce como la formación par electrón - hueco (e^-/h^+) o de portadores de carga. Si el electrón no brinca de una banda a otra o bien, sino hay una

reacción simultánea entre el par hueco, se da una recombinación, en cuestión de nanosegundos, la cual puede ser en la interfase o bien en el seno del semiconductor, disipando la energía almacenada en forma de calor o luminiscencia.

La generación del par e^-/h^+ , la recombinación superficial y en el volumen, así como la transferencia de electrones de la BV a la BC se representan en la Figura 2.7.

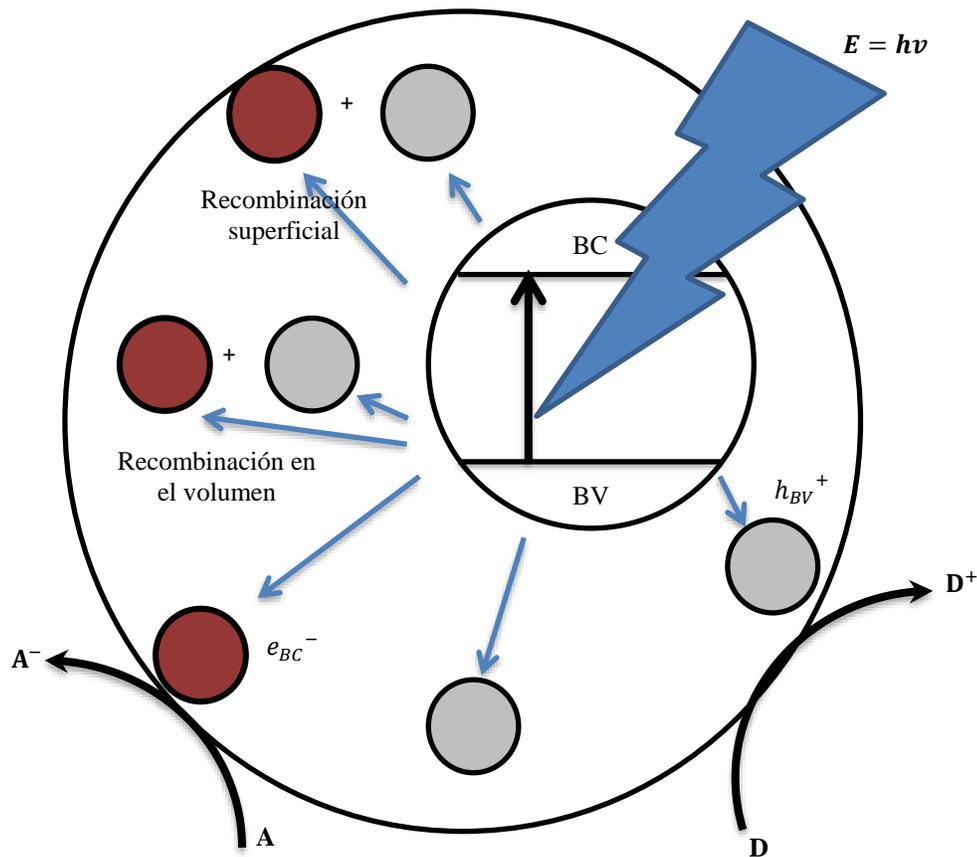


Figura 2.7. Esquema de los procesos en la interfaz semiconductor/solución por la irradiación solar. La A representa la reducción del aceptor, mientras que la D corresponde a la oxidación del donador [36].

Independientemente de la mayor o menor probabilidad de recombinación, la reacción sólo podrá llevarse a cabo cuando los potenciales de reducción del donador y del aceptor estén dentro de la región comprendida por la BC y la BV [37].

2.5) *Eliminación de Contaminantes por Procesos Avanzados de Oxidación.*

La contaminación de efluentes es un grave problema que va en aumento puesto que se han desarrollado contaminantes cada vez más agresivos y difíciles de tratar, siendo necesaria la aplicación de regulaciones medioambientales cada vez más rigurosas, que permitan el desarrollo y la aplicación de nuevas tecnologías de purificación. Estas tecnologías deben tener presente la naturaleza y las propiedades de las aguas o efluentes a tratar [38].

Por ejemplo, las tecnologías convencionales incluyen procesos de carácter biológico, físico o químico, tales como el tratamiento de efluentes con microorganismos, en el ámbito biológico; los procesos de adsorción en su mayoría con carbón activado o con otros adsorbentes, en el ámbito físico y la oxidación térmica, la cloración, la ozonización, en el ámbito químico. Sin embargo, existen casos en donde estos procesos no resultan lo suficientemente eficientes para el tratamiento de efluentes, ya sea porque no alcanzan los grados de pureza que demandan las leyes ambientales de cada país o porque simplemente los contaminantes son tan fuertes que por sí mismos no les causan efecto alguno.

Partiendo de esta problemática, se han desarrollado los denominados “Procesos Avanzados de Oxidación” (PAO) que permiten un tratamiento adecuado de efluentes, siendo muy útiles principalmente en caudales (o volúmenes) pequeños y a concentraciones no muy elevadas. Son muy utilizados como complementos de los tratamientos primarios convencionales, al no poder procesar los contaminantes en los efluentes por sí solos.

Los PAO se fundamentan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue establecido por *Glaze and King*, quienes definieron a estas técnicas como procesos que involucran la generación y el uso de especies transitorias, principalmente de radicales hidroxilo ($\text{HO}\bullet$), que poseen una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Además combinados con ciertos reductores químicos, permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como los iones metálicos o los

compuestos halogenados. En la Tabla 2.3, se resumen las ventajas de estas tecnologías sobre los métodos convencionales.

Tabla 2.3. Ventajas que muestran los Procesos Avanzados de Oxidación sobre los tratamientos convencionales.

Ventajas de los Procesos Avanzados de Oxidación
<ul style="list-style-type: none"> • No se limitan al cambio de fase del contaminante (Como ocurre en el arrastre con aire o el tratamiento de carbón activado) sino que lo transforman químicamente.
<ul style="list-style-type: none"> • Consiguen generalmente la mineralización (destrucción) total del contaminante. Las tecnologías convencionales que no emplean especies fuertemente oxidantes, no logran oxidar por completo la materia orgánica.
<ul style="list-style-type: none"> • Usualmente no generan lodos que requieran un tratamiento o deposición posterior.
<ul style="list-style-type: none"> • Son muy útiles para el tratamiento de contaminantes refractarios, que resisten métodos de tratamientos biológicos.
<ul style="list-style-type: none"> • Pueden tratar contaminantes a bajas concentraciones (por ejemplo, partes por billón, ppb).
<ul style="list-style-type: none"> • No forman subproductos de reacción o lo hacen a bajas concentraciones.
<ul style="list-style-type: none"> • Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por tratamientos alternativos
<ul style="list-style-type: none"> • Consumen menos energía que otros métodos.
<ul style="list-style-type: none"> • Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

La eficiencia de los PAO radica en que poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente del radical hidroxilo, (HO•). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar potencialmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono [39].

La Tabla 2.4 muestra la diferencia entre los diferentes potenciales rédox de algunos agentes oxidantes, siendo el radical HO• el oxidante más energético, sólo por detrás del flúor.

Tabla 2.4. Potenciales rédox de algunos agentes oxidantes [40].

Especie	E° (V, 25° C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.7
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Es importante destacar que para ser eficientes los PAO deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario, a través de la transformación de especies químicas.

2.5.1) PAO Fotoquímicos y No fotoquímicos.

Los PAO como tratamientos de efluentes pueden ser fotoquímicos o no fotoquímicos. La diferencia entre uno y otro es muy simple, la fuente de alimentación de energía. Para los procesos fotoquímicos, es la luz, ya sea en el rango ultravioleta o visible, mientras que para los no fotoquímicos es la temperatura. Algunos ejemplos de estos procesos son los siguientes.

- **Procesos Avanzados de Oxidación No Fotoquímicos:** Ozonización en medios alcalinos, Reactivo de Fenton, Oxidación electroquímica, Radiólisis, procesos de haces de electrones, oxidación crítica en agua, entre otros.
- **Procesos Avanzados de Oxidación Fotoquímicos:** Fotólisis, UV/H₂O, UV/O₃, UV/Peryodato, Fotocatálisis Heterogénea, etc.

El uso de uno u otro, o bien la combinación de ambos, dependerá de las propiedades fisicoquímicas de los efluentes a tratar y de la efectividad en su degradación. Por ejemplo, una de las grandes ventajas de los procesos fotoquímicos respecto a los que no lo son, es que son capaces de generar radicales oxidantes sin el agregado de reactivo químico alguno, por lo que no utilizan grandes fuentes de reactivo para producir la formación de radicales HO• como el ozono, en los procesos de ozonólisis, por ejemplo. Esto hace a los PAO fotoquímicos más económicos y con menos riesgos potenciales a la salud y a la contaminación, por el uso desmedido de reactivos. Además, la influencia de la luz aumenta la velocidad de reacción y evita cambios drásticos en el pH [41]. De las técnicas más comunes de PAO, se describen a continuación las más desarrolladas, la fotólisis con UV y la fotocatálisis heterogénea.

2.5.2) *Proceso de fotólisis.*

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la luz ultravioleta tipo C (UV-C), aproximadamente menos de los 190 nm. Se usan generalmente lámparas de xenón, Xe ($\lambda=172$ nm). La excitación bajo estas longitudes de onda conduce a la ruptura de uniones químicas y producir la degradación de los contaminantes en fases condensadas y gaseosas [42].

El uso más importante de la radiación ultravioleta visible (UV-Vis) es la fotólisis del agua en presencia de luz, ya que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación, tal como se muestra en la ecuación 2.9.



El proceso posee una alta eficiencia por la intensidad de la iluminación. Además, no es necesario agregar agentes químicos por lo que resulta un método competitivo y simple. Sin embargo, es necesario un suministro de oxígeno, para que permita la degradación de contaminantes o la obtención de agua ultra pura.

2.6) Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea (F.H.) es un PAO fotoquímico para la eliminación de contaminantes en el agua y el aire, mediante la generación de pares electrón-hueco, a través de una interfaz generada por un sólido fotocatalizador heterogéneo (normalmente un semiconductor de banda ancha) y la absorción directa o indirecta de energía radiante ultravioleta (UV).

A diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar distintos tipos de contaminantes, incluso mezclas de estos [43]. Sin embargo se debe tener en cuenta que los procesos fotocatalíticos son complejos, ya que si bien no tienen una regla general para el tratamiento de efluentes, hay una gran cantidad de factores que pueden modificar su efectividad, tales como la transferencia de materia en la adsorción/desorción, la cinética intrínseca de la reacción, la concentración del contaminante, su estado, entre otras, por lo que es necesario analizar cada caso evitando generalizaciones en el proceso de F.H.

Por ejemplo, respecto a la concentración, los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es de índole media/baja. Si bien el límite varía con la naturaleza del contaminante, el proceso es normalmente una opción viable si la concentración es menor a 1 g/L, a menos que se considere una etapa previa de dilución [44].

De acuerdo al estado del contaminante, si éste no es biodegradable, los procesos fotocatalíticos son mejores que los convencionales, ya que por su escasa o nula

selectividad, pueden tratar mezclas más complejas de contaminantes que puedan estar presentes.

2.6.1) Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea.

En la interfase entre el material y la solución, ocurren reacciones de eliminación de contaminantes sin que el sólido sufra cambios químicos, debido a la diferencia de niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas [45]. Las etapas del proceso fotocatalítico pueden ser representados por la siguiente secuencia de reacciones:

1. Difusión y adsorción del reactivo de la solución a la superficie.
2. Reacciones químicas de oxidación/reducción en la superficie.
3. Desorción y difusión de los productos finales fuera de la superficie del catalizador.

Las reacciones químicas que suceden en la etapa 2 de la F.H. se dan por una fotoexcitación del semiconductor sólido de banda ancha (S.C), el cual absorbe radiación electromagnética, cerca del espectro UV. Si la iluminación del semiconductor con luz de energía es mayor que su band gap, se generará una deficiencia de electrones en la BV y una acumulación de los mismos en la BC, haciendo que dichas cargas se transfieran a la superficie del semiconductor y los reactantes absorban estos pares electrón-hueco. En la BC se dará una foto-reducción, entre los electrones y las moléculas aceptoras, siempre y cuando tengan un potencial redox menos negativo que el de los electrones. De forma análoga, en la BV se dará una foto oxidación, por la acción de moléculas oxidantes con un potencial redox menos positivo que el de los huecos. La descripción de este proceso se muestra en la Figura 2.8 y en las reacciones 2.10 – 2.1

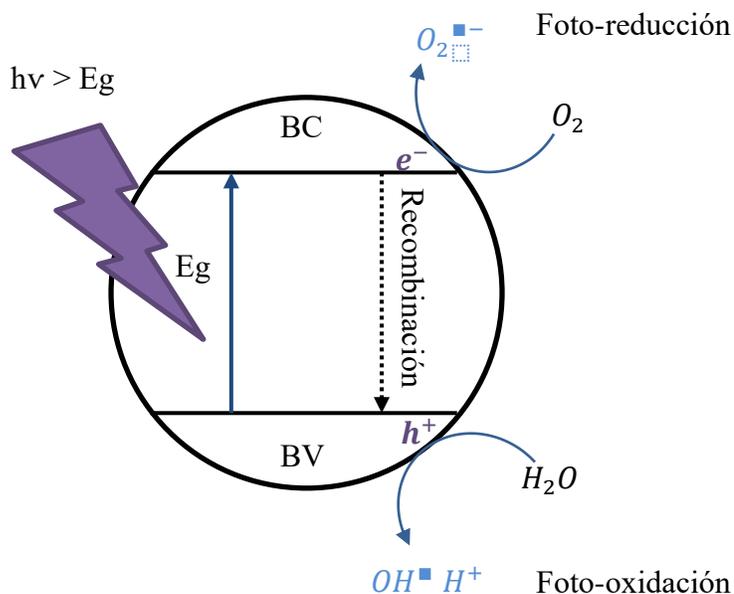
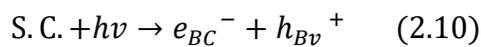


Figura 2.8. Reacciones de foto reducción y foto oxidación en la superficie del S.C [46].

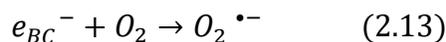
La primera etapa corresponde a la formación de los pares electrón – hueco por la radiación con luz.



Donde $h\nu$ es la energía requerida para transferir un electrón excitado desde la BV a la BC vacía. En esta reacción, los pares electrón/hueco son poderosos agentes reductores y oxidantes, respectivamente. Generalmente los huecos de carga positiva, reaccionan con el agua de la superficie (H_2O) o el contaminante para producir radicales hidroxilo (HO^{\bullet}) y radicales hidroxilo absorbidos en la superficie (HO^{\bullet}_{ads}).

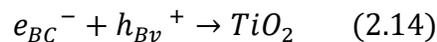


Por otra parte, el electrón en la banda de conducción es recogido por un aceptor de electrones como el oxígeno para producir el anión radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$)

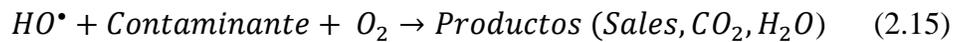


Ahora bien, las reacciones oxidativas y reductoras no ocurren consecuentemente, ya que sino existe algo que separe, capture o transfiera los pares electrón-hueco, estos se recombinarán, ya sea en la superficie o dentro del S.C. como se mencionó en el capítulo 2.2.5).

Desde el punto de vista fotocatalítico, la recombinación es un proceso indeseable y se debe disminuir, para permitir que los pares electrón-hueco (e^-/h^+) reaccionen con las sustancias absorbidas en la superficie del semiconductor, y pueda generar un proceso rédox [47]. Por ello existen técnicas como la presencia de un campo eléctrico, de trampas, o de aceptores de e^- y/o h^+ . Además, los átomos del semiconductor cercanos a la superficie tienen orbitales y enlaces con propiedades diferentes a los del seno del semiconductor. Esto genera estados superficiales localizados, que pueden actuar como trampas para los portadores de carga, disminuyendo la recombinación y con ello mejorando las propiedades catalíticas del material.



Además, los contaminantes orgánicos se oxidan en forma de sales, dióxido de carbono y agua, completando el proceso de oxidación fotocatalítico. La reducción por su parte, se lleva a cabo con los e_{BC}^- hasta su mineralización.



2.7) *Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂.*

El dióxido de titanio (TiO_2) o titania es un óxido metálico abundante que en la naturaleza puede encontrarse en tres formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita, (Figura 2.9) [48]. En condiciones ambientales, el rutilo constituye la fase termodinámicamente más estable.

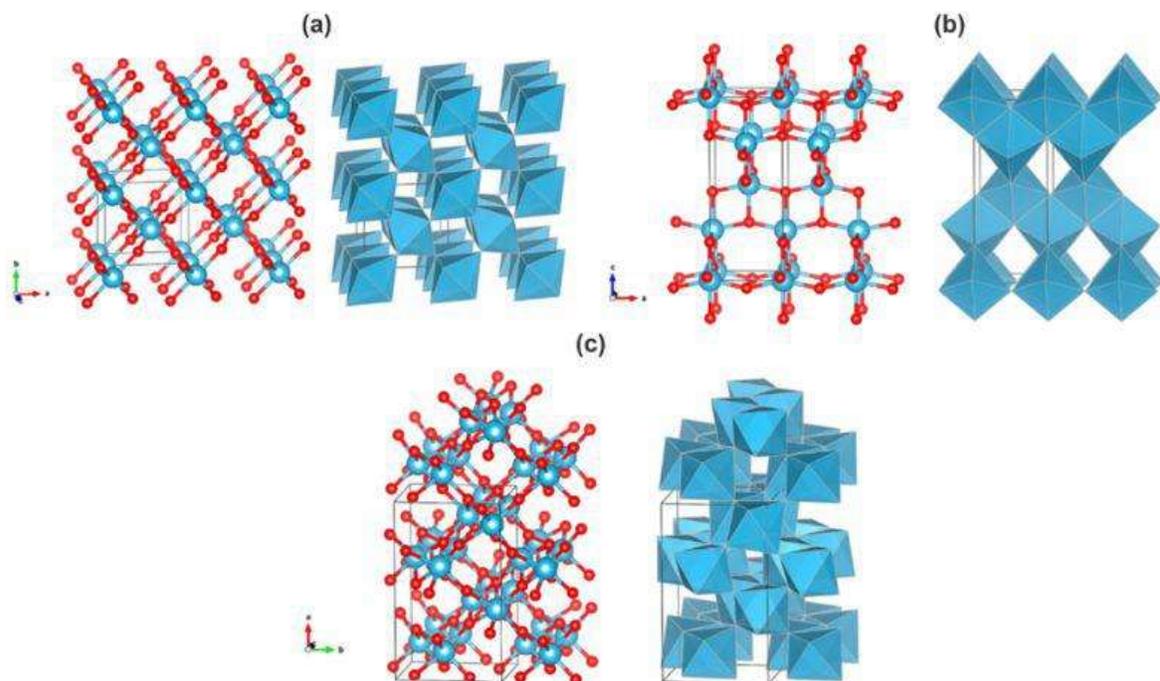


Figura 2.9. Estructura cristalina de TiO_2 . a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda y modelo del poliedro a la derecha. En rojo se representan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio.

El TiO_2 es altamente atractivo debido a su estabilidad química, alta fotoestabilidad, actividad fotocatalítica, no toxicidad y bajo costo [49]. Sus aplicaciones incluyen la degradación fotocatalítica de contaminantes, purificación de agua, biosensores, distribución controlada de fármacos, entre otras, debido a que es un semiconductor tipo n cuyos defectos superficiales más comunes son vacancias de oxígeno que corresponden a los electrones desapareados resultantes de haber sido transferidos desde un orbital 2p del oxígeno hacia la BC formada por los orbitales 3d del titanio con la respectiva remoción del átomo de oxígeno. Es esta acumulación de electrones en la superficie del TiO_2 la que determina sus

propiedades químicas, pues todos los procesos que ocurren en la superficie de los semiconductores se llevan a cabo para alcanzar un equilibrio entre el potencial del nivel de Fermi y el potencial químico de los absorbatos.

2.7.1) *Propiedades del TiO₂ como semiconductor.*

El *band gap* del TiO₂ es de 3.2 eV para la fase anatasa y de 3.0 eV para la fase rutilo, siendo la fase anatasa la más activa, debido a que su nivel de Fermi está ubicado 0.1 eV por encima del rutilo, además de producir mayor cantidad de radicales.

Sin embargo, para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico, el *TiO₂* funciona mejor como un material polimorfo, es decir una estructura tanto con rutilo como con anatasa, ya que esta particularidad permitiría la separación del par electrón-hueco, disminuyendo la velocidad de recombinación.

Cuando ambas fases están en contacto, se genera una distribución superficial de carga que favorece el pasaje de los electrones desde el rutilo a la anatasa y de los huecos en sentido contrario. El porcentaje de radiación de rutilo no superaría el 1%, y la inmensa mayoría de los pares electrón-hueco serían generados en el seno de la fase anatasa, donde los h^+ migrarían hacia la superficie, para ser retenidos por el agua o los hidroxilos superficiales de la fase rutilo, permitiendo así una efectiva separación de ambos transportadores de carga y reduciendo eficazmente la recombinación, como se aprecia en la Figura 2.10.

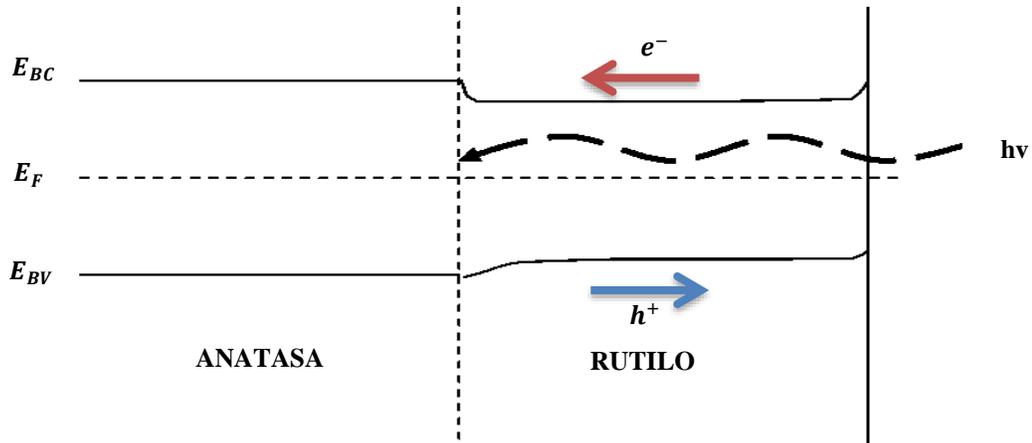


Figura 2.10. Migración de los portadores de carga h^+ y e^- sobre los niveles de la BC y BV en la Energía de Fermi (E_F) debido a la energía $h\nu$ en la interfaz anatasa/rutilo. [50].

Los h^+ en la BV son fuertes agentes oxidantes y los e^- en la BC actúan como reductores. Estos pares pueden:

- Recombinarse y disipar su energía en forma de radiación electromagnética o calor.
- Migrar a la superficie del TiO_2 para reaccionar con moléculas adsorbidas.

Así, los e^- pueden desplazarse, a través del volumen, hacia la superficie de la partícula, mediante trampas de electrones en la red cristalina, las cuales pueden ser de dos tipos: superficiales y profundas. Esta profundidad considera la distancia de nivel de energía entre la base de la BC y las trampas de electrones. Las trampas superficiales son beneficiosas para el proceso de migración de los electrones a la superficie del fotocatalizador y por tanto favorecen la reacción, mientras que, las trampas más profundas constituyen centros de recombinación.

No todos los pares e^- y h^+ participan efectivamente en reacciones redox sobre la superficie del TiO_2 , lo cual disminuye el rendimiento del proceso fotoinducido [51]. Generalmente, pueden darse mecanismos de atrapado, relajación y recombinación de los e^- y h^+ , los mismos que suceden en las mencionadas áreas de captura de carga, que se han considerado constituidas por defectos cristalinos o por impurezas del material.

2.7.2) Dopaje y modificaciones de la estructura del TiO₂.

Si bien es cierto que la aplicación de la fotocatalisis con TiO₂ a escala industrial tiene bastantes características deseables como fotosensibilidad, estabilidad química, resistencia a la corrosión, entre otras, la titania también se ve limitada por factores como la dificultad de producir el material bajo propiedades físicas controladas, tales como su velocidad de crecimiento, su coeficiente de difusión y su índice iónico, además del hecho de que en su forma básica sólo responde a la radiación UV.

Por esto el diseño de fotocatalizadores con elevada actividad requiere el control preciso de las propiedades estructurales con una densidad maximizada de trampas superficiales y una minimizada de trampas profundas, por lo que los dopantes son ampliamente valorados por su capacidad de conferir excelentes propiedades fisicoquímicas en la superficie como una alta cristalinidad, un área superficial específica alta y un tamaño de cristalito pequeño [52]. Cuando los mismos metales modifican la superficie del fotocatalizador, estos se añaden a la superficie de las nanoestructuras del TiO₂. Los efectos esperados son la formación de heterouniones que cambian la flexión de banda de banda del semiconductor o proveen de niveles de energía aptos para la inyección de cargas, efectos fotocatalíticos y mayor eficiencia para reacciones de transferencia de carga [53].

Por otra parte, respecto a la respuesta que tiene el TiO₂ a la radiación UV, es importante la necesidad de emplear más eficientemente la luz solar como fuente de irradiación [54]. El espectro de la irradiación solar incluye longitudes de onda en el rango de 280-4000 nm, del cual solamente del 3 al 5% constituye la luz ultravioleta con energía suficiente para el proceso de foteexcitación sobre la superficie del TiO₂.

Se han desarrollado varias estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ bajo luz visible ($\lambda > 400$ nm), tales como la implantación de iones metálicos, la síntesis de fotocatalizador reducido TiO_x, dopaje con no metales, formación de compuestos de TiO₂ con semiconductores de banda prohibida menos energética, dopaje con metales nobles, sensibilización con colorantes y modificación con tierras raras, entre otros.

Para el caso del dopado, consideramos que el término “dopar” consiste en alterar la estructura cristalina del material y no solamente en una modificación superficial. Para el caso de los metales, el efecto del dopaje se explica a través de un nuevo nivel energético en la banda prohibida del TiO_2 , ocasionado por las nanopartículas del metal dentro de la estructura del TiO_2 , por lo que los electrones pueden ser excitados por fotones menos energéticos a la banda prohibida del TiO_2 . Además, las nanopartículas metálicas pueden actuar como trampas para los electrones fotoinducidos y por ende evitar la recombinación de e^- y h^+ , lo que resulta en un incremento en la actividad fotocatalítica.

Para la modificación con nanopartículas de metales nobles (Pt, Au, Ag, Pd) el mecanismo comprende la resonancia de plasmones superficiales de las partículas metal por excitación bajo luz visible, lo que facilita tanto la excitación de electrones superficiales, como su transferencia a través de la interfase. Además, las nanopartículas de los metales nobles actúan como trampas de electrones, lo que mejora la separación de los pares electrón y hueco fotogenerados.

2.7.3) Potencial rédox.

Los potenciales de la BC y de la BV determinan las reacciones anódicas termodinámicamente permitidas, y por lo tanto posibles de reaccionar en el proceso de fotocatalisis heterogénea. Los valores de los extremos de la BC y BV para el TiO_2 son de: -0.3 V y +2.9 V, respectivamente. El band gap del semiconductor, así como el correspondiente al potencial rédox de las especies cercanas a la superficie es la que hace posible el proceso de transferencia de carga.

La figura 2.11 muestra los valores de potenciales rédox de varias semirreacciones de especies metálicas y no metálicas con el potencial de la BV y BC para el TiO_2

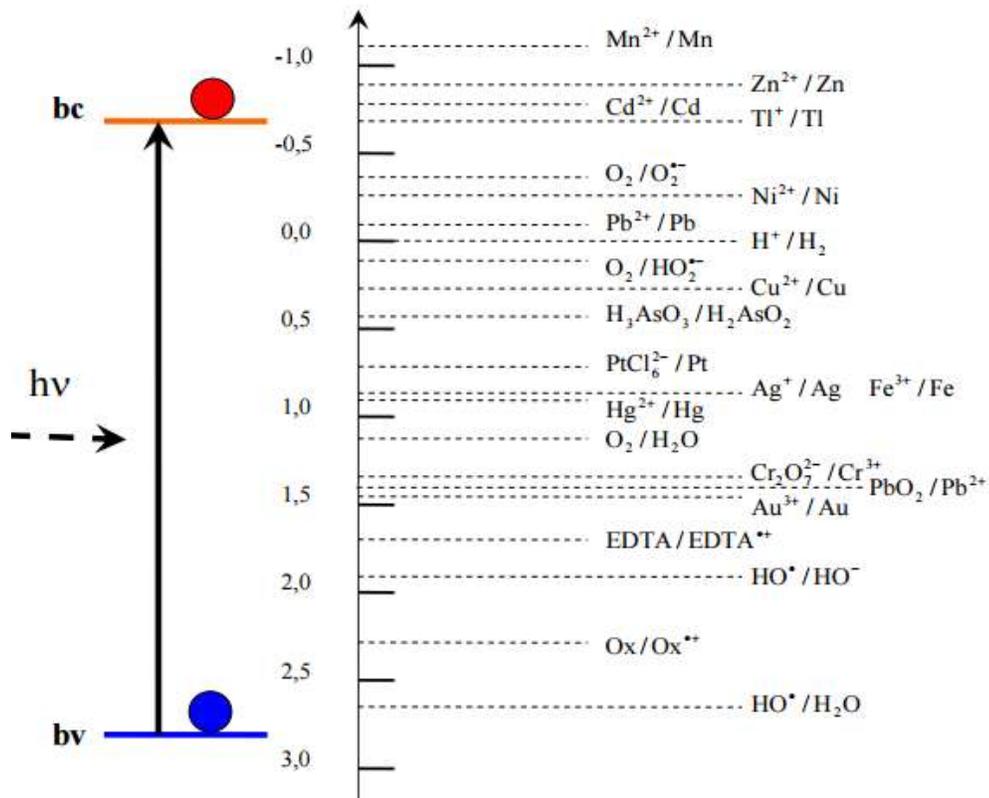


Figura 2.11. Posición relativa de los potenciales redox de algunas hemirreacciones respecto a los niveles de energía de la BC y BV del TiO_2 [55].

Examinando los diagramas de los potenciales de los metales en sus estados de oxidación estables, podemos subdividirlos en dos rubros: 1) Por un lado el Cu^{2+} , As^{+5} , Hg^{2+} , Cr^{6+} , Au^{+3} y Pt , que tendrían una marcada tendencia a la reducción de electrones en la banda de valencia del TiO_2 , mientras que el Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , no son susceptibles de reducirse

Ahora bien, la fotocatalisis heterogénea de metales puede producirse mediante tres tipos de mecanismos: a) reducción directa por los e^- de la BV; b) reducción indirecta por parte de los intermediarios reductores formados por los h^+ o por los radicales OH° y c) oxidación por h^+ o por OH° , como se muestra en la Figura 2.14. [56].

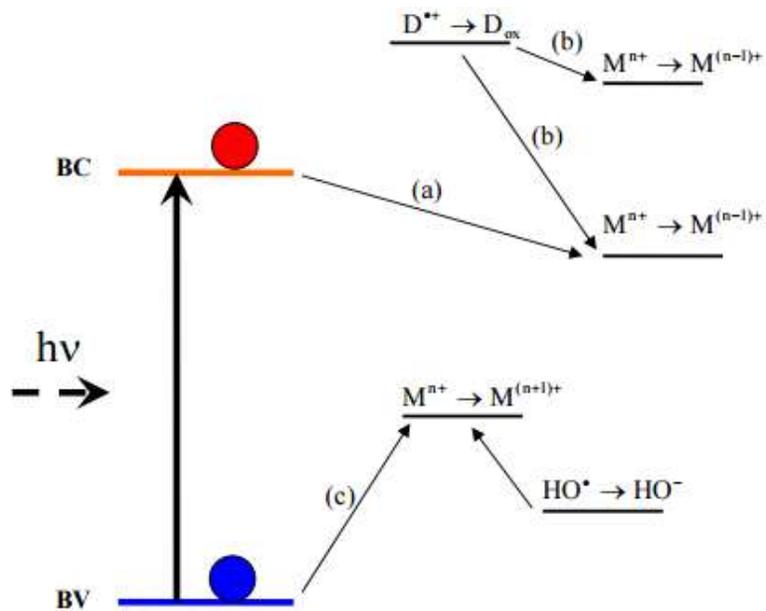


Figura 2.12. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de reducción fotocatalítica de metales: a) reducción directa, b) reducción indirecta y c) oxidación [57].

2.7.4) Eliminación de iones metálicos.

Partiendo del hecho de que la F.H. es una forma de acelerar una reacción redox, entre un oxidante y un reductor, el proceso no se limita solamente a la oxidación de componentes orgánicos, por ejemplo colorantes o medicamentos. Es posible reducir también iones metálicos tóxicos, llevándolos a su estado más simple y con ello facilitar su remoción de la solución acuosa.

Es posible acoplar la reducción de iones metálicos con la oxidación de contaminantes orgánicos, para la remoción simultánea de ambos. En general, cuanto más alta es la concentración de compuestos orgánicos, más rápida es la reducción de los iones metálicos [58]. La factibilidad de remoción fotocatalítica de metales depende del potencial de reducción estándar del par M^{n+}/M^0 .

2.7.5) *Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis con TiO₂.*

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido reducción fotocatalítico, destacando:

- **Hidrólisis:** En presencia de cantidades estequiométricas o subestequiométricas de alcohol/agua, se da una hidrólisis controlada. En alcohol se reduce la formación de polímeros inorgánicos y se producen partículas con mayor porosidad. Por otra parte en un medio acuoso se producen partículas con una mayor superficie específica y una mayor rugosidad. La porosidad depende del grado de agregación de las partículas.
- **pH:** El valor del pH afecta la adsorción de iones metálicos en la superficie del fotocatalizador El punto de carga cero (valor de pH para el cual las partículas de un óxido no se encuentran cargadas) para el TiO₂ se da a un pH =6.25. A un pH menor que el punto de carga, las partículas se protonan y se cargan positivamente, mientras que a un pH mayor, se desprotonan y se cargan con signo negativo, rodeándose en ambos casos de una capa de contraiones. Cuanto mayor es la carga, mayor es la repulsión entre las partículas y menor la agregación, haciendo que la suspensión se vuelva más transparente, hasta alcanzarse un equilibrio cinético. Si se incrementa la cantidad de electrolito, se obtendría el efecto contrario, es decir facilitaría la formación de precipitados y se disminuiría la barrera de potencial.
- **Interfase:** En general para que un fotocatalizador sea deseable, debe tener una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme y pequeña, forma esférica de la partícula y ausencia de porosidad interna. Se emplean generalmente polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. Una mayor área superficial permite una mayor cantidad de sitios activos donde puedan adsorberse los contaminantes.
- **Longitud de onda e intensidad de la luz:** El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier

radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor, pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza.

Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UV-c) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada.

- **Cantidad de fotocatalizador:** Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado [59]. La utilización de partículas de TiO_2 ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, por lo que es necesario separar las partículas de TiO_2 de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, que encarecerán el tratamiento. La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico.

Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes de mayor tamaño, para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación.

- **Efecto del oxígeno:** Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de estos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea.

El oxígeno es el oxidante más empleado ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se he comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante el proceso fotocatalítico, se detiene totalmente [60].

2.8) *Método Pechini.*

El dióxido de titanio puede ser obtenido por diversos métodos de síntesis (cada uno con propiedades particulares, ventajas y desventajas) tales como el método sol-gel, hidrotermal, precipitación controlada y el denominado precursor polimérico o método de Pechini. En este método, las sales que contienen los cationes de interés (en este caso el titanio y el platino), se adicionan a una disolución viscosa formada de ácido cítrico y etilenglicol, la cual después de estar en agitación continua, permite obtener una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes, se forman quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente se entrecruzan con ayuda de polialcoholes, los cuales por calentamiento se polimerizan dando origen a una resina viscosa o gel.

Una de las grandes ventajas de este método es que permite el uso de metales que no son estables en forma de hidróxidos. La otra es el alto grado de distribución de los cationes metálicos, puesto que quedan “atrapados” dentro del polímero, es decir, la idea general es distribuir estos cationes a nivel atómico en la estructura atómica del polímero.

Posteriormente mediante calcinación, se da una ruptura en el polímero, y se forman los óxidos de los cationes metálicos, ya que conforme aumenta la temperatura se van eliminando todas las sustancias orgánicas que participan en la quelación y la polimerización. Las reacciones correspondientes al método Pechini se describen en la figura 2.13.

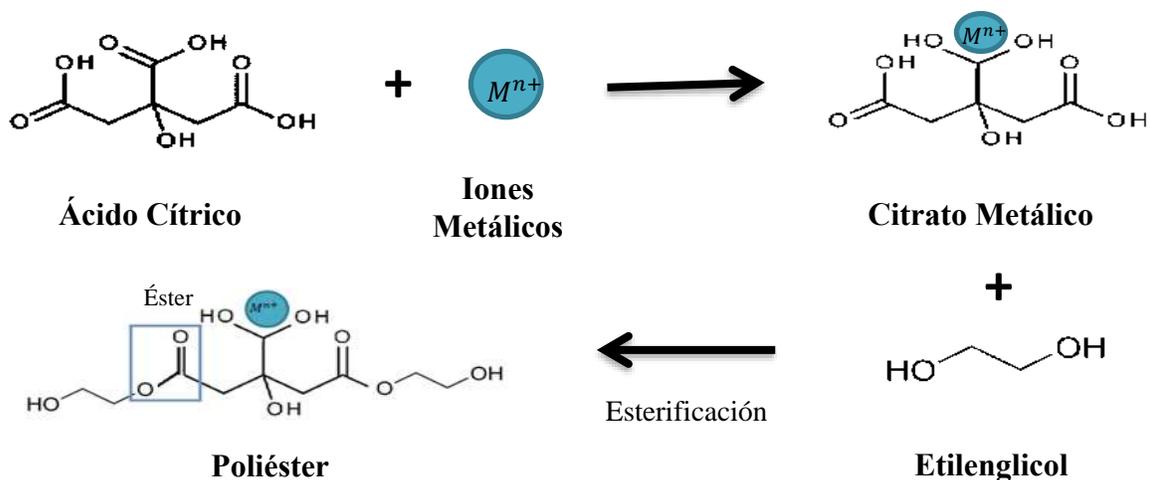


Figura 2.13. Descripción del método del citrato polimérico o Pechini (PN) [61].

2.9) *Discusión del estado del arte.*

En este apartado se discuten algunos de los principales trabajos de investigación que se han documentado para el tratamiento de contaminantes por F.H con materiales S.C, tales como el TiO_2 , WO_3 , CdS , ZnS , ZnO . Además empleando dopantes como los sistemas Fe/TiO_2 y el Pt/TiO_2 .

Prairie y col. [62], estudiaron la reducción de Cr (VI) con TiO_2 fase anatasa, determinando que la velocidad de reducción aumenta cuando se disminuye el pH. Además, mostraron el efecto sinérgico causado por la adición de diferentes compuestos orgánicos, como donadores de electrones, reportando que la eficiencia de dichos donadores aumenta con el peso molecular, siendo el ácido salicílico, el ácido cítrico y el EDTA los más efectivos.

Khalil y col. [63], estudiaron la fotorreducción de Cr (VI) sobre ZnO, WO₃, TiO₂, en sus formas comerciales Hombikat UV100 ® y P25 ®. Ellos llegaron a la misma conclusión que los estudios publicados por Praire, puesto que obtuvieron un aumento en la remoción al disminuir el pH.

La reacción fotocatalítica procede con más facilidad a pH bajo, porque la reacción neta consume protones, pero el uso de condiciones neutras o alcalinas permite la precipitación e inmovilización del Cr (III), evitando pasos posteriores de separación. Song y col. [64], demostraron que la fotocatalisis de Cr (VI) es posible a pH 10.

En los últimos años se ha trabajado mucho en la reducción de Cr (VI) bajo la irradiación visible. Kyung y col. [65], encontraron una conversión simultánea y sinérgica de Cr (VI) y el colorante “Anaranjado 7”, sobre el TiO₂ pero con una longitud de onda mayor a los 420 nm. Los autores explicaron este resultado a través de una transferencia electrónica inducida por un complejo de formación entre el cromo y el colorante.

Con respecto a la degradación del 4-Clorofenol, Sun y Col. [66], detectaron un efecto sinérgico similar a Kyung con clorofenol a una longitud de onda mayor a 400 nm. Dicho efecto fue atribuido a la excitación por luz visible de los e_{BC}^- hacia los estados de vacancia de oxígeno, localizados a 2 eV por encima de la BV, seguido de transferencia electrónica al Cr (VI).

Kim y col. [67], encontraron un comportamiento similar en presencia de surfactante no iónico. Estos autores lograron la reducción de Cr (VI) a Cr (III), y de CCl₄ a Cl⁻ y CO₂, irradiando con luz visible suspensiones de TiO₂. Proponen la formación de complejos entre los grupos funcionales del surfactante y la superficie del TiO₂, responsable de la absorción de la luz visible y la posterior transferencia de electrones.

Granada Ramirez y col. [68], sintetizaron material fotocatalítico de Pt/ TiO₂ por impregnación a humedad incipiente y TiO₂ por el método sol-gel. Determinaron el patrón de la fase anatasa en el soporte de TiO₂ por DRX con una concentración de 0.5% y 1.0% de

Pt en peso. Observaron que las muestras, tras la incorporación del Pt y el tratamiento térmico, mantienen el mismo patrón de difracción del óxido de titanio, en su fase anatasa, mostrando picos característicos en los ángulos de 40° , 46° y 69° , asociados al Pt en los planos (111), (200), (220). Concluyen que la baja distribución de los picos de difracción del Pt, en la muestra Pt/ TiO₂ al 0.5% en peso, puede ser indicativo de que el platino presenta un tamaño de cristal pequeño y además puede sugerir que el metal está bien disperso en la muestra.

Respecto a la ruta de síntesis por el método (PN) modificado con *Spray Drying*, Morales Hernández y col. [69], reportaron una buena distribución de partícula del material dopado y sin dopar, (LaAlO₃ y LaAlO₃: Dy, respectivamente). La caracterización estructural y morfológica fue obtenida por técnicas de DRX y MEB respectivamente. Observaron que en las muestras dopadas, hay un ligero corrimiento del pico principal hacia a la izquierda, lo cual los autores concluyen con una posible distorsión de la red cristalina, al sustituir los iones de lantano ya que tiene un tamaño iónico de 117.2 pm, mayor en comparación con el dopante, con un valor reportado de 105.2 pm.

III. Parte Experimental.

La parte experimental correspondiente a esta investigación se llevó a cabo en cuatro etapas: 1) Síntesis y obtención de los fotocatalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ por el método Pechini (PN), 2) Caracterización de los fotocatalizadores sintetizados. 3) Evaluación de la actividad de los fotocatalizadores en fase líquida (reducción de cromo hexavalente y degradación del 4-clorofenol) y 4) Evaluación de la actividad de los fotocatalizadores en fase gas (degradación del 2-propanol).

3.1) Síntesis y obtención de los fotocatalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Pt}$.

El proceso experimental se describe en el diagrama de flujo de la Figura 3.1. En la primera etapa se describe la síntesis de los polvos por el método PN, posteriormente se da el secado por aspersión que permite reducir el tiempo de eliminación de los solventes y obtener los polvos precursores y finalmente la calcinación, donde se eliminan los componentes orgánicos de la ruta de síntesis y se obtienen los materiales fotocatalíticos.

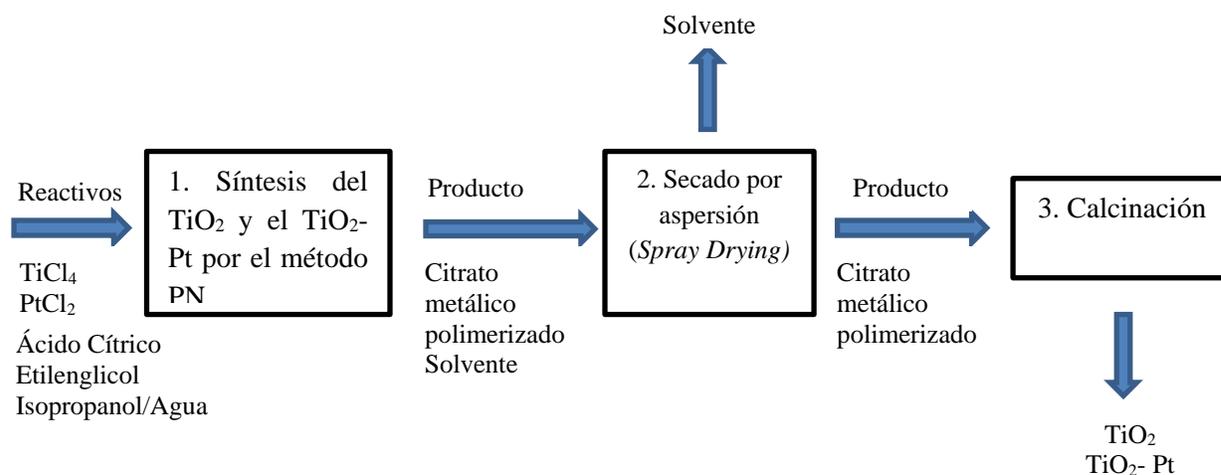


Figura 3.1. Diagrama para la obtención de los fotocatalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Pt}$.

Para la síntesis de cada muestra se calculó la cantidad estequiométrica correspondiente al platino necesario para obtener una concentración en porcentaje masa respecto al TiO_2 , tomando como base la fórmula molecular TiO_2xPt , siendo la x la cantidad de Pt dopante a concentraciones de [0.5%] y [1%] en masa, además del TiO_2 puro.

3.2) *Determinación de los cálculos estequiométricos.*

De acuerdo con lo reportado en la tabla 3.1 se preparó una solución 50/50 de 300 ml de agua destilada y 300 ml de Isopropanol (Meyer, 99%) , como solventes. Posteriormente, siguiendo la ruta del método PN, se adicionaron las sales precursoras de $TiCl_4$ (Sigma Aldrich, 99.99%) y $PtCl_4$ (Alfa Aesar, 99.99%) junto al ácido cítrico ($C_2H_6O_2$) (Sigma Aldrich, 99.99%) y el etilenglicol ($C_6H_8O_7$) (Meyer, 99%), con una relación 1:1:2 molar respectivamente, con respecto a la sal de titanio. Respecto al Pt, se adicionaron alícuotas respecto a una solución patrón de $PtCl_4$.

La solución resultante, se dejó en agitación constante y una temperatura de $60^\circ C$ durante una hora, hasta la obtención de una suspensión homogénea, color blanco. Después, se ajustó el pH de esta suspensión, pasando de $pH = 1$ hasta llegar a $pH = 4$, con NH_4OH (aproximadamente 40 ml), evitando la formación de precipitados que indiquen que la suspensión ha alcanzado el punto isoeléctrico [70].

Tabla 3.1 Cantidades estequiométricas necesarias para la síntesis de TiO_2 y TiO_2xPt .

Dopaje (x)	Solución 50/50		Reactivos, relación: 1:1:2:1			
	Isopropanol (ml)	Agua (ml)	$TiCl_4$ (ml)	Ácido Cítrico (g)	Etilenglicol (ml)	$PtCl_4$ (ml)
Puro	300	300	15	26.2871	15.3021	0
0.50%	300	300	15	26.2871	15.3021	18.3041
1.00%	300	300	15	26.2871	15.3021	36.7932

3.3) *Acoplamiento de la síntesis por el método PN con el Spray Dryer.*

Una vez que se ajustó el pH de la suspensión, se llevó al *spray dryer*. El secado se llevó a cabo en un equipo marca YAMATO modelo DL410. El proceso se describe en la figura 3.2. Las condiciones de operación fueron: temperatura de entrada de 200°C, presión de aire de 2 bar, flujo de alimentación de 0.820 L/h y velocidad de extracción de aire en el equipo al nivel 2. La suspensión descrita en el apartado anterior se alimentó mediante bombeo y aire presurizado a la cámara de secado a través de una boquilla atomizadora, donde el líquido se evaporó en la cámara de secado, dando como resultado un aglomerado por cada volumen, producto del atomizado. Posteriormente, estos polvos aglomerados húmedos, se separaron en un sistema de extracción por un ciclón, lo que permitió mantener la temperatura en la cámara de secado y recuperar la mayor cantidad de producto. Se obtuvieron aproximadamente 25 g de polvo precursor húmedo por cada corrida.

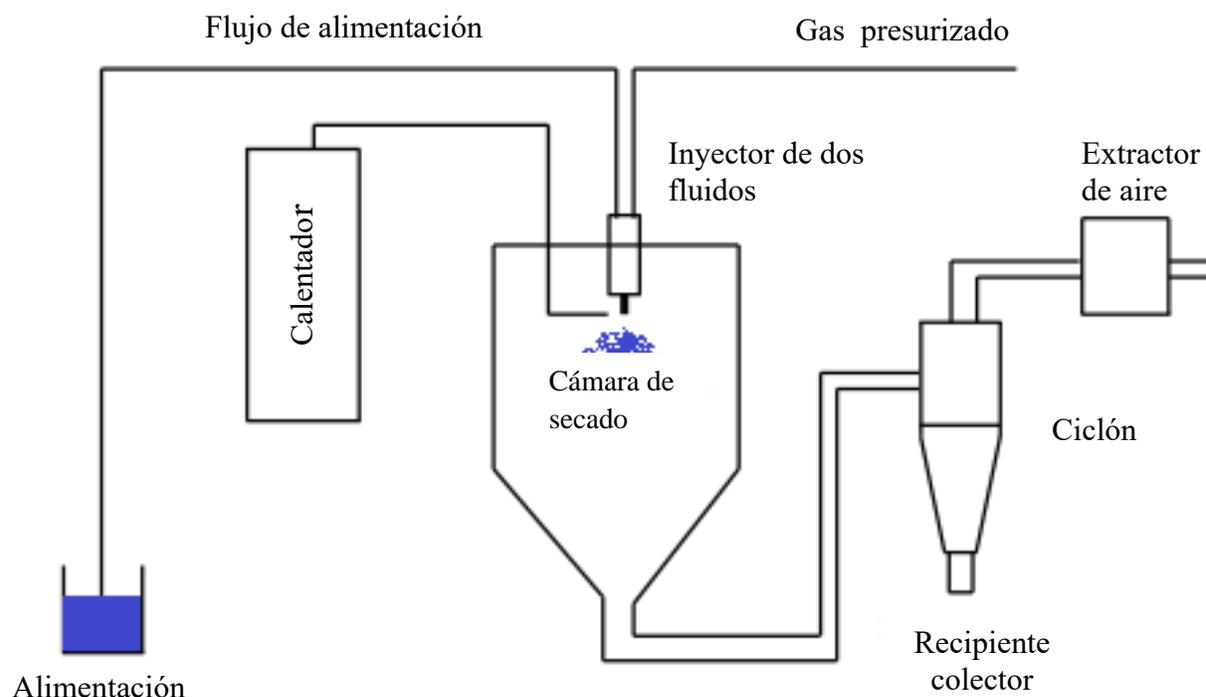


Figura 3.2. Diagrama de flujo de un proceso de secado por aspersión.

3.4) *Calcinación.*

Una vez retirados los polvos del tratamiento de secado, se colocaron en una mufla a temperatura de 200°C durante una hora con una velocidad de rampa de calentamiento de 1°C/min, para eliminar cualquier rastro de humedad. Transcurrido este tiempo, se calcinaron a temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C, con velocidad de rampa de calentamiento de 5°/min durante 10 h, para permitir la formación del óxido. Retirados los polvos de la mufla, se observa que conforme aumentó la concentración de Pt, los polvos obtuvieron una coloración grisácea, mientras que el material puro obtuvo una coloración amarillosa.

3.5) *Técnicas de caracterización de polvos precursores.*

Para la caracterización de los polvos nanoparticulados de TiO₂ y TiO₂/Pt de este proyecto, se usaron las siguientes técnicas:

3.5.1) *Análisis Térmico Simultáneo (TGA-DSC).*

La caracterización de los materiales con respecto a su composición en función la pérdida de masa, se llevó a cabo con un análisis termogravimétrico (TGA). Asimismo, el análisis diferencial de calor absorbido o liberado fue determinado por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Ambas técnicas acopladas con un equipo SDT Q600 TA Instruments, donde se colocaron las muestras con un peso aproximado de 14 a 15 mg y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar los 700°C en flujo de aire.

3.5.2) *Difracción de Rayos X.*

El difractómetro de rayos X se utilizó con el fin de conocer la fase cristalina de los polvos sintetizados; asimismo, en una segunda etapa, se refinó la estructura para medir los parámetros de red y hacer una comparación con el valor reportado para el TiO₂. Si hay una modificación en los parámetros de red, demostraría la presencia del Pt dentro de la

estructura cristalina. Se usó un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance. El tipo de barrido correspondió a un método de polvos, medidos entre un ángulo de 20° y 90°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso por 0.6 seg.

3.5.3) Método de Adsorción BET.

El área superficial específica, isoterma de adsorción y determinación de tamaño de poro se estimaron mediante la fisisorción de nitrógeno, utilizando el método BET en un equipo Autosorb-1, Gas Sorption System (Qunatachrome Corporation) para el cálculo del área superficial y el método BJH para la distribución del tamaño del poro. Para los isotermas de adsorción-desorción de agua por gravimetría, los materiales estudiados se calentaron a un intervalo 130-150°C en un flujo de nitrógeno durante 20 min y ajustando a un isoterma de 35°C.

3.5.4) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El tamaño de los aglomerados y su morfología, se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, modelo Jeol JSM 7600F, equipado con haz atenuante y espectroscopía EDS Bruker. Se analizaron los polvos con electrones secundarios de bajo ángulo (LEI) y electrones secundarios de alto ángulo (SEI).

3.5.5) Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Con la finalidad de observar tanto morfología como la estructura de los materiales, se determinaron las micrografías de baja y alta resolución, por medio del microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM, modelo 2100F. Además, se determinaron las distancias interplanares para la detección de fases a través del software Digital Micrograph.

3.6) Evaluación de la actividad de los fotocatalizadores en fase líquida

3.6.1) Fotorreactor de luz UV-Vis.

Para los tratamientos fotocatalíticos en fase líquida, se utilizó un reactor compuesto de una caja de madera con un recipiente de vidrio con un diámetro interno de 3 cm y 17 cm de altura y capacidad de 150 ml. El reactor fue provisto de un sistema de enfriamiento externo, con agua, para mantener la temperatura constante. Además, se le suministró una alimentación de aire. Después se irradió luz UV-A para llevar a cabo la fotocatalisis. La radiación de energía fue suministrada por una lámpara de UVP marca Pen Ray, modelo PS-1 ($\lambda=254$ nm) con $A = 3000$ m W/cm², sumergida en la solución. Esta lámpara genera un 85% de radiación de 254 nm de longitud de onda, eficiente para reacciones químicas y efectos germicidas.

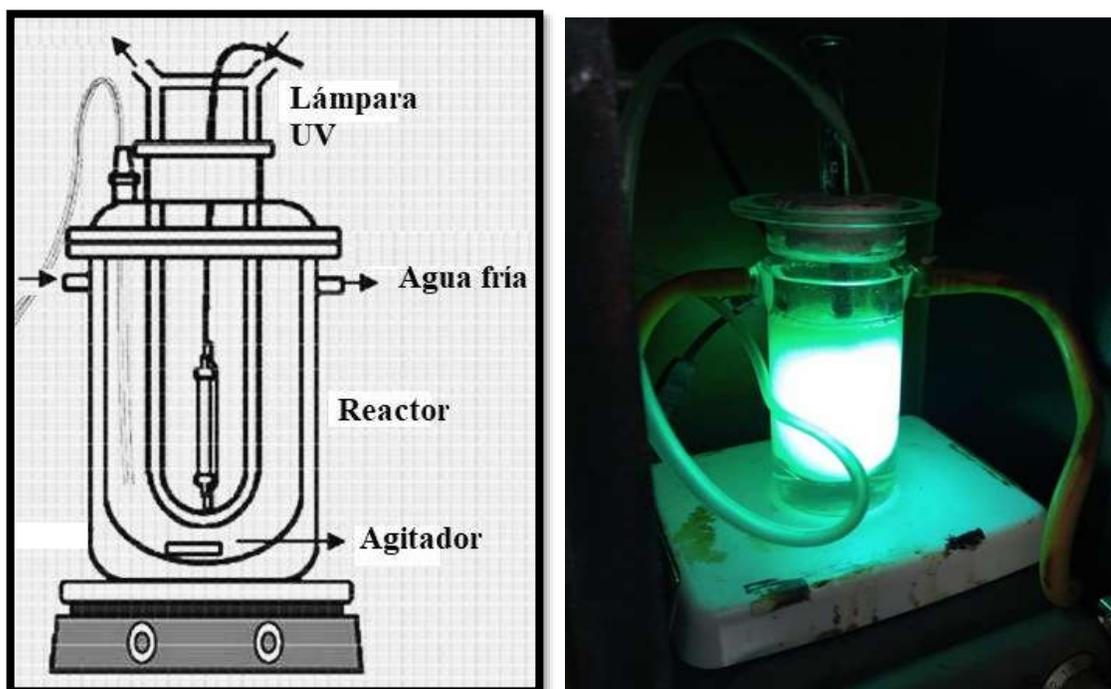


Figura 3.3. Reactor anular de lámpara UV.

3.6.2) Reducción de Cr (VI).

El análisis se fundamentó en la NMX-AA-044-SCF1-2001, para la determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, residuales, potables, etc. Esta norma se fundamenta en un método colorimétrico donde se determina la concentración de Cr (VI) en agua natural o tratada en un rango de 0.1 a 1 mg/L. El color violeta característico se da por una reacción redox donde el Cr (VI) reduce a Cr (III) y la 1-5-difenilcarbazida (DFC) se oxida a 1,5-difenilcarbazona en medio ácido, como se observa en la Figura 3.4. Estos iones de Cr (III) combinados con la 1,5-difenilcarbazona forman un complejo de color violeta que se determina colorimétricamente a una longitud de onda de 542.5 nm, donde la intensidad del color es proporcional a la concentración de Cr (VI), como se aprecia en la Figura 3.4 [71].

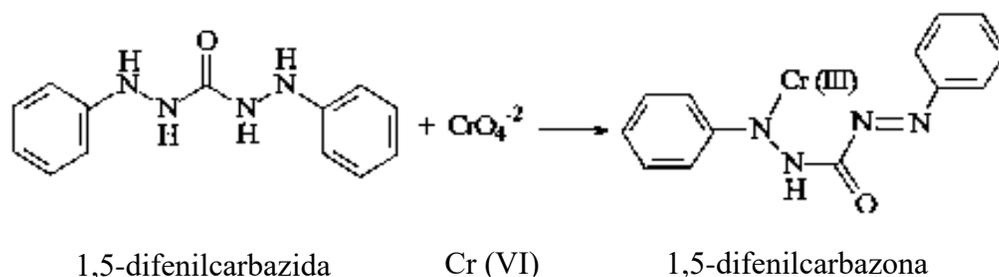


Figura 3.4. Reacción de la 1,5-difenilcarbazida con Cr (VI).

La reacción de la DFC es específica para la determinación de Cr (VI), y aunque también reacciona con otros elementos como el Mo (VI) y el Hg, la intensidad del color del complejo formado es mucho menor, por lo que no se consideran interferencias hasta los 200 mg/L. Además, es importante destacar que el complejo no reacciona con el Cr (III). Los estudios de Chen et al. [72], muestran que un $\text{pH} = 2$ se considera óptimo para el desarrollo del color. Para llevar a cabo la reducción, se colocó una solución de 100 ml con una concentración de 300 mg/L de Cr (VI). El pH de la solución inició con un valor de 5, por lo que se le agregó 1 ml de H_2SO_4 para llegar a un pH óptimo de 2 [73]. Posteriormente se le agregaron 200 mg de los polvos sintetizados. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética a 800 rpm.



Figura 3.5. Muestras de Cr (VI) por el método colorimétrico.

3.6.3) Degradación del 4-Clorofenol.

La mineralización del 4-Clorofenol se llevó a cabo a las condiciones óptimas que favorecen la degradación del contaminante orgánico en el reactor anular del apartado 3.6.1 [74]. Se utilizaron de 0.8 g/L de fotocatalizador/solución de 0.8 g/L en la que se preparó una solución inicial de 30 ppm de 4-clorofenol con aproximadamente 120 ml de solución (Aldrich $\geq 99\%$), ajustada a pH de 4 con una solución búfer de 0.003 M de HCl, en la que se adicionaron, 96 mg de fotocatalizador. Durante la reacción se tomaron alícuotas cada 10 min., por un lapso de 150 min, como se muestra en la figura 3.6.



Figura 3.6. Degradación del 4-clorofenol a distintos tiempos.

3.6.3.1) Velocidad de reacción y tiempo de vida media.

La cinética de las reacciones fotocatalíticas de compuestos orgánicos como el 4-clorofenol, son generalmente descritos adecuadamente por el modelo de Langmuir Hinshelwood [66] donde se relaciona la tasa de degradación (r) y la concentración del compuesto orgánico $[C]$, expresada en la ecuación (3.1)

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (3.1)$$

Donde:

K_r = Constante de velocidad intrínseca y K_{ad} = Adsorción constante de equilibrio.

Si la adsorción es débil y la concentración de compuestos orgánicos es baja, el factor $K_{ad}C$ es insignificante, por lo cual la ecuación (3.1) se puede simplificar a una cinética de primer orden, con una constante de velocidad aparente ($K_{ap} = K_r K_{ad}$). Integrando en el intervalo $[C, C_0]$ se obtiene la ecuación (3.2).

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_{ap} t \quad (16)$$

3.7. Evaluación de la actividad de los fotocatalizadores en fase gas.

3.7.1) Degradación del 2-propanol.

La degradación del 2-propanol, se evaluó en un reactor anular multi- lámpara continuo (Figura 3.7). Dicho reactor, está situado en una caja equipada con cuatro lámparas de luz UV-A (Sylvania F6WBLT-65, 6 W) situadas de forma simétrica alrededor del reactor. La distancia del centro de cada lámpara al centro del reactor, es de 8 cm, lo cual garantiza que

no se incremente la temperatura de forma considerable, evitando así la desintegración térmica de las moléculas de Isopropanol y los intermediarios de reacción.

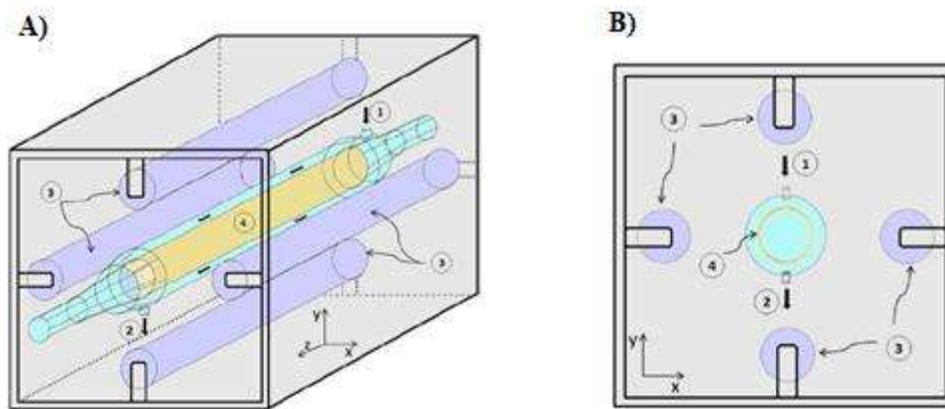


Figura 3.7. A) Diseño del reactor anular multi-lámpara. B) Vista lateral: 1) Entrada de la mezcla de gases. 2) Salida de los gases. 3) Lámparas UV. 4) Película depositada de fotocatalizador [75].

El reactor consta de dos cilindros de vidrio pyrex situados uno dentro de otro (forma concéntrica) donde se forma el espacio anular de reacción. El cilindro exterior tiene un sistema para la entrada y salida de la mezcla gaseosa que circula por el espacio anular. Unas juntas de silicón mantienen la hermeticidad del sistema de reacción. En la superficie del cilindro se depositan 40 mg de catalizador, previamente dispersado en 1 ml de metanol. La suspensión se deposita en el tubo de vidrio, hasta que se seca y se forma una película delgada.

Posteriormente el sistema de reacción se alimentó a una mezcla preparada que consta de 1500 ppm (base seca) de 2-propanol (Sigma Aldrich 99%), 20% en volumen de O_2/N_2 , fijándola a 90% de humedad. Bajo estas condiciones, la velocidad de reacción aparente es de primer orden, con respecto a las concentraciones de [contaminante orgánico]/oxígeno, a un flujo total de 100 mL/min. Después se hizo fluir la mezcla por un periodo de 6 h en la oscuridad (adsorción/desorción) y se llevaron a cabo los experimentos fotocatalíticos. Las velocidades de reacción se evaluaron a condiciones de estado estacionario. La evolución de la concentración de las especies involucradas se monitoreó mediante cromatografía de

gases, utilizando un sistema Agilent GC 6890. Los componentes inorgánicos fueron cuantificados con un detector de conductividad térmica (TCD), columna HPPLLOT-Q y los productos orgánicos con un detector de ionización de flama (FID), columna HP-Innowax. El método consiste en una isoterma a 45°C durante 1 min para la separación del producto CO₂ del resto de los gases ligeros. Posteriormente se incrementó la temperatura hasta los 240°C, usando una rampa de calentamiento de 10°C/min para la separación de los componentes orgánicos [76].

3.7.2) *Velocidad de reacción.*

La velocidad de fotodegradación de 2-propanol expresada por unidad de masa (mol/m²s) se determinó usando la ecuación 17.

$$r_{C_3H_8O} = \frac{Q ([C_o - C_f])}{m \cdot A_{sup}} \quad (3.3)$$

Donde:

$r_{C_3H_8O}$: Velocidad de degradación del 2-propanol (mol/m²s).

Q : Flujo de gases (m³/s).

C_o : Concentración inicial del 2-propanol (mol/m³).

C_f : Concentración final del 2-propanol en estado estacionario (mol/m³).

m : Masa del fotocatalizador (g)

A_{sup} : Área superficial del fotocatalizador (m²/g)

IV. Presentación y discusión de resultados.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de los fotocatalizadores TiO_2 y TiO_2/Pt , primero respecto a las técnicas de caracterización: TGA-DCS, DRX, BET, MEB, MET y UV-Vis, y posteriormente los resultados correspondientes a la degradación fotocatalítica de los contaminantes Cr (VI), 4-clorofenol y 2-propanol.

4.1) TGA-DSC.

En las figuras 4.1.1 y 4.1.2 se muestran los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) con el análisis de diferencial de calor (DSC), para las muestras pura y con 1% en peso de Pt, respectivamente.

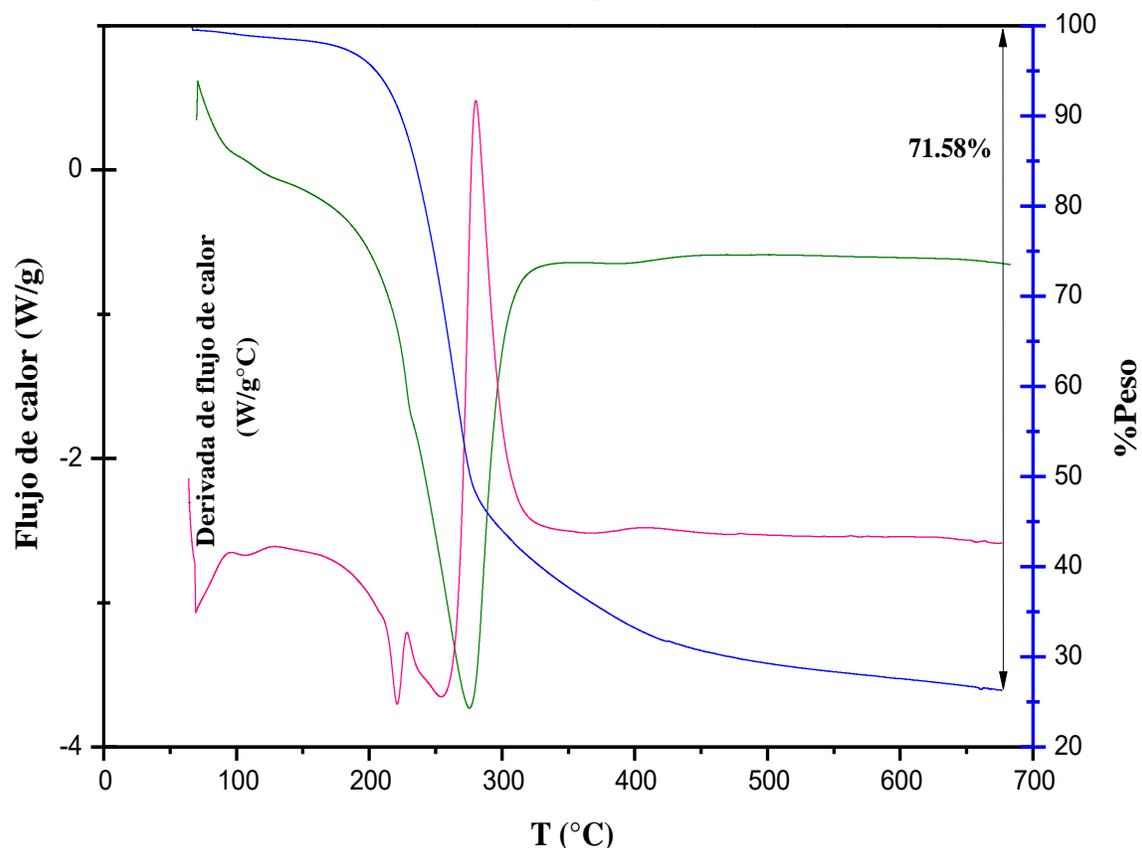


Figura 4.1. Análisis TGA-DCS TiO_2 Puro.

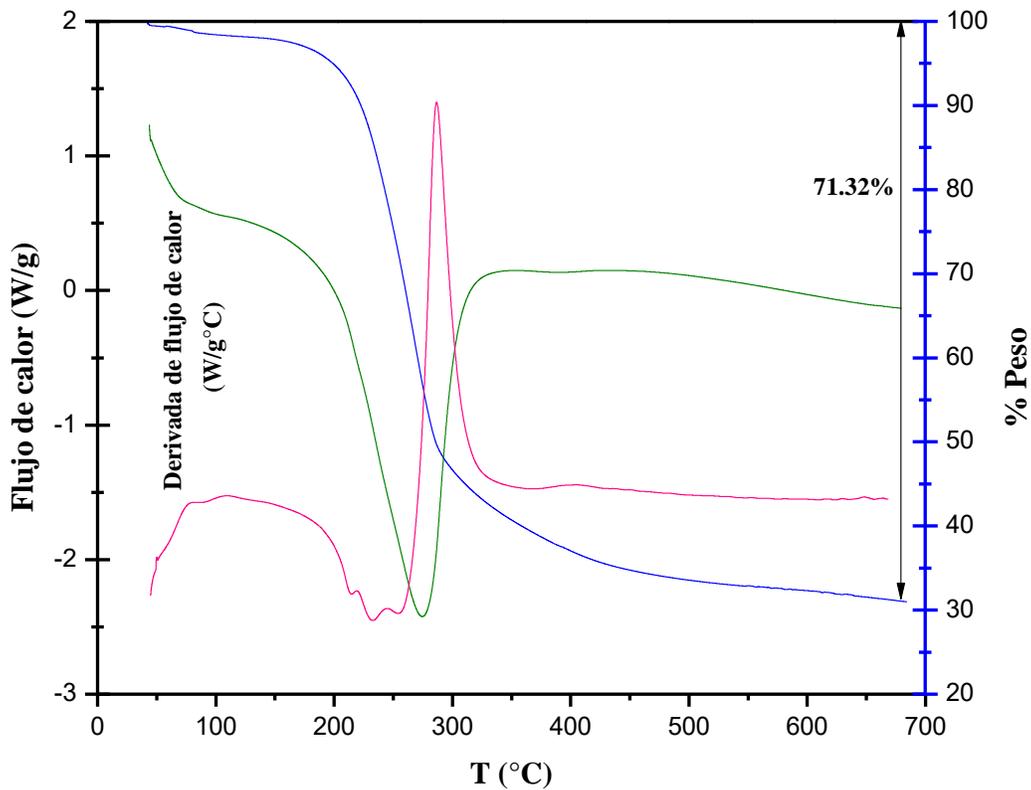


Figura 4.2. Análisis TGA-DCS TiO₂-1% wPt.

Como se puede apreciar en ambas imágenes, los materiales presentan una importante pérdida de peso conforme aumenta la temperatura, correspondiente a los compuestos orgánicos precursores que se utilizaron en la ruta del método PN. Se observa que aproximadamente a 280°C, la pérdida de peso en el sistema es cercana a 50% y al incrementar la temperatura hasta 700°C pierde en total 70% en peso.

Se buscaron tres series, donde los materiales obtenidos fueran uno con fase anatasa pura, otro con anatasa/rutilo y otro con más rutilo/anatasa. De acuerdo con los resultados de los análisis reportados en las Figuras 4.1 y 4.2, donde se observa que el Pt no ejerce una influencia muy relevante respecto a la pérdida de peso, ni tampoco en la energía derivada de la reacción, se decidió calcinar a ambas muestras a las mismas temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C.

4.2) Difracción de Rayos X.

La indexación de los difractogramas para cada una de las muestras de TiO₂ puro, 0.5% wPt y 1% peso de Pt, además de la cuantificación de fases anatasa y rutilo, fueron obtenidas a través del programa Xpert High Score Plus y graficados en Origin Lab. Se reportan desde las figuras 4.4 a 4.6, dichos difractogramas para cada temperatura de calcinación. Además, se muestran los desplazamientos que existen en los picos específicos A101 y A200, correspondientes a los planos (101) y (200), respectivamente, lo cual puede sugerir que por la adición del platino a la estructura de la titania modifica su posición.

4.2.1) Difracción de Rayos X de los materiales calcinados a 400°C.

En las figuras 4.3 a 4.5, se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales calcinados a 400°C.

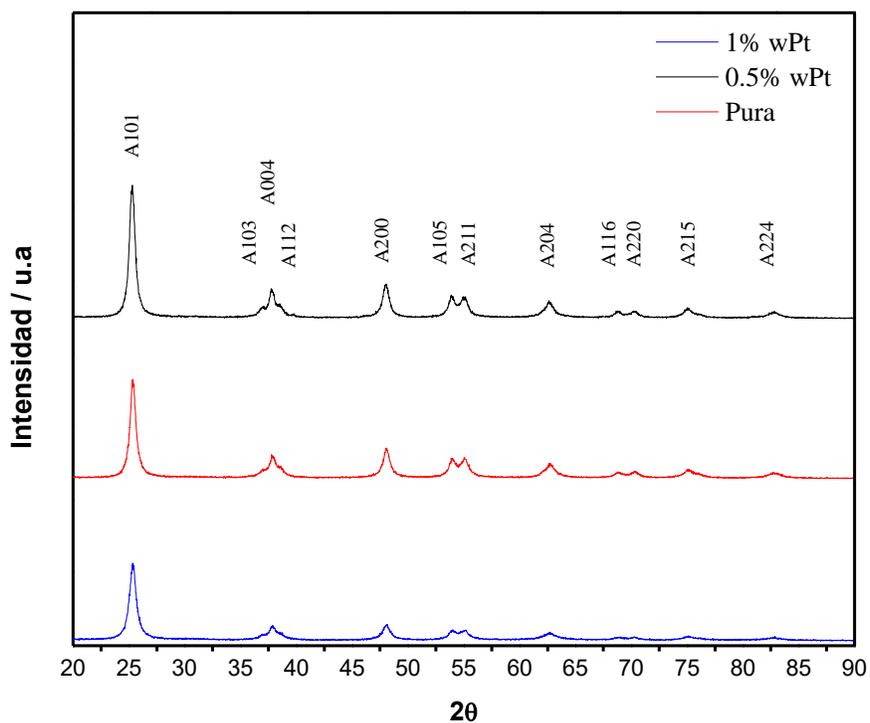


Figura 4.3. Difractograma del TiO₂ puro y TiO₂-Pt con 0.5 y 1% de Pt y calcinados a 400°C.

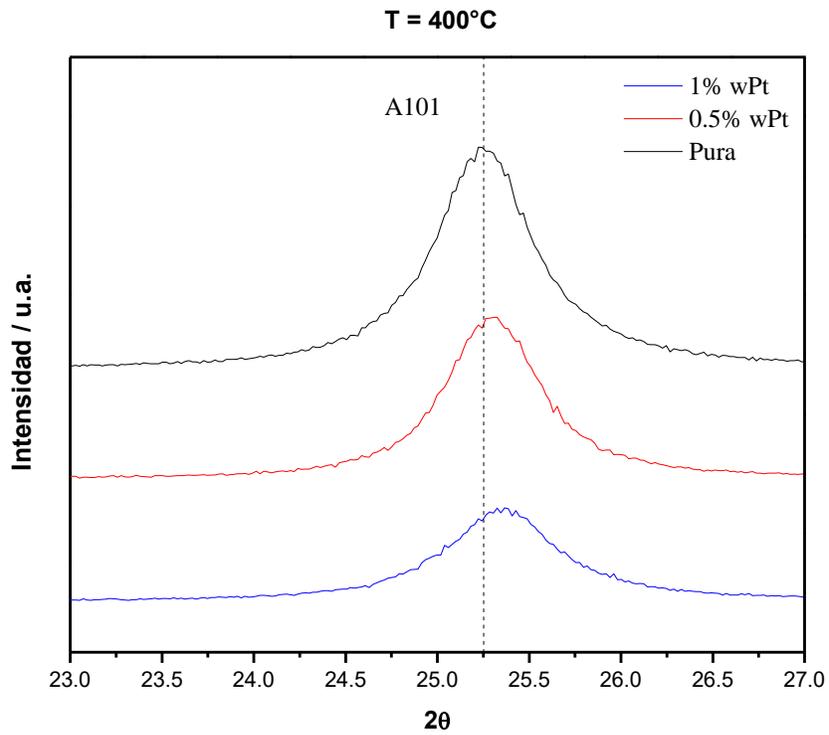


Figura 4.4. Desplazamiento en el pico A101 del TiO₂ puro y TiO₂-Pt a 400°C.

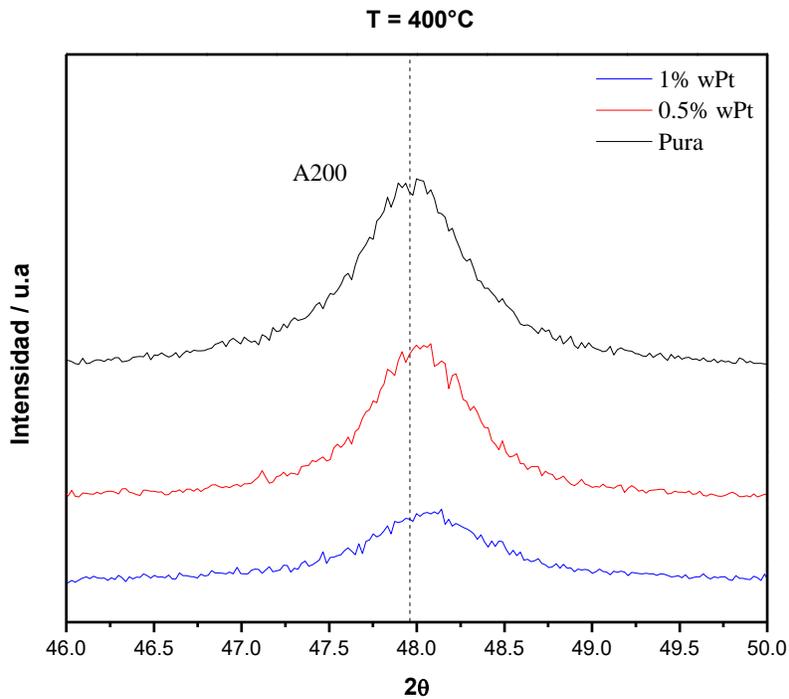


Figura 4.5. Desplazamiento en el pico A200 del TiO₂ puro y TiO₂-Pt a 400°C.

En la figura 4.4, se muestra el difractograma del material calcinado a 400°C. Se observan los picos en las posiciones 2θ de 25.3°, 36.9°, 37.8°, 38.6°, 48.1°, 53.9°, 55.1°, 62.7°, 68.8°, 70.3°, 75.1° y 82.7°. Estos ángulos corresponden a los planos cristalográficos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) y (224) de la fase anatasa, de acuerdo con el PDF 00-001-0562. A esta temperatura, toda la estructura cristalina corresponde a la fase anatasa del TiO₂, tanto en fase pura, como con platino. También, se observa que conforme se va adicionando el platino dentro de la estructura de la titania, los picos son menos intensos, presentándose más anchos y menos agudos. Los picos correspondientes al platino no se detectaron a esta temperatura de calcinación. Sin embargo, como se aprecia en las figuras 4.4. y 4.5, la adición del platino ocasiona un mayor ángulo 2θ en los picos correspondientes al TiO₂.

Los picos (101) y (200) corresponden a los planos formados por los cationes metálicos centrados en el cuerpo de la estructura tetragonal de la fase anatasa y los desplazamientos de las reflexiones en (101) y (200) están asociados con alguna perturbación en la fase cristalina de la anatasa [78]. Debido a los tamaños de radios de los cationes de platino, 0.76 Å, la incorporación del metal noble como dopante es de carácter sustitucional, debido a que el tamaño del catión es más grande que el del Ti⁴⁺, 0.56 Å, ocasionando una contracción en la red de la titania, influyendo en estos desplazamientos que van a la derecha [79]. Resultados similares se han reportado con titania dopada con manganeso y con cobre, con la condición de que debido al tamaño de los radios iónicos, los picos presentan un menor ángulo 2θ y el dopaje es de tipo intersticial [80]. Independientemente de la posición del Pt en la red de la titania, queda de manifiesto que la incorporación del mismo preserva la fase de anatasa, aunque se muestra un ligero ensanchamiento de los picos, el cual podría asociarse con la disminución del tamaño de grano, causando que disminuya su velocidad de crecimiento por efecto del Pt en la red [81].

4.2.2) Difracción de Rayos X de los materiales calcinados a 500°C.

En las Figuras 4.6 a 4.8, se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales calcinados a 500°C.

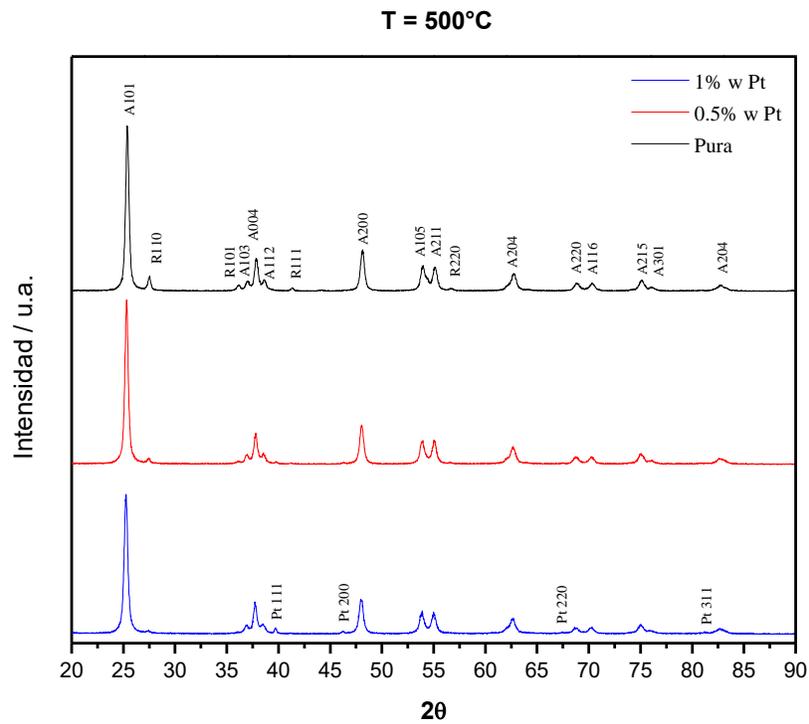


Figura 4.6. Difractograma del TiO₂ puro y TiO₂-Pt con 0.5% y 1% Pt calcinados a 500°C

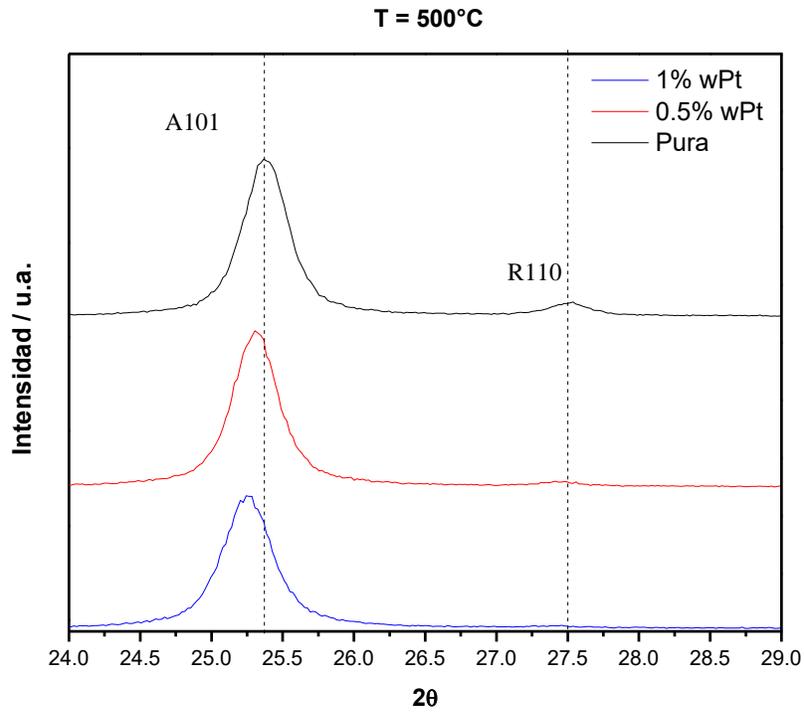


Figura 4.7. Desplazamiento en el pico A101 y el R110 del TiO₂ puro y TiO₂-Pt a 500°C.

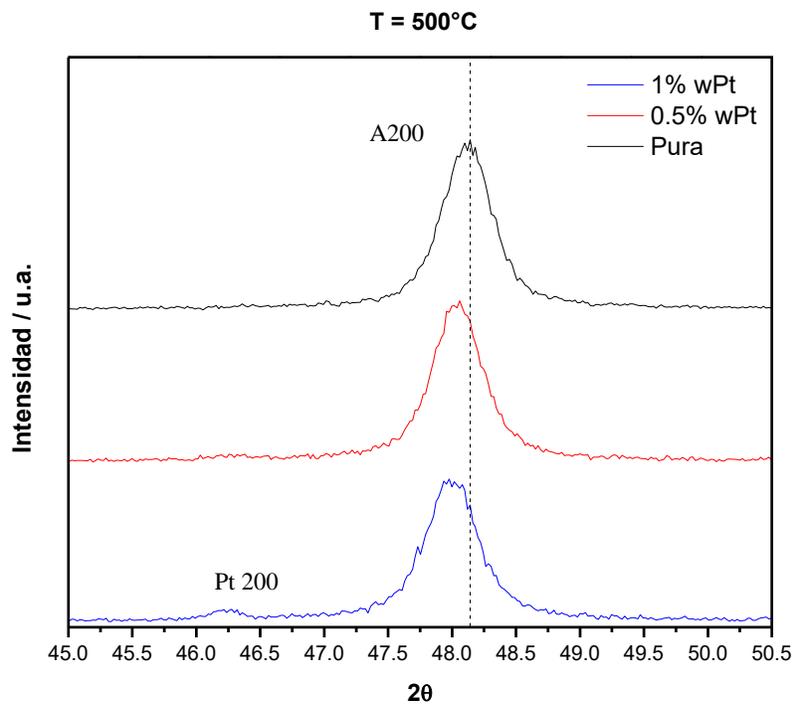


Figura 4.8. Desplazamiento en el pico A200 del TiO₂ puro y TiO₂-Pt y la presencia del Pt 200 a 500°C.

En la figura 4.6 se muestra el difractograma correspondiente al material calcinado a 500°C. Se observan que se mantienen los picos en las posiciones 25.3°, 36.9°, 37.8°, 38.6°, 48.1°, 53.9°, 55.1°, 62.7°, 68.8°, 70.3°, 75.1° y 82.7°, correspondientes a los planos cristalográficos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) y (224), respectivamente de la fase anatasa. Además, en las posiciones 27.5°, 36.1°, 41.3° y 56.7°, aparecen los planos cristalográficos (110), (101), (111) y (220), correspondientes a la fase rutilo, de acuerdo con el PDF 00-001-0562 y el PDF 01-089-0552, respectivamente. Asimismo, en la muestra de 1% wPt se observan fases cristalinas extras en los ángulos 39.7°, 46.3°, 67.5° y 81.3°, correspondientes a las reflexiones de Pt (111), Pt (200), Pt (220) y Pt (311), pertenecientes al PDF 04-001-0112, las cuales poseen una estructura cúbica centrada en la cara (BCC). Como se aprecia, estos picos son débiles y amplios, lo que es debido a la baja cantidad que se tiene del mismo platino, pero que está depositado en forma de partículas metálicas, razón por la que aparece en el difractograma [82].

Adicional a lo anterior, también se aprecia que conforme va aumentando la cantidad de Pt, disminuye la intensidad de los planos correspondientes a la fase anatasa, por lo que los iones de Pt fungen como inhibidores de la transformación de anatasa a rutilo en la estructura cristalina de la titania. En las figuras 4.7 y 4.8, se muestran los desplazamientos en los picos A101 y A200, respectivamente. En la figura 4.7, se observa que el R110 va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de Pt y en la figura 4.8, se muestra la presencia del pico de Pt en la estructura de la titania.

4.2.3) Difracción de Rayos X de los materiales calcinados a 600°C.

En las figuras 4.9 a 4.11, se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales calcinados a 600°C.

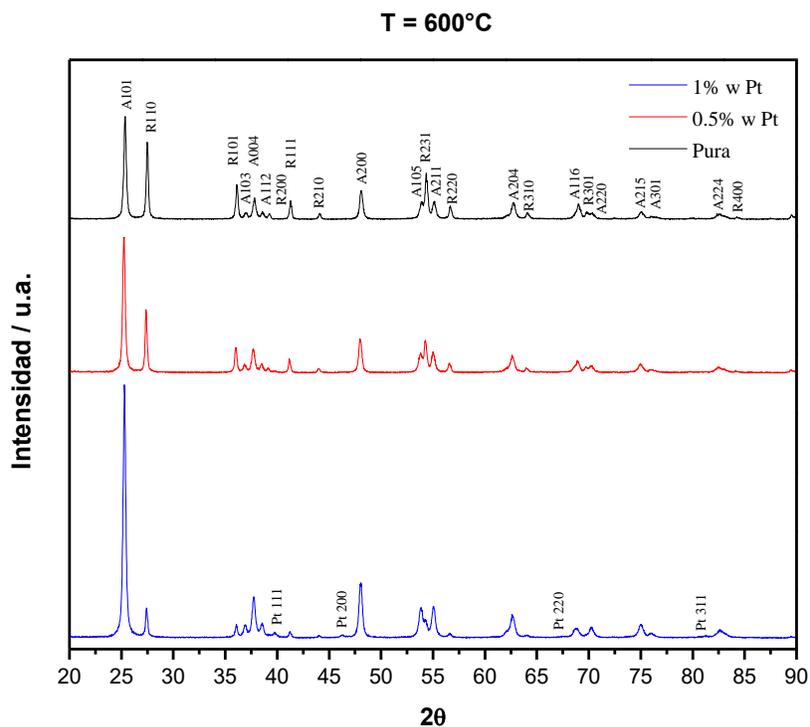


Figura 4.9. Difractograma del TiO₂ puro y TiO₂-Pt con 0.5% y 1% Pt calcinados a 600°C

En la figura 4.9 se muestra el difractograma correspondiente al material calcinado a 600°C. Se observan que se mantienen los picos en las posiciones 25.3°, 36.9°, 37.8°, 38.6°, 48.1°, 53.9°, 55.1°, 62.7°, 68.8°, 70.3°, 75.1°, 76.1° y 82.7°, correspondientes a los planos cristalográficos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), (301) y (224), de la fase anatasa. Además, aumenta la cristalinidad por efecto de la temperatura, observándose los picos más definidos y menos anchos, aumentando también la cantidad de rutilo en las posiciones 27.5°, 36.1°, 41.3°, 44.1°, 54.3°, 56.7°, 64.1°, 69.1° y 84.3° que corresponden a los planos cristalográficos (110), (101), (111), (210), (211), (310), (301) y (400), respectivamente, correspondientes a la fase rutilo, de acuerdo con el PDF 00-001-0562 y PDF 01-089-0552, respectivamente. Además a 1% wPt se muestran

fases cristalinas extras en los ángulos 39.7° , 46.3° , 67.5° y 81.3° , correspondientes a las reflexiones de los planos de Pt (111), (200), Pt (220) y (311), de acuerdo al PDF 04-001-0112, las cuales poseen una estructura cúbica centrada en la cara (BCC). Se observa también, que estos picos son débiles y amplios, debido a la baja cantidad que se tiene del mismo Pt. Sin embargo, si bien la adición de Pt tiende a inhibir la transformación a la fase rutilo, no es lo suficiente para que sea casi en su totalidad anatasa como a 500°C .

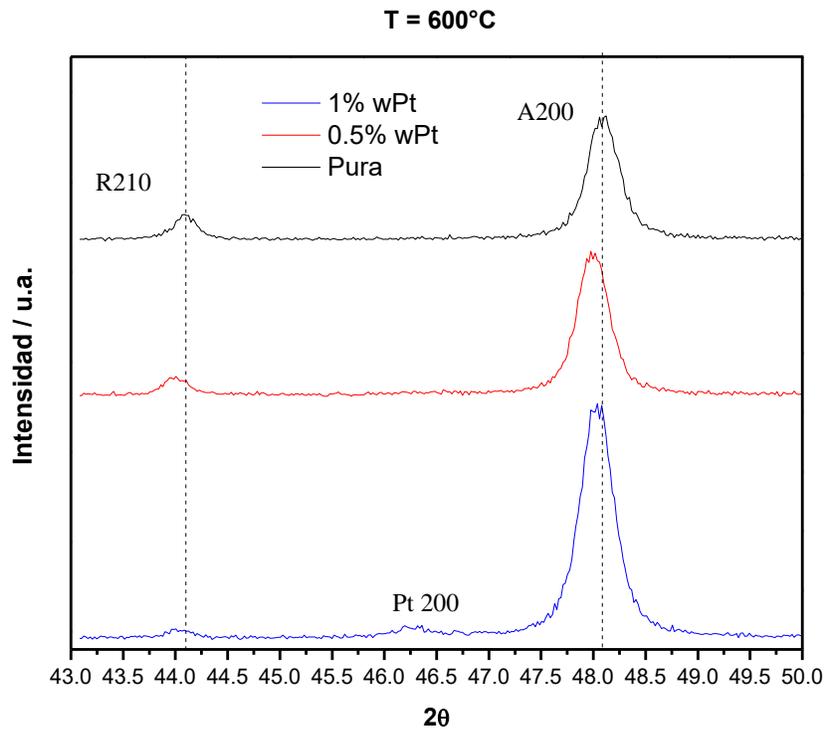


Figura 4.10. Desplazamiento en el pico A101 y el R110 del TiO_2 puro y TiO_2 -Pt calcinados a 600°C .

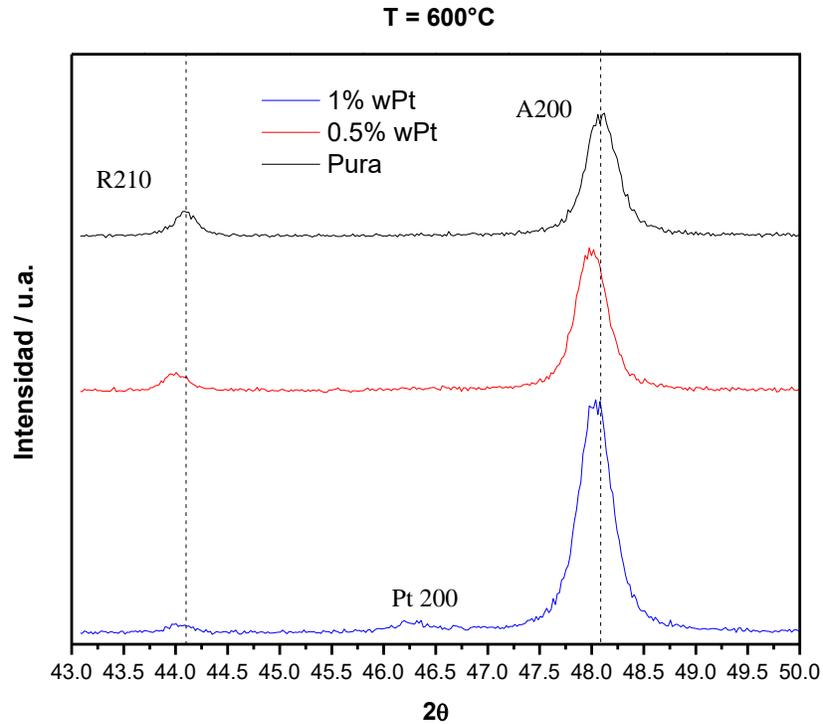


Figura 4.11. Desplazamiento en los picos A200 y R210 del TiO₂ puro y TiO₂-Pt y la presencia del Pt 200 calcinados a 600°C.

Respecto a la influencia del Pt en la transformación de fase rutilo, diversas investigaciones han reportado que la presencia de impurezas o dopantes tienen un fuerte efecto sobre la cinética de transición de anatasa a rutilo [83]. Se han encontrado resultados variables en este sentido, ya que los dopantes pueden tener el efecto de obstaculizar o favorecer la transición a la fase rutilo.

Para el caso de soluciones sólidas sustitucionales, los iones dopantes pueden entrar en la red de anatasa e influir en el nivel de vacancias de oxígeno, mientras que en el caso de las soluciones sólidas intersticiales, la restricción de la red puede verse modificada por el tamaño del ión. Además, si se excede el límite de solubilidad para el dopante, entonces su precipitación puede facilitar la transformación de fase a través de la nucleación heterogénea [84].

De los numerosos dopantes catiónicos que han sido investigados, se ha encontrado que en términos de su efecto sobre la cinética de transición de anatasa a rutilo, aquellos cationes de radios pequeños y bajas valencias, aceleran la transición al rutilo debido al incremento de vacancias de oxígeno, resultantes de la sustitución de los iones Ti^{+4} por los cationes con valencias inferiores [85]. Este fenómeno es debido al aumento en las vacancias de oxígeno dentro de la red cristalina, como resultado de la sustitución de los iones Ti^{+4} con los de los cationes con una valencia inferior. De forma análoga, cuando se superponen cationes con una valencia superior a la del Ti^{+4} y, teniendo radios iónicos más grandes, los cationes ocasionan una aniquilación de las vacancias de oxígeno existentes y la formación de intersticios [86].

Ambos procesos son debidos a la alteración en la difusión de las subpartículas de oxígeno, relativamente grandes y rígidas, que determinan en gran medida la estabilidad estructural y la capacidad de reorganizar los enlaces químicos para la formación del rutilo. A partir de estas consideraciones, en una solución sólida sustitucional, donde hay un dopaje por cationes, se tiene que pequeños cationes de valencia inferior a +4, promueven la transformación de anatasa a rutilo, mientras que grandes cationes de una valencia más grande, la inhiben. En caso de que la solubilidad de la solución sólida sea de carácter intersticial, ocasionaría una contracción de la red requerida sobre el parámetro de red “c” por la transformación de anatasa a rutilo [87].

Comparando nuevamente los radios iónicos del Ti^{+4} y el Pt^{+4} , 0.56 Å y 0.76 Å, respectivamente, con valencias superiores o iguales a +4, justifican por qué el Pt inhibe la transición a rutilo [88].

Los porcentajes de fase anatasa y rutilo para cada uno de los catalizadores se reportan en la Tabla 4.1. Estos valores fueron determinados con el Xpert High Score, con los valores de las intensidades correspondientes a las reflexiones en los picos A (101) para I_A y R (110) para I_R , como se describe en el anexo (2).

Tabla 4.1. Porcentaje de fases Anatasa y Rutilo para los fotocatalizadores TiO₂ y TiO₂-Pt.

Catalizador	Relación Anatasa/Rutilo	
	A	R
400°C-Puro	100%	0%
400°C-0.5%Pt	100%	0%
400°C-1%Pt	100%	0%
500°C-Puro	86%	14%
500°C-0.5%Pt	95%	5%
500°C-1%Pt	96%	4%
600°C-Puro	44%	56%
600°C-0.5%Pt	67%	33%
600°C-1%Pt	87%	13%

4.3) Área superficial específica BET, volumen y tamaño de poro promedio.

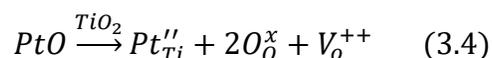
En la Tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos del área superficial específica BET, volumen y tamaño de poro de los polvos a las diferentes series, donde se observan las diferencias estructurales entre los materiales sintetizados.

Tabla 4.2 Análisis BET de los polvos sintetizados. Área superficial (m²/g). Volumen de poro (cm³/g). Tamaño de poro (nm).

Catalizador	Área (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
400°C-Puro	59.192	0.125	3.426
400°C-0.5%Pt	77.865	0.217	3.438
400°C-1%Pt	90.226	0.210	3.411
500°C-Puro	24.993	0.128	9.565
500°C-0.5%Pt	39.587	0.166	7.792
500°C-1%Pt	40.22	0.195	6.627

600°C-Puro	15.218	0.076	7.948
600°C-0.5%Pt	18.19	0.077	3.801
600°C-1%Pt	24.436	0.132	3.804

Como se observa en la tabla 4.2, el área superficial y el volumen de poro disminuyen conforme aumenta la temperatura de calcinación, sin embargo van aumentando conforme se va incrementando la cantidad de platino. Por otra parte, respecto al tamaño de poro, a la temperatura de 400°C, donde existe solamente fase anatasa, varía muy poco por influencia del platino, no así a las siguientes temperaturas de calcinación, viéndose un efecto más marcado en donde hay más rutilo. Estos resultados contrastan con otras investigaciones, donde por la misma ruta de síntesis, se obtiene un efecto contrario, es decir, que el área superficial y el tamaño de poro disminuyen con la adición del Pt [89]. Estos fenómenos se pueden atribuir a que la carga de Pt es lo suficientemente baja para asegurar una gran área superficial, por lo que el método polimérico permitió el contacto entre las fases anatasa y rutilo de la titania y una distribución homogénea de los iones de Pt en toda la estructura de la red. De acuerdo con lo representado por la notación de Kröger y Vinck [90], por la ecuación (3.4).



El símbolo principal indica la especie que tiene el defecto, mientras que el subíndice determina su localización en la red, para el caso de los defectos de Pt, estos son del tipo sustitucional. Finalmente, el superíndice indica la carga del defecto en relación con la red perfecta. Teniendo en cuenta la carga del cristal perfecto, las cargas positivas se representan por un signo (+), las cargas negativas por apóstrofes (') y los defectos neutros por una letra "x".

En el TiO₂ al ser un S.C. de tipo n, cuando se da el dopaje por el Pt, la introducción las uniones Pt-Ti generan portadores con una carga más negativa y al mismo tiempo una mayor generación de una mayor cantidad de vacancias de oxígeno. Cuando estos dos fenómenos suceden, aumentan los portadores de carga y también aumenta el área superficial, en

comparación con el material puro, aunado a lo que se discutió de la inhibición en la transición de fase de anatasa a rutilo [91].

4.4) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En las Figuras 4.12 a 4.15 se muestran las micrografías por microscopía electrónica de barrido (MEB), de los polvos sintetizados. En la Figura 4.12, se muestra la morfología esférica, característica del secado por aspersión en los polvos precursores antes de calcinarse. Se puede apreciar que los polvos exhiben una morfología de aglomerados de partícula en forma esférica que oscilan entre 20 a 30 μm en promedio y con una buena homogeneidad.

Además muchas de estas partículas son huecos, que se formaron durante el proceso de secado por aspersión. Estos huecos influyen en el aumento del área superficial, como quedó reportado en la tabla 3.3. En la imagen 4.13 y 4.14., se analizan las muestras de 500 °C y 600 °C, respectivamente. Se observa que conforme se incrementa la temperatura, el tamaño del aglomerado esférico también lo hace, por lo que hace el efecto inverso, es decir, disminuye el área superficial. Finalmente en la figura 4.15 se muestra mediante análisis por electrones retrodispersados, que en la serie de 1% en peso de Pt se presenta la formación de partículas que se encuentran segregadas. También se observa es estos agregados que a mayor temperatura, el tamaño de las partículas agregadas es mayor. Esto puede ser atribuido a fenómenos de crecimiento de las partículas metálicas debido al contacto entre ellas mismas [92].

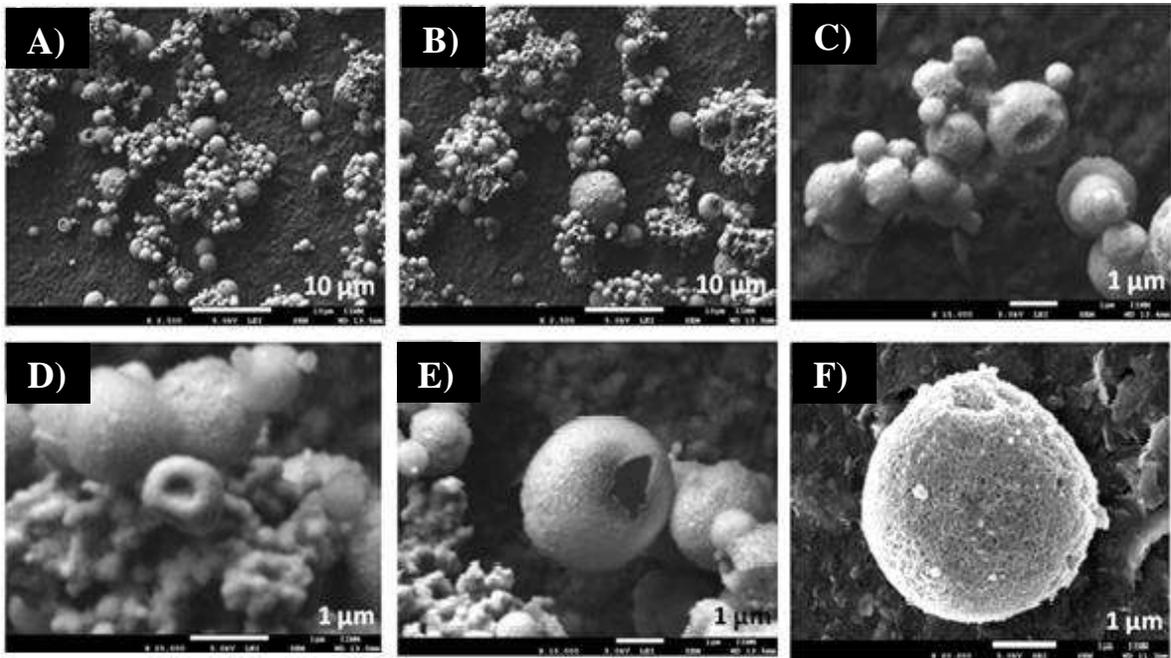


Figura 4.12. Micrografías correspondientes a la morfología obtenida de los polvos precursores con el secado por aspersión. A-B) x2500. C-E) x15000. D-F) x25000. LEI.

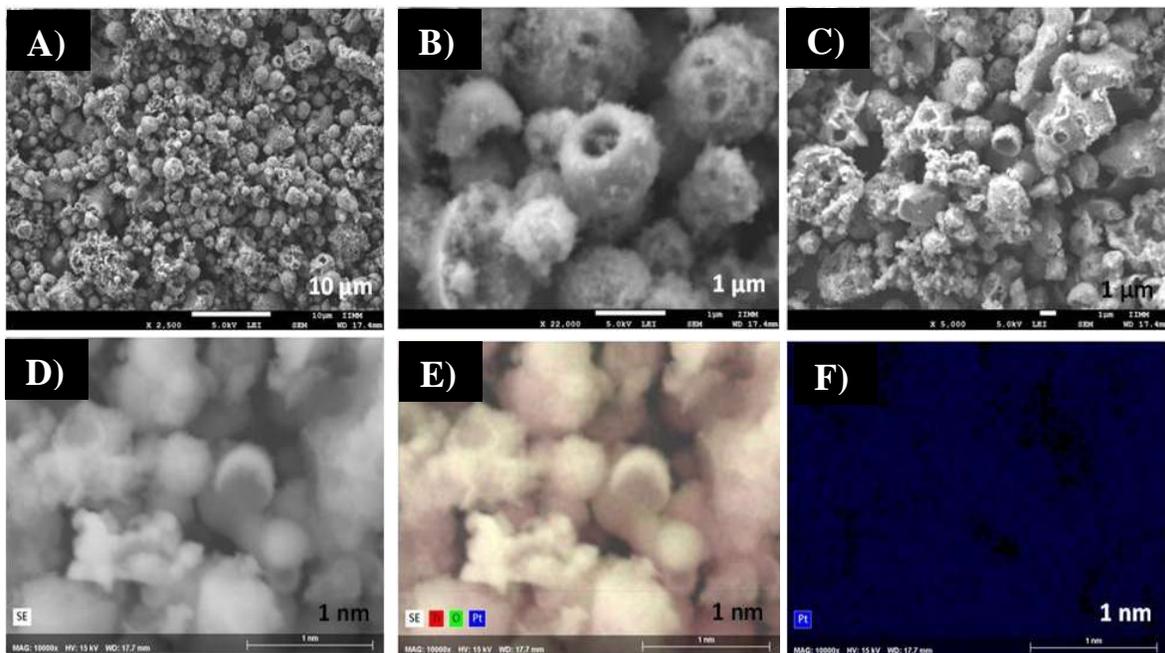


Figura 4.13. Micrografías con electrones retrodispersados y análisis EDS de los fotocatalizadores calcinados a 500°C. A) x2500. B) x22000. C) x5000. D-G) Análisis EDS.

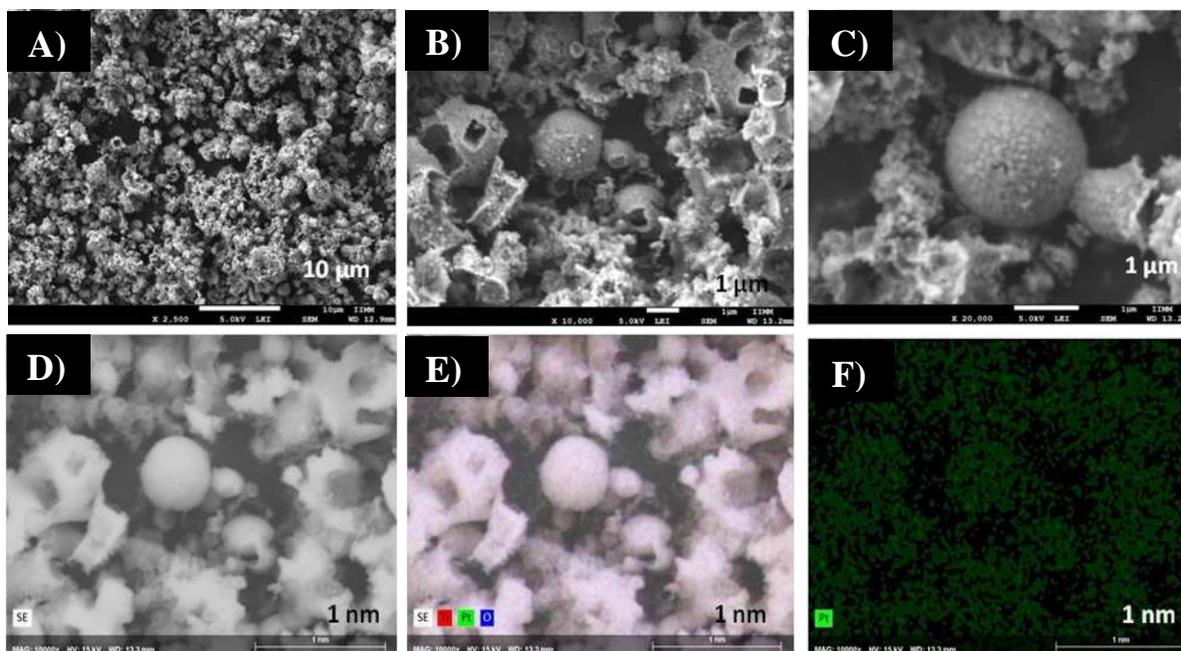


Figura 4.14. Micrografías con electrones retrodispersados. y análisis EDS de los fotocatalizadores calcinados a 600°C. A) x2500. B) x10000. C) x20000. D-F) Análisis EDS.

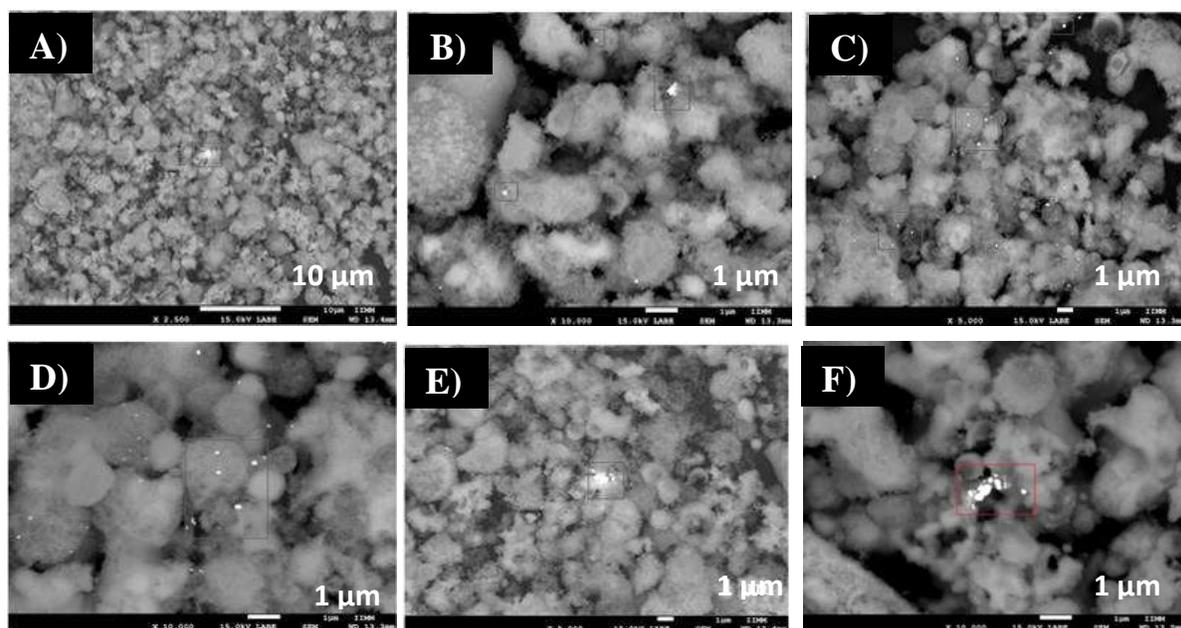


Figura 4.15. Micrografías con electrones retrodispersados. A-B) 400-1% wPt, C-D) 500-1% wPt, E-F) 600-1% wPt. A) x2500. B) x10000. C) x5000. D) x10000. E) x5000. F) x10000. LABE.

Por otro lado se observa que el Pt, muestra segregación. En este caso, los grupos de Pt se expulsan del volumen a la superficie de las partículas de TiO₂, formándose una barrera Schottky entre el metal y la interfase del S.C., cuando los niveles de Fermi están equilibrados [93]. Por tanto, la barrera de Schottky, actúa como una trampa de electrones eficiente y disminuye la velocidad de recombinación del par e⁻/h⁺. Está claro que cuando el Pt se deposita en la titania, la clave es el contacto entre las fases anatasa y rutilo. Se han reportado métodos de fotodeposición de Pt [95].

La carga de Pt es lo suficientemente baja para asegurar una gran área superficial, por lo que el método polimérico permitió el contacto entre las fases anatasa y rutilo, así como la distribución homogénea de los iones de Pt en todo el catalizador. Respecto a la morfología, se muestra la formación esférica de los aglomerados del material.

4.5) Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

En las Figuras 4.16 A) y B) se muestran las micrografías obtenidas por el microscopio electrónico de transmisión (MET) para las muestras de 400-1% wPt, en baja y en alta resolución, respectivamente. En baja resolución, se muestra el material con una menor cristalinidad, debido a la temperatura de calcinación. No se muestran gran cantidad de segregación de partículas de Pt como depósitos a lo largo del material. Estas micrografías respaldan a los resultados obtenidos en microscopía de barrido, en donde no se muestra una gran cantidad de segregados del Pt. Por otra parte, en alta resolución se muestra la indización del material de la fase anatasa, obteniendo las distancias interplanares de 3.4365 nm y 1.7044 nm, que corresponden a los planos (10-1) y (105) respectivamente, de la fase anatasa, de acuerdo con el PDF 01-071-1166 y con un eje de zona de [0-60].

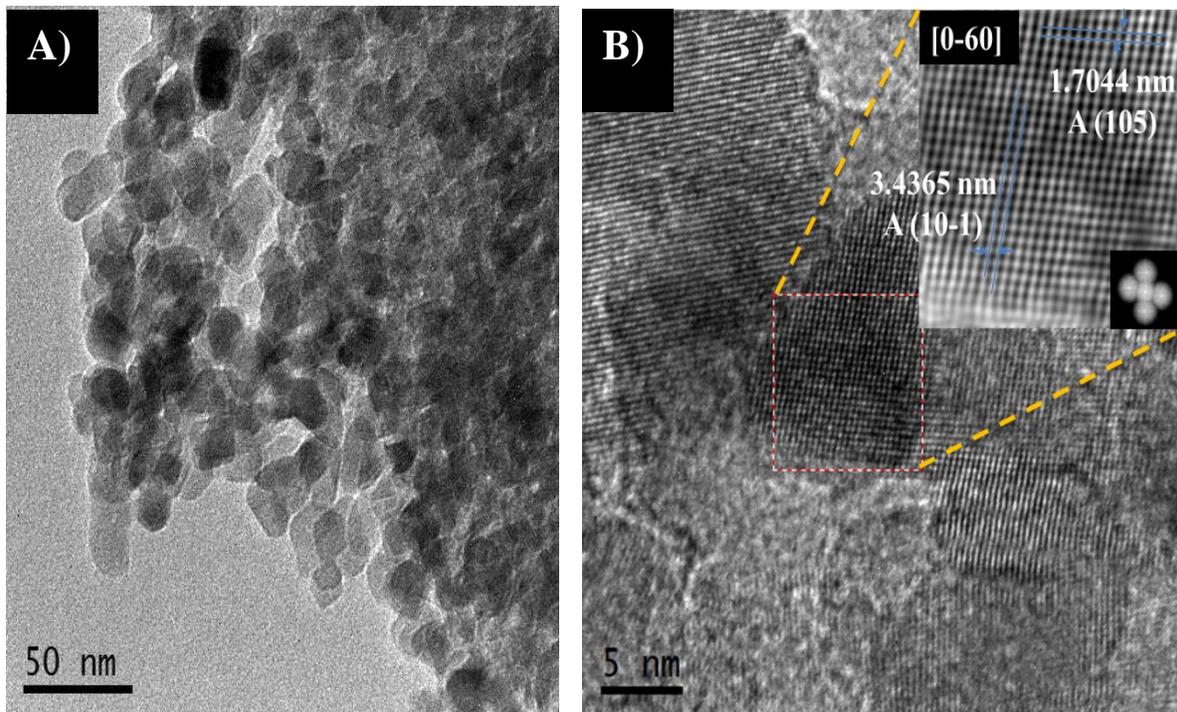


Figura 4.16. Micrografías de MET. 400-1%wPt en baja y alta resolución. A) 50 nm. B) 5 nm.

Por otra parte, en la figura 4.17, se muestran las micrografías correspondientes al material calcinado a 500°C de 1%wPt. En el inciso A, se muestra en campo claro parte de a morfología del material. En B, se muestra en campo oscuro la presencia de lo que pueden ser segregados de Pt a lo largo de la estructura del material. En C, se muestra la indización de la fase rutilo que presenta el material con las distancias interplanares 3.213 nm y 2.4869 nm que se asemejan a los valores correspondientes a los planos R (110) y R (101) del PDF 01-071-1166, respectivamente. Finalmente en D, se muestra la indización de la fase anatasa con los parámetros de red de 3.5248 nm y 3.5147 nm, correspondientes a los planos A (011) y A (10-1), con un eje de zona [1-11].

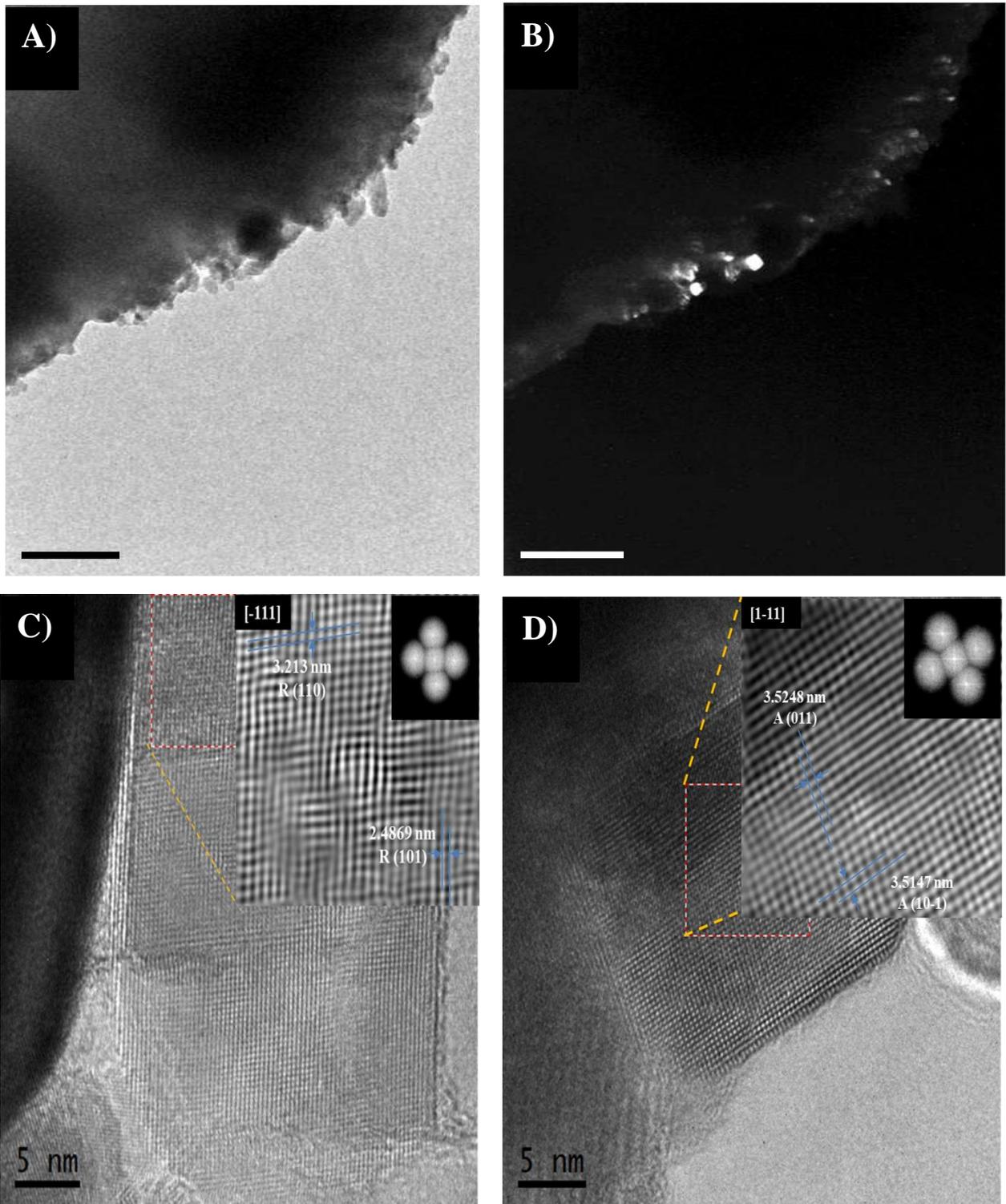
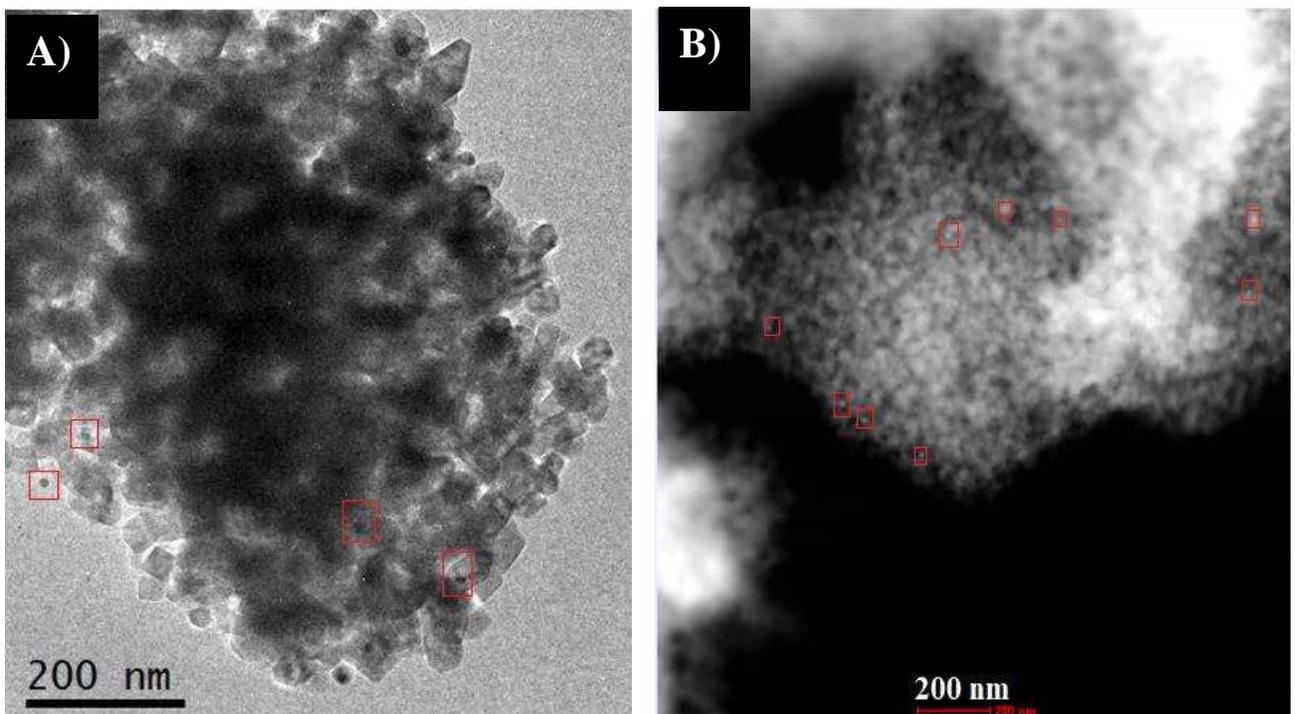


Figura 4.17. Micrografías de MET. 500-1% wPt A) 100 nm, campo claro. B) 500 nm, campo oscuro. C-D) 5 nm, alta resolución.

Finalmente en la figura 4.18, se muestran las micrografías correspondientes al material calcinado a 600°C 1%wPt. En el inciso A, se muestra la micrografía en campo claro, para B se muestra en campo oscuro, una mayor depositación de aglomerados nanométricos a lo largo de la estructura. En C, se muestra la indización del material para las fase de anatasa (101) y (10-1), con distancias interplanares de 3.423 nm y eje de zona [020]. Se muestra también una mayor cristalinidad de los materiales por acción de la temperatura en comparación con las series anteriores. En D), se muestra la indización de una partícula de Pt, correspondiente a los planos (-1-11) y (1-11), con un eje de zona [022], referido al PDF 01-070-2057 y con distancias interplanares de 2.2583 nm y 2.2701 nm. Con esta micrografía se comprueba que las partículas de Pt mostradas en MET, se distribuyen a lo largo del material con un tamaño mayor a los 5 nm y con una tonalidad distinta, corroborando la suposición en las micrografías de campo oscuro.



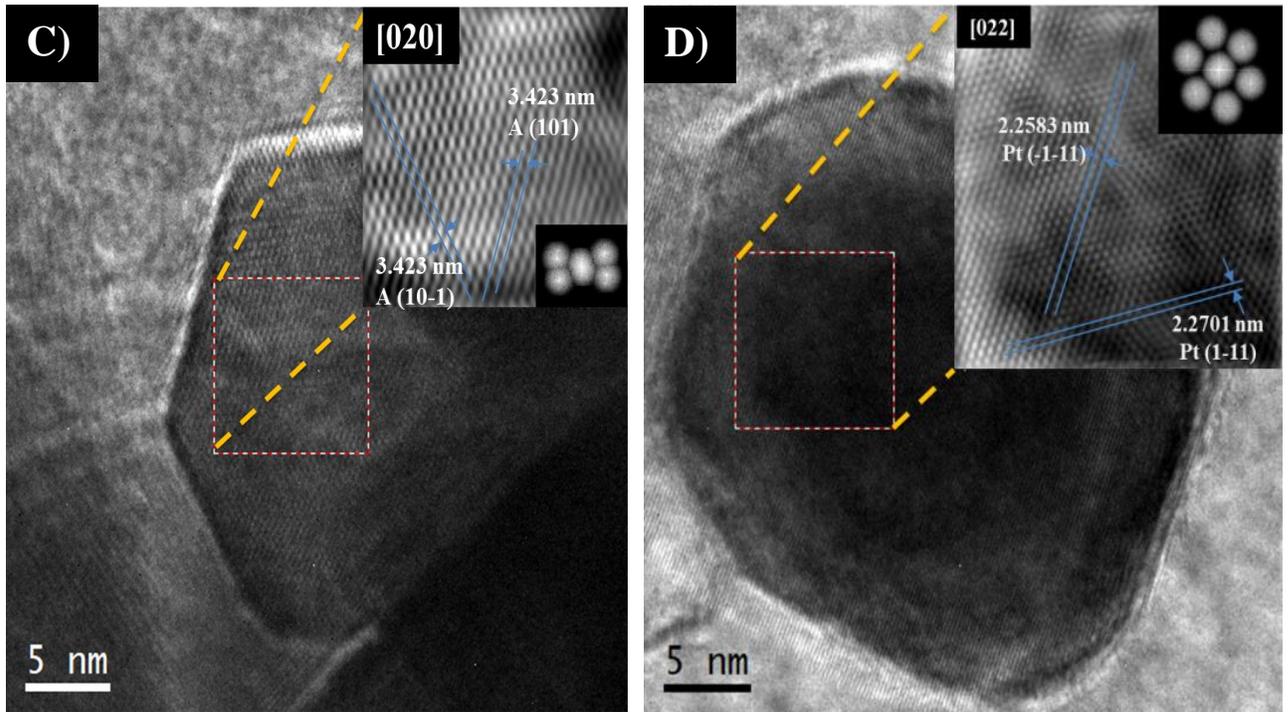


Figura 4.18. Micrografías de MET. 600-1% wPt A) 200 nm, campo oscuro. B) 200 nm, campo claro. C-D) 5 nm, alta resolución.

4.6) Espectroscopia UV-Vis.

Los espectros de absorción UV-Vis se midieron para expresar las propiedades de absorción óptica de los fotocatalizadores, como se muestran en las Figuras 4.19, A, B y C. La absorción óptica mejoró significativamente, debido a la presencia del Pt, en comparación con el TiO₂ puro. En la figura A, que corresponde a pura fase anatasa, los espectros presentan un decaimiento característico en dicha fase cristalina, exhibiendo diferencias significativas en el borde de absorción en función de la presencia del Pt. Los fotocatalizadores presentan un borde de absorción centrado en el orden de los 370 a 375 nm. En las figuras B y C los bordes de absorción oscilan entre los 390 nm y 400 nm, con pequeñas variaciones por efecto del Pt.

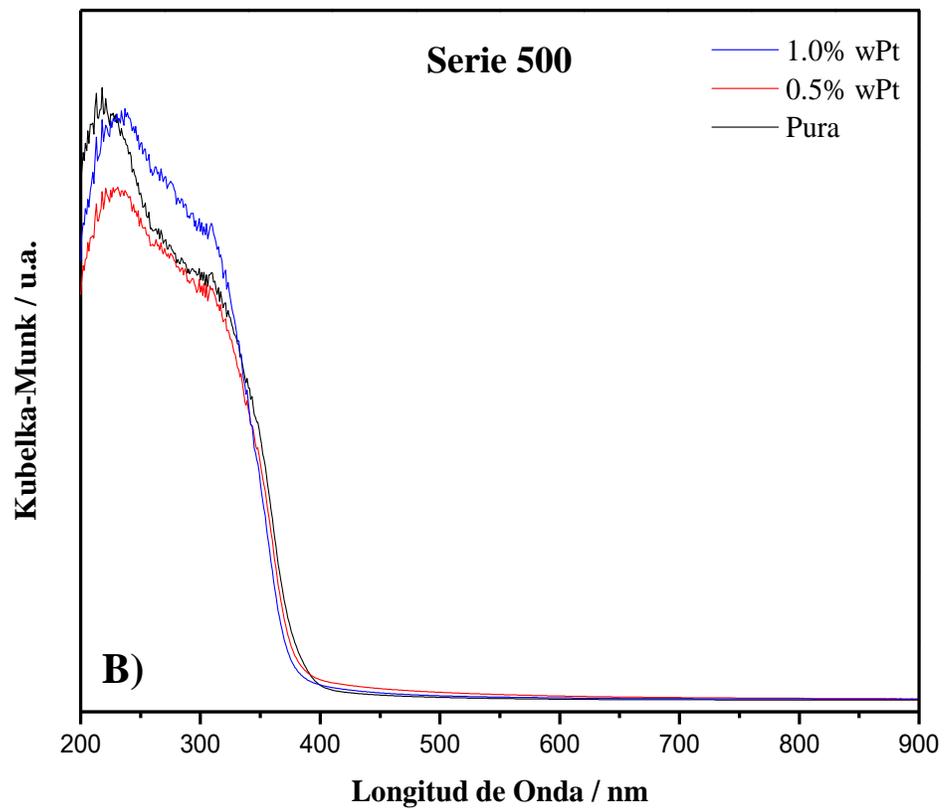
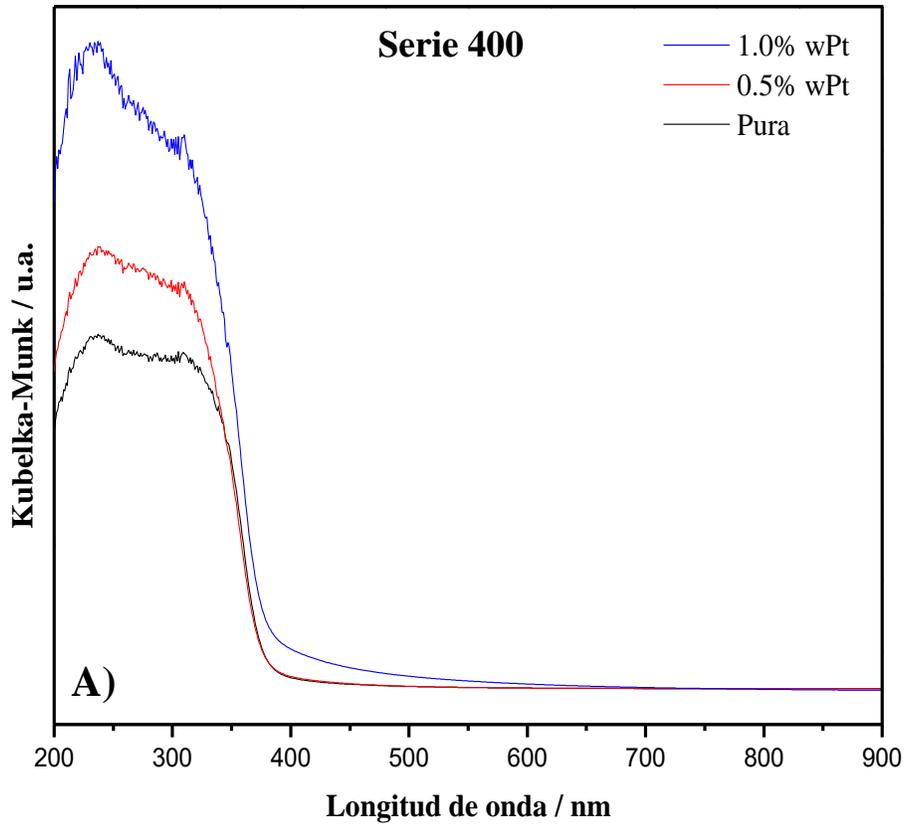
De acuerdo con varias investigaciones, el mecanismo de fotosensibilización de la luz visible se puede explicar por dos razones. En primer lugar, el Pt depositado en la superficie puede absorber significativamente luz visible, mejorando la absorción óptica por espectros de reflectancia UV-Vis [95].

En segundo lugar, se pueden producir algunos niveles de energía en la banda de separación del TiO₂ por la dispersión de nanopartículas de Pt y la matriz de TiO₂ puede desempeñar un papel importante en la producción de niveles de energía más bajos dentro de la región de banda prohibida. Algunos reportes mencionan la existencia de defectos en los niveles de energía, atribuibles al Ti³⁺, por su posición cercana a la BV [96]. Estos defectos pueden ser una de las razones atribuibles por lo que los fotocatalizadores de 1% Pt, mantendrían una mejor fotoactividad [97].

La energía de la banda prohibida se calculó, considerando que los S.C. son indirectos [98], mostrándose una disminución en el ancho de banda prohibida (*band gap*). Los valores calculados se reportan en la tabla 4.3 a partir del modelo de Kubelka Munk, descrito en el anexo (3).

Tabla 4.3. Valores calculados para el *band gap* de los fotocatalizadores TiO₂ y TiO₂-Pt

Catalizador	Eg (eV)	Catalizador	Eg (eV)	Catalizador	Eg (eV)
400°C-Puro	3.24	500°C-Puro	3.11	600°C-Puro	2.79
400°C-0.5%Pt	3.08	500°C-0.5%Pt	2.92	600°C-0.5%Pt	2.46
400°C-1%Pt	2.92	500°C-1%Pt	2.91	600°C-1%Pt	2.73



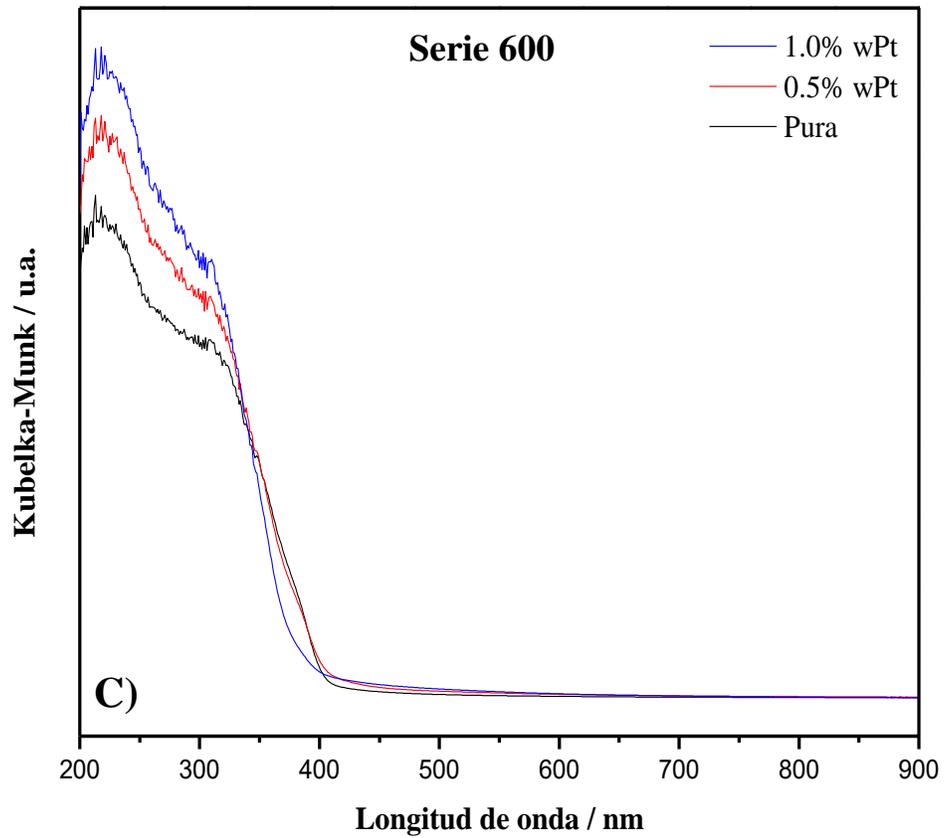


Figura 4.19. Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores. A) Serie 400. B) Serie 500°C. C) Serie 600°C.

4.7) Fotoluminiscencia.

En las figuras 4.20 a 4.22, se muestran los resultados de los espectros de emisión de fotoluminiscencia, para cada uno de los materiales calcinados 400°C, 500° y 600°C, respectivamente.

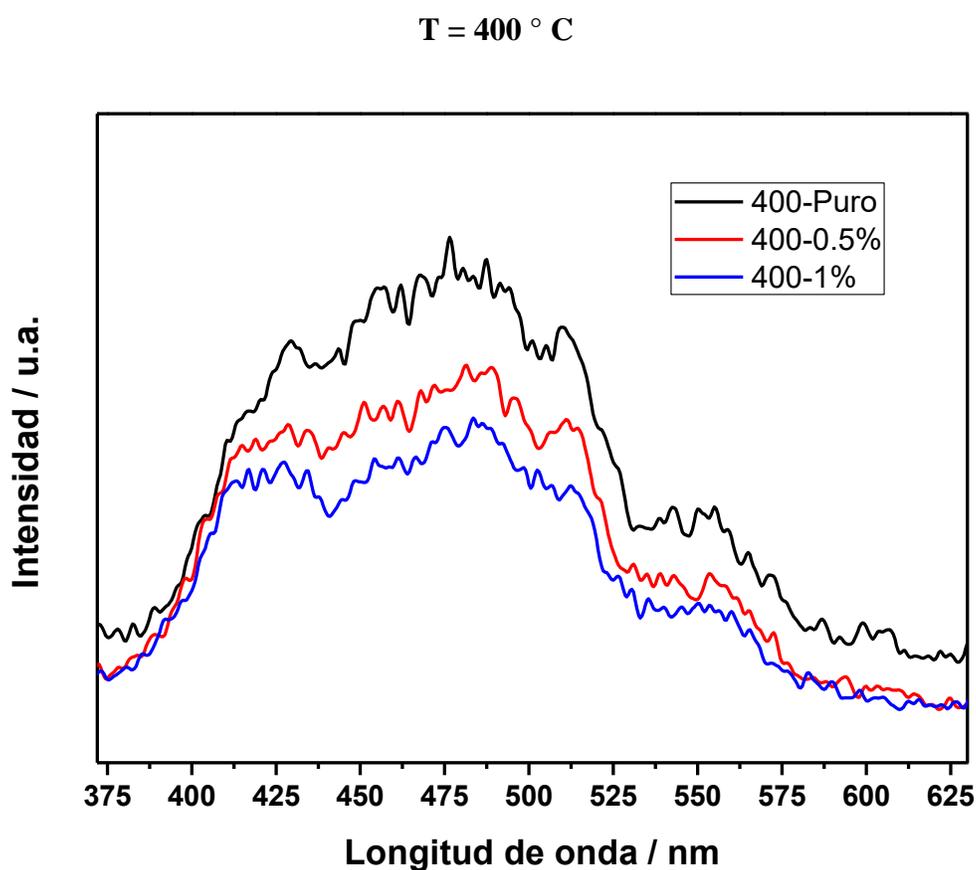


Figura 4.20. Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores calcinados a 400°C

En la figura 4.20, se muestra que la intensidad del TiO₂ puro es mayor que la del TiO₂-Pt. La intensidad en la fotoluminiscencia, disminuye al aumentar la dosis de platino. Se puede afirmar que durante la medición de la fotoluminiscencia, los electrones en el TiO₂ son excitados desde la B.V. a la B.C. por efecto de la luz. El Pt en la superficie del TiO₂ acepta los electrones fotoinducidos y aumenta la eficiencia de la separación de carga en la titania cerca de la superficie, y por la tanto disminuye la recombinación del electrón fotoinducido y el hueco [99].

Por ende, las partículas relacionadas con el platino aceptaron instantáneamente los electrones que fueron fotoinducidos, en la superficie del TiO_2 para mejorar la separación de carga y con ello disminuir la recombinación de los pares electrón/hueco en el TiO_2 , por lo que resulta una menor intensidad en la fotoluminiscencia para el sistema Pt – TiO_2 .

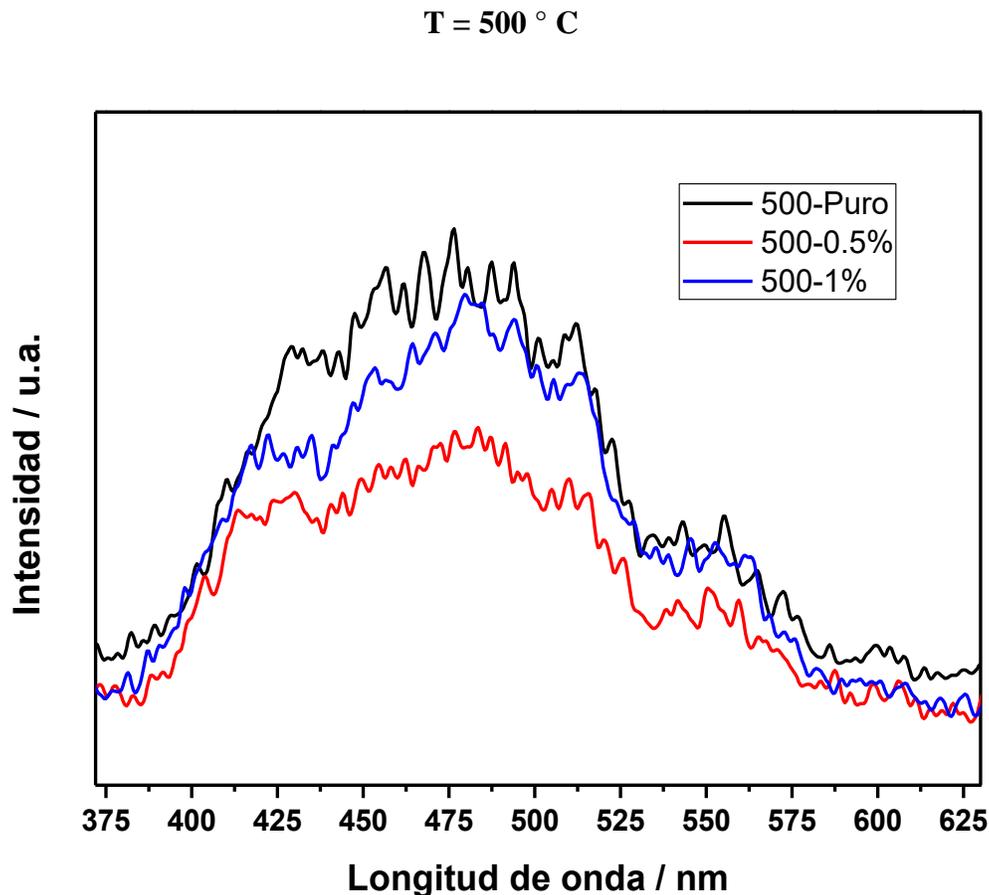


Figura 4.21. Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores calcinados a 500°C.

En la figura 4.21, se muestra que la intensidad de la fotoluminiscencia de la serie de 0.5% es menor respecto a la de 1%. Este resultado puede indicar que si bien es cierto la presencia de Pt es mayor, éste no está del todo distribuido en la superficie, sino que respalda los resultados de las técnicas de caracterización previamente reportadas, donde se puede inferir que cierto porcentaje de platino está dentro de la estructura como solución sólida., a una temperatura donde hay una mejor cristalinidad.

Serie: 1%w Platino

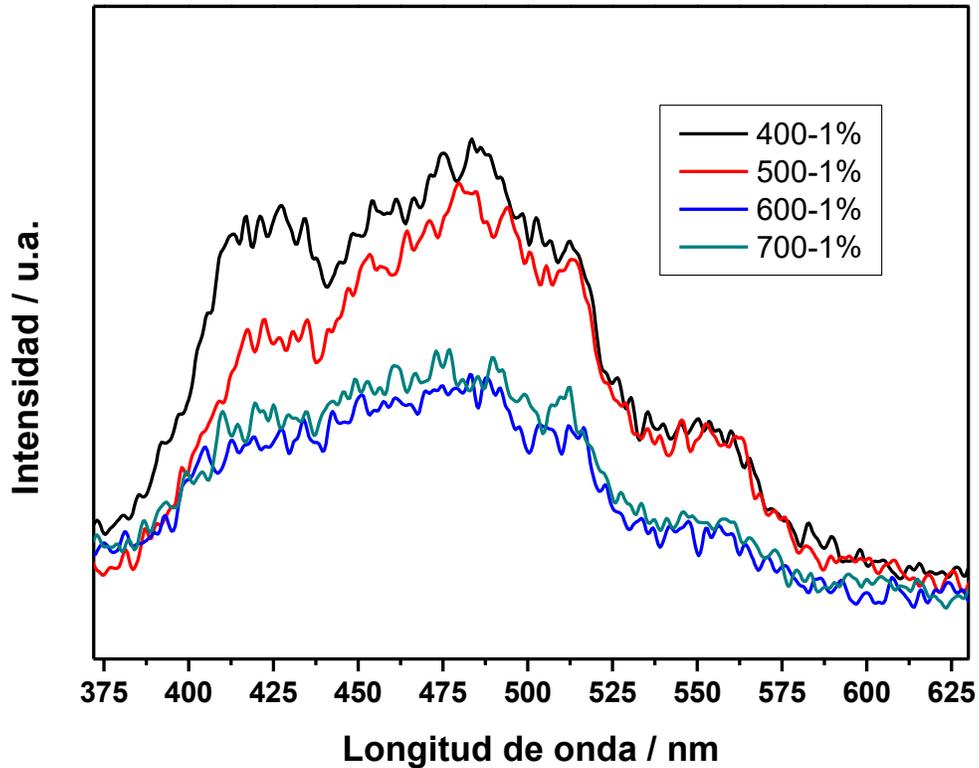


Figura 4.22. Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores con 1%wPt

Finalmente en la figura 4.22, se muestran los resultados correspondientes a la fotoluminiscencia en función de las temperaturas de calcinación. Los resultados muestran que la influencia de la carga del Pt respecto a las partículas pequeñas de TiO₂ se espera que sea mayor que las de las partículas grandes de TiO₂, debido a que a menor tamaño, hay una mayor posibilidad de que las partículas de Pt puedan hacer contacto en la superficie [100]. Se puede apreciar que entre las calcinaciones de 600° C y 700°C no existe una variación significativa, dejando tamaños de cristal relativamente similares aunque se aumente la temperatura de calcinación.

4.8) Reducción de Cromo (VI).

En la figura 4.23, se muestra la curva de degradación del Cr (VI) con los materiales fotocatalizadores de TiO₂ y TiO₂ -Pt. Los materiales sintetizados y aplicados por fotocatalisis heterogénea en solución, no causan una reacción de reducción del contaminante cuando se encuentra en solución. Sin embargo, se muestra que cuando el Cr (VI) se hace reaccionar con una solución de 2-propanol y agua, en 2ml de H₂SO₄, a través de un proceso fotolítico, se logra una reducción del contaminante en tiempos relativamente cortos.

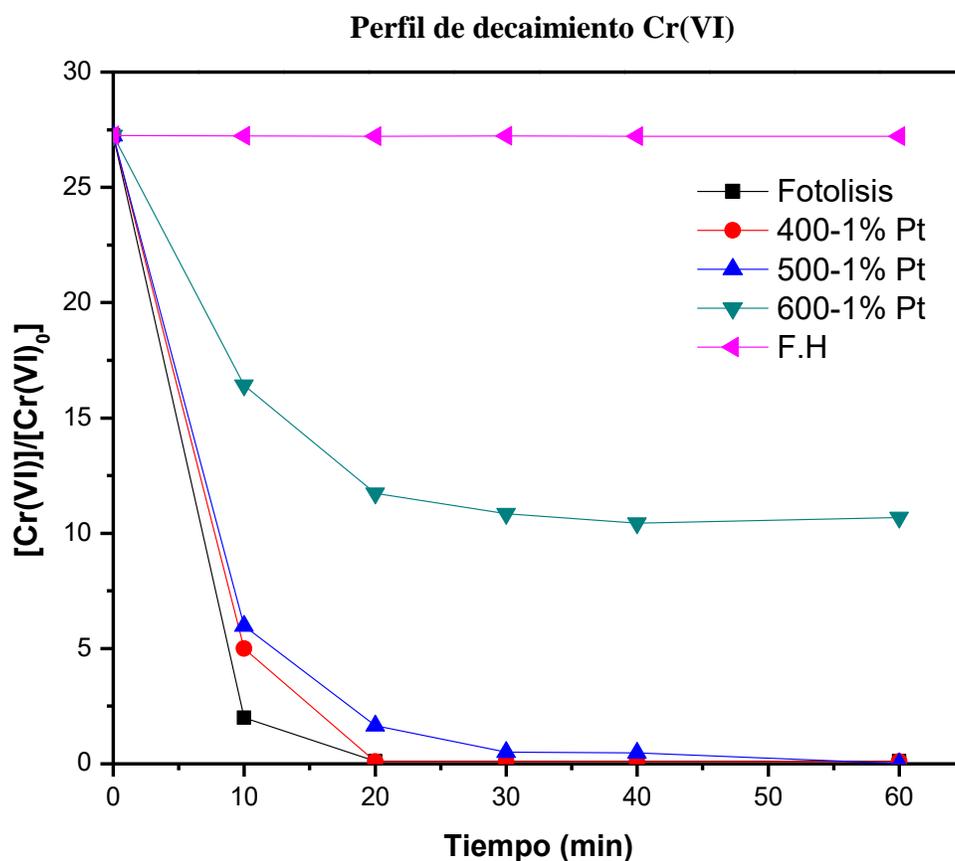
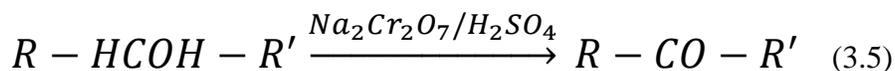


Figura 4.23. Perfil de decaimiento del Cr (VI).

La reacción fotolítica que se lleva a cabo para la reducción del Cr (VI) se describe en la ecuación (3.5).



Como se muestra en la ecuación 18, el dicromato reacciona con el ácido sulfúrico, produciendo ácido crómico (H_2CrO_4) como un agente oxidante muy potente, para lograr la oxidación del alcohol secundario, en este caso el Isopropanol, dando lugar a la cetona. La reacción es potenciada por la luz UV-A. En este caso tanto el TiO_2 como el $TiO_2 - Pt$, no favorecen una mayor degradación del contaminante, tal como se explicó en la figura 5.8.1, sino que por el contrario, para el material de 600-1% Pt, interfiere en el proceso de reacción. Esto puede ser debido a que para las reacciones fotocatalíticas, el material sintetizado muestra sitios de atrapamiento de electrones que son termodinámicamente menos eficientes en la reducción del Cr (VI) que en la superficie del material [101]. Además, ciertas investigaciones respaldan lo siguiente, las intensidades de los huecos atrapados y los electrones fotogenerados se correlacionan inversamente con las tasas de oxidación y reducción. Es decir, que una vez que el material es fotoexcitado y se forma el par electrón/hueco, depende de la tendencia de los sitios activos producidos, ya sea para producir radicales hidroxilo y promover la oxidación, o bien la cantidad de electrones que migren a la superficie del Pt, promoviendo la reducción [102]. Esto determina que el material sintetizado no promueve la reducción, más no así los procesos oxidativos, como se verá en los capítulos siguientes.

4.9) Degradación de 2-propanol.

Los resultados de la velocidad de reacción normalizados por unidad de área superficial para la fotodegradación del 2-propanol, se muestran en la figuras 4.24, a 4.26, como fue descrito en el apartado 3.4, de la parte experimental. En la figura 4.24, se muestran los resultados de la velocidad de fotodegradación de 2-propanol para la serie de titania pura a temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C, en la cual se puede apreciar que a una temperatura de calcinación de 500°C, se obtuvo una mayor velocidad de reacción, comparada con la titania calcinada a 600°C, la cual muestra una muy baja velocidad de reacción, lo que sugiere que a mayor presencia de fase rutilo, se obtiene un menor efecto en la degradación del 2-propanol, y que coincide con los resultados de la figura 4.9.2, cuando se adiciona platino a 0.5% en peso.

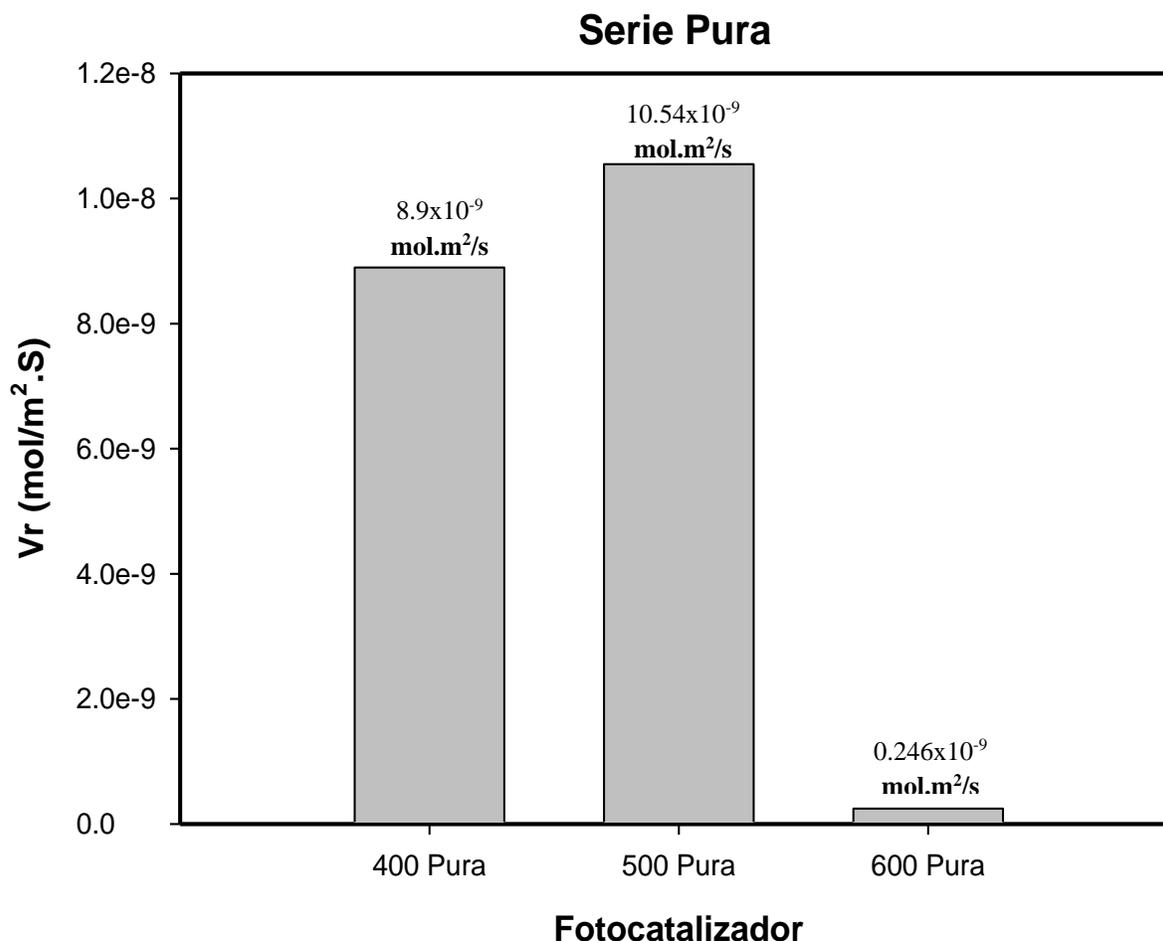


Figura 4.24. Velocidad de reacción para la fotodegradación del 2 propanol, serie pura.

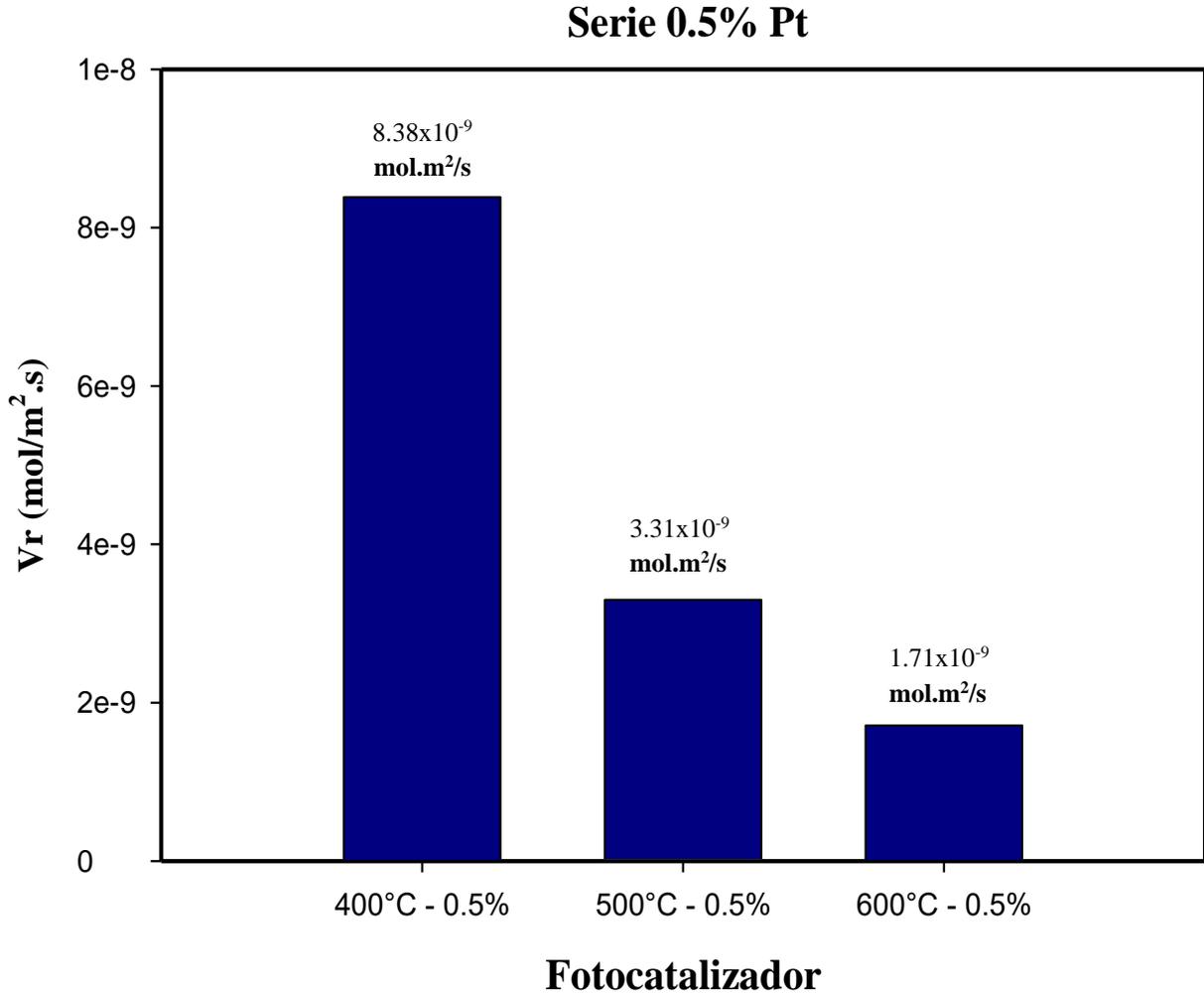


Figura 4.25. Velocidad de reacción para la fotodegradación del 2 propanol, serie 0.5% wPt.

En la serie con 1% en peso de platino se puede apreciar que a medida que se incrementa la temperatura, se observa una disminución en la conversión de 2-propanol, efecto causado por la mayor presencia de fase rutilo, tal y como se mostró en los resultados de DRX de las figuras 4.4 a 4.8 y la tabla 3.5, en donde el mejor resultado de conversión, corresponde al material de 500-1%.

Por otra parte, el catalizador de 400-1%, exhibió una velocidad de reacción de 4.03×10^{-9} , de tal forma que se puede indicar que la presencia de platino, no induce la conversión del 2-propanol, sino que, ésta es inducida por la presencia de la fase rutilo entre sus fases. Lo que sí logra el platino en la estructura, es demorar la transformación de fases en el equilibrio

(Figuras 4.4 a 4.8), ya que a medida que aumenta la cantidad de platino, disminuye la proporción de fase rutilo.

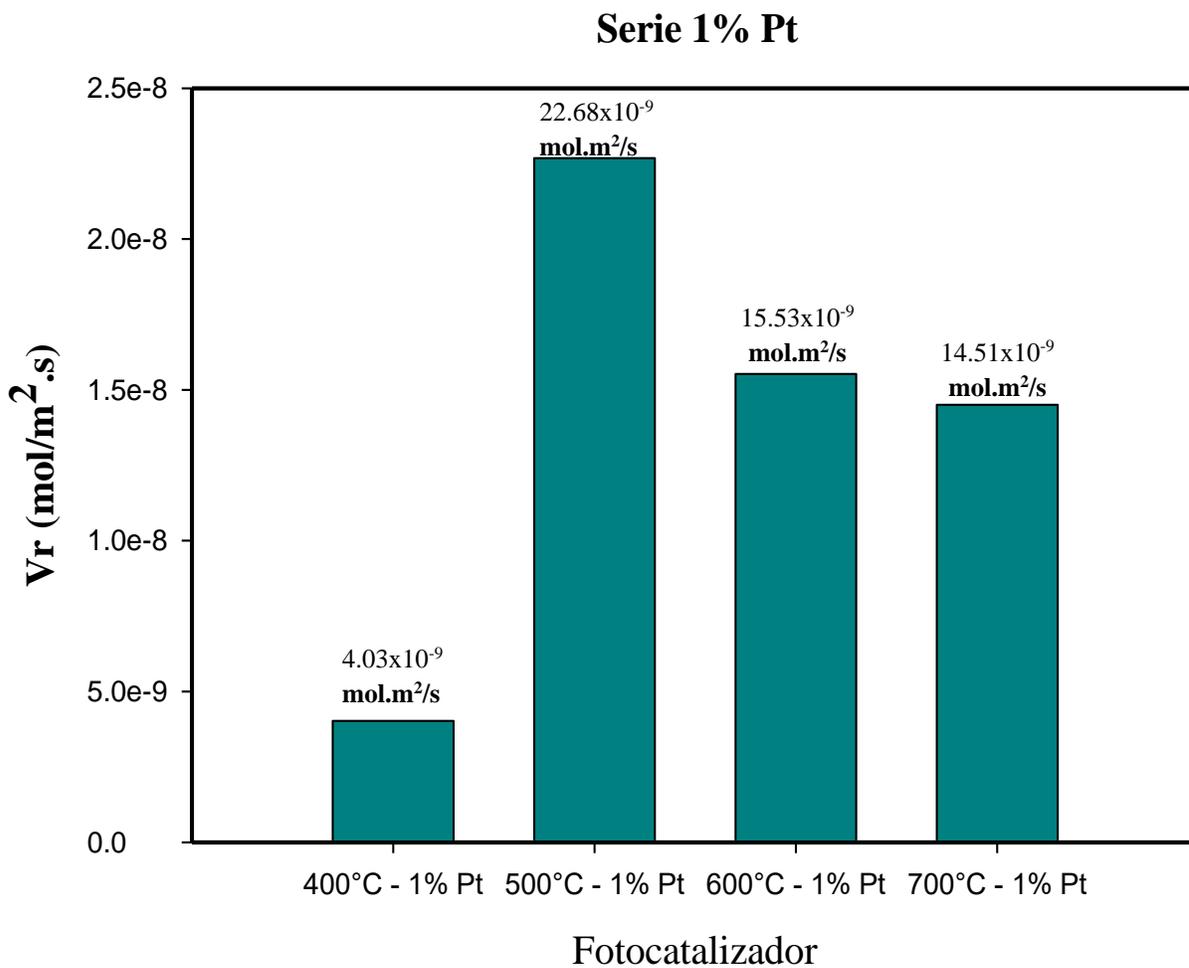


Figura 4.26. Velocidad de reacción para la fotodegradación del 2 propanol, serie 1% wPt.

4.10) Reacción de clorofenol.

En la figura 4.27, se muestran los resultados de foto degradación del 4-clorofenol, en el que se puede apreciar que a medida que se incrementa la presencia de platino en el catalizador, mejora su actividad fotocatalítica, teniendo como fase de reacción la anatasa, lo que hace sugerir que el platino se encuentra disperso en su estructura ya que no es posible identificarlo como fase segregada y que coincide con los resultados mostrados en difracción de rayos X (Figuras 4.4 a 4.8) y en TEM (4.16 a 4.18). En la figura 4.28, también se puede apreciar que el catalizador con 1 % en peso de platino alcanza a degradar el 95 % de clorofenol en 120 minutos, seguido del que tiene 0,5 % en peso (92%) y finalmente la titania pura (77%).

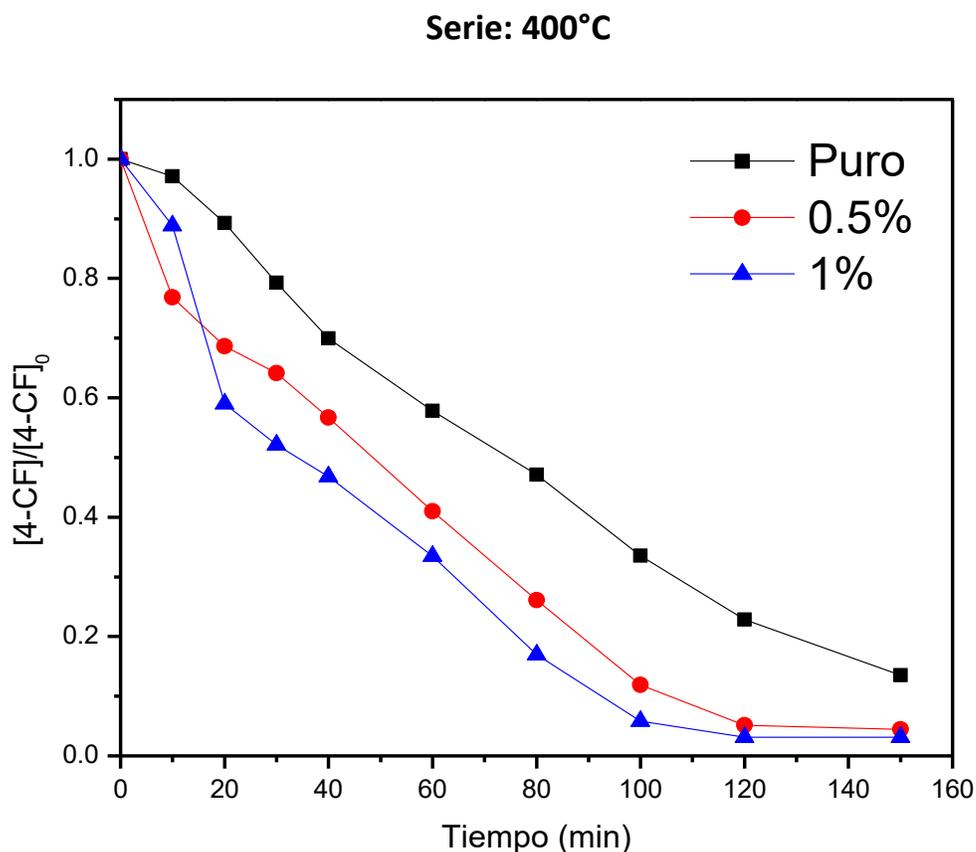


Figura 4.27. Perfil de decaimiento del 4-Clorofenol. Serie 400 °C.

Haciendo un comparativo de fotodegradación de 4 clorofenol de catalizadores a 400 y 500 C con 1 % en peso de Pt, en la figura 5.10.2 se puede apreciar que el catalizador calcinado a 400 C resulto ser mejor que el de 500 C, ya que a 120 minutos de reacción degradan 95 y 80 % respectivamente. Esto sugiere que cuando el catalizador se calcina a 500 C, permite la formación de fase rutilo y además el platino se segrega de la estructura, formando una fase independiente como se mostraron en los resultados de DRX. Esto respalda investigaciones en las que manifiestan que los catalizadores tienen mejor degradación para esta reacción, cuando se encuentra presencia de fase Anatasa y no mezcla de fases anatasa-rutilo [103].

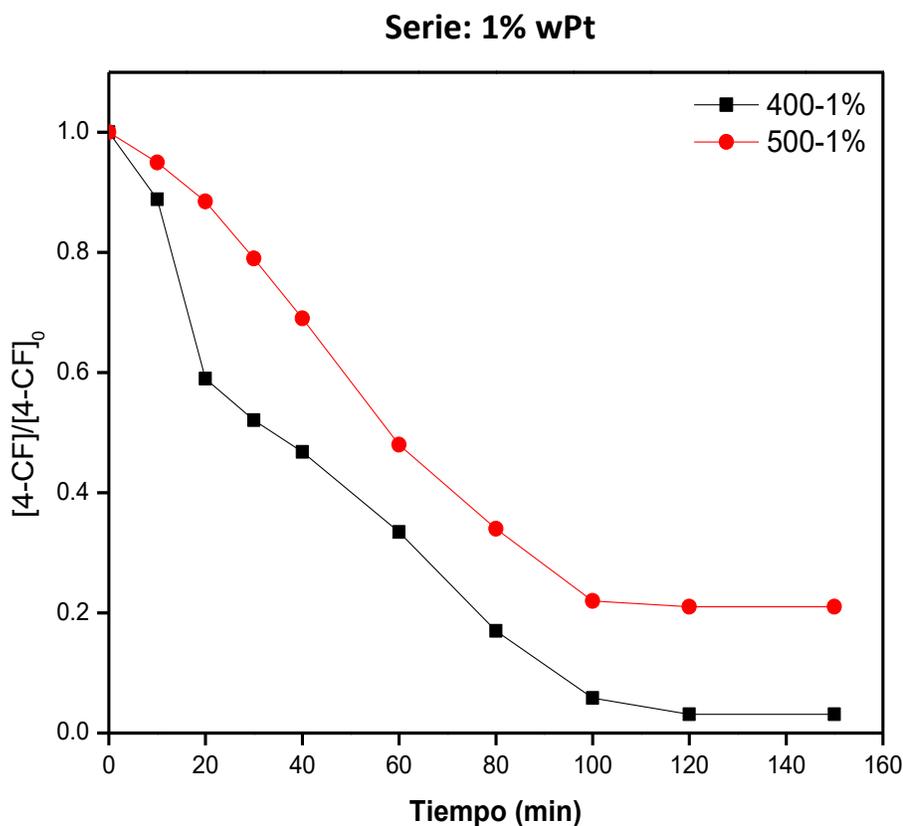


Figura 4.28. Perfil de decaimiento del 4-Clorofenol. Serie 1% wPt.

V. Conclusiones generales.

- Se sintetizó un material nanoparticulado de TiO₂ puro y TiO₂-Pt, en un sistema [3] x [3], temperatura vs concentración, es decir, series de 400°C, 500°C, 600°C de calcinación, con concentraciones de 0.5% wPt y 1% wPt y puro, por el método Pechini a partir de sales, modificando el tipo de secado con *Spray Drying*. Se obtuvieron aglomerados esféricos de TiO₂ y TiO₂-Pt, de 10 a 30 μm.
- Con respecto a las técnicas de caracterización, se obtuvo que en la serie de 400°C el material exhibe una cristalinidad de pura fase anatasa pura, mientras que la serie 500°C y 600°C, muestran la presencia de la fase rutilo. Además, para estas dos series, el Pt en el material permitió la inhibición de la transición de fase anatasa a rutilo. También, el Pt aumenta el área superficial de los materiales. Estas dos características brindan una buena utilidad como materiales fotocatalizadores.
- Los análisis de DRX muestran que existen corrimientos a causa del Pt en planos específicos A (101) y A (200), además de R (110). Estos desplazamientos, confirman una modificación en la estructura de la red, a causa de que el Pt entra en solución sólida como dopaje. También se observa que en la serie de 400 no se muestra la presencia de Pt como segregado, sin embargo, esto sucede en las series de 500 y 600.
- Las micrografías por microscopía electrónica de barrido, muestran que el Pt se dispersa a través de toda la red. En las series de 500 y 600, se muestran los segregados en la superficie. Esto puede ser indicador de que conforme se aumenta la temperatura de calcinación, la difusión de los iones Pt hace que estos sean atraídos entre sí por una interacción electrostática, para aquellos que se encuentran en la superficie [104].
- Respecto a las micrografías por microscopía electrónica de transmisión, se observan las partículas depositadas de Pt que se reportaron en Barrido, haciendo una

indización donde se determinaron las distancias interplanares a los planos correspondientes, así como sus ejes de zona. En las series de 500 y 600 se respalda lo obtenido en DRX y MEB, donde el Pt se encuentra depositado sobre la superficie de la titania.

- Asimismo, se realizaron pruebas de UV-Vis y fotoluminiscencia en donde se obtuvo que el Pt disminuye el *band gap* tanto de la fase anatasa como de la fase rutilo en comparación con el material puro. Además, el mismo Pt funciona como un “retardante” en la recombinación de los portadores de carga, los pares hueco/electrón.
- En lo que respecta a las propiedades fotocatalíticas, se obtuvo un material con buenas propiedades para la oxidación, más no así para la reducción. Sin embargo, de los tres contaminantes probados, los tres se logran degradar hasta los límites permisibles. El 4-clorofenol y el 2-propanol, con ayuda del material sintetizado, por fotocátalisis heterogénea, y el Cr (VI) por fotólisis, dejando la posibilidad de evaluar otros contaminantes en solución, por una acción sinérgica. Los resultados fotocatalíticos de muestras tanto dopadas como depositadas por el Pt, indican una mejora en la fotoactividad del TiO₂.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.

1. GARCÉS GIRALDO, Luís Fernando; MEJÍA FRANCO, Edwin Alejandro; SANTAMARÍA ARANGO, Jorge Julián. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación*, 2004, vol. 1, no 1.
2. FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 2008, vol. 63, no 12, p. 515-582.
3. SCHNEIDER, Jenny, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical reviews*, 2014, vol. 114, no 19, p. 9919-9986.
4. BANERJEE, Swagata, et al. New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, vol. 5, no 15, p. 2543-2554.
5. ALIREZA, Khataee; ALI, Mansoori G. *Nanostructured titanium dioxide materials: Properties, preparation and applications*. World scientific, 2011.
6. CHEN, Xiaobo; SELLONI, Annabella. Introduction: titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. 2014.
7. OHTANI, Bunsho. Titania photocatalysis beyond recombination: A critical review. *Catalysts*, 2013, vol. 3, no 4, p. 942-953.
8. HERRMANN, Jean-Marie. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, vol. 216, no 2-3, p. 85-93.
9. International Chromium Development Association (HTTP://WWW.ICDACR.COM/INDEX.PHP?OPTION=COM_CONTENT&VIEW=ARTICLE&ID=104&ITEMID=167&LANG=EN)
10. HAWLEY, Elisabeth L., et al. Treatment technologies for chromium (VI). *Chromium (VI) handbook*, 2004, p. 275-309.
11. DESANCE, I. & TREJO GALLARDO, J. Recuperación de Cromo proveniente de efluentes industriales y su tratamiento con biomasa. Laboratorio de Procesos y Diseño III. 2004.
12. DJELLABI, R.; GHORAB, M. F. Photoreduction of toxic chromium using TiO₂-immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters. *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 55, no 7, p. 1900-1907.
13. KEBIR, Mohammed, et al. Chromium (VI) photo-reduction under visible and sunlight irradiation over bismuth-ferrites Bi₂Fe₄O₉ photo-catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2018, vol. 96, no 10, p. 2292-2298.
14. ATHANASEKOU, C., et al. Photocatalytic degradation of hexavalent chromium emerging contaminant via advanced titanium dioxide nanostructures. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 318, p. 171-180.
15. CHOI, Yeoseon, et al. Sequential process combination of photocatalytic oxidation and dark reduction for the removal of organic pollutants and Cr (VI) using Ag/TiO₂. *Environmental Science & Technology*, 2017, vol. 51, no 7, p. 3973-3981.
16. CHEN, Ming, et al. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances*, 2015, vol. 33, no 6, p. 745-755.
17. DE CALIDAD, HUMANO-LIMITES PERMISIBLES; EL, TRATAMIENTOS A. QUE DEBE SOMETERSE; SU, AGUA PARA. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. 1994.
18. CAO, Hui; SUIB, Steven L. Highly efficient heterogeneous photooxidation of 2-propanol to acetone with amorphous manganese oxide catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, vol. 116, no 12, p. 5334-5342.
19. YAMASHITA, Hiromi, et al. Design of TiO₂-SiC photocatalyst using TiC-SiC nano-particles for degradation of 2-propanol diluted in water. *Catalysis today*, 2007, vol. 120, no 2, p. 163-167.
20. OHKO, Yoshihisa; FUJISHIMA, Akira; HASHIMOTO, Kazuhito. Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO₂ film photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, no 10, p. 1724-1729.

21. CAHEN, David; KAHN, Antoine. Electron energetics at surfaces and interfaces: concepts and experiments. *Advanced Materials*, 2003, vol. 15, no 4, p. 271-277.
22. HAUG, Hartmut; KOCH, Stephan W. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors: Fifth Edition*. World Scientific Publishing Company, 2009.
23. HUMMEL, Rolf E. Fundamentals of Thermal Properties. *Electronic Properties of Materials*, 2011, p. 409-417.
24. SHKLOVSKII, Boris Isaakovich; EFROS, Alex L. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer Science & Business Media, 2013.
25. SZE, Simon Min. *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons, 2008.
26. HALL, R. N.; RACETTE, J. H. Diffusion and solubility of copper in extrinsic and intrinsic germanium, silicon, and gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 1964, vol. 35, no 2, p. 379-397.
27. NEAMEN, Donald A., et al. *Semiconductor physics and devices*. New York: McGraw-Hill, 1997.
28. HUTSON, A. R.; WHITE, Donald L. Elastic wave propagation in piezoelectric semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 1962, vol. 33, no 1, p. 40-47.
29. CROWELL, C. R.; RIDEOUT, V. L. Normalized thermionic-field (TF) emission in metal-semiconductor (Schottky) barriers. *Solid-State Electronics*, 1969, vol. 12, no 2, p. 89-105.
30. SHARMA, B. L. (ed.). *Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
31. KISCH, Horst. *Semiconductor photocatalysis: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2014.
32. LIU, Y., et al. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts. *Chemosphere*, 2005, vol. 61, no 1, p. 11-18.
33. DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F.; LITTER, Marta I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, cap*, 2001, vol. 1.
34. HERRMANN, Jean-Marie. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea. *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Solar Safe Water*, 2005, p. 147-164.
35. MA FOX, MT DULAY. "Heterogeneous photocatalysis", Chemical reviews, 1993 – ACS Publications.
36. WH GLAZE, JW KANG. "Photochemical processes for water treatment", Industrial & engineering chemistry research, 1989 – ACS Publications.
37. GHISELLI, Gislaine, et al. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, vol. 167, no 1, p. 59-67.
38. LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan; YATES JR, John T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 1995, vol. 95, no 3, p. 735-758.
39. OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2010, vol. 11, no 4, p. 157-178.
40. CHENG, Hongzhi; SELLONI, Annabella. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO₂ and differences with rutile. *Physical Review B*, 2009, vol. 79, no 9, p. 092101.
41. LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 1993, vol. 93, no 2, p. 671-698.
42. ZHANG, Hengzhong; BANFIELD, Jillian F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. *Chemical reviews*, 2014, vol. 114, no 19, p. 9613-9644.
43. SUMITA, Taishi, et al. Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 200, no 1-4, p. 21-26.
44. ANDREOZZI, Roberto, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 1999, vol. 53, no 1, p. 51-59.
45. LIU, Gang, et al. Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties. *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no 24, p. 6763-6783.
46. ZUO, Fan, et al. Self-doped Ti³⁺ enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, vol. 132, no 34, p. 11856-11857.
47. CHOI, Wonyong; TERMIN, Andreas; HOFFMANN, Michael R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, no 51, p. 13669-13679.

48. ZABAN, Arie, et al. pH-dependent redox potential induced in a sensitizing dye by adsorption onto TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, no 1, p. 55-57.
49. BARD, Allen J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry*, 1979, vol. 10, no 1, p. 59-75.
50. SHARMA, B. L. (ed.). *Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
51. SANDROFF, C. J.; HWANG, D. M.; CHUNG, W. M. Carrier confinement and special crystallite dimensions in layered semiconductor colloids. *Physical Review B*, 1986, vol. 33, no 8, p. 5953.
52. NEWTON, Marshall D., et al. Electron transfer in chemistry. 2001.
53. PEARTON, S. J., et al. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 93, no 1, p. 1-13.
54. KHALIL, M. M. H.; ABDEL-SHAFI, A. A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Photocatalytic degradation of some toxic analytical reagents with TiO₂. *International Journal of Photoenergy*, 1999, vol. 1, no 2, p. 85-88.
55. RODRÍGUEZ, Raquel Portela. *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. Univ Santiago de Compostela, 2008.
56. SEVERICHE-SIERRA, Carlos; GARCÍA, Humberto González. Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría. *Revista Ingenierías USBmed*, 2013, vol. 4, no 1, p. 22-26.
57. CHEN, L. I.; YE-QING, L. A. N.; BAO-LIN, D. E. N. G. Catalysis of manganese (II) on chromium (VI) reduction by citrate. *Pedosphere*, 2007, vol. 17, no 3, p. 318-323.
58. PAPADAM, Theodora, et al. Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr (VI) in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, vol. 186, no 2, p. 308-315.
59. AVILÉS-GARCÍA, Osmín, et al. Oxidation of 4-Chlorophenol by mesoporous titania: effect of surface morphological characteristics. *International Journal of Photoenergy*, 2014, vol. 2014.
60. MARTÍN DEL CAMPO, Eduardo, et al. 4-chlorophenol oxidation photocatalyzed by a calcined Mg–Al–Zn layered double hydroxide in a co-current downflow bubble column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, no 20, p. 11544-11552.
61. KUBACKA, Anna, et al. W, N-codoped TiO₂-anatase: a sunlight-operated catalyst for efficient and selective aromatic hydrocarbons photo-oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no 20, p. 8553-8555.
62. PRAIRIE, Michael R.; STANGE, Bertha M. *Photocatalysis for the treatment of waste water: Applications involving the removal of metals*. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States), 1993.
63. KHALIL, M. M. H.; ABDEL-SHAFI, A. A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Photocatalytic degradation of some toxic analytical reagents with TiO₂. *International Journal of Photoenergy*, 1999, vol. 1, no 2, p. 85-88.
64. SONG, Dong-Ik; KIM, Young Hun; SHIN, Won Sik. A simple mathematical analysis on the effect of sand in Cr (VI) reduction using zero valent iron. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 22, no 1, p. 67-69.
65. KYUNG, Hyunsook; LEE, Jaesang; CHOI, Wonyong. Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible-light illumination. *Environmental science & technology*, 2005, vol. 39, no 7, p. 2376-2382.
66. SUN, Hongqi, et al. Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over an efficient N-doped TiO₂ under sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, vol. 201, no 1, p. 15-22.
67. KIM, Soonhyun; CHOI, Wonyong. Visible-light-induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and phenolic compounds in aqueous suspension of pure titania: demonstrating the existence of a surface-complex-mediated path. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no 11, p. 5143-5149.
68. GRANADA-RAMÍREZ, O. L., et al. Oxidación de glicerol en fase acuosa con platino soportado en óxido de titanio. *Superficies y vacío*, 2016, vol. 29, no 1.
69. MORALES-HERNÁNDEZ, Alfredo, et al. Termoluminiscencia de LaAlO₃: Dy. 2015.
70. CAUDILLO-FLORES, Uriel, et al. Effect of the anatase–rutile contact in gas phase toluene photodegradation quantum efficiency. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 299, p. 393-402.

71. SRIVASTAVA, A. K., et al. Tunable nanostructures and crystal structures in titanium oxide films. *Nanoscale research letters*, 2009, vol. 4, no 1, p. 54.
72. PÉREZ-LARIOS, Alejandro, et al. Enhancing the H₂ evolution from water–methanol solution using Mn²⁺–Mn³⁺–Mn⁴⁺ redox species of Mn-doped TiO₂ sol–gel photocatalysts. *Catalysis Today*, 2016, vol. 266, p. 9-16.
73. HANAOR, Dorian AH; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 2011, vol. 46, no 4, p. 855-874.
74. JANES, R.; KNIGHTLEY, L. J.; HARDING, C. J. Structural and spectroscopic studies of iron (III) doped titania powders prepared by sol-gel synthesis and hydrothermal processing. *Dyes and Pigments*, 2004, vol. 62, no 3, p. 199-212.
75. HAMADANIAN, Masood, et al. Structural, morphological and photocatalytic characterisations of Ag-coated anatase TiO₂ fabricated by the sol–gel dip-coating method. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2013, vol. 8, no 7-8, p. 901-912.
76. OKADA, Kiyoshi, et al. Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, no 7, p. 1591-1596.
77. SHANNON, Robert D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 1976, vol. 32, no 5, p. 751-767.
78. REIDY, D. J.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, no 9, p. 1527-1534.
79. SIEMON, Ulrich, et al. Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, vol. 148, no 1-3, p. 247-255.
80. ROSARIO, Adriane V.; PEREIRA, Ernesto C. The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 144, p. 840-845.
81. SAKTHIVEL, S., et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. *Water research*, 2004, vol. 38, no 13, p. 3001-3008.
82. SAKTHIVEL, S., et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, vol. 77, no 1, p. 65-82.
83. KUBACKA, A.; COLÓN, G.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂–anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts. *Catalysis Today*, 2009, vol. 143, no 3-4, p. 286-292.
84. GHARAGOZLOU, Mehrnaz; BAYATI, R. Photocatalytic activity and formation of oxygen vacancies in cation doped anatase TiO₂ nanoparticles. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no 7, p. 10247-10253.
85. YOSHIDA, T., et al. XAFS study on a photodeposition process of Pt nanoparticles on TiO₂ photocatalyst. En *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2016. p. 012076.
86. NOWOTNY, Maria K., et al. Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no 14, p. 5275-5300.
87. PATSOURA, Alexia; KONDARIDES, Dimitris I.; VERYKIOS, Xenophon E. Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 64, no 3-4, p. 171-179.
88. KUBACKA, Anna; FERNANDEZ-GARCIA, Marcos; COLON, Gerardo. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chemical Reviews*, 2011, vol. 112, no 3, p. 1555-1614.
89. MUKRI, Bhaskar Devu; WAGHMARE, Umesh V.; HEGDE, M. S. Platinum Ion-Doped TiO₂: High Catalytic Activity of Pt²⁺ with Oxide Ion Vacancy in Ti₄₊ 1–x Pt₂₊ x O_{2–x} Compared to Pt⁴⁺ without Oxide Ion Vacancy in Ti₄₊ 1–x Pt₄₊ x O₂. *Chemistry of Materials*, 2013, vol. 25, no 19, p. 3822-3833.
90. CHOI, Jina; PARK, Hyunwoong; HOFFMANN, Michael R. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 114, no 2, p. 783-792.
91. ZHANG, Fuxiang, et al. Synthesis of titania-supported platinum catalyst: the effect of pH on morphology control and valence state during photodeposition. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no 21, p. 9329-9334.

92. MURCIA, J. J., et al. Study of the phenol photocatalytic degradation over TiO₂ modified by sulfation, fluorination, and platinum nanoparticles photodeposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 179, p. 305-312.
93. CHEN, Hua-Wei; KU, Young; KUO, Yu-Lin. Effect of Pt/TiO₂ characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis. *Water Research*, 2007, vol. 41, no 10, p. 2069-2078.
94. KIM, Soonhyun; HWANG, Seong-Ju; CHOI, Wonyong. Visible light active platinum-ion-doped TiO₂ photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no 51, p. 24260-24267.
95. KIWI, J.; GRÄTZEL, M. Optimization of conditions for photochemical water cleavage. Aqueous platinum/TiO₂ (anatase) dispersions under ultraviolet light. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, vol. 88, no 7, p. 1302-1307.
96. SANCHEZ, E.; LOPEZ, T. Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials. *Materials Letters*, 1995, vol. 25, no 5-6, p. 271-275.
97. NAKAJIMA, Hiromitsu; MORI, Toshiyuki; WATANABE, Mamoru. Influence of platinum loading on photoluminescence of TiO₂ powder. *Journal of applied physics*, 2004, vol. 96, no 1, p. 925-927.
98. NAKAJIMAA, Hiromitsu; MORI, Toshiyuki; WATANABE, Mamoru. Influence of platinum loading on photoluminescence of TiO₂ powder. *Journal of applied physics*, 2004, vol. 96, no 1.
99. WATANABE, Warren; WESTHEIMER, F. H. The kinetics of the chromic acid oxidation of isopropyl alcohol: the induced oxidation of manganous ion. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, no 1, p. 61-70.
100. FAN, Jian-Wei; LIU, Xiang-Hu; ZHANG, Jie. The synthesis of TiO₂ and TiO₂-Pt and their application in the removal of Cr (VI). *Environmental technology*, 2011, vol. 32, no 4, p. 427-437.
101. NEPPOLIAN, B.; JUNG, Haeryong; CHOI, Heechul. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using TiO₂ and Pt-TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2007, vol. 10, no 2, p. 369-374.
102. RAVICHANDRAN, L., et al. Photovalorisation of pentafluorobenzoic acid with platinum doped TiO₂. *Journal of hazardous materials*, 2009, vol. 167, no 1-3, p. 763-769.

Anexo 1: Método para determinar la cantidad de $PtCl_4$ en ml partiendo de una solución patrón.

- **Cálculo del número de moles de $TiCl_4$ a partir de un volumen (ml) de reactivo.**

$$n = \frac{\rho \cdot v}{PM} \quad (1)$$

Donde:

n = Número de moles ($TiCl_4$)

ρ = Densidad del $TiCl_4$ (g/ml)

v = Volumen de $TiCl_4$ (ml)

PM = Peso molecular del $TiCl_4$ (g/mol)

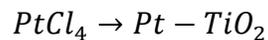
- **Cálculo de la masa (g) de TiO_2 producido con un V (ml) de $TiCl_4$, en una relación estequiométrica 1:1 de $TiCl_4 \rightarrow TiO_2$**

$$m(g) TiO_2 = n * PM (TiO_2) \quad (2)$$

Donde:

n = Número de moles (TiO_2)

PM = Peso molecular del TiO_2 (g/mol)



- **Cálculo del volumen (ml) de las alícuotas de $PtCl_4$ para producir xPt- TiO_2 a partir de una solución patrón de $PtCl_4$.**

Base de cálculo.

$$[PtCl_4] = 0.003 \frac{g}{ml}$$

$$V = 250 ml$$

$$m (g) = V * [PtCl_4] \quad (3)$$

- **Cálculo del dopaje de Pt en el TiO₂.**

$$DPt = \frac{(xPt)m TiO_2(g)}{(1 - xPt)} \quad (4)$$

Donde:

xPt = Dopaje de Pt: 0.5% y 1% en masa.

- **Cálculo del volumen (ml) de las alícuotas de PtCl₄.**

$$V(ml) = \frac{DPt}{[PtCl_4]} \quad (5)$$

Anexo 2: Método para determinar la cantidad de fase anatasa y rutilo del TiO₂.

$$\% Anatasa = \left[\frac{0.79 I_A}{(I_R + 0.79 I_A)} \right] x 100 \quad (6)$$

$$\% Rutilo = \left[\frac{I_R}{(I_R + 0.79 I_A)} \right] x 100 \quad (7)$$

Donde:

I_A : Intensidad en el pico 101 de la fase anatasa.

I_R : Intensidad en el pico 110 de la fase rutilo.

Anexo 3. Modelo de Kubelka Munk.

Es un modelo para determinar la energía de la banda prohibida a partir de las medidas de la reflectancia, en el que se considera que el sistema absorbe luz, la cual es únicamente el flujo perpendicular a la superficie, habiendo reflexión de la radiación. Utiliza el coeficiente de Kubelka, para determinar el gap de un material opaco mediante la siguiente ecuación:

$$(F(R_{\infty})hv^2 = (hv - E_g)$$

Realizando la gráfica de hv vs raíz $(h\nu f)$ se puede determinar el ancho de banda prohibida del material, encontrando el punto de intersección de la línea recta con el eje de energías del fotón incidente.

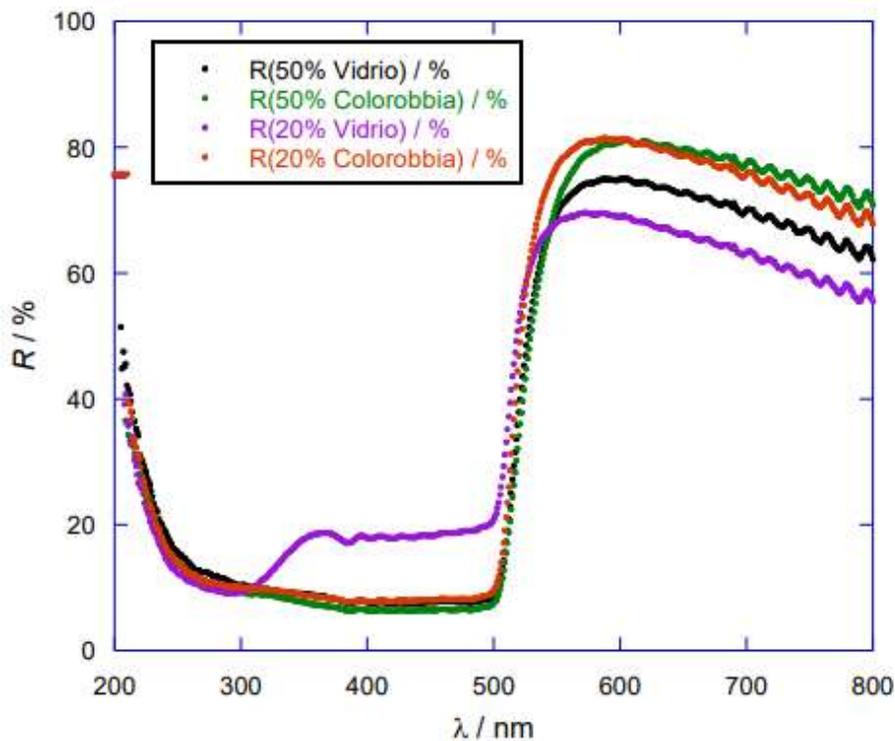


Figura Anexo 3: Reflectancia espectral de mosaicos fabricados con vidrio o con vidrio y colorante blanco, y pulverizados con distintas concentraciones de pigmento amarillo. Cortesía del ICV [105].

