



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



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

TITANIA MESOPOROSA DOPADA CON W, Mo Y W-Mo: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

TESIS presentada por:

OSMÍN AVILÉS GARCÍA

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química como
requisito para obtener el grado de:**

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: Dr. Jaime Espino Valencia

Co-asesora: Dra. Reyna Natividad Rangel

Morelia, Michoacán

Julio 2018

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo a través de sus profesores que han sido parte activa de mi formación profesional.

Al Dr. Jaime Espino Valencia asesor de este proyecto, por su gran apoyo, confianza y tiempo brindados, siendo el principal partícipe en el desarrollo y culminación de este trabajo.

A la Dra. Reyna Natividad Rangel por su importante y valiosa colaboración. Por todo el apoyo brindado durante las estancias de investigación, así como en la culminación del proyecto.

Al Dr. José Luis Rico Cerda por todo el apoyo brindado durante la parte experimental y por sus excelentes aportaciones al trabajo.

Al Dr. Manuel Arroyo Albiter por la disposición y apoyo brindados durante todo este proyecto.

Al Dr. Pedro Navarro Santos por sus valiosas aportaciones y comentarios hacia el trabajo.

A la Dra. Rubí Romero por todo el apoyo brindado durante las estancias de investigación.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM a través de su equipo de trabajo, por el apoyo otorgado en la caracterización y durante las estancias de investigación.

Al Centro Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado a través del proyecto de becas.

Al Dr. Gustavo López Téllez, Dr. Alfredo Rafael Vílchis Néstor, Dra. Dora Alicia Solís Casados, Dr. Uvaldo Hernández y M.C. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez por su apoyo durante la etapa de caracterización.

A todos mis amigos por su sincera amistad.

ÍNDICE

Resumen	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xiii
Glosario	xv
Nomenclatura	xvii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivo general	3
1.2.1 Objetivos específicos	3
1.3 Justificación de la investigación	3
1.4 Hipótesis	4
Capítulo 2. Marco teórico	5
2.1 Catalizadores	5
2.2 Origen y características del dióxido de titanio (TiO ₂)	5
2.3 Estructura cristalina del TiO ₂	6
2.4 Actividad fotocatalítica del TiO ₂	7
2.5 Ancho de banda prohibida de un semiconductor	8
2.6 Excitación electrónica de un semiconductor	10
2.7 TiO ₂ dopado con metales de transición y otros cationes	12
2.7.1 Mecanismo de fotoactividad del TiO ₂ puro y dopado con metales	13
2.7.2 Aplicaciones del TiO ₂ dopado en la remoción de compuestos orgánicos mediante fotocátalisis	14
2.8 Materiales mesoporosos ordenados	15
2.8.1 Síntesis propuesta por MRDC	16
2.8.2 Método EISA	23
2.9 Compuestos fenólicos clorados	25
Capítulo 3. Metodología	27
3.1 Síntesis de titania mesoporosa por el método EISA	27
3.2 Síntesis de titania mesoporosa dopada con Mo y/o W	29
3.3 Caracterizaciones	31
Capítulo 4. Resultados y discusión	34
4.1 Titania dopada con Mo o W	34

4.1.1 Adsorción-desorción de N ₂ (BET y BJH)	34
4.1.2 Difracción de rayos X (XRD)	36
4.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)	39
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	43
4.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	45
4.1.7 Actividad fotocatalítica	49
4.2 Titania codopada con Mo y W	60
4.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	60
4.2.2 Espectroscopía Raman	63
4.2.3 Fisorción de N ₂ (BET y BJH)	64
4.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)	66
4.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	68
4.2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	70
4.2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	72
4.2.8 Fotoactividad	76
Conclusiones	85
Referencias	87

RESUMEN

TITANIA MESOPOROSA DOPADA CON W, Mo Y W-Mo: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Por:

Osmín Avilés García

Julio 2018

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Jaime Espino Valencia y Dra. Reyna Natividad Rangel

La síntesis de materiales mesoestructurados de TiO_2 dopados con W, Mo y W-Mo mediante el método EISA (por sus siglas en inglés *Evaporation Induced Self Assembly*) representa una ruta prometedora y atractiva para el diseño de óxidos de metales de transición con propiedades estructurales, morfológicas y fotocatalíticas únicas. En particular, el método EISA permite obtener titania con áreas superficiales superiores al fotocatalizador comercial Degussa P25 mediante el uso de surfactantes.

Con base en lo anterior, en el presente proyecto se evaluó la síntesis de titania mesoporosa dopada y codopada con distintos porcentajes en peso de tungsteno y molibdeno. Posteriormente, se evaluaron las propiedades fisicoquímicas de los materiales mediante técnicas de caracterización como XRD, BET, DRS, Raman, TEM, SEM y XPS.

Los materiales sintetizados exhibieron solo fase cristalina anatasa con tamaños de cristal promedio de 6.1 a 8.6 nm y áreas superficiales específicas de hasta 179 m^2/g (titania monodopada) y 191 m^2/g (titania codopada), así como diámetros promedio de poro en un rango de 4.6 a 6.6 nm. Las muestras presentaron partículas con formas irregulares de 20 a 80 μm y planos expuestos correspondientes a la fase cristalina anatasa, de acuerdo a las micrografías electrónicas. Además, los cationes dopantes exhibieron estados de oxidación con valencias +5 y +6. Todas las muestras sintetizadas presentaron mayor porcentaje de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol (4CF) que Degussa P25 sin requerir suministro de oxígeno. Los resultados obtenidos muestran

que con baja concentración por monodopado, se beneficia la degradación del 4-clorofenol, lo cual puede ser atribuido a un incremento en el tiempo de vida de las cargas fotogeneradas, debido a que los cationes dopantes pueden fácilmente atrapar los electrones disminuyendo la velocidad de recombinación. Fue observado un efecto sinérgico de la titania codopada con ambos cationes, lo cual mejoró la actividad fotocatalítica. Los fotocatalizadores monodopados degradaron 95% del 4CF, tres veces más rápido que Degussa P25 y hasta un 69% en la reducción del TOC se logró con la muestra de TiO_2 con 1% en peso de dopante W. La titania codopada con 1% en peso de ambos cationes W y Mo, degradó más del 97% del 4CF y mineralizó más del 74%. Con respecto a los compuestos intermediarios, fue favorecida la ruta hacia las quinonas durante la oxidación del compuesto orgánico.

Palabras clave: Dióxido de titanio, Dopantes, Tungsteno, Molibdeno, Fotocatálisis.

Abstract

Synthesis of mesostructured materials of TiO₂ doped with W, Mo and W-Mo by Evaporation Induced Self Assembly (EISA) method represents a promising and attractive route for the design of metal oxides with unique structural, morphological and photocatalytic properties. In particular, the EISA method allows obtaining TiO₂ with surface areas greater than the commercial photocatalyst Degussa P25.

In this work, mesoporous titania doped and codoped with different weight percentages of tungsten and molybdenum was synthesized. Subsequently, the physicochemical properties of the materials were evaluated by using XRD, BET, DRS, Raman, TEM, SEM and XPS techniques. The catalysts exhibited anatase crystalline phase with average crystal sizes of 6.1 to 8.6 nm and specific surface areas of about 179 m²/g (mono-doped TiO₂) and 191 m²/g (co-doped TiO₂), as well as average pore diameters in a range of 4.6 to 6.6 nm. The samples presented irregular shape particles of 20 to 80 µm and exposed planes corresponding to the anatase phase, according to the electron micrographs. The dopant cations exhibited oxidation states with valence 5+ and 6+ in the titania. All synthesized materials exhibited better photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol than commercial TiO₂ P25. The obtained results show that with low concentration by mono-doped, the 4-chlorophenol degradation is improved, which can be attributed to an increase in the lifetime of the photogenerated charges, because the doping cations can easily trap the electrons decreasing the recombination rate. A synergistic effect of the titania co-doped with both cations was observed, which improved the photocatalytic activity. Doped photocatalysts degraded 95% of 4-chlorophenol, three times faster than Degussa P25 and 69% reduction of total organic carbon (TOC) content was achieved by W-TiO₂ with 1 wt.%. Titania co-doped with 1 wt.% of both cations degraded more than 97% and mineralized more than 74%. The oxidation route of 4-chlorophenol was favored towards quinones as main intermediates.

Lista de figuras

Figura 2.1 Estructuras cristalinas del TiO_2 en su fase anatasa y fase rutilo.

Figura 2.2 Diagrama de los niveles de energía de varios semiconductores, donde se indica el nivel energético de la última banda de valencia (en verde) y de la primer banda de conducción (en rojo) a un pH 0,0.

Figura 2.3 Banda prohibida de un semiconductor.

Figura 2.4 Fotoexcitación esquemática de un sólido seguida por eventos de desexcitación.

Figura 2.5 Mecanismo fotocatalítico del TiO_2 : $h\nu_1$: TiO_2 puro y $h\nu_2$: TiO_2 dopado con metales.

Figura 2.6 Moléculas de surfactante y micelas.

Figura 2.7 Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por bases.

Figura 2.8 Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por ácidos.

Figura 2.9 Condensación de las moléculas de silano para la formación de enlaces siloxano.

Figura 2.10 Estructuras de materiales mesoporosos M41S: MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica) y MCM-50 (laminar).

Figura 2.11 Organización cooperativa de especies inorgánicas y orgánicas en el mecanismo LTC: a) nucleación cooperativa; b) y c) formación del cristal líquido con especies inorgánicas; d) polimerización inorgánica y condensación.

Figura 2.12 Interacciones electrostáticas entre las especies inorgánicas y la cabeza del grupo surfactante en condiciones básicas o ácidas.

Figura 2.13 Interacciones a través de puentes de hidrógeno.

Figura 2.14 Trayectoria aproximada de las fases etanol / agua / CTAB durante el ensamblaje. El punto A corresponde a la composición inicial de la solución, el punto B está cerca de la línea de secado y el punto C corresponde a la película seca.

Figura 2.15 Mesofases de las micelas debido al aumento en la concentración del surfactante.

Figura 2.16 Estructura química del 4-clorofenol.

Figura 3.1 Ruta experimental para la síntesis de titania mesoporosa.

Figura 3.2 Rotavapor utilizado para la evaporación del solvente.

Figura 3.3 Perfil de calcinación para las muestras calcinadas a 400 °C.

Figura 3.4 Ruta experimental para la síntesis de titania mesoporosa dopada.

Figura 3.5 Técnicas de caracterización utilizadas para los materiales sintetizados.

Figura 4.1 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con molibdeno.

Figura 4.2 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con tungsteno.

Figura 4.3 (a) Patrones de difracción (b) perfiles de difracción en el plano (101) para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con molibdeno.

Figura 4.4 (a) Patrones de difracción (b) perfiles de difracción en el plano (101) para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con tungsteno.

Figura 4.5 Gráficos Tauc a partir de la función de Kubelka-Munk para las muestras de titania dopadas con molibdeno.

Figura 4.6 Gráficos Tauc a partir de la función de Kubelka-Munk para las muestras de titania dopadas con tungsteno.

Figura 4.7 Micrografía de barrido electrónico de la muestra de titania mesoporosa dopada con 1% peso de molibdeno.

Figura 4.8 Micrografía de barrido electrónico de la muestra de titania mesoporosa dopada con 1% peso de tungsteno.

Figura 4.9 Micrografía de barrido electrónico de la muestra de titania mesoporosa pura.

Figura 4.10 Imágenes TEM, patrones SAED (insertado) e imágenes HRTEM de la muestra DM1.

Figura 4.11 Imágenes TEM, patrones SAED (insertado) e imágenes HRTEM de la muestra DW1.

Figura 4.12 Imágenes TEM, patrones SAED (insertado) e imágenes HRTEM de la muestra SD.

Figura 4.13 Espectro XPS del Ti 2p para las muestras de titania dopadas.

Figura 4.14 Espectro XPS del O 1s para las muestras de titania dopadas.

Figura 4.15 Espectro XPS del Mo 3d para la muestra DM1.

Figura 4.16 Espectro XPS del W 4f para la muestra DW1.

Figura 4.17 Perfiles de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol sobre (a) muestras de TiO_2 dopadas con Mo y Degussa P25 (b) muestras de TiO_2 dopadas con W y TiO_2 puro. $[\text{4CF}]_0=15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}}=0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0=2$, $T_{\text{cte}}=25^\circ\text{C}$.

Figura 4.18 Posible mecanismo para la degradación del 4-clorofenol con TiO_2 dopado con W.

Figura 4.19 Posición de las bandas de energía en la anatasa TiO_2 (banda de valencia y banda de conducción) y potenciales redox.

Figura 4.20 Efecto en la carga de dopante (a) Mo o (b) W sobre la velocidad inicial de reacción y porcentaje de degradación final del 4-clorofenol. $[\text{4CF}]_0=15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}}=0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0=2$, $T_{\text{cte}}=25^\circ\text{C}$.

Figura 4.21 Efecto del tipo de fotocatalizador en el porcentaje de TOC remanente después de 100 min de reacción. $[\text{4CF}]_0=15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}}=0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0=2$, $T_{\text{cte}}=25^\circ\text{C}$.

Figura 4.22 Perfiles de reducción en el contenido del carbón orgánico total (TOC) durante la actividad fotocatalítica. $[\text{4CF}]_0=15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}}=0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0=2$, $T_{\text{cte}}=25^\circ\text{C}$.

Figura 4.23 Efecto en la carga de dopaje (a) Mo o (b) W sobre la degradación/mineralización del 4-clorofenol. $[\text{4CF}]_0=15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}}=0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0=2$, $T_{\text{cte}}=25^\circ\text{C}$.

Figura 4.24 Efecto de la adsorción, fotólisis y fotocátalisis en la degradación y mineralización del 4-clorofenol con la muestra DW1. $[\text{4CF}]_0=15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}}=0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0=2$, $T_{\text{cte}}=25^\circ\text{C}$.

Figura 4.25 Patrones de difracción de las muestras de titania pura y codopadas con W y Mo.

Figura 4.26 Perfiles de difracción en el plano (101) de anatasa para las muestras de titania pura y codopadas con W y Mo.

Figura 4.27 Espectros Raman de las muestras de TiO_2 puro, dopado y codopado con distintos porcentajes en peso de cationes W y Mo.

Figura 4.28 Modo vibracional Raman (144 cm^{-1}) de las muestras sintetizadas TiO_2 , W- TiO_2 , Mo- TiO_2 y W-Mo- TiO_2 con distintos porcentajes en peso de dopante.

Figura 4.29 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras de TiO_2 puro, dopado y codopado con W y Mo.

Figura 4.30 Distribución de tamaño de poro de las muestras de TiO_2 puro, dopado y codopado con W y Mo.

Figura 4.31 Gráficos Tauc a partir de la función de Kubelka-Munk para las muestras sintetizadas TiO_2 , Mo- TiO_2 , W- TiO_2 y W-Mo- TiO_2 .

Figura 4.32 Micrografía electrónica de la muestra codopada con 1% peso de cationes tungsteno y molibdeno.

Figura 4.33 Mapeo elemental de la muestra DW1M1 obtenido por análisis EDS.

Figura 4.34 Micrografías TEM, HRTEM y patrones SAED de las muestras (a, b, c) DM2, (d, e, f) DW2 y (g, h, i) DW1M1.

Figura 4.35 Micrografías HRTEM con aberración corregida de las muestras (a) DW2, (b) DM2 y (c) DW1M1.

Figura 4.36 Espectros XPS del Ti 2p para las muestras de TiO_2 puro, dopado y codopado con W y Mo.

Figura 4.37 Espectro XPS del O 1s para la muestra de TiO_2 codopada con 1% peso de cationes W y Mo.

Figura 4.38 Espectros XPS del (a) Mo 3d y (b) W 4f, para la muestra de TiO_2 codopada con 1% peso de cationes W y Mo.

Figura 4.39 Porcentaje de cationes W^{6+} y Mo^{6+} en las muestras de TiO_2 monodopado y codopado con tungsteno y molibdeno.

Figura 4.40 Perfiles de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando todas las muestras sintetizadas y Degussa P25. $[\text{4CF}]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

Figura 4.41 Porcentajes de mineralización del 4CF y carga de dopante W sobre las muestras de titania mono y codopadas.

Figura 4.42 Perfil de degradación del 4-clorofenol y perfiles de formación de los compuestos intermediarios en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol sobre TiO_2 codopado con W y Mo. $[\text{4CF}]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

Figura 4.43 Compuestos intermediarios en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol sobre TiO_2 codopado con W y Mo. $[\text{4CF}]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

Figura 4.44 Mecanismo de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol con TiO_2 codopado con W y Mo (principales intermediarios). $[\text{4CF}]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

Lista de tablas

Tabla 2.1 Propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo.

Tabla 2.2 Energías de banda prohibida y longitudes de onda de algunos semiconductores comunes a -273 °C.

Tabla 2.3 Aplicaciones que involucran TiO_2 dopado con iones molibdeno.

Tabla 2.4 Aplicaciones que involucran TiO_2 dopado con iones tungsteno.

Tabla 3.1 Muestras de titania mesoporosa dopadas con Mo o W.

Tabla 4.1 Área superficial específica y tamaño de poro promedio para las muestras de titania mesoporosa puro y dopada con cationes Mo o W.

Tabla 4.2 Parámetros cristalinos para las muestras de titania mesoporosa pura y dopada con molibdeno o tungsteno.

Tabla 4.3 Energías de banda prohibida y longitud de onda correspondiente para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con molibdeno o tungsteno.

Tabla 4.4 Energías de enlace obtenidas del espectro XPS para la muestra DM1.

Tabla 4.5 Energías de enlace obtenidas del espectro XPS para la muestra DW1.

Tabla 4.6 Velocidades iniciales de reacción, porcentajes de remoción, constante cinética aparente, tiempo de vida media y coeficiente de linealización para la degradación del 4-clorofenol con las muestras de TiO_2 puro y dopadas con Mo o W.

Tabla 4.7 Velocidades iniciales y porcentajes de mineralización del 4-clorofenol.

Tabla 4.8 Muestras de titania codopadas con Mo y W.

Tabla 4.9 Tamaño de cristal promedio y distorsión de la red cristalina de las muestras de titania pura (TiO_2) y codopadas con cationes Mo y W.

Tabla 4.10 Área superficial específica y tamaño de poro promedio de las muestra de titania pura, dopadas y codopadas con cationes Mo y W.

Tabla 4.11 Energías de ancho de banda y longitudes de onda de las muestras sintetizadas TiO_2 , Mo- TiO_2 , W- TiO_2 y W-Mo- TiO_2 .

Tabla 4.12 Velocidades iniciales de reacción, porcentajes de remoción, constante cinética aparente, tiempo de vida media y coeficiente de linealización para la degradación del 4-clorofenol con las muestras de TiO_2 codopadas con Mo y W.

Tabla 4.13 Compuestos intermediarios formados durante la fotodegradación del 4-clorofenol utilizando catalizadores de TiO₂ codopado con W y Mo.

Glosario

Adsorción. Fenómeno superficial por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material.

Anatasa. Es una de las formas cristalinas del dióxido de titanio y se caracteriza por tener caras piramidales, más largas en relación a sus bases que las de otros minerales tetragonales.

Autoensamblaje. Organización espontánea de los materiales sin influencia externa principalmente mediante enlace de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, y fuerzas electrostáticas.

Catalizador. Sustancia que modifica la velocidad de una reacción química.

Concentración crítica micelar (CCM). Concentración del surfactante por encima de la cual se forman espontáneamente las micelas.

Cristal líquido. Fases que exhiben propiedades entre las de un líquido convencional y las de un sólido cristalino. Las moléculas de un cristal líquido están ordenadas y/u orientadas en la misma forma que en un cristal.

CTAB. Surfactante catiónico. Bromuro de cetiltrimetil amonio ((C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br).

Degradación. Conversión de una especie a otra u otras mediante una reacción química.

Fotólisis. Ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante. Disociación de moléculas orgánicas por efecto de la luz.

Intermediario. Especie química que se forma y posteriormente desaparece como parte de un mecanismo de reacción.

Luz visible. Luz comprendida en el rango del espectro de luz entre 400 - 700 nm.

Mesoestructura. Estructura porosa ordenada con tamaño de poro unimodal y alta área superficial en el régimen mesoporoso (2 - 50 nm) sintetizada empleando agentes directores de estructura.

Micela. Agregado de moléculas de surfactante dispersado en un líquido.

Mineralización. Transformación de una especie química hasta dióxido de carbono y agua.

Molécula anfifílica. Molécula que posee un extremo hidrofílico (soluble en agua) y otro hidrofóbico (insoluble en agua).

Número de valencia. Es el número de electrones que tiene un elemento en su último nivel de energía y que participan durante una reacción química.

P123. Copolímero tribloque neutro $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (donde EO=poli(óxido de etileno), PO=poli(óxido de propileno)).

Precursor. Compuesto que participa en una reacción química y que produce otro compuesto.

Punto isoeléctrico. Es el pH al cual una determinada superficie o molécula no tiene carga eléctrica neta.

Radical. Especie química en cuya última orbita existe un electrón impar, inestable y altamente reactivo.

Rutilo. Es una fase cristalina del dióxido de titanio, que cristaliza en forma tetragonal distorsionada.

Semiconductor. Es un material cuyos niveles energéticos más próximos al nivel de Fermi (E_f) (por arriba o por debajo de este) difieren con un valor de energía pequeño.

Surfactante. Fase que actúa en la superficie empleada como agente director de la estructura para la síntesis de mesoestructuras.

UV. Luz ultravioleta comprendida en el rango del espectro de luz entre 200 - 400 nm.

Nomenclatura

BET. Brunauer, Emmett y Teller.

BJH. Barrett, Joyner y Halenda.

DRS. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*).

EISA. Autoensamblaje inducido por evaporación (*Evaporation Induced Self Assembly*).

POA's. Procesos de Oxidación Avanzados.

SEM. Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*).

SDA. Agente Director de Estructura (*Structure Directing Agent*).

TEM. Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*).

TiO₂. Dióxido de titanio (titania).

TOC. Carbón orgánico total.

XPS. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

XRD. Difracción de Rayos X (*X-Ray Diffraction*).

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

El volumen total de agua en el mundo se mantiene constante pero la calidad y la disponibilidad cambian. Una gran parte de nuestro planeta (alrededor del 75%) está cubierta de agua en forma líquida, gaseosa o congelada. Sin embargo, más del 95% del suministro total de agua es agua salada y tan sólo el 0.01% del total del agua del mundo está presente en forma de agua dulce en los ríos o lagos. Se utilizan grandes cantidades de agua dulce cada año para apoyar la agricultura, la urbanización, la industria y la minería, generando aguas residuales y provocando un serio problema ambiental [1, 2].

La creciente demanda para la eliminación de contaminantes del agua de diversos orígenes, ha impulsado en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar.

Los procesos de oxidación avanzados (POA's) son utilizados para la eliminación de contaminantes orgánicos altamente tóxicos, en comparación a otros métodos de remoción que simplemente los cambian de fase u originan otros compuestos a partir de los mismos como la extracción con aire y la adsorción con carbón granular activado [3]. Las reacciones de oxidación avanzadas no son selectivas, por lo tanto pueden atacar a diversos compuestos orgánicos tales como: fenoles, clorofenoles, nitrobencenos, nitroanilina, plaguicidas, colorantes y otros compuestos orgánicos no biodegradables, que son difíciles de tratar por otros métodos [4].

Los óxidos mixtos de metales de transición son materiales de interés para un gran número de aplicaciones magnéticas, catalíticas, ópticas y eléctricas. En particular,

el TiO_2 además de ser un compuesto altamente eficiente, no tóxico, estable a la fotocorrosión y de bajo costo [5], ha sido probado en la degradación de contaminantes orgánicos acuosos, por lo que el interés en su uso para la desinfección de agua se ha incrementado en la última década.

En la fotocatálisis heterogénea el dióxido de titanio (TiO_2) se ha aplicado con éxito para degradar compuestos peligrosos del aire y del agua [6-10]. Una de las principales ventajas de este proceso de oxidación es que puede proporcionar la mineralización de una amplia gama de contaminantes en condiciones moderadas de reacción (baja temperatura, presión atmosférica), debido a la generación de radicales $\text{OH}^\bullet$ tras la irradiación [11, 12]. Además, la actividad fotocatalítica de la titania es altamente dependiente de su estructura cristalina, pero un buen fotocatalizador depende fuertemente de su habilidad para generar pares electrón (e^-)/hueco (h^+) en la superficie catalítica. Entre los compuestos fenólicos clorados, la degradación fotocatalítica del contaminante 4-clorofenol (4CF) con TiO_2 ha sido sujeto de muchas investigaciones [13-15] debido a su utilización como molécula modelo para evaluar la fotoactividad de catalizadores siendo representativo de los clorofenoles, los cuales poseen serios problemas ambientales [16].

La modificación del TiO_2 mediante la incorporación de metales de transición y otros cationes, ha sido de gran interés en el desarrollo de nuevos materiales para mejorar su efecto fotocatalítico. En este sentido, varios intentos se han centrado en incrementar la fotoeficiencia, ya sea por dopaje con iones o por anclaje de metales a nivel superficial [17, 18]. Por otra parte, la disminución en la velocidad de recombinación entre los pares e^-/h^+ excitados no debe dejarse de lado.

Existe un método a partir del cual se pueden sintetizar óxidos metálicos en forma de fibras, partículas o películas en escala de nanómetros mediante el uso de surfactantes [19, 20]. Este método es llamado EISA (*Evaporation Induced Self-Assembly*) y consiste en usar una concentración inicial muy diluida de surfactante a partir de la cual la mesofase líquida cristalina se desarrolla gradualmente a partir de la

evaporación de un solvente. El ensamblaje lento entre las fases da lugar a la formación de mesoestructuras con organización estructural.

Por lo anterior, el presente proyecto se realizó para la consecución de los siguientes objetivos.

1.2 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar titania mesoporosa pura y dopada con cationes W, Mo, W-Mo, y evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación/mineralización del 4-clorofenol como contaminante orgánico.

1.2.1 Objetivos específicos

- Obtener mediante el método de síntesis EISA titania mesoporosa, así como titania dopada con W, Mo, W-Mo variando el contenido en peso de dichos cationes.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante las técnicas BET, XRD, DRS, Raman, TEM, SEM y XPS para determinar sus propiedades fisicoquímicas.
- Evaluar la actividad de los materiales sintetizados en la fotodegradación catalítica del contaminante orgánico 4-clorofenol.

1.3 Justificación de la investigación

Las tecnologías convencionales de tratamiento para la eliminación de contaminantes orgánicos y sus derivados incluyen el tratamiento biológico de las aguas residuales, la adsorción sobre carbón activado, extracción con aire y oxidación química. Los métodos de oxidación química son caros y los contaminantes son conocidos por resistir la biodegradación [21]. Por lo tanto, en los últimos años la atención se ha dirigido hacia la fotocatálisis heterogénea con el fin de evitar estos contaminantes altamente tóxicos.

La fotocatálisis heterogénea se basa en el uso combinado de luz y un semiconductor fotocatalítico. Siendo el TiO_2 el fotocatalizador ideal para la degradación

de contaminantes orgánicos ya que: es inerte biológica y químicamente, es estable a la corrosión fotoquímica y química, su band gap (ancho de banda prohibida) en la fotoexcitación genera huecos altamente oxidantes y electrones altamente reductores.

Debido a ello se han utilizado catalizadores de titania convencional en estado puro tales como Degussa P25. Sin embargo, este tipo de catalizadores convencionales presentan áreas superficiales pobres. Además, los métodos convencionales para sintetizar titania tales como el método sol-gel y el método *spray-pyrolysis* solo permiten tener un control limitado sobre las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores de titania.

En diversas aplicaciones el TiO_2 se ha utilizado en estado puro, pero la necesidad de mejorar su eficiencia fotocatalítica ha conducido a mejorar los materiales de dióxido de titanio dopándolos con iones metálicos de transición u otros cationes [22-28].

Por tal motivo, el presente proyecto de investigación tiene como finalidad sintetizar catalizadores de titania dopada con W, Mo y W-Mo por el método EISA, y su efecto en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol como contaminante orgánico en medio acuoso.

1.4 Hipótesis

Mediante el método EISA se pueden obtener estructuras de titania mesoporosa dopadas con distintos porcentajes en peso de cationes W, Mo y W-Mo con propiedades estructurales y morfológicas únicas. Estos materiales dopados presentarán mejores propiedades fotocatalíticas que la titania pura a partir del método de síntesis e incluso del catalizador comercial Degussa P25 en la degradación/mineralización del 4-clorofenol como contaminante orgánico.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que dentro del sistema de reacción solo modifica la velocidad de transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción y es recuperado al final del proceso. Los principales requisitos que debe reunir un catalizador son [29, 30]:

- Buena actividad catalítica a condiciones preestablecidas de presión, temperatura, masa, etc.
- Debe presentar resistencia al envejecimiento y a la autodesactivación.
- Resistencia a la erosión y abrasión.
- Que sea fácil de sintetizar, con características iguales o similares.
- Que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.

2.2 Origen y características del dióxido de titanio (TiO_2)

El titanio es el cuarto metal más abundante en el mundo (superado solo por el aluminio, hierro y magnesio) y el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre (aproximadamente 0.63%). Tiene lugar en la naturaleza sólo en combinación con otros elementos tales como oxígeno para formar TiO_2 . En la naturaleza encontramos formas de dióxido de titanio que son usualmente combinadas con hierro como: FeTiO_3 o FeO-TiO_2 , conteniendo algunas impurezas.

Los óxidos metálicos son los catalizadores más utilizados en el tratamiento de agua potable. El TiO_2 ha sido uno de los más investigados y es considerado uno de los más eficientes como fotocatalizador, debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad a condiciones extremas (bajo o alto pH), insolubilidad, resistencia al calor, no tóxico y de bajo costo [31]. La titania (TiO_2) usada como fotocatalizador es fabricada por medios sintéticos.

2.3 Estructura cristalina del TiO_2

La titania pertenece al sistema cristalino tetragonal, se caracteriza por ser un material alotrópico debido a que pueden obtenerse dos fases, llamadas rutilo y anatasa; su obtención dependerá del tratamiento térmico aplicado. La fase rutilo es polimorfa termodinámicamente estable, pero con baja actividad fotocatalítica [32], en cambio la fase anatasa posee una actividad fotocatalítica mayor a la fase rutilo, ya que posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis; debido a esto es preferible que los catalizadores de TiO_2 contengan mayor cantidad de la fase anatasa en su estructura. Las fases rutilo y anatasa, pueden ser descritas en términos de cadenas de TiO_6 octaédricas. Las dos estructuras cristalinas difieren por la distorsión de cada octaedro y por el patrón de ensamblaje de las cadenas octaédricas. En la Tabla 2.1, se muestran algunas propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo, y en la Figura 2.1 se muestra la estructura cristalina de estas fases [33]. La red cristalina de cada una de las fases causa diferencias en su densidad másica y en sus bandas electrónicas.

Tabla 2.1 Propiedades físicas de las fases anatasa y rutilo.

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Temperatura de fusión (°C)	Resistividad eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c				
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10 ¹³	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1855	10 ¹³	2.62

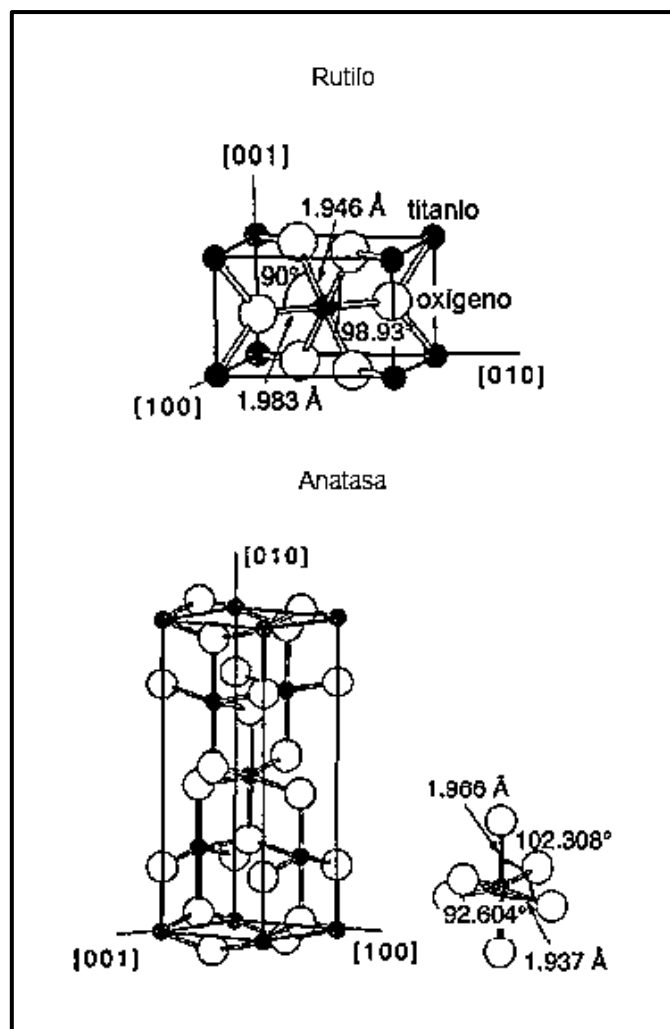


Figura 2.1 Estructuras cristalinas del TiO_2 en su fase anatasa y fase rutilo.

2.4 Actividad fotocatalítica del TiO_2

Los óxidos de metales de transición mesoestructurados son de gran interés debido a sus propiedades catalíticas, eléctricas, ópticas y magnéticas únicas [34].

El TiO_2 como semiconductor fotocatalizador tiene gran importancia tecnológica y científica. La titania ha promovido su aplicación en muchos campos como: fotocatalizador para la purificación ambiental, conversión de energía solar, sensores, autolimpieza y materiales super-hidrofílicos [35].

Uno de los aspectos más importantes de la titania es su actividad fotocatalítica en la degradación de varios contaminantes orgánicos. La actividad fotocatalítica de la titania depende de su fase cristalina, tamaño de partícula, área superficial reactiva y cristalinidad. La morfología además de otros factores, influye en su actividad fotocatalítica [36]. El dióxido de titanio en su fase anatasa es considerado como el mejor fotocatalizador para la descomposición de contaminantes orgánicos presentes en el agua y en el aire.

La titania comercial Degussa P25 (anatasa no porosa, área superficial 50 m²/g, tamaño de cristal homogéneo aproximadamente 30nm) es conocida y generalmente aceptada por tener una buena actividad fotocatalítica, la cual presenta pequeñas partículas no porosas donde las reacciones fotocatalíticas ocurren en la superficie. Además, es difícil de recuperar del medio de reacción debido a estos tamaños de partícula tan pequeños. Por tal motivo, se ha desarrollado titania mesoporosa con tamaño de partícula más grande, de hasta varios micrómetros [37]. Además, se ha reportado que se puede obtener titania con altas áreas superficiales mayores en algunos casos hasta 200 m²/g [38, 39]. Estos materiales mesoporosos tienen gran potencial en fotocatálisis debido a que:

- (1) Resuelven los problemas de recuperación que presentan las pequeñas partículas de Degussa P25 sin pérdida de área superficial.
- (2) Incrementan la actividad fotocatalítica debido a su alta área superficial específica.

Sin embargo, el diámetro de poro de estos materiales mesoporosos es un tanto pequeño, es por ello que en ocasiones se han observado actividades fotocatalíticas inferiores en medios acuosos.

2.5 Ancho de banda prohibida de un semiconductor

El ancho de banda prohibida es característico de la estructura electrónica de un material y se define como la diferencia en energía, entre la última banda ocupada de las bandas de valencia (BV) y la primer banda desocupada de las bandas de conducción (BC).

La habilidad de un semiconductor para experimentar transferencia de electrones fotoinducidos a las especies adsorbidas en su superficie es gobernada por las posiciones de las bandas de energía del semiconductor y los potenciales redox del adsorbato. El nivel del potencial de las especies aceptoras se requiere que sea termodinámicamente más bajo (más positivo) al potencial de la banda de conducción del semiconductor. El nivel del potencial de las especies donadoras necesitan estar arriba (más negativo) de la posición de la banda de valencia del semiconductor para así poder donar un electrón al hueco vacante [40].

La Figura 2.2 muestra claramente los niveles de energía de los semiconductores que están en contacto con un medio acuoso a pH = 0,0 [41]. La escala de energía interna se muestra del lado izquierdo para comparar con el nivel de vacío y con electrodo de hidrógeno normal (NHE). Cuanto mayor sea la banda de valencia más alto es el poder oxidante de sus huecos.

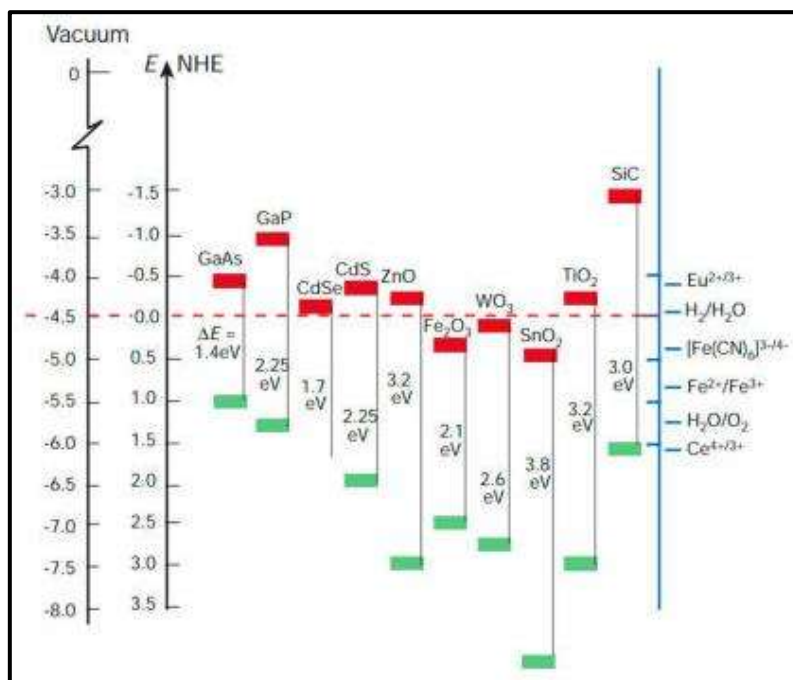


Figura 2.2 Diagrama de los niveles de energía de varios semiconductores, donde se indica el nivel energético de la última banda de valencia (en verde) y de la primera banda de conducción (en rojo) a un pH 0,0.

En la Tabla 2.2 se muestran las energías de ancho de banda de algunos semiconductores comunes a $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos [42]. Las longitudes de onda menores a 400 nm son esenciales para la excitación del TiO_2 .

Tabla 2.2 Energías de banda prohibida y longitudes de onda de algunos semiconductores comunes a $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO_3	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe_2O_3	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO_2	3.9	318
SrTiO_3	3.4	365
TiO_2	3.2	387
WO_3	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

2.6 Excitación electrónica de un semiconductor

A diferencia de los metales que tienen estados electrónicos continuos, los semiconductores como el TiO_2 poseen una región de vacío energético donde no hay niveles de energía disponibles para promover la recombinación de un electrón y un hueco producido por fotoactivación del sólido. La región vacía que se extiende desde la

parte superior de la banda de valencia (BV) a la parte inferior de la banda de conducción (BC) se conoce como ancho de banda prohibida Figura 2.3.

Una vez que la excitación ocurre a través de la banda prohibida hay un tiempo de vida suficiente, en el régimen de 10^{-9} segundos para que el par hueco-electrón creado pueda experimentar una transferencia de carga hacia las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor desde la solución o la fase gaseosa en contacto [11]. Si el semiconductor permanece intacto y la transferencia de carga a las especies adsorbidas es continua y hace el proceso exotérmico, el proceso se denomina fotocátalisis heterogénea. El proceso inicial para la fotocátalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos por semiconductores, es la generación de pares hueco-electrón en las partículas del semiconductor.

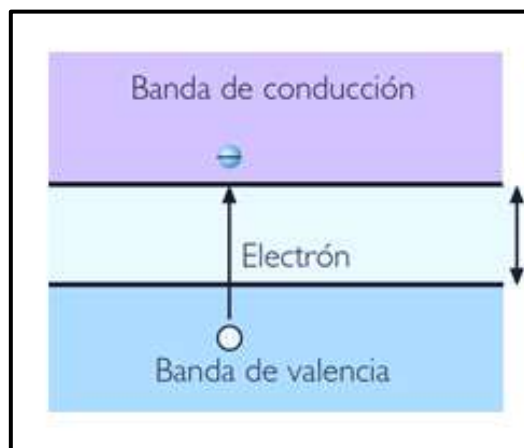


Figura 2.3 Banda prohibida de un semiconductor.

La Figura 2.4 muestra la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, iniciado por la absorción de luz con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor. Después de la excitación el electrón y el hueco separados pueden seguir diferentes rutas. El proceso de transferencia de electrones es más eficiente si las especies son preadsorbidas en la superficie. En ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar

tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la fotocatalisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A.

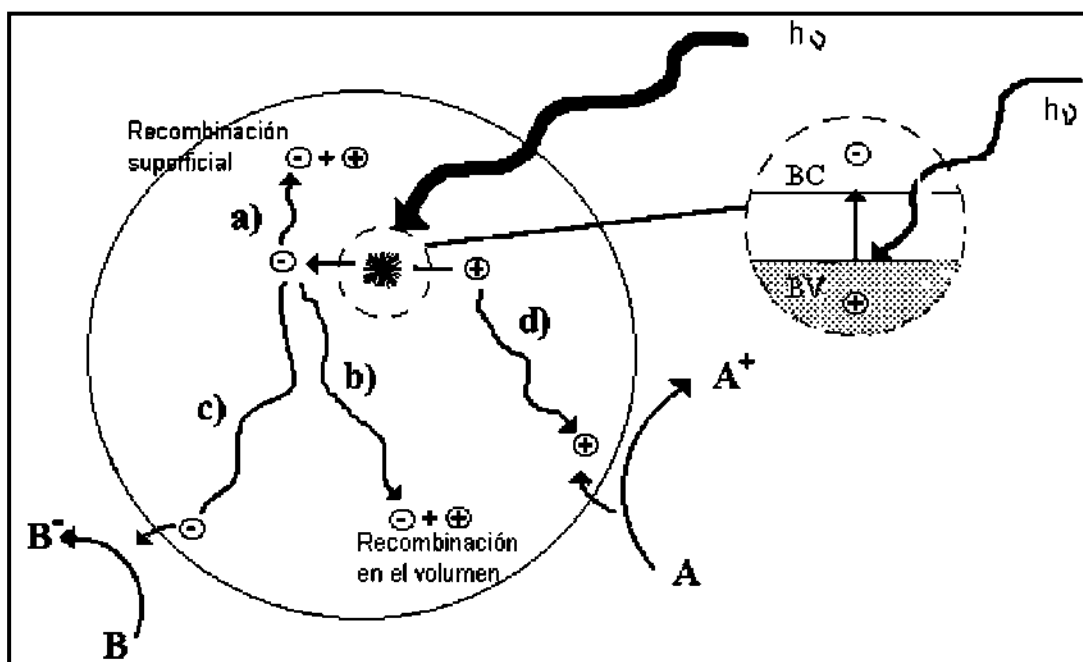


Figura 2.4 Fotoexcitación esquemática de un sólido seguida por eventos de desexcitación.

2.7 TiO₂ dopado con metales de transición y otros cationes

La modificación del TiO₂ mediante la incorporación de metales de transición y otros cationes produce en general un desplazamiento del borde de absorción hacia el visible en algunos casos, incrementando la eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, un inconveniente es que estos cationes a altas concentraciones pueden incrementar la recombinación de los pares electrón-hueco por creación de defectos estructurales al incorporarse en la red. Este efecto se debe a que la incorporación de un segundo catión en la red con distinta carga, puede crear vacancias u otros defectos incorporándose en posiciones intersticiales inhibiendo el crecimiento cristalino.

A pesar de la complejidad estructural de estos materiales, existen numerosos trabajos de TiO₂ modificado con metales de transición que estudian el efecto del dopado en la actividad fotocatalítica [43, 44]. Estos materiales podrían extender el espectro de absorción en el rango de luz visible o funcionar como inhibidores de las

cargas fotogeneradas con el fin de mejorar el rendimiento fotocatalítico. Numerosos iones de metal han sido investigados como potenciales agentes dopantes, incluyendo al cobalto, vanadio, molibdeno, hierro, cromo, plata, aluminio y níquel [45-52] que podrían mejorar la estructura de bandas de energía electrónica del TiO_2 y por tanto mejorar el rendimiento fotocatalítico por transferencia de carga de los iones dopantes de metal hacia el Ti^{4+} .

2.7.1 Mecanismo de fotoactividad del TiO_2 puro y dopado con metales

El mecanismo fotocatalítico es iniciado por la absorción de un fotón $h\nu_1$ con una energía igual o mayor a la de la banda prohibida del TiO_2 (~3.2 eV para la fase anatasa) produciendo un par electrón-hueco en la partícula de titania como se observa en la Figura 2.5 [53]. Un electrón es promovido a la banda de conducción (BC) mientras que un hueco con carga positiva es formado en la banda de valencia (BV). Los electrones en estado excitado y huecos pueden recombinarse disipando la energía en forma de calor, quedar atrapados en estados metaestables en la superficie o reaccionar con donadores de electrones y aceptores de electrones adsorbidos en la superficie del TiO_2 . Las moléculas orgánicas pueden ser donadoras de electrones al ser oxidadas directamente por los huecos fotogenerados durante el inicio de la reacción. Sin embargo, en medio acuoso estos huecos generan radicales hidroxilo con alto potencial de oxidación, los cuales conducen la oxidación de los compuestos orgánicos. Dependiendo de las condiciones exactas, los huecos, radicales $\bullet\text{OH}$, O_2^- , H_2O_2 y O_2 pueden jugar un papel importante en el mecanismo de reacción fotocatalítica.

La fotoactividad del TiO_2 dopado con metales puede ser explicado por un nuevo nivel de energía generado en la banda prohibida de la titania. Como se observa en la Figura 2.5, los electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia hacia un estado energético con una energía $h\nu_2$. Un beneficio del dopaje con metales de transición es la captura mejorada de electrones para inhibir la recombinación electrón-hueco durante la irradiación. La disminución en la recombinación de portadores de carga resulta en una mayor fotoactividad.

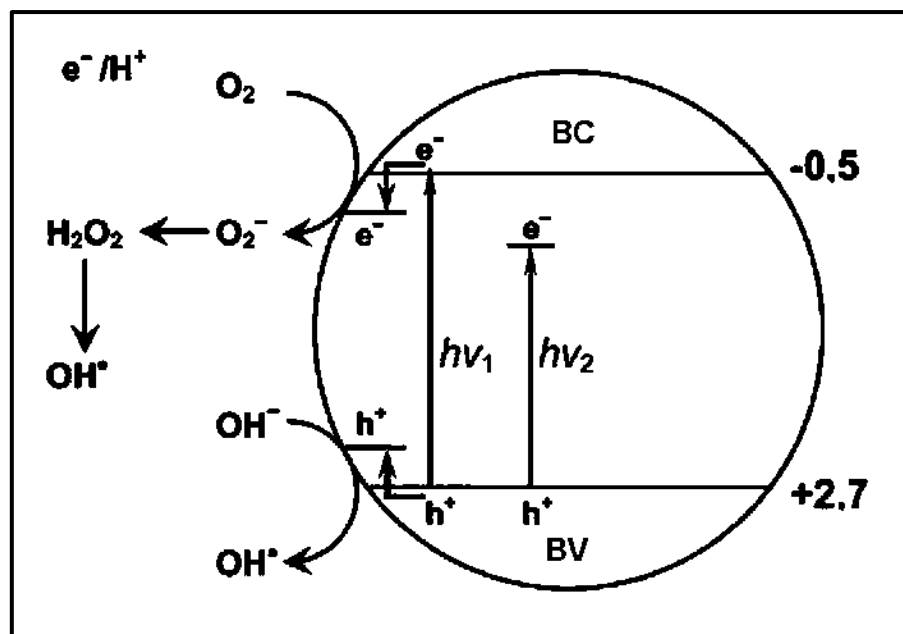


Figura 2.5 Mecanismo fotocatalítico del TiO_2 : $h\nu_1$: TiO_2 puro y $h\nu_2$: TiO_2 dopado con metales.

2.7.2 Aplicaciones del TiO_2 dopado en la remoción de compuestos orgánicos mediante fotocátalisis

En las Tablas 2.3 y 2.4 se muestran las variables más sobresalientes de los últimos trabajos referentes al TiO_2 dopado con iones molibdeno y tungsteno, en la remoción de compuestos orgánicos mediante fotocátalisis.

Tabla 2.3 Aplicaciones que involucran TiO_2 dopado con iones molibdeno.

Referencia	% Dopante	Radiación utilizada	Molécula modelo	% Conversión y condiciones experimentales	Conclusiones
S. Wang y col. (2013)	0.6, 1.2, 1.8% peso	UV y solar simulada	Naranja de metilo	Con 1.2% peso Mo: UV = 75% en 150 min y Solar simulada = 73% en 150 min.	Se observó una mejor eficiencia en la degradación bajo luz solar simulada con los materiales Mo- TiO_2 .
Xiuwen Cheng y col. (2013)	----	Visible (420 nm)	Fenol	47% de degradación en 120 min con Mo- TiO_2 . $C_{\text{fenol}} = 50$ mg/L $C_{\text{cat}} = 1$ g/L	El codopaje Mo-N- TiO_2 favorece la formación de anatasa e inhibe la formación de rutilo, así como una mejor actividad bajo luz visible debido a una alta cristalinidad, gran cantidad de vacancias de oxígeno en la superficie y disminución del band-gap.
Aakanksha Chaudhary y col. (2014)	1.5-5% mol	UV (365 nm)	Anaranjado de metilo	Constante de velocidad de reacción = $1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, con el material más activo. $C_{\text{AM}} = 20$ g/L $C_{\text{cat}} = 2$ g/L	TiO_2 codopado con 1.5% mol Mo y 6% mol Cu mostró ser más activo que los materiales monodopados. Los iones dopantes fueron incorporados en la red del TiO_2 .
Siva Nagi Reddy Inturi y col. (2014)	Relación atómica=Ti/Mo=20	Visible	Acetonitrilo	5% de degradación con Mo	La titanía dopada con Cr tiene una actividad fotocatalítica superior que el resto de todos los demás dopantes.

Nursev Erdogan y col. (2016)	1 y 2% peso	UV (365 nm)	Azul de metileno	99% de degradación en 120 min. $C_{AM} = 10 \text{ mg/L}$ $C_{cat} = 0.5 \text{ g/L}$	TiO ₂ dopada con Mo, Fe y N presentó mayor actividad fotocatalítica que la titania sin dopante y la monodopada.
------------------------------	-------------	-------------	------------------	---	--

Tabla 2.4 Aplicaciones que involucran TiO₂ dopado con iones tungsteno.

Referencia	% Dopante	Radiación utilizada	Molécula modelo	% Conversión y condiciones experimentales	Conclusiones
Ewelina Grabowska y col. (2012)	1, 3, 5 %mol	UV y visible	Fenol	Bajo luz visible: 60% de degradación en 60 min con 3% peso de W	La alta fotoactividad bajo luz visible fue observada para 3% peso de W en TiO ₂ y 3 veces mayor que el TiO ₂ puro. La oxidación del fenol en presencia de W-TiO ₂ y luz visible permite la formación de catecol y aldehído mucónico.
D. M. Tobaldi y col. (2013)	W6+ : Ti4+ 1: 198	UVA y visible	Azul de metilo	Bajo luz UVA: 90% de degradación en 7 horas Bajo luz visible: 50% de degradación en 7 horas	Bajo exposición con luz UVA se presenta menor actividad fotocatalítica comparada con TiO ₂ P25. TiO ₂ y W-Ag-TiO ₂ muestran mayor fotoactividad bajo irradiación visible que P25. Las muestras W-TiO ₂ y W-Ag-TiO ₂ son menos fotoactivas bajo luz UV que la muestra sin dopante, probablemente debido a la recombinación de pares e-/h+.
Asma Mayoufi y col. (2014)	Relaciones molares (W/TiO ₂)= 0.5-10	Visible	Rojo congo	80% de degradación en 180 min con W/TiO ₂ =0.5	Se observa que W(0.5)-TiO ₂ calcinada a 350 °C por 2 hrs muestra la más alta actividad.
Jian Zheng y col. (2016)	0.2% atómico W	Visible	Rodamina B	98% de eficiencia de degradación fotocatalítica en 220 min. $C_{RB} = 15 \text{ mg/L}$ $C_{cat} = 1 \text{ g/L}$	La degradación con W-N-TiO ₂ fue 1.7 mayor que con N-TiO ₂ , esto debido a la reducción de la recombinación h+/e- por el W.
C. Belver y col. (2017)	0.5, 2 y 5 M% (W/Ti)	Solar	Atrazina	98% de degradación en 4 h. $C_{Atra} = 2.5 \text{ mg/L}$ $C_{cat} = 0.25 \text{ g/L}$	TiO ₂ con 5% de W mostró la mayor actividad fotocatalítica bajo luz solar, comparado con la muestra sin dopante. Esto debido a la incorporación de W dentro de la estructura de anatasa.

2.8 Materiales mesoporosos ordenados

La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ha establecido escalas de longitud en tres diferentes intervalos para los materiales porosos:

- microporosos < 2 nm
- mesoporosos 2-50 nm
- macroporosos > 50 nm

Estas designaciones se refieren estrictamente a los tamaños de poro y no a las dimensiones de los materiales entre los poros [54]. Sin embargo, una mesofase

además de ser clasificada por su tamaño también es clasificada por su orden y su modo de auto-organización.

Antes de que la MRDC (*Mobil Research and Development Corporation*) anunciara el descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados, Kato y col. [55] habían llevado a cabo por primera vez la síntesis de un material mesoporoso ordenado. A pesar de que éstos constituyeron el primer tipo de materiales mesoporosos, no fue hasta 1992 cuando tuvo lugar un gran avance en la preparación de estos materiales porosos por la MRDC. Ellos describieron la síntesis de los considerados primeros materiales mesoporosos ordenados, los denominados como M41S [56].

Tras las primeras patentes de estos materiales [57-59] y sus posteriores publicaciones (*Nature* y *JACS*) en 1992, estos materiales han despertado un gran interés en el mundo científico. Las características de estos materiales mesoestructurados permiten modificar el tamaño de poro y, de esta forma, proporcionar nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas.

2.8.1 Síntesis propuesta por MRDC

La síntesis de esta nueva familia de silicatos mesoporosos implica un proceso sol-gel. Normalmente, a la hora de lograr una estructura mesoporosa ordenada, se debe partir de una solución homogénea de un surfactante (agente director de la estructura, SDA) disuelto en el medio.

Los surfactantes se caracterizan por ser moléculas grandes, orgánicas y de carácter anfifílico, formadas por componentes hidrofílicos (cabeza polar) e hidrofóbicos (cadena hidrocarbonada apolar). Para reducir el contacto entre las cadenas hidrocarbonadas hidrofóbicas del surfactante y el agua, la parte apolar se reúne en el interior formando micelas, mientras que los grupos polares se disponen en la superficie en contacto con el medio acuoso. De esta forma se alcanza la configuración energética mínima, en la que las micelas generadas están en equilibrio con las moléculas de surfactante en disolución, tal como se ilustra en la Figura 2.6.

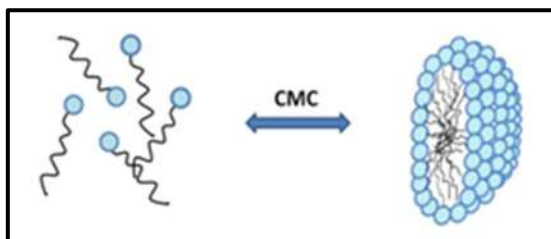


Figura 2.6 Moléculas de surfactante y micelas.

La concentración crítica micelar (CMC) se define como la concentración más baja a la cual se observa la formación de micelas esféricas.

El proceso sol-gel bajo el cual se lleva a cabo la síntesis de las mesoestructuras inorgánicas ordenadas se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores de tipo alcóxido metálico. Debido a su inmiscibilidad en agua, es frecuente la adición de un co-disolvente (alcohol) como agente homogeneizador. Cuando se requiere que el proceso de hidrólisis ocurra de forma rápida y completa, es un ácido o una base la que actúa como catalizador del proceso. En ambos casos la reacción ocurre por ataque nucleofílico de un átomo de oxígeno de una molécula de agua al átomo de silicio, como se ilustra en las Figuras 2.7 y 2.8, respectivamente [60].

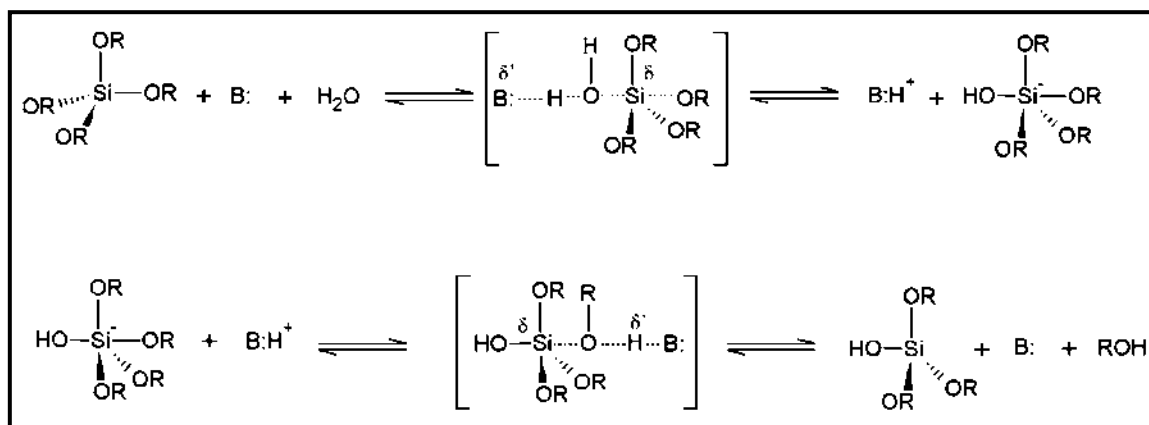


Figura 2.7 Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por bases.

La hidrólisis de alcoxisilanos catalizado por bases (Figura 2.7) es un proceso de dos etapas en la que se forma un intermedio pentacoordinado. De acuerdo a un

mecanismo tipo S_N2 , un grupo alcoxi es reemplazado por un grupo hidroxilo con inversión del tetraedro de silicio. La hidrólisis catalizada por ácidos (Figura 2.8) también se produce probablemente vía un mecanismo tipo S_N2 . En este caso, el grupo alcoxi saliente es previamente protonado de manera que se retira densidad electrónica del átomo de silicio, haciéndolo más electrofílico y, por lo tanto, más susceptible al ataque nucleofílico por el agua.

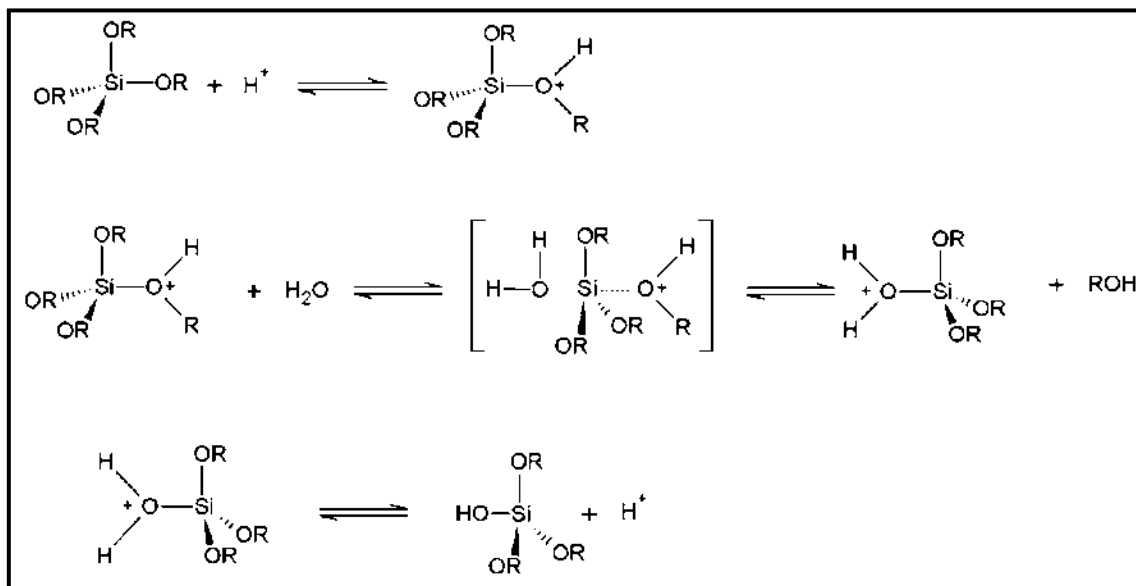


Figura 2.8 Hidrólisis de alcoxisilanos catalizada por ácidos.

En una etapa posterior, las moléculas de silano hidrolizadas condensan y forman enlaces siloxano, como ilustra la Figura 2.9. La condensación también tiene lugar por medio de una reacción entre una molécula de alcoxisilano y un grupo silanol.

Aunque las etapas de hidrólisis y condensación son representadas como reacciones separadas en realidad ocurren simultáneamente. Sin embargo, la velocidad de reacción de ambos procesos tiene una dependencia diferente con el pH, lo que determina la estructura del material silíceo [61, 62].

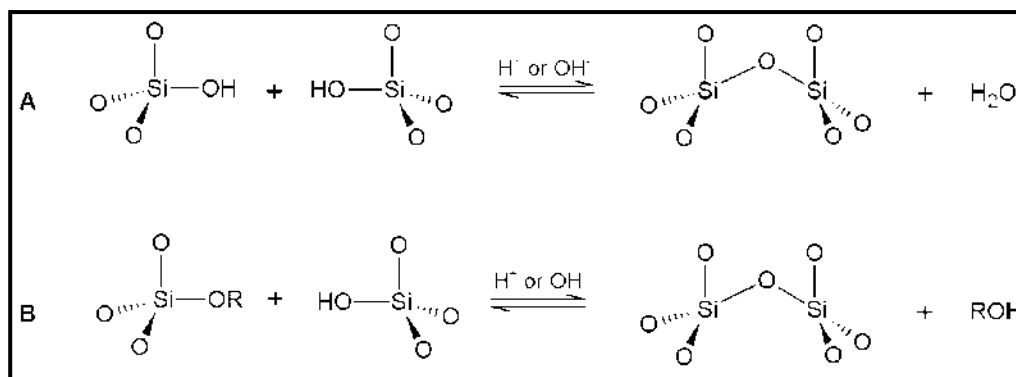


Figura 2.9 Condensación de las moléculas de silano para la formación de enlaces siloxano.

La síntesis de la MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) descrita por Kresge y col. [63] y Beck y col. [56] implica el uso de geles de aluminosilicatos en presencia del surfactante cloruro de hexadeciltrimetilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$) (CTAC). El mecanismo por el cual se forman estas mesoestructuras ordenadas se designa como mecanismo de “*liquid-crystal templating*”. Aquí, el ion de amonio cuaternario, el cual actúa como agente director de la estructura, forma micelas que se agregan en un cristal líquido. Dependiendo de las condiciones de síntesis, tales como temperatura de síntesis y relación molar de surfactante/aluminosilicato, la fase cristal líquido puede tener una estructura hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50), como se representa en la Figura 2.10.

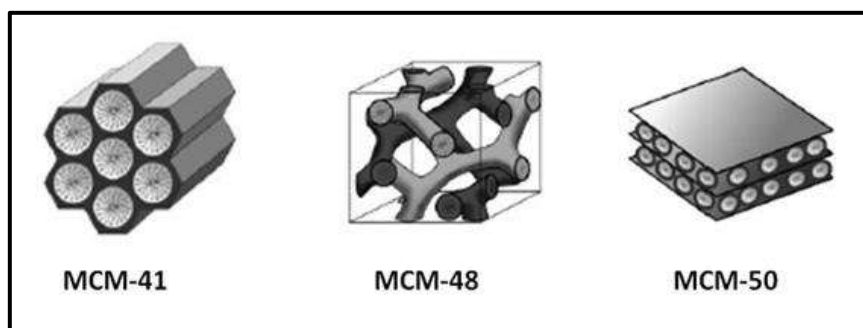


Figura 2.10 Estructuras de materiales mesoporosos M41S: MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbica) y MCM-50 (laminar).

La manera en la cual las micelas se van agregando formando estructuras denominadas cristales líquidos es mediante el mecanismo “*liquid crystal templating (LCT) cooperativo*” (Figura 2.11) [64]. En este mecanismo la densidad de carga de las

especies inorgánicas determina la cantidad de surfactante que se asocia a cada especie inorgánica. Además, también dirige la orientación preferida de la cabeza polar del surfactante en relación con las especies inorgánicas. En otras palabras, la densidad de carga en juego determina la distancia media entre los grupos polares del surfactante. En este tipo de proceso están implicados tres tipos de interacciones: inorgánica-orgánica, orgánica-orgánica e inorgánica-inorgánica.

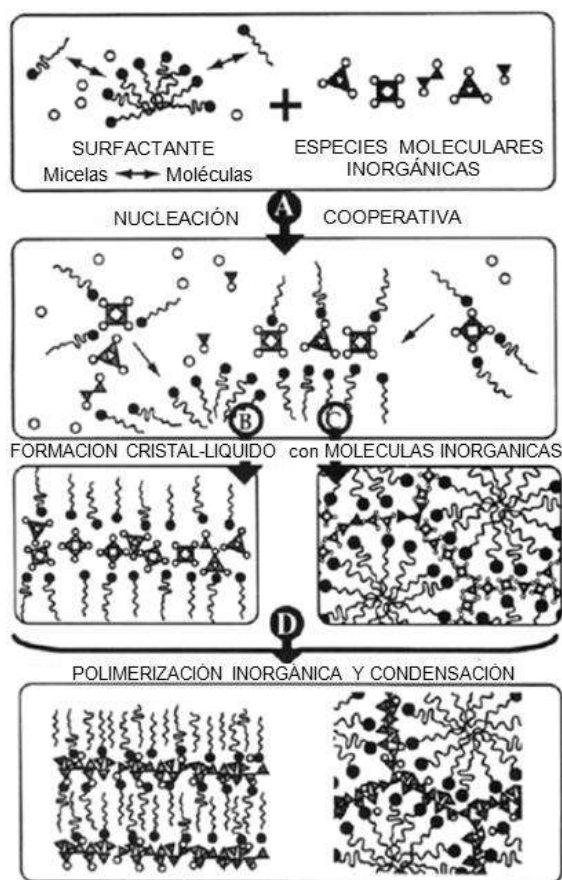


Figura 2.11 Organización cooperativa de especies inorgánicas y orgánicas en el mecanismo LTC: a) nucleación cooperativa; b) y c) formación del cristal líquido con especies inorgánicas; d) polimerización inorgánica y condensación.

Un factor importante en la síntesis de las mesoestructuras ordenadas son las interacciones atractivas entre el surfactante y el precursor inorgánico. Huo y col. [65] propusieron cuatro rutas posibles para la síntesis de ordenamientos mesoestructurados bifásicos entre el surfactante y la parte inorgánica basadas en el tipo de interacción

específica entre un precursor inorgánico (I) y cabeza polar del surfactante (S). Para ello, el precursor inorgánico debería ser capaz de formar especies poliónicas flexibles, además de sufrir la polimerización en gran extensión. Adicionalmente, debe ser posible la existencia de densidad de carga entre el surfactante y las especies inorgánicas. De acuerdo con esto, estas interacciones se clasifican como (Figura 2.12):

1. **Interacción iónica S^+I^-** : Esta ruta implica atracciones electrostáticas entre surfactantes catiónicos y especies inorgánicas aniónicas. En procedimientos de síntesis, similares al utilizado por la MRDC, el precursor inorgánico es aniónico (I^-), mientras que el surfactante es una sal de amonio cuaternaria catiónica (S^+).
2. **Interacción iónica SI^+** : Esta ruta implica fuerzas electroestáticas entre surfactantes aniónicos y especies inorgánicas catiónicas. El punto isoeléctrico de la sílice, es decir, el pH en el que su carga es cero es 2. Al emplear un pH inferior, el precursor inorgánico es catiónico (I^+), por lo que el surfactante empleado suele ser un anión sulfónico (X^-).
3. **Interacción iónica S^+XI^+ y $S^-X^+I^-$** : Ambas rutas implican interacciones mediadas por contraiones (X) para poder permitir el ensamblaje de especies catiónicas o aniónicas inorgánicas mediante aniones halogenuro (S^+XI^+) o cationes alcalinos ($S^-X^+I^-$), respectivamente. De esta manera, la síntesis de los materiales M41S es posible tanto bajo condiciones básicas como ácidas.

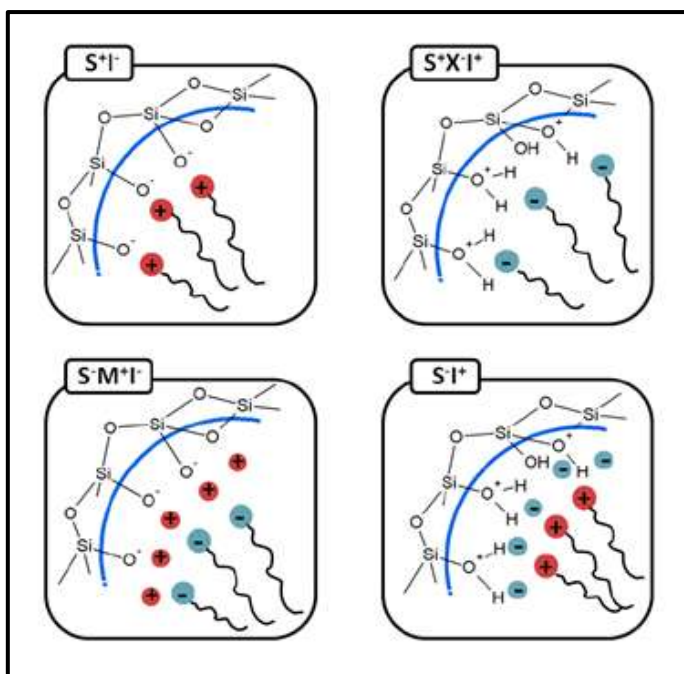


Figura 2.12 Interacciones electrostáticas entre las especies inorgánicas y la cabeza del grupo surfactante en condiciones básicas o ácidas.

Aparte de estas cuatro rutas basadas en interacciones electrostáticas, Pinnavaia y col. [66] propusieron una nueva ruta basada en enlaces de hidrógenos entre aminas primarias (neutras) y especies inorgánicas neutras (S^0I^0). El grupo óxido de polietileno es no iónico (N^0), a diferencia el grupo amino (S^0), el cual no está cargado pero puede ser ionizado. Esta ruta no iónica (N^0I^0) parece proporcionar mayor ordenamiento poroso que la ruta neutra (S^0I^0). Estas interacciones se muestran en la Figura 2.13.

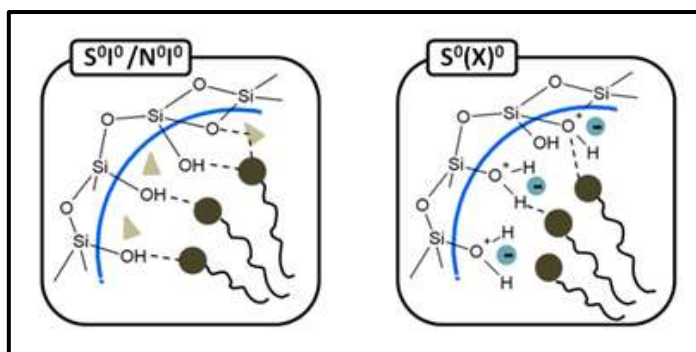


Figura 2.13 Interacciones a través de puentes de hidrógeno.

A pesar del gran avance que supuso el desarrollo de los materiales obtenidos por la MRDC, estos poseen algunas limitaciones de gran importancia. Por ejemplo, el uso de surfactantes moleculares como agentes directores de la estructura conduce a mesoestructuras con grosor de pared pequeño (0.8 - 1.3 nm), lo que supone un factor negativo en lo que refiere a términos de estabilidad, además de un tamaño de poro limitado. Por tal motivo, los copolímeros en bloque anfifílicos son una buena alternativa a los surfactantes moleculares debido a sus propiedades, tales como su ordenamiento mesoestructurado, su carácter anfifílico, su disponibilidad comercial (bajo costo) y su biodegradabilidad [67].

2.8.2 Método EISA

Hasta la fecha, la mayoría de los trabajos de investigación de metales de transición mesoestructurados vía EISA se han realizado en la síntesis de titanía [68-73]. El método EISA permite preparar películas delgadas o partículas mesoporosas ordenadas. Este consiste en una solución homogénea, por ejemplo de silica soluble y surfactante que es preparada en presencia de etanol o de otros solventes volátiles y agua con relación $C_0 < CMC$ (donde C_0 =concentración inicial; CMC=concentración crítica micelar), la posterior evaporación preferencial del etanol concentra la película en el surfactante y especies de silica. Posteriormente, un progresivo incremento en la concentración del surfactante conduce al autoensamblaje de micelas silica-surfactante que llevan a una organización final en mesofases cristalinas líquidas. Mediante la variación de la relación molar inicial de alcohol/agua/surfactante es posible obtener diferentes mesoestructuras. Cuando se preparan mesoestructuras, vía EISA, se deben considerar varios parámetros que influyen el proceso de autoensamblaje. Estos parámetros han sido divididos en dos categorías [68]:

- (a) Parámetros químicos, relacionados con las reacciones sol-gel-hidrólisis-condensación y las cantidades relativas de surfactante y precursor inorgánico.

Por ejemplo, el uso de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), ha demostrado la formación de 1-D hexagonal, cúbico, 3-D hexagonal y mesofases laminares de silica-surfactante [29, 30] (Figura 2.14).

- (b) Los parámetros de proceso, relacionados con la difusión de alcohol, agua, catalizador (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) hacia o desde la solución.

Los parámetros de proceso juegan un papel crítico una vez que la solución inicial es depositada para su posterior envejecimiento. La evaporación de los componentes volátiles se da en la interface aire-solución cuando la solución templante-precursor inorgánico es depositada en una caja petri. En este punto, la evaporación preferencial de las especies volátiles ocurre en la interface aire-solución.

La evaporación gradual de las especies volátiles da lugar a un incremento de la concentración de surfactante y silica en la película. En algún momento, la concentración del surfactante alcanza la concentración crítica micelar (CMC) permitiendo la formación de micelas con la formación subsecuente de la mesoestructura organizada. En la Figura 2.15 se muestran los aumentos en la concentración de surfactante que genera la auto-organización de las micelas en mesofases periódicas hexagonal, cúbico, o laminar [74].

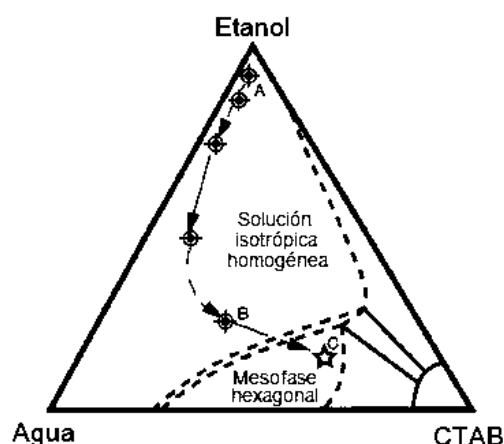


Figura 2.14 Trayectoria aproximada de las fases etanol / agua / CTAB durante el ensamblaje. El punto A corresponde a la composición inicial de la solución, el punto B está cerca de la línea de secado y el punto C corresponde a la película seca.

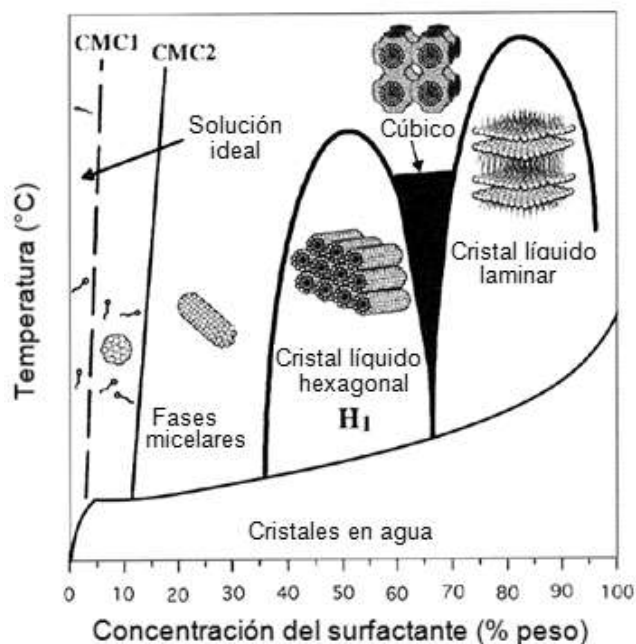


Figura 2.15 Mesofases de las micelas debido al aumento en la concentración del surfactante.

2.9 Compuestos fenólicos clorados

Los clorofenoles (CFs) son compuestos químicos orgánicos en los que los átomos de hidrógeno del fenol se sustituyen por átomos de cloro. Debido a esto existen cinco tipos básicos de clorofenoles: mono, di, tri, tetra y penta sustituidos. Todos los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente excepto el 2-clorofenol, además de poseer un fuerte olor característico a bajas concentraciones.

La presencia de CFs en las aguas residuales puede atribuirse a distintos orígenes principalmente de intermediarios o subproductos químicos en la manufactura de solventes, herbicidas, pesticidas, colorantes, papel, petroquímicos y farmacéuticos. Los CFs son considerados contaminantes prioritarios debido a su recalcitrancia y toxicidad, así como potencialmente cancerígenos y mutagénicos tanto para la vida acuática y terrestre de acuerdo a la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (USEPA) [75]. En México la norma NOM-127-SSA1-1994 menciona que el límite permisible de calidad del agua para compuestos fenólicos es 0.3 mg/L.

El 4-clorofenol (4CF) es un sólido de color blanco a amarillento que se utiliza para fabricar otras sustancias químicas. En la Figura 2.16 se muestra la estructura química del 4CF, cuya molécula tiene un tamaño aproximado de 0.59 nm.

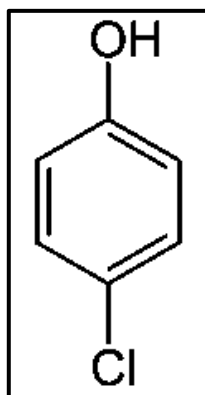


Figura 2.16 Estructura química del 4-clorofenol.

Los efectos por exposición del 4CF van desde irritación de la piel, los ojos, el tracto respiratorio, efectos en el sistema nervioso central y la vejiga. Además, por exposición prolongada puede afectar el hígado, pulmones, riñones, sangre y corazón.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de titania mesoporosa por el método EISA

Para la síntesis de titania mesoporosa por el método EISA, se empleó la siguiente ruta experimental (Figura 3.1):

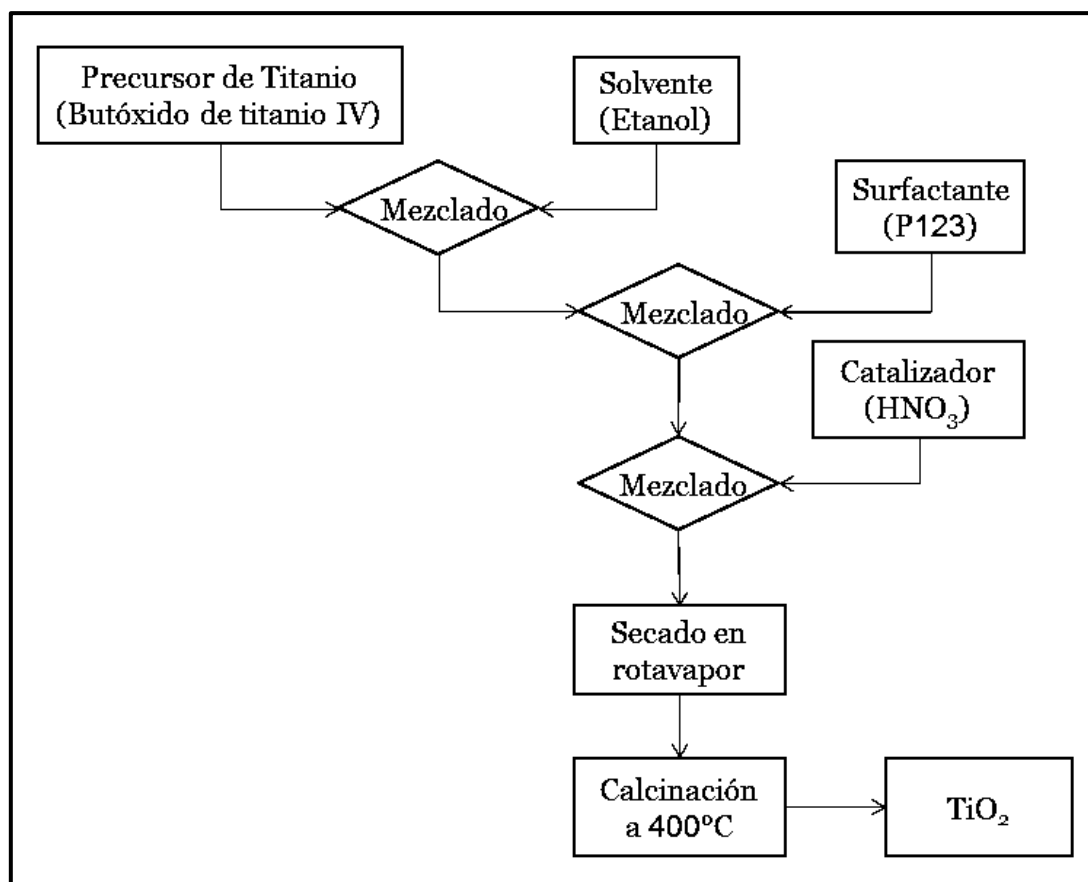


Figura 3.1 Ruta experimental para la síntesis de titania mesoporosa.

Se utilizó ácido nítrico (HNO_3) como catalizador para regular la cinética de condensación evitando la precipitación del precursor y favorecer la formación de la estructura. El solvente utilizado fue alcohol etílico absoluto anhidro. Como surfactante se empleó el copolímero neutro P123.

La síntesis se realizó de la siguiente manera: se preparó una solución alcohólica del precursor, ésta fue agregada al surfactante y posteriormente se incorporó gota a gota el ácido, la mezcla resultante de composición molar 5.8×10^{-3} Precursor: 20.6×10^{-3} HNO_3 : 0.103×10^{-3} P123: 108.5×10^{-3} Alcohol Etílico Absoluto Anhidro, fue agitada durante 3 horas. Pasado dicho tiempo se suspendió la agitación y el sistema formado fue colocado en la etapa de secado en rotavapor. Se utilizó un evaporador rotativo (Marca Heidolph modelo G3) como se muestra en la Figura 3.2.

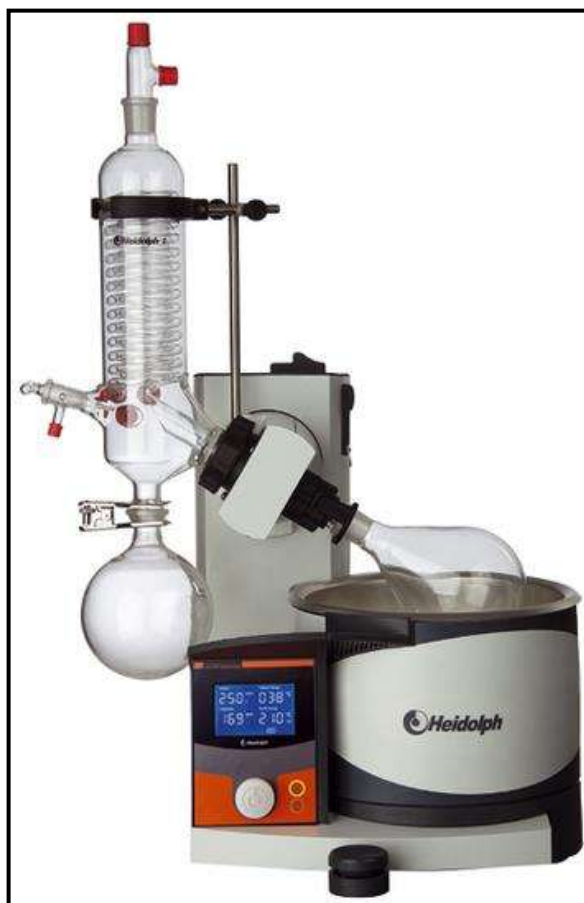


Figura 3.2 Rotavapor utilizado para la evaporación del solvente.

Posteriormente, el sólido sintetizado fue calcinado hasta temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde en una primera etapa fue llevado a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora para eliminar el surfactante y enseguida a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas con una velocidad de calentamiento lento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (con la finalidad de no colapsar la estructura mesoporosa durante la formación cristalina), como se muestra en la Figura 3.3.

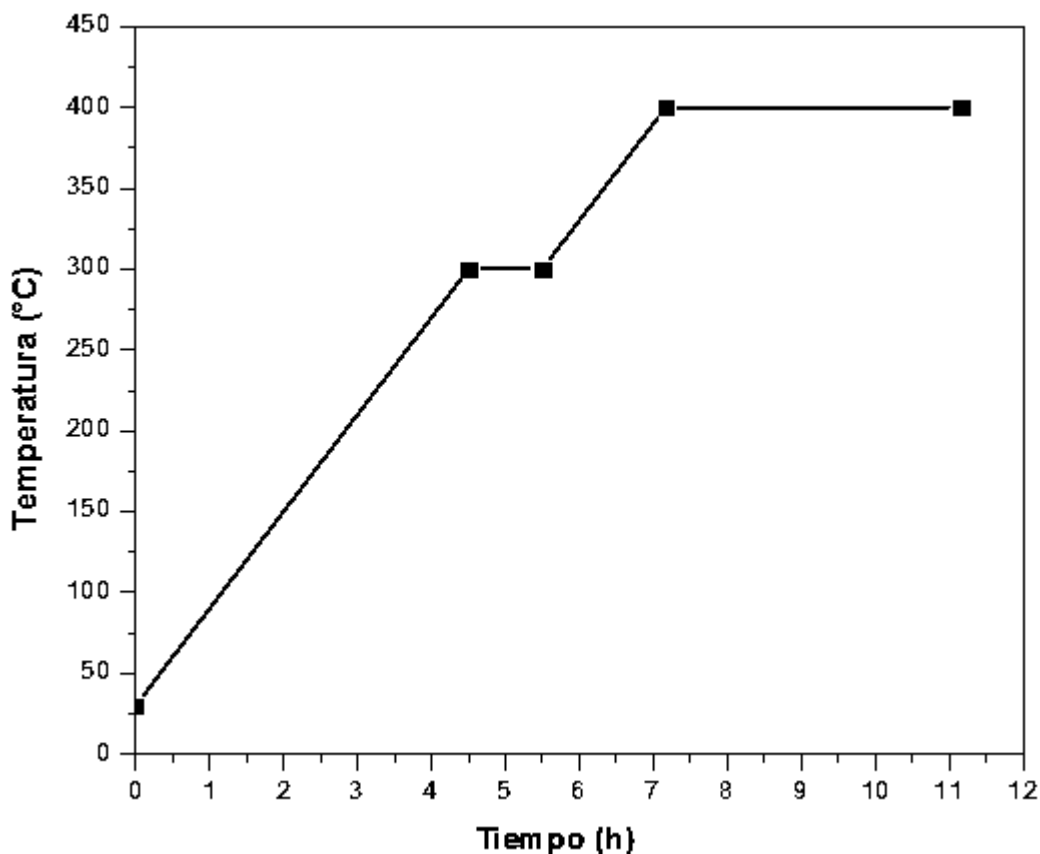


Figura 3.3 Perfil de calcinación para las muestras calcinadas a 400 °C.

3.2 Síntesis de titania mesoporosa dopada con Mo y/o W

Para la síntesis de titania mesoporosa dopada con Mo y/o W, se tiene la siguiente ruta experimental (Figura 3.4). Se utilizó la misma composición molar de reactivos de la sección 3.1 para la síntesis de titania mesoporosa pura. Los iones metálicos de Mo y W fueron obtenidos a partir de sus sales de heptamolibdato de amonio y metatungstato de amonio.

Siguiendo la ruta experimental de la Figura 3.1 para la síntesis de titania mesoporosa, los precursores de Mo o W con porcentajes en peso en los polvos de titania teórica de 1, 2 y 3% fueron adicionados posterior a la adición del surfactante, después se agregó gota a gota el ácido nítrico y la mezcla resultante fue agitada durante 3 horas. Pasado dicho tiempo se suspendió la agitación, el sistema formado fue

secado en rotavapor y finalmente calcinado a 400 °C utilizando el perfil de calcinación de la Figura 3.3.

En la tabla 3.1 se muestra la nomenclatura de las muestras de titania mesoporosa dopadas con distinto porcentaje en peso de iones Mo o W.

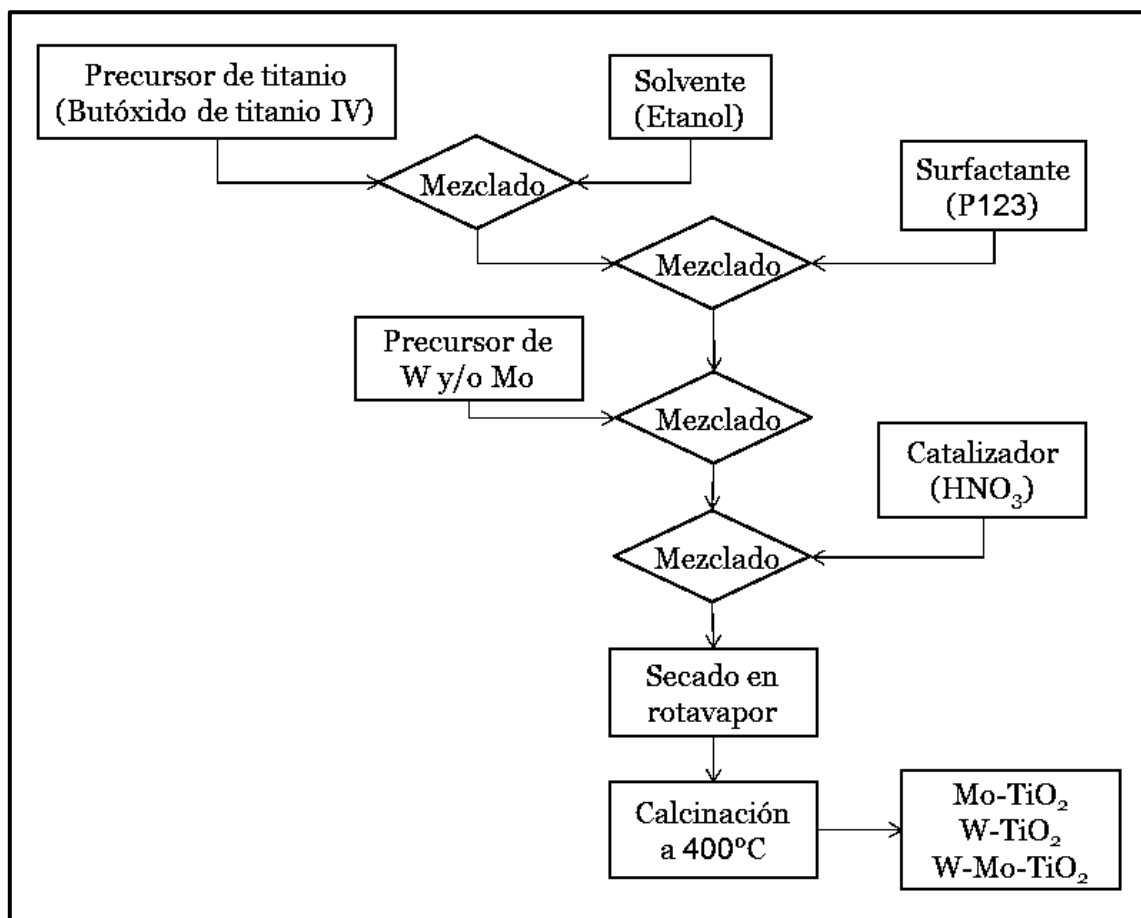


Figura 3.4 Ruta experimental para la síntesis de titania mesoporosa dopada.

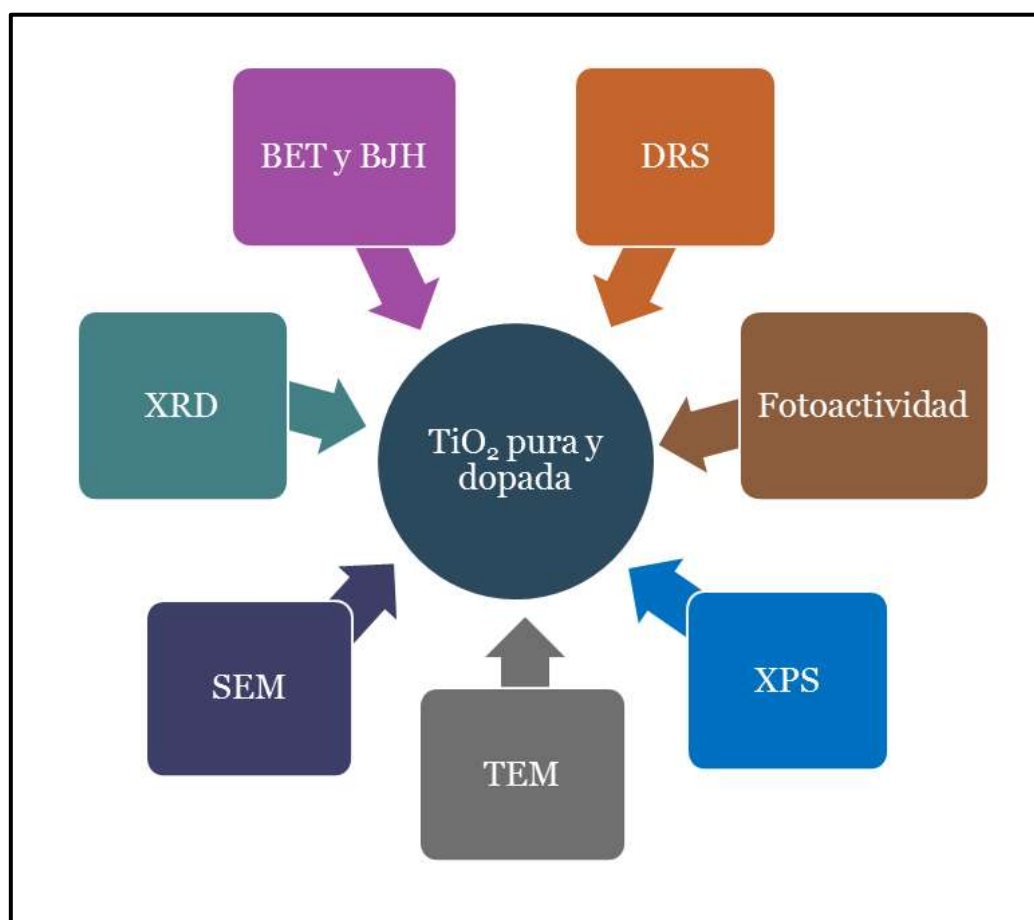
Los porcentajes en peso de Mo o W dopando la mesoestructura de TiO_2 que presenten las mejores propiedades fotocatalíticas, serán considerados para sintetizar titania mesoporosa con dopaje bimetalico Mo-W, denotado como DMXWX de acuerdo a la ruta experimental de la Figura 3.4.

Tabla 3.1 Muestras de titania mesoporosa dopadas con Mo o W.

% peso de metales	Muestras	
	Con molibdeno	Con tungsteno
1	DM1	DW1
2	DM2	DW2
3	DM3	DW3

3.3 Caracterizaciones

En la Figura 3.5 se muestran las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de los materiales sintetizados.

**Figura 3.5** Técnicas de caracterización utilizadas para los materiales sintetizados.

El área superficial específica y el diámetro promedio de poro de todos los materiales sintetizadas fueron evaluados mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en un Autosorb-1 Quantachrome sorption analyzer. Las muestras fueron primero desgasificadas para remover la humedad y los adsorbentes volátiles a 200 °C por 2 hrs antes de las mediciones de adsorción. El área superficial específica y la distribución de tamaño de poro fueron estimadas por las metodologías BET (*Brunauer–Emmett–Teller*) y BJH (*Barrett–Joyner–Halenda*), respectivamente.

Los patrones de Difracción de Rayos X (XRD) de todas las muestras sintetizadas fueron analizadas utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D8-Advance con una radiación de Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm) para determinar la fase cristalina. El voltaje de aceleración y la corriente aplicada fueron 30 kV y 25 mA, respectivamente. Los difractogramas fueron registrados en un rango 2θ de 20 a 70° en etapas de 0.02°/16 seg. Los tamaños promedios de cristal fueron estimados de acuerdo a la ecuación de Scherrer ($D = k\lambda/S \cos \theta$) en la anchura total a la mitad del pico más intenso (FWHM) de anatasa (101), mientras que la distorsión de la red (ϵ) fue obtenida de $\epsilon = S/4 \tan \theta$, donde D es el tamaño del cristal, k es un factor que depende de la forma cristalina usualmente tomada de 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X, S es el ancho a la altura media del pico de anatasa y θ es el ángulo de difracción.

Los espectros de absorción UV-vis por reflectancia difusa (DRS) de los fotocatalizadores fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 equipado con una esfera de integración Labsphere RSAPE-20. Las energías de banda prohibida de los materiales sintetizados fueron estimadas por la función de Kubelka-Munk.

El tamaño de partícula cristalina y propiedades morfológicas de las muestras fueron examinadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en un equipo JEOL-2100 operado a 200 kV equipado con un filamento de LaB6 y Microscopía

Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL JSM-6510LV con un voltaje de aceleración de 20 kV.

Para determinar los estados de oxidación de los elementos químicos en la superficie de los materiales sintetizados, se realizó Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) en un espectrómetro JEOL JPS-9200 utilizando Al K α como fuente de rayos X. Todas las energías de enlace determinadas fueron referidas a la energía de 284.6 eV correspondiente al pico de C 1s.

Los estudios de oxidación fotocatalítica del 4-clorofenol (4CF) se llevaron a cabo en un reactor batch con capacidad de 70 ml como volumen total de reacción. La concentración inicial del 4CF fue de 20 ppm (15.56×10^{-5} M). La temperatura dentro del reactor se mantuvo constante a 25 °C. El pH inicial de la solución de 4CF fue ajustado a un valor de 2 con una solución de HCl 3M. La fuente de radiación fue suministrada por una lámpara UV con emisión de longitud de onda a 254 nm e intensidad de 4500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La lámpara fue colocada en el centro del reactor con la finalidad de irradiar completamente la solución de 4CF. La carga de catalizador utilizada fue de 0.2 g/L y se mantuvo una agitación constante de 1000 rpm. La reacción se inició al encender la lámpara UV con un tiempo total de 100 min. Fueron tomadas alícuotas de 1.5 ml cada 20 min y posteriormente fueron centrifugadas a 13000 rpm por 10 min para remover las partículas de catalizador antes de los análisis.

La concentración del 4CF con respecto al tiempo de reacción fue analizada mediante espectroscopía UV-vis midiendo la absorbancia a 280 nm correspondiente a la absorción máxima del 4CF. Las mediciones fueron determinadas con un espectrofotómetro UV-vis Lambda 25 (Perkin-Elmer) en un rango de longitud de onda de 200-360 nm. Las concentraciones se obtuvieron a partir de una curva de calibración de 0 a 30 ppm con un coeficiente de determinación de $r^2 = 0.9998$ y una pendiente de $\epsilon b = 0.0116$ de acuerdo a la ley de Beer-Lambert.

La mineralización del 4CF fue determinada utilizando un analizador de carbón orgánico total (TOC-L, Shimadzu).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de técnicas de caracterización realizadas a las muestras sintetizadas de titania mesoporosa pura, dopada y codopada con cationes metálicos molibdeno (Mo) y tungsteno (W) por el método EISA. Estas técnicas de caracterización corresponden a adsorción-desorción de N₂, XRD, DRS, Raman, TEM, SEM, XPS y fotoactividad.

4.1 Titania dopada con Mo o W

4.1.1 Adsorción-desorción de N₂ (BET y BJH)

Las propiedades texturales de la titania mesoporosa puro y dopada con iones W o Mo de acuerdo al método de síntesis, se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Área superficial específica y tamaño de poro promedio para las muestras de titania mesoporosa puro y dopada con cationes Mo o W.

Muestra	% Peso W	% Peso Mo	Área superficial específica promedio (m ² /g)	Diámetro de poro promedio (nm)
Sin catión dopante				
SD	---	---	144	6.1
Dopada con catión Mo				
DM1	---	1	151	6.1
DM2	---	2	161	6.1
DM3	---	3	163	6.1
Dopada con catión W				
DW1	1	---	151	6.1
DW2	2	---	160	4.6
DW3	3	---	179	4.6

De acuerdo a los resultados de la Tabla 1, se puede observar que al incorporar cationes dopantes (W o Mo) en la titania mesoporosa se incrementa el área superficial específica con respecto a la titania pura (muestra SD) a partir del método de síntesis, la cual presentó área superficial de $144 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro promedio de poro de 6.1 nm .

Las muestras dopadas con catión Mo exhibieron áreas superficiales de hasta $163 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestra DM3). El incremento en porcentaje en peso de catión Mo incrementa el área superficial específica, pero mantiene constante el diámetro promedio de poro en 6.1 nm . En cambio, las muestras dopadas con catión W exhibieron áreas superficiales de hasta $179 \text{ m}^2/\text{g}$ (muestra DW3). De igual manera, se observa un incremento en el área superficial específica por incremento en el porcentaje en peso de catión W, pero en este caso el diámetro promedio de poro disminuye de 6.1 nm a 4.6 nm a partir del 2% en peso de W. Esta tendencia sugiere que un incremento en el contenido de dopante dentro de la estructura del TiO_2 podría incrementar el área superficial y reducir el diámetro de poro debido a que el crecimiento cristalino se ve disminuido [76] (ver sección 4.2).

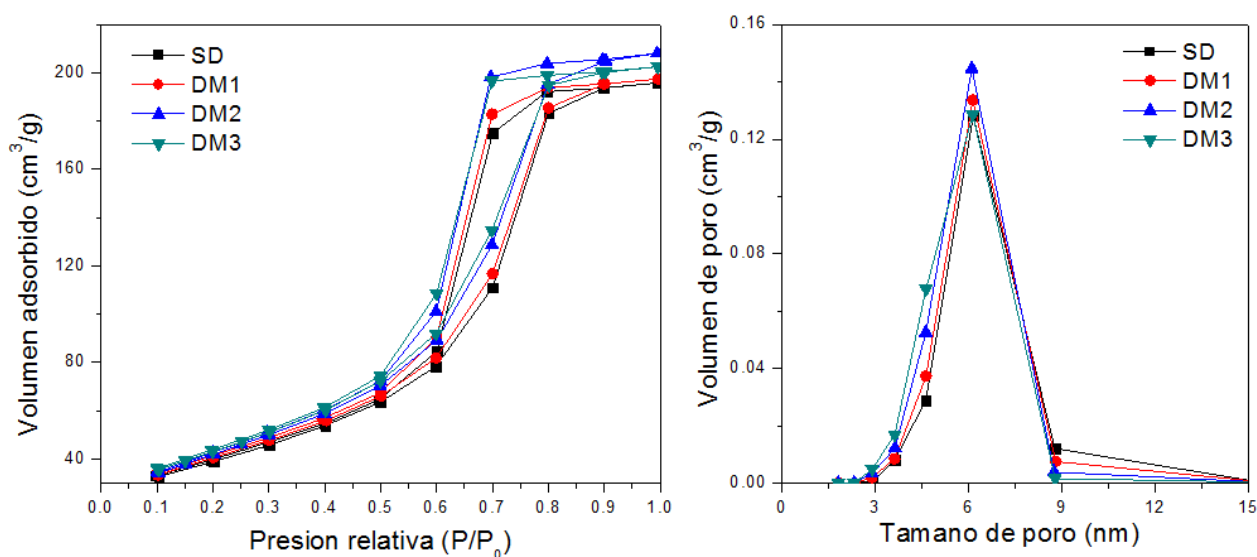


Figura 4.1 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con molibdeno.

Todas las muestras presentaron diámetro de poro unimodal con isoterma tipo IV y ciclos de histéresis H_2 , lo cual indica que los materiales son de naturaleza mesoporosa. Además, el ciclo de histéresis H_2 es debido a la presencia de poros no uniformes y ubicado en la región de presión relativa alta de 0.5 a 0.9 es relacionado con grandes canales de poros. En las Figuras 4.1 y 4.2, se muestran las isotermas y distribución de tamaño de poro para las muestras de titania dopadas con catión Mo y W, así como la muestra de titania sin dopante.

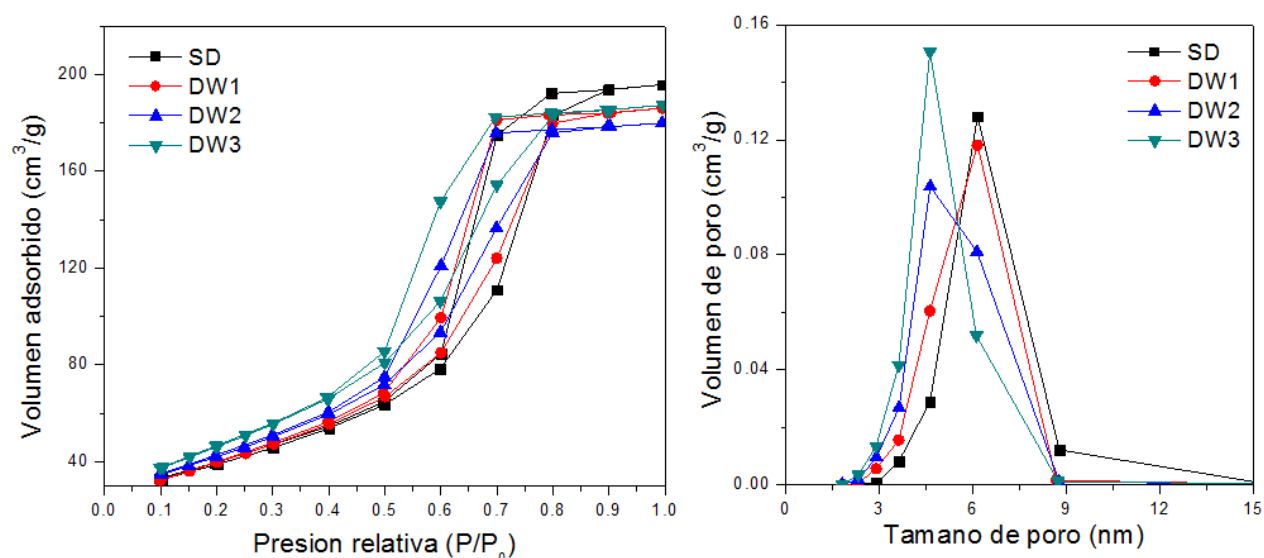


Figura 4.2 Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con tungsteno.

4.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestran los patrones de difracción de las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con molibdeno o tungsteno.

Los patrones de difracción de todas las muestras exhibieron difracciones características de la fase cristalina anatasa en 2θ de 25° , 38° , 48° , 54° , 55° y 63° correspondiente a los planos (101), (004), (200), (105), (211) y (204) respectivamente [77]. El tamaño de cristal promedio para las muestras de titania pura y dopadas con molibdeno o tungsteno se muestran en la Tabla 4.2. Estos resultados fueron estimados usando la ecuación de Scherrer y el FWHM de la reflexión (101) de la anatasa.

De la Figura 4.3 puede observarse que la intensidad del pico en la reflexión (101) para las muestras de titania mesoporosa dopadas con distintos porcentajes en peso de molibdeno son muy similares entre sí, lo mismo sucede con la muestra de titania mesoporosa sin dopante (muestra SD), lo cual sugiere que presentan similitud en cristalinidad aunado a que no perciben especies metálicas, por lo que se puede decir que el molibdeno se encuentra disperso en la estructura del TiO_2 .

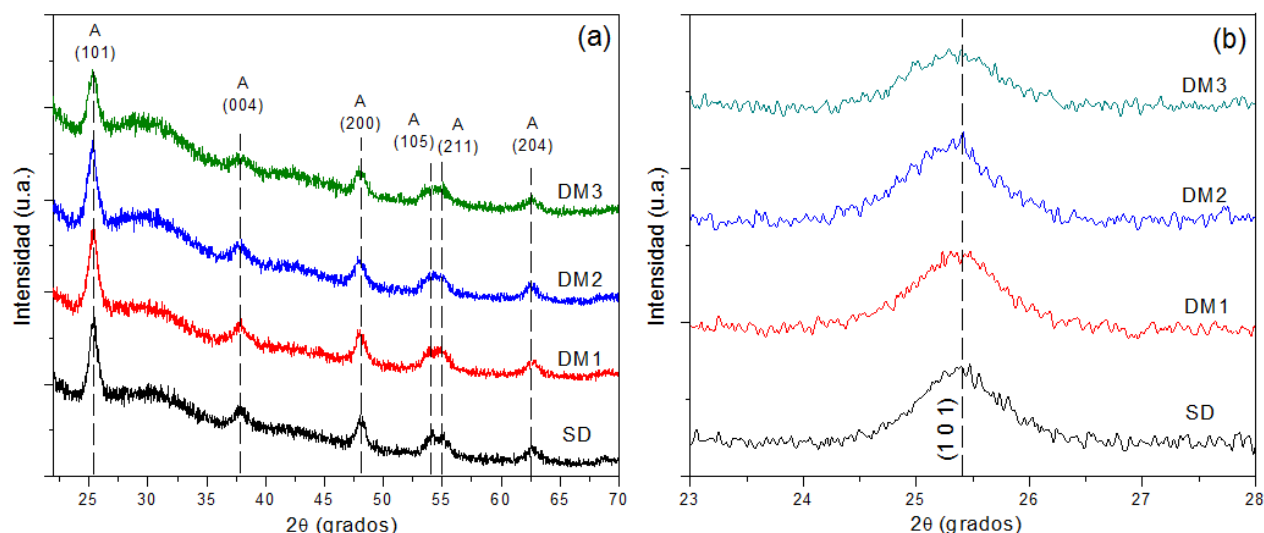


Figura 4.3 (a) Patrones de difracción (b) perfiles de difracción en el plano (101) para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con molibdeno.

En la Figura 4.4 puede observarse que la intensidad del pico en la reflexión (101) para las muestras de titania mesoporosa dopadas con distintos porcentajes en peso de tungsteno, son menores comparadas con la muestra de titania mesoporosa sin dopante. El aumento en porcentaje en peso de ion dopante tungsteno reduce el tamaño promedio del cristal de acuerdo a los resultados de la Tabla 4.2, con valores desde 6.1 a 8.1 nm. El TiO_2 de referencia (P25) consiste de fases cristalinas anatasa y rutilo con tamaño cristalino de 32 nm y área superficial específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ [78].

La intensidad del pico de difracción (101) disminuye para algunas muestras dopadas en comparación con la muestra de TiO_2 puro, lo cual sugiere que se limita la transición de fase y el crecimiento cristalino debido a la incorporación de cationes

dopantes. Esto se observa claramente para las muestras dopadas con W (Figura 4.4a). Observando con detalle el pico (101) (Figura 4.3b y Figura 4.4b) se puede observar un ligero desplazamiento a ángulos menores 2θ comparado con la muestra sin dopante, lo cual es resultado de la incorporación de iones W o Mo dentro de la red del TiO_2 .

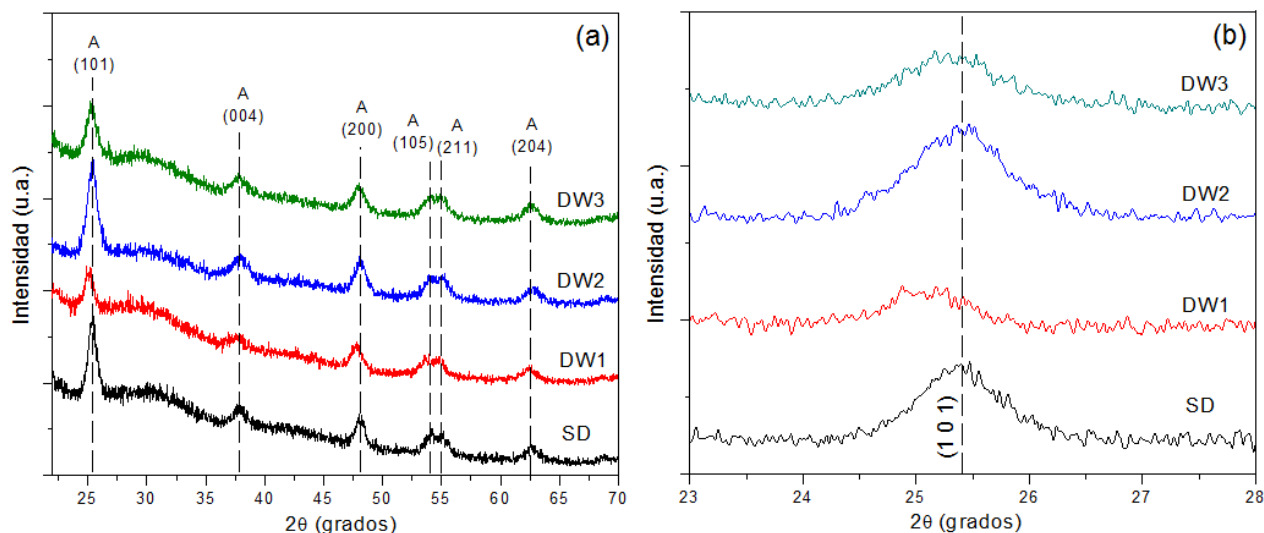


Figura 4.4 (a) Patrones de difracción (b) perfiles de difracción en el plano (101) para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con tungsteno.

Tabla 4.2 Parámetros cristalinos para las muestras de titania mesoporosa pura y dopada con molibdeno o tungsteno.

Muestra	% Peso dopante	Tamaño de cristal promedio (nm)	(101) Distancia interplanar (nm)	Distorsión de la red cristalina (ϵ)
SD	---	8.6	0.3495	0.0183
DM1	1% Mo	8.1	0.3527	0.0196
DM2	2% Mo	8.6	0.3504	0.0183
DM3	3% Mo	7.7	0.3519	0.0205
DW1	1% W	7.4	0.3577	0.0217
DW2	2% W	8.1	0.3511	0.0195
DW3	3% W	6.1	0.3486	0.0255

Debido a que los radios iónicos del W^{6+} (0.060 nm) [79] y Mo^{6+} (0.062 nm) [80] son muy similares al del Ti^{4+} (0.0605 nm) [81], estos pueden reemplazar al Ti en la red y existir en posiciones sustitucionales en lugar de posiciones intersticiales [82]. Además, el incremento en la distorsión de la red cristalina es otra característica debida al dopaje,

que puede ser confirmado por los resultados en la Tabla 4.2. Las muestras DW3 y SD exhibieron tamaños de cristal de 6.1 nm y 8.6 nm respectivamente, pero la muestra DW3 presentó 28% mayor distorsión de la red que la muestra SD. Por lo tanto, la baja cristalinidad es relacionada con mayor distorsión causada por el incremento del dopaje.

4.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Todas las muestras fueron analizadas por espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis para estimar su energía de ancho de banda utilizando la función de Kubelka-Munk con la finalidad de obtener el coeficiente de absorción (α) a partir de la reflectancia difusa,

$$\alpha \approx (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K/S \quad (4.1)$$

donde K y S son los coeficientes de absorción y dispersión, y la reflectancia R_{∞} es igual a $R_{\text{muestra}}/R_{\text{referencia}}$. El valor de $(\alpha h\nu)^2$ extrapolado a 0 corresponde a la energía del ancho de banda (Figura 4.5 y Figura 4.6).

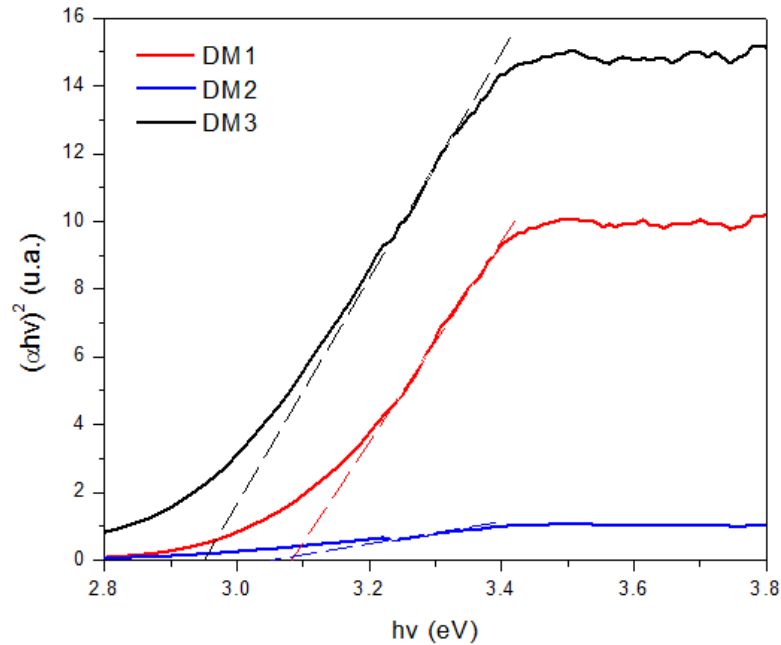


Figura 4.5 Gráficos Tauc a partir de la función de Kubelka-Munk para las muestras de titania dopadas con molibdeno.

La Figura 4.5 presenta los gráficos Tauc para la determinación del ancho de banda prohibida a partir de la función de Kubelka-Munk de las muestras de titania dopadas con molibdeno. Estas muestras exhibieron un claro desplazamiento hacia el rojo del ancho de banda. El incremento en el contenido de iones Mo disminuye la energía de ancho de banda a un valor de 2.95 eV (muestra DM3). Cuando la titania es dopada con metales de transición tipo “n” como iones Mo, ocurre una transición de transferencia de carga entre los orbitales “d” del dopante y los estados del TiO_2 justo debajo de la banda de conducción logrando desplazar el espectro de absorción dentro de la región visible [18].

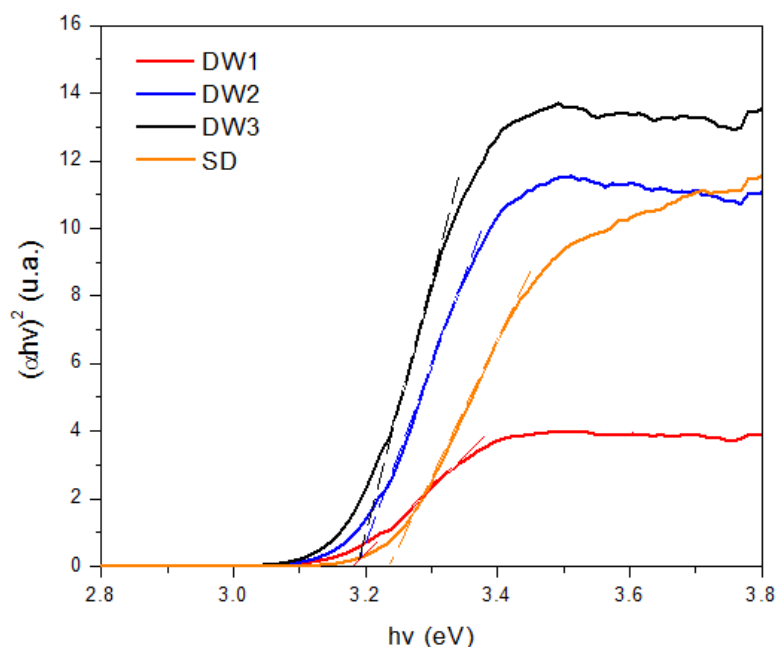


Figura 4.6 Gráficos Tauc a partir de la función de Kubelka-Munk para las muestras de titania dopadas con tungsteno.

La Figura 4.6 muestra los gráficos Tauc de las muestras de titania dopadas con tungsteno y la muestra de TiO_2 puro. La muestra no dopada exhibió un valor de ancho de banda de 3.23 eV, el cual corresponde con el valor reportado en la literatura para la anatasa pura de 3.20 eV [83]. El dopaje de titania con iones tungsteno no modificó significativamente la absorción del TiO_2 en la región visible y esto puede ser debido a que los orbitales W 5d se encuentran localizados dentro de la banda de conducción Ti 3d [84]. Cabe destacar que el método de síntesis utilizado, el tratamiento térmico

aplicado y el tipo de precursores empleados son parámetros clave para obtener materiales de TiO₂ dopados con absorción dentro de la región visible [85]. Además, las muestras de W-TiO₂ y TiO₂ exhibieron un color blanco muy similar, mientras que las muestras de Mo-TiO₂ presentaron un color gris claro.

En la Tabla 4.3 se muestran las energías de banda prohibida determinadas por los gráficos Tauc (ecuación 4.1) y la longitud de onda correspondiente a partir de la constante de Max Plank $\lambda(\text{nm}) = 1239.84/E(\text{eV})$, para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con distintos porcentajes en peso de iones molibdeno y tungsteno.

Tabla 4.3 Energías de banda prohibida y longitud de onda correspondiente para las muestras de titania mesoporosa pura y dopadas con molibdeno o tungsteno.

Muestra	% Peso W	% Peso Mo	Ancho de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente (nm)
Sin dopante				
SD	---	---	3.23	384
Dopada con Mo				
DM1	---	1	3.08	403
DM2	---	2	3.05	407
DM3	---	3	2.95	420
Dopada con W				
DW1	1	---	3.19	389
DW2	2	---	3.19	389
DW3	3	---	3.18	390

4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras con los menores porcentajes en peso de catión dopante molibdeno o tungsteno, así como la muestra de titania mesoporosa pura a través del método de síntesis fueron caracterizadas mediante SEM.

En la Figura 4.7 y Figura 4.8 se puede observar la morfología de las muestras de titania mesoporosa dopadas con 1% en peso de molibdeno o tungsteno, respectivamente. Las muestras dopadas mostraron partículas con formas irregulares y tamaños variados entre 50 y 80 μm . Además puede observarse el análisis EDS para la determinación de la composición elemental de la superficie, cuyos porcentajes en peso de ambos cationes dopantes se aproximan al valor teórico del 1% en peso.

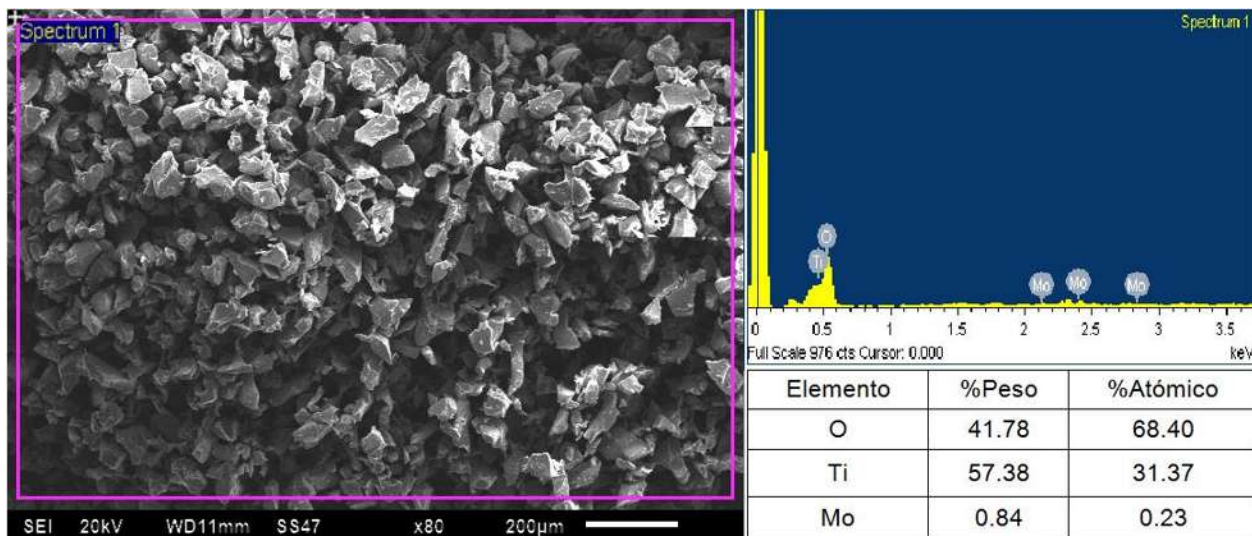


Figura 4.7 Micrografía de barrido electrónico de la muestra de titania mesoporosa dopada con 1% peso de molibdeno.

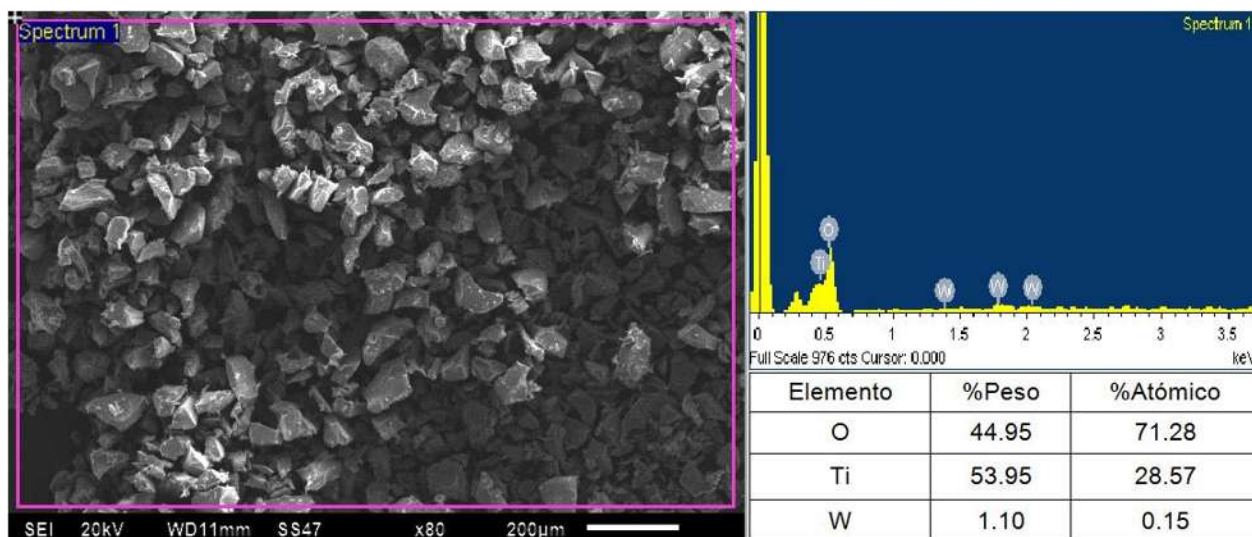


Figura 4.8 Micrografía de barrido electrónico de la muestra de titania mesoporosa dopada con 1% peso de tungsteno.

En la Figura 4.9 se puede observar la morfología de la muestra de titania mesoporosa pura. Esta muestra presentó partículas con formas irregulares, pero menos uniformes y más pequeñas, entre 20 y 80 μm , comparada con las muestras dopadas. En la figura se puede observar el análisis EDS para determinar la composición elemental de la superficie, cuya composición es similar a las presentadas en las muestras de titania dopada.

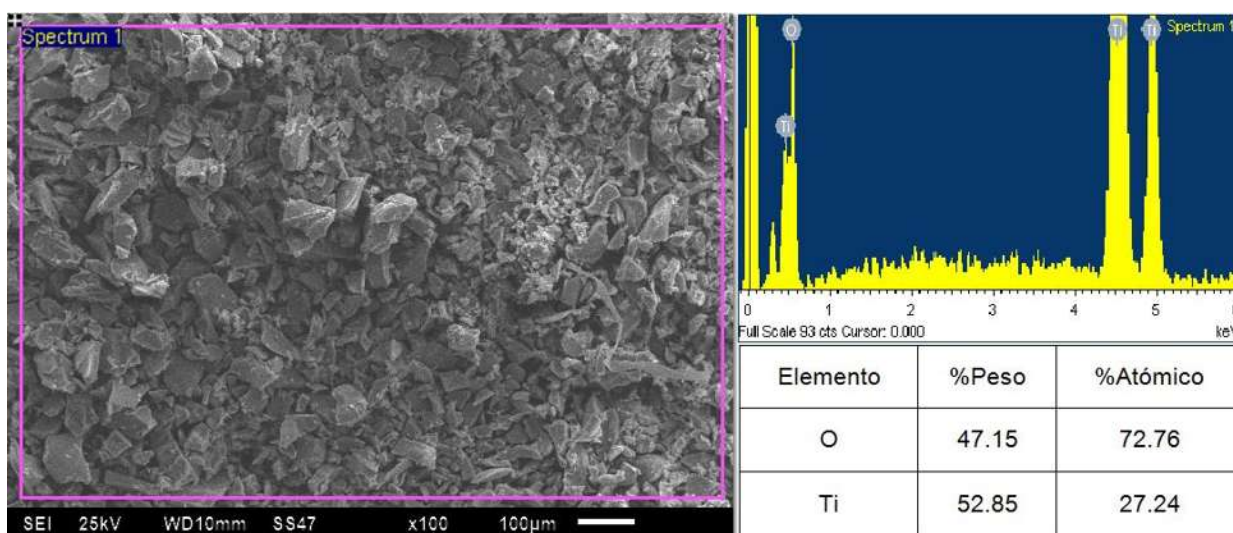


Figura 4.9 Micrografía de barrido electrónico de la muestra de titania mesoporosa pura.

4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 4.10, Figura 4.11 y Figura 4.12 se presentan las micrografías de transmisión con sus patrones SAED (insertados) y las micrografías de transmisión de alta resolución de las muestras de titania dopadas con 1% en peso de catión molibdeno o tungsteno (muestras DM1 y DW1), así como de la muestra sin dopante (muestra SD) respectivamente. Se puede observar claramente que los materiales consisten de finos cristales con tamaños que van de 7-9 nm, los cuales son consistentes con los resultados por XRD determinados con la ecuación de Scherrer. Además, los patrones SAED muestran una secuencia de anillos Debye que corresponden con los planos

cristalinos de la fase anatasa. La muestra SD exhibió anillos más definidos debido a que el dopaje con iones W o Mo inhibe el crecimiento cristalino [86]. La distancia de 0.35 nm medida entre las dos líneas paralelas en todas las figuras coincide con el valor de 0.352 nm que corresponde al plano (101) de la fase anatasa de la titania, lo cual indica que este plano es la dirección de crecimiento preferencial de los nanocristales.

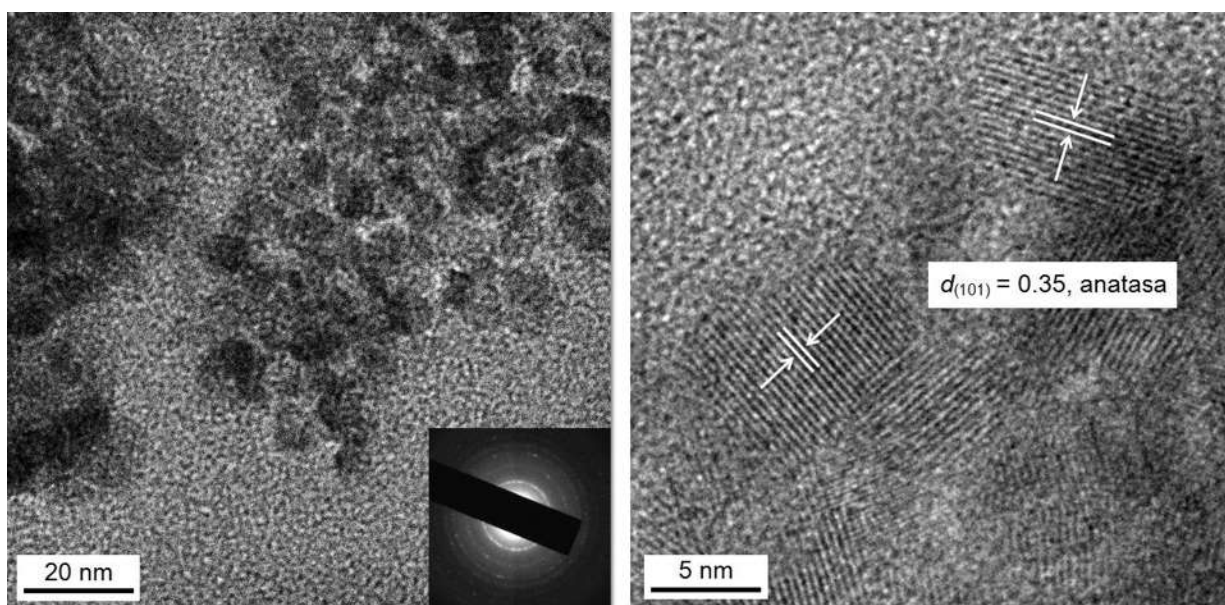


Figura 4.10 Imágenes TEM, patrones SAED (insertado) e imágenes HRTEM de la muestra DM1.

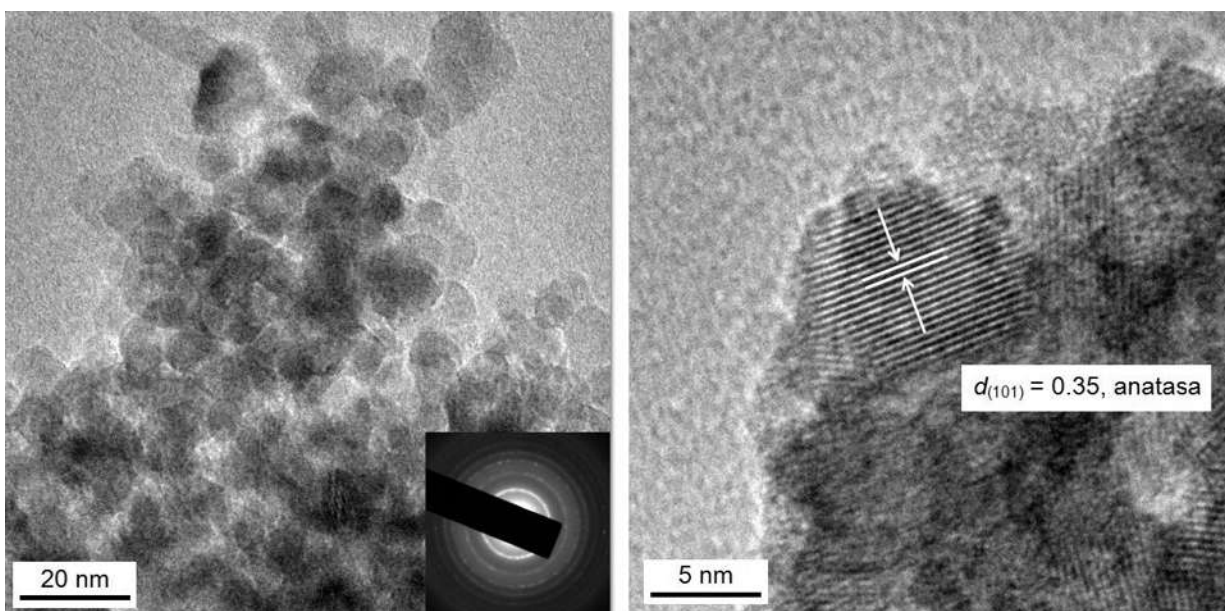


Figura 4.11 Imágenes TEM, patrones SAED (insertado) e imágenes HRTEM de la muestra DW1.

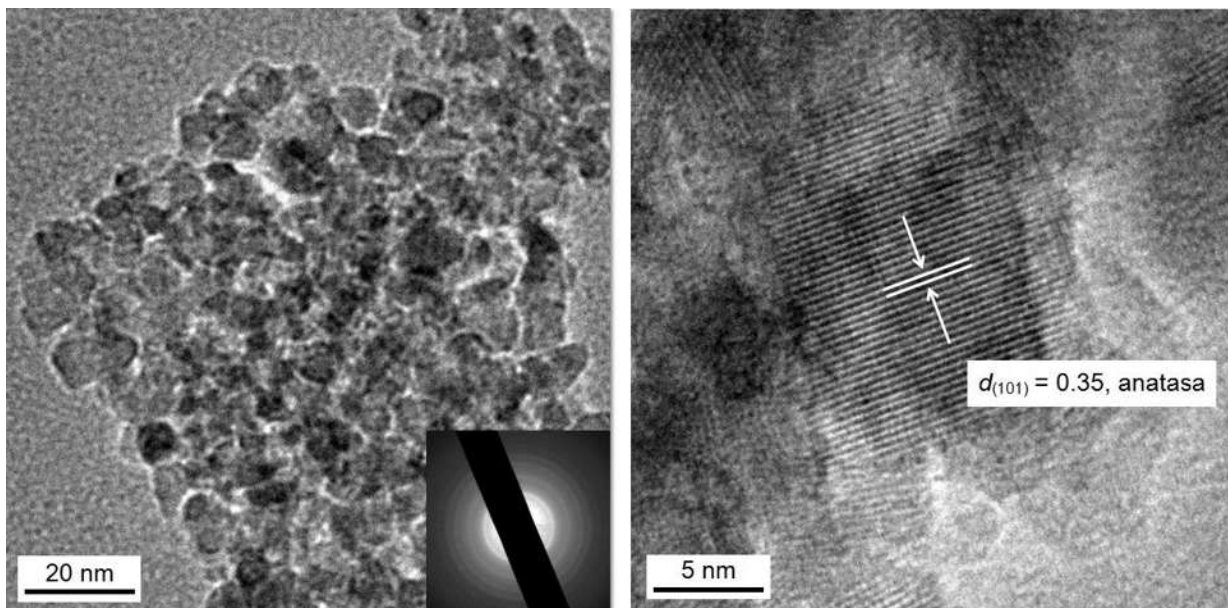


Figura 4.12 Imágenes TEM, patrones SAED (insertado) e imágenes HRTEM de la muestra SD.

4.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para determinar el estado de oxidación de las especies presentes en la superficie de las muestras de TiO_2 dopadas con Mo o W, se llevaron a cabo mediciones por XPS y así se determinaron las energías de enlace (BE) del Ti 2p, O 1s, Mo 3d y W 4f.

En la Figura 4.13 se muestra el espectro XPS del Ti 2p. Los picos localizados a energías de enlace de 458.1 eV y 463.8 eV corresponden a los estados electrónicos de Ti 2p 3/2 y Ti 2p 1/2 respectivamente, los cuales son consistentes con los valores de las especies Ti^{4+} en la red del TiO_2 [87].

El espectro XPS del O 1s que se muestra en la Figura 4.14 se forma por la contribución de dos picos, el pico localizado a 529.6 eV es asignado a la energía de enlace del O^{2-} en la red del TiO_2 [88] y el pico a 532.1 eV corresponde a grupos hidroxilo superficiales. Los grupos hidroxilo son benéficos para las reacciones de oxidación, ya que actúan como sitios de adsorción de moléculas orgánicas, así como

trampas para los huecos fotogenerados produciendo radicales hidroxilo que atacan directamente la materia orgánica durante las reacciones de fotodegradación [89].

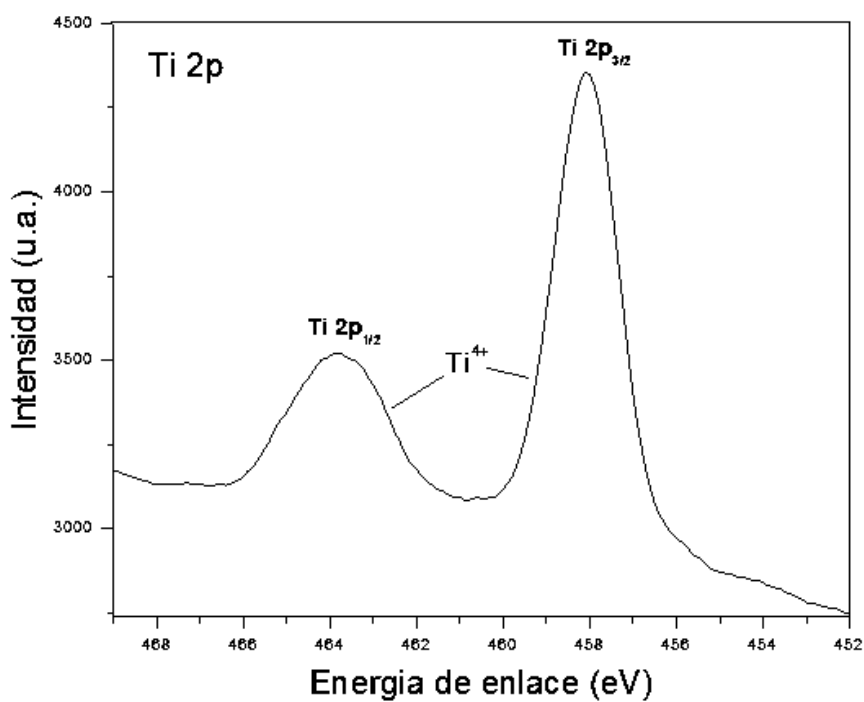


Figura 4.13 Espectro XPS del Ti 2p para las muestras de titania dopadas.

Los picos de Mo 3d 3/2 y Mo 3d 5/2 en la muestra de titania dopada con 1% peso de Mo se muestran en la Figura 4.15. Los rangos de energía de enlace del electrón Mo 3d en el espectro, muestran la presencia de dos picos a 232.2 eV y 235.3 eV característicos para el ion Mo^{6+} [90]. Las otras señales de energía de enlace en 231.3 eV y 234.3 eV son atribuidos al ion Mo^{5+} (ver Tabla 4.4) [91]. El porcentaje de Mo^{6+} y Mo^{5+} en el TiO_2 es 75.3% y 24.7%, respectivamente.

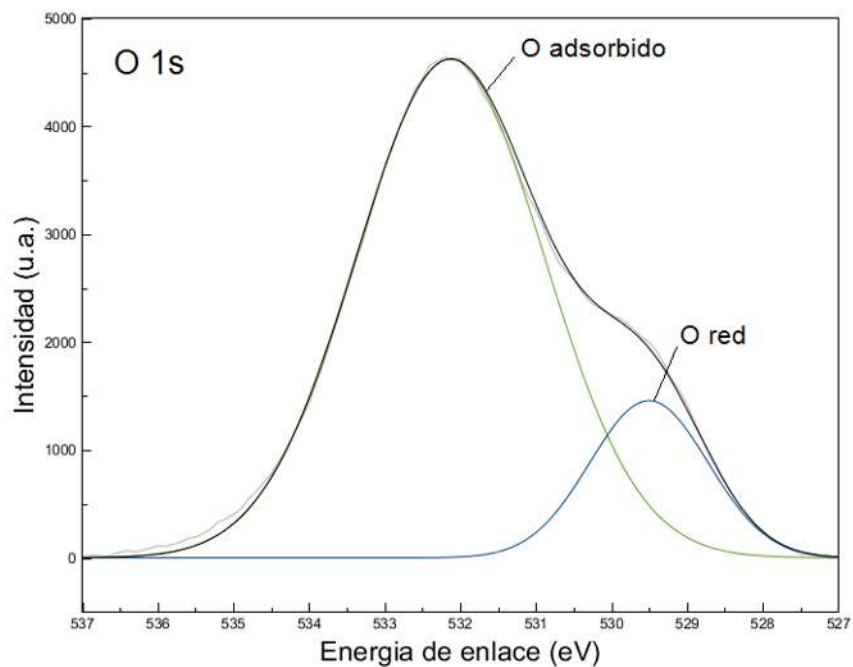


Figura 4.14 Espectro XPS del O 1s para las muestras de titania dopadas.

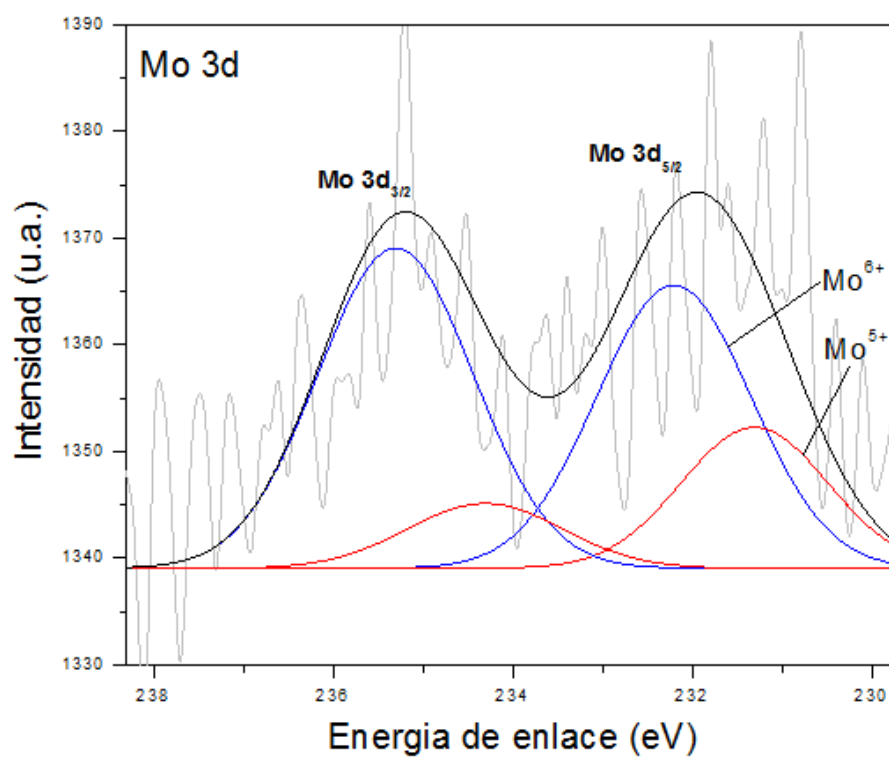


Figura 4.15 Espectro XPS del Mo 3d para la muestra DM1.

En la Figura 4.16 se muestra el espectro XPS en la región W 4f para la muestra DW1. Pueden observarse dos componentes a 35.9 eV y 34.7 eV que corresponden al estado W 4f 7/2 en las formas W⁶⁺ y W⁵⁺ (ver Tabla 4.5) [92]. La relación del área de los picos es 5.5:1.0, por lo que el porcentaje de W⁶⁺ es 84.7% y de W⁵⁺ es 15.3%, esto significa que la mayoría de iones W existen en el TiO₂ como W⁶⁺ y una pequeña parte como W⁵⁺.

Tabla 4.4 Energías de enlace obtenidas del espectro XPS para la muestra DM1.

Región del fotoelectrón	Energía de enlace (eV)	Especie química presente
Ti 2p3/2	458.1	Ti ⁴⁺
Ti 2p1/2	463.8	Ti ⁴⁺
O 1s	529.6	O ²⁻
O 1s	532.1	OH ⁻
Mo 3d5/2	232.2	Mo ⁶⁺
Mo 3d3/2	235.3	Mo ⁶⁺
Mo 3d5/2	231.3	Mo ⁵⁺
Mo 3d3/2	234.3	Mo ⁵⁺

Tabla 4.5 Energías de enlace obtenidas del espectro XPS para la muestra DW1.

Región del fotoelectrón	Energía de enlace (eV)	Especie química presente
Ti 2p3/2	458.1	Ti ⁴⁺
Ti 2p1/2	463.8	Ti ⁴⁺
O 1s	529.6	O ²⁻
O 1s	532.1	OH ⁻
W 4f7/2	34.7	W ⁵⁺
W 4f7/2	35.9	W ⁶⁺

Todas las señales que se muestran en la Figura 4.18 y Figura 4.19 son características de la incorporación sustitucional del catión Mo y W en la estructura

anatasa de la titania. Además, la existencia de iones Mo^{5+} y W^{5+} implican la presencia de vacancias de oxígeno debido a la incorporación de cationes dopantes.

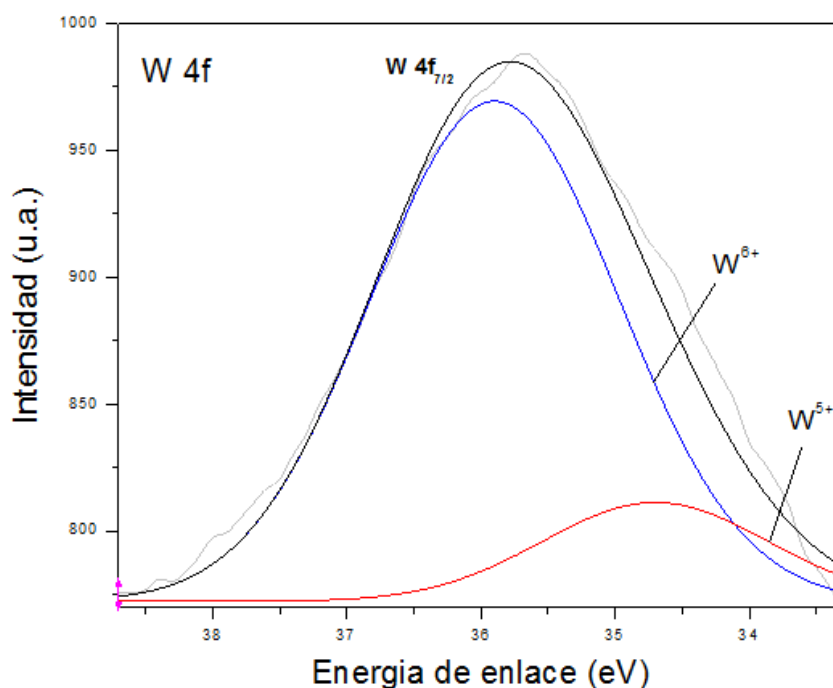


Figura 4.16 Espectro XPS del W 4f para la muestra DW1.

4.1.7 Actividad fotocatalítica

Todos los materiales sintetizados fueron evaluados en la degradación fotocatalítica del 4CF y el material comercial Degussa P25 fue utilizado como catalizador de referencia. En la Figura 4.17 se muestran los perfiles de degradación fotocatalítica sobre el TiO_2 dopado, TiO_2 puro (muestra SD) y Degussa. Todas las muestras sintetizadas exhibieron mayor porcentaje de degradación que Degussa P25 después de 100 min de reacción fotocatalítica. En los resultados no se puede observar con claridad una relación directa entre el porcentaje de degradación y el área superficial específica de las muestras dopadas con diferente porcentaje en peso de cationes Mo o W, pero sí una relación con el contenido en peso de dopaje. La muestra DM1 con 1% peso de catión Mo logró el 95% de degradación del 4CF, mientras que la muestra DM3 con 3% peso degradó solo el 73%, como se muestra en la Figura 4.17a.

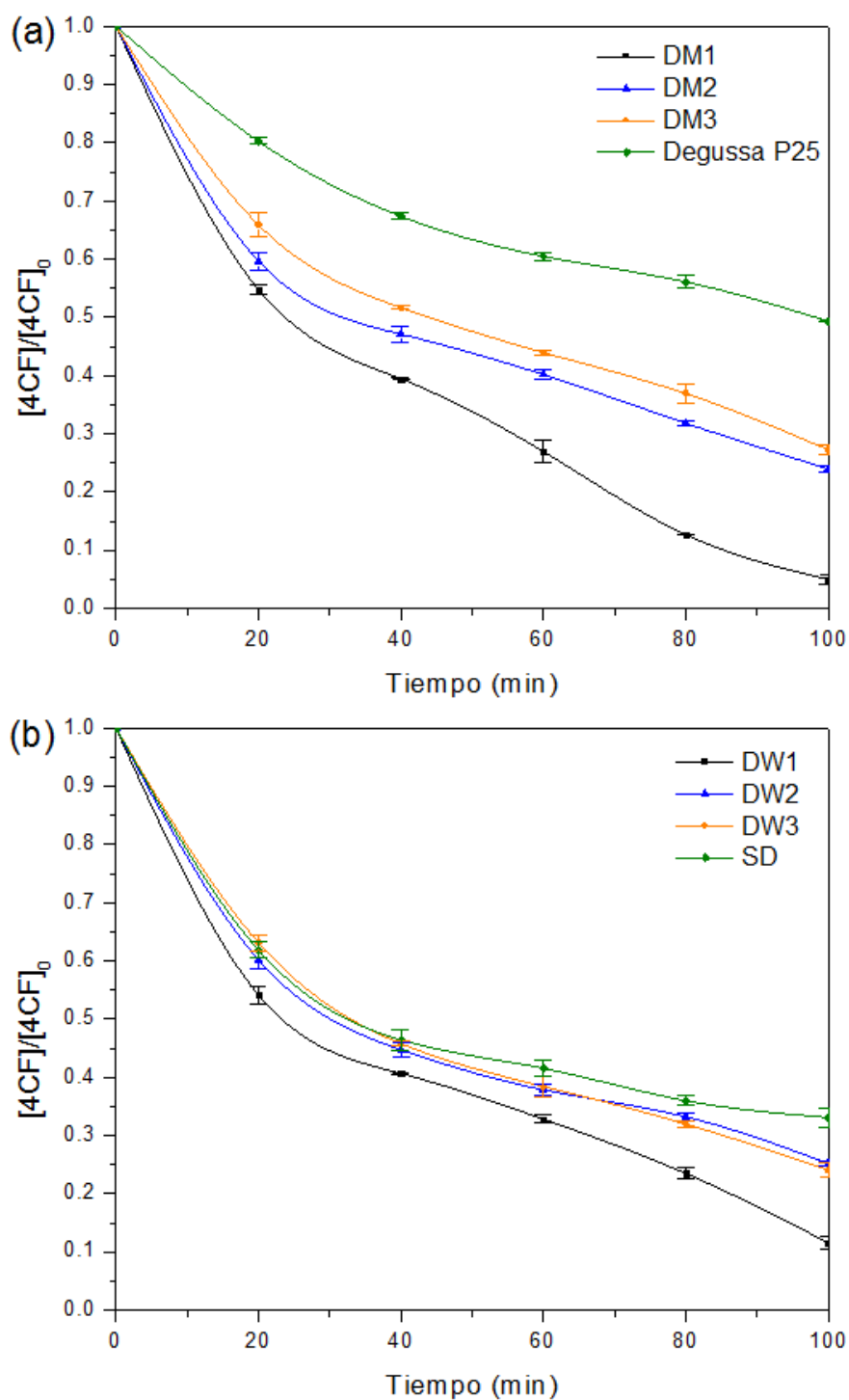


Figura 4.17 Perfiles de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol sobre (a) muestras de TiO₂ dopadas con Mo y Degussa P25 (b) muestras de TiO₂ dopadas con W y TiO₂ puro. $[4CF]_0=15.56 \times 10^{-5}$ M, $C_{cat}=0.2$ g/L, $pH_0=2$, $T_{cte}=25^\circ\text{C}$.

La misma tendencia se observa para las muestras de TiO₂ dopadas con W (ver Figura 4.17b). Las muestras de TiO₂ dopadas con diferentes cantidades de catión W presentaron perfiles similares de degradación, pero la muestra dopada con 1% peso presentó la mayor degradación en aproximadamente 88%. Esto indica que existe una concentración óptima para este tipo de iones dopantes en la red del TiO₂, lo que permite incrementar el tiempo de vida de los pares electrón/hueco fotogenerados para migrar a la superficie del catalizador y llevar a cabo las reacciones redox con los sustratos adsorbidos [93]. Bajo irradiación, los electrones excitados son promovidos a la banda de conducción del TiO₂ (ec. 4.2), los cuales pueden ser atrapados por los iones W⁶⁺ y Mo⁶⁺ en la superficie del sólido reduciéndolos a las especies W⁵⁺ y Mo⁵⁺ (ec. 4.3). En este caso, la separación del par de carga es promovida eficientemente y la actividad fotocatalítica es mejorada ya que los iones pueden ser fácilmente reducidos [94], después los electrones pueden ser donados y atrapados por las moléculas de oxígeno adsorbidas en la superficie del TiO₂ [95] o por la benzoquinona (BQ) para formar hidroquinona (HQ) (principales especies formadas durante la degradación del 4-CF) [96] y finalmente regresar a W⁶⁺ y Mo⁶⁺ (ecs. 4.4 y 4.5) (ver Figura 4.18).



Estos procesos no solo disminuyen la velocidad de recombinación sino que además generan más radicales hidroxilo ([•]OH), los cuales son principales responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos vía oxidación indirecta (ec. 4.11) [97]. Los radicales [•]OH pueden ser formados por dos rutas [98]: (a) los huecos fotogenerados en la banda de valencia reaccionan con el agua adsorbida o con grupos ⁻OH en la superficie del TiO₂ (ecs. 4.6 y 4.7), la cual es la principal ruta de formación de los radicales hidroxilo, (b) vía radical anión superóxido para formar radical hidroperoxil y peróxido de hidrógeno (ecs. 4.8 y 4.9). La oxidación de los compuestos orgánicos puede ser iniciada por los huecos fotogenerados (h⁺) vía oxidación directa (ec. 4.12)

[99, 100], ya que al inicio de la reacción las moléculas están en contacto directo con la superficie de catalizador. Posteriormente, la oxidación de estos productos de degradación es llevada a cabo por los radicales hidroxilos predominantes en solución acuosa. La presencia de este tipo de cationes dopantes incrementa la actividad fotocatalítica como consecuencia de una efectiva separación de los pares electrón-hueco fotogenerados y sin requerir suministro de oxígeno molecular como especie aceptora de electrones.

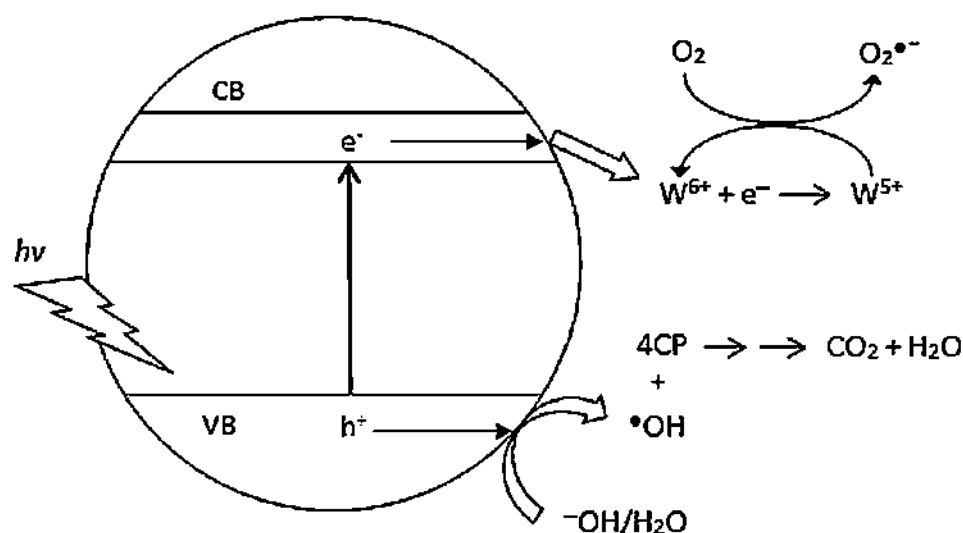
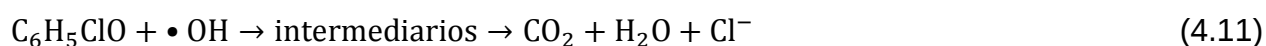


Figura 4.18 Posible mecanismo para la degradación del 4-clorofenol con TiO_2 dopado con W.



Todas estas reacciones son posibles debido a la apropiada posición de las bandas en el TiO_2 (Figura 4.19), lo que permite reacciones de oxidación y reducción simultáneamente [101, 102]. La mayoría de los óxidos metálicos semiconductores

presentan niveles de energía muy similares en la banda de valencia (BV), debido a que se componen principalmente de orbitales atómicos O 2p. Sin embargo, el TiO_2 es considerado el más activo debido a la posición de energía en la banda de conducción (BC), lo que facilita la transferencia de electrones a especiesceptoras. El potencial redox de las especies donadoras de electrones (H_2O adsorbida o grupos hidroxilo superficiales) es más negativo que el potencial de la BV (+2.69 V), por lo que la transferencia electrónica puede llevarse a cabo. Por otra parte, el potencial de las especiesceptoras de electrones (O_2 y iones dopantes W o Mo) es más positivo que el potencial de la BC (-0.51 V) y la transferencia electrónica es posible. Sin embargo, el potencial de las especies dopantes es más positivo que el potencial del O_2 (-0.33 V), por lo que la afinidad y captura electrónica por parte de los iones W y Mo es favorecida.

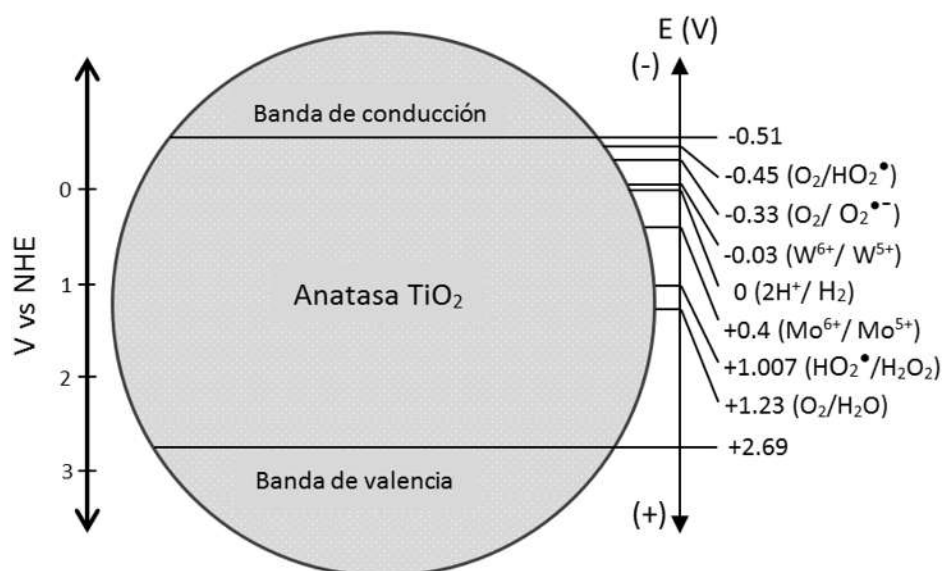


Figura 4.19 Posición de las bandas de energía en la anatasa TiO_2 (banda de valencia y banda de conducción) y potenciales redox.

Cuando el contenido de dopante es relativamente alto, los iones metálicos se convierten en centros de recombinación, porque una vez que están cargados negativamente, los huecos positivos son atraídos y se recombinan con los electrones disminuyendo la actividad fotocatalítica.

La Figura 4.20 muestra el efecto en la carga de dopante sobre la velocidad inicial de remoción y porcentaje de degradación del 4-CF. Se puede observar que los mejores resultados son obtenidos a bajas cantidades de dopaje como se mencionó anteriormente. Las muestras DM1 y DW1 exhibieron velocidades iniciales similares de aproximadamente $46.8 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}_{\text{cat}} \text{ seg}$, pero la muestra DM1 logró 7% mayor degradación que la muestra DW1.

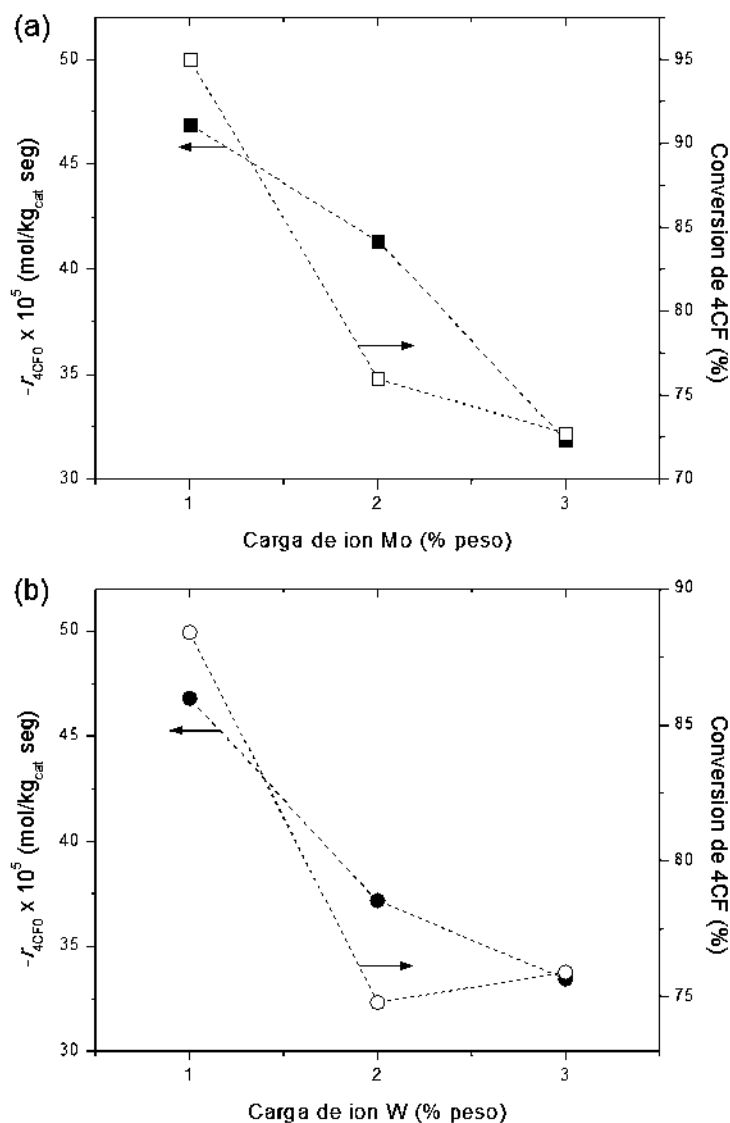


Figura 4.20 Efecto en la carga de dopante (a) Mo o (b) W sobre la velocidad inicial de reacción y porcentaje de degradación final del 4-clorofenol. $[4CF]_0=15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}}=0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0=2$, $T_{\text{cte}}=25^\circ\text{C}$.

La degradación fotocatalítica del 4-clorofenol en medio acuoso se ajustó a una cinética de primer orden:

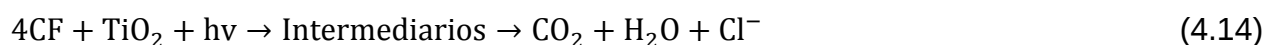
$$\ln \frac{C_{4CF0}}{C_{4CF}} = kt \quad (4.13)$$

La constante cinética de reacción, el tiempo de vida media y el coeficiente de linealización se resumen en la Tabla 4.6. Es importante aclarar que ésta es una constante aparente en la que está incluido el efecto del campo radiante y de la masa del catalizador.

Tabla 4.6 Velocidades iniciales de reacción, porcentajes de remoción, constante cinética aparente, tiempo de vida media y coeficiente de linealización para la degradación del 4-clorofenol con las muestras de TiO₂ puro y dopadas con Mo o W.

Muestra	$-r_{4CF0} \times 10^5$ (mol/kg _{cat} seg)	Degradación 4CF (%)	$k \times 10^2$ (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	r^2
DM1	46.87	95	2.83	24.5	0.96
DM2	41.36	76	1.31	52.8	0.97
DM3	31.83	73	1.20	57.8	0.97
DW1	46.82	88	1.93	35.9	0.96
DW2	37.14	75	1.26	54.9	0.95
DW3	33.44	76	1.34	51.9	0.97
SD	37.17	67	1.04	66.8	0.90
Degussa P25	14.99	51	0.67	102.9	0.97

Con la finalidad de evaluar la completa oxidación del 4-clorofenol por fotocátalisis, fue determinado el carbón orgánico total (TOC) al final de las reacciones para todos los fotocatalizadores como se muestra en la Figura 4.21. La mineralización del compuesto orgánico fue observada de acuerdo a la siguiente ruta general [103]:



La reducción del TOC para el 4CF fue 69% cuando se utilizó la muestra DW1. La muestra DM1 mostró 65% de reducción del TOC mientras que la muestra de TiO₂ sin dopante y Degussa P25 exhibieron 44% y 34%, respectivamente. Esto indica que la foto-oxidación del TiO₂ por dopaje con bajos porcentajes en peso de iones W o Mo no fue solo descomposición, sino también ocurre un proceso de oxidación profunda para mineralizar los compuestos intermediarios presentes. Los perfiles de reducción del carbón orgánico total en función del tiempo de irradiación para estos fotocatalizadores se muestran en la Figura 4.22. Además, las velocidades iniciales de mineralización fueron estimadas y se muestran en la Tabla 4.7. Aunque la muestra DW1 presentó menor degradación que la muestra DM1, ésta mostró la más alta mineralización con una velocidad inicial de $21.82 \times 10^{-6} \text{ kg/kg}_{\text{cat}} \text{ seg}$.

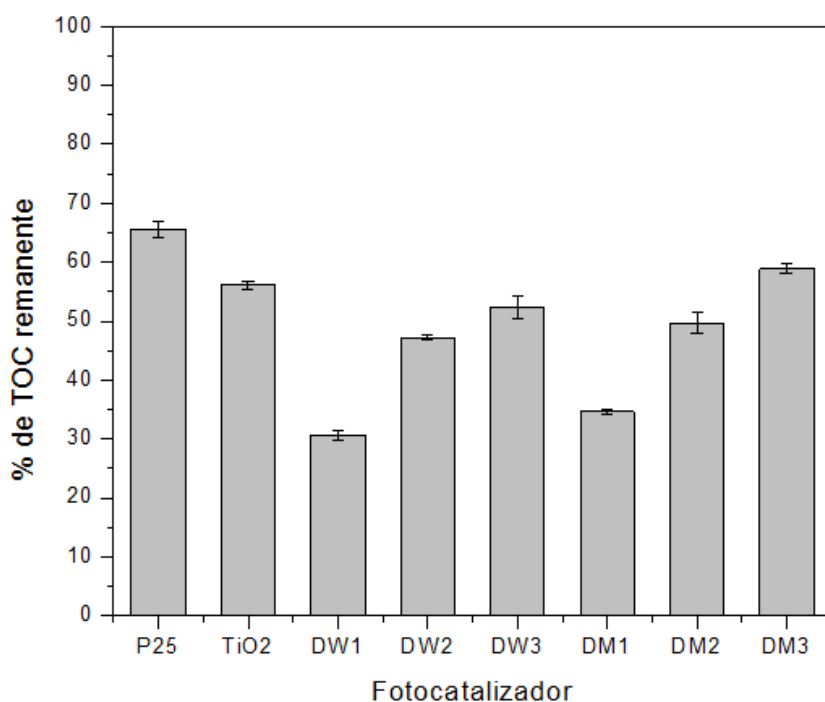


Figura 4.21 Efecto del tipo de fotocatalizador en el porcentaje de TOC remanente después de 100 min de reacción. $[4CF]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

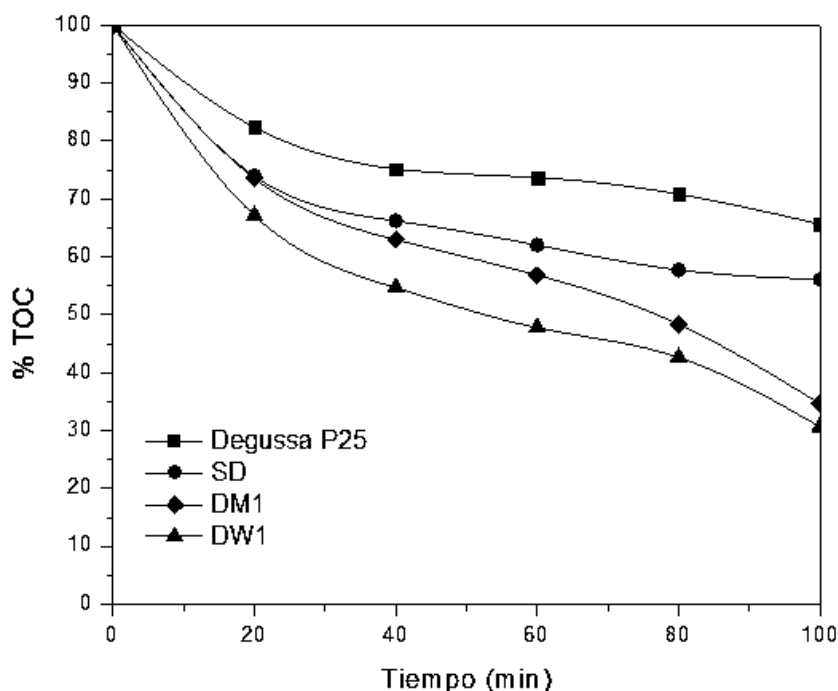


Figura 4.22 Perfiles de reducción en el contenido del carbono orgánico total (TOC) durante la actividad fotocatalítica. $[4CF]_0=15.56 \times 10^{-5}$ M, $C_{cat}=0.2$ g/L, $pH_0=2$, $T_{cte}=25^\circ\text{C}$.

Tabla 4.7 Velocidades iniciales y porcentajes de mineralización del 4-clorofenol.

Muestra	Velocidad de mineralización 4CF x 10^6 (kg/kg _{cat} seg)	Mineralización 4CF (%)
DM1	18.28	65
DW1	21.82	69
SD	19.43	44
Degussa P25	12.19	34

Es importante mencionar que la titania pura mediante el método de síntesis presentó mejor degradación y mineralización del 4CF comparado con el fotocatalizador comercial Degussa P25, debido a su alta área superficial, baja cristalinidad, estructura mesoporosa y presencia de fase anatasa pura [104], pero la ausencia de especiesceptoras de electrones disminuye la actividad fotocatalítica en ambos materiales.

Dado que la mayor actividad fotocatalítica fue obtenida con 1% en peso para ambos cationes dopantes Mo o W, fueron probados catalizadores de TiO_2 cercanos a

este porcentaje en peso (0.5 y 1.5). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.23.

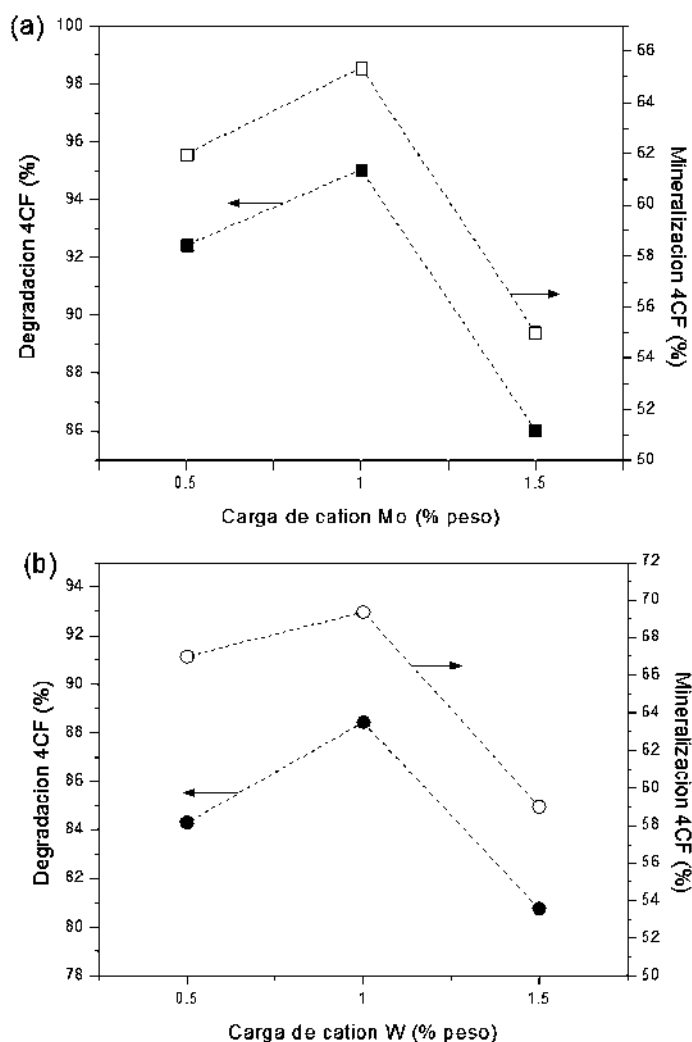


Figura 4.23 Efecto en la carga de dopaje (a) Mo o (b) W sobre la degradación/mineralización del 4-clorofenol. $[4CF]_0 = 15.56 \times 10^{-5}$ M, $C_{cat} = 0.2$ g/L, $pH_0 = 2$, $T_{cte} = 25^\circ\text{C}$.

Se puede observar que al disminuir la carga de dopaje en 0.5% peso, la conversión y mineralización del 4CF es ligeramente menor comparada con las muestras dopadas en 1% peso tanto para las muestras de titania dopadas con Mo o W. Esto sugiere que con un porcentaje en peso inferior al 1%, las cargas fotogeneradas no son atrapadas eficientemente debido a que la cantidad de cationes dopantes es insuficiente para reducir la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados. Por otra parte, al

incrementar la cantidad de dopaje por encima del 1% peso estos se convierten en centros de recombinación disminuyendo la fotoactividad, como se ha mencionado anteriormente. Por lo tanto, la degradación del 4CF se ve mejorada con el incremento en el contenido de dopaje hasta un 1% peso y posteriormente disminuye cuando se excede esta carga óptima [105].

La Figura 4.24 muestra el efecto de la fotólisis y la adsorción con la muestra que mostró la más alta actividad fotocatalítica en términos de la más baja cantidad remanente de TOC después de 100 min de radiación. El efecto de la adsorción fue llevada a cabo solo en la presencia de catalizador sin radiación UV y la fotólisis solo en la presencia de radiación sin catalizador. Ambas se consideran despreciables, ya que no se observó efecto en la remoción del 4-clorofenol.

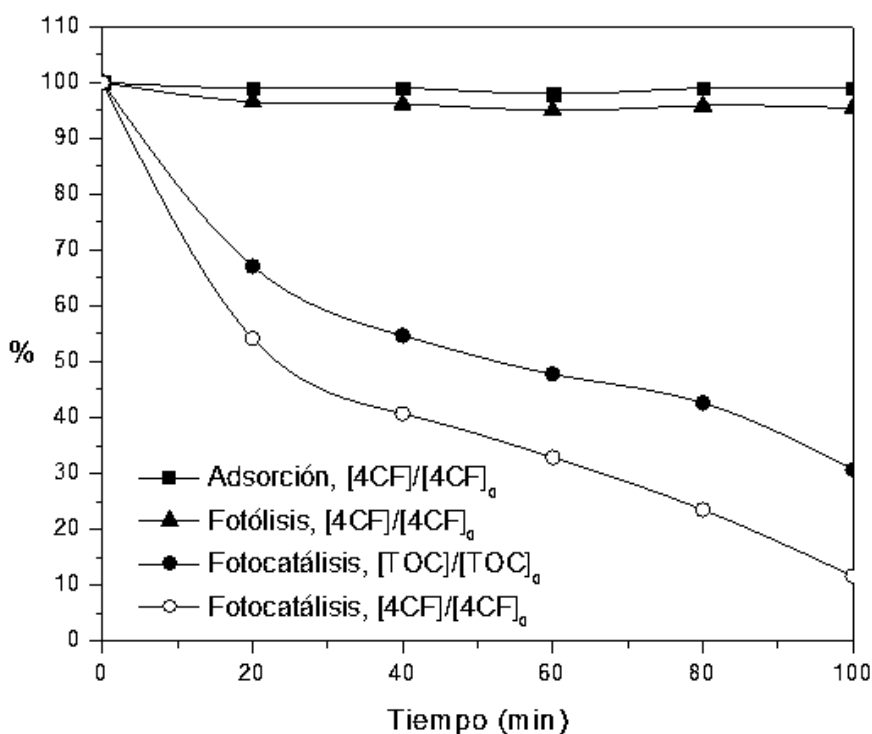


Figura 4.24 Efecto de la adsorción, fotólisis y fotocatalisis en la degradación y mineralización del 4-clorofenol con la muestra DW1. $[4CF]_0=15.56 \times 10^{-5}$ M, $C_{cat}=0.2$ g/L, $pH_0=2$, $T_{cte}=25^\circ\text{C}$.

4.2 Titania codopada con Mo y W

En esta sección se presentan los resultados obtenidos referentes a las técnicas de caracterización realizadas a las muestras de titania codopadas con cationes molibdeno (Mo) y tungsteno (W). Estas técnicas de caracterización corresponden a XRD, adsorción-desorción de N₂, DRS, Raman, SEM, TEM, XPS y fotoactividad.

La cantidad de dopaje se mantuvo fijo en 2% peso con respecto a la titania pura. El dopaje fue iniciado con 2% peso de Mo (muestra dopada), seguido por 1.67% peso de Mo y 0.33% peso de W (muestra codopada) y consecutivamente con incrementos de 0.33% peso de W hasta obtener la muestra dopada con 2% peso de W. En la Tabla 4.8 se muestra la nomenclatura de las muestras de titania codopadas con cationes Mo y W.

Tabla 4.8 Muestras de titania codopadas con Mo y W.

Muestra	% peso de Mo en TiO ₂	% peso de W en TiO ₂
DM2	2.00	---
DW0.3M1.7	1.67	0.33
DW0.7M1.3	1.33	0.67
DW1M1	1.00	1.00
DW1.3M0.7	0.67	1.33
DW1.7M0.3	0.33	1.67
DW2	---	2.00

4.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 4.25 se muestran los patrones de difracción de las muestras de titania pura y codopada con cationes molibdeno y tungsteno. Todas las muestras exhibieron difracciones solo de la fase cristalina anatasa. El tamaño de cristal promedio de todas las muestras sintetizadas se presenta en la Tabla 4.9.

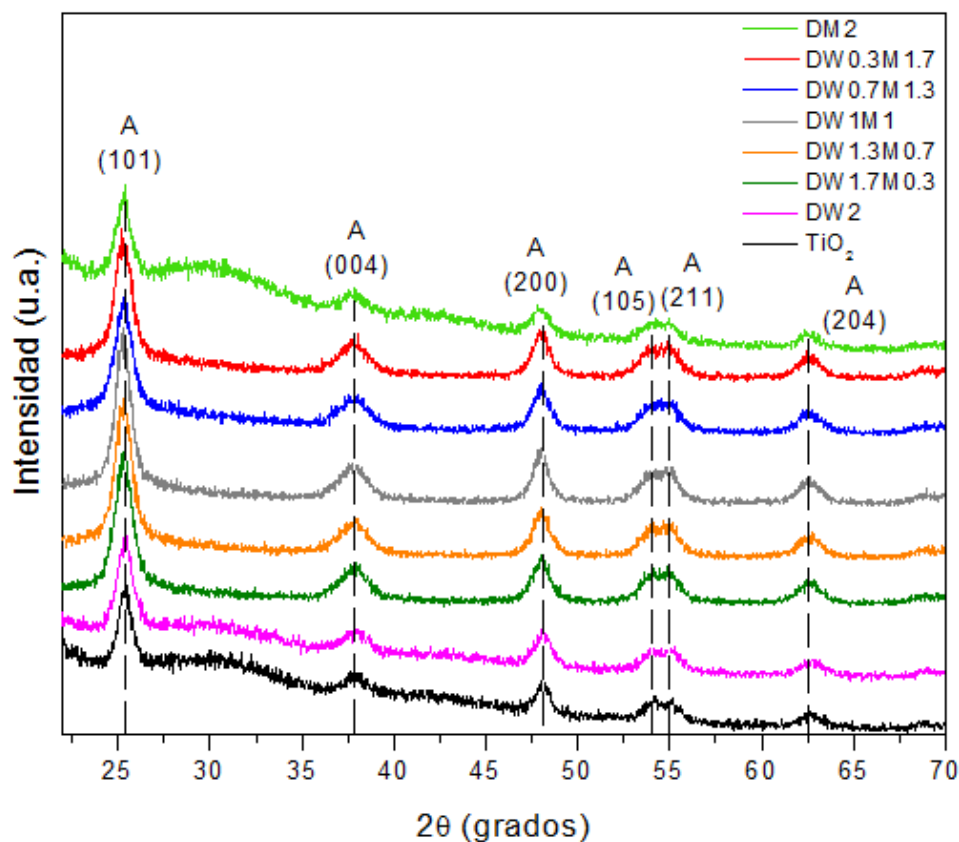


Figura 4.25 Patrones de difracción de las muestras de titania pura y codopadas con W y Mo.

Tabla 4.9 Tamaño de cristal promedio y distorsión de la red cristalina de las muestras de titania pura (TiO_2) y codopadas con cationes Mo y W.

Muestra	Tamaño de cristal promedio (nm)	Distorsión de la red cristalina (ϵ)
DM2	8.6	0.0183
DW0.3M1.7	7.7	0.0207
DW0.7M1.3	6.6	0.0238
DW1M1	8.3	0.0191
DW1.3M0.6	7.3	0.0216
DW1.7M0.3	7.1	0.0224
DW2	8.1	0.0195
TiO_2	8.6	0.0183

Como se puede observar, la incorporación de un segundo catión dopante en la titania reduce la cristalinidad. El tamaño cristalino de las muestras TiO_2 puro (8.6 nm), DM2 (8.6 nm) y DW2 (8.1 nm) es mayor comparado con las muestras codopadas, las cuales varían en un rango de 6.6-8.3 nm. Esto posiblemente se debe a que la incorporación de dos cationes dopantes (W y Mo) dentro de la matriz del TiO_2 , causa mayor distorsión de la red cristalina como se observa en la Tabla 4.9. Por otra parte, no se observa una relación del incremento en la carga de un segundo dopante por codopado, con respecto al tamaño promedio del cristal.

Un ligero desplazamiento en el pico (101) de anatasa de las muestras W-Mo- TiO_2 (ver Figura 4.26) comparadas con la muestra TiO_2 , es un indicativo de que los cationes dopantes W y Mo pueden estar incorporados dentro de la estructura cristalina [106].

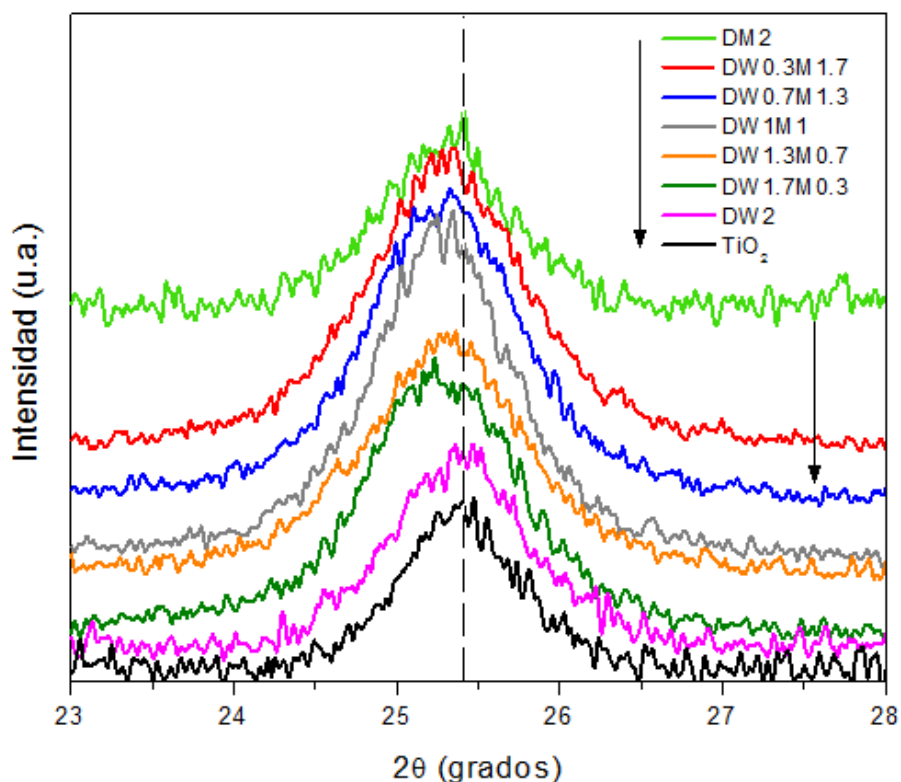


Figura 4.26 Perfiles de difracción en el plano (101) de anatasa para las muestras de titania pura y codopadas con W y Mo.

4.2.2 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.27 se muestran los espectros Raman de las muestras sintetizadas TiO_2 , Mo-TiO_2 , W-TiO_2 , W-Mo-TiO_2 . Se pueden observar modos vibracionales solo de la fase anatasa en 144 , 197 , 397 , 517 y 640 cm^{-1} [107]. El modo más intenso en 144 cm^{-1} es debido a las vibraciones de extensión de la estructura cristalina anatasa [108]. Cuando la titania es dopada y codopada con iones metálicos W y Mo, las bandas Raman se desplazan hacia números de onda mayores con una disminución en la intensidad y ensanchamiento del pico (ver Figura 4.28). Esto indica la inclusión de los iones tungsteno y molibdeno dentro de la estructura cristalina del TiO_2 generando distorsiones estructurales.

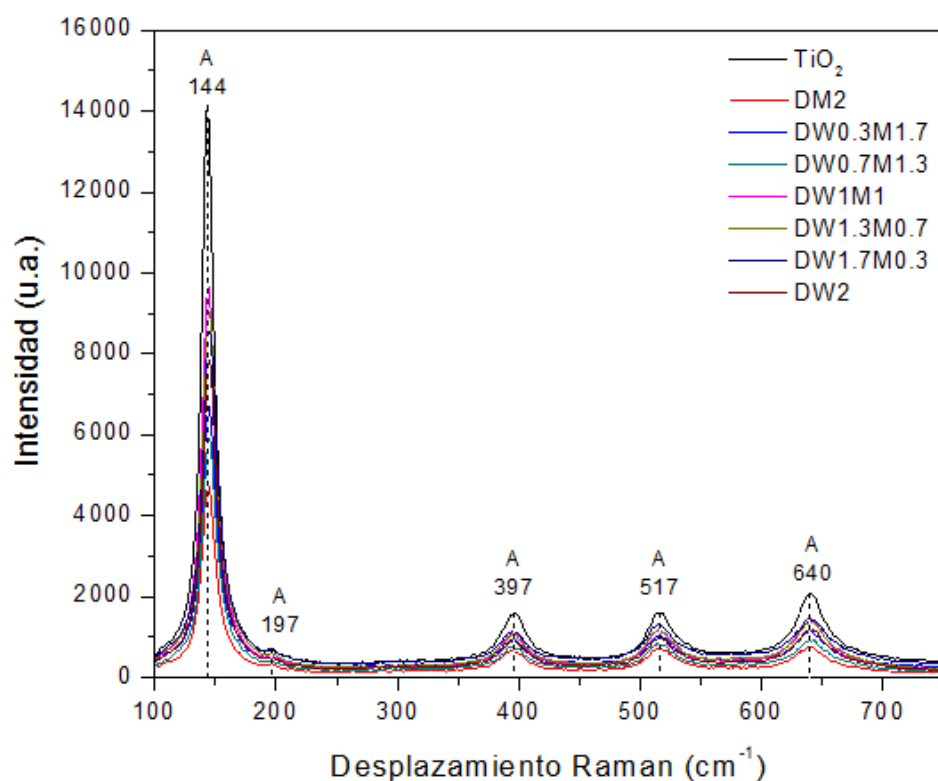


Figura 4.27 Espectros Raman de las muestras de TiO_2 puro, dopado y codopado con distintos porcentajes en peso de cationes W y Mo.

En consecuencia, estas distorsiones inducen defectos cristalinos, creando vacancias de oxígeno y limitando el crecimiento de los cristales. Todos estos factores

conducen a modificaciones en la frecuencia de vibración y por lo tanto, provocan cambios en la intensidad máxima, así como en el ancho y la posición de las bandas Raman [109]. Además, la ausencia de nuevas bandas Raman en los espectros sugiere que no hay ninguna fase adicional, lo cual significa que los dopantes han sido incorporados y se encuentran bien distribuidos en la estructura cristalina del TiO_2 .

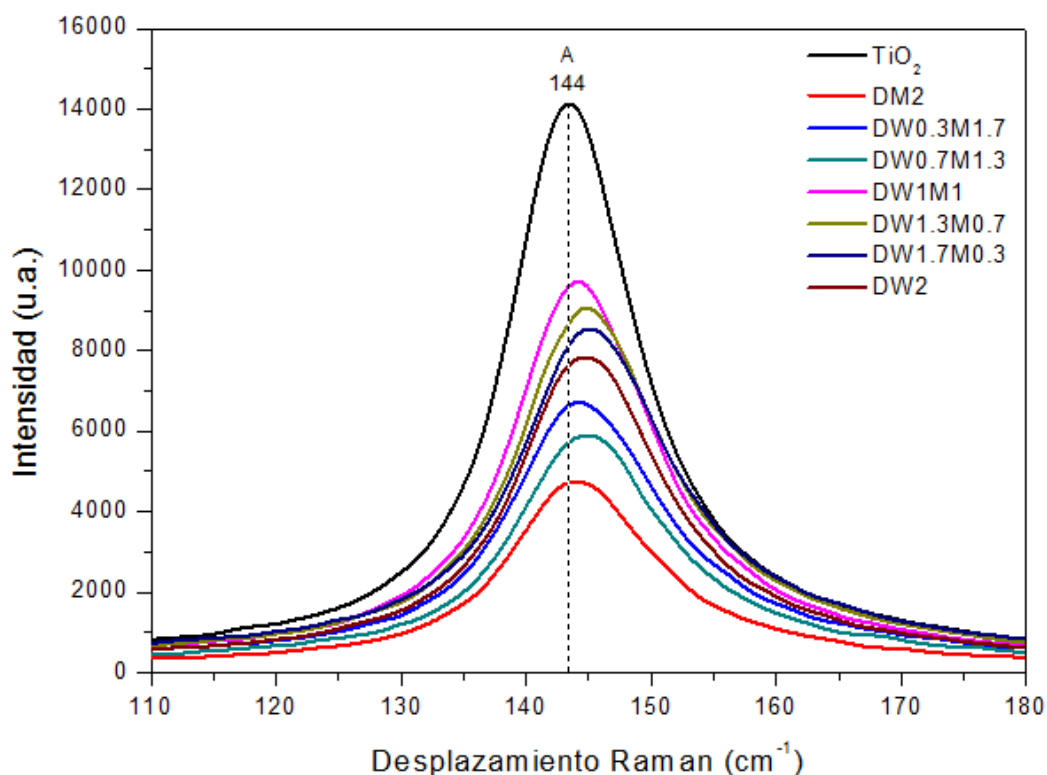


Figura 4.28 Modo vibracional Raman (144 cm^{-1}) de las muestras sintetizadas TiO_2 , W- TiO_2 , Mo- TiO_2 y W-Mo- TiO_2 con distintos porcentajes en peso de dopante.

4.2.3 Fisisorción de N_2 (BET y BJH)

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET) y las distribuciones de tamaño de poro (BJH) de todas las muestras sintetizadas, se muestran en la Figura 4.29 y Figura 4.30, respectivamente. Todas las muestras exhibieron isothermas tipo IV característicos de un material mesoporoso con un ciclo de histéresis H_2 y distribución de tamaño de poro monomodal. En la Tabla 4.10 se presenta el área superficial específica y el valor del diámetro promedio de poro de todas las muestras.

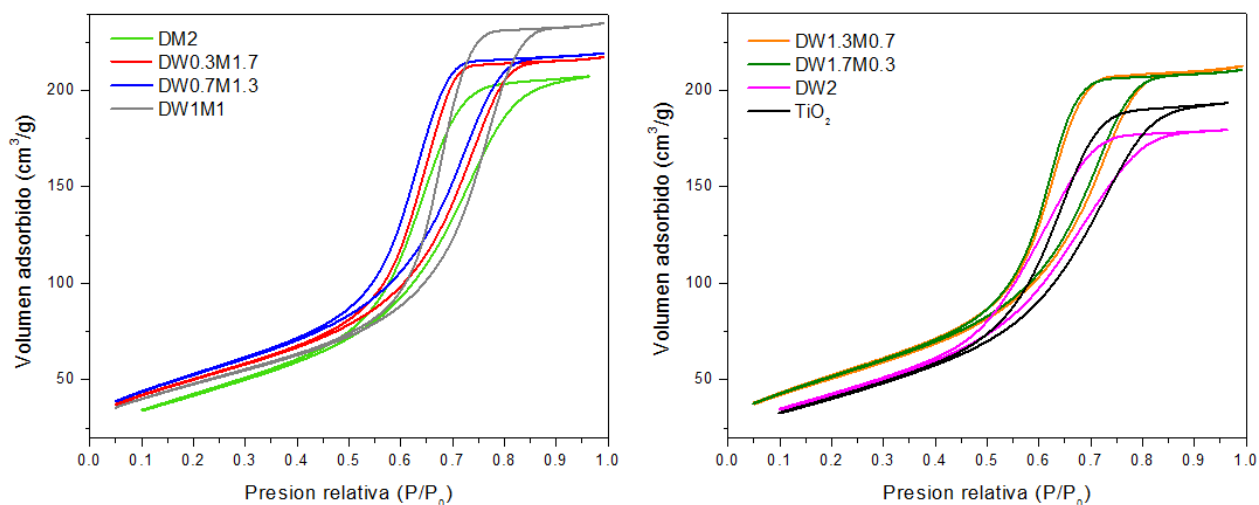


Figura 4.29 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para las muestras de TiO₂ puro, dopado y codopado con W y Mo.

Se puede observar que el área superficial específica de las muestras codopadas es mayor a las monodopadas (DW2 y DM2), esto debido a la incorporación de dos cationes dopantes W y Mo en la estructura cristalina de la titania y a la disminución en el crecimiento cristalino (ver sección 4.2.1). La mayor área superficial de 191 m²/g es obtenida con la muestra DW0.7M1.3 (0.67% peso W y 1.33% peso Mo).

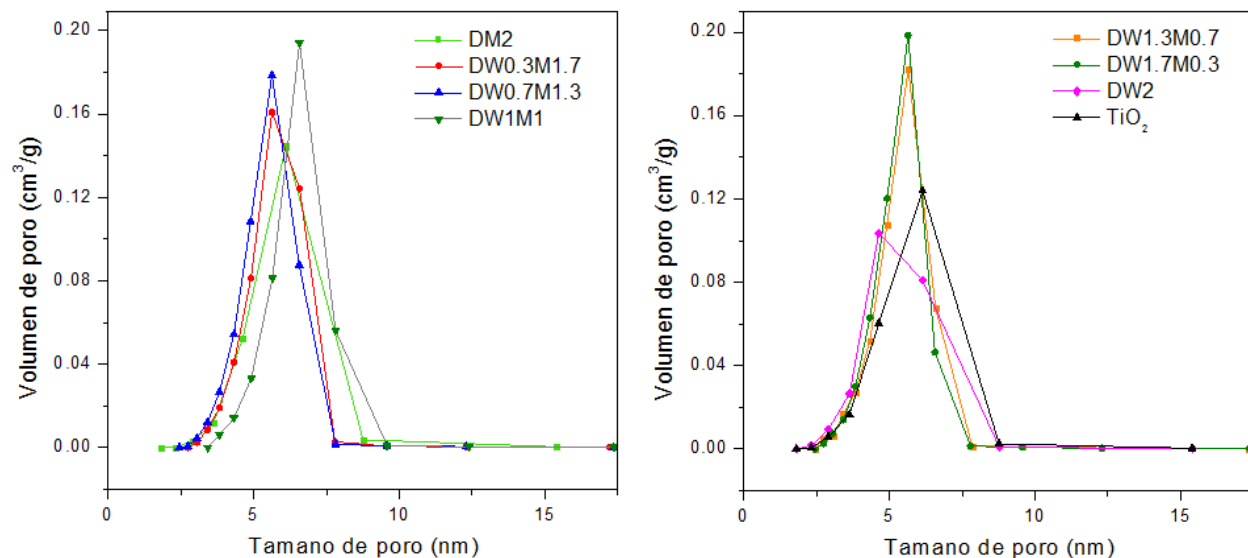


Figura 4.30 Distribución de tamaño de poro de las muestras de TiO₂ puro, dopado y codopado con W y Mo.

No se observó alguna relación del área superficial con el incremento en la concentración de un segundo catión dopante en el TiO_2 , sin embargo, cuando se incorpora W o Mo en pequeña cantidad (0.33% peso) mediante codopado (muestras DW1.7M0.3 y DW0.3M1.7) hay un incremento de 15% aproximadamente en el área superficial específica. Áreas superficiales elevadas puede ofrecer más sitios de adsorción y centros de reacción fotocatalítica, lo que podría traducirse en mejor fotoactividad [110].

Por otra parte, el diámetro promedio de poro para las muestras codopadas se mantuvo constante (5.6 nm) y con un valor entre las muestras monodopadas (4.6 nm y 6.1 nm), con excepción de la muestra DW1M1 que presentó un diámetro promedio de poro mayor en 6.6 nm.

Tabla 4.10 Área superficial específica y tamaño de poro promedio de las muestra de titania pura, dopadas y codopadas con cationes Mo y W.

Muestra	Área superficial específica (m^2/g)	Diámetro promedio de poro (nm)
DM2	161	6.1
DW0.3M1.7	181	5.6
DW0.7M1.3	191	5.6
DW1M1	172	6.6
DW1.3M0.6	185	5.6
DW1.7M0.3	188	5.6
DW2	160	4.6
TiO_2	144	6.1

4.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Todas las muestras fueron analizadas por espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis para determinar el valor del ancho de banda. En la Figura 4.31, se muestran los gráficos Tauc mediante la función de Kubelka-Munk (ver sección 4.1.3). En la Tabla 4.11 se muestra el valor de la energía de ancho de banda y longitud de onda

correspondiente de las muestras de TiO_2 puro, dopado y codopado con distintos porcentajes en peso de cationes molibdeno y tungsteno.

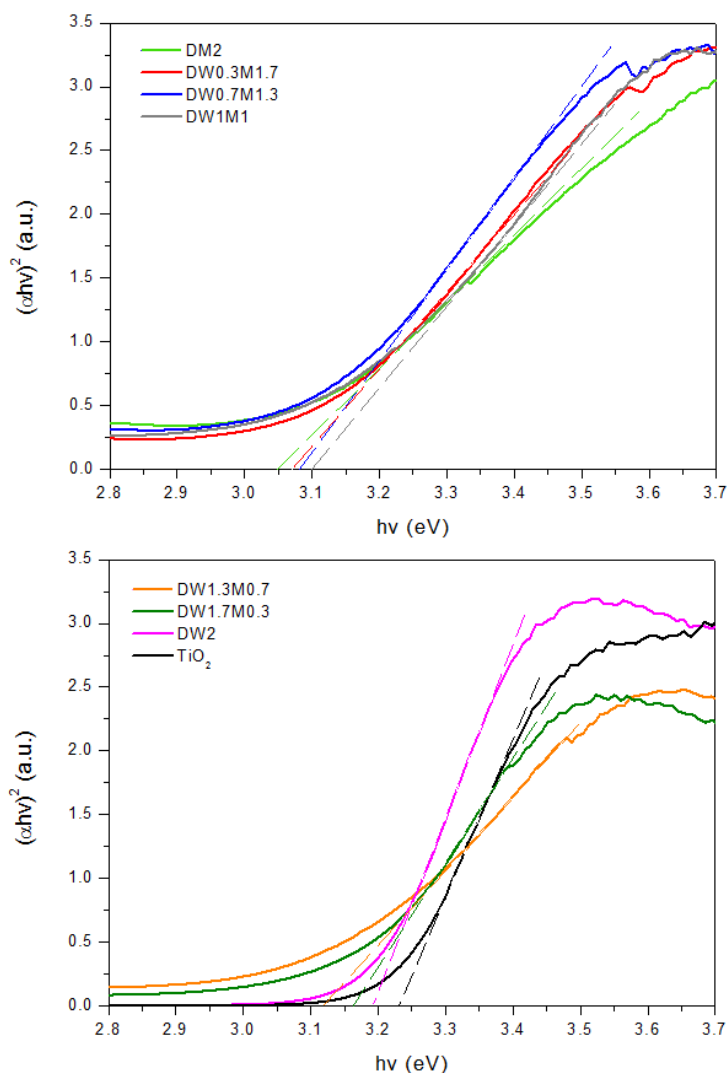


Figura 4.31 Gráficos Tauc a partir de la función de Kubelka-Munk para las muestras sintetizadas TiO_2 , Mo-TiO_2 , W-TiO_2 y W-Mo-TiO_2 .

En la Tabla 4.11 se puede observar que la muestra dopada con 2% peso de molibdeno presentó un ligero desplazamiento hacia la absorción por radiación visible en 407 nm y una energía de ancho de banda de 3.05 eV. Sin embargo, la muestra DW2 dopada con 2% en peso de tungsteno, no mostró una reducción significativa en el ancho de banda con un valor de 3.19 eV, como ha sido discutido en la sección 4.1.3 con respecto al monodopaje con cationes Mo o W.

La incorporación e incremento de molibdeno mediante codopado, reduce gradualmente la energía de ancho de banda. Esto debido a transiciones de transferencia de carga entre los orbitales “d” del molibdeno y del TiO_2 ubicados bajo la banda de conducción. Además, la disminución de tungsteno favorece la reducción en la energía de ancho de banda, ya que los orbitales “d” del W se encuentran ubicados justo en la banda de conducción del TiO_2 , lo que dificulta la generación de niveles de energía entre el ancho de banda de la anatasa. Cabe mencionar que la adición de este tipo de cationes dopantes (W y Mo) en el TiO_2 por codopado, no contribuyen en una mejora hacia una mayor reducción en el ancho de banda de la anatasa, por lo que su absorción de energía para excitación electrónica se encuentra entre los límites de los materiales monodopados (muestras DW2 y DM2) en 389-407 nm.

Tabla 4.11 Energías de ancho de banda y longitudes de onda de las muestras sintetizadas TiO_2 , Mo- TiO_2 , W- TiO_2 y W-Mo- TiO_2 .

Muestra	Energía de ancho de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente (nm)
DM2	3.05	407
DW0.3M1.7	3.07	404
DW0.7M1.3	3.08	403
DW1M1	3.10	400
DW1.3M0.6	3.12	397
DW1.7M0.3	3.16	392
DW2	3.19	389
TiO_2	3.23	384

4.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 4.32, se muestra la micrografía electrónica de la muestra DW1M1. La morfología de esta muestra codopada con 1% en peso tanto de cationes tungsteno como molibdeno, presenta partículas con tamaños y formas irregulares que van desde los 20 hasta los 80 μm .

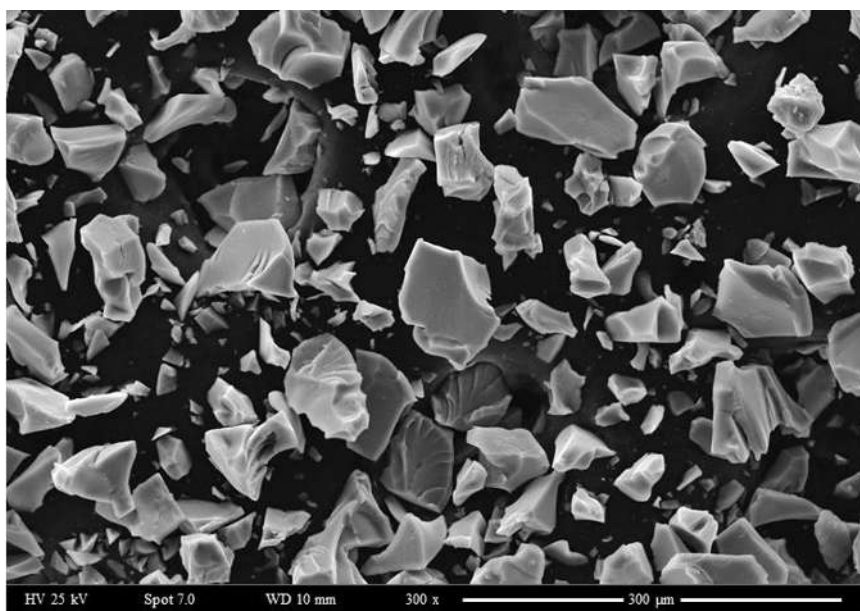


Figura 4.32 Micrografía electrónica de la muestra codopada con 1% peso de cationes tungsteno y molibdeno.

En la Figura 4.33 se presenta un mapeo elemental de la muestra DW1M1 mediante análisis EDS. Se puede observar una buena distribución superficial de los elementos presentes en la muestra de TiO_2 codopada. Todos los elementos (Ti, O, Mo y W) fueron detectados y se observan uniformemente distribuidos. Los puntos coloreados (violeta y rojo) asignados a los elementos Mo y W indican que ambos dopantes se encuentran muy bien mezclados en la estructura de la titania.

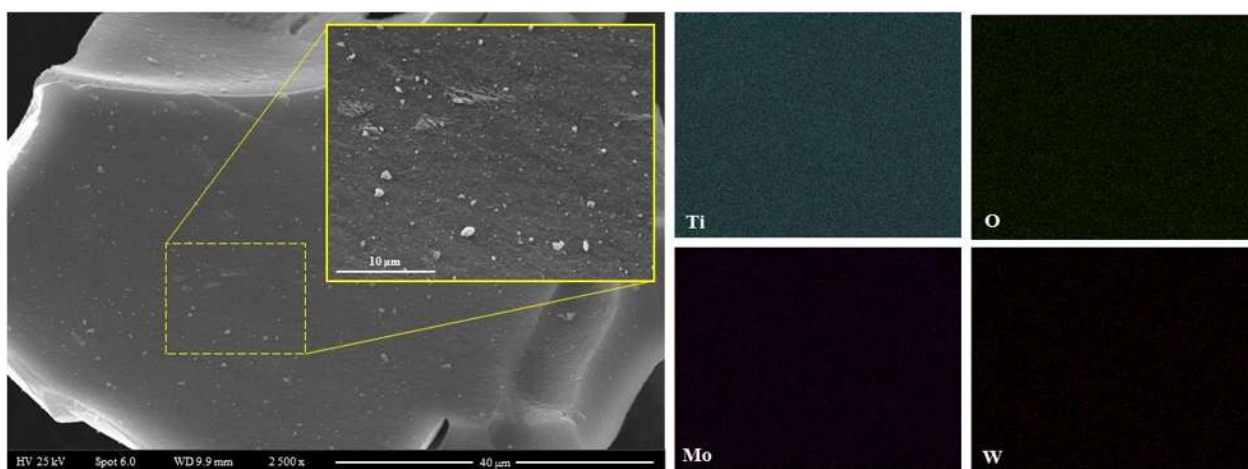


Figura 4.33 Mapeo elemental de la muestra DW1M1 obtenido por análisis EDS.

4.2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 4.34, se muestran las micrografías de transmisión TEM, las micrografías de transmisión de alta resolución HRTEM, así como los patrones de difracción de electrones SAED de las muestras DM2, DW2 y DW1M1.

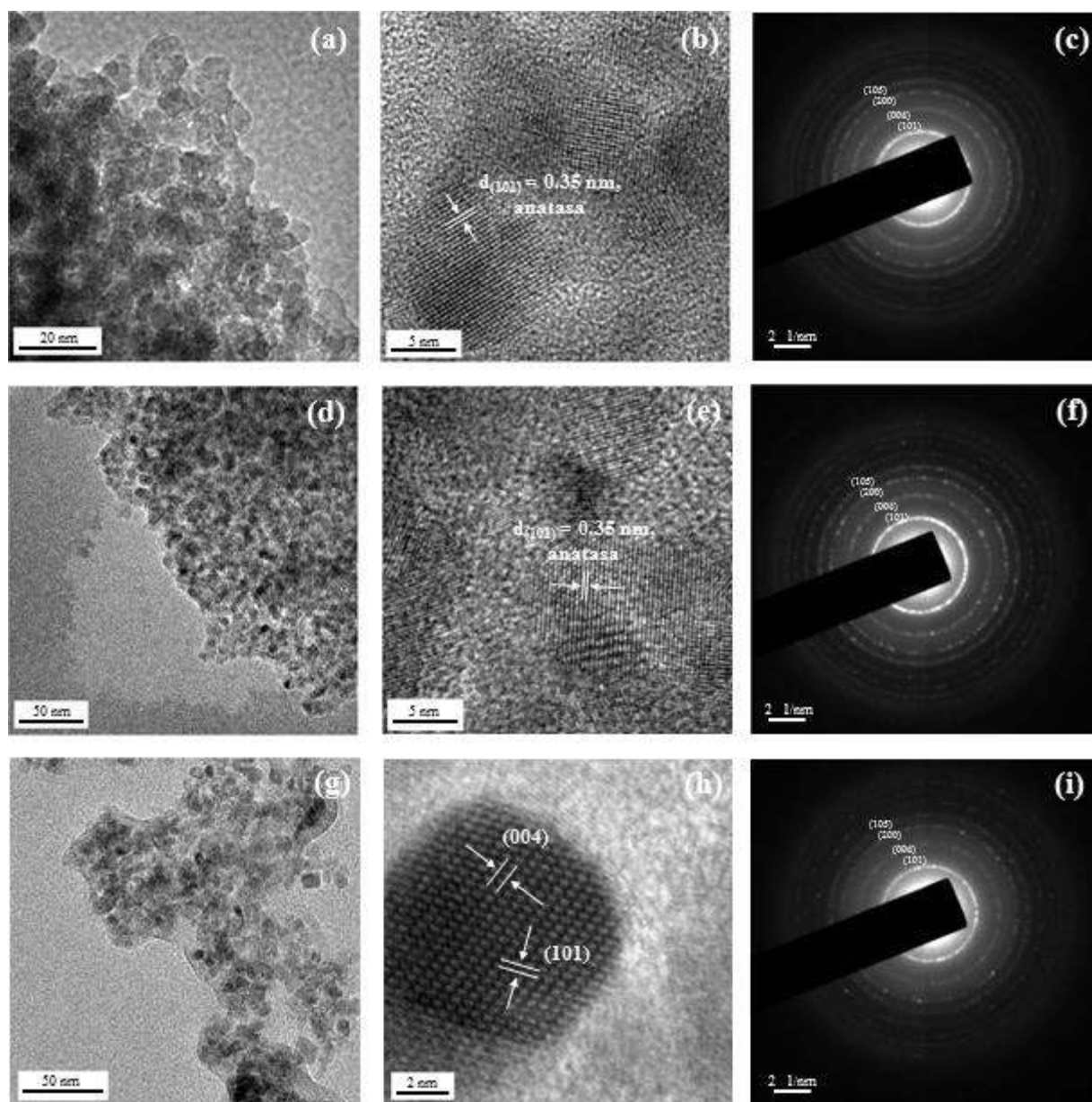


Figura 4.34 Micrografías TEM, HRTEM y patrones SAED de las muestras (a, b, c) DM2, (d, e, f) DW2 y (g, h, i) DW1M1.

Las micrografías TEM en la Figura 4.34 (a, d, g) para las muestras de titania dopada y codopada con Mo y W, muestran partículas individuales en escala nanométrica que van desde los 5 nm hasta los 12 nm en tamaño y que corresponden a cristales de anatasa. Las micrografías de transmisión de alta resolución para las muestras DM2 y DW2 en la Figura 4.34 (b, e), exhiben distancias interplanares en 0.35 nm que corresponden al plano (101) de la estructura cristalina anatasa. En la micrografía HRTEM para la muestra codopada DW1M1 (Figura 4.43h), se pueden observar los planos (101) y (004) de fase anatasa del TiO_2 [111]. Los patrones SAED mostrados en la Figura 4.34 (c, f, i) indican distintos anillos, que corresponden a los planos cristalinos de la anatasa (101), (004), (200) y (105). Todos estos resultados son consistentes con los obtenidos por los análisis XRD (ver sección 4.2.2).

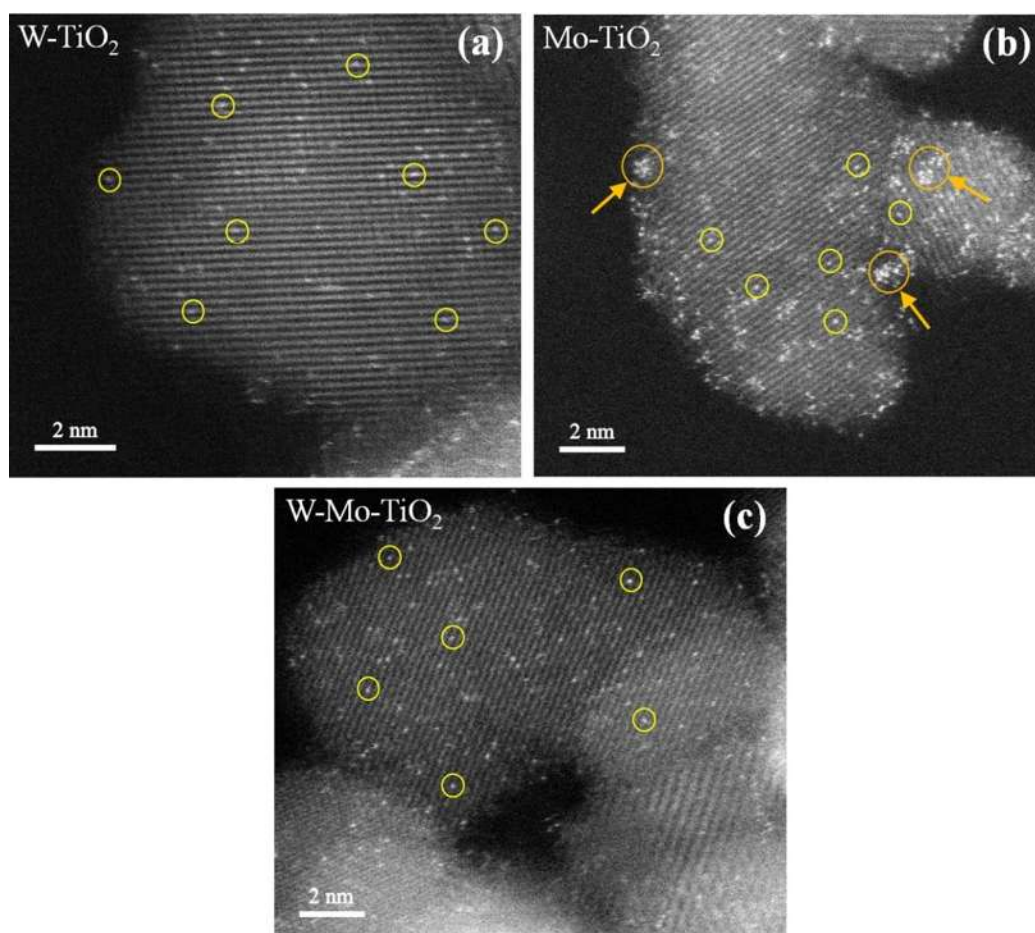


Figura 4.35 Micrografías HRTEM con aberración corregida de las muestras (a) DW2, (b) DM2 y (c) DW1M1.

Para visualizar los átomos dopantes dentro de la estructura cristalina anatasa, en la Figura 4.35 se presentan micrografías HRTEM con aberración corregida de las muestras monodopadas (DW2 y DM2) y de la muestra codopada con 1% peso de W y Mo (DW1M1). Se puede observar en la Figura 4.35a (muestra monodopada con W), que los átomos de tungsteno se encuentran bien distribuidos y formando parte de columnas bien definidas de átomos dentro de la fase anatasa en la titania. Sin embargo, cuando la titania es monodopada con átomos de molibdeno (Figura 4.35b), estos pueden presentar dos ubicaciones: a) formando parte de la estructura cristalina con una buena distribución (círculos en amarillo) o b) formando algunos aglomerados dispersos que no forman parte de la estructura atómica (círculos en anaranjado). Por otra parte, cuando el TiO_2 es codopado con ambos cationes W y Mo, la dispersión de ambos átomos es favorecida (desaparecen las aglomeraciones atómicas) dentro de la estructura atómica en la red cristalina (Figura 4.35c).

4.2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se logró determinar el estado químico de cada elemento presente en las muestras sintetizadas. En la Figura 4.36 se pueden observar los espectros XPS del Ti 2p en las muestras TiO_2 , DM2, DW2 y DW1M1. Se pueden observar dos picos situados con energías de enlace en 458.1 eV y 463.8 eV, asignados a los estados del Ti 2p 3/2 y Ti 2p 1/2 y que corresponden al Ti^{4+} en la red del TiO_2 . Un ligero desplazamiento hacia energías de enlace mayores en 0.3 eV después del dopado y codopado con elementos W y Mo, proporciona una evidencia de que los átomos dopantes se encuentran formando parte de la estructura cristalina anatasa en la titania [112].

En la Figura 4.37 se muestra el espectro XPS del O 1s para la muestra de TiO_2 codopada con 1% peso de cationes W y Mo (muestra DW1M1). El pico en 529.8 eV es atribuido al enlace Ti-O en el TiO_2 y el pico en 532.2 eV es atribuido a grupos hidroxilo superficiales. Como se mencionó en la sección 4.16, los grupos hidroxilo superficiales juegan un papel importante en la fotocatalisis, ya que reaccionan con los huecos

fotogenerados para producir radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) los cuales son los responsables para la fotodegradación de los contaminantes [113].

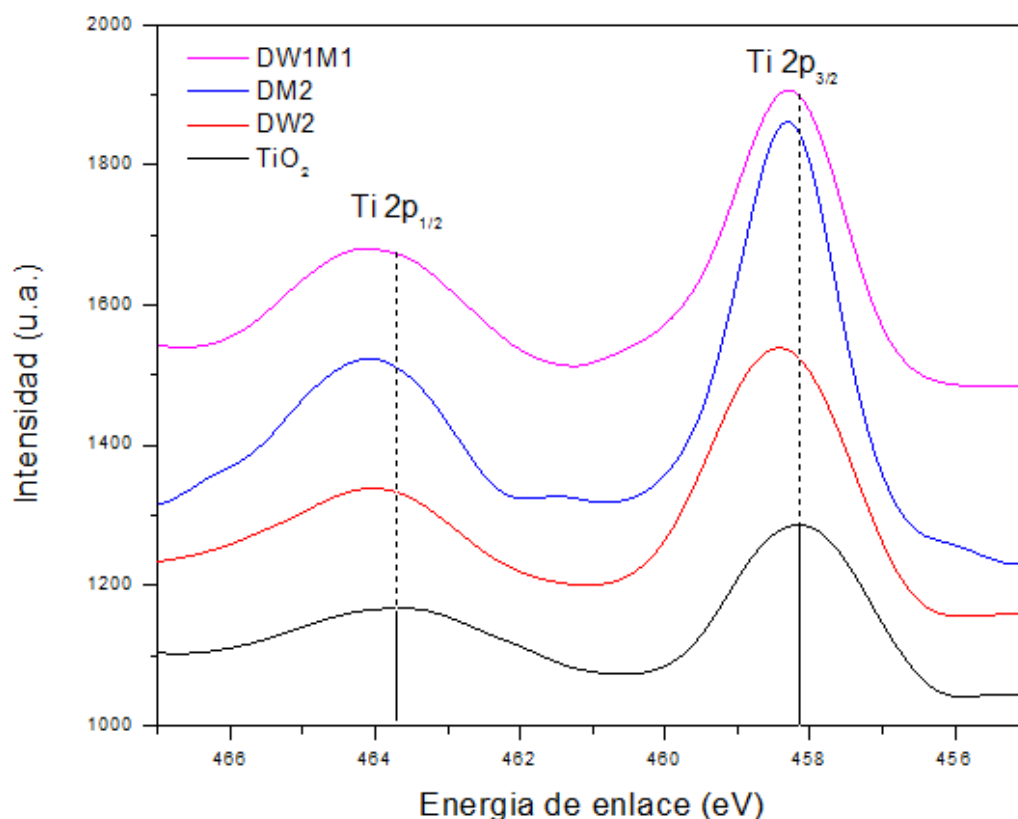


Figura 4.36 Espectros XPS del Ti 2p para las muestras de TiO₂ puro, dopado y codopado con W y Mo.

En la Figura 4.38a se muestra el espectro XPS del Mo 3d para la muestra de titania codopada DW1M1. Se pueden observar dos picos principales correspondientes al Mo 3d 3/2 y Mo 3d 5/2, los cuales presentan contribuciones de Mo⁶⁺ en 233.2 eV y 234.7 eV y de Mo⁵⁺ en 232.8 eV y 234.3 eV. El porcentaje de estos dos tipos de especies presentes en la superficie del catalizador, es de 84.2% y 15.8% para el molibdeno con valencia 6+ y 5+, respectivamente. Además, la presencia de estas señales resulta ser una evidencia en la incorporación de este tipo de dopante dentro de la estructura cristalina anatasa en la titania.

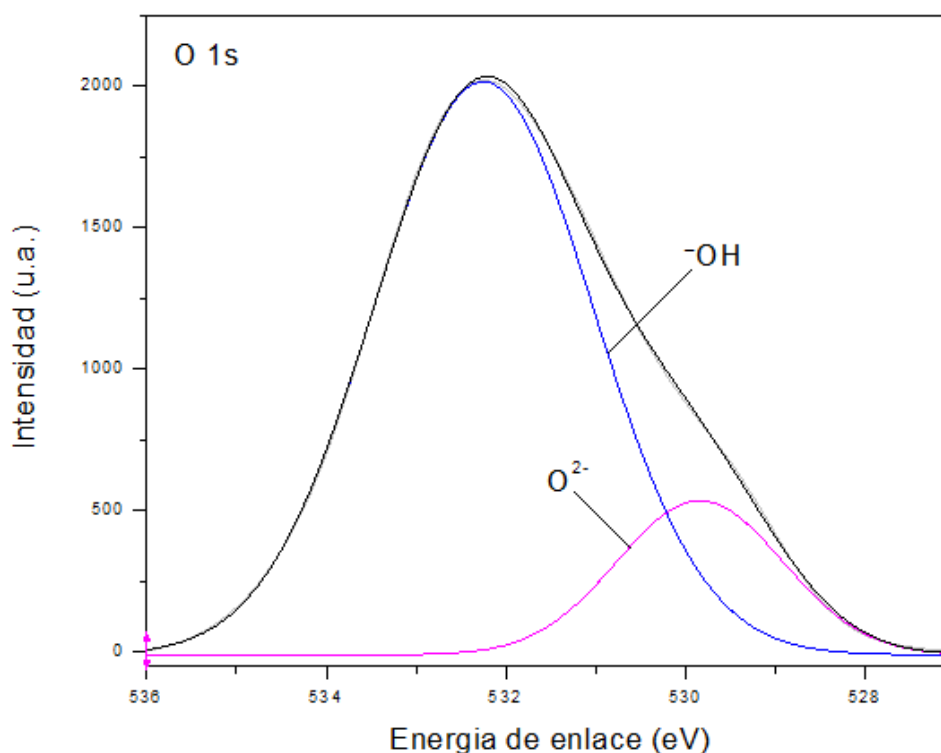


Figura 4.37 Espectro XPS del O 1s para la muestra de TiO_2 codopada con 1% peso de cationes W y Mo.

El espectro XPS mostrado en la Figura 4.38b, corresponde al W 4f de la muestra de TiO_2 codopada con W y Mo (DW1M1). Se puede observar que la superficie de este catalizador está compuesta por 91.7% de W^{6+} y 8.3% de W^{5+} , las cuales mostraron contribuciones en 36 eV y 34.3 eV respectivamente.

Al comparar los espectros XPS de las muestras monodopadas DW1 y DM1 (sección 4.16) con la muestra codopada DW1M1, se puede observar que al incorporar el mismo porcentaje en peso de cationes tungsteno y molibdeno en la titania por codopado, el porcentaje de las especies W^{6+} y Mo^{6+} se incrementa con respecto a las muestras monodopadas (ver Figura 4.39). Por lo que, la presencia de las dos especies dopantes disminuye las vacancias de oxígeno, lo que se traduce en un material más oxidado en la superficie.

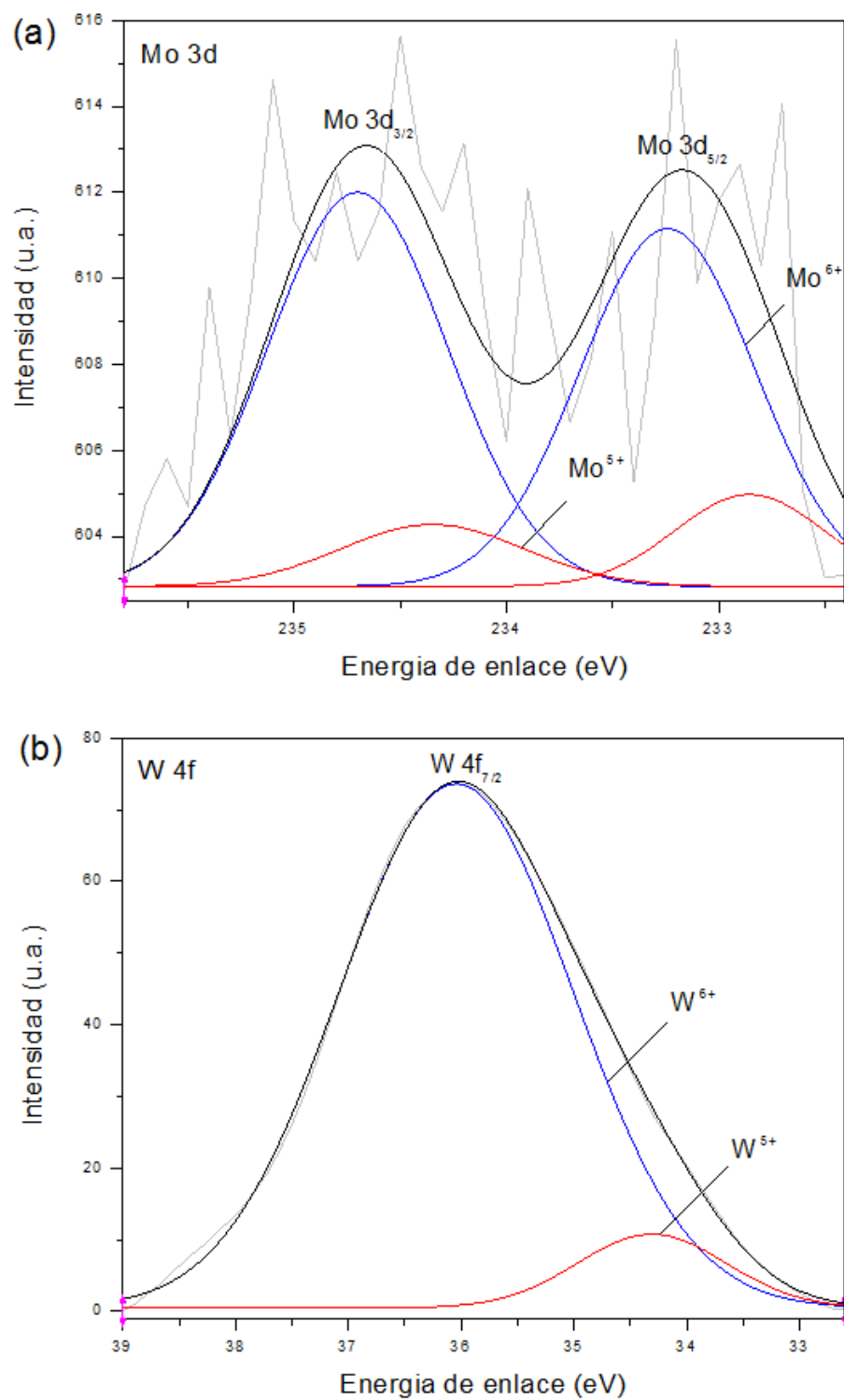


Figura 4.38 Espectros XPS del (a) Mo 3d y (b) W 4f, para la muestra de TiO₂ codopada con 1% peso de cationes W y Mo.

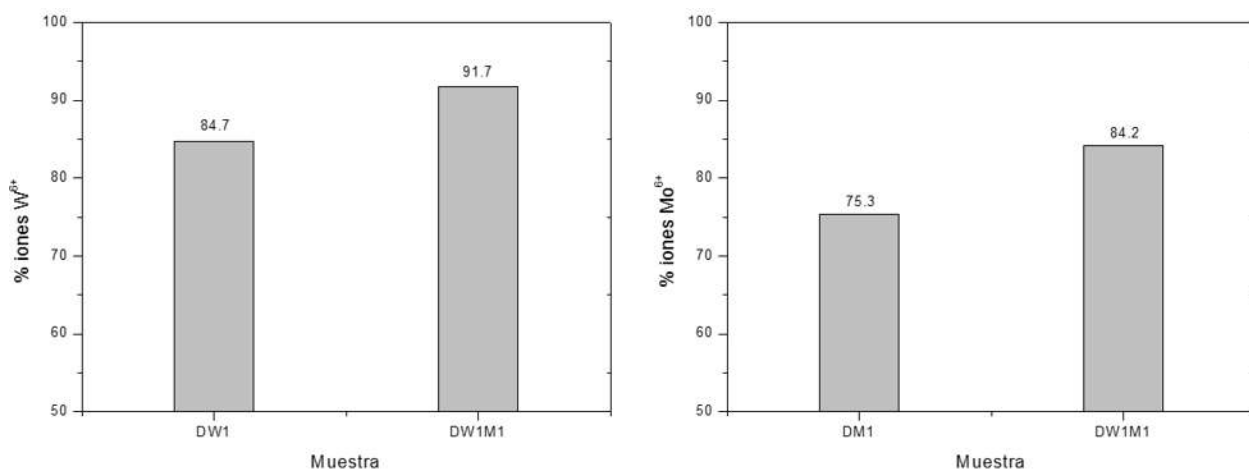


Figura 4.39 Porcentaje de cationes W^{6+} y Mo^{6+} en las muestras de TiO_2 monodopado y codopado con tungsteno y molibdeno.

4.2.8 Fotoactividad

Todas las muestras sintetizadas de TiO_2 puro, monodopado y codopado con cationes W y Mo, así como el catalizador comercial Degussa P25, fueron evaluadas en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol (4CF). En la Figura 4.40 se presentan los perfiles de fotodegradación hasta 100 min de radiación. Se puede observar que la muestra de titania pura a través del método de síntesis y Degussa, presentan los menores porcentajes de degradación del 4CF. Por otra parte, las muestras de TiO_2 codopadas muestran una mayor degradación comparadas con las muestras monodopadas (DM2 y DW2), esto debido a efectos sinérgicos por parte de las dos especies dopantes presentes, disminuyendo la recombinación de las cargas fotogeneradas lo que favorece la fotoactividad. Cuando la carga de tungsteno por codopaje se incrementa de 0.3% a 1% peso, la degradación se mejora gradualmente, alcanzando un porcentaje de degradación mayor al 97% con la muestra DW1M1. A cargas mayores al 1% en peso de W en el TiO_2 codopado, la actividad fotocatalítica no se ve favorecida, lo cual resulta en una menor degradación. Esto sugiere la existencia de una carga óptima de ambos cationes dopantes con distintos porcentajes en peso en la red de la titania, que facilitan la transferencia de cargas mejorando la degradación del compuesto orgánico vía radicales hidroxilo. Por otra parte, las muestras codopadas no mostraron remoción del 4CF por efecto de adsorción.

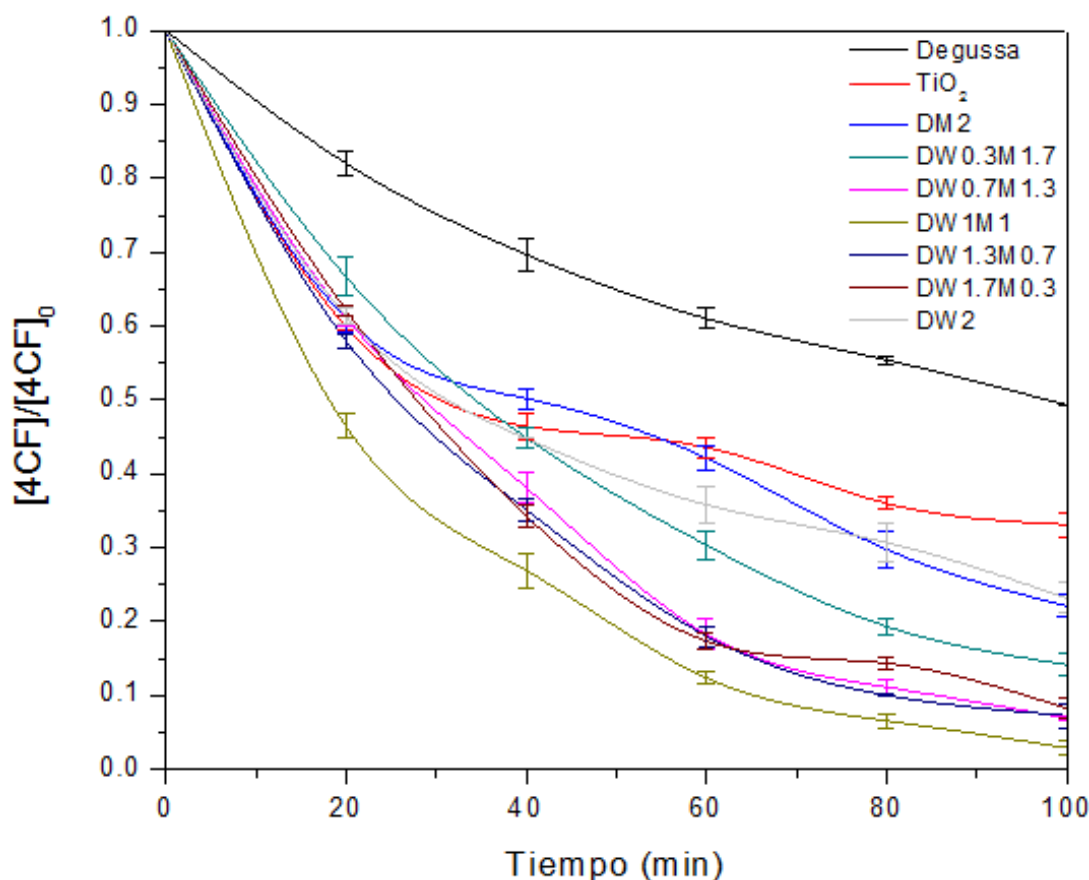


Figura 4.40 Perfiles de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando todas las muestras sintetizadas y Degussa P25. $[4CF]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

Los perfiles de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol mostrados en la Figura 4.40, fueron ajustados a una cinética de primer orden de acuerdo a la ecuación 4.13. En la Tabla 4.12 se presentan las constantes cinéticas aparentes de reacción, velocidades iniciales, así como tiempo de vida media y coeficiente de linealización para las muestras W-TiO₂, Mo-TiO₂ y W-Mo-TiO₂. Como se puede observar, la máxima velocidad inicial de degradación se logra con la muestra de titania codopada con 1% peso de ambos cationes ($-r_0 = 50.04 \times 10^{-5} \text{ mol/Kg}_{\text{cat}} \text{ seg}$), obteniendo el menor tiempo de vida media de aproximadamente 20 min, donde cerca del 75% del 4CF inicial es degradado a los 40 min de reacción. Al comparar los resultados de la Tabla 4.12 y Tabla 4.6, se puede observar que la constante cinética aparente de la muestra DW1M1, es mayor en un 19% que la muestra de TiO₂ monodopada con 1% peso de molibdeno (DM1).

Tabla 4.12 Velocidades iniciales de reacción, porcentajes de remoción, constante cinética aparente, tiempo de vida media y coeficiente de linealización para la degradación del 4-clorofenol con las muestras de TiO₂ codopadas con Mo y W.

Muestra	$-r_{4CF0} \times 10^5$ (mol/kg _{cat} seg)	Degradación 4CF (%)	$k \times 10^2$ (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	r^2
DM2	41.36	76	1.31	52.8	0.97
DW0.3M1.7	27.34	86	1.98	34.9	0.99
DW0.7M1.3	29.52	93	2.75	25.2	0.99
DW1M1	50.04	97	3.49	19.9	0.99
DW1.3M0.7	34.99	93	2.73	25.4	0.99
DW1.7M0.3	24.12	92	2.51	27.6	0.99
DW2	37.14	75	1.26	54.9	0.95

El porcentaje de mineralización (estimado por el contenido de carbón orgánico total TOC) es un parámetro importante del grado de oxidación profunda o completa del 4-clorofenol, esto quiere decir con respecto a la ec. 4.14, la transformación del compuesto orgánico hasta dióxido de carbono y agua como productos de la fotooxidación. En la Figura 4.41 se presenta el porcentaje de mineralización del 4CF utilizando las muestras de titania mono y codopadas con W y/o Mo. Se puede observar que la muestra de TiO₂ codopada con una relación en peso W/(W+Mo)=0.5, mostró el mayor porcentaje de mineralización alcanzando más del 74%. Por otra parte, las muestras monodopadas obtuvieron 50% y 53% aproximadamente de mineralización para las muestras DM2 y DW2, respectivamente, después de 100 min de reacción.

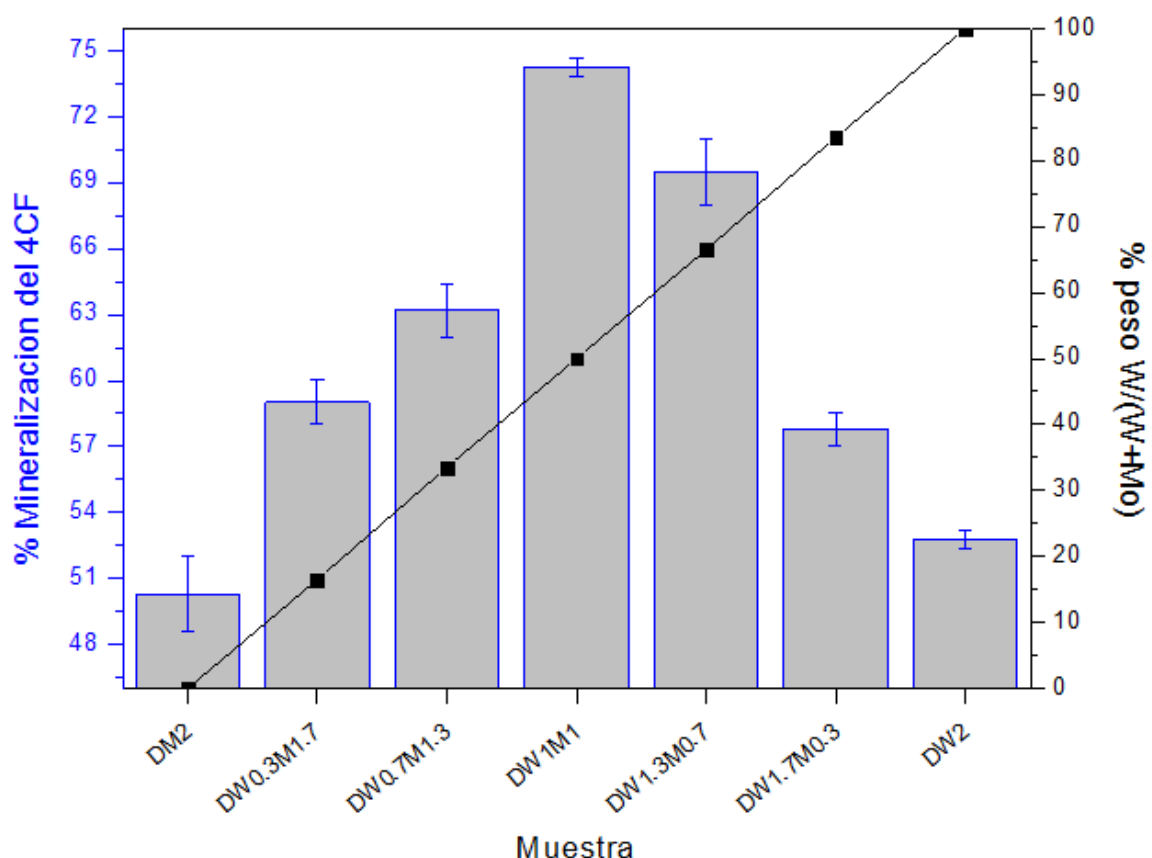


Figura 4.41 Porcentajes de mineralización del 4CF y carga de dopante W sobre las muestras de titania mono y codopadas.

Cuando la titania es monodopada con 1% peso de tungsteno (ver sección 4.1.7), la velocidad inicial de mineralización del 4-clorofenol corresponde a un valor de $21.82 \times 10^{-6} \text{ kg/kg}_{\text{cat}} \text{ seg}$, con un porcentaje final de mineralización del 69%. Al incorporar la misma carga en peso de molibdeno por codopado (muestra DW1M1), es decir 1% peso de ambos cationes, la velocidad de mineralización se incrementa en un 24%, lo que corresponde en una velocidad inicial de $27.05 \times 10^{-6} \text{ kg/kg}_{\text{cat}} \text{ seg}$, mejorándose de igual manera el porcentaje de mineralización (74%). Esto quiere decir, que el TiO_2 codopado con el mismo porcentaje de metales W y Mo genera un efecto favorable hacia la mineralización del 4CF, comparado con la muestra monodopada, lo cual sugiere un efecto cooperativo de ambas especies hacia no sólo la degradación del 4-clorofenol, sino también hacia la degradación de los compuestos intermediarios.

Con la finalidad de determinar los compuestos intermediarios presentes durante la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol, algunas alícuotas fueron analizadas por cromatografía de líquidos (HPLC). La Figura 4.42 muestra el perfil de degradación del 4-clorofenol, así como los perfiles de formación de los principales intermediarios cuando se utiliza el catalizador DW1M1. Por otra parte, en la Figura 4.43 se muestran solo los perfiles de estos intermediarios, dando evidencia de la efectividad de los sólidos preparados.

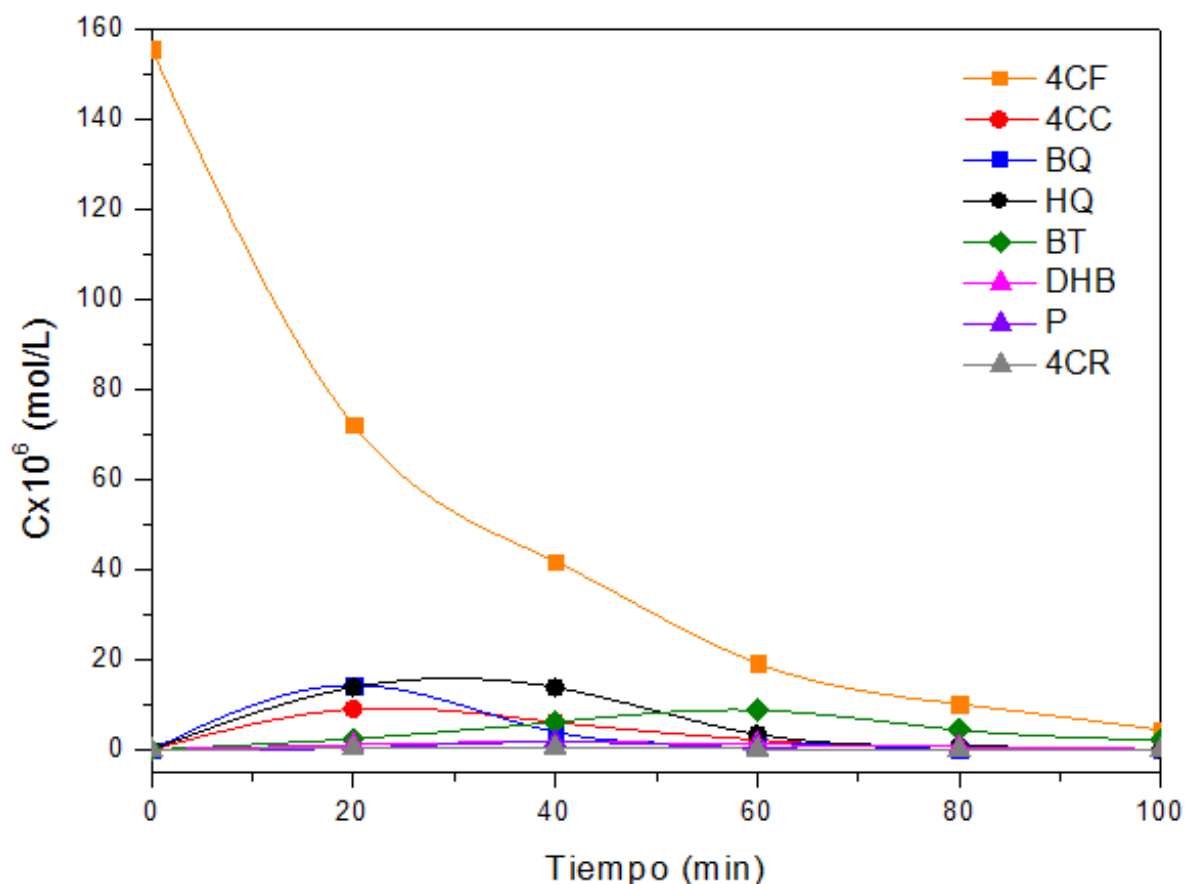


Figura 4.42 Perfil de degradación del 4-clorofenol y perfiles de formación de los compuestos intermediarios en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol sobre TiO_2 codopado con W y Mo.

$[\text{4CF}]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

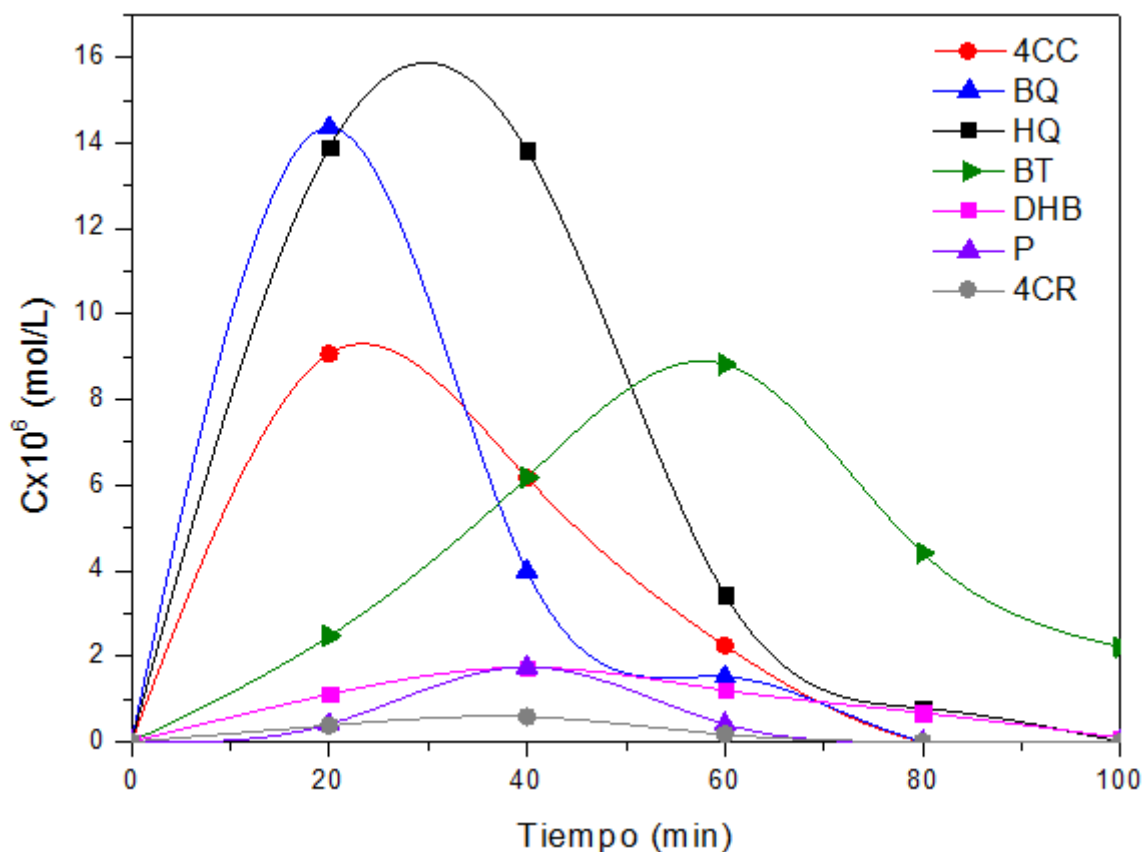
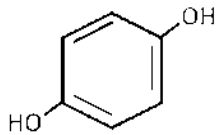
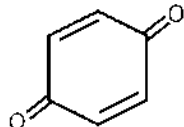
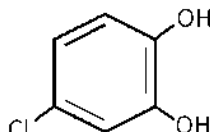
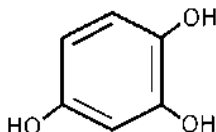
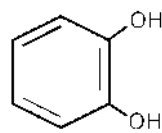
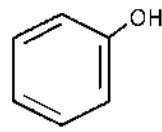
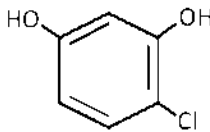


Figura 4.43 Compuestos intermedios en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol sobre TiO_2 codopado con W y Mo. $[\text{4CF}]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

Los principales intermedios identificados durante las pruebas fotocatalíticas son: hidroquinona (HQ), benzoquinona (BQ), 4-clorocatecol (4CC) y 1,2,4-benzenotriol (BT). Una pequeña cantidad de 1,2-dihidroxibenceno (DHB), fenol (P) y 4-clororesorcinol (4CR) también fue identificada (ver Tabla 4.13).

Tabla 4.13 Compuestos intermedios formados durante la fotodegradación del 4-clorofenol utilizando catalizadores de TiO_2 codopado con W y Mo.

Intermediario	Nombre	Otros nombres	Fórmula
HQ	Hidroquinona	1,4-benzenodiol 1,4-dihidroxibenceno	

BQ	Benzoquinona	1,4-benzoquinona p-benzoquinona Quinona	
4CC	4-clorocatecol	4-cloro-1,2-bencenodiol	
BT	1,2,4-bencenotriol	Hidroxihidroquinona	
DHB	1,2-dihidroxibenceno	1,2-bencenodiol Catecol Pirocatecol	
P	Fenol	Hidroxibenceno	
4CR	4-clororesorcinol	1,3-dihidroxi-4-clorobenceno	

Dado que el anillo aromático del 4-clorofenol puede ser atacado por los radicales hidroxilos en varias posiciones, son posibles algunas rutas mecánísticas hacia la formación de los productos intermediarios (ver Figura 4.44). La evidencia de que el mecanismo de ataque es debido a los radicales OH, radica en la formación de intermediarios hidroxilados mediante la adición de grupos hidroxilo al anillo fenólico durante el proceso de degradación [13].

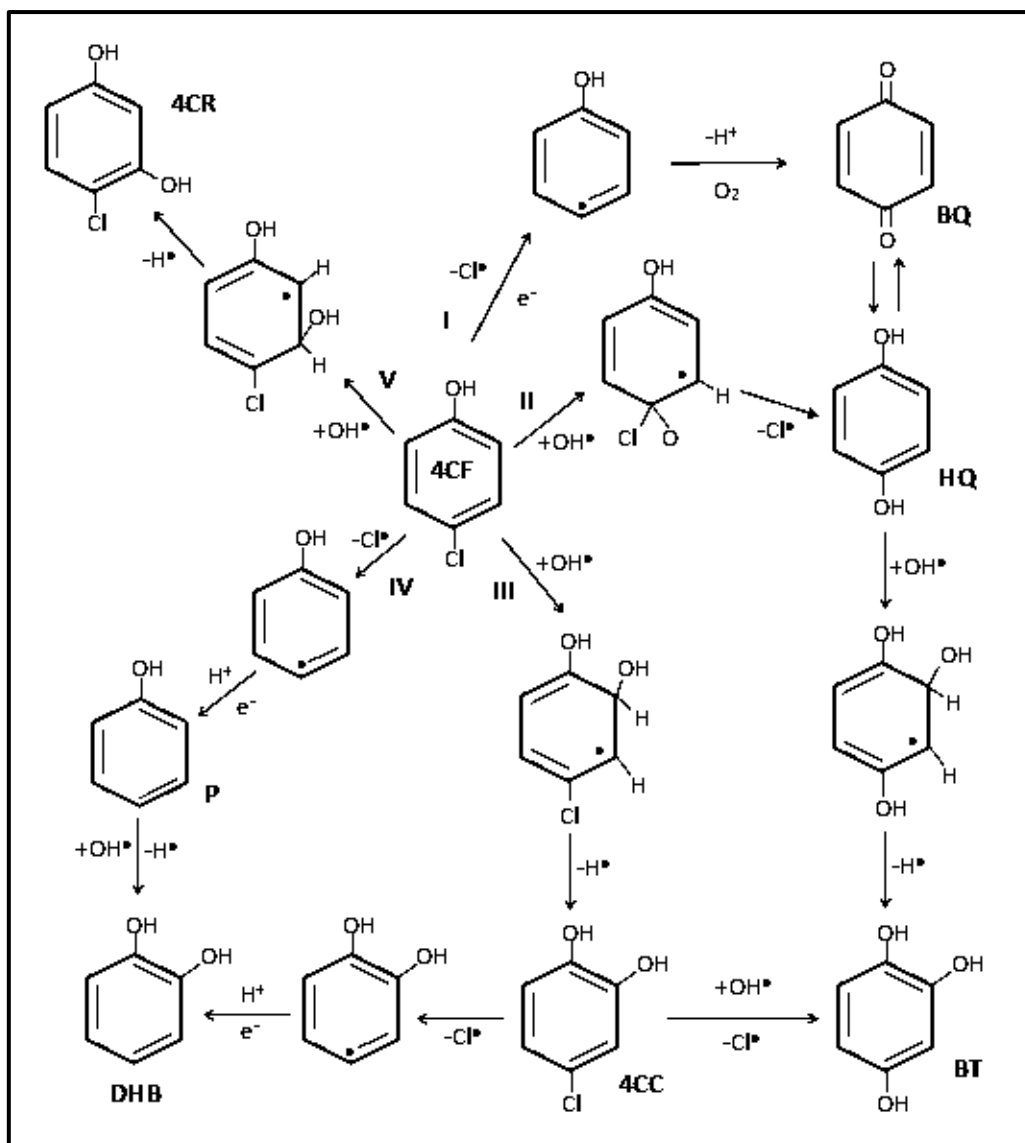


Figura 4.44 Mecanismo de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol con TiO_2 codopado con W y Mo (principales intermediarios). $[\text{4CF}]_0 = 15.56 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{cat}} = 0.2 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 2$, $T_{\text{cte}} = 25^\circ\text{C}$.

De acuerdo a la Figura 4.43, el proceso de oxidación del 4CF se favorece hacia la ruta de las quinonas (rutas I y II) con concentraciones máximas en los primeros minutos de reacción. La hidroquinona es generada por la hidroxilación y decloración del 4CF en la posición para del anillo aromático, la cual puede ser oxidada a benzoquinona. Además, la benzoquinona puede formarse a partir del radical hidroxifenilo vía ruta I. La oxidación del 4CF por hidroxilación en la posición orto genera 4-clorocatecol (ruta III). Posteriormente, la para-decloración del 4CC forma el radical 1,2-dihidroxifenilo, el cual al combinarse con un protón en la presencia de un electrón genera 1,2-

dihidroxibenceno. El pico máximo de generación del 1,2,4-bencenotriol se encuentra hasta los 60 min, esto debido a que es formado por la posterior hidroxilación de la hidroquinona (ruta II) o del 4-clorocatecol (ruta III). El proceso de oxidación del 4CF puede ser iniciado por el ataque del enlace C-Cl (ruta IV) con la formación del radical hidroxifenilo [114], para posteriormente combinarse con un protón y formar fenol. Por otra parte, el DHB puede ser formado también por la orto-hidroxilación del fenol. Sin embargo, esta ruta de oxidación no se favorece debido a la baja concentración de fenol y de 1,2-dihidroxibenceno observadas durante la reacción fotocatalítica (ver Figura 4.43). De igual manera, la hidroxilación del 4CF en la posición meta, genera muy poca concentración de 4-clororesorcinol (ruta V). Finalmente, el anillo aromático de estos compuestos intermediarios es abierto por oxidaciones posteriores para formar compuestos alifáticos, como lo son algunos ácidos orgánicos [78, 115] que después se mineralizan a CO_2 y H_2O .

CONCLUSIONES

Titania dopada y codopada con cationes tungsteno y molibdeno mediante el método EISA fue preparada exitosamente. Se puede concluir que este método permite la síntesis de materiales mesoporosos con diámetros promedio de poro de 4.6 a 6.6 nm y áreas superficiales específicas superiores a la titania pura y al catalizador comercial Degussa P25, en un rango de 161 a 191 m²/g. Es importante apuntar que el aumento en el porcentaje en peso de iones metálicos por dopado y la presencia de ambos por codopado, incrementaron el área superficial específica.

Los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras sintetizadas, presentaron reflexiones correspondientes solo de la fase cristalina anatasa y estos resultados fueron confirmados mediante los análisis TEM. Al incorporar iones dopantes en la titania, se observó disminución en la cristalinidad con respecto a la titania pura. El incremento en la carga por dopado, así como la presencia de un segundo catión por codopado, contribuyen a tamaños de cristal más pequeños en el rango de 6.1 a 8.6 nm, debido a su incorporación en la estructura de la anatasa.

Las muestras de TiO₂ dopadas con cationes Mo y W, mostraron aglomerados más pequeños y más uniformes que la muestra de titania pura a partir del método de síntesis de acuerdo con los resultados de SEM.

Las muestras dopadas con cationes tungsteno no presentaron reducción de la energía del ancho de banda, pero las muestras dopadas con molibdeno exhibieron una ligera reducción con absorción en el rango visible. Por otra parte, la titania codopada no mostró un efecto hacia la reducción del ancho de banda, es decir, al rango visible.

Los análisis XPS confirmaron la incorporación sustitucional de los cationes dopantes dentro de la estructura cristalina anatasa TiO₂, así como la existencia de vacancias de oxígeno debido a la presencia de distintos estados de oxidación de la especie metálica dopante.

Todos los materiales sintetizados pueden ser empleados como foto-catalizadores en la oxidación de compuestos fenólicos y sus derivados. La velocidad de degradación del 4-clorofenol fue hasta un orden de magnitud mayor con los catalizadores sintetizados, que con el catalizador comercial Degussa P25. El uso de estos catalizadores presenta la ventaja adicional de eliminar el requerimiento de oxígeno para reducir la recombinación del par hueco-electrón. La muestra de TiO_2 con 1% peso de catión W, mostró la más alta actividad fotocatalítica por monodopado hacia la mineralización del 4CF con 69% de reducción del TOC. Cuando la titania fue codopada con 1% peso de cationes W y Mo, el porcentaje de mineralización obtenido superó el 74%, lo que sugiere un efecto sinérgico a una carga óptima de ambos cationes en el TiO_2 , hacia una mejora en la transferencia de las cargas fotogeneradas para la degradación del compuesto orgánico vía radicales hidroxilo. La muestra de TiO_2 puro y Degussa P25 exhibieron reducción del TOC en 44% y 34%, respectivamente. Por otra parte, hidroquinona, benzoquinona y 4-clorocatecol fueron los principales intermediarios identificados durante la prueba fotocatalítica al utilizar la muestra de titania codopada. La oxidación del 4-clorofenol vía quinonas fue favorecida, con la generación del 1,2,4-bencenotriol como intermediario secundario.

REFERENCIAS

- [1] Fekete B.M., 2013, "State of the World's Water Resources", Climate Vulnerability, R.A. Pielke, Editor. Academic Press: Oxford. 11-23.
- [2] Odlaire M., 2014, "Introductory Chapter for Water Resources", Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier.
- [3] Konstantinou I.K. y Albanis T.A., 2003, "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways", *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(4), 319-335.
- [4] Arriaga M.S., 2003, "Degradación fotocatalítica con clorofenoles con TiO₂ por sol-gel, influencia de la temperatura y pH". Tesis de doctorado.
- [5] Doll T.E. y Frimmel F.H., 2005, "Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water", *Catalysis Today*, 101(3-4), 195-202.
- [6] Matthews R.W., 1988, "Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide", *Journal of Catalysis*, 111(2), 264-272.
- [7] Turchi C.S. y Ollis D.F., 1990, "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack", *Journal of Catalysis*, 122(1), 178-192.
- [8] Bahnemann J.C.D.W., Fox M.A., Pelizzetti E., Pichat P., Serpone N., Helz G.R., Zepp R.G. y Crosby D.G., 1994, "Aquatic and Surface Photochemistry", Lewis Publishers, 261.
- [9] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. y Bahnemann D.W., 1995, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96.
- [10] Herrmann J.-M., 1999, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, 53(1), 115-129.
- [11] Mills A. y Le Hunte S., 1997, "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1-35.
- [12] Pichat P., Ertl G., Knozinger H., y Weitkamp J., 1997, *Handbook of Heterogeneous Photo-Catalysis*, 4 2111.
- [13] Shamaila S., Sajjad A.K.L, Chen F. y Zhang J., 2010, "Synthesis and characterization of mesoporous-TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for the degradation of chloro-phenol", *Materials Research Bulletin*, 45(10), 1375-1382.
- [14] Wongwisate P., Chavadej S., Gulari E., Sreethawong T. y Rangsunvigit P., 2011, "Effects of monometallic and bimetallic Au-Ag supported on sol-gel TiO₂ on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its intermediates", *Desalination*, 272(1-3), 154-163.
- [15] Blanco M. y Pizzio L., 2011, "Influence of the thermal treatment on the physicochemical properties and photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aqueous solutions with tungstophosphoric acid-modified mesoporous titania", *Applied Catalysis A: General*, 405(1-2), 69-78.
- [16] Satuf M.L., Brandi R.J., Cassano A.E. y Alfano O.M., 2008, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study", *Applied Catalysis B: Environmental*, 82(1-2), 37-49.

-
- [17] Woo S.H., Kim W.W., Kim S.J. y Rhee C.K., 2007, "Photocatalytic behaviors of transition metal ion doped TiO₂ powder synthesized by mechanical alloying", *Materials Science and Engineering: A*, 449–451(0), 1151-1154.
- [18] Devi L.G., Murthy B.N. y Kumar S.G., 2009, "Photocatalytic activity of V⁵⁺, Mo⁶⁺ and Th⁴⁺ doped polycrystalline TiO₂ for the degradation of chlorpyrifos under UV/solar light", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308(1–2) 174-181.
- [19] Kim T.-W., Kleitz F., Paul B. y Ryoo R., 2005, "MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer–Butanol–Water System", *Journal of the American Chemical Society*, 127(20), 7601-7610.
- [20] Jin H., Wu Q., Chen C., Zhang D. y Pang W., 2006, "Facile synthesis of crystal like shape mesoporous silica SBA-16. Microporous and Mesoporous Materials", 97(1–3), 141-144.
- [21] Wei T.-Y., Wang Y.-Y. y Wan C.-C., 1990, "Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 55(1), 115-126.
- [22] Rosario A.V. y Pereira E.C., 2014, "The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization", *Applied Catalysis B: Environmental*, 144(0), 840-845.
- [23] Padmini E. y Miranda L.R., 2013, "Nanocatalyst from sol–sol doping of TiO₂ with Vanadium and Cerium and its application for 3,4 Dichloroaniline degradation using visible light", *Chemical Engineering Journal*,. 232(0), 249-258.
- [24] Chang S.-m. y Liu W.-s., 2011, "Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3–4), 333-342.
- [25] Asiltürk M., Sayılkan F. y Arpaç E., 2009, "Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 203(1), 64-71.
- [26] Wen C., Deng H., Tian J.-y. y Zhang J.-m., 2006, "Photocatalytic activity enhancing for TiO₂ photocatalyst by doping with La", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, Supplement 2(0), s728-s731.
- [27] Rengaraj S. y Li X.Z., 2006, "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping with Ag for degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous suspension", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243(1), 60-67.
- [28] Cai H., Liu G., Lü W., Li X., Yu L. y Li D., 2008, "Effect of Ho-doping on photocatalytic activity of nanosized TiO₂ catalyst", *Journal of Rare Earths*, 26(1), 71-75.
- [29] Galindo F., 2003, "Propiedades fisicoquímicas y catalíticas de óxidos mixtos de TiO₂-CeO₂ sol-gel", Tesis de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa: México.
- [30] Caballero P.G., 2003, "Técnicas de tratamiento de aguas", Tesis de la Universidad Autónoma de Madrid: España.
- [31] Choi W., 2006, "Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications", *Catalysis Surveys from Asia*, 10(1), 16-28.
-

-
- [32] Mendoza O., Salas P., Angeles C., Pérez R. y Cataño V., 2004, "Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes", *Revista Mexicana de Física*, 12-16.
- [33] Castillo A., 2009, "Crecimiento y caracterización de películas de TiO₂ preparadas por electrodeposición pulsada", Tesis del Instituto Politécnico Nacional: México.
- [34] Soler-Illia G.J. de A.A., Sanchez C., Lebeau B. y Patarin J., 2002, "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures", *Chemical Reviews*, 102(11), 4093-4138.
- [35] Yuan Z., Li B., Zhang J., Xu C. y Ke J., 2006, "Synthesis of TiO₂ thin film by a modified sol-gel method and properties of the prepared films for photocatalyst", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39(3), 249-253.
- [36] Fernández-García M., Wang X., Belver C., Hanson J.C. y Rodriguez J.A., 2006, "Anatase-TiO₂ Nanomaterials: Morphological/Size Dependence of the Crystallization and Phase Behavior Phenomena", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(2), 674-682.
- [37] Carp O., Huisman C.L. y Reller A., 2004, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- [38] Beyers E., Cool P. y Vansant E.F., 2007, "Stabilisation of mesoporous TiO₂ by different bases influencing the photocatalytic activity", *Microporous and Mesoporous Materials*, 99(1-2), 112-117.
- [39] Bertoni G., Beyers E., Verbeeck J., Mertens M., Cool P., Vansant E.F. y Van Tendeloo G., 2006, "Quantification of crystalline and amorphous content in porous samples from electron energy loss spectroscopy", *Ultramicroscopy*, 106(7), 630-635.
- [40] Carreon M.L., 2010, "Titania mesoestructurada: síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica", Tesis de la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo: Mexico.
- [41] Jiang D., 2004, School of Environmental and Applied Sciences.
- [42] Vazquez J.C., 2002, "Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar", Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidad de Almería: España.
- [43] Zhang X. y Lei L., 2008, "One step preparation of visible-light responsive Fe-TiO₂ coating photocatalysts by MOCVD", *Materials Letters*, 62(6-7), 895-897.
- [44] Hyun Kim D., Sub Lee K., Kim Y.-S., Chung Y.-C. y Kim S.-J., 2006, "Photocatalytic Activity of Ni 8 wt%-Doped TiO₂ Photocatalyst Synthesized by Mechanical Alloying Under Visible Light", *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2), 515-518.
- [45] Iwasaki M., Hara M., Kawada H., Tada H. y Ito S., 2000, "Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light", *Journal of Colloid and Interface Science*, 224(1), 202-204.
- [46] Wu J.C.S. y Chen C.-H., 2004, "A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163(3), 509-515.
- [47] Wang S., Bai L.N., Sun H.M., Jiang Q. y Lian J.S., 2013, "Structure and photocatalytic property of Mo-doped TiO₂ nanoparticles", *Powder Technology*, 244(0), 9-15.
-

-
- [48] Nahar M.S., Hasegawa K. y Kagaya S., 2006, "Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles", *Chemosphere*, 65(11), 1976-1982.
- [49] Pan C.-C. y Wu J.C.S., 2006, "Visible-light response Cr-doped TiO₂-XNX photocatalysts", *Materials Chemistry and Physics*, 100(1), 102-107.
- [50] Sobana N., Muruganadham M. y Swaminathan M., 2006, "Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 258(1-2), 124-132.
- [51] Lee J.E., Oh S.-M. y Park D.-W., 2004, "Synthesis of nano-sized Al doped TiO₂ powders using thermal plasma", *Thin Solid Films*, 457(1), 230-234.
- [52] Niishiro R., Kato H. y Kudo A., 2005, "Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(10), 2241-2245.
- [53] Zaleska A., 2008, "Doped-TiO₂: A Review", *Recent Patents on Engineering*, B.S. Publishers, 157-164.
- [54] Antonietti M. y Ozin G.A., 2004, "Promises and Problems of Mesoscale Materials Chemistry or Why Meso?", *Chemistry – A European Journal*, 10(1), 28-41.
- [55] Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K. y Kato C., 1990, "The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(4) 988-992.
- [56] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H. y Sheppard E. W., 1992, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834-10843.
- [57] Kresge C.T., Leonowicz M., Roth W. y Vartuli J., 1992, "Synthetic mesoporous crystalline material", U.S. Patent, Editor, 5057296.
- [58] Kresge C.T., Leonowicz M., Roth W. y Vartuli J., 1992, "Synthetic mesoporous crystalline material", U.S. Patent, Editor, 5098684.
- [59] Beck J.S., Chu C.W., Johnson I., Kresge C., Leonowicz M., Roth W. y Vartuli J., 1992, "Synthesis of mesoporous crystalline material", U.S. Patent, Editor, 5108725.
- [60] Osterholtz F.D. y Pohl E.R., 1992, "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(1), 127-149.
- [61] Hüsing U.S.N., 2005, "Synthesis of inorganic materials". Wiley-VCH.
- [62] Iler R.K., 1979, "The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry", Wiley.
- [63] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. y Beck J.S., 1992, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature*, 359(6397), 710-712.
- [64] Huo Q., Margolese D. I. y Stucky G.D., 1996, "Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials", *Chemistry of Materials*, 8(5), 1147-1160.
- [65] Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Demuth D.G., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A. y Chmelka B.F., 1994, "Organization of Organic Molecules with
-

-
- Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays", *Chemistry of Materials*, 6(8), 1176-1191.
- [66] Tanev P.T. y Pinnavaia T.J., 1995, "A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves", *Science*, 267(5199), 865-867.
- [67] Merino M.D.E., 2011, "Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos", Tesis de la Universidad de Córdoba: Argentina.
- [68] Grosso D., Cagnol F., Soler-Illia G.J.d.A.A., Crepaldi E.L., Amenitsch H., Brunet-Bruneau A., Bourgeois A. y Sanchez C., 2004, "Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly", *Advanced Functional Materials*, 14(4), 309-322.
- [69] Crepaldi E.L., Soler-Illia G.J.d.A.A., Grosso D., Cagnol F., Ribot F. y Sanchez C., 2003, "Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂", *Journal of the American Chemical Society*, 125(32), 9770-9786.
- [70] Yun H.-s., Zhou H. y Honma I., 2004, "Synthesis of self-standing mesoporous nanocrystalline titania-phosphorus oxide composite films", *Chemical Communications*, (024), 2836-2837.
- [71] Henderson M.J., Gibaud A., Bardeau J. F. y White J.W., 2006, "An X-ray reflectivity study of evaporation-induced self-assembled titania-based films", *Journal of Materials Chemistry*, 16(25), 2478-2484.
- [72] Carreon M.A., Choi S.Y., Mamak M., Chopra N. y Ozin G.A., 2007, "Pore architecture affects photocatalytic activity of periodic mesoporous nanocrystalline anatase thin films", *Journal of Materials Chemistry*, 17(1), 82-89.
- [73] Brezesinski T., Groenewolt M., Gibaud A., Pinna N., Antonietti M. y Smarsly B., 2006, "Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) at Its Limit: Ultrathin, Crystalline Patterns by Templating of Micellar Monolayers", *Advanced Materials*, 18(17), 2260-2263.
- [74] Raman N.K., Anderson M.T. y Brinker C.J., 1996, "Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas", *Chemistry of Materials*, 8(8), 1682-1701.
- [75] Janda V. y Svecova M., 2000, "By-products in drinking water disinfection", *Chemical List*, 94, 905-908.
- [76] Lorret O., Francová D., Waldner G. y Stelzer N., 2009, "W-doped titania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2), 39-46.
- [77] Devi G.S., Hyodo T., Shimizu Y. y Egashira M., 2002, "Synthesis of mesoporous TiO₂-based powders and their gas-sensing properties", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87(1), 122-129.
- [78] Pozan G.S. y Kambur A., 2013, "Removal of 4-chlorophenol from wastewater: Preparation, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth oxide doped TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 409-415.
- [79] Devi S. y Jha A.K., 2009, "Phase transitions and electrical characteristics of tungsten substituted barium titanate", *Physica B: Condensed Matter*, 404(21), 4290-4294.
-

-
- [80] Gomathi Devi L. y Narasimha Murthy B., 2008, "Characterization of Mo Doped TiO₂ and its Enhanced Photo Catalytic Activity Under Visible Light", *Catalysis Letters*, 125(3-4), 320-330.
- [81] Pullar R.C., Penn S.J., Wang X., Reaney I.M. y Alford N.M., 2009, "Dielectric loss caused by oxygen vacancies in titania ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 29(3), 419-424.
- [82] Wang E., Yang W. y Cao Y., 2009, "Unique Surface Chemical Species on Indium Doped TiO₂ and Their Effect on the Visible Light Photocatalytic Activity", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(49), 20912-20917.
- [83] Gassim F.A.-Z.G., Alkhateeb A.N. y Hussein F.H., 2007, "Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol using pure and sensitized anatase", *Desalination*, 209(1-3), 342-349.
- [84] Gutiérrez-Alejandro A., Ramírez J. y Busca G., 1998, "The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy", *Catalysis Letters*, 56(1), 29-33.
- [85] Kubacka A., Colón G. y Fernández-García M., 2010, "N- and/or W-(co)doped TiO₂-anatase catalysts: Effect of the calcination treatment on photoactivity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 238-244.
- [86] Silva A.M.T., Silva C.G., Dražić G. y Faria J.L., 2009, "Ce-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of chlorophenol", *Catalysis Today*, 144(1-2), 13-18.
- [87] Zhu J., Chen F., Zhang J., Chen H. y Anpo M., 2006, "Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180(1-2), 196-204.
- [88] Zhou M., Yu J., Cheng B. y Yu H., 2005, "Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts", *Materials Chemistry and Physics*, 93(1), 159-163.
- [89] Yeung K.L., Yau S.T., Maira A.J., Coronado J.M., Soria J. y Yue P.L., 2003, "The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂", *Journal of Catalysis*, 219(1), 107-116.
- [90] Cheng X., Yu X. y Xing Z., 2012, "Characterization and mechanism analysis of Mo-N-co-doped TiO₂ nano-photocatalyst and its enhanced visible activity", *Journal of Colloid and Interface Science*, 372(1), 1-5.
- [91] Jeon M.S., Yoon W.S., Joo H., Lee T.K. y Lee H., 2000, "Preparation and characterization of a nano-sized Mo/Ti mixed photocatalyst", *Applied Surface Science*, 165(2-3), 209-216.
- [92] Grabowska E., Sobczak J.W., Gazda M. y Zaleska A., 2012, "Surface properties and visible light activity of W-TiO₂ photocatalysts prepared by surface impregnation and sol-gel method", *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-118, 351-359.
- [93] Kubacka A., Colón G. y Fernández-García M., 2009, "Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts", *Catalysis Today*, 143(3-4), 286-292.
- [94] Huang D.G., Liao S.J., Zhou W.B., Quan S.Q., Liu L., He Z.J. y Wan J.B., 2009, "Synthesis of samarium- and nitrogen-co-doped TiO₂ by modified hydrothermal method and its photocatalytic performance for the degradation of 4-chlorophenol", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(5), 853-859.
-

-
- [95] Cheng X., Yu X., Li B., Yan L., Xing Z. y Li J., 2013, "Enhanced visible light activity and mechanism of TiO₂ codoped with molybdenum and nitrogen", *Materials Science and Engineering: B*, 178(7), 425-430.
- [96] Venkatachalam N., Palanichamy M., Arabindoo B. y Murugesan V., 2007, "Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by Zr⁴⁺ doped nano TiO₂", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 266(1-2), 158-165.
- [97] Galindo C., Jacques P. y Kalt A., 2000, "Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: Comparative mechanistic and kinetic investigations", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(1), 35-47.
- [98] Al-Ekabi, H. y Serpone N., 1988, "Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix". *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20), 5726-5731.
- [99] Fujishima, A., Zhang X., y Tryk D.A., 2008, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". *Surface Science Reports*, 63(12), 515-582.
- [100] Neville, E.M., Mattle, M.J., Loughrey, D., Rajesh, B., Rahman, M., MacElroy, J.M.D., Sullivan, J.A., Thampi, K.R., 2012, "Carbon-Doped TiO₂ and Carbon, Tungsten-Codoped TiO₂ through Sol-Gel Processes in the Presence of Melamine Borate: Reflections through Photocatalysis", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(31), 16511-16521.
- [101] Daghrir R., Drogui P. y Robert D., 2013, "Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 3581-3599.
- [102] Park H., Park, Y., Kim, W. y Choi, W., 2013, "Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1-20.
- [103] Sharma S., Mukhopadhyay M. y Murthy Z.V.P., 2012, "Rate parameter estimation for 4-chlorophenol degradation by UV and organic oxidants", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 249-254.
- [104] Sakatani Y., Grosso D., Nicole L., Boissiere C., Soler-Illia, G.J.deA.A. y Sanchez C., 2006, "Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO₂ films: effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility", *Journal of Materials Chemistry*, 16(1), 77-82.
- [105] Yu, F., Wang, Y., Tang, H., Zhang, Y., Jin, C., Liu, X., Li, M., Wang, J., 2014, "Synergic effect of cation doping and phase composition on the photocatalytic performance of TiO₂ under visible light", *Catalysis Communications*, 51, 46-52.
- [106] Lin, Y.-H., Tseng T.-K. y Chu H., 2014, "Photo-catalytic degradation of dimethyl disulfide on S and metal-ions co-doped TiO₂ under visible-light irradiation", *Applied Catalysis A: General*, 469, 221-228.
- [107] Alam K.M., Shaheer A.M., Woo, S.I., Yang, O.B., 2008, "Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized TiO₂ nanotube for the photocatalytic splitting of water", *Catalysis Communications*, 10, 1-5.
- [108] Chen, X., 2009, "Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications", *Chinese Journal of Catalysis*, 30, 839-851.
-

-
- [109] Hussain, S.T. y Siddiqa A., 2011, "Iron and chromium doped titanium dioxide nanotubes for the degradation of environmental and industrial pollutants", *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8, 351-362.
- [110] Wang, Q., Jiang, H., Zang, S., Li, J., Wang, Q., 2014, "Gd, C, N and P quaternary doped anatase-TiO₂ nano-photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under simulated sunlight irradiation", *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 411-419.
- [111] Khan, H. y Berk D., 2014, "Characterization and mechanistic study of Mo⁺⁶ and V⁺⁵ codoped TiO₂ as a photocatalyst", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 294, 96-109.
- [112] Li, J., Li B., Li J., Liu J., Wang L., Zhang H., Zhang Z., Zhao B., 2015, "Visible-light-driven photocatalyst of La–N-codoped TiO₂ nano-photocatalyst: Fabrication and its enhanced photocatalytic performance and mechanism", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 16-21.
- [113] Zhang J., Xu L.J., Zhu Z.Q., Liu Q.J., 2015, "Synthesis and properties of (Yb, N)-TiO₂ photocatalyst for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation", *Materials Research Bulletin*, 70, 358-364.
- [114] Lipczynska-Kochany E., Kochany J. y Bolton J.R., 1991, "Electron paramagnetic resonance spin trapping detection of short-lived radical intermediates in the direct photolysis of 4-chlorophenol in aerated aqueous solution", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 62, 229-240.
- [115] Theurich, J., Lindner M., Bahnemann D.W., 1996, "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aerated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: A Kinetic and Mechanistic Study", *Langmuir*, 12, 6368-6376.