



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE BIOLOGÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
FOTOCATALIZADORES DE TiO_2 POR VÍA MICROONDAS
DOPADOS CON Ag PARA LA DEGRADACIÓN DE
COLORANTES”**

Tesis

Para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta

I.Q. LLUVIA LINNETT MARTÍNEZ RESENDIZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ROBERTO GUERRA GONZÁLEZ

SUBDIRECTOR DE TESIS:

DRA. MA. GUADALUPE GARNICA ROMO

Morelia, Michoacán, febrero del 2023.

DEDICATORIA

A todos aquellos que han sido una parte integral de mi camino académico y personal. A mis padres, Selene y Rubén, por su amor incondicional, por sus sacrificios y su apoyo constante que han sido la clave de mi éxito. A mi esposo Ulises por todo su cariño y motivación constantemente para alcanzar mis sueños.

Gracias de todo corazón.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a el CONACYT por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto.

Agradezco a mi director de tesis el Dr. Roberto Guerra González y mi subdirectora la Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo, por toda la confianza, soporte, conocimiento y sabiduría transmitidos a lo largo de este proyecto. A la Mtra. Laura, que me brindó su tiempo y apoyo cuando lo necesitaba.

Agradezco a los miembros del jurado, por las valiosas contribuciones que hicieron al trabajo final y por el tiempo que dedicaron para revisarlo.

ÍNDICE

RESUMEN	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUCCIÓN	8
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1 Tratamientos Del Agua Residual	10
2.1.1 Métodos Físicos.	10
2.1.2 Métodos Químicos.	10
2.1.3 Métodos Biológicos.	10
2.2 Procesos de Oxidación Avanzada	11
2.3 Fotocatálisis Heterogénea	11
2.4 Dióxido De Titanio (TiO ₂) Como Fotocatalizador	15
2.5 Síntesis Del Dióxido De Titanio (TiO ₂)	16
2.5.1 Microondas.....	18
2.6 Dopaje	21
2.6.1 Plata (Ag) Como Agente Dopante	21
2.6.2 Sal Precursora de Plata (Ag).....	22
1. ANTECEDENTES	23
2. JUSTIFICACIÓN	28
3. HIPÓTESIS	29
4. OBJETIVOS	29
Objetivo General.....	29
Objetivos Particulares	29
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	30

5.1 Síntesis de los fotocatalizadores de TiO ₂ -Ag	30
5.1.1 Reactivos	30
5.1.2 Síntesis en el reactor de microondas	30
5.1.3 Secado	32
5.1.4 Molienda y pulverizado del producto	33
5.1.4 Tratamiento térmico	34
5.2 Caracterización	34
5.2.1 Difracción de Rayos X	35
5.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido	38
5.2.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa	41
5.2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	42
5.3 Evaluación del efecto Fotocatalítico	43
6. RESULTADOS	46
6.1 Síntesis de los Fotocatalizadores	46
6.1.1 Secado y Molienda	48
6.1.2 Tratamiento Térmico	48
6.2 Caracterización	49
6.2.1 Resultados de Difracción de Rayos X	49
6.2.2 Análisis del tamaño del cristal	57
6.2.3 Resultados de Microscopía Electrónica de barrido	60
6.2.4 Análisis y Mapeo elemental	63
6.2.4 Resultados de Espectroscopia infrarroja	73
6.2.5 Resultados de Espectroscopia de Reflectancia difusa	77
6.3 Evaluación fotocatalítica	81

6.3.1 Evaluación fotocatalítica bajo luz ultravioleta	81
6.3.2 Evaluación fotocatalítica bajo luz visible	90
6.3.3 Estudio cinético de las fotodegradaciones	96
7. CONCLUSIÓN	101
8. RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO	102
REFERENCIAS.....	103

RESUMEN

La fotocatalisis heterogénea ha probado ser efectiva eliminando un amplio grupo de contaminantes. Un material usado en la fotocatalisis heterogénea es el dióxido de titanio (TiO_2) que se activa utilizando luz ultravioleta. El cual mejora su rendimiento cuando se dopa con nanoestructuras que aumentan su capacidad fotocatalítica y pueden promover la fotocatalisis al utilizar una radiación de menor longitud como la luz visible. El objetivo de este trabajo fue sintetizar fotocatalizadores de TiO_2 dopados con diferentes concentraciones de plata mediante el método sol-gel en un reactor de microondas. La síntesis del fotocatalizador se llevó a cabo preparando una solución coloidal que contiene titanio y plata, principalmente. Esta solución se introdujo al reactor de microondas donde ocurren reacciones de hidrólisis, polimerización y condensación para producir un gel que, después, se secó mediante la evaporación del disolvente y otras sustancias para obtener, finalmente, el fotocatalizador. Para la formación de las fases cristalinas deseadas se realizó un tratamiento térmico entre 400°C y 700°C . Posteriormente, se caracterizó con Espectroscopia UV-Vis, Difracción de Rayos - X, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Reflectancia Difusa, Espectroscopia Infrarroja (IR) y Efecto fotocatalítico. Los catalizadores dopados con 0.05 % y 0.1% mol de plata muestran degradaciones casi completas a comparación del TiO_2 puro. El material más destacado fue el dopado con 0.1% mol Ag sometido a un tratamiento térmico de 600°C que logró un 97.21 % de degradación del colorante bajo la luz UV y un 59.48% bajo la luz visible.

Palabras Clave: Fotocatálisis Heterogénea, Reactor microondas, Efecto Fotocatalítico, Método sol – gel, Band Gap.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis has proven effective in eliminating a large group of contaminants. One material used in heterogeneous photocatalysis is titanium dioxide (TiO_2) which is activated using ultraviolet light. This improves its performance when it is doped with nanostructures that increase its photocatalytic capacity and can promote photocatalysis by using shorter radiation such as visible light. The aim of this work was to synthesize doped TiO_2 photocatalysts with different concentrations of silver using the sol-gel method in a microwave reactor. The synthesis of the photocatalyst was carried out by preparing a colloidal solution containing mainly titanium and silver. This solution was introduced to the microwave reactor where hydrolysis, polymerization and condensation reactions occur to produce a gel that was then dried by evaporating the solvent and other substances to finally obtain the photocatalyst. For the formation of the desired crystalline phases a heat treatment between 400°C and 700°C was performed. Subsequently, it was characterized with UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Diffuse Reflectance, Infrared Spectroscopy (IR) and Photocatalytic Effect. Catalysts doped with 0.05% and 0.1% mol silver show almost complete degradations compared to pure TiO_2 . The most prominent material was doped with 0.1% mol Ag subjected to a heat treatment of 600°C that achieved 97.21% degradation of the dye under UV light and 59.48% under visible light.

1. INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de la industrialización, urbanización y población, la protección al ambiente se ha vuelto un tema de relevancia internacional. En 1972 se reconoció en la conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente Humano, llevada a cabo en Estocolmo, que el cuidado y protección al medio ambiente es fundamental para el bienestar del ser humano (United Nations, 1972). Desde entonces, se han realizado numerosas asambleas, congresos y acuerdos internacionales respecto a estos temas. En México, se promulgó en 1982 una legislación especializada en materia de protección, mejoramiento, conservación y restauración del medio ambiente. Posteriormente, en 1988, se promulgó la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) vigente hasta hoy, que establece la necesidad de preservar y restaurar el equilibrio ecológico, con el objetivo de conseguir un desarrollo sustentable (Diario Oficial de la Federación, 1988).

El agua es necesaria para todas las formas de vida. Es crucial para el funcionamiento de los ecosistemas y la provisión de servicios ambientales, por lo que su contaminación es un caso de especial interés debido a la alta demanda y la escasez de fuentes de agua dulce. El 75 % del planeta es agua, sin embargo, del 100% del agua del planeta, solo 2.5% es agua dulce, de la cual el 70 % se encuentra en glaciares, 29% es agua subterránea y solo el 1% se encuentra en ríos, lagos y atmósfera. Más de 1000 millones de personas en el mundo utilizan fuentes de agua no aptas para el consumo, lo que provoca 3.4 millones de muertes al año relacionadas con la contaminación del agua. México solo dispone aproximadamente del 0.1% del total de agua dulce disponible a nivel mundial, lo que hace necesario encontrar métodos eficientes para preservar el agua (Consejo Consultivo del agua A.C, 2018).

La industria textil es un pilar importante en nuestro país. En 2019 aportó 3.2 % del PIB de las industrias manufactureras y ocupó la décima posición entre las actividades económicas de manufactura (INEGI, 2020). Por otra parte, es una de las industrias que requieren un gran consumo de agua. Los efluentes de descarga

de la industria textil están principalmente contaminados por compuestos orgánicos refractarios de alta toxicidad como fenoles, sulfuros, cromo y colorantes, estos últimos, en especial los sintéticos, interfieren en procesos fotosintéticos que realizan los organismos en el agua, provocando efectos nocivos en la flora y fauna acuática (Bermeo y Tinoco, 2016). Este es un problema que aumenta por el alto consumo de textiles alrededor del mundo y los tratamientos convencionales no proporcionan una solución eficaz.

Buscando una solución a lo anterior se han propuesto diversos métodos de tratamiento más avanzados para conservar la calidad del agua. Un método de interés que se encuentra dentro de los tratamientos químicos del agua es el que comprende los procesos de oxidación avanzada, en particular la fotocatalisis heterogénea, que ha resultado eliminar de manera eficiente un amplio grupo de agentes contaminantes de naturaleza orgánica, inorgánica y microbiológica, mediante el uso de catalizadores que, sin consumirse, degradan los contaminantes de manera parcial o total. Materiales como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , ZnS y WO_3 , han sido estudiados como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos, en especial el TiO_2 , ya que es un compuesto rentable, no tóxico y estable, que tiene la capacidad de mejorar el rendimiento cuando se varían diferentes factores durante su síntesis o cuando se dopa con nanoestructuras de diferentes metales de transición (Gaya y Abdullah, 2008; Donga et al., 2015).

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Tratamientos Del Agua Residual

El agua residual es aquella que fue utilizada en la agricultura, industria, actividades domésticas y comerciales. Se caracteriza por poseer comúnmente contaminantes como organismos patógenos, sustancias tóxicas o fisiológicamente indeseables para el ser humano; además de olor, color y turbidez (González, 2012). Estos contaminantes al ser liberados al medio ambiente tienen un impacto negativo para los ecosistemas. Por lo anterior, resulta importante realizar un tratamiento adecuado para evitar la contaminación de los recursos hídricos y poder reutilizar el agua para cualquier otro propósito requerido (Rao et al., 2013).

Los tratamientos para aguas residuales se clasifican en tres tipos diferentes que se describen a continuación.

2.1.1 Métodos Físicos. Técnicas donde se aplican únicamente fenómenos físicos para mejorar la calidad del agua, el agua se clarifica gracias a la acción de la fuerza de gravedad sobre los sólidos suspendidos que se encuentran en ella.

2.1.2 Métodos Químicos. En este tipo de técnicas se agregan sustancias químicas al agua residual para que reaccionen con las sustancias presentes en esta, lo cual producirá otros compuestos que pueden ser eliminados más fácilmente o cuya presencia en el agua es menos indeseable que los contaminantes de partida.

2.1.3 Métodos Biológicos. Estos métodos se valen de microorganismos como bacterias u otros, que se alimentan de los desechos presentes en el agua y producen compuestos tales como dióxido de carbono, agua y sustancias orgánicas e inorgánicas. Este tipo de tratamiento puede realizarse en presencia de oxígeno o sin él.

En una planta de tratamiento es muy común que se utilice la combinación de algunos de estos tres métodos. La secuencia de métodos de tratamiento depende

de la caracterización del agua a ser tratada, y de las condiciones de salida que se requieran.

2.2 Procesos de Oxidación Avanzada

Dentro de los tratamientos químicos se encuentran los procesos de oxidación avanzada. Se basan en la degradación de contaminantes por medio de especies transitorias, principalmente radicales libres, hidroxilos, que son altamente oxidantes. Estos radicales llevan a las sustancias inorgánicas hasta sus estados de oxidación más estables y a los compuestos orgánicos, al dióxido de carbono y al agua, produciendo así compuestos inocuos al ambiente. Estos procesos son apropiados para aguas residuales que contienen contaminantes tóxicos o materiales no biodegradables, además tienen algunas ventajas sobre los procesos físicos y biológicos como la ausencia de residuos secundarios (William et al., 1987; Donga et al., 2015).

2.3 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea pertenece a los procesos de oxidación avanzada. Ha llamado la atención, ya que resulta ser efectiva para la remoción rápida de contaminantes orgánicos presentes en el agua, además de varias ventajas, entre ellas su bajo costo, comparado con procesos como la osmosis inversa o procesos de ultrafiltración, el bajo consumo de energía y la aplicación del tratamiento a varios tipos de contaminantes, puesto que no es un proceso selectivo. Es más eficiente que otros tratamientos, pues no genera residuos debido a que la estructura de la molécula del contaminante se degrada evitando tratamientos posteriores o el requerimiento de vertederos (Cassaignon et al., 2013; Garcés et al., 2014; Kaan et al., 2012 ; Omo y Fitzpatrick, 2013).

La Teoría de bandas describe la estructura electrónica de un sólido como una estructura de bandas electrónicas. En cualquier sólido hay un gran número de bandas, sin embargo, las más relevantes son:

•La banda de valencia: Es la última banda ocupada por electrones, es decir, aquellos que ocupan la última capa o nivel energético de los átomos llamados electrones de valencia. Esta banda puede estar llena o parcialmente llena de electrones.

•La banda de conducción: Es la primera banda vacía. Puede estar ocupada por electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente.

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

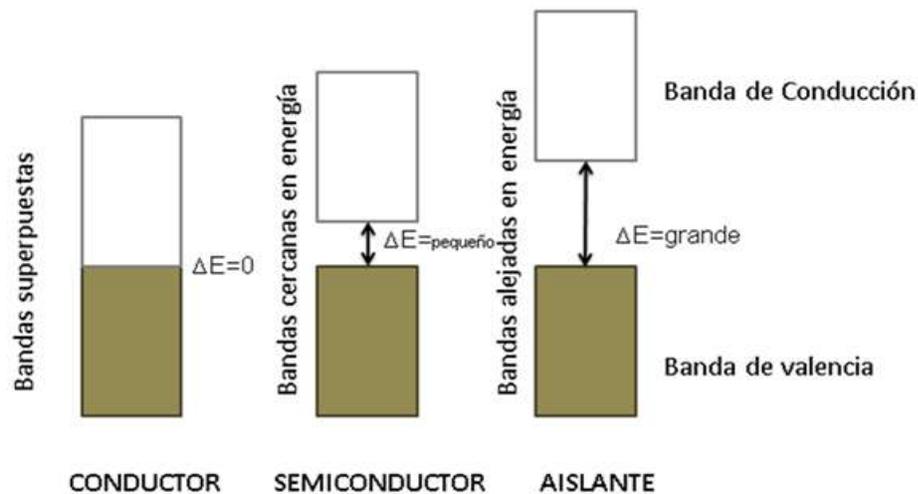


Ilustración 2-1 Estructura de la banda de activación de los materiales sólidos (Omo y Fitzpatrick, 2013).

Como se observa en la imagen en los materiales que son semiconductores, la banda de conducción no se solapa con la banda de valencia llena. Entre ambas existe una zona de energía prohibida para los electrones denominada “band gap” en inglés (Omo y Fitzpatrick, 2013).

La fotocatalisis heterogénea consiste en un catalizador semiconductor que acelera la reacción de descomposición de un contaminante y que se encuentran en un estado físico diferente al medio que se va a tratar, principalmente en estado sólido, y es activado gracias a la acción de la luz natural o artificial (Cassaignon et

al., 2013; Omo y Fitzpatrick, 2013). Esta radiación al absorberse permite que en la superficie del catalizador sucedan diferentes procesos de transferencia de electrones entre el medio circundante y el catalizador, provocando así la degradación de los contaminantes y produciendo sustancias menos nocivas para el ambiente (Gaya y Abdullah, 2008).

Este proceso consta de 5 etapas que se mencionan a continuación. (Hermann, 2012; Kaan et al., 2012; Omo y Fitzpatrick, 2013)

- Transferencia de masa de los reactantes desde la fase líquida hacia la superficie del catalizador.
- Adsorción de los reactantes en la superficie del catalizador.
- Reacción en la superficie del catalizador.
- Desorción de los productos de la reacción química.
- Transferencia de masa de los productos de reacción de la superficie del catalizador hacia la fase líquida.

La reacción en la superficie del catalizador es lo que diferencia la fotocatalisis heterogénea de otros procesos catalíticos heterogéneos, pues en este paso existe un mecanismo de generación de radicales a través de la excitación del catalizador con la luz (Hermann, 2012).

En la reacción fotocatalítica un material semiconductor es irradiado por un fotón con una energía mayor o igual a la de su "band gap" que se puede definir como la diferencia energética entre dos bandas de energía en las cuales se encuentran los electrones. Puede ocurrir una de tres situaciones posibles: si la energía del fotón es menor que el band gap, el electrón permanecerá en su estado fundamental; si la energía del fotón es igual, el electrón pasará de la banda de valencia a otro estado de mayor nivel energético (la banda de conducción) en el cual el electrón ya no estará unido a un átomo en particular; si la energía del fotón es mayor, el electrón pasará de igual manera a la banda de conducción, pero emitirá la energía en exceso en forma de radiación o calor (Gaya y Abdullah, 2008).

Cuando el electrón se mueve de la banda de valencia a la banda de conducción, origina un hueco en la banda de conducción que es altamente oxidante, mientras que el electrón en la banda de valencia es muy reductor, en consecuencia, los pares hueco electrón (e^- , h^+) migrarán a la superficie del conductor y participarán en las reacciones. La reacción involucra principalmente a tres especies: el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), (h^+), el radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), donde el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) es el principal oxidante (Donga et al., 2015; Kaan et al., 2012).

Según Cassaignon et al. (2013) el mecanismo de la generación de la fotocatalisis puede describirse en cuatro etapas (pp. 154):

- Excitación del semiconductor con una luz de energía mayor a la “band gap”.
- Formación de pares hueco-electrón.
- Adsorción del contaminante en la superficie cargada del semiconductor.
- Transferencia de los electrones excitados de la banda de conducción a adsorbatos con carácter aceptor o transferencia de electrones de adsorbatos con carácter donador a los huecos positivos de la banda de valencia.

En la ilustración 2-2 se representa el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea y se explica a continuación.

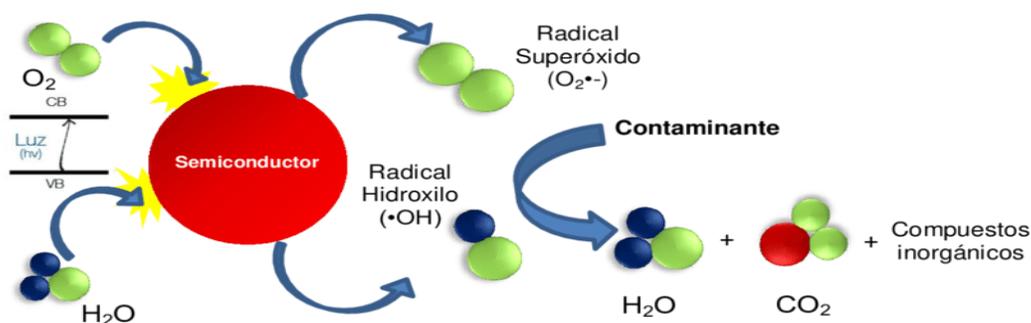
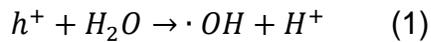


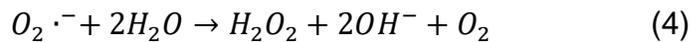
Ilustración 2-2 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea (Omo y Fitzpatrick, 2013, pp. 191).

El hueco cargado positivamente (h^+) reacciona con las moléculas de agua y los iones hidroxilo para formar radicales $\bullet\text{OH}$ y iones hidrógeno. Los radicales

hidroxilos son muy reactivos y no son selectivos (Diesen, 2013; Kaan et al., 2012).



El electrón de la banda de conducción reacciona con el oxígeno para formar un radical superóxido ($O_2\cdot^-$), que a la vez tiene la capacidad de formar radicales $\cdot OH$ adicionales, al reaccionar con la molécula de agua (Kaan et al., 2012).



2.4 Dióxido De Titanio (TiO_2) Como Fotocatalizador

Un fotocatalizador eficiente debe de cumplir ciertos requisitos. Debe tener un “band gap” pequeño que permita absorber la energía solar en un amplio espectro y poseer una banda de valencia relativamente positiva, esto favorecerá la producción de radicales $\cdot OH$ y h^+ . Además de una buena estabilidad electroquímica (Donga et al., 2015). El TiO_2 en forma de anatasa tiene un “band gap” de 3.2 eV, por lo que la reacción fotocatalítica puede iniciarse cuando es sometido a una foto-excitación con el uso de una fuente de luz por debajo de los 387.5 nm, es decir en la zona ultravioleta del espectro electromagnético (Cassaignon et al., 2013).

Por esta razón, el dióxido de titanio ha recibido una atención considerable en comparación con otros materiales para tratamiento de aguas debido a su rendimiento bajo la irradiación de luz ultravioleta. Se considera ideal para fotocátalisis debido a su sensibilidad, costo accesible y seguridad para el medio ambiente y el ser humano. Se encuentra de manera natural en 3 estructuras cristalográficas: rutilo, brookita y anatasa. La fase termodinámicamente más estable

es el *rutilo*, seguido de la anatasa y finalmente la brookita; la conversión de estas dos últimas fases a rutilo se logra al someterlas a calentamiento a altas temperaturas, siendo los 600°C la temperatura aproximada a la cual la fase anatasa empieza a cambiar a rutilo, obteniendo una conversión total a los 915°C. Partiendo de brookita pura, se obtiene rutilo puro a los 750°C. El rutilo tiene un “band gap” de 3.0 eV y la brookita de 1.9 eV (Winkler, 2003).

La anatasa es la fase cristalina más utilizada en la fotocatalisis heterogénea, a pesar de no ser la más estable. Su actividad fotocatalítica, estabilidad, área superficial y alta densidad de sitios activos la hacen importante en la aplicación de la fotocatalisis (Caudillo-Flores, 2011).

En la Ilustración 2-3 se pueden observar los arreglos espaciales de los átomos que forman al rutilo, anatasa y brookita.

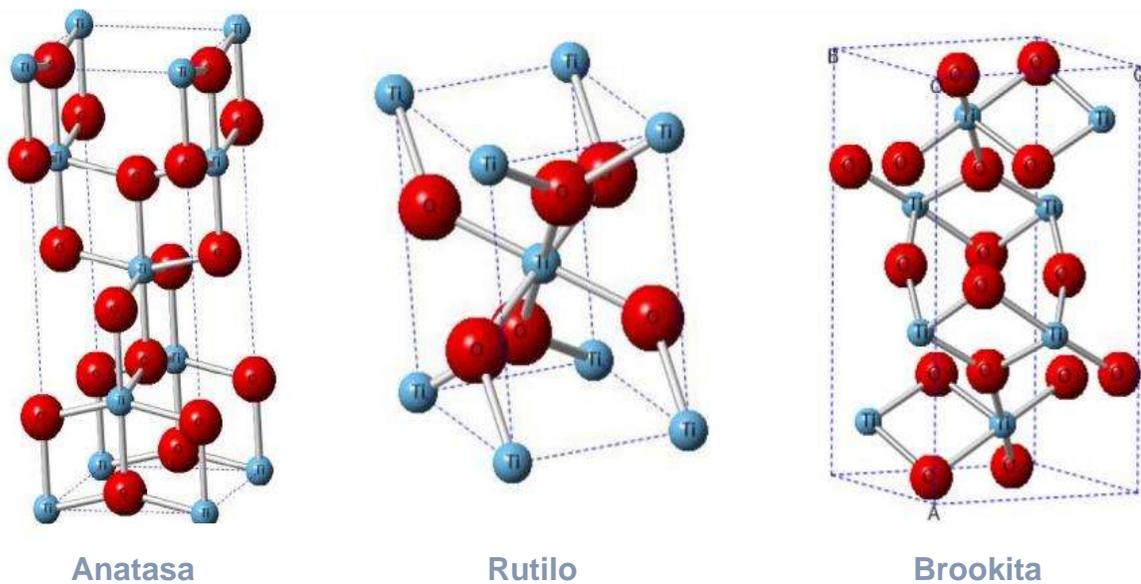


Ilustración 2-3 Estructuras cristalinas del dióxido de titanio (Donga et al., 2015).

2.5 Síntesis Del Dióxido De Titanio (TiO₂)

Los nanomateriales de dióxido de titanio pueden prepararse mediante diversos métodos, entre ellos sol-gel, electrodeposición, deposición química de

vapor, deposición física de vapor, oxidación directa, el método hidrotérmico, y métodos combinados (Lozano, 2017).

El proceso de sol-gel es un método de síntesis de óxidos metálicos e incluso sólidos orgánico-inorgánicos mixtos. Partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido. Las especiales características de los soles o geles permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles, y polímeros tridimensionales (Rojas, 2012).

El proceso de sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido (sol) a una fase sólida denominada gel. Los reactivos involucrados son el alcóxido metálico, solvente y un catalizador; este último puede o no ser usado dependiendo básicamente del tipo de material y su aplicación final. La adición de agua inicia el proceso de hidrólisis y polimerización para conducir la formación de un sol, que es una suspensión de partículas coloidales de un tamaño inferior a 100 nm en un líquido. Por la posterior adición de agua se consigue desestabilizar al sol, que se transformara en un gel, el cual es un sólido coloidal constituido por una fase líquida e inmovilizada (Ochoa et al., 2010; Ramírez et al., 2010).

Según Gonzáles (2014) Las reacciones de hidrólisis y polimerización o condensación (para el caso de 4 grupos alcóxidos) son descritas de manera simple como sigue:

- Hidrólisis: $M(OR)_4 + H_2O \rightarrow M(OR)_3OH + ROH$
- Condensación: $M(OR)_3OH + M(OR)_3OH \rightarrow 2[M(OR)_3] O + H_2O$
 $M(OR)_4 + M(OR)_3OH \rightarrow 2[M(OR)_3] O + ROH$

El cambio en la estructura y propiedades del gel ocurre al transcurrir el tiempo después de la gelificación, se producen nuevas reacciones adicionales de hidrólisis y esterificación, a este proceso se le conoce como envejecimiento. Una vez

envejecido el gel, debe someterse al proceso de secado y, posteriormente, al tratamiento térmico adecuado para conseguir el óxido metálico que se va buscando (Rojas, 2012).

El proceso de sol-gel ofrece la posibilidad de controlar el proceso de síntesis desde los precursores hasta el producto, sin embargo, implica tiempos de producción muy largos. Buscando una solución a esta desventaja se opta por asistir el método sol-gel con calentamiento vía microondas para la síntesis de dióxido de titanio, ya que puede ser realizada a temperatura elevada. Este método representa una alternativa para proporcionar energía térmica a la reacción y de esta manera ahorrar tiempo, optimizar el rendimiento y generar menos subproductos, en un menor número de pasos (Rojas, 2012; Zaleska, 2008).

Los materiales precursores son ingresados a una autoclave o reactor que les adiciona calor mediante la radiación de microondas. La radiación pasa a través del recipiente, calentando únicamente a la solución, lo que hace el proceso de calentamiento más rápido. El recipiente que contiene los reactantes se agita constantemente, y eleva la presión al mismo tiempo, lo que modifica las condiciones en el interior y produce que el sol pase a gel más rápido, se densifique, polimerice y reduzcan los subproductos de las reacciones parciales de hidrólisis (Gonzales, 2014).

2.5.1 Microondas

La energía viaja en forma de radiación a través del universo en distintas frecuencias o longitudes de onda electromagnéticas. Se le denomina espectro electromagnético al conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas ordenadas por orden de frecuencia o de longitud de onda. Las principales regiones espectrales son las siguientes:

- Rayos gamma.
- Rayos X.
- Ultravioleta (UV).
- Visible (Vis).

- Infrarrojo.
- Microondas.
- Radio.

Se denomina microondas a las ondas electromagnéticas; generalmente entre 300 MHz y 30 GHz y una longitud de onda en el rango de 10 mm a 1 m.

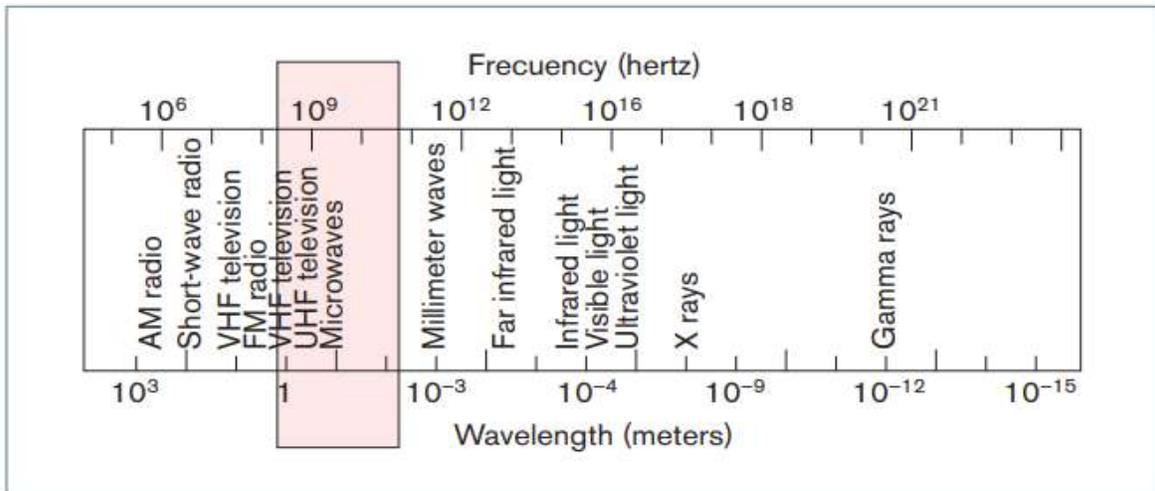


Ilustración 2-4 Microondas en el campo electromagnético (Pozar, 1998).

En un Reactor de microondas el calentamiento se lleva a cabo introduciendo la energía de estas ondas en el recipiente. La radiación pasa a través de las paredes del recipiente, calentando solamente a los reactantes y el solvente (no al recipiente de reacción). En los sistemas presurizados es posible incrementar rápidamente la temperatura muy por encima del punto de ebullición convencional del solvente utilizado (Lidström et al., 2001).

La radiación de las microondas se divide en dos componentes, la del campo eléctrico y el campo magnético. El primero es responsable del calentamiento y es efectuado a través de dos mecanismos principales.

El primer mecanismo es el de polarización dipolar y se produce debido a la interacción del componente eléctrico de las microondas con la matriz del material.

Para generar calor en una sustancia, cuando es irradiada con microondas, debe poseer un momento dipolar. El dipolo es sensible a campos eléctricos externos e intentará alinearse con el campo mediante rotación debido a la energía que este le provee. En los líquidos la capacidad de las moléculas para linearse con el campo eléctrico aplicado varía con diferentes frecuencias y con la viscosidad del líquido (Lidström et al., 2001).

La irradiación con las microondas a baja frecuencia producirá que la molécula rote en fase con el campo eléctrico oscilante, esta gana un poco de energía por este comportamiento. Cuando el campo eléctrico tiene una alta frecuencia, causa que los dipolos no tengan suficiente tiempo para responder al campo oscilante y no rotan, ya que ningún movimiento es inducido en las moléculas, entonces no hay transferencia de energía y, por lo tanto, no ocurre calentamiento. Debido a lo anterior, la frecuencia de la irradiación aplicada debe ser lo suficientemente baja para que los dipolos tengan tiempo para responder al campo eléctrico alternante y puedan rotar. Sin ser lo suficientemente alta para que la rotación siga precisamente al campo, esto quiere decir que el dipolo se reorienta para alinearse con el campo eléctrico, y dado que el campo está cambiando se generará una diferencia entre la orientación del campo y la del dipolo. Esta diferencia de fase causa que la energía que se pierde del dipolo por la fricción molecular y las colisiones den lugar al calentamiento dieléctrico (Lidström et al., 2001).

El segundo mecanismo es el de conducción. Tiene mayor capacidad para la generación de calor que el mecanismo bipolar. Se produce cuando la solución contiene iones o incluso un solo ion aislado. Provoca que los iones se muevan a través de la solución bajo la influencia del campo eléctrico, esto resulta en un aumento de la velocidad de coalescencia que convertirá la energía cinética en calor (Lidström et al., 2001).

2.6 Dopaje

El término “Dopaje” se utiliza para expresar la modificación a la estructura de un fotocatalizador, es decir, se altera la estructura cristalina del material (Nevárez-Martínez et al., 2017).

La aplicación del dióxido de titanio para tratamiento de aguas a escala industrial se ve limitada por la necesidad de emplear luz solar como fuente de radiación. En el espectro de la irradiación solar solo el 3 – 5 % constituye luz ultravioleta, que como ya se ha mencionado tiene la energía suficiente para el proceso de fotoexcitación de los fotocatalizadores de dióxido de titanio (Nevárez-Martínez et al., 2017).

El dióxido de titanio tiene la posibilidad de mejorar su rendimiento y mejorar su actividad fotocatalítica bajo la luz visible cuando se dopa con nanoestructuras como cationes que son en su mayoría metales. Estos cambios en las propiedades físicas y químicas del catalizador se explican a través de un nuevo nivel energético en el “band gap” del dióxido de titanio ocasionado por las nanopartículas del metal en matriz del TiO_2 , Además las nanopartículas metálicas pueden actuar como trampas para los electrones foto inducidos y, por lo tanto, evitar la recombinación de e^- y h^+ lo que resulta en un incremento de la actividad fotocatalítica (Nevárez-Martínez et al., 2017; Flores-González, et al. 2019).

2.6.1 Plata (Ag) Como Agente Dopante

La plata es un metal lustroso de color blanco-grisáceo. Desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles; desde el punto de vista comercial, es un metal precioso. Su símbolo como elemento químico es Ag, número atómico es 47 y su masa atómica es de 107.870 g/mol. Hay 25 isótopos de la plata y sus masas fluctúan entre 102 y 107 g/mol (Propiedades químicas de la Plata, 2020).

Este metal presenta propiedades que la hacen ser un agente de interés, ya que tiene una alta eficiencia fotocatalítica y costos bajos en comparación a otros

metales. Adicionalmente, es un agente antibacteriano inactivo, inocuo y no tóxico utilizado durante varios siglos, el cual tiene la capacidad para matar más de 650 tipos de microorganismos (Madhumitha et al., 2014).

Los materiales dopados con nanopartículas de plata (Ag) son atractivos para diferentes aplicaciones como en sensores, fotocátalisis, dispositivos de almacenamiento de información, interruptores, entre otras. De modo que este material combinado con el TiO_2 es una herramienta que tiene un gran potencial para la degradación eficiente de contaminantes en el agua debido a sus propiedades fisicoquímicas, y de la que se tiene mención un gran potencial para mejorar las características intrínsecas de los materiales fotocatalizadores (Bezerra et al., 2017).

Se tiene referencia que los electrones excitados del TiO_2 pueden ser atrapados por la plata, dejando huecos libres para la degradación de los contaminantes y evitando la recombinación, este hecho hace que la longitud de onda para la activación del material se extienda a la región visible. Adicionalmente, las partículas de plata pueden crear un campo eléctrico que facilite la excitación de los electrones además de ocasionar un incremento en el área superficial específica, mejorando así la actividad fotocatalítica (Seery, et al., 2007).

2.6.2 Sal Precursora de Plata (Ag)

El nitrato de plata es una sal inorgánica cuya fórmula química es AgNO_3 . De todas las sales de plata, es la más económica y la que presenta una relativa estabilidad frente a la luz solar, por lo que tiende menos a descomponerse. A continuación se enlistan algunas de las características de esta sal.

- Masa molar: 169.87 g/mol
- Densidad: 4.35 g/cm³
- Forma: Cristales
- Color: Incoloro
- Olor: Inoloro pero ligeramente tóxico.

1. ANTECEDENTES

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para los humanos y el sostenimiento del medio ambiente. Debido a esto, la línea de investigación de la fotocatalisis heterogénea se ha aplicado a la investigación del uso de técnicas para la descontaminación del agua (Peiró, 2000).

Los años 60 se realizaron varios estudios y se demostró que el dióxido de titanio era sensible a la luz y aunque entre los años 1976 y 1985 no se conocía exactamente el mecanismo de los procesos fotocatalíticos, en el año 1976, Carey publicó por primera vez una investigación sobre la degradación de contaminantes en fase acuosa mediante la fotocatalisis heterogénea. Posteriormente, en la década de los 80 e inicios de los 90, debido a la preocupación por los problemas ambientales, se planteó utilizar este tipo de tratamiento y se estudiaron las limitaciones en la generación de radicales hidroxilo en altas concentraciones y la baja velocidad del proceso para la degradación de contaminantes (Molina y Sandoval, 2016; Blanco et al., 2014).

A finales del siglo XX, se realizaron publicaciones con cerca de 1000 artículos por año respecto a la fotocatalisis heterogénea, pues se ha convertido en una tecnología emergente para el tratamiento de varios contaminantes (Hermann, 2012; Blanco et al., 2014).

Sobre el dióxido de titanio se han realizado diferentes investigaciones para la degradación de diferentes tipos de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Como ejemplo está el herbicida metolaclo, cuya degradación usando el fotocatalizador antes mencionado fue estudiada por Sakkas et al. (2004), utilizando películas del semiconductor inmovilizado. Por otra parte, Horikoshi et al. (2009) reportaron la degradación del contaminante orgánico 4-clorofenol dentro de un medio acuoso utilizando dióxido de titanio. Ling et al. (2011) investigaron la descomposición de un producto farmacéutico llamado bencil parabeno en una suspensión acuosa con el dióxido de titanio bajo la irradiación de luz ultravioleta y encontraron que con un pH

alcalino y una carga del catalizador de 2.5 g/L eran suficientes para alcanzar una velocidad óptima en el proceso de deterioro.

Como se ha mencionado anteriormente, los colorantes presentes en los efluentes de la industria textil son muy difíciles de remover por procesos convencionales de tratamiento, buscando una solución se ha recurrido a tratamientos más avanzados como la fotocatalisis heterogénea, por este motivo se pueden encontrar diversas investigaciones sobre la degradación de colorantes utilizando mayormente dióxido de titanio, sintetizado por diversos métodos. A continuación, se mencionan diversas investigaciones en orden cronológico.

Wu et al. (2005) utilizaron UV/TiO₂, O₃, UV/O₃ y UV/TiO₂/ O₃ para degradar el “colorante azo” que consistía en amaranto disuelto en agua. Encontraron que las velocidades de decoloración fueron más altas con UV/TiO₂.

Zhang et al. (2008) Sintetizaron nanotubos de dióxido de titanio que posteriormente fueron utilizados como un electrodo en procesos fotoeléctricos o como catalizador en procesos fotocatalíticos. De esta manera confirmaron la degradación del colorante azoico de metilo en solución acuosa.

Kuo (2009) Analizó la degradación de un “colorante azo” con el uso del catalizador de manera soportada en la solución, con esto logró el aumento en la foto eficiencia. En la investigación aplicó nanotubos de carbono para aumentar la actividad fotocatalítica en la decoloración del colorante rojo reactivo 2 en fase acuosa. Los resultados experimentales indicaron efectos significativos utilizando el catalizador combinado con los nanotubos de carbono.

Vinu et al. (2010) Realizaron la degradación fotocatalítica de colorantes aniónicos, catiónicos y solventes usando nanopartículas de dióxido de titanio o el polvo “Degussa P25” para determinar en efecto en la descomposición del grupo funcional en el colorante. El catalizador que fue sintetizado mostró mayor velocidad de degradación con los colorantes aniónicos en comparación con el catalizador comercial, sin embargo, este resulto mejor para degradar los colorantes catiónicos.

Las diferencias se atribuyeron a las diferencias en las propiedades en la superficie de los catalizadores y lo relacionaron con la estructura molecular de cada uno de los colorantes.

Pereira et al. (2013) Alcanzaron la degradación de dos colorantes de xanteno (eritrosina B y eosina Y) con TiO_2 y luz ultravioleta. La fotocatalisis fue capaz de degradar el 98% de eritrosina B y el 73% de eosina Y, como consecuencia se redujo en 65% la demanda química de oxígeno.

Con el objetivo incrementar la eficiencia fotocatalítica aumentando la respuesta óptica del TiO_2 a la luz visible se han propuesto muchos métodos para dopar con impurezas en el dióxido de titanio que incluyen: plasma, implantación de iones, deposición química de vapor y sol-gel. Entre las impurezas propuestas se encuentran los iones metálicos, utilizando más comúnmente metales de transición como: Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt (Zaleska, 2008).

En 1994, Choi et al. publicaron el uso de 23 iones de metales de transición para evaluar su efecto en la reducción de tetracloruro de carbono (CCl_4) y en la oxidación de cloroformo (CHCl_3); tales iones fueron Fe^{3+} , Li^+ , Mg^{2+} , V^{3+} , V^{5+} , Al^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} , Re^{5+} y Os^{3+} . El Fe^{3+} fue el que mostró mejores resultados.

Desde entonces, se han realizado numerosos avances. A continuación, se listan los antecedentes de diferentes impurificaciones que se han realizado al dióxido de titanio y los diferentes métodos de síntesis.

Jiefang et al. (2003) Sintetizaron TiO_2 dopado con hierro mediante el método hidrotérmico. Consiguieron una extensión de la absorción de la luz en la región del espectro visible para todas las muestras impurificadas. Encontraron que la concentración de Fe afecta la actividad fotocatalítica, especialmente que el contenido óptimo de hierro puede mejorar la actividad bajo la irradiación de la luz visible.

Choi et al. (2010) Sintetizaron mediante el método de sol-gel TiO_2 dopados con 13 iones metálicos distintos, posteriormente evaluaron la actividad fotocatalítica de cada uno. Encontraron que los catalizadores con platino y plomo mejoraron su respuesta a la luz visible para la actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes.

García (2013) sintetizó partículas de TiO_2 con FeO_x mediante el método de son gel asistido por vía microondas que resulto ser rápido y eficiente por que provee de mayor uniformidad a las partículas. Encontró que el ancho de banda disminuyó al aumentar la concentración de hierro, sin embargo, el TiO_2 puro sintetizado por este método fue el que presento mayor actividad fotocatalítica.

Diversas investigaciones muestran a la plata como el dopante con posibilidades de mejorar la actividad fotocatalítica, además de tener diferentes aplicaciones potenciales, pues la plata tiene variedad de aplicaciones médicas, mientras que el dióxido de titanio posee una actividad antimaterial, lo cual es uno de los motivos que promovió el interés por la fabricación de Ag-TiO_2 y que ha sido menos estudiado en comparación de otros metales como el Fe (Seery et al., 2007).

Girginov et al. (2010) utilizaron TiO_2 (P25) como base y la plata fue depositada en la superficie de las partículas de TiO_2 con porcentajes de concentración de 0.03, 0.1, 0.3 y 0.9. Estos materiales fueron caracterizados y se evaluó su actividad fotocatalítica degradando el colorante anaranjado de metilo. Su conclusión fue que la descomposición del colorante mejoraba al aumentar la cantidad de plata presente. La actividad fotocatalítica mejoró en la región ultravioleta y mostraron una significativa eficiencia por la descomposición del anaranjado de metilo, incluso solo bajo irradiación solar.

Behnajady et al. (2008) Prepararon nanopartículas de TiO_2 dopadas con Ag mediante los métodos de impregnación líquida (LI) y fotodeposición (PD). Se caracterizaron y se evaluó la actividad fotocatalítica con la degradación del ácido rojo 88. Se encontró que el TiO_2 dopado con plata es más eficiente que el TiO_2 no

dopado en la degradación fotocatalítica. El contenido de plata tuvo un valor óptimo del 2% en LI y del 0,5% en el método PD para lograr una alta actividad fotocatalítica. La descomposición del colorante con los materiales sintetizados por el método PD fue mucho mayor que la del método depositado con LI. El aumento de la temperatura de calcinación redujo la actividad fotocatalítica.

Fei y Li (2014) sintetizaron mediante el método de sol-gel nanopartículas de TiO₂ impurificado con plata. Encontraron a diferencia de las nanopartículas de TiO₂ tradicionales, las impurificadas mostraban una absorción de la luz visible mucho más extensa y una fotocatalisis mejorada debido a la existencia de nanopartículas de plata.

Suarez et al. (2020) sintetizaron catalizadores de TiO₂ impurificados con plata mediante el método de sol-gel para la degradación de ibuprofeno. Se realizaron caracterizaciones morfológicas como SEM y TEM en las que se evidencia la aglomeración de partículas de titanio y cristales de plata. Se observó la disminución en la banda prohibida de titanio muestran un buen comportamiento para la eliminación de ibuprofeno en el espectro visible.

Abbada et al. (2020) sintetizaron TiO₂ impurificados con plata al 1%, 5% y 10% mediante el método de sol-gel. Caracterizaron y evaluaron la actividad fotocatalítica de los materiales utilizando el colorante azul de metileno. Encontrando que la fase principal era anatasa y las partículas de Ag se encontraban en la superficie. En los polvos dopados con 10% de Ag apareció la fase brookita y tuvo en la mejora de la actividad fotocatalítica. Que según su investigación, puede explicarse por una disminución en la tasa de recombinación de portadores de carga y por la disminución de la banda prohibida de 3,22 eV a 2,67 eV.

2. JUSTIFICACIÓN

La contaminación del agua tiene un alto impacto en el medio ambiente y en el ser humano, por lo que resulta fundamental investigar métodos de tratamiento alternativos para eliminar los contaminantes presentes en el agua residual. Uno de los contaminantes destacados son los colorantes, compuestos altamente resistentes que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que ya ha sido estudiado y que ha demostrado tener la capacidad de remover contaminantes persistentes del agua, como los colorantes. Se lleva a cabo mediante el uso de un fotocatalizador que es activado mediante la luz visible o ultravioleta y que puede degradar mezclas complejas de contaminantes presentes en los efluentes de agua residual y facilitar su tratamiento.

La rentabilidad, no toxicidad, eficacia fotocatalítica y la alta estabilidad hacen del dióxido de titanio un fotocatalizador atractivo que además puede ser obtenido por un método de síntesis relativamente sencillo y con tiempos cortos de producción. Sin embargo, las aplicaciones se ven restringidas por la brecha energética tan amplia del catalizador, que solo puede activarse si el proceso se lleva a cabo utilizando luz ultravioleta. Por tal motivo, buscar mejorar el rendimiento del dióxido de titanio modificando sus propiedades mediante impurezas de plata, contribuiría a desarrollar una herramienta que tiene un gran potencial en la degradación eficiente de contaminantes en el agua mediante la fotocatalisis heterogénea. Esta propuesta pretende hacer de este proceso un método más amigable con el medio ambiente y de menor costo.

3. HIPÓTESIS

La plata presente en la estructura cristalina del dióxido de titanio sintetizado por el método de sol-gel utilizando un reactor de microondas modificará las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y funcionales del fotocatalizador, en consecuencia, tendrán una mejor actividad fotocatalítica bajo el espectro de la luz visible, sin modificar la capacidad de activación con la luz ultravioleta. Los fotocatalizadores descritos anteriormente podrán ser utilizados en la degradación de colorantes en medio acuoso.

4. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar la síntesis del dióxido de titanio dopado con plata mediante el método de sol-gel por vía microondas para evaluar cómo cambian sus propiedades funcionales y ópticas con diferentes concentraciones de dopado y diferentes condiciones de tratamiento térmico en la degradación de contaminantes, principalmente colorantes, presentes en las aguas residuales de la industria textil.

Objetivos Particulares

- Sintetizar catalizadores de dióxido de titanio dopado con partículas de plata mediante el método de sol-gel utilizando un reactor de microondas con condiciones específicas de operación.
- Identificar cómo cambian las propiedades de los fotocatalizadores de dióxido de titanio con las distintas concentraciones de dopado con plata.
- Caracterizar los fotocatalizadores impurificados con el propósito de determinar sus propiedades estructurales y morfológicas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores dopados con plata a en distintas zonas entre el espectro visible y el ultravioleta en presencia de un colorante disuelto en agua.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología para el trabajo a desarrollar consta de tres etapas: síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales.

5.1 Síntesis de los fotocatalizadores de TiO₂-Ag

5.1.1 Reactivos

Para la síntesis del TiO₂ dopado con partículas de plata al 0.05%, 0.1 %, 0.5% y 1% mol se utilizaron las siguientes sustancias químicas.

- Alcohol etílico grado industrial al 96%
- Butóxido de titanio marca Sigma-Aldrich con una pureza del 97.0%
- Agua desionizada
- Nitrato de plata como sal precursora

5.1.2 Síntesis en el reactor de microondas

El reactor de microondas Anton Paar monowave 300 fue utilizado para la síntesis de los fotocatalizadores de TiO₂ y Ag-TiO₂.



Ilustración 5-1 Reactor de microondas marca Anton Paar modelo monowave 300.

El procedimiento para llevar a cabo la síntesis consiste en agregar a un vial con agitación magnética constante los reactivos en el siguiente orden consecutivo.

1. Etanol: 9.35 mL/vial
2. Butóxido de titanio: 1.6 mL/vial
3. Solución de sal precursora de plata: 9.6 mL/vial

Se prepararon diferentes concentraciones de la solución de sal precursora para producir fotocatalizadores de TiO₂ dopados con plata (Ag) al 0.05%, 0.1 %, 0.5% y 1% mol, además de los fotocatalizadores de TiO₂ puro. A continuación, se muestra en la tabla 5-1 las cantidades agregadas de nitrato de plata.

% mol		Masa (g) AgNO ₃
%Ag	%TiO ₂	
0	100.00	0
0.05	99.95	0.001594
0.1	99.9	0.003186
0.5	99.5	0.015862
1	99	0.031549

Tabla 5-1 Cantidad de sal precursora de plata (Ag).

El vial con la mezcla de reactivos fue introducido al reactor y se establecieron los parámetros de tiempo y temperatura para que se produjeran las estructuras buscadas del TiO₂ anatasa y rutilo. La temperatura de reacción fue fijada a 180°C con una rampa de calentamiento de 10 minutos; el tiempo de reacción fue de 2 minutos y fue seguido por un tiempo de enfriamiento de aproximadamente 15 min para que el vial alcanzará una temperatura de aproximadamente 55°C y fuera segura su manipulación.

Para la síntesis de cada material de TiO₂ puro o dopado con plata (Ag) se realizaron un total de 8 corridas en el reactor. Se necesitaron un total 74.8 mL de etanol al 96%, 12.8 mL de butóxido de titanio al 97.0%, 76.8 mL de agua desionizada

y la cantidad de sal precursora especificada en la tabla 5-1; estas cantidades se utilizaron para obtener un total aproximado de 3 gr del material.



Ilustración 5-2 Vial de reacción.

5.1.3 Secado

El contenido de cada vial fue vaciado en un único recipiente y se introdujo en un horno marca Felisa a una temperatura de 100°C durante 24 horas para la evaporación del etanol y del agua; al finalizar el tiempo en el horno se obtuvo el producto sólido del TiO₂ dopado a diferentes concentraciones de plata (Ag) en forma de escamas.

a)



b)



Ilustración 5-3 a) Recipiente con el producto de la reacción en el horno

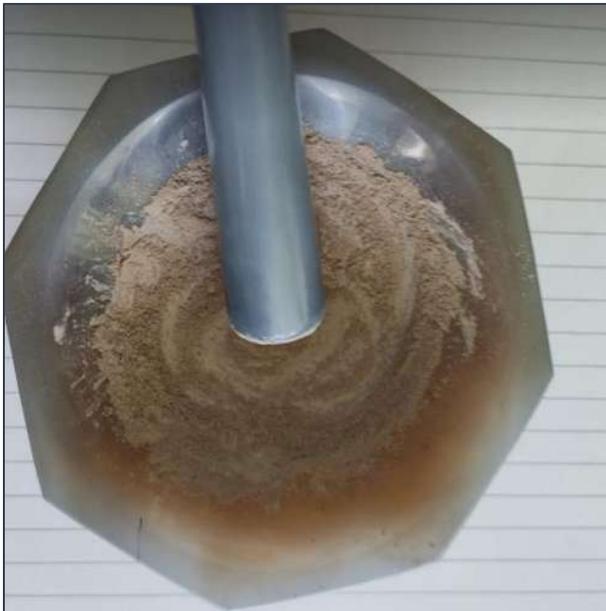
b) Producto sólido en forma de escamas.

5.1.4 Molienda y pulverizado del producto

El producto sólido del catalizador obtenido después del secado debió ser pulverizado para que el material tuviera un tamaño de partícula pequeño y de esta manera ampliar el área superficial de los catalizadores que aumenta su actividad fotocatalítica.

El material fue pulverizado con un mortero de ágata con la finalidad de evitar la contaminación de impurezas en el proceso de pulverización. Para asegurar un tamaño de partícula homogéneo, los polvos se tamizaron; las mallas manejadas fueron la número 100 y la número 200, de esta manera se asegura un tamaño menor a 0.0029 pulgadas para los aglomerados. Finalmente, los polvos puros y a diferentes concentraciones de plata (Ag) fueron pesados y divididos en cinco muestras para los tratamientos térmicos.

a)



b)

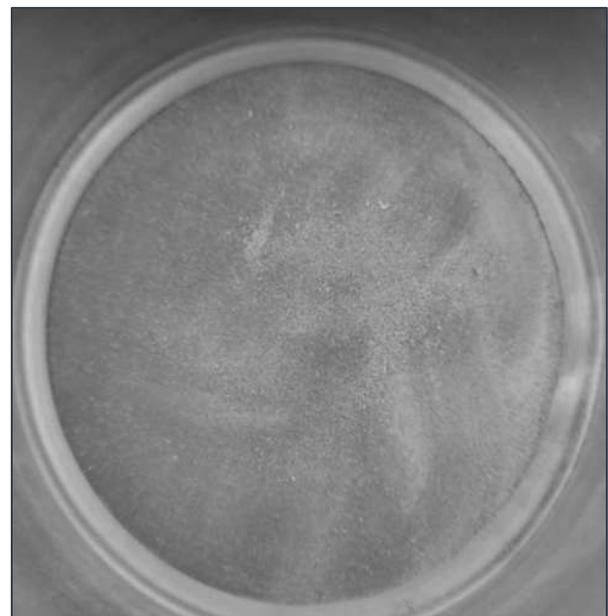


Ilustración 5-4 a) Pulverizado con mortero de ágata

b) Tamizado de las muestras.

5.1.4 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se llevó a cabo en cuatro de las cinco muestras de los polvos de TiO_2 puro y los polvos con diferentes concentraciones de plata (Ag).

Las diferentes muestras ingresaron a una mufla marca Felisa, el tiempo seleccionado fue de 60 minutos y fueron sometidas a tratamientos térmicos de 400°C , 500°C , 600°C y 700°C . Estos tratamientos se realizaron con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura en la cristalinidad del material comparado con la muestra que no recibió tratamiento térmico.



Ilustración 5-5 Mufla marca Felisa.

5.2

Caracterización

La caracterización es el procedimiento mediante el cual se estudiarán las propiedades morfológicas y funcionales del material sintetizado. Se utilizarán un conjunto de técnicas diferentes; Estas ayudaran a determinar si las partículas de plata (Ag) se incorporaron a la estructura interna del catalizador y los efectos que pudieran tener en el comportamiento de los fotocatalizadores en la degradación del colorante.

Las pruebas para la caracterización de los materiales se mencionan a continuación:

- Difracción de Rayos X
- Microscopía Electrónica de Barrido
- Espectroscopia de Reflectancia Difusa
- Espectroscopia Infrarroja

5.2.1 Difracción de Rayos X

Cuando un haz de radiación X caracterizado por una intensidad (I_0) y una longitud de onda (λ_0) incide sobre un determinado material, este absorbe en mayor o menor medida la radiación. Esto conlleva a la producción de dos tipos generales de radiación: la radiación de fluorescencia y la radiación dispersa. La radiación dispersa está constituida por la fracción de la energía incidente que se vuelve a emitir sin que cambie su longitud de onda, se le denomina radiación dispersa coherente y la difracción de rayos X es un caso particular de esta (Universidad Politécnica de Cartagena, 2010).

La difracción de rayos X puede definirse como un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se producen en direcciones concretas en el espacio y que se pueden analizar a partir de la geometría que depende de la estructura cristalina del material. Para que la difracción se lleve a cabo, los haces de rayos X dispersados por planos del cristal deben estar en fase. De otra forma, tiene lugar una interferencia destructiva de las ondas donde no se observa ninguna intensidad dispersada. Cuando sucede una interferencia constructiva, la diferencia de camino recorrido por haces de rayos X adyacentes debe ser un número entero (n) de longitudes de onda (λ). Esta relación se conoce como **Ley de Bragg** y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción (Melgarejo, Proenza, & Galí, 2010).

Ecuación 1

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Donde: λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo en el cual se difractan los rayos, n es el orden de la difracción y d es la distancia entre cada grupo de planos atómicos de la red del cristal.

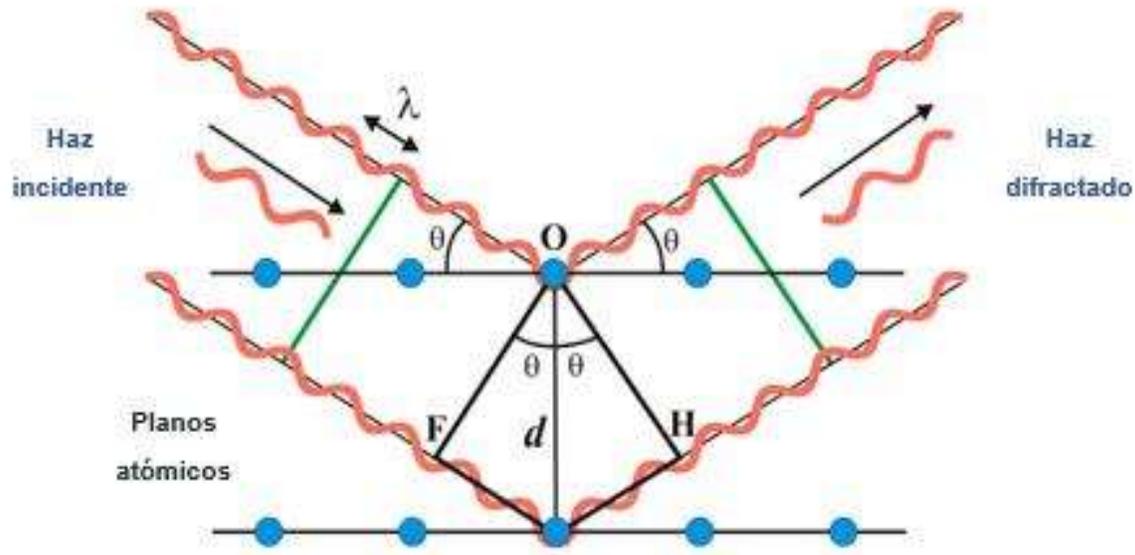


Ilustración 5-6 Difracción de rayos X por los planos atómicos.

En el difractómetro se ingresa la muestra sólida en forma de polvo o como un mono o poli cristal. Un haz monocromático de rayos X se dirige hacia el material de muestra. El haz incidente se refleja parcialmente en cada uno de los planos cristalinos del material y los rayos reflejados interfieren entre sí y se dirigen a un detector.

Un difractómetro convencional está compuesto principalmente por las siguientes partes:

- Tubo de rayos X: Consiste en un cátodo con un filamento que emite e- que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje. El haz de electrones incide sobre un blanco metálico, ánodo o anticátodo (habitualmente Cu o Mo) y emite el haz de rayos X.
- Detectores: Existen cuatro tipos de detectores, los proporcionales, Geiger, de centelleo y semiconductores. Todos se basan en la capacidad de los rayos

X para ionizar átomos, bien de un gas (proporcionales o Geiger) o de un sólido (centelleo o semiconductores).

- Porta muestras: La muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar
- Ventanas y monocromadores: Son un conjunto de diferentes dispositivos colocados con la finalidad de obtener una buena resolución al mismo tiempo que una buena intensidad.
- Cámaras de T y P variables: Hacen posible obtener datos de difracción de rayos X variando las condiciones de T y/o P.

Existen diversas formas de utilizar la difracción de rayos X para identificar la estructura cristalina de los materiales. Puede emplearse para determinar la estructura de un nuevo material, o utilizar la estructura conocida de un material común como fuente de identificación química. Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como parte de una mezcla. La comparación de los diagramas de difracción experimentales con una base de datos de diagramas conocidos puede hacerse con ayuda de un programa informático de búsqueda.



Ilustración 5-7 Difractómetro de rayos X SIEMENS modelo D-500.

En la ilustración 5-7 se muestra el equipo de rayos X utilizado para la caracterización. El equipo es de marca SIEMENS modelo D-500 y usa un ánodo de cobre con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ nm}$). Se especificaron para la prueba las siguientes condiciones: paso $0.6^\circ\theta$ en un intervalo de $10-80^\circ$, a 40 KeV y una corriente de 30 mA .

5.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y la caracterización superficial de materiales orgánicos o inorgánicos, brinda información sobre la morfología y la composición química del material utilizado (Rosa, 2017).

Un equipo SEM funciona de la siguiente manera: Un haz de electrones de alta energía es generado por una fuente de emisión y se aceleran en un alto gradiente de campo eléctrico, un sistema de lentes focaliza el haz y lo hace incidir directamente sobre la muestra, la cual generará electrones secundarios y retro dispersados como respuesta al impacto electrónico. Los electrones que salen de la muestra serán detectados mediante dispositivos que registran cada uno la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una imagen (Clavijo, 2013).

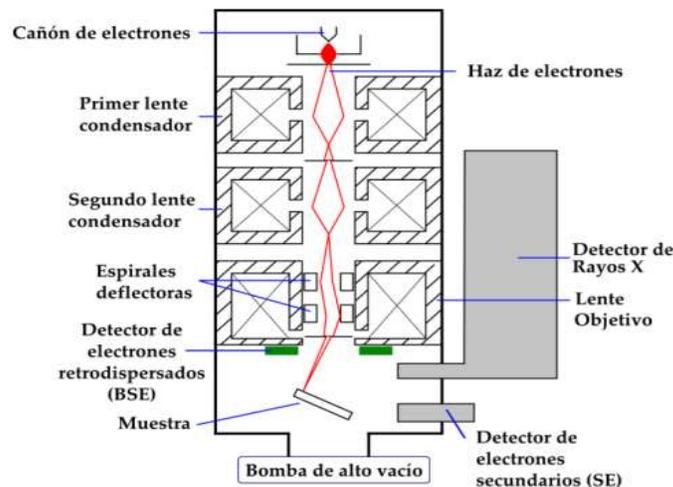


Ilustración 5-8 Diagrama de un equipo SEM. (Clavijo, 2013, pp.135)

Un equipo convencional SEM está compuesto principalmente por las siguientes partes:

- Cañón de electrones: Se ubica en la parte superior de la columna, mientras que la muestra está en la parte inferior de la columna.
- Lentes: Similares a los lentes ópticos, pero basados en la capacidad que tienen los electroimanes para orientar el camino de los electrones.
- Porta muestras: Es donde se ubican las muestras para ser examinadas. Debe permanecer inmóvil y aislado de vibraciones mecánicas para producir una buena imagen. Es posible variar el ángulo de la muestra para obtener imágenes de las diferentes regiones.
- Los detectores: Detectan las diferentes señales provenientes de la muestra.

La fuente de emisión que genera el haz de electrones es de dos tipos: Emisores termoiónicos o los cañones de emisión de campo. Los termoiónicos generan electrones de alta energía y velocidad. Cuando se calienta un filamento metálico de tungsteno a una temperatura aproximada de 28000°C. Un tipo más reciente de emisores de electrones, los FEG, funcionan cuando una punta cristalina de tungsteno recubierta de óxido de Zirconio se somete a un gran campo eléctrico. Todas las fuentes emisoras requieren un ambiente de alto vacío (del orden de 10⁻⁶ torr) para minimizar la corrosión del emisor (Clavijo, 2013).

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan dos tipos de señales: los electrones Secundarios y los electrones retro dispersados. Cada una de esas señales brinda información diferente de la muestra. Los electrones secundarios que se generan por la coalición de los electrones incidentes con los átomos de la muestra tienen una baja energía y al provenir de la superficie obtienen la información de la morfología. Por otro lado, los electrones retro dispersados viajan mucho más al interior de la muestra y, aunque no choquen con ningún átomo, obtienen información debido a que son perturbados por los campos magnéticos de los núcleos atómicos de la muestra y pueden ser desviados con ángulos mayores de 180 (Clavijo, 2013).

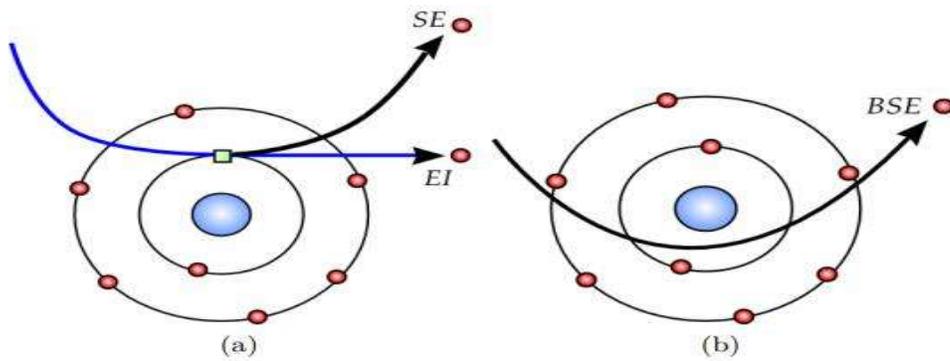


Ilustración 5-9 Generación de electrones secundarios (SE). b) electrones retro dispersados (BSE).

(Clavijo, 2013, pp.137)

La imagen digital se forma en una PC con el software adecuado; este software interpreta la cantidad de los dos tipos de electrones detectados y a cada zona le asigna una intensidad de color en la escala de grises. Las zonas donde mayor número de electrones son detectados se representan con un color más blanco. En algunas ocasiones, para resaltar cambios en la superficie de la muestra se añade un color en escala de saturación presente (Clavijo, 2013).



Ilustración 5-10 Microscopio electrónico de barrido JEOL Scanning Microscope JSM-6400.

El estudio de la morfología superficial de los catalizadores de TiO_2 y $\text{Ag} - \text{TiO}_2$ se llevó a cabo en el equipo JEOL Scanning Microscope JSM-6400, el cual se muestra en la ilustración; además del análisis superficial se realizó un escaneo de la composición elemental de las muestras mediante la técnica de Espectroscopia de

Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), que se encuentra acoplada al mismo equipo.

5.2.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

El ancho de banda prohibida es una propiedad fundamental en los materiales semiconductores y puede ser determinada mediante la técnica de Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés).

En esta técnica, al incidir la radiación sobre la muestra, la reflexión puede ser de dos tipos: especular y difusa. En el primer caso, la radiación incidente llega a la superficie de los cristales y no interacciona con la muestra, produciendo una reflexión especular. En el segundo caso, la radiación incidente interactúa con la muestra y se producen sucesivas refracciones y difracciones, después es refractado y reflectado en varias direcciones antes de ser remitido por la muestra, estos rayos interactúan con la muestra y generan información que corresponde a la reflectancia difusa que caracteriza la excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción, determinando así a la energía de la banda prohibida, conocido como borde de absorción óptico. (Portis & H., 1974)

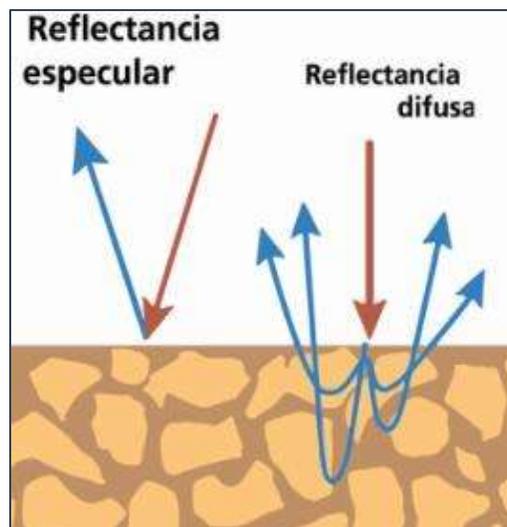


Ilustración 5-11 Esquema de reflectancia especular y difusa en una muestra. (GuiaLab, 2020)

Se han desarrollado diversas teorías con el fin de entender el comportamiento de la luz en este tipo de sistemas dispersivos, una de las más

ampliamente usadas es el modelo de Kubelka-Munk, el cual describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción.

Ecuación 2

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Donde:

R_{∞} : Reflectancia difusa de una muestra infinitamente gruesa (u. a.).

La representación gráfica de (R_{∞}) contra la energía del fotón ($h\nu$) permite obtener el valor del ancho de banda prohibida, mediante la comparación de la ecuación con la expresión de la línea recta, al realizar una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida y extrapolando la recta asumiendo que (R_{∞}) = 0 se encuentra la intersección con el eje de las abscisas ($h\nu$), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida (Eg) (Vargas, 2011).

5.2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación para la caracterización e identificación de materiales. Se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. El espectro de absorción infrarrojo genera una especie de "huella digital" molecular para dicho material. Este espectro se puede utilizar en aplicaciones de tipificación o identificación mediante agrupación. Existe una amplia fuente de espectros de referencia de especies bien caracterizadas (Gómez & Murillo, 2006).

Un espectrómetro común consiste en una fuente, un interferómetro, un compartimiento de muestra, un detector, un amplificador, un convertidor A/D y una computadora. La fuente genera radiación que pasa la muestra a través del

interferómetro y llega al detector. Luego, la señal se amplifica y se convierte en señal digital mediante el amplificador y el convertidor analógico-digital, respectivamente. Finalmente, la señal se transfiere a una computadora en la que se lleva a cabo la transformada de Fourier.

La transformada de Fourier, llamada así por el matemático y físico francés Jean-Baptiste Joseph Fourier, es un método matemático para transformar una función en una nueva función. El interferograma se transforma en un espectro de absorción de IR en el que es reconocible la intensidad de absorción o el porcentaje de transmitancia representada contra la longitud de onda o el número de onda (Gómez & Murillo, 2006).

5.3 Evaluación del efecto Fotocatalítico

Esta prueba se llevó a cabo con un reactor tubular de vidrio del tipo “batch” con una capacidad volumétrica de 350 ml. El reactor se encontraba en una posición vertical con un sistema de intercambio de calor para mantener la temperatura de operación deseada para la reacción (25°C), adicionalmente se mantenía una agitación y se le suministraba aire para tener una buena suspensión del catalizador y suministrar el oxígeno necesario para la oxidación del colorante.

Se utilizó un agitador magnético colocado en el fondo del reactor; la parrilla/agitadora era de la marca Termo Scientific. El suministro de oxígeno se efectuó por medio de un difusor de burbuja fina en la parte inferior del reactor. En el centro del reactor se encontraba la fuente de irradiación para la activación del catalizador, una lámpara de luz ultravioleta o luz visible marca Tecnolite de 8W. Además, el reactor fue cubierto con un enchaquetado de papel aluminio para evitar la interferencia de la luz natural o artificial del ambiente. La reacción de degradación del colorante se llevó a cabo entre la lámpara y las paredes del reactor.

El colorante seleccionado para la fotodegradación fue el Azul de Metileno, se preparó una solución con agua desionizada de un volumen de 220 ml con una concentración del colorante de 20 mg/L. Esta solución se vertió en el reactor y se

agregarán 0.22 g del catalizador lo que equivale a una concentración de 1000 mg/L (1000 ppm) de este.

La evaluación fotocatalítica inicia al agregar los catalizadores al reactor, se mantiene en contacto con burbujeo y agitación constante durante 30 min sin encender la lámpara con el propósito de que se establezca un equilibrio adsorción-desorción de la mezcla; transcurrido este tiempo se toma la primera muestra. Posteriormente, al encender la lámpara se tomaron muestras de 2 ml de la mezcla cada 15 minutos hasta completar 90 minutos de reacción.



Ilustración 5-12 Reactor para pruebas de fotocatalisis

El seguimiento del avance de la reacción fue realizado en el espectrofotómetro midiendo la absorbancia de las alícuotas tomadas en el espectrofotómetro. Se preparó una solución del azul de metileno y se midió la absorbancia en un espectro de luz entre 250 nm a 750 nm, la disolución del colorante presentó un pico de intensidad máximo en los 660 nm que se relaciona con la concentración del colorante conforme decrezca la concentración también lo hará la intensidad del pico.

Antes de medir la absorbancia, las alícuotas se centrifugaron para separar el catalizador presente. El volumen tomado se colocó en un matraz aforado de 10 mL en el cual se completó el volumen requerido con agua desionizada. Con la etapa de dilución se evitaron desviaciones en la ley de Beer y así se pudieron realizar los análisis de absorbancia de luz de manera precisa. La conversión de absorbancia a concentración se realizará a través de una curva de referencia realizada previamente.

a)



b)



Ilustración 5-13 a) Espectrofotómetro UV-Vis VELAB b) Centrífuga Science MED



Ilustración 5-14 Alícuotas tomadas del colorante durante la reacción.

6. RESULTADOS

Fueron sintetizados un total de 25 tipos diferentes de fotocatalizadores. Con el objetivo de hacer una clara distinción de cada uno de ellos se utilizó la siguiente nomenclatura:

$$DT - \% \text{ Molar de plata} - Ag - \text{Tratamiento termico } (^\circ C)$$

En la tabla se muestran todos los fotocatalizadores sintetizados.

Tratamiento térmico	Sin tratamiento	400°C	500°C	600°C	700°C
% molar de Ag					
0	DT-0-Ag-ST	DT-0-Ag-400	DT-0-Ag-500	DT-0-Ag-600	DT-0-Ag-700
0.05	DT-0.05-Ag-ST	DT-0.05-Ag-400	DT-0.05-Ag-500	DT-0.05-Ag-600	DT-0.05-Ag-700
0.1	DT-0.1-Ag-ST	DT-0.1-Ag-400	DT-0.1-Ag-500	DT-0.1-Ag-600	DT-0.1-Ag-700
0.5	DT-0.5-Ag-ST	DT-0.5-Ag-400	DT-0.5-Ag-500	DT-0.5-Ag-600	DT-0.5-Ag-700
1	DT-1-Ag-ST	DT-1-Ag-400	DT-1-Ag-400	DT-1-Ag-600	DT-1-Ag-700

Tabla 6-6-1 Fotocatalizadores sintetizados.

Por cada concentración de dopado con temperaturas de tratamiento a 400 y 700 °C se realizaron 8 corridas en el reactor, para los materiales sin tratamiento térmico y con tratamientos de 500 y 600 °C se realizaron 12 corridas.

6.1 Síntesis de los Fotocatalizadores

El Reactor utilizado midió y controló una serie de variables durante el proceso, estas fueron la potencia, la temperatura y la presión. Gracias al control del reactor, se pudieron obtener los datos de las variables que se midieron, la mayoría sin diferencias apreciables entre las distintas corridas experimentales.

Las etapas que ocurrieron en la síntesis fueron: la rampa de calentamiento, la reacción y el enfriamiento. Las microondas se suministraron dentro del reactor al

comienzo del proceso, es decir, al inicio de la rampa de calentamiento, terminando al final del tiempo de reacción.

Las variables temperatura y la presión eran proporcionales entre sí, pues, el aumento de la temperatura del sistema repercutió en un aumento del valor de presión del sistema; A medida que aumenta la temperatura en los viales del equipo, algunos compuestos químicos de la mezcla de reacción tienden a cambiar de fase, pero para contrarrestar este fenómeno el equipo incrementa la presión en los viales para que los compuestos se mantengan en su fase original. De esta manera es posible elevar la temperatura por encima del punto de ebullición de los líquidos.

Durante la etapa de reacción la temperatura se mantuvo relativamente constante. Para mantener la temperatura de 180°C la potencia del equipo decreció abruptamente durante la reacción y disminuyó más antes concluir la etapa para empezar con el enfriamiento. En enfriamiento se realizó de manera automática, se observó la disminución en los valores de la temperatura y la presión de forma paulatina hasta alcanzar una condición en la cual fue posible manipular los viales.

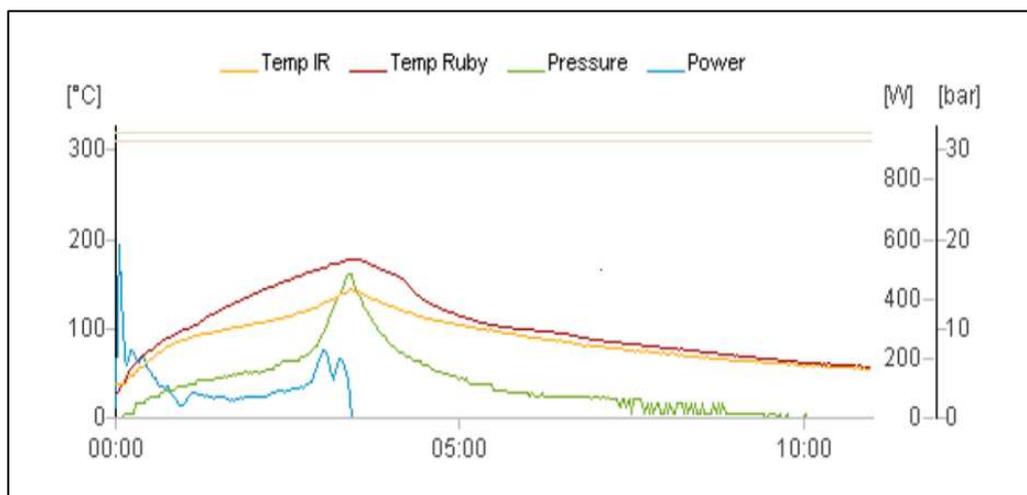


Ilustración 6-1 Gráfico de las variables del proceso en función del tiempo recolectadas durante la síntesis de los catalizadores.

Al entrar al reactor, todas las suspensiones con diferentes concentraciones de plata presentaban una coloración blanca. Esta coloración cambió cuando los catalizadores con concentraciones de plata más grandes presentaron una coloración grisácea al finalizar la síntesis en el reactor. El color fue disminuyendo conforme la concentración del metal era más pequeña.

6.1.1 Secado y Molienda

En el secado las coloraciones se hicieron más evidentes. Las escamas obtenidas del TiO_2 puro mostraron un color blanco característico de este y una coloración grisácea en catalizadores impurificados con 1% mol de plata que se volvió más tenue y algo amarillenta conforme disminuía la presencia del nitrato de plata. Abbad et al. reportaron que los polvos se hacían más oscuros conforme aumentaba el contenido del metal en el fotocatalizador; Creen que este cambio puede explicarse por el hecho de que la plata pura presenta un color es grisáceo, por lo que influye en el color blanco del TiO_2 puro, por lo tanto, cuanto más alta sea la concentración de Ag, más se acercará el color al negro.

El cambio más notorio al realizar la pulverización de las pastillas de catalizador fue la disminución en la intensidad de la coloración. Esto se atribuye a la homogeneidad lograda la pulverización.

6.1.2 Tratamiento Térmico

El tratamiento térmico mostró un cambio en los polvos que se pudo notar a través del color. Los materiales que presentaron cambios más evidentes fueron los que estaban dopados con 1% y 0.5 % de plata. Los polvos pasaron a una tonalidad más oscura conforme aumentó la temperatura del tratamiento térmico, sin embargo, en el tratamiento de 400°C el color grisáceo se atenuó respecto a su contraparte con el mismo porcentaje másico de plata que no habían recibido el tratamiento térmico. Esto puede ser explicado a la eliminación de las impurezas no deseadas e introducidas la sal precursora para la impurificación que se utilizó. El tratamiento térmico cumple con la función de eliminar impurezas y conseguir la fase

crystalina deseada. El cambio de fase cristalina es imperceptible a simple vista y se estudiará con ayuda de la técnica de Difracción de Rayos X.

6.2 Caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas que arrojaron una gran cantidad de datos tanto cualitativos como cuantitativos de los polvos sintetizados. Los datos fueron analizados y tratados para poder hacer una especificación del material sintetizado, comprobar si la plata se introdujo a la matriz del TiO_2 y hacer una relación entre las características alcanzadas por el material final y el comportamiento fotocatalítico que tendrán durante la evaluación degradando un colorante.

6.2.1 Resultados de Difracción de Rayos X

La caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X permite conocer la estructura cristalográfica del TiO_2 a las diferentes concentraciones de dopaje, los patrones de difracción de rayos X para los distintos tipos de catalizadores se realizaron a partir de los datos que se recolectaron en el equipo utilizado para este fin. Los catalizadores analizados por esta técnica fueron únicamente los dopados con Plata que no tenían tratamiento térmico y los que tenían tratamientos de 500 y 600 °C.

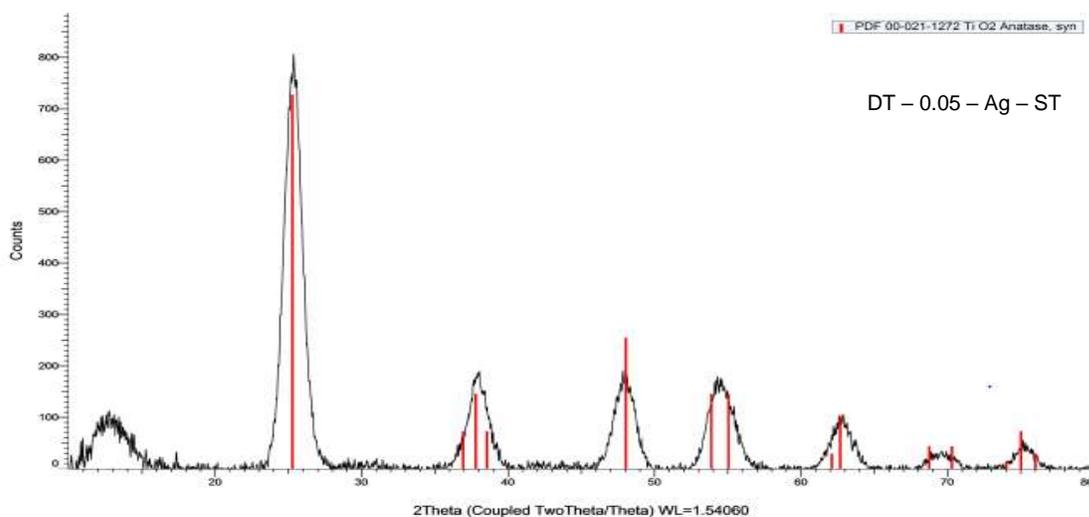


Ilustración 6-2 Difractograma del material DT - 0.05 - Ag - ST.

Los patrones de difracción de los materiales de dióxido de titanio impurificados con plata con el porcentaje molar más bajo presentan picos que corresponden a la fase cristalina anatasa, ninguno percibe algún pico distinto a esta fase. En la ilustración 6-2 del difractograma del material DT-0.05-Ag-ST se aprecia el pico característico de la fase anatasa a un valor de 25.367 en 2θ perteneciente al plano [1 0 1]. Se puede apreciar un considerable grado de cristalinidad, aunque no se haya recibido tratamiento térmico, esto puede deberse al método de síntesis asistido por el reactor de microondas, por lo que demuestra tener ventaja respecto al método de sol-gel tradicional que logra materiales amorfos o de muy poca cristalinidad sin tratamientos térmicos (Liu et al., 2005; Farheen et al., 2012).

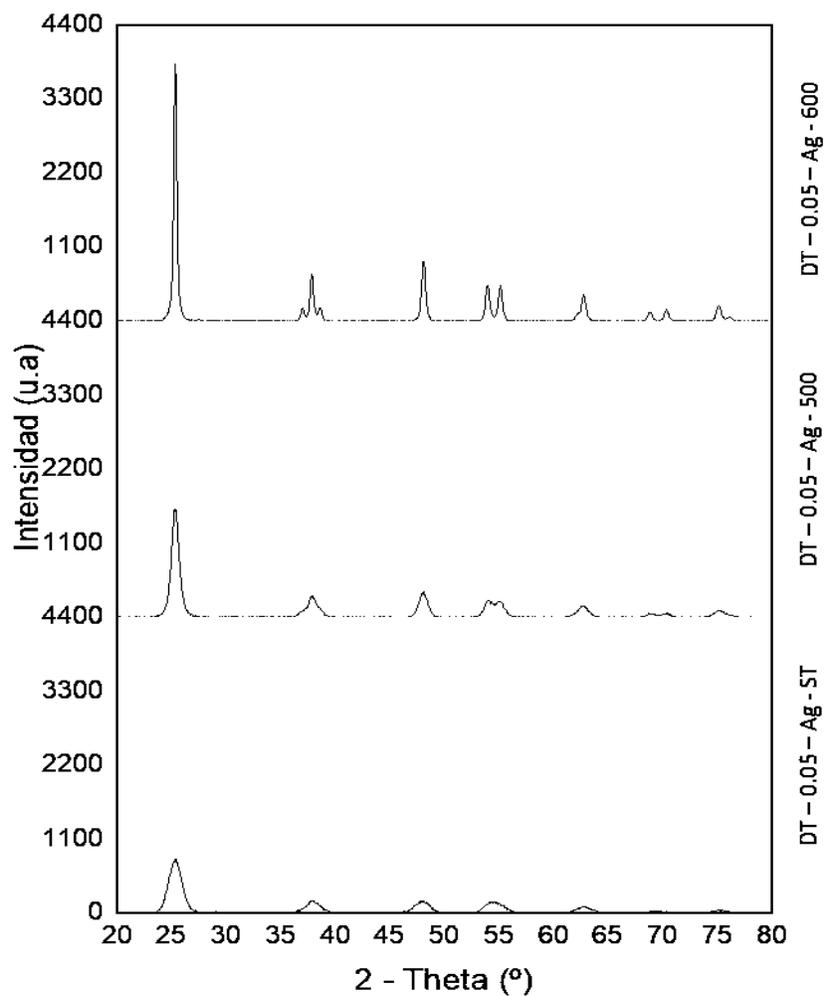


Ilustración 6-3 Difractograma de los materiales con 0.05% Ag sin tratamiento térmico y con tratamientos de 500 y 600 °C.

otro lado,

Por
como

se observa en las ilustraciones 6-3 y 6-4 con el tratamiento térmico aplicado a los catalizadores sintetizados, se alcanzan mayores grados de cristalinidad que mantienen a la fase anatasa como la fase principal. Los picos aumentan en la intensidad y la nitidez, adquiriendo una forma más aguda, un indicativo del mejoramiento que corresponde a la formación de partículas más grandes y con menos defectos. Según Villa et al. Cuando hay mayor cristalinidad y un alto contenido de la fase anatasa, la banda de activación esta mejor definida y de esta manera la actividad fotocatalítica aumenta (Villa et al., 2012; Choi et al., 2010; Shojaie & Loghmani, 2010).

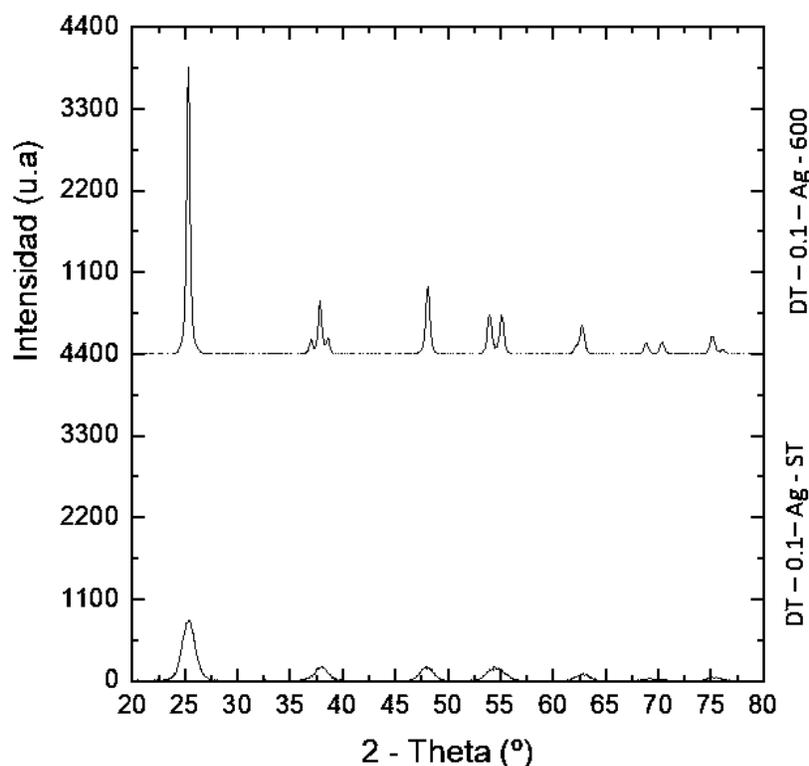


Ilustración 6-4 Difractograma de los materiales con 0.1% Ag sin tratamiento térmico y con tratamiento de 600 °C.

A la temperatura de 600°C se tiene la mayor cristalinidad, sin embargo, no está presente la fase rutilo cuyo pico característico se encuentra a un valor de alrededor de 27.5 a 2θ y que aparece normalmente entre los 600 y 700 °C para el TiO_2 puro (Xin et al., 2005; Ghosh et al., 2001).

En algunos casos, el dopaje de iones metálicos altera la temperatura de la transformación de fase anatasa a rutilo del TiO_2 . Existen algunos conceptos o reglas para aclarar los efectos de las impurezas dopadas en la transformación de la fase. El principal factor que se ha invocado para explicar el efecto del dopaje en la transformación de la fase es la creación de vacantes de oxígeno, ya que el cambio de fase implica una contracción o encogimiento de la estructura del oxígeno (Choi et al., 2010).

Shannon & Pask (1965) sugirieron que los procesos que aumentan las vacantes de oxígeno, como la adición de iones de radio iónico pequeño que pueden entrar en la estructura mediante sustitución directa, aceleran la transformación de la fase anatasa a rutilo.

Por otro lado, Xin et al. (2005) sintetizaron polvos de Ag-TiO_2 por el método sol-gel modificado y calcinados a diferentes temperaturas durante 2h, ellos reportaron que la temperatura de transformación de la fase anatasa a rutilo descendió, y la cristalinidad de la anatasa se vio obstaculizada a medida que se aumentaba la cantidad de dopante. Los polvos que contenían 5% mol de Ag comenzaron a cambiar de fase mientras se calcinaban a 500 °C. A los 600 °C una cantidad considerable de anatasa se transformó en rutilo, y toda la anatasa se transformó en rutilo tras calcinarse a 700 °C. Esta disminución de la temperatura de transformación de la anatasa se explicó mediante dos motivos. Uno es que la densidad de los defectos superficiales de la Ag-TiO_2 aumenta con el incremento del contenido de Ag, lo que promovería la transformación de fase porque los defectos superficiales se consideran sitios de nucleación del rutilo (Gallardo et al., 1995). Otro es que la concentración de vacantes de oxígeno en la superficie de los granos de anatasa aumentaba con el aumento del contenido de dopante, lo que favorecía el reordenamiento de los iones y la reorganización de la estructura para la fase rutilo (Chao et al., 2003).

Por lo anterior, es probable que la temperatura de transformación de fase dependa de la concentración de dopante de plata. Los polvos sintetizados en este

trabajo tienen concentraciones menores al 1% mol de Ag y al ser iones demasiado grandes para incorporarse a la red de TiO_2 es más probable que se encuentren como óxidos metálicos dispersos dentro de la matriz cristalina o dispersos en la superficie del TiO_2 . Por lo que la inhibición de la fase rutilo se puede explicar debido a que la Ag se encuentra principalmente en la superficie y en bajas concentraciones.

Esto puede tener el beneficio de la impurificación con plata a bajas concentraciones para lograr un material de dióxido de titanio cristalino exclusivo de la fase anatasa. Como se observa en los resultados, si la temperatura de calcinación es más baja, su cristalinidad es menor. Por lo tanto, se necesita una temperatura de calcinación adecuada para obtener una cristalinidad ideal y perfecta de TiO_2 con Ag dispersa uniformemente en la superficie.

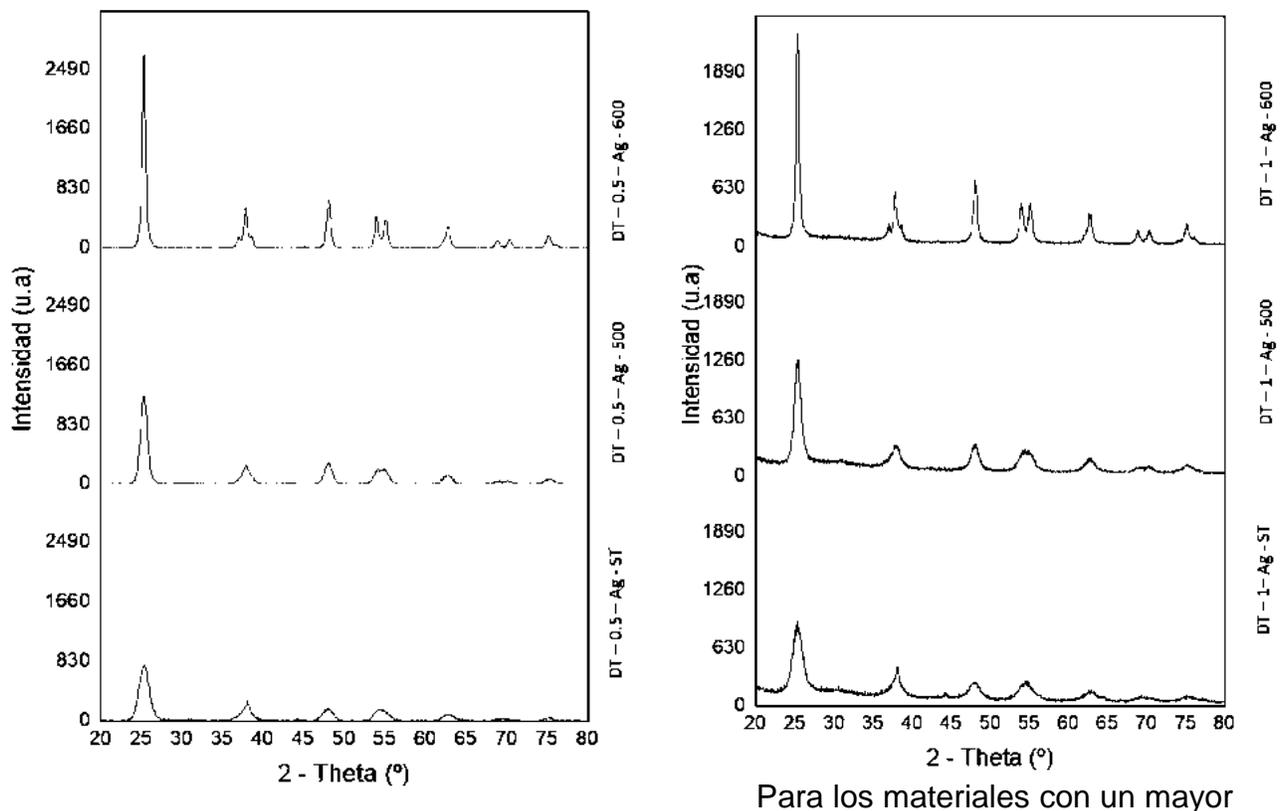


Ilustración 6-5 Difractogramas de los materiales con 0.5% y 1% mol de Ag sin tratamiento térmico y con tratamientos de 500 y 600 °C.

porcentaje molar de Ag presentados en la ilustración 6-5 se consiguió un comportamiento similar, la presencia de la fase cristalina rutilo no fue percibida a los

600°C de la temperatura de calcinación, como se explicó anteriormente es posible la inhibición en la formación de esta fase cristalina o el retardo para la temperatura de transición hacia la fase rutilo, ya que la temperatura máxima para el tratamiento térmico fue de 700°C y no se realizaron pruebas de DRX; sin embargo, lo anterior apunta a temperaturas muy altas y poco prácticas para conseguir tal fase, lo que deja materiales ricos en la fase más activa para la fotocatalisis. Los materiales obtenidos tienen un buen grado de cristalinidad que aumenta conforme lo hace la temperatura del tratamiento térmico. Aunque no se analizaron todos los tipos de catalizadores, es posible inferir el comportamiento de las muestras faltantes a partir de las muestras analizadas.

Se detectaron picos de difracción que pertenecen a la plata únicamente en el material con el porcentaje molar más alto de plata y que no tenía tratamiento térmico, como se muestra en la ilustración 6-4.

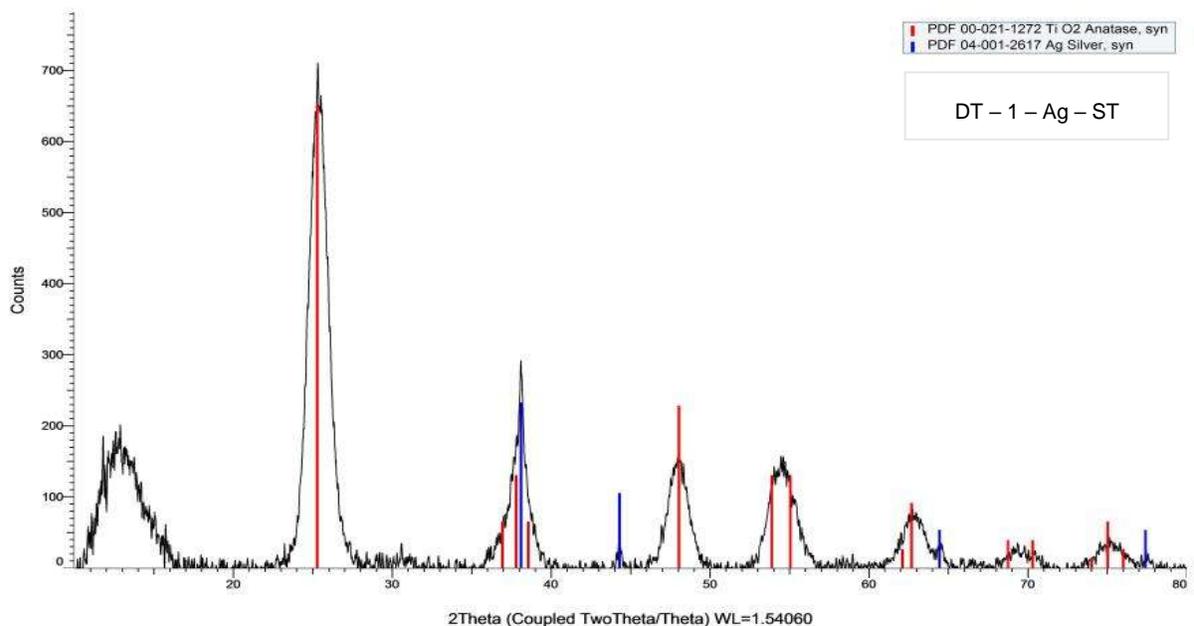


Ilustración 6-6 Difractograma del material DT - 1 - Ag – ST.

Los patrones de difracción fueron ordenados bajo otra categoría para ser analizados. Se compararon los difractogramas de los diferentes materiales sin el tratamiento térmico y con el mismo tratamiento. Con estas gráficas es posible observar con mayor claridad como afecta la cantidad de Ag a la cristalinidad del

material. Conforme aumenta la concentración del metal, la intensidad de la señal disminuye y aumenta el ancho de banda.

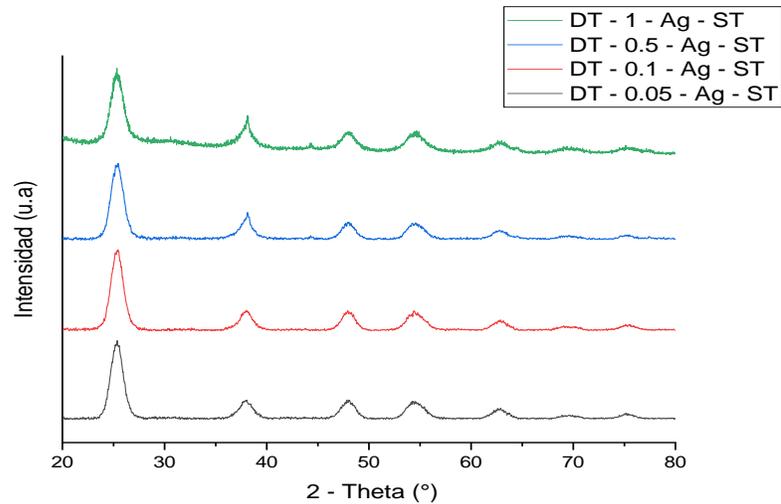


Ilustración 6-7 Difractogramas de los materiales que no recibieron tratamiento térmico.

Para las muestras que no recibieron el tratamiento térmico mostradó en la ilustración 6-5 no es sencillo apreciar el cambio en la intensidad de los picos característicos de la fase anatasa acorde al cambio del porcentaje molar de plata.

En los materiales de la ilustración 6-6 y 6-7 la tendencia anterior es más obvia debido a que ya se aplican los tratamientos térmicos y estos logran mayores grados de cristalinidad para los polvos, es decir, el tratamiento térmico pudo ser capaz de ordenar mejor la estructura de la fase cristalina anatasa para que pudiera ser mejor percibida mediante la técnica de análisis. Podemos notar que con las concentraciones de 0.05 y 0.1 % mol se ve una mejora en la cristalinidad, sin embargo, al aumentar a concentraciones de plata de 0.5 y 1% se obtiene el efecto contrario.

Con los resultados presentados podemos darnos cuenta de que con concentraciones mayores de plata se puede afectar la cristalinidad de la fase anatasa.

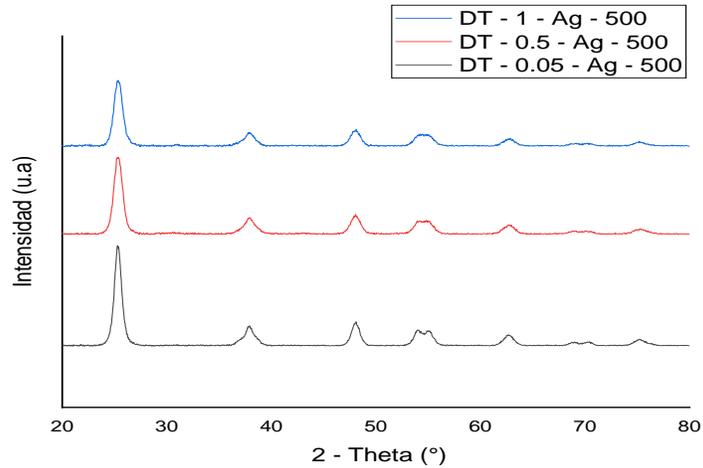


Ilustración 6-8 Difractogramas de los materiales que recibieron tratamiento térmico de 500°C.

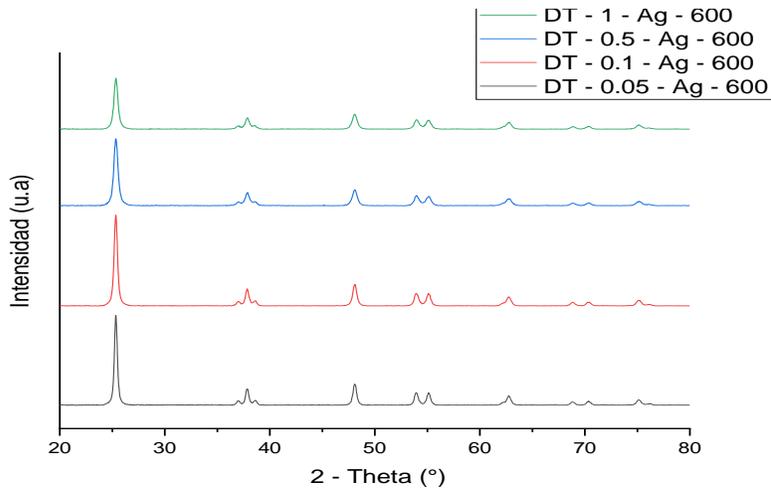


Ilustración 6-9 Difractogramas de los materiales que recibieron tratamiento térmico de 600°C.

Además de la concentración del dopante, el radio iónico del elemento químico elegido para la impurificación parece ser una condición importante o crucial que influencia su habilidad para incorporarse dentro de la red cristalina. El radio iónico del Ti^{4+} es de 0.745Å , si el radio iónico del metal que impurifica al catalizador es parecido, lo más probable es que substituya., si el radio iónico es más grande o pequeño puede integrarse intersticialmente dentro de la estructura. Cuando el radio iónico de la impureza metálica es más grande, se produce la distorsión en la red cristalina del catalizador, lo que modifica y explica la transición entre las fases cristalinas del TiO_2 y el crecimiento de su nanocristal. Sin embargo, la ubicación

mayormente probable de los elementos químicos que impurifican al fotocatalizador con radios más grandes al del Ti^{4+} , es en la superficie, dispersos como óxidos metálicos (Choi et al., 2010; Pang & Abdullah, 2012; Shojaie & Loghmani, 2010).

La Ag^+ posee un radio iónico de 1.26 Å, en bajas concentraciones podría estar localizada en sitios intersticiales de la red cristalina y consecuentemente expandir el volumen de la celda y el espaciamiento interplanar del cristal (Choi et al., 2010). Pero como se mencionó anteriormente, lo más probable es que se encuentren dispersa en la superficie del TiO_2 sobre todo cuando se dopa en concentraciones más grandes.

6.2.2 Análisis del tamaño del cristal

El tamaño promedio del cristal de las muestras fue calculado con la ecuación de Debye-Scherrer y el pico principal de la fase anatasa que corresponde al plano cristalino (101). Los resultados de los cálculos están relacionados con el ancho del pico y las intensidades de estos a causa de la relación que se establece en la ecuación usada.

Ecuación 3

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

Donde:

D: Tamaño promedio del cristal (nm).

K: Constante morfológica (0.94).

λ : Longitud de onda de la radiación de rayos X (0.154nm).

β : Ancho del pico con mayor intensidad a la mitad de su altura (radianes).

θ : Ángulo de difracción con la mayor intensidad (°).

Fotocatalizador	2 - Theta (°)	Intensidad (u.a.)	FWHM	Tamaño de cristal (nm)
DT-0.05-Ag-0	25.364	748.13	0.551	15
DT-0.05-Ag-500	25.261	1580.41	0.315	26.5
DT-0.05-Ag-600	25.323	3812.21	0.276	30.4
DT-0.1-Ag-0	25.48	764.89	0.497	16.7
DT-0.1-Ag-600	25.364	3779.3	0.315	23.7
DT-0.5-Ag-0	25.385	757.54	0.472	17.6
DT-0.5-Ag-500	25.412	1223.09	0.276	30.4
DT-0.5-Ag-600	25.332	2850.15	0.236	35.7
DT-1-Ag-0	25.228	659.56	0.866	9.5
DT-1-Ag-500	25.282	1052.37	0.197	43.1
DT-1-Ag-600	25.336	2168.89	0.374	22.2

Tabla 6-6-2 Intensidad, FWHM y tamaño promedio de cristal de los catalizadores.

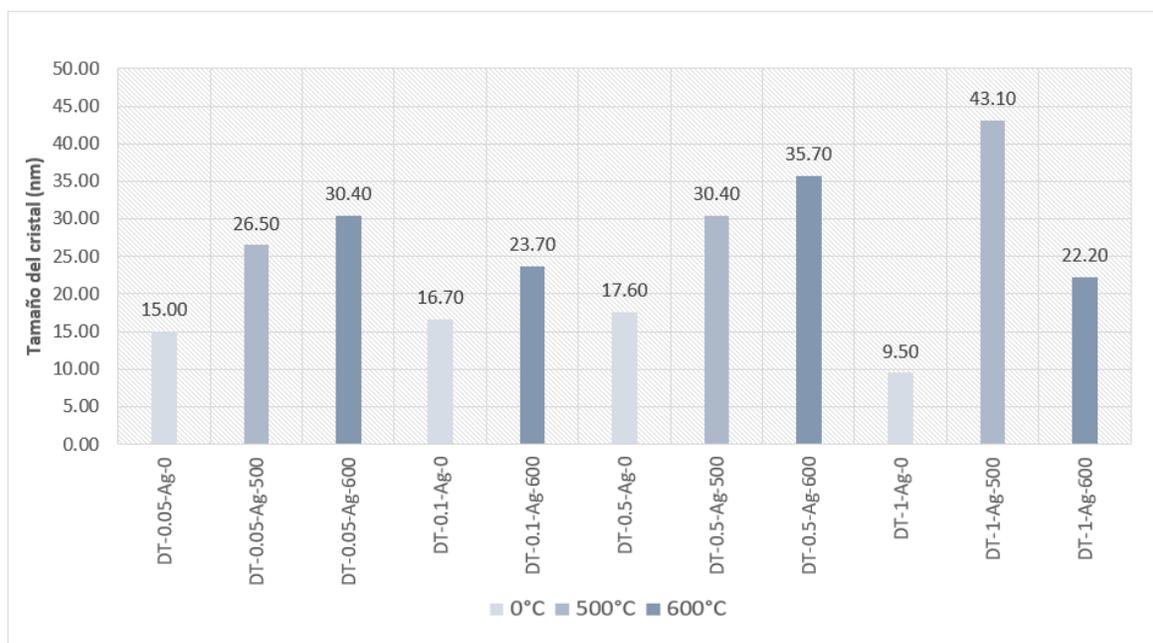


Ilustración 6-10 Tamaño promedio del cristal de los catalizadores.

Los tamaños de cristal obtenidos para las muestras que no tienen tratamientos térmicos son menores que sus contrapartes que si recibieron el tratamiento térmico en todos los casos. Esta situación está relacionada con la mayor cristalinidad que se va adquiriendo al aumentar la temperatura de calcinación en los polvos sintetizados y que está ligada al aumento del tamaño del cristal.

También se puede notar como cambia el tamaño de cristal a medida que se incrementaba el porcentaje de plata, en los materiales sin tratamiento térmico no hay mucho aumento significativo en el tamaño con concentraciones de 0.05, 0.1 y 0.5 %mol de Ag, pero si una disminución con la concentración de 1% mol. En los materiales con tratamiento térmico de 500°C se puede notar el aumento del tamaño conforme incrementa la concentración del metal en el catalizador; en contraste, las muestras tratadas a 600°C reflejan una tendencia opuesta. Lo anterior refleja que una mayor concentración molar de plata disminuye el tamaño de cristal, excepto para el material DT-0.5-Ag-600.

Los grandes tamaños de cristal son a causa de picos de difracción estrechos pero intensos. Por otro lado, la disminución del tamaño de cristal de las muestras impurificadas y tratadas a 600°C con respecto a las muestras con menor concentración de dopante demuestra que la incorporación de la impureza metálica restringe el crecimiento del cristal cuando la concentración es mayor, además de inhibir la transformación de la fase anatasa hacia la fase rutilo (Choi et al., 2010; Shojaie & Loghmani, 2010).

Chauhan et al. (2012) sintetizaron fotocatalizadores TiO₂ dopados con plata al 3 – 5% por el método sol-gel y obtuvieron un tamaño medio de las partículas dentro en el rango de 8-10, 21-23, y 31-33 nm a 300, 500 y 800 °C; por otra parte, Suwarnkar et al. (2014) sintetizaron fotocatalizadores TiO₂ dopados con 0.12, 0.25 y 0.5% mol de plata por el método sol-gel asistido por microondas y obtuvieron un tamaño medio de las partículas dentro de los 10-15 nm sin tratamiento térmico. Los resultados del tamaño de cristal en los artículos mencionados son ligeramente menores que los polvos sintetizados en este trabajo, esto reafirma la ventaja del método de síntesis para lograr un buen grado de cristalinidad.

6.2.3 Resultados de Microscopía Electrónica de barrido

Las micrografías obtenidas mediante el equipo utilizado en esta técnica de caracterización tuvieron como objetivo principal la comprensión de la morfología de la superficie de los materiales sintetizados. Se realizaron en 3 puntos diferentes y fueron obtenidas desde una baja magnificación de 5000 a 10000x.

Solo 5 tipos de los catalizadores sintetizados fueron analizados por esta técnica. Específicamente se analizaron las muestras impurificadas con 0.05%, 0.1%, 0.5% de plata sin tratamiento térmico, para la muestra con 1% de plata se analizó sin tratamiento térmico y con un tratamiento térmico de 600°C.

a)

b)

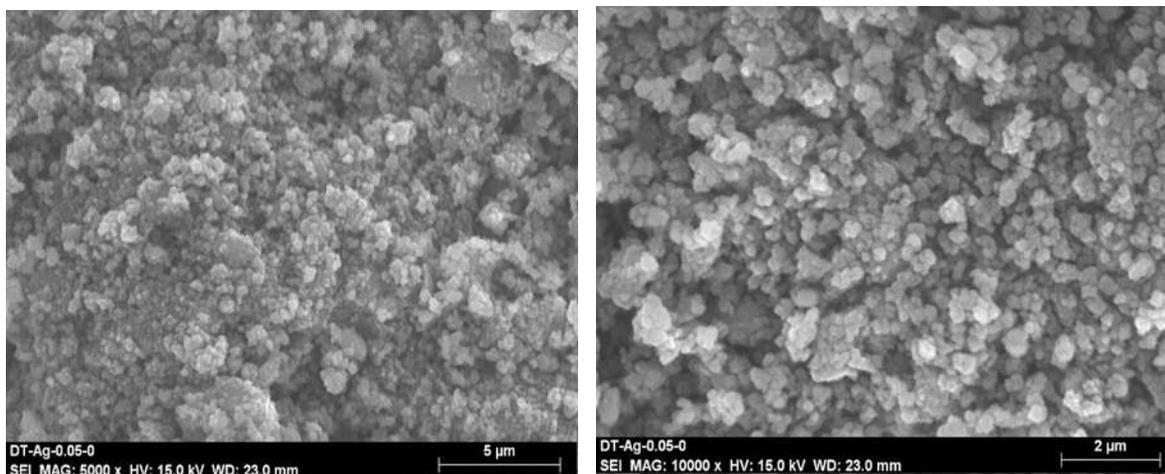


Ilustración 6-11 Micrografías del catalizador TiO_2 con 0.05% sin tratamiento térmico y con magnificaciones de a)5000 b)10000

Se puede observar en las micrografías del material con menor porcentaje de plata que no recibió tratamiento térmico superficies con una morfología casi esférica, algo irregulares, con distintos bordes y claramente ásperas. Hay nanopartículas pequeñas y grandes que se encuentran de manera no uniforme y aglomeradas sobre la superficie, la existencia de aglomeraciones representa un gran número de cristales de TiO_2 , tal como lo sugiere (Villa et al., 2012); por otra parte, los poros del material no pueden ser apreciables bajo estos aumentos a causa de su diminuto tamaño que podría estar en el orden de los mesoporos (2nm-50nm).

Las partículas más pequeñas y esféricas pueden representar una ventaja para la fotocatalisis porque significarían una mayor área expuesta del material donde se pueda llevar a cabo las reacciones de degradación.

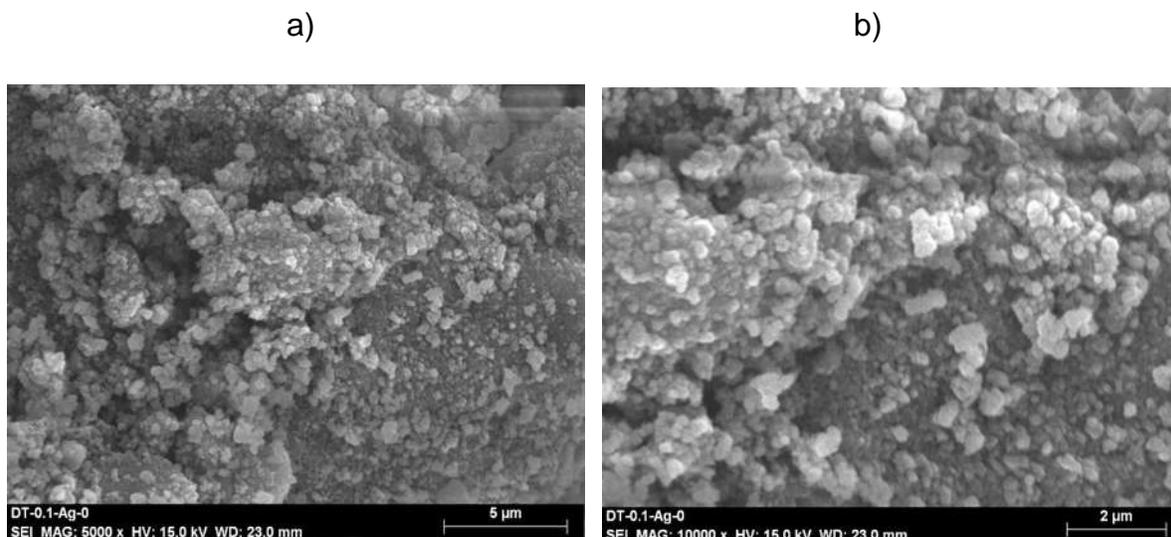


Ilustración 6-12 Micrografías del catalizador TiO_2 con 0.1% sin tratamiento térmico y con magnificaciones de a) 5000 b)10000

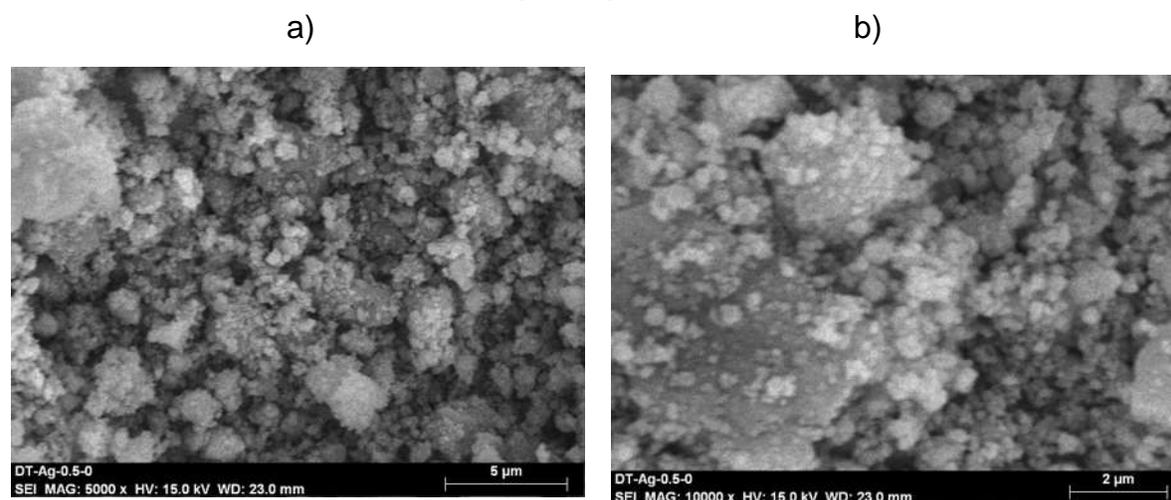


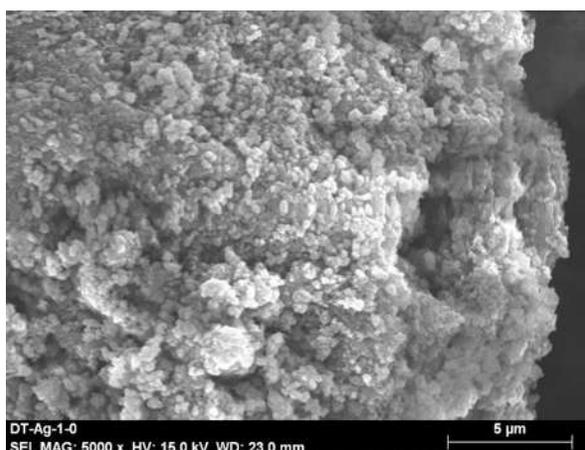
Ilustración 6-13 Micrografías del catalizador TiO_2 con 0.5% sin tratamiento térmico y con magnificaciones de a)5000 b)10000

En las micrografías de las ilustraciones 6-11, 6-12 y 6-13 se aprecia que el dopaje de plata en diferentes concentraciones tiene poca influencia en la morfología de la superficie. Las partículas siguen siendo de forma irregular, estas son la

agregación de pequeños cristales y siguen teniendo una distribución no uniforme, esto también fue reportado en la investigación de (Ruby et al., 2012).

La determinación del tamaño promedio de las partículas y los aglomerados de estas que se observaron en las micrografías de los diferentes fotocatalizadores resultó sumamente complicada debido a que la superficie no es homogénea, las formas son irregulares y hay variedad en sus tamaños. Estas fueron las razones determinantes para no realizar las mediciones en las micrografías, además de que resultaba un trabajo laborioso.

a)



b)

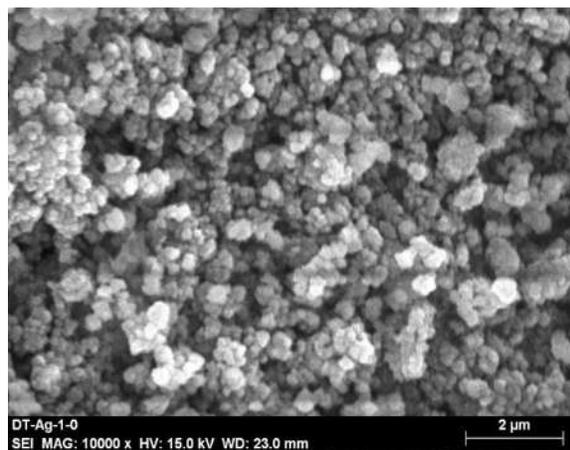
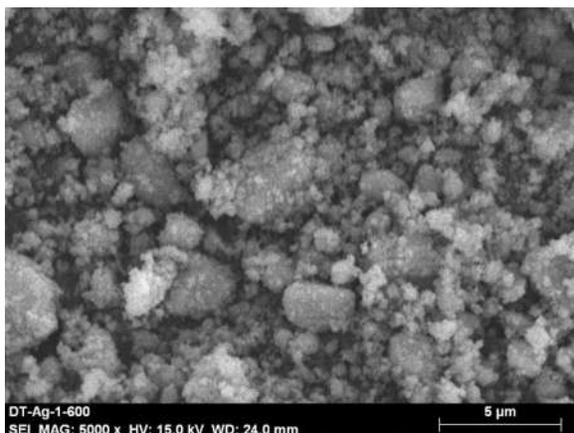


Ilustración 6-14 Micrografías del catalizador TiO_2 con 1% sin tratamiento térmico y con magnificaciones de a)5000 b)10000

En las imágenes pertenecientes a los catalizadores impurificados con 1% mol de plata se pudo comprobar que incorporación del dopante dentro del catalizador no afecta significativamente la morfología de sus superficies porque comparando la imagen con del catalizador con menor concentración de plata lucen muy parecidos y mantienen características muy similares a las descritas anteriormente. Es necesario mencionar que la morfología de la superficie de los catalizadores modificados es similar a la de los catalizadores puros sintetizados por el mismo método.

a)



b)

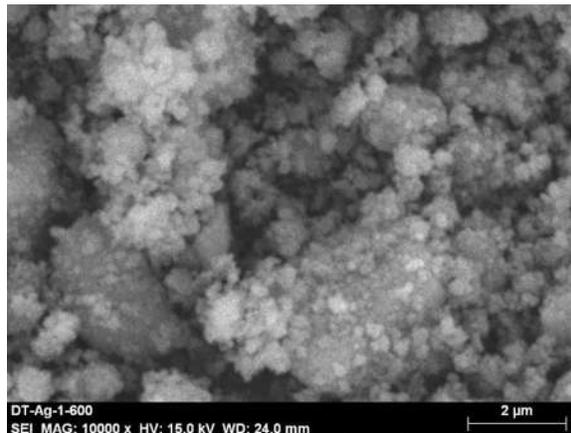


Ilustración 6-15 Micrografías del catalizador TiO_2 con 1% s con tratamiento térmico de 600°C y con magnificaciones de a)5000 b)10000

Los polvos impurificados con 1% mol de plata que recibieron un tratamiento térmico de 600°C mostraron superficies que difirieron un poco de sus similares, el cambio más apreciable es que las partículas son más irregulares, de mayor tamaño y más aglomeradas que las partículas de los fotocatalizadores sin tratamiento térmico. Este crecimiento puede tener como consecuencia un correspondiente decrecimiento en el valor del área superficial específica del material sintetizado (Choi et al., 2010).

Nuevamente la determinación del tamaño promedio de la partícula fue una tarea demasiado compleja debido a las formas ásperas de la superficie del catalizador.

6.2.4 Análisis y Mapeo elemental

El equipo usado en la microscopía electrónica de barrido fue capaz de proporcionar información sobre las composiciones relativas y la distribución de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador con un análisis y un mapeo elemental, respectivamente. Estos parámetros son medidos por medio de una espectroscopia de rayos x de energía dispersiva (EDS) de esta manera es posible esclarecer el contenido de plata, así como su dispersión en la superficie del material sintetizado.

Los tipos de catalizadores que se sometieron a esta prueba son los mismos que se especificaron para la técnica desde el comienzo. Es necesario señalar que los catalizadores analizados mostraron ciertos rastros de impurezas en el análisis elemental atribuidas a la preparación previa a estos análisis en el equipo que se les dio a los polvos.

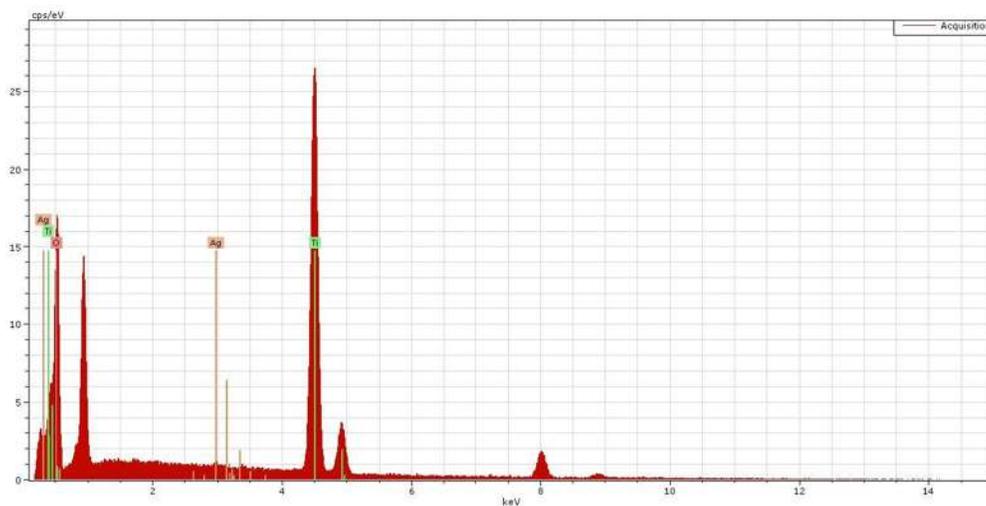


Ilustración 6-16 Análisis elemental del catalizador DT - 0.05 - Ag - ST.

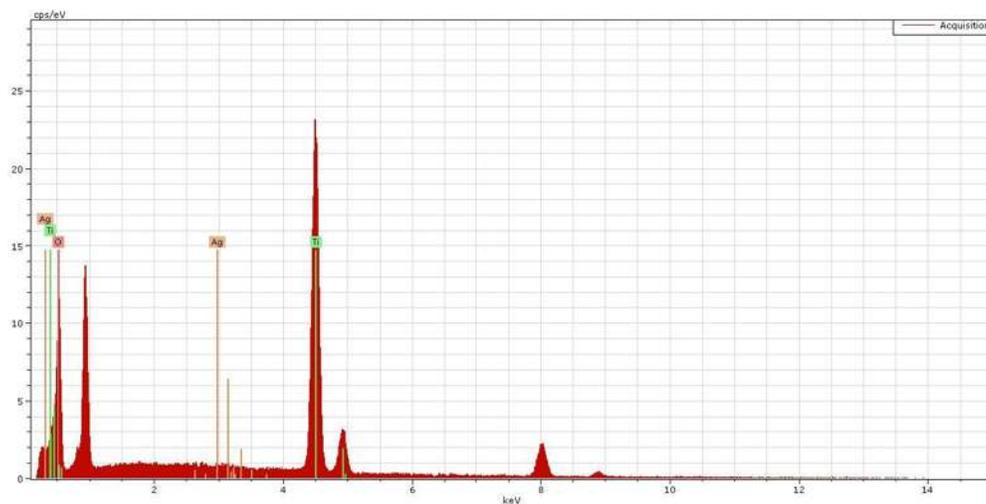


Ilustración 6-17 Análisis elemental del catalizador DT - 0.1 - Ag - ST.

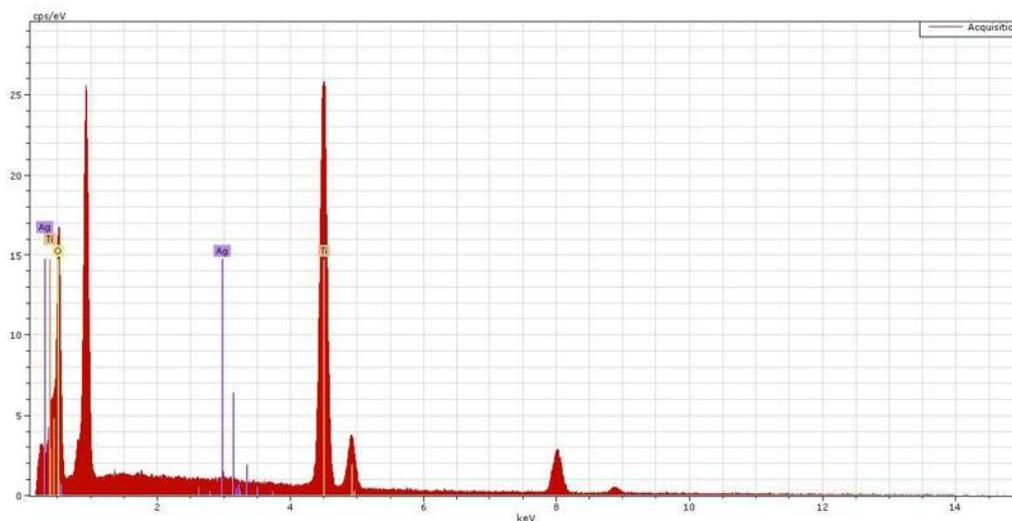


Ilustración 6-18 Análisis elemental del catalizador DT - 0.5 - Ag - ST.

Los espectros del análisis elemental hecho para los diferentes tipos de catalizadores exhibieron señales que corresponden al titanio elemental y al oxígeno elemental, además de arrojar pequeñas señales que corresponden a la plata elemental y que van aumentando conforme aumenta la concentración del dopante.

Aunque las señales pertenecientes a la plata son insignificantes, con estos resultados se puede afirmar convincentemente que hay partículas de este metal localizadas en o cerca de la superficie, debido a su radio iónico substancialmente grande comparado con el Ti, sin embargo, el hecho de tener picos tan pequeños indicaría que el dopante también se encuentra incorporado dentro de la red cristalina del TiO_2 , posiblemente de manera intersticial, esto igualmente justificado por los resultados la difracción de rayos X.

Por otra parte, hay un pequeño cambio de intensidades en las señales de los elementos químicos del TiO_2 en las diferentes muestras. Esto no se atribuye al cambio en la concentración de dopante, se puede explicar debido al área elegida para el análisis, la cual puede arrojar diferencias mínimas entre las mediciones realizadas. Cabe señalar que este es un análisis puntual, pues se limita a la región que se selecciona, a pesar de ello si es representativo.

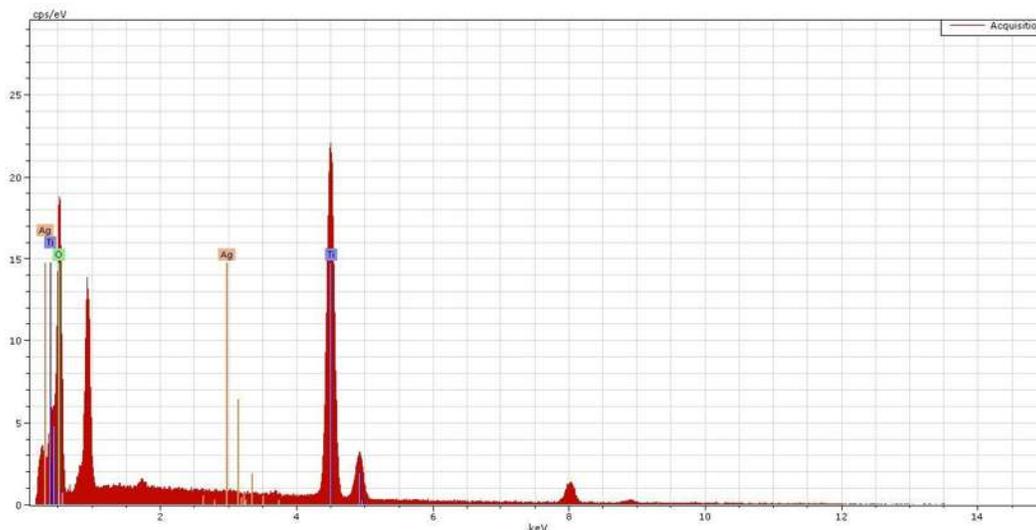


Ilustración 6-20 Análisis elemental del catalizador DT - 1 - Ag - ST.

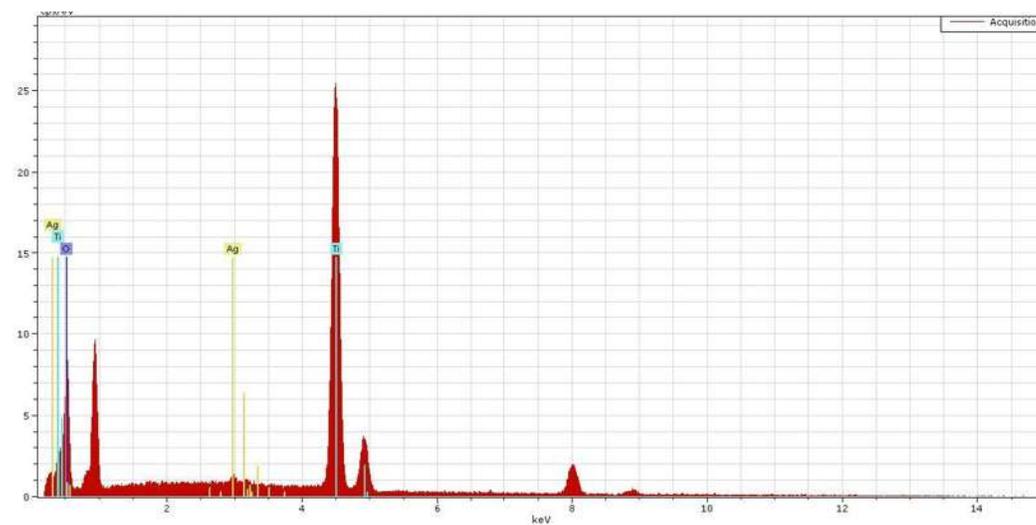


Ilustración 6-19 Análisis elemental del catalizador DT - 1 - Ag - 600.

En los espectros de los catalizadores con 1% de plata sin tratamiento térmico y con un tratamiento térmico de 600°C se percibe un incremento en la intensidad de las señales que correspondían a los elementos químicos del dióxido de titanio; este incremento en la intensidad de las señales está sujeto al tratamiento térmico realizado y se puede relacionar con la eliminación de las impurezas propias del método de síntesis en la superficie a través de los tratamientos térmico aplicados, lo que permite una mejor apreciación de las señales de los elementos químicos (Pang & Abdullah,2012).

Las composiciones másicas relativas de los principales elementos químicos están recolectadas en la Tabla.

ELEMENTOS QUÍMICOS	%W		
	Ti	O	Ag
CATALIZADOR			
DT - 0.05 - Ag - ST	50.66	48.62	0.72
DT - 0.1 - Ag - ST	50.69	48.48	0.83
DT - 0.5 - Ag - ST	50.57	48.72	0.71
DT - 1 - Ag - ST	46.26	52.99	0.74
DT - 1 - Ag - 600	63.77	34.02	2.21

Tabla 6-3 Contenidos relativos de los principales elementos químicos en los catalizadores.

Con la tabla 6-3 se hace más evidente la diferencia que existe entre los catalizadores. Los altos valores del porcentaje másico superficial obtenidos para la plata con tratamiento térmico de 600° se deberían a la acumulación de plata en la superficie del catalizador y que no se está incorporando en la red del dióxido de titanio, este fenómeno ocurre sobre todo en las muestras con los más altos porcentajes de impurificación.

En las distribuciones superficiales de los catalizadores, los elementos titanio y oxígeno parecen tener una buena distribución sobre la superficie. En los polvos con menor concentración de plata es muy difícil apreciar las partículas de este metal debido a la baja concentración y a la combinación entre los colores que se le asignaron a cada elemento, esto provoca la formación de colores adicionales o secundarios, dejando poco visible a la plata con su color asignado. En las muestras con 1% mol de dopante y con tratamiento térmico de 600°C se aprecia mejor el color que representa las partículas plata, además se observa una buena distribución sobre la superficie. Las diferencias entre los mapeos elementales de esta muestra sin y con tratamiento térmico se explica mediante la zona elegida para compilar las imágenes apreciadas, se hace hincapié en que este tipo de resultados son puntuales y no globales.

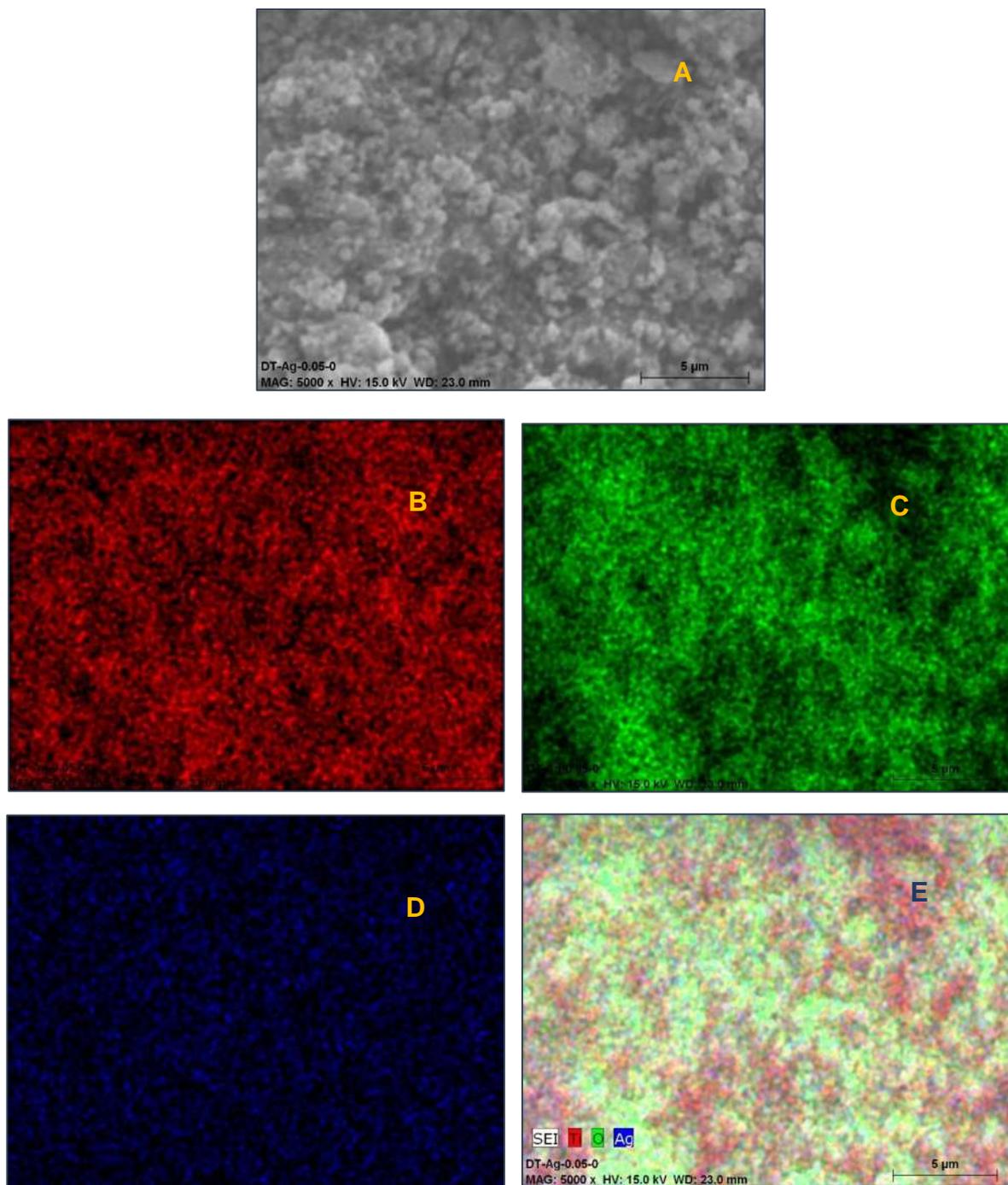


Ilustración 6-21 A. Micrografía del catalizador DT - 0.05 - Ag - ST; B. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; C. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; D. Distribución superficial de la plata elemental en la micrografía; E. Mapeo elemental en la micrografía.

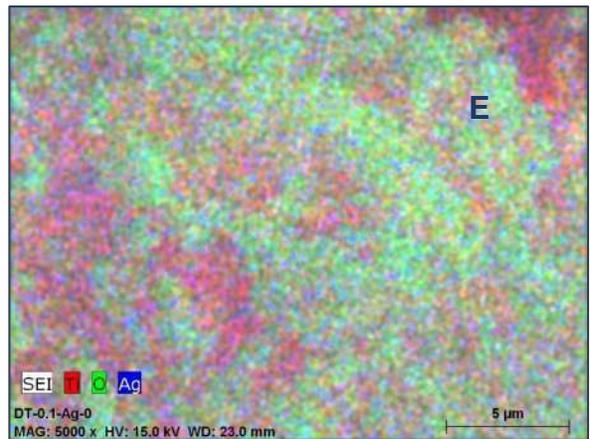
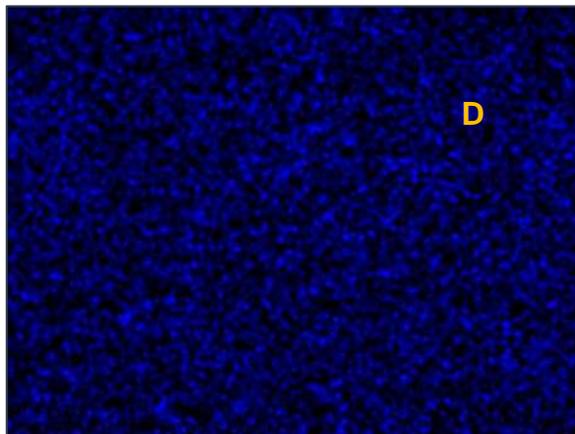
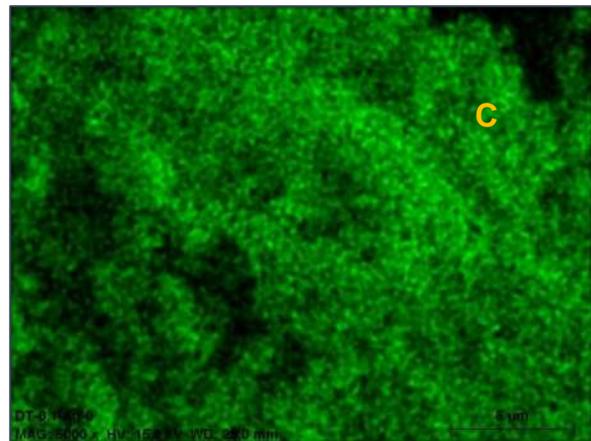
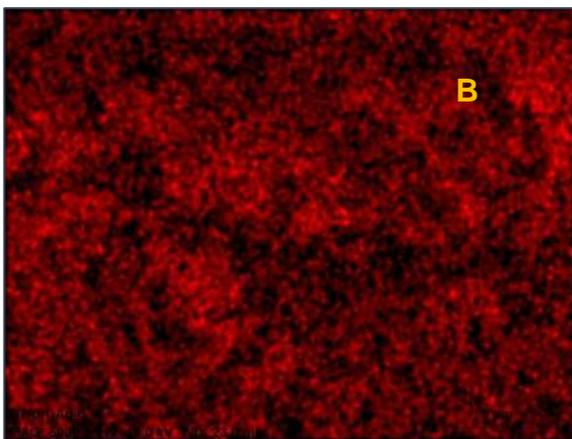
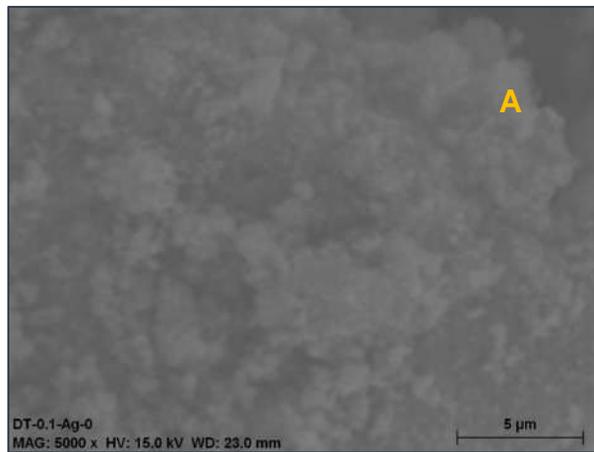


Ilustración 6-22 A. Micrografía del catalizador DT - 0.1 - Ag - ST; B. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; C. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; D. Distribución superficial de la plata elemental en la micrografía; E. Mapeo elemental en la micrografía

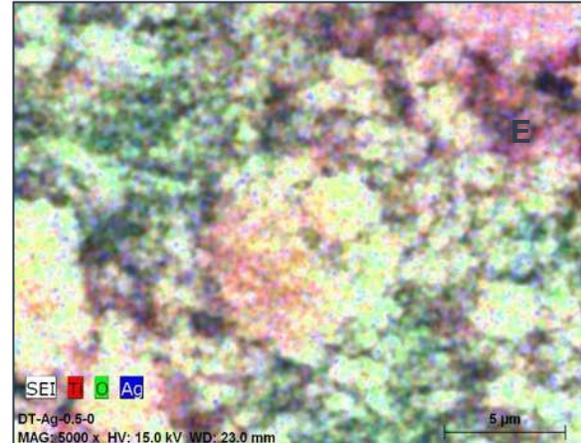
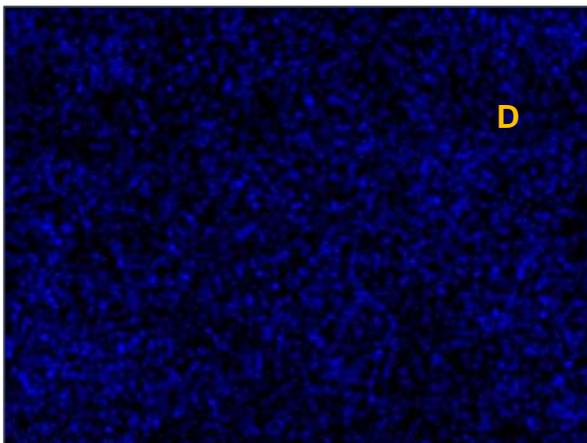
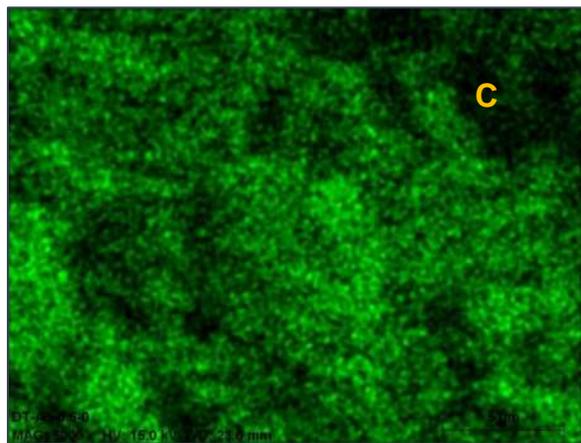
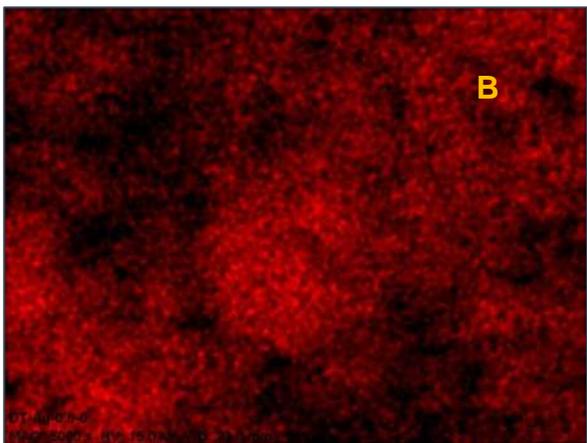
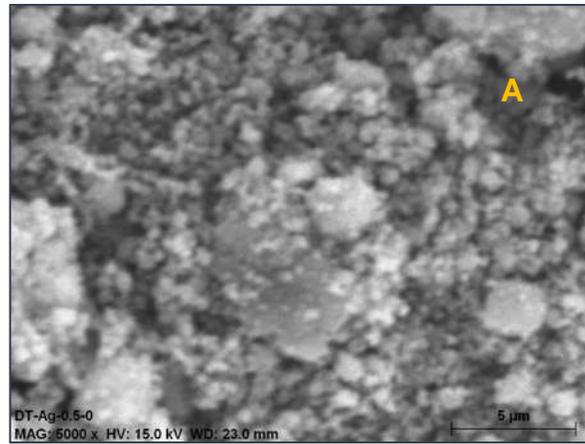


Ilustración 6-23 Ilustración 6-24 A. Micrografía del catalizador DT - 0.5 - Ag - ST; B. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; C. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; D. Distribución superficial de la plata elemental en la micrografía; E. Mapeo elemental en la micrografía

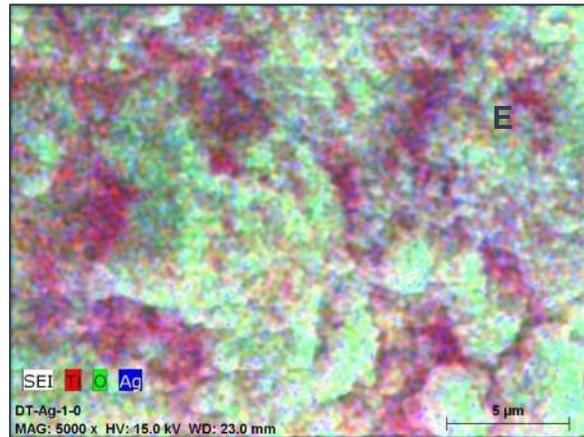
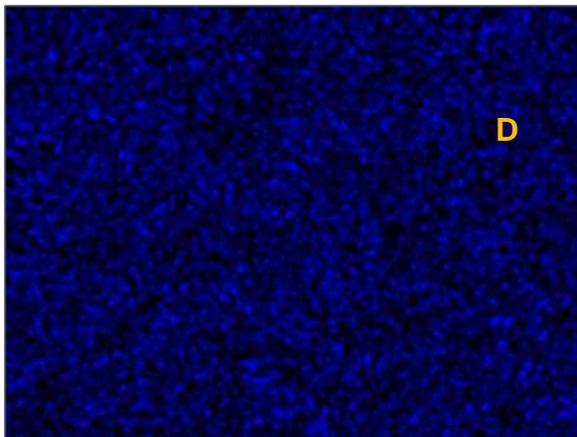
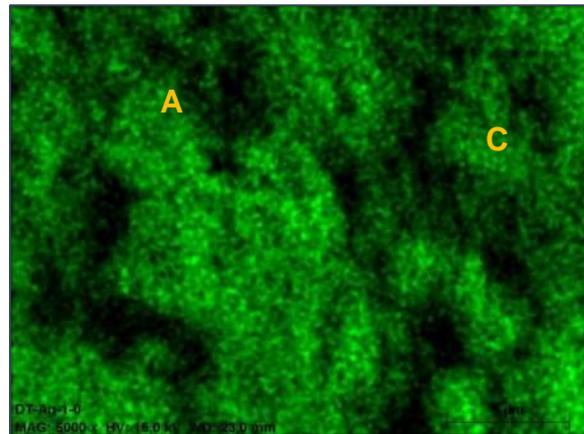
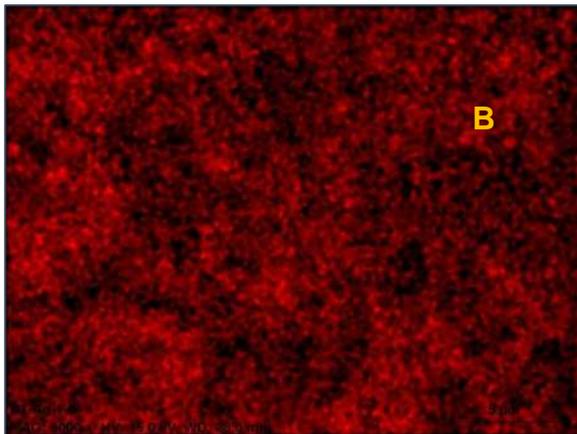
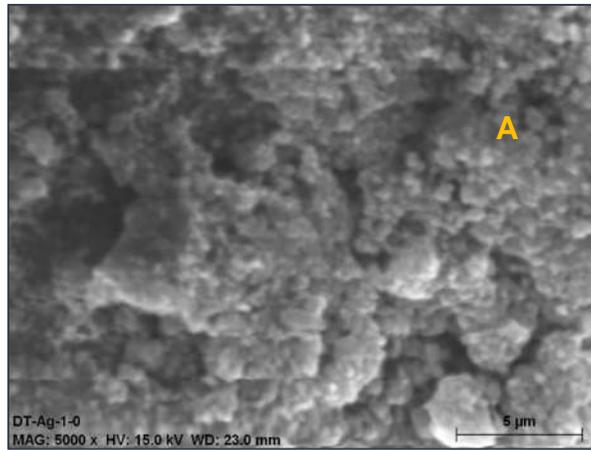


Ilustración 6-25 Ilustración 6-26 A. Micrografía del catalizador DT - 1 - Ag - ST; B. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; C. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; D. Distribución superficial de la plata elemental en la micrografía; E. Mapeo elemental en la micrografía

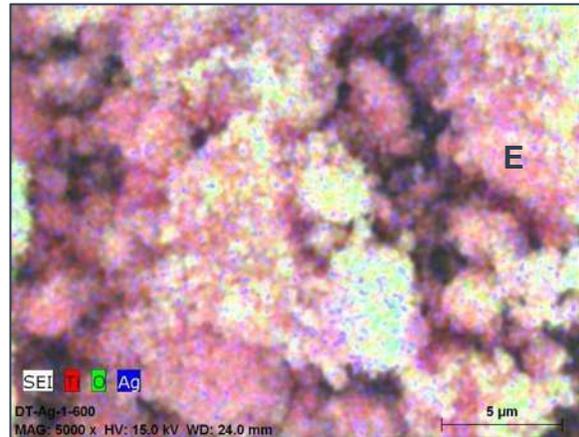
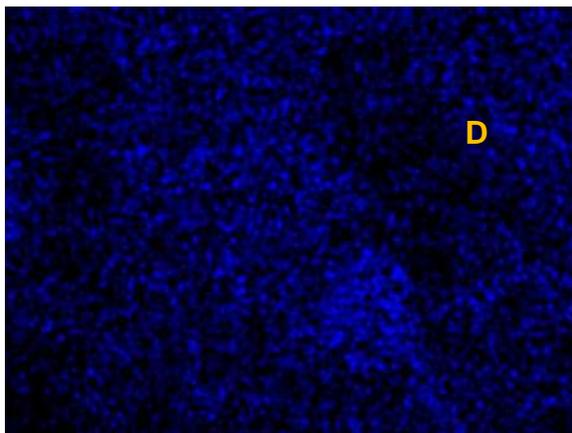
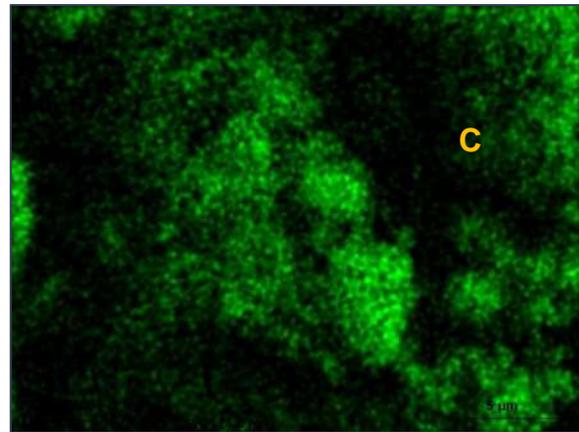
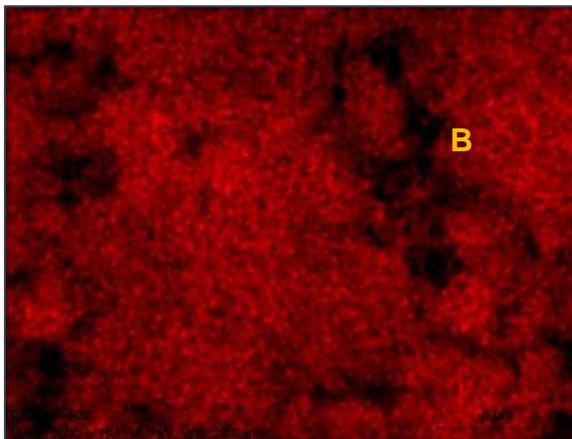
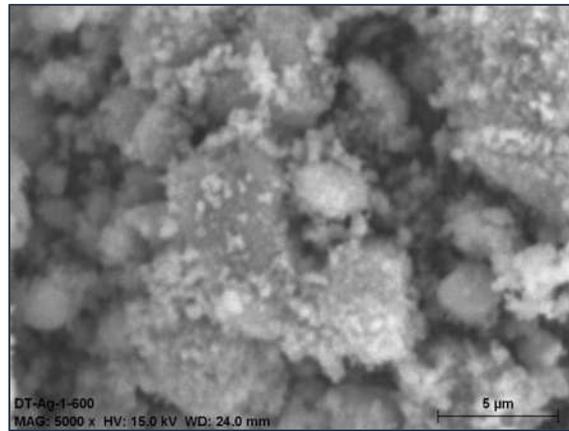


Ilustración 6-27 Ilustración 6-28 A. Micrografía del catalizador DT - 1 - Ag - 600; B. Distribución superficial del titanio elemental en la micrografía; C. Distribución superficial del oxígeno elemental en la micrografía; D. Distribución superficial de la plata elemental en la micrografía; E. Mapeo elemental en la micrografía

6.2.4 Resultados de Espectroscopia infrarroja

La descomposición de los componentes orgánicos y la formación de TiO₂ cristalino por el proceso de síntesis mediante el método sol-gel vía microondas se examinaron mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

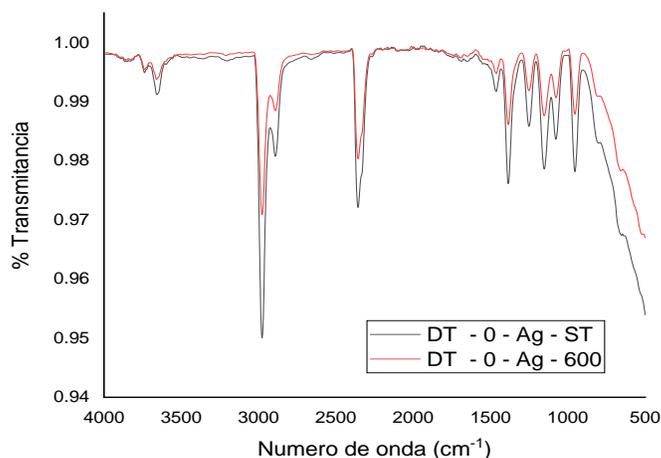


Ilustración 6-29 Espectro IR antes del TiO₂ puro sin tratamiento térmico y después de un tratamiento térmico de 600°C.

En la ilustración se puede observar el Espectro de IR del material DT-Ag-0-ST que muestra diversas bandas. La primera está ubicada en 2920 cm⁻¹ denota la vibración C-H de los grupos metilos (Ti-O-CH₃) y grupos etoxi (≡Ti-OCH₂CH₃) que no llegaron a reaccionar durante la síntesis del TiO₂. La banda alrededor de los 2400 cm⁻¹ que corresponde al CO₂ en el aire, pero que no es importante en este estudio. En 1 642.3 cm⁻¹, se presentan los modos de vibración tipo flexión (νOH), de los grupos hidroxilos del agua presentes en la superficie del nanomaterial. En el intervalo de 1 400 cm⁻¹ a 1 300 cm⁻¹ de radiación electromagnética se localizan las vibraciones de deformación C-H asimétricos y CH₃. Se les asocia principalmente a la humedad del nanomaterial y del solvente. En 1 290.7 cm⁻¹, se ubica los modos de vibración νC=O tipo doblaje de oxidación del material, generalmente se les asocia a las impurezas presentes durante proceso de condensación del material y a los grupos etoxi (Ti-OEt) que no han alcanzado a reaccionar y además a la oxidación de algunos grupos metoxílicos (Ñoma F. , 2015; Ding et al., 2000).

Los números de onda en $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ a $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ de adsorción, corresponden a los modos de vibración de tipo flexión de los grupos C-C, CH_2 y C-O de tipo simétrico, que corresponden a solventes, productos y subproductos de la reacción de síntesis del material. Las bandas cercanas a los 500 cm^{-1} representan las vibraciones de estiramiento de los grupos Ti-O y Ti-O-Ti (Ding et al., 2000).

El espectro IR del material DT-0-Ag-600 es casi similar al del material sin tratamiento térmico, en este caso la intensidad de las bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración antes mencionados disminuyen debido a que el tratamiento térmico de 600°C debe eliminar impurezas o residuos de la síntesis, también puede deberse a la condensación de la malla cristalina cuando ocurre el cambio de la fase anatasa a rutilo del TiO_2 , ya que la banda cercana a los 500 cm^{-1} que representa las vibraciones de estiramiento de los grupos Ti-O y Ti-O-Ti también se aminora.

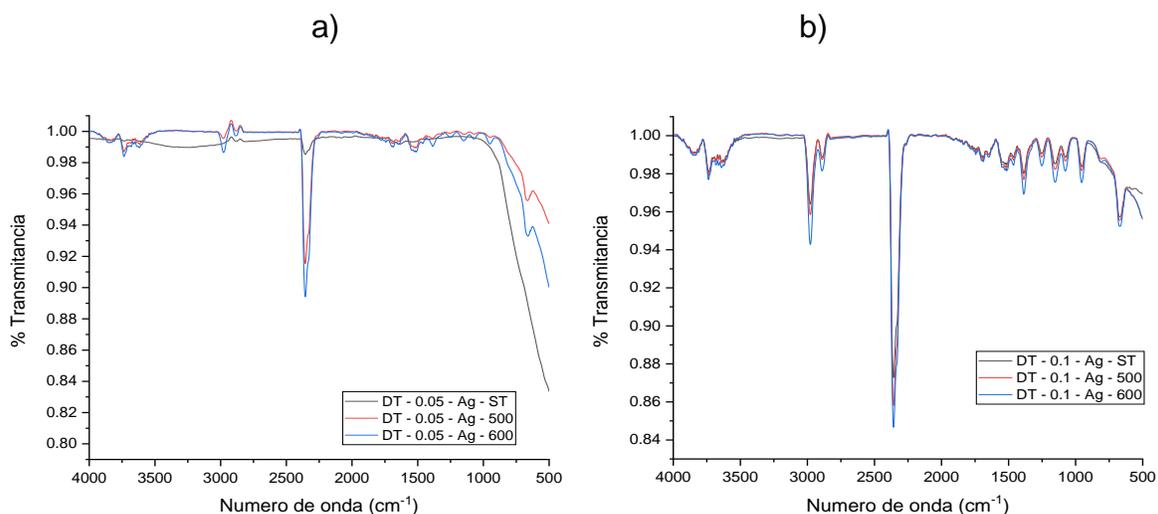


Ilustración 6-30 a) Espectro IR de los materiales con 0.05 % de Ag sin tratamiento térmico y después de un tratamiento de 500°C y 600°C b) Espectro IR de los materiales con 0.1 % de Ag sin tratamiento térmico y después de un tratamiento 500°C y 600°

En la ilustración 6-12 a) se muestran los resultados de FTIR de los fotocatalizadores con menor concentración de plata, se puede observar un comportamiento similar al TiO_2 puro sin tratamiento térmico. En este caso la intensidad de los picos parece incrementar un poco conforme aumenta la temperatura del tratamiento, además, se observa la formación de una banda

cercana a los 500 cm^{-1} que representa las vibraciones de estiramiento de los grupos Titanio y Oxígeno.

Los resultados de la ilustración 6-12 b) tienen un comportamiento similar a los anteriores. Las bandas son un poco más intensas al aumentar el tratamiento térmico, el pico correspondiente al enlace Ti-O ubicado cerca de los 500 cm^{-1} tiene una intensidad similar en los materiales sin tratamiento y con tratamiento térmico. Cerca de los 730 cm^{-1} se aprecia un pico característico de la fase anatasa y cerca de 500 cm^{-1} se ubican los modos de vibración tipo flexión correspondiente a la interacción metal-oxígeno, por lo que se puede presentar también el modo de vibración tipo flexión entre la Ag-O, quizá no tan pronunciado debido a la cantidad de plata presente.

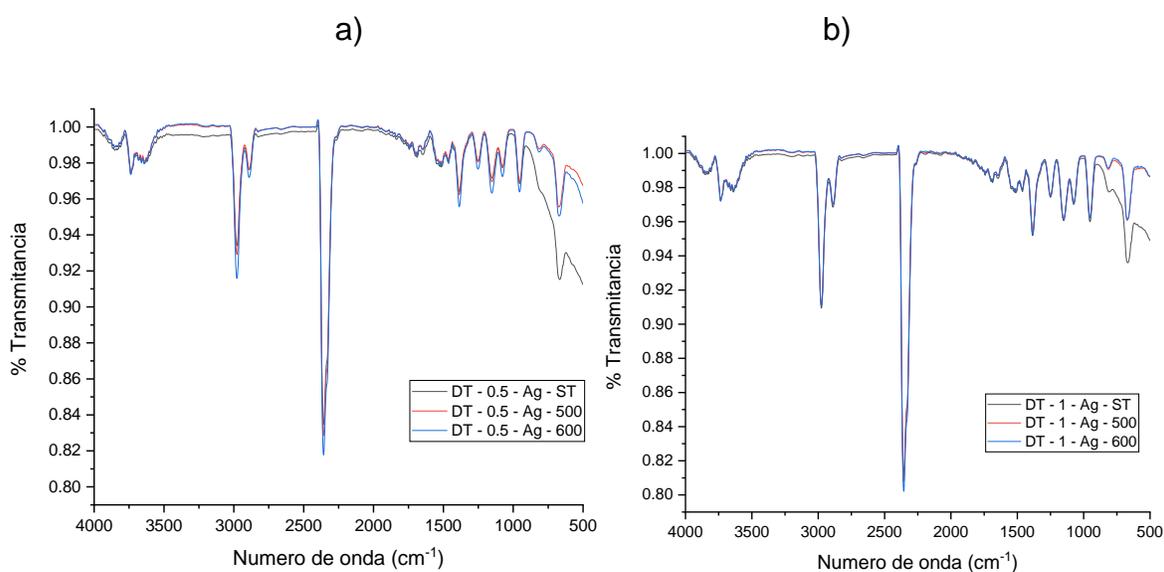


Ilustración 6-31 a) Espectro IR de los materiales con 0.5 % de Ag sin tratamiento térmico y después de un tratamiento de 500°C y 600°C b) Espectro IR de los materiales con 1 % de Ag sin tratamiento térmico y después de un tratamiento de 500°C y 600°

En la ilustración a) y b) se observa en los espectros de IR bandas similares a las descritas anteriormente. Para los materiales con 0.5% de plata se observa una disminución significativa en la intensidad de las bandas cercanas a los 500 cm^{-1} conforme aumenta la temperatura de tratamiento, el resto de las bandas se mantienen iguales. En los materiales con 1% del dopante hay un comportamiento

similar, la banda correspondiente a la interacción metal-oxígeno también disminuye conforme aumenta la temperatura, sin embargo, lo hace en menor proporción.

Se realizó una comparación de los resultados de los fotocatalizadores con las diferentes concentraciones de plata sin tratamiento térmico y con un tratamiento de 600°C. Los espectros juntos nos permiten distinguir como el aumento de la concentración del dopante provoca la formación de una nueva banda en el rango entre 500 cm^{-1} y 900 cm^{-1} , lo que indicaría la formación del compuesto Ag-TiO_2 , ya que en este rango se ubican los modos de vibración tipo flexión correspondiente a la interacción metal-oxígeno, además la intensidad de dicha banda aumenta conforme lo hace también la cantidad del dopante, esto puede ser debido al modo de vibración tipo flexión entre la Ag-O .

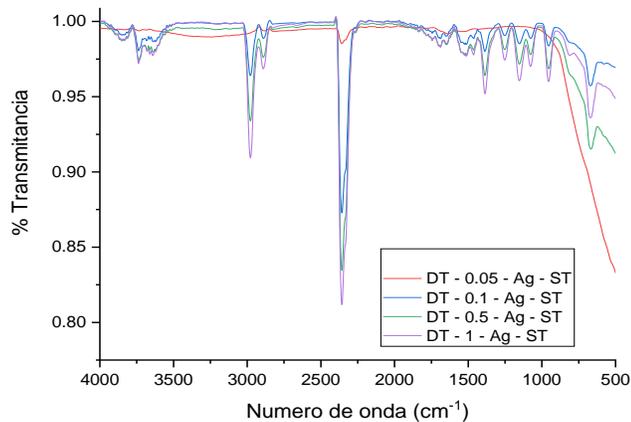


Ilustración 6-32 Espectros IR de los materiales con diferentes concentraciones de Ag sin tratamiento térmico

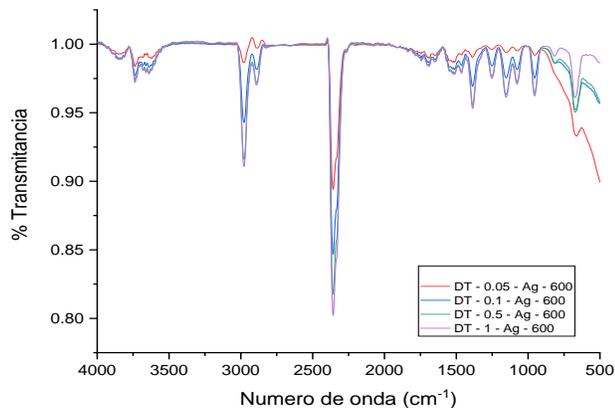


Ilustración 6-33 Espectros IR de los materiales con diferentes concentraciones de Ag con tratamiento térmico de 600°C.

6.2.5 Resultados de Espectroscopia de Reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis complementó la caracterización de los distintos tipos de catalizadores producidos. Esta técnica brindó información sobre las características superficiales e internas de estos fotocatalizadores con respecto a la absorción de la luz ultravioleta o visible, esto consiste en la activación del óxido semiconductor que solamente se dará si esta luz absorbida tiene una energía igual o mayor a su banda de activación.

Es necesario señalar que no todos catalizadores sintetizados fueron analizados, únicamente los materiales dopados con distintas concentraciones de plata sin tratamiento térmico y el material con 0.1% de plata sometido a un tratamiento de 600°C. Aun así, es posible tener una noción de los fenómenos que presentaron estos materiales al variar los parámetros concentración de la plata en el polvo y tratamiento térmico.

Para poder determinar el ancho de banda de absorción óptica (band gap) de los materiales semiconductores es necesario realizar un escaneo de la absorción de luz por el material a distintas longitudes de onda, las cuales se convierten posteriormente a energía fotónica mediante la ecuación de Planck.

Ecuación 4

$$E = \frac{hv}{\lambda} = \frac{1240.84}{\lambda}$$

Donde

E: Energía del fotón

H: Constante de Planck $6.62607 \cdot 10^{-34}$ J s

V: Velocidad de la luz $3 \cdot 10^8$ m/s

λ : Longitud de onda del fotón

Posteriormente, se hace uso del modelo de Kubelka-Munk (ecuación 2) que se describió en el capítulo anterior. Se realiza la representación gráfica de la función de Kubelka Munk ($F(R) hv$) contra la energía del fotón (hv), esto permite obtener el valor del ancho de banda prohibida mediante la comparación de la ecuación con la expresión de la línea recta, al realizar una regresión lineal de la parte más recta de

la curva obtenida y extrapolando la recta se encuentra la intersección con el eje de las abscisas ($h\nu$), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida (E_g).

Adicionalmente, se graficaron los resultados obtenidos por el equipo, el porcentaje de absorbancia contra la longitud de onda. El intervalo de longitudes de onda que el equipo utilizó para la medición los espectros fue de 200 nm a 800 nm, sin embargo, para mostrar los rangos de interés en la representación gráfica se utilizó un rango de 310 nm a 680 nm; de esta manera fue posible apreciar mejor la pendiente de reflectancia de luz; además, la mayoría de los datos iniciales y los datos finales del intervalo original permanecían casi constantes y se asemejaban a una línea recta horizontal en los espectros en cuestión.

Las ilustraciones siguientes se muestra la obtención del band gap y los valores se encuentran condensados en la Tabla 6-4.

Catalizador	E_g (eV)
DT - 0.05 - Ag - ST	3.27
DT - 0.1 - Ag - ST	3.18
DT - 0.1 - Ag - 600	3.17
DT - 0.5 - Ag - ST	3.20
DT - 1 - Ag - ST	3.15

Tabla 6-4 Energía de la banda de activación de los catalizadores analizados

De acuerdo con diversos autores el valor del band gap del TiO_2 en su fase anatasa es de 3.20 eV, analizando los resultados es evidente que no hubo un estrechamiento significativo de la energía de la banda de activación, aun así, se perciben pequeñas disminuciones en el valor de la energía a medida que aumentaba la concentración de plata en el catalizador y se realiza un tratamiento térmico de 600°C. Esto se adjudica a la presencia del dopante en la red cristalina del TiO_2 y al incremento en el grado de cristalinidad que se conseguía con el tratamiento térmico. La disminución observada del band gap con la adición de plata es reportada por otros autores (Lenzi et al., 2011; Yuet et al., 2005).

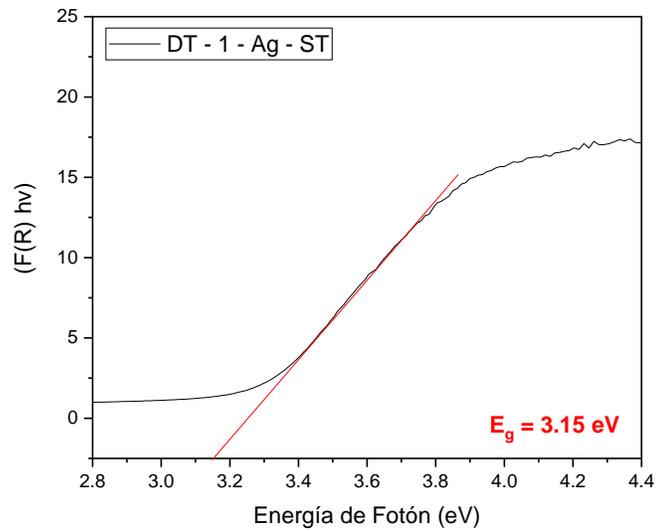
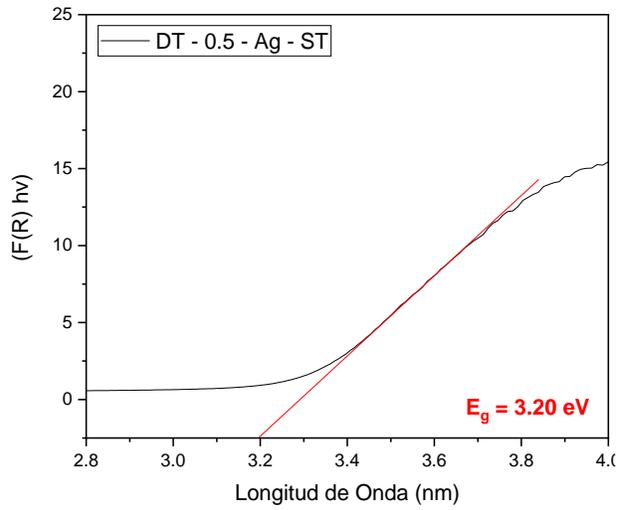
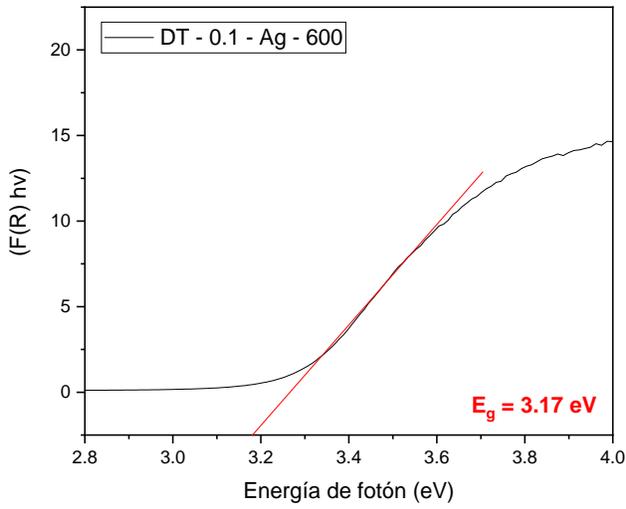
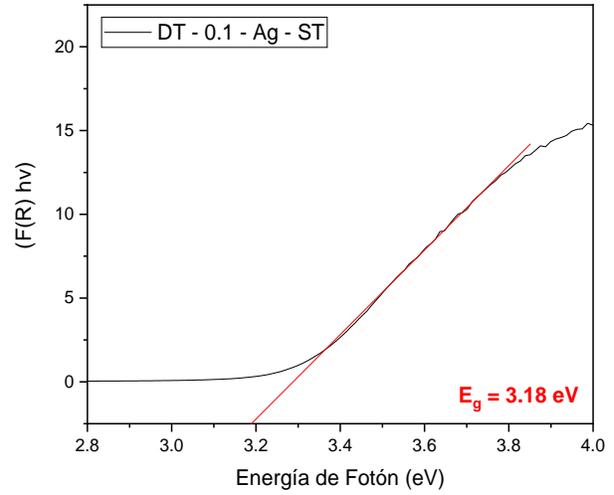
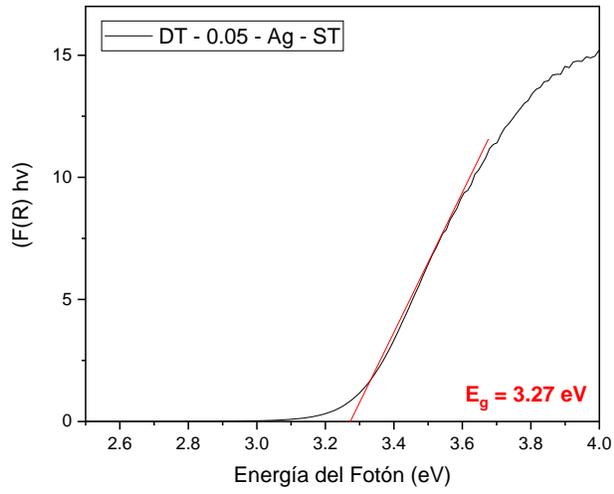


Ilustración 6-34 Construcciones geométricas para determinar la energía de la banda de activación

En la ilustración 6-35 se muestran las modificaciones de las propiedades ópticas del titanio por la presencia de nanopartículas de plata en la superficie. En los materiales con menores intensidades de los espectros se refleja la existencia de una absorción mayor de luz ultravioleta y muy poco de luz visible; la diferenciación entre estas dos regiones se identifica con el comienzo de la zona de luz visible, en la longitud de onda de 400nm. En los materiales con espectros más intensos se observa una pequeña mejora de la absorción debido a la resonancia del plasmón superficial (SPR) entre 500 y 600 nm; este comportamiento se debe a la interacción de las partículas metálicas con la luz incidente; y la banda prohibida se mueve un poco a la región visible; sin embargo, los valores de band gap son muy cercanos entre sí, y es difícil establecer un comportamiento, pero hay una disminución en el valor calculado en relación con el TiO_2 puro con la incorporación de plata en la estructura del óxido de titanio (Ivanova et al., 2013).

La absorción modificada de luz en el TiO_2 implica que una impureza metálica consiguió introducirse en la estructura cristalina de este material semiconductor, lo que a su vez permitiría usar a dicho polvos en una degradación fotocatalítica bajo la irradiación de luz visible.

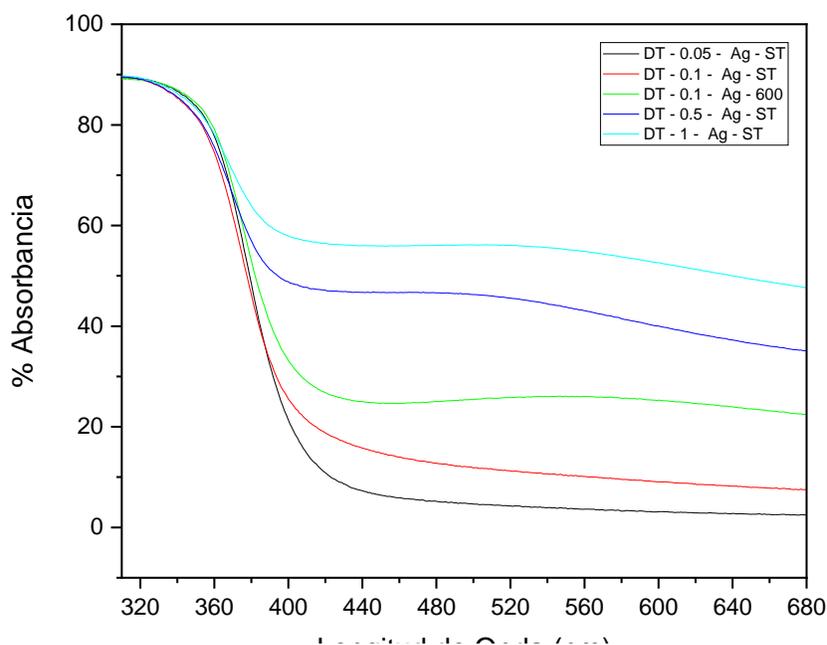


Ilustración 6-35 Espectros de absorción de los catalizadores sintetizados

6.3 Evaluación fotocatalítica

Para comparar los resultados de la reacción fotocatalítica, se llevaron a cabo los experimentos bajo las mismas condiciones de trabajo. Los resultados de los distintos fotocatalizadores de TiO_2 fueron expresados en términos de la degradación del colorante Azul de metileno que se consiguió con cada uno de los materiales, las gráficas comparan el tiempo contra la fracción del colorante (Concentración/Concentración inicial).

6.3.1 Evaluación fotocatalítica bajo luz ultravioleta

El análisis de estos resultados mostrará primero la comparación de la fotodegradación de los materiales con la misma concentración de plata, pero diferente tratamiento térmico.

Los catalizadores de TiO_2 puro muestran degradaciones incompletas. Los materiales DT-0 -Ag-500 y DT-0-Ag-600 mostraron un desempeño casi similar en la degradación del colorante, logrando este último degradar el 86.13% de colorante a los 90 minutos de reacción. Por otro lado, el catalizador DT-0-Ag-ST fue el menos efectivo, degradando tan solo el 64.87% del colorante.

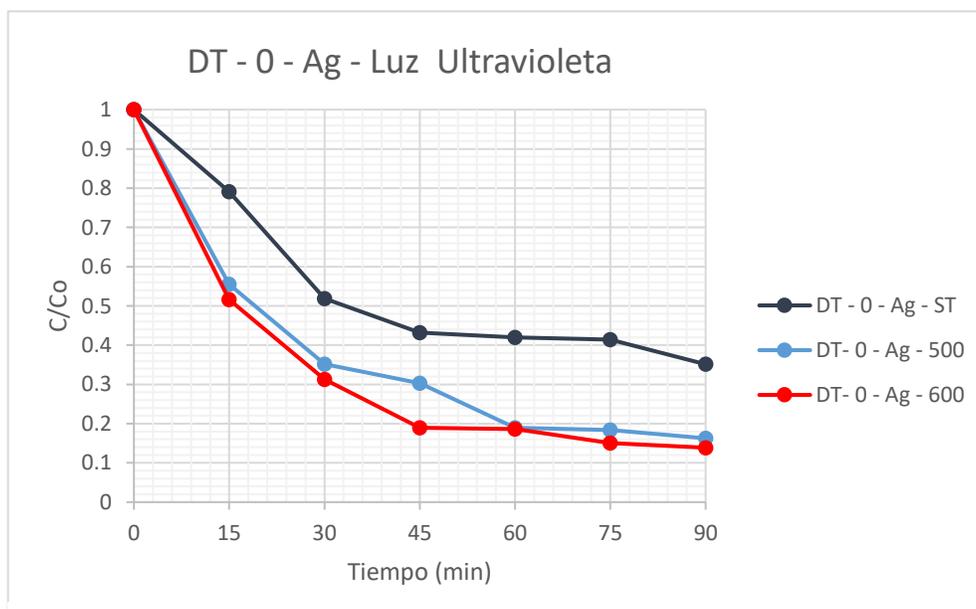


Ilustración 6-36 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 puro a diferentes tratamientos térmicos bajo luz ultravioleta

Los catalizadores de TiO_2 con un porcentaje de 0.05 mol de plata muestran degradaciones casi completas a comparación del TiO_2 puro, el material más destacado es DT-0.05-Ag-600 que logro un 97.21 % de degradación del colorante. Se observa que entre los materiales DT-0.05-Ag - 500 y DT-0.05-Ag-ST que la diferencia del porcentaje de degradación no es tan grande, aunque el material sin tratamiento es el menos sobresaliente.

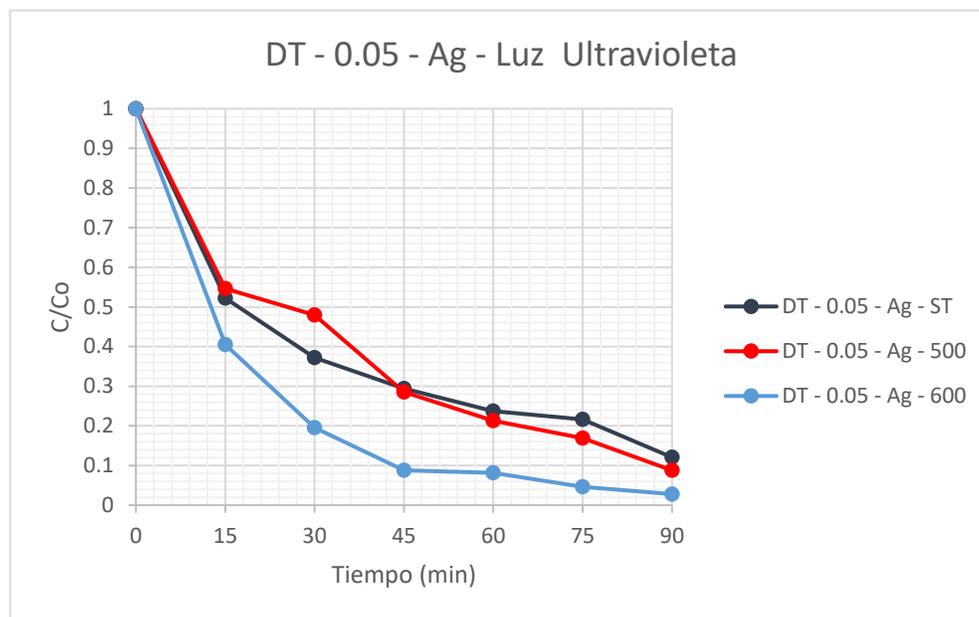


Ilustración 6-37 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con 0.05% mol Ag a diferentes tratamientos térmicos bajo luz ultravioleta

Los catalizadores de TiO_2 con un porcentaje de 0.1 mol de plata muestran degradaciones casi completas, ligeramente mayores a las de los catalizadores anteriores. Como sucede con los resultados del TiO_2 puro, los materiales DT- 0.1-Ag-500 y DT-0.1-Ag-600 tienen un comportamiento casi similar, logrando porcentajes de degradación de 93.31% y 97.51% respectivamente. Nuevamente siendo el menos destacado en material sin tratamiento térmico, donde se observa que el porcentaje de degradación que logra es mucho menor a las de los catalizadores con la misma concentración de plata, pero con tratamientos térmicos.

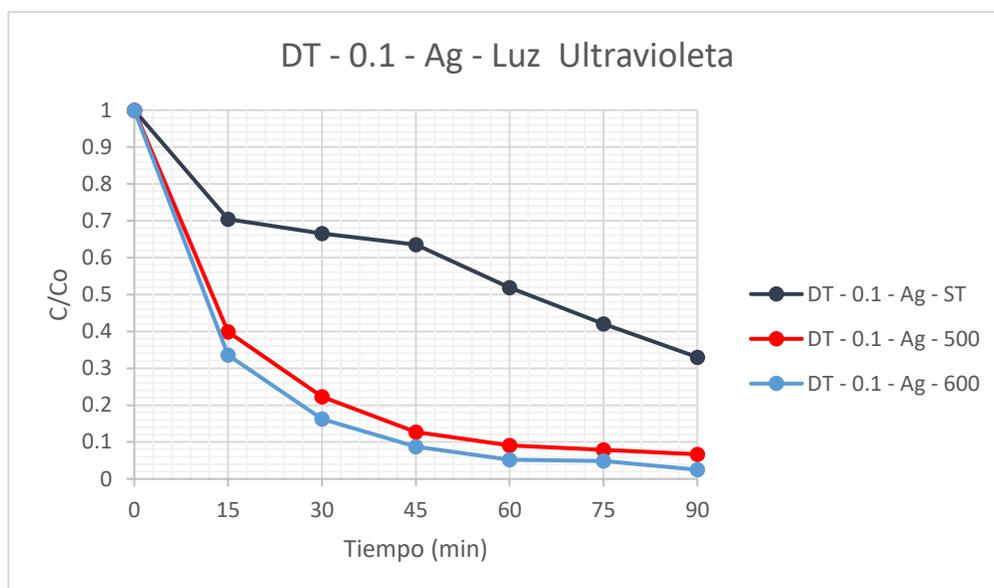


Ilustración 6-38 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con 0.1% mol Ag a diferentes tratamientos térmicos bajo luz ultravioleta

En la ilustración 6-37 se muestra los resultados de los catalizadores de TiO_2 con un porcentaje de 0.5% mol de plata. En la ilustración se observa que el material más destacado es DT-0.5-Ag-600 que logra una degradación del 91.22%. Como en los casos anteriores el material sin tratamiento térmico DT-0.1-Ag-ST tiene resultados mucho menos favorables.

Por otro lado, en la ilustración 6-38 se muestra los resultados de los catalizadores de TiO_2 con un porcentaje de 1% mol de plata. Los materiales DT-1-Ag-500 y DT-1-Ag-600 tienen un comportamiento muy similar, logrando porcentajes de degradación de 86.13% y 83.43% respectivamente. En este caso, el catalizador sometido a un tratamiento térmico de 500°C tiene el mejor rendimiento. El material sin tratamiento térmico sigue siendo el que tiene un menor porcentaje de degradación del colorante.

Los porcentajes de degradación logrados en 90 minutos de reacción de todas las muestras presentadas en las ilustraciones anteriores quedaron agrupados en la Tabla 6-4 con la finalidad de poder apreciar más claramente los resultados que consiguieron los materiales sintetizados.

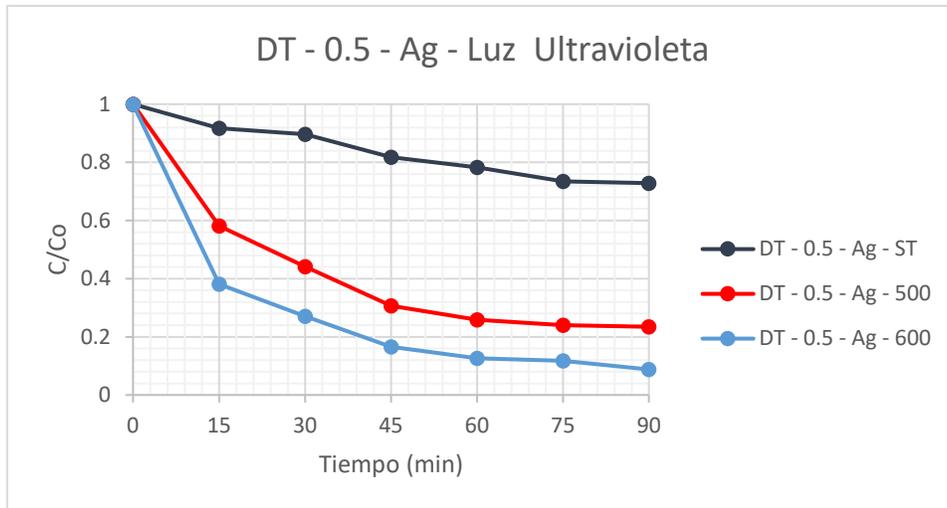


Ilustración 6-39 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con 0.5% mol Ag a diferentes tratamientos térmicos bajo luz ultravioleta

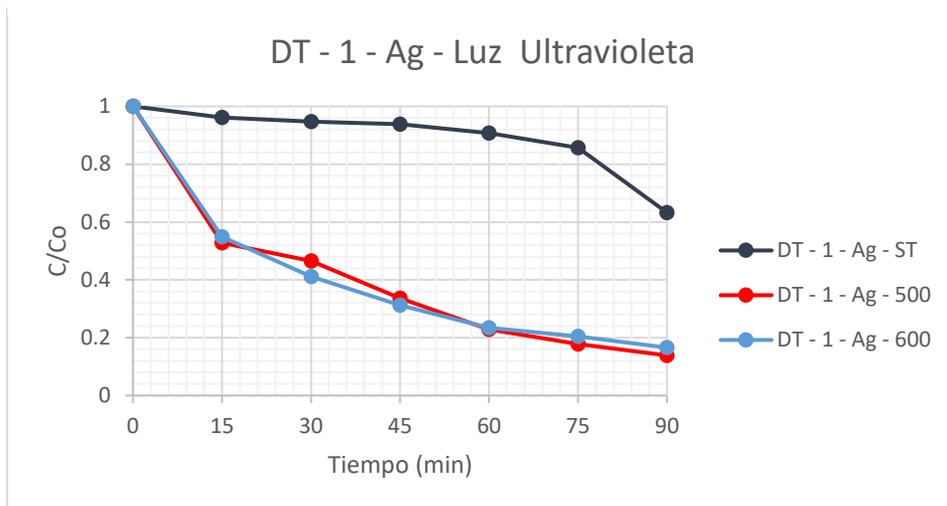


Ilustración 6-40 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con 0.5% mol Ag a diferentes tratamientos térmicos bajo luz ultravioleta

CATALIZADOR	% DE DEGRADACIÓN	CATALIZADOR	% DE DEGRADACIÓN	CATALIZADOR	% DE DEGRADACIÓN
DT - 0 - Ag - ST	64.87	DT - 0.1 - Ag - ST	66.97	DT - 1 - Ag - ST	36.73
DT - 0 - Ag - 500	83.73	DT - 0.1 - Ag - 500	93.31	DT - 1 - Ag - 500	86.13
DT - 0 - Ag - 600	86.13	DT - 0.1 - Ag - 600	97.51	DT - 1 - Ag - 600	83.43
DT - 0.05 - Ag - ST	87.92	DT - 0.5 - Ag - ST	27.15		
DT - 0.05 - Ag - 500	91.22	DT - 0.5 - Ag - 500	76.55		
DT - 0.05 - Ag - 600	97.21	DT - 0.5 - Ag - 600	91.22		

Tabla 6-5 Porcentajes de degradación bajo la luz ultravioleta

En las ilustraciones revisadas es evidente que los catalizadores sometidos a un tratamiento térmico de 600°C obtuvieron mejores resultados en la degradación del colorante azul de metileno, por lo cual, se intuye que una alta eficiencia fotocatalítica está relacionada con el contenido de anatasa, asociado a la intensidad del pico principal de esta fase en los patrones de difracción de rayos X de las muestras; a medida que aumenta la intensidad del pico (directamente proporcional al incremento de la temperatura del tratamiento térmico) se obtuvieron mejores resultados en los todos los materiales a excepción de los catalizadores con 1% mol de plata donde el material DT-1-Ag-500 superó por poco al DT-1-Ag-600.

La actividad fotocatalítica del TiO₂ depende en gran medida de su estructura de fase, el tamaño de los cristales, las áreas superficiales específicas y la estructura de los poros. En general, diversos autores han encontrado que el TiO₂ anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica que el rutilo. Sin embargo, las razones de las diferencias en la actividad fotocatalítica entre la anatasa y el rutilo siguen siendo objeto de debate.

Jinfeng et al., (2014) Investigaron en su trabajo la estructura de banda, la densidad de estados y la masa efectiva de los portadores de carga fotogenerados del TiO₂ anatasa, rutilo y brookita mediante el cálculo de la teoría del funcional de la densidad de primer principio. Los resultados indicaron que la anatasa parece ser un semiconductor de banda indirecta, que presenta un mayor tiempo de vida de los electrones y agujeros fotoexcitados a diferencia del rutilo y la brookita, que pertenecen a la categoría de semiconductores de banda directa. Además, la anatasa tiene una masa efectiva media más ligera de electrones y huecos fotogenerados en comparación con el rutilo y la brookita. La masa efectiva más ligera sugiere la migración más rápida de los electrones y agujeros fotogenerados desde el interior a la superficie de la partícula de TiO₂ de anatasa, lo que da lugar a una menor tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Por lo tanto, no es sorprendente que la anatasa muestre normalmente una mayor actividad fotocatalítica que el rutilo y la brookita.

Con la finalidad de demostrar que la degradación fotocatalítica del azul de metileno depende del contenido de Ag en el material, se realiza la comparación de los resultados de los materiales con el mismo tratamiento térmico, pero diferente concentración de plata.

En la ilustración 6-39 están representados materiales sin tratamiento térmico. El catalizador DT-0.05-Ag-ST degradó el 87.92% del colorante, demostrando tener ventaja respecto al material puro y sin tratamiento térmico que solo degradó 64.87%. Los materiales con 0.5% y 1 % mol de plata consiguieron porcentajes de degradación mucho menores a los del material sin iones plata.

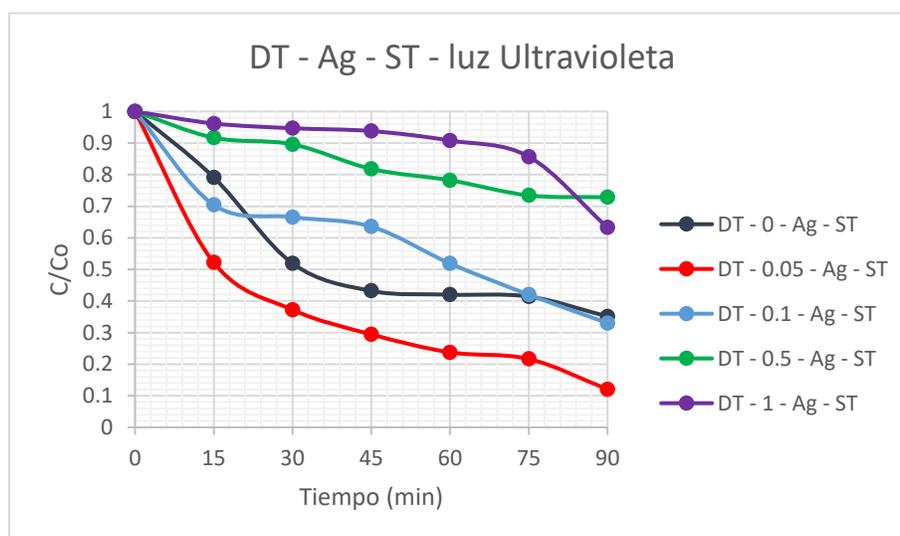


Ilustración 6-41 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con diferentes concentraciones de dopado sin tratamiento térmico bajo la luz ultravioleta

Para los materiales con un tratamiento térmico de $500^{\circ}C$ los catalizadores DT-0.05-Ag-500 y el DT-0.1-Ag -500 tiene una eficiencia casi similar, degradaron el 91.22% y el 93.31% respectivamente. En este caso el material DT-1-Ag-500 logró una degradación ligeramente mayor a la del catalizador puro, tal cómo se observa en la ilustración 6-40.

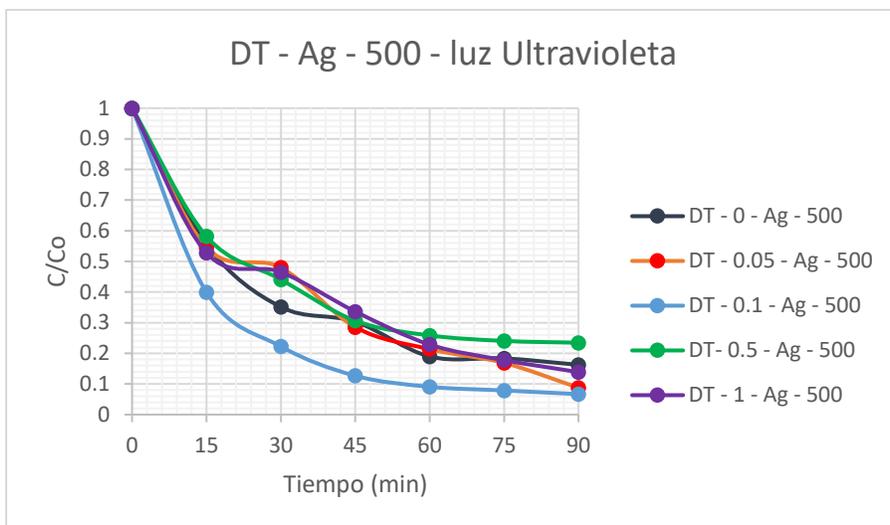


Ilustración 6-42 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con diferentes concentraciones de dopado con tratamiento térmico de 500°C bajo la luz ultravioleta

En la ilustración 6-41 se muestran los catalizadores con un tratamiento de 600°C. El material DT-0.1-Ag-600 logra el mejor rendimiento, ya que degradó el 97.51% del colorante, seguido por el DT-0.1-Ag-600 con un 97.21%. El material DT-0.5-Ag-600 logró una degradación mayor a la del catalizador puro, siendo ahora menos eficiente el dopado con 1% de iones plata.

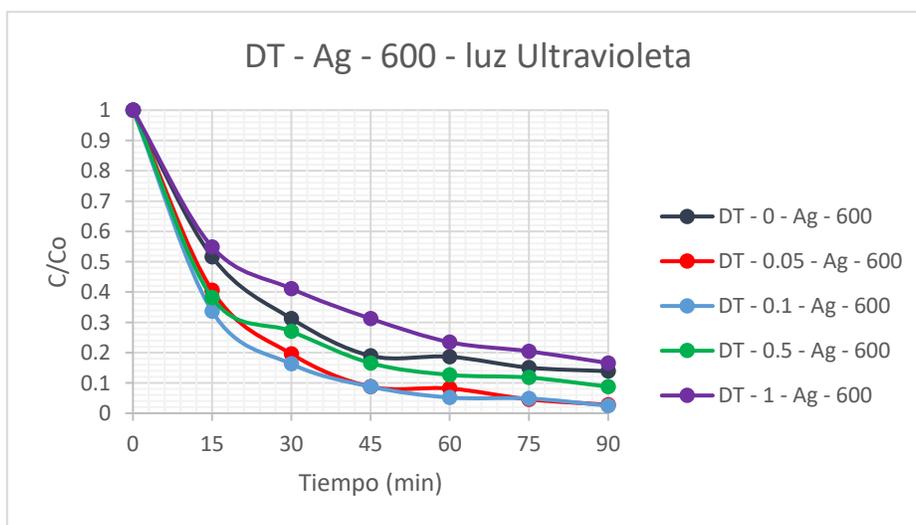


Ilustración 6-43 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con diferentes concentraciones de dopado con tratamiento térmico de 600°C bajo la luz ultravioleta

Al hacer estas nuevas comparaciones se puede ver que el dopaje de iones plata en bajas concentraciones mejora claramente la actividad fotocatalítica. El buen rendimiento de los materiales dopados con 0.05 y 0.1 % mol de plata, se debe a que los electrones excitados del TiO_2 son atrapados por la plata dejando huecos libres para la degradación del colorante y evitando la recombinación (Seery, et al., 2007). Aunque también se observa que la eficiencia de la degradación va disminuyendo conforme aumenta el contenido del dopante. Anteriormente, se explicó que la Ag^+ en concentraciones grandes se encuentran dispersa en la superficie del TiO_2 al tener un radio iónico muy grande, esto impide la cristalización de la anatasa y el crecimiento de grano, provocando una disminución de la actividad fotocatalítica. Adicionalmente, se suman otros factores que provocan una menor eficiencia en la degradación de los contaminantes, según Carp et al. (2004) una cobertura excesiva de iones metálicos en el catalizador limita la cantidad de luz que llega a la superficie, reduciendo así el número de e^- y h^+ generados, a esto se le suma que sitios de plata cargados negativamente comienzan a atraer los huecos y posteriormente los recombinan con electrones, en este caso, los depósitos metálicos se convierten en centros de recombinación y la probabilidad de captura aumenta cuando la cantidad de partículas de plata es grande. Por otro lado, Coleman et al. (2005) que los depósitos de metal pueden ocupar los sitios activos en la superficie del catalizador, lo que provocan que el TiO_2 pierda actividad fotocatalítica.

Es evidente que el dopaje con iones de plata solo se volvió perjudicial cuando la concentración del dopante era mayor al 0.1% mol. Esto ilustra que hay una concentración óptima para el dopante Ag^+ que ya ha sido reportado en otras investigaciones y que varía de acuerdo con el método de síntesis utilizado.

He et al. (2002) analizaron la influencia de la plata en la actividad fotocatalítica de películas de dióxido de titanio dopadas con concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10% mol de plata. Concluyeron que el uso de Ag^+ al 2 y 4% mol, incrementaron la actividad fotocatalítica del TiO_2 debido a que los granos de anatasa decrecieron y el área superficial específica aumento. Con las concentraciones 6, 8

y 10% mol se obtuvo un efecto contrario, atribuido a la temprana formación de clústeres de plata que bloquean los poros de catalizador, causando un decrecimiento en el área específica.

Por otro lado, Yun et al. (2003) sintetizaron TiO_2 dopado con plata con el método hidrotérmico, probaron su funcionamiento degradando el colorante anaranjado de metilo, encontrando que cuando el contenido de plata fue de hasta 0,05 en. % mol, la actividad fotocatalítica mejoró. Sin embargo, el dopaje de iones de plata se volvió contraproducente cuando la concentración de dopante era de hasta 0.1 % mol o más.

Un comportamiento similar al de los iones Ag^+ sucede con otros iones metálicos, como el Fe^{3+} , Zn^{2+} y La^{3+} . Se ha encontrado que la concentración óptima cambia según el dopante metálico y está relacionada con el valor de carga y el radio iónico de los diferentes iones. Al ser el radio iónico de la plata demasiado grande, solo unos pocos iones pueden disolverse en el TiO_2 . Además, la introducción de iones metálicos con una carga menor a un valor de 4 puede inducir vacantes de oxígeno, que afectan la separación y atrapamiento de los portadores de carga fotoinducidos estrechamente relacionados con la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Al comparar la concentración óptima de iones de plata dopados con la de Fe^{3+} , Zn^{2+} , se encuentra que la concentración óptima para los iones de plata es mucho menor que la de Fe^{3+} , Zn^{2+} . Esta diferencia puede estar relacionada con lo descrito anteriormente, pues el Ti^{4+} , Fe^{3+} y Zn^{2+} al tener un radio iónico similar podrían entrar en la red TiO_2 sustituyendo el Ti^{4+} , además, también podrían existir como iones intersticiales en la red TiO_2 (Zhang, et al. 1998; Wang et al. 2003; Wang, et al. 2000).

A pesar de la baja concentración las partículas de plata, esta tiene mucha influencia y llega a mejorar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 , tal como se muestra en las ilustraciones analizadas.

6.3.2 Evaluación fotocatalítica bajo luz visible

En las ilustraciones siguientes se exponen los resultados de los materiales con la misma concentración de plata, pero diferente tratamiento térmico. Las gráficas presentadas evidencian que los materiales bajo la luz visible obtuvieron resultados menos favorables que con luz ultravioleta.

La ilustración 6-42 muestra que el catalizador DT-0-Ag-ST degradó solo un 35.23% del colorante, los materiales sin plata y con tratamientos térmico obtienen porcentajes menores de degradación. Sin embargo, considerando que el TiO_2 por sí mismo solo trabaja en la región ultravioleta, el hecho de que hayan logrado este porcentaje es alentador.

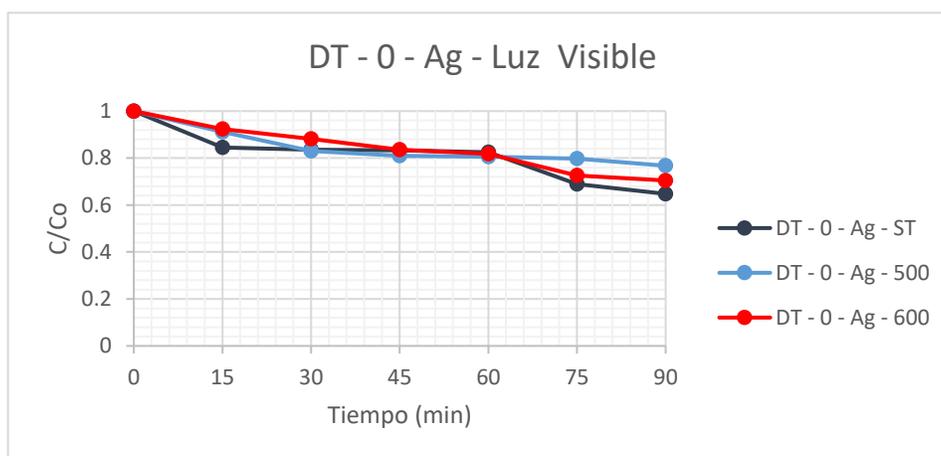


Ilustración 6-44 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 puro a diferentes tratamientos térmicos bajo luz visible

La baja degradación del colorante con el catalizador de TiO_2 puro bajo la irradiación de la luz visible se atribuye al proceso de fotosensibilización, ya que estos catalizadores al tener un band gap de 3.2 eV no puede ser directamente excitada por la luz visible, sin embargo, la reacción se produce porque el azul de metileno actúa como un sensibilizador, el electrón de la molécula del colorante excitada por la luz se introduce en la banda de conducción del TiO_2 , y el radical catiónico formado en la superficie del colorante experimenta rápidamente una reacción de degradación para oxidar el azul de metileno en productos. (Li et al., 2011)

En los materiales con 0.05% de plata el tratamiento térmico mejora la actividad fotocatalítica, el catalizador más destacado fue el DT-0.05-Ag-500 que degradó el 47.81% del azul de metileno.

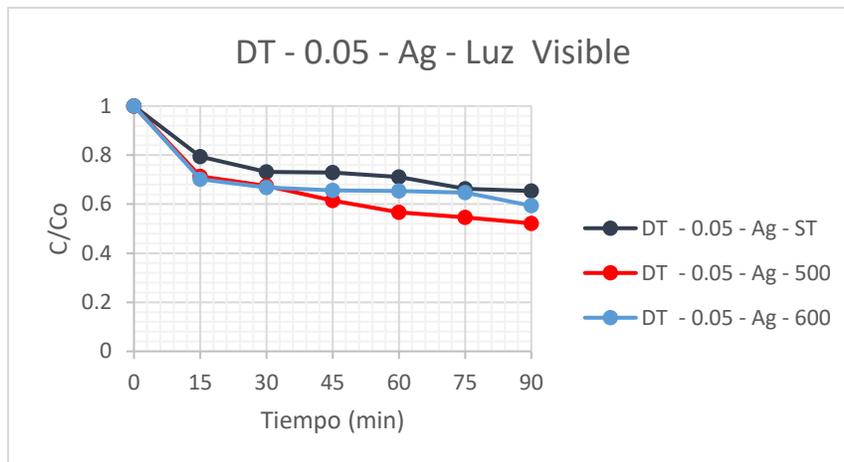


Ilustración 6-45 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con 0.05% mol Ag a diferentes tratamientos térmicos bajo luz visible

Los catalizadores con 0.1% mol y 0.5% mol de plata obtienen porcentajes de degradación que aumentan conforme lo hace la temperatura del tratamiento térmico. El más destacado fue el DT-0.1-Ag- 600 con un 59.48% de degradación.

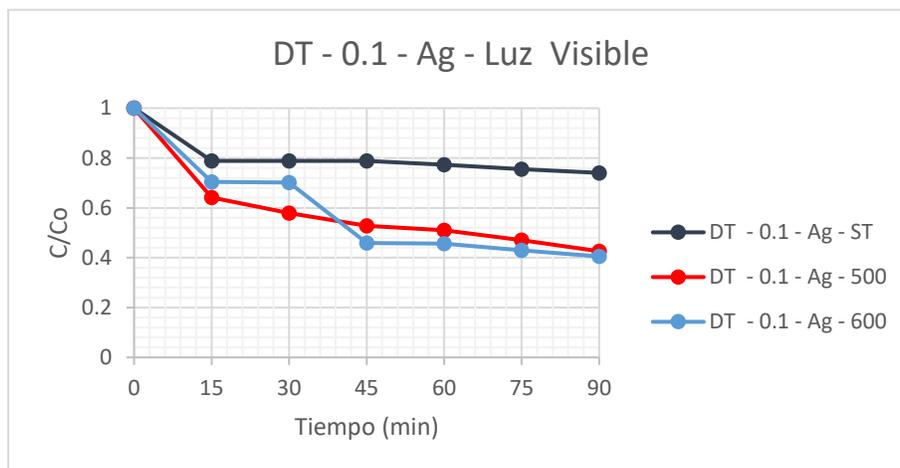


Ilustración 6-46 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con 0.1% mol Ag a diferentes tratamientos térmicos bajo luz visible

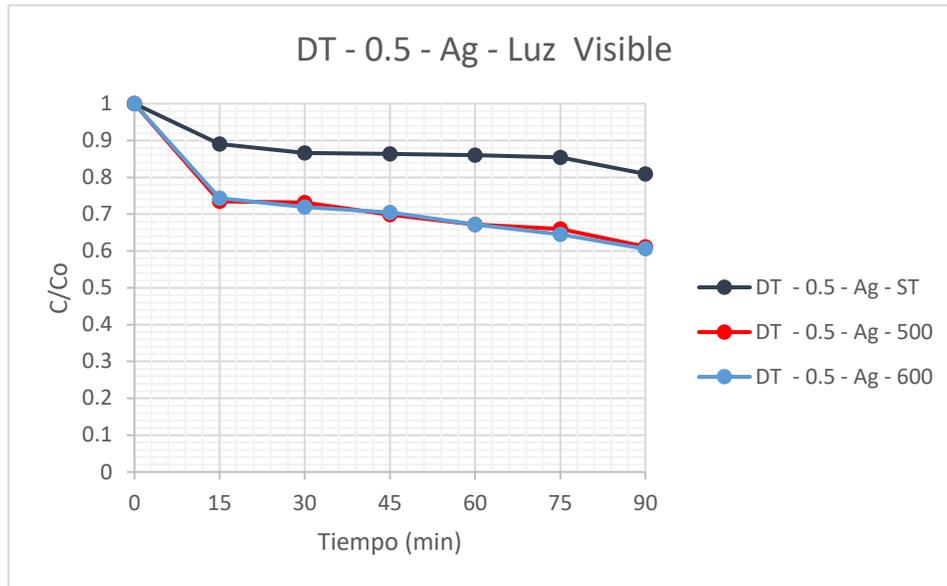


Ilustración 6-47 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con 0.5% mol Ag a diferentes tratamientos térmicos bajo luz visible

En los polvos dopados con 1% mol de plata, el material con mejor actividad fotocatalítica fue el DT-1-Ag-500.

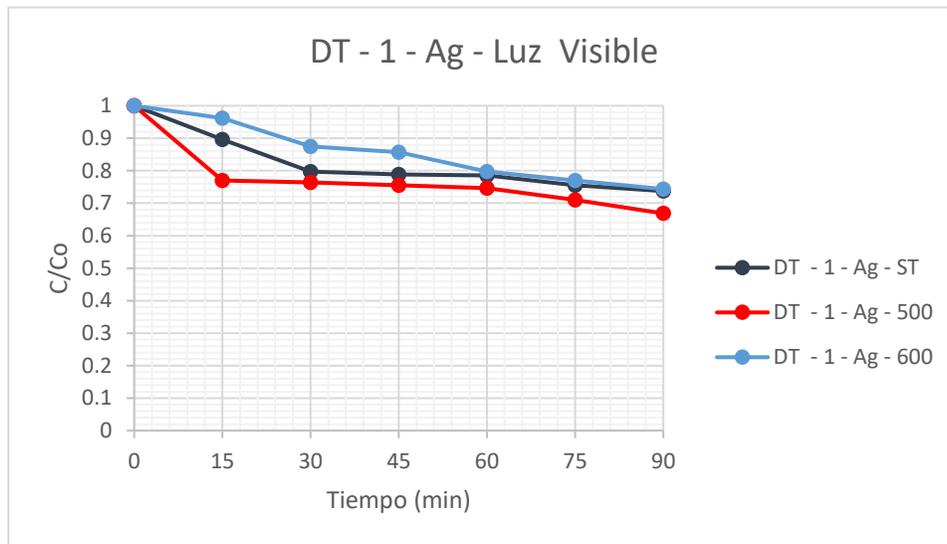


Ilustración 6-48 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con 1% mol Ag a diferentes tratamientos térmicos bajo luz visible

En la tabla 6-5 se encuentran los porcentajes de degradación logrados en 90 minutos de reacción de todas las muestras presentadas en las ilustraciones

anteriores para apreciar más claramente los resultados de la fotocatalisis bajo la luz Visible.

CATALIZADOR	% DE DEGRADACIÓN	CATALIZADOR	% DE DEGRADACIÓN	CATALIZADOR	% DE DEGRADACIÓN
DT - 0 - Ag - ST	35.23	DT - 0.1 - Ag - ST	25.95	DT - 1 - Ag - ST	26.25
DT - 0 - Ag - 500	23.26	DT - 0.1 - Ag - 500	57.39	DT - 1 - Ag - 500	33.14
DT - 0 - Ag - 600	29.54	DT - 0.1 - Ag - 600	59.48	DT - 1 - Ag - 600	25.65
DT - 0.05 - Ag - ST	34.63	DT - 0.5 - Ag - ST	19.06		
DT - 0.05 - Ag - 500	47.81	DT - 0.5 - Ag - 500	38.82		
DT - 0.05 - Ag - 600	40.62	DT - 0.5 - Ag - 600	39.42		

Tabla 6-6 Porcentajes de degradación bajo la luz visible

A continuación, se presentan las ilustraciones donde se comparan los catalizadores con el mismo tratamiento térmico, pero diferente concentración de plata. Es posible visualizar en la ilustración 6-47 que para los polvos sintetizados que no fueron sometidos a un tratamiento térmico, el aumento del contenido de plata provoca una disminución en la actividad fotocatalítica del TiO₂.

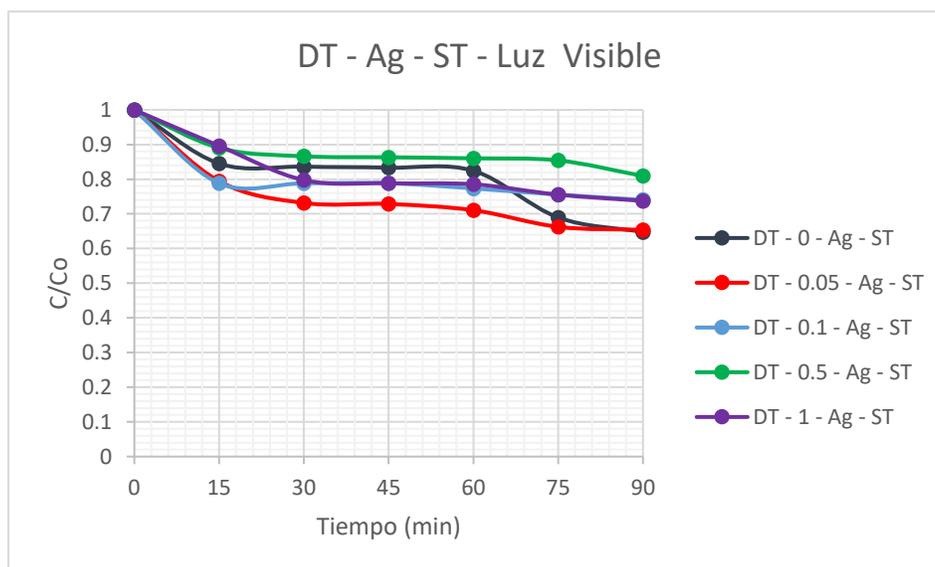


Ilustración 6-49 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO₂ con diferentes concentraciones de dopado sin tratamiento térmico bajo la luz visible

Por otro lado, los resultados de los catalizadores con tratamiento térmicos de 500 y 600 °C dopados con plata, representados en las ilustraciones 6-48 y 6-49, muestran mejores porcentajes de degradación que el TiO_2 puro, en especial las concentraciones más pequeñas. En ambos casos, los polvos con 0.1% de plata DT-0.1-Ag-500 y DT-0.1-Ag-600 obtienen el mayor porcentaje de degradación del colorante, seguido por los materiales con 0.05% del metal.

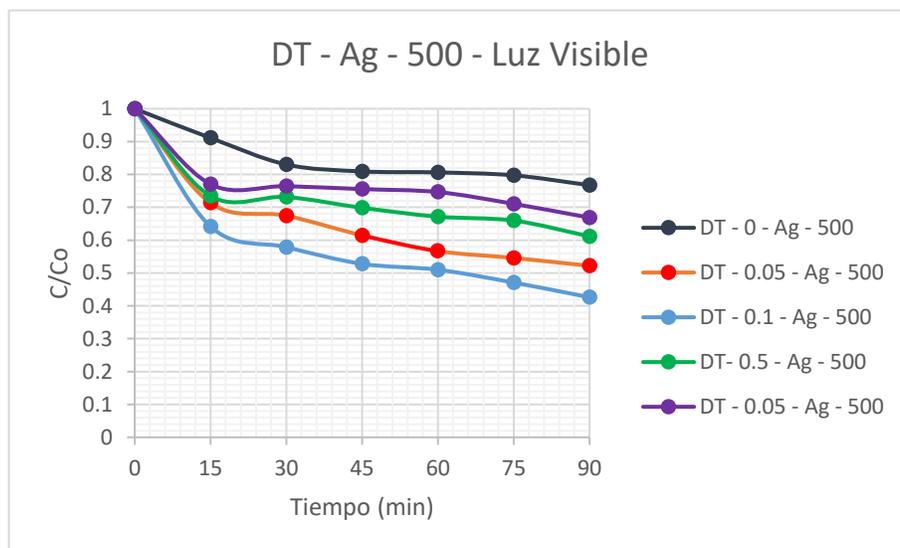


Ilustración 6-50 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con diferentes concentraciones de dopado con tratamiento térmico de 500°C bajo la luz visible

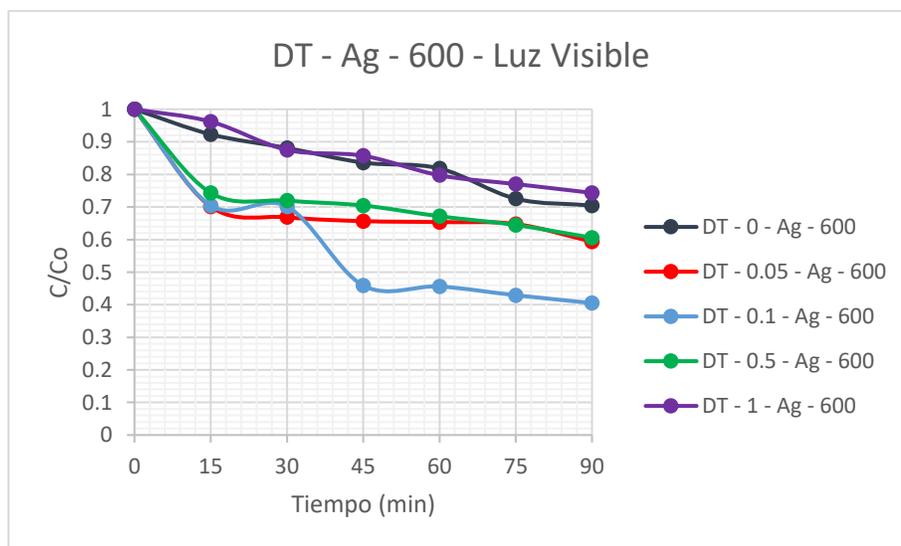


Ilustración 6-51 Fotodegradaciones del azul de metileno con TiO_2 con diferentes concentraciones de dopado con tratamiento térmico de 500°C bajo la luz visible

Al analizar estos resultados es evidente que la incorporación de iones plata mejoran la eficiencia de la degradación del azul de metileno bajo la luz visible cuando los polvos son sometidos a un tratamiento térmico de 500°C y 600°C, sin embargo, al aumentar la cantidad de dopante más allá del 0.1% mol la actividad fotocatalítica disminuye conforme aumenta la cantidad de plata, demostrando otra vez que hay una concentración óptima para el dopante. Esto también ha sido reportado por otros autores como Suwarnkar et al. (2014) que sintetizaron fotocatalizadores de TiO₂ con diferentes contenidos de Ag mediante un método controlado y energéticamente eficiente asistido por microondas, observando que la energía de la brecha de banda disminuía de 3,20 de 3,20 a 2,98 eV, al aumentar el contenido de Ag hasta 0,25 mol%, que fue su concentración óptima.

Por otro lado, la alta cristalinidad de la fase anatasa en los materiales con tratamientos térmicos de 500°C y 600°C nuevamente es un factor relevante en los resultados de la degradación del colorante en la luz visible. Pues como se explicó anteriormente, la fase anatasa presenta un mayor tiempo de vida de los electrones y agujeros fotoexcitados, además su migración desde el interior a la superficie de catalizador anatasa es más rápida.

La buena actividad fotocatalítica del material DT – 0.1 – Ag – 600 de debe a la aparición de absorción en la región visible del espectro óptico y a que las nanopartículas metálicas de la plata suprimen eficazmente la recombinación de los portadores de carga fotogenerados en la superficie del catalizador. Curiosamente, aumentar la mejora de la absorción de Ag/TiO₂ en la región de la luz visible al incrementar la cantidad de plata no se corresponde con una buena eficiencia fotocatalítica. Aunque las nanopartículas de plata ayudan a mejorar la absorción de la luz visible, como se observa en los materiales con 0.5% y 1% del dopante, cuando hay un exceso de plata en la superficie, es probable las partículas del metal apantallen la interacción de la luz, además pueden cubrir los sitios activos en la superficie de TiO₂ y, por lo tanto, reducir la eficiencia de la fotodegradación.

6.3.3 Estudio cinético de las fotodegradaciones

Los datos obtenidos en las reacciones de degradación del colorante azul de metileno con los distintos tipos de fotocatalizadores pueden, de acuerdo con García Cerrillo (2013), pueden ser estudiadas desde el punto de vista cinético utilizando el modelo Langmuir-Hinshelwood. Este modelo se describe matemáticamente a partir de la siguiente ecuación:

Ecuación 5

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

Donde

C: Concentración del colorante

T: Tiempo de reacción

K_r: Constante de reacción

K_e: Constante aparente de equilibrio de adsorción

Cuando la adsorción es pequeña y la concentración de colorante es baja el producto $K_e C \approx 0$ y la ecuación se puede simplificar en una ecuación de primer orden con una constante de velocidad aparente $K' = K_r K_e$, por lo tanto:

Ecuación 6

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_e C}{1 + K_e C} \approx K_r K_e C \approx K' C$$

Integrando la ecuación 5 obtenemos:

Ecuación 7

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K' t$$

Diferentes autores han considerado la disminución de la concentración de diferentes contaminantes sobre nanoestructuras de TiO₂, como un fenómeno cinético de pseudo primer (Lee et al., 2005; Liu et al., 2009; Kontos et al., 2009).

Al elaborar una gráfica de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ contra el tiempo de reacción, idealmente se tendrá una línea recta cuya pendiente será k' y ordenada al origen (b) igual a cero; por lo tanto, el valor de k' será una medida de la velocidad de la reacción de fotodegradación del compuesto orgánico.

En la ilustración siguiente se muestra la aplicación de la ecuación 6 en la fotodegradación del azul de metileno con el catalizador con 0.05% y 0.1% de plata calcinados a distintas temperaturas bajo luz ultravioleta y luz visible. Puede observarse que la mayoría de los datos siguen una tendencia lineal, lo cual valida el uso de esta ecuación. La gráfica de la reacción de degradación con la pendiente más pronunciada es la del catalizador DT-0.1-Ag-600, el cual degradó el 97.51% del colorante bajo luz UV y el 59.48% bajo la luz visible, siendo así el más efectivo de todos los materiales sintetizados.

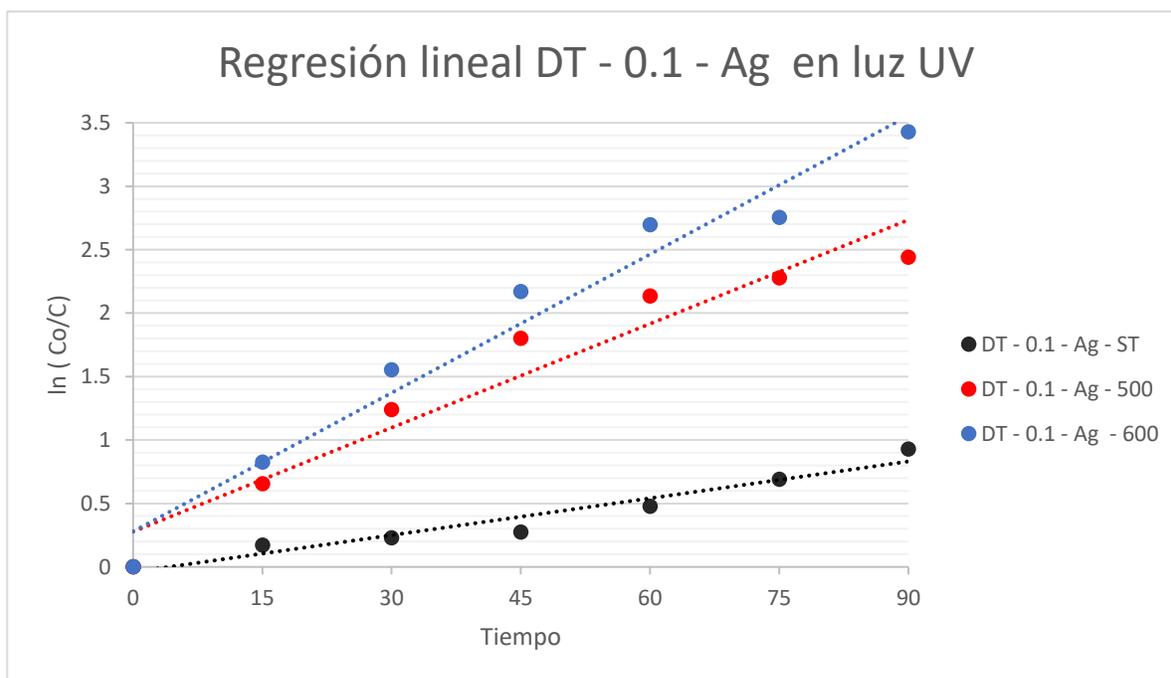


Ilustración 6-52 Regresión lineal para reacciones de primer orden bajo luz UV del material con 0.1% de Ag con diferentes tratamientos térmicos

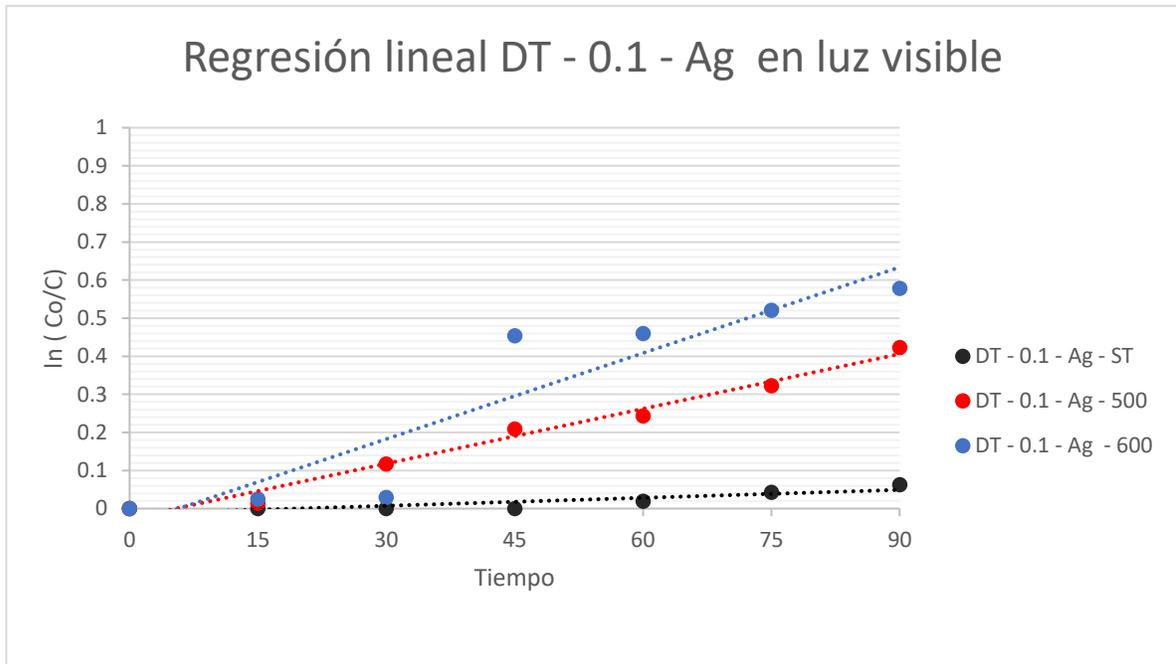


Ilustración 6-53 Regresión lineal para reacciones de primer orden bajo luz visible del material con 0.1% de Ag con diferentes tratamientos térmicos

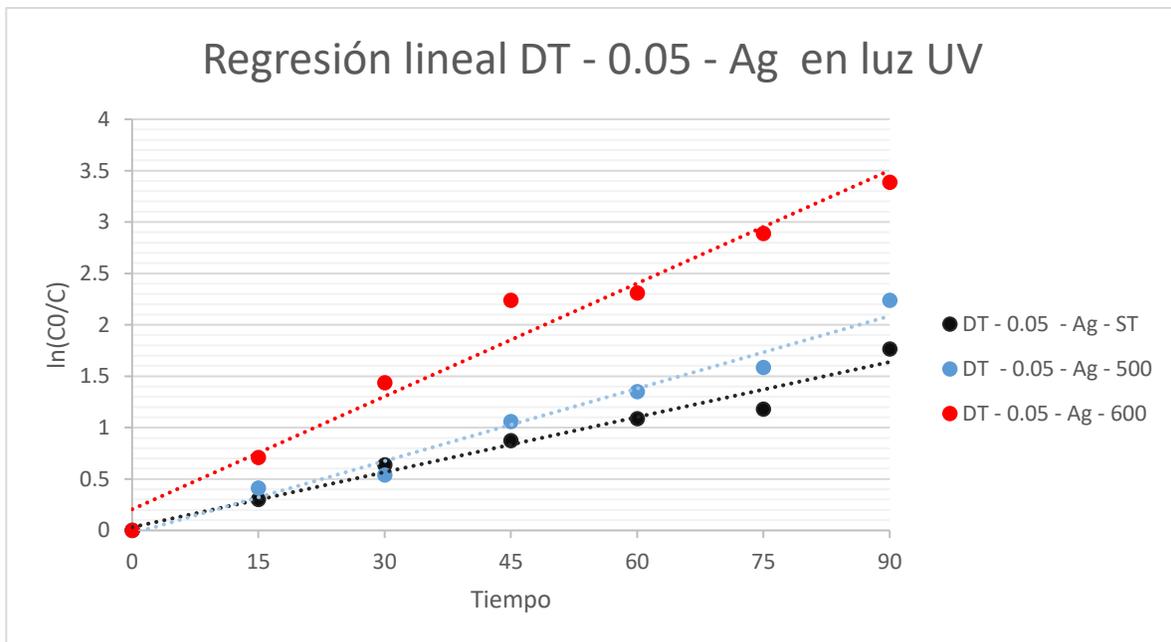


Ilustración 6-54 Regresión lineal para reacciones de primer orden bajo luz UV del material con 0.05% de Ag con diferentes tratamientos térmicos.

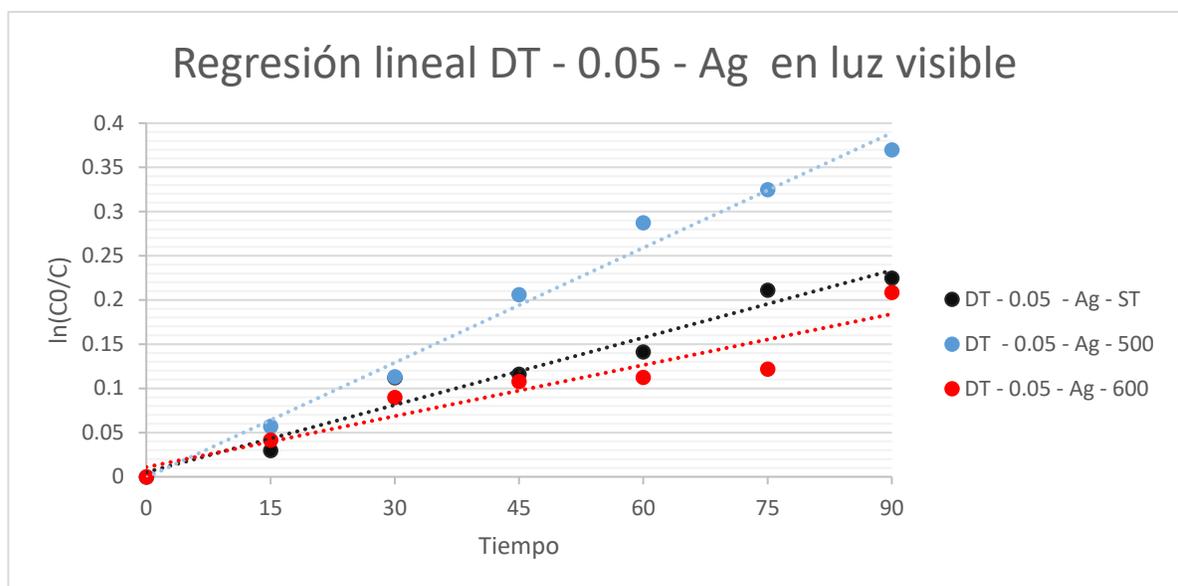


Ilustración 6-55 Regresión lineal para reacciones de primer orden bajo luz UV del material con 0.1% de Ag con diferentes tratamientos térmicos

En la tabla 6-6 se muestra el valor de la constante K' y el factor de correlación lineal R para los datos recolectados de la fotodegradación con los diferentes tipos materiales sintetizados con el modelo cinéticos de pseudo primer orden.

CATALIZADOR	Luz UV		Luz Visible	
	K'	R	K'	R
DT - 0 - Ag - ST	0.0106	0.8742	0.0038	0.8519
DT - 0 - Ag - 500	0.0192	0.9303	0.0019	0.8833
DT - 0 - Ag - 600	0.0207	0.8930	0.0033	0.9357
DT - 0.05 - Ag - ST	0.0179	0.9711	0.0025	0.9585
DT - 0.05 - Ag - 500	0.0235	0.9792	0.0043	0.9865
DT - 0.05 - Ag - 600	0.0366	0.9727	0.0019	0.8998
DT - 0.1 - Ag - ST	0.0097	0.9444	0.0007	0.7833
DT - 0.1 - Ag - 500	0.0237	0.9358	0.0048	0.9809
DT - 0.1 - Ag - 600	0.0364	0.9644	0.0075	0.8598
DT - 0.5 - Ag - ST	0.0032	0.9677	0.009	0.8295
DT - 0.5 - Ag - 500	0.0134	0.9301	0.0025	0.9660
DT - 0.5 - Ag - 600	0.0223	0.9500	0.0003	0.8416
DT - 1 - Ag - ST	0.0017	0.9156	0.0038	0.8519
DT - 1 - Ag - 500	0.0190	0.9919	0.0017	0.8919
DT - 1 - Ag - 600	0.0169	0.9871	0.0038	0.9591

Tabla 6-7 Constantes de velocidad de reacción de primer orden

En general, las muestras que lograron un mayor porcentaje de degradación del colorante fueron se ajustan mejor al modelo cinético de pseudo primer orden. Estos resultados sugieren que los fotocatalizadores que se ajustan mejor a este modelo aparente tuvieron una mayor capacidad para aprovechar las condiciones de trabajo en las cuales fueron utilizados. Los valores de la constante aparente de la reacción es consistente con lo que se puede apreciar en los esquemas de la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno, exhibiendo un valor más grande cuando la degradación fue más completa y rápida.

Resulta necesario aclarar que cualquier discrepancia en los resultados puede ser atribuida a los datos recolectados en la fotodegradación, ya que conllevan un cierto grado de error, un dato podría favorecer o desfavorecer el ajuste a este modelo de reacción.

7. CONCLUSIÓN

Esta investigación logró cumplir los objetivos establecidos al inicio y se confirmó la hipótesis planteada sobre que la plata modifica las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y funcionales del fotocatalizador, además los materiales sintetizados son efectivamente idóneos para degradar colorantes en medio acuoso.

El método de síntesis sol-gel por vía microondas resulto ser efectivo para sintetizar catalizadores de dióxido de titanio impurificados en su estructura cristalina con diferentes concentraciones de plata. El uso de un reactor de microondas disminuyó el tiempo de síntesis de los materiales, en comparación con el método sol-gel tradicional ahorrando recursos.

Los resultados de DRX y MEB confirmaron la presencia de la plata en la red cristalina del material a causa del dopante que modificó la temperatura de transición de la fase anatasa-Rutilo; por otro lado, los catalizadores presentaron un grado adecuado de cristalinidad sin un tratamiento térmico y mejorando aún más con tratamientos de 500°C y 600°C ayudando a la formación de partículas más grandes y con menos defectos. Adicionalmente, se determinó que la impureza metálica se encontraba en la superficie de los polvos producidos, sugiriendo que la mayor parte estaba localizada en esta zona, sobre todo en los catalizadores con 0.5% y 1% del dopante. Lo anterior demuestra que los polvos con 0.05% y 0.1% de plata son una muy viable alternativa para conseguir selectivamente la fase cristalina anatasa con un alto grado de cristalinidad al tratarlos térmicamente a 500°C y 600°C.

La prueba de espectroscopia de reflectancia difusa demostró que la energía de band gap de los polvos TiO₂ con plata preparados se redujo solo un poco en comparación con el TiO₂ puro. Los sólidos tienen poca absorción en la región de 400 a 600 nm que corresponde a la región visible, sin embargo, esto no significó una mejora de la actividad fotocatalítica de todos los materiales bajo la luz visible, ya que esto dependía de otros factores como la concentración del dopante.

La descomposición fotocatalítica del azul de metileno bajo la luz ultravioleta y la luz visible mostraron un aumento en el porcentaje de degradación del colorante relacionado con el incremento del tratamiento térmico y la concentración del metal de 0 a 0.1% mol, sin embargo, disminuyó con las concentraciones de 0.5% y 1%, demostrando así que hay una concentración óptima, que en este proyecto fue de 0.1% mol. El catalizador más eficiente fue el DT- 0.1-Ag-600 debido a la cantidad de plata presente fue la necesaria para impedir la recombinación de electrones y huecos inducidos por la irradiación de luz ultravioleta y luz visible, demostrando así una mejora significativa en comparación con el TiO₂ puro. Estos resultados evidencian un papel muy importante de la plata en las reacciones de fotodegradación de compuestos orgánicos, en este caso particular para la reducción de azul de metileno que corresponde a una reacción de primer orden.

8. RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

1. Para esclarecer si se inhibió la aparición de la fase rutilo o si solamente se retardó su aparición, se sugiere realizar pruebas de difracción de rayos X en muestras sometidas a tratamientos térmicos más grandes
2. Realizar pruebas fotocatalíticas con otros colorantes para observar cómo cambia el porcentaje de degradación usando los materiales sintetizados en esta investigación.
3. Realizar pruebas bajo radiación solar de los materiales que tuvieron una mejor actividad fotocatalítica con el fin de conocer su comportamiento en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales en condiciones ambientales.
4. Usar los fotocatalizadores para degradar otros tipos de contaminantes. Por ejemplo, pueden tener un buen funcionamiento en la inhibición de bacterias puesto que la plata tiene propiedades antimicrobianas.

REFERENCIAS

- Abbada, S., Guergouria, K., Gazaouta, S., Djebabraa, S., Zertalb, A., Barillec, R., & Zaabata, M. (2020). Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- BEHNAJADY, M., MODIRSHAHLA, N., SHOKRI, M., & SHOKRI, M. (2008). ENHANCEMENT OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ NANOPARTICLES BY SILVER DOPING: PHOTODEPOSITION VERSUS LIQUID IMPREGNATION METHODS. *Global Nest Journal*, 1-7.
- Bermeo, M., & Tinoco, O. (2016). Remoción de colorantes de efluente sintético de industria textil aplicando tecnología avanzada. *Industrial Data*, 1, 91- 92.
- Bezerra, P., Cavalcante, R., & Garcia, A. e. (2017). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Pure and N-, B-, or Ag- Doped TiO₂. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.
- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S., & Leal, T. (2014). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte. *Boletín Ambiental Estructurplan*, 51-76.
- Borges, K. (2015). *Avaliação das variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com nitrogênio*. Uberlândia: Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.
- Carp, O., Huisman, C., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem*, 33-177.
- Cassaignon, S., Cobeau, C., & Durupthy, O. (2013). Titanium dioxide in photocatalysis. En R. F. Brayner, *Nanomaterials: A danger or a promise? A chemical and biological perspective* (págs. 153-188). Springer.

- Caudillo-Flores, U. (2011). *Estudio comparativo de la síntesis de TiO₂, por los métodos sol-gel convencional y sol-gel catalizado por microondas*. Morelia: Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, U.M.N.S.H.
- Chao, H. E., Yun, Y. U., Xingfang, H. U., & Larbot, A. (2003). Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 1457–1464.
- Chauhan, R., Kumar, A., Chaudhary, R. P., & Intermed, R. C. (2012). Structural and optical characterization of Ag-doped TiO₂ nanoparticles prepared by a sol-gel method. *Res Chem Intermed*, 1443–1453.
- Choi, i., Park, H., & Hoffmann, M. R. (2010). Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *The journal of physical chemistry*, 783-792.
- Choi, J., Park, H., & Hoffmann, M. (2010). Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *The journal of physical chemistry C.*, 783-792.
- Choi, W., Termin, A., & Hoffmann, M. (1994). Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO₂ Particles. *J. Phys. chem.*
- Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Revista Elementos*, 134-146.
- Coleman, H., Chiang, K., & Amal, R. (2005). Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water. *Chem. Eng. J.*, 65-72.
- Consejo Consultivo del agua A.C. (2018). *Aguas.org.mx*. Obtenido de <https://www.aguas.org.mx/sitio/>

- Diario Oficial de la Federación. (28 de Enero de 1988). *Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente*. Obtenido de <https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsrl/148.pdf>
- Diesen, V. (2013). Heterogeneous TiO₂ photocatalysis – fundamental chemical aspects and effects of solid phase alterations. *Disertación doctoral*.
- Ding, Z., Lu, G., & Greenfield, P. (2000). Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 4815–4820.
- Donga, S., Feng, J., Fan, M., Pi, Y., Hu, L., Han, X., . . . Sun., J. (2015). Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible-light responsive photocatalyst. *Royal Society Of chemistry*, 3-12.
- Farheen, S., O.Jayakumar, Sasikala, R., Kadam, R. M., Bharadwaj, S. R., Lorenz, K., . . . Tyagi, A. K. (2012). Photochemical hydrogen generation using nitrogen-doped TiO₂-Pd nanoparticles: facile synthesis and effect of Ti³⁺ incorporation. *The journal of physical chemistry*, 12462-12467.
- Fei, j., & Li, j. (2014). Controlled Preparation of Porous TiO₂-Ag Nanostructures through Supramolecular Assembly for Plasmon-Enhanced Photocatalysis. *Advanced Materials*.
- Flores-González, L., Pacheco-García, P., Sanchez-Ruiza, F., Cruz-González, D., & González-Pérez, M. (2019). SÍNTESIS DE UN COMPOSITE DE TiO₂ DOPADO CON NANOPARTÍCULAS. *ResearchGate*.
- Gallardo, j., Escribano, V., & Buscab, G. (1995). Anatase crystal growth and phase transformation to rutile in high-area TiO₂, MoO₃-TiO₂ and other TiO₂-supported oxide catalytic systems. *J. Mater. Chem.*, 1245–1249.

- Garcés, L., Mejía, E., & Santamaría, J. (2014). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 83-92.
- García Cerrillo, J. (2013). *Evaluación de la actividad fotocatalítica de partículas de TiO₂-FeOx obtenidas vía microondas (Tesis)*. Morelia: Facultad ingeniería Química, UMNSH.
- Gaya, U., & Abdullah, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and photobiology*, 1-12.
- Ghosh, S. K., Vasudevan, A. K., Rao, P. P., & Warriar, K. G. (2001). Influence of different additives on anatase–rutile transformation in titania system. *British Ceramic Transactions*, 151–154. .
- Girginov, C., Stefchev, P., Vitanov, P., & Dikov, H. (2010). Silver Doped TiO₂ Photocatalyst for Methyl Orange Degradation. *Engineering Science and*, 14-17.
- Gómez, R., & Murillo, R. (2006). *Facultad de Ciencias UNAM*. Obtenido de ESPECTROSCOPIA INFRARROJA:
<http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>
- Gonzales, J. (2014). *Síntesis asistida por microondas para la obtención de TiO₂ impurificado con níquel (Tesis de Maestría)*. Morelia: U.M.N.S.H.
- Gonzales, J. D. (2012). *Evaluación de la capacidad del material "fieltro" para partículas de 0.7 nm de diametro en un filtro prensa*. Morelia: U.M.N.S.H.
- GuiaLab. (27 de 03 de 2020). Obtenido de Espectroscopia de reflectancia NIR y sus aplicaciones: <https://www.guiaLab.com.ar/notas-tecnicas/espectroscopia-de-reflectancia-nir-y-sus-aplicaciones/>

- Herrmann, J. (2012). Titania – based true heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*.
- Horikoshi, S., Futoshi, S., Masatsugu, K., Masahiko, A., Alexei, E., & Nick, S. (2009). Microwave-specific effects in various TiO₂ specimens. Dielectric properties and degradation of 4-chlorophenol. *The journal of physical chemistry C.*, 5649-5657.
- INEGI. (2020). *CONOCIENDO LA INDUSTRIA TEXTIL Y DE LA CONFECCIÓN*. Ciudad de México.
- Jiefang, Z., Wei, Z., Bin, H., Jinlong, Z., & Masakazu, A. (2003). Characterization of Fe–TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *Journal of Molecular Catalysis*, 35-43.
- Kaan, C., Aziz, A., Ibrahim, S., Matheswaran, M., & Saravanan, P. (2012). Heterogeneous photocatalytic oxidation an effective tool for wastewater treatment – a review. En K. Muthukrishnavellaisamy, *Studies on water management issues* (págs. 219-236).
- Kontos, A., Kontos, A., Tsoukleris, D., Likodimos, V., Kunze, J., Schmuki, P., & Falaras, P. (2009). Photoinduced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology. *Nanotechnology*, 1-9.
- Kuo, C.-Y. (2009). Preventive dye-degradation mechanisms using UV/TiO₂/carbon nanotubes process. *Journal of hazardous materials*, 239-244.
- Lee, M., Park, S., Lee, G., & Ju, C. (2005). Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catalysis Today*, 283-290.

- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., & Tetrahedron. (2001). Microwave assisted organic synthesis-a review. 9225-9283.
- Ling, Y., Ferronato, C., Deng, N., & Jean-Marc, C. (2011). Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂. *Applied catalysis B: environmental*, 353-360.
- Liu, y., Chen, X., Li, j., & Burda, C. (2005). Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nano catalyysts. *Chemosphere*, 11-18.
- Liu, Y., Zhou, B., Bai, J., Li, J., Zhang, J., Zheng, Q., . . . Cai, W. (2009). Efficient photochemical water splitting and organic pollutant degradation by highly ordered TiO₂ nanopore arrays. *Applied Catalysis B. Environmental*, 142-148.
- Lozano, E. (2017). *Evaluación multivariada de un fotocatalizador dopado con nanoparticulas de plata para la degradación de compuestos organicos en una muestra de agua residual (Tesis)*. Riobamba.
- Madhumitha, G., Elango, G., & Roopan, S. (2014). Bio-functionalized doped silver nanoparticles and its antimicrobial studie. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Madhumitha, G., Elango, G., & Roopan, S. M. (2014). Bio-functionalized doped silver nanoparticles and its antimicrobial studies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73(2), 476–483. doi:10.1007/s10971-014-3591-2 .
- Melgarejo, P., Proenza, J., & Galí, S. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 1-23.
- Molina, G., & Sandoval, C. (2016). *Estudia de la degradación fotocatalítica de colorantes azoicos con el uso de dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO) inmovilizados en soportes poliméricos (Tesis de pregrado)*. Quito: Escuela Politecnica Nacional.

- Nevárez-Martínez, M., Espinoza-Montero, P., Quiroz-Chávez, F., & Bunsho, O. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en química*, 49-50.
- Ñoma, F. (2015). *Evaluación de la fase rutilo en función del dopamiento de TiO₂ con iones plata y la temperatura*. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Ñoma, F. M. (2015). *EVALUACIÓN DE LA FASE RUTILO EN FUNCIÓN DEL DOPAMIENTO DE TiO₂ CON IONES PLATA Y LA TEMPERATURA*. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Ochoa, Y., Ortégón, Y., & Rodríguez, e. (2010). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema. *Fac. Ing. Universidad de Antioquía.*, 29-40.
- Omo, A., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalyst Journal*, 189-218.
- Pang, Y. L., & Abdullah, A. Z. (2012). Effect of low Fe³⁺ doping on characteristics, sonocatalytic activity and reusability of TiO₂ nanotubes catalyst for removal of Rhodamine B from water. *Journal of hazardous*, 235-236, 326-335.
- Peiró, A. (2000). Eliminación fotocatalíticas de contaminantes fenólicos. En *Tesis Doctoral Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde*. Barcelona: Departamento de química de la Universidad Autónoma de Barcelona.
- Pereira, R., Oliveira, C., Apostol, L., Gavrilescu, M., Pons, M.-N., Zahraa, O., & Alves, M. M. (2013). UV/TiO₂ photocatalytic degradation of xanthene dyes. *Photochemistry and photobiology*, 33-39.
- Portis, A., & H., . (1974). *Electrónica de Semiconductores*. Reverte.

- Propiedades químicas de la Plata.* (2020). Obtenido de LENNTECH:
<https://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm>
- Ramírez, t., Huirache, R., Espinosa, G., & Hernández, G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia ergo sum*, 183-188.
- Rao, D. G., Senthilkumar, R., Anthony Byrne, A., & Feroz, S. (2013). *Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies*. IWA Publishing.
- Rojas, M. (2012). *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel*. Librería UNED: Madrid.
- Rosa, G. (03 de 11 de 2017). *Microscopía electrónica de barrido y microanálisis de elementos del Clúster Científico y Tecnológico BioMimic*. Obtenido de INECOL: <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/ct-menu-item-25/ct-menu-item-27/17-ciencia-hoy/723-microscopía-electronica-de-barrido-y-microanalisis-de-elementos-del-cluster-cientifico-y-tecnologico-biomimic>
- Ruby, C., Ashavani, K., & Ram Pal, C. (2012). Structural and optical characterization of Ag-doped TiO₂ nanoparticles prepared by a sol-gel method. *Res Chem Intermed*, 1443–1453.
- Sakkas, V., Arabatzis, I., Konstantinou, I., Dimou, A., Albanis, T., & Falaras, P. (2004). Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. *Applied catalysis B: environmental*, 195-205.
- Seery, M., George, E., P., F., & Pillai, S. (2007). Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology*.
- Shan, G., & Demopoulos, G. (2010). The synthesis of aqueous-dispersible anatase nanoplatelets. *Nanotechnology*(1–9.).

- Shannon, R., & Pask, J. (1965). Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation. *Journal of the American Ceramic Society*, 1151-2916.
- Shojaie, A. F., & Loghmani, M. H. (2010). La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method. *Chemical engineering journal*, 263-269.
- Suarez, A., L., C., Lopez, F., Illán, M., K., & Chalapud, J. (2020). Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Ibuprofen Over TiO₂-Ag Supported on Activated Carbon from Waste Tire Rubber. *Topics in Catalysis*.
- Suwarnkar, M., Dhabbe, R., Kadam, A., & Garadkarn, K. (2014). Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. *Ceramics International*, 5489-5496.
- United Nations. (June de 1972). *Report of the United Nations Conference on the Human Environment*. Obtenido de <https://digitallibrary.un.org/record/523249>
- Universidad Politécnica de Cartagena. (2010). *upct*. Obtenido de https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- Vargas, W. (2011). Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk. *ÓPTICA PURA Y APLICADA* , 163-183.
- Villa, K., Black, A., Domènech, X., & Peral, J. (2012). Nitrogen doped TiO₂ for hydrogen production under visible light irradiation. *Solar energy*, 558-566.
- Vinu, R., Spurti, U., & Giridhar, M. (2010). Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂. *Journal of hazardous materials*, 765-773.
- William, G., Kang, j.-W., & Chapin, D. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Journal of International Ozone association*, 335-352.

- Winkler, J. (2003). *Titanium Dioxide*. Hannover, Germany: Vincentz Network.
- Wu, C.-H., Chang, C.-L., & Kuo, C.-Y. (2005). Decolorization of amaranth by advanced oxidation process. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 37- 43.
- Xin, B., Jing, L., Ren, Z., Wang, B., & Fu, H. (2005). Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO₂. *The Journal of Physical*, 2805–2809.
- Xin, B., Jing, L., Ren, Z., Wang, B., & Fu, H. (2005). Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. *The Journal of Physical Chemistry* , 4815–4820.
- Y. Chen, K. K. (2009). Cause of Slow phase transformation of TiO₂ nanorods . *Journal of Physical Chemistry*(19753–19755).
- Yun, L., & Chun-yan, L. (2003). Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles. *ELSEVIER*, 7-11.
- Zaleska, A. (2008). Doped-TiO₂: a review. *Recent patents on engineering*, 157-164.
- Zhang, Z., Yuan, Y., Liang, L., Fang, Y., Cheng, Y., Ding, H., . . . Jin, L. (2008). Sonophotoelectrocatalytic degradation of azo dye on TiO₂ nanotube electrode. *Journal of ultrasonics sonochemistry*, 370-375.