



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS TiO_2 y TiO_2-Fe POR EL
MÉTODO ASISTIDO VÍA MICROONDAS**

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

**MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

TESIS presentada por:

ULISES ZURITA LUNA

**ASESOR DE TESIS: Doctor en Ingeniería Ambiental
José Apolinar Cortes**

**CO-ASESOR: Doctor en Química
Javier Lara Romero**

Morelia, Michoacán.

Agosto del 2013

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a **Dios** por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi vida, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Le doy gracias a mi maravillosa esposa **Verónica Vences** y a mi hermosa hija **Isis Nierany** por haber estado conmigo en las buenas y en las malas y sobre todo por su paciencia y su amor incondicional. Gracias por ser parte importante en mi vida las amo a las dos.

Gracias a mis padres **Hilario Zurita** y **Ma. Elena Luna** por apoyarme en todo momento, por su cariño, por los valores que me han inculcado y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sin ustedes no habría logrado esta meta tan importante de mi vida los quiero mucho papá y mamá.

A mi hermano **Cristian Zurita** por sus consejos y por ser parte importante de mi vida. Gracias hermano por estar siempre conmigo en toda circunstancia.

Le agradezco a mi asesor de tesis **José Apolinar Cortes** por la confianza que me brindo al hacerme parte de su equipo de trabajo, por el apoyo y su dedicación tanto en el desarrollo de la tesis como en mi formación. Gracias Dr. por haber compartido conmigo sus conocimientos y sobre todo su amistad.

A mi **suegro y suegra, compadre y comadre, sobrinos, cuñados, tíos, primos y amigos** porque me han brindado su apoyo, han confiado en mí y por compartir conmigo buenos y malos momentos.

Gracias a mis **compañeros del posgrado** ya que fueron una parte fundamental para lograr este objetivo ya que sin su apoyo, sus recomendaciones y sobre todo su motivación no viera sido fácil lograr esta meta.

Les agradezco a mis **profesores** por sus conocimientos y sus consejos que me han logrado transmitir a lo largo de mi desarrollo académico.

RESUMEN

Síntesis de los Compuestos TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ por el
Método Asistido Vía Microondas.

Por

Ulises Zurita Luna

Agosto del 2013

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. José Apolinar Cortés y el Dr. Javier Lara Romero.

En este trabajo se ha explorado la posibilidad de modificar la composición del TiO_2 por medio de un dopaje, así como la búsqueda de un método de síntesis alternativo al sol-gel convencional el cual le asignen mejores propiedades, esto con el fin de crear un material con mayor eficiencia en la fotocatalisis para el tratamiento de aguas industriales coloreadas que son difíciles de tratar por métodos convencionales o persistentes a los tratamientos biológicos. En el presente trabajo se empleó un método de síntesis asistida por microondas para la preparación de sistemas catalíticos basados en TiO_2 y TiO_2 -dopado con hierro a diferentes concentraciones y a diferentes tratamientos térmicos. La irradiación por microondas produce un calentamiento interno eficiente lo cual redujo los tiempos de síntesis (en el orden de 1 hora) y le dio mejores propiedades a los catalizadores para su uso en fotocatalisis, igualmente se llevaron a cabo distintas técnicas de caracterización para determinar las propiedades físico-químicas, donde se encontró que la síntesis asistida por microondas a 180°C obtiene la fase cristalina anatasa del TiO_2 con áreas superficiales altas que están en el rango de 250 a los $300\text{m}^2/\text{g}$, a pesar de tener tamaños de aglomerados irregulares de diferentes tamaños que están en el orden de los 0.35 a los $127\mu\text{m}$. También se realizó un amplio estudio de la actividad catalítica de los catalizadores para la degradación del colorante azul ácido nueve (AA9) a 20ppm , mediante un sistema de reacción de lámpara de luz UV-A, con agitación, sistema de calentamiento externo y aireación, teniendo como resultados degradaciones completas del colorante con algunos catalizadores como el catalizador dopado al 0.05% hierro ($0.05\%\text{Fe10T180}$) tratado térmicamente a 500°C el cual obtuvo la degradación del colorante en un lapso de 1 hora.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABLAS.....	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. CONTAMINANTES INDUSTRIALES COLOREADOS.	3
2.2.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	4
2.3.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	5
2.4.- PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL TiO ₂	6
2.5. EFECTO FOTOELÉCTRICO.....	7
2.6. ESPECTRO ELECTROMAGNETICO	8
2.7. OBTENCIÓN DEL DIOXIDO DE TITANIO	11
2.8. DOPAJE DE TiO ₂	13
2.9. ACTIVIDAD CATALITICA.	14
3. ESTADO DEL ARTE.....	16
4. JUSTIFICACIÓN.....	20
5. HIPÓTESIS.....	20
6. OBJETIVOS.....	20
6.1. OBJETIVO GENERAL.....	20
6.2. OBJETIVOS PARTICULARES	20
7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
7.1. REACTIVOS	24
7.2. EQUIPOS.....	24
7.3.- MÉTODO DE SÍNTESIS.....	24
7.4.- CARACTERIZACIÓN	26
7.5.- DETERMINACIÓN DE LA ATIVIDAD CATALITICA.....	28
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
8.1. REACTOR DE MICROONDAS.....	31
8.2. SECADO Y TRATAMIENTO TÉRMICO.....	32

8.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	33
8.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.	40
8.5.- ÁREA SUPERFICIAL (BET).	51
8.6.- ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA.	54
8.7.- ACTIVIDAD CATALÍTICA.	58
8.8.- ANÁLISIS FT-IR.	75
9. CONCLUSIONES.	77
10. BIBLIOGRAFIA.	79
11. APÉNDICES.	88
11.1.- APÉNDICE A. Cálculos para las cantidades utilizadas en la síntesis.	88
11.2.- APÉNDICE B. CURVA DE CALIBRACIÓN.	90
11.3.- APÉNDICE C. PDF DE LAS FASES CRISTALINAS ANATASA Y RUTILO.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.- Aguas residuales coloreadas.	3
FIGURA 2.- Estructura e imagen del colorante azul ácido 9 (AA9).	4
FIGURA 3.- Esquema de la fotocatalisis.	6
FIGURA 4.- Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.	7
FIGURA 5.- Espectro Ultravioleta.	9
FIGURA 6.- Espectro visible.	10
FIGURA 7.- Movimiento de la moléculas con las microondas.	12
FIGURA 8.- Diagrama efecto fotoeléctrico del TiO ₂ que se pretende con el dopaje.	14
FIGURA 9.- Diagrama de flujo de la metodología del TiO ₂	22
FIGURA 10.- Diagrama de flujo de la metodología del TiO ₂ -Fe.	23
FIGURA 11.- Reactor de microondas Syntos 3000.	26
FIGURA 12.- Reactor Fotocatalítico de Luz UV-A.	29
FIGURA 13.- Condiciones dentro del rector de microondas durante la síntesis de la muestra 1%Fe10T180.	31
FIGURA 14.- Muestra de TiO ₂ dopado después de la etapa de secado.	32
FIGURA 15.- Muestra 1%Fe10T180 después del tratamiento térmico.	33

FIGURA 16.- Difractogramas de rayos X de las muestras B10SNT180.	34
FIGURA 17.- Difractogramas de rayos X de las muestras 0.05%Fe10T180.....	35
FIGURA 18.- Difractogramas de rayos X de las muestras 0.25%Fe10T180.....	36
FIGURA 19.- Difractogramas de rayos X de las muestras 1%Fe10T180.....	37
FIGURA 20.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 sin tratamiento térmico.....	41
FIGURA 21.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 400°C.....	42
FIGURA 22.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 500°C.....	43
FIGURA 23.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 600°C.....	44
FIGURA 24.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 700°C.....	45
FIGURA 25.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 sin tratamiento térmico.	46
FIGURA 26.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 400°C.	47
FIGURA 27.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 500°C.	48
FIGURA 28.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 600°C.	49
FIGURA 29.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 700°C.	50
FIGURA 30.- Gráficas de área superficial específica de los catalizadores con sus diversos tratamientos térmicos.....	53
FIGURA 31.- Reflectancia difusa de las muestras B10SNT180.	55
FIGURA 32.- Reflectancia difusa de las muestras 0.05%Fe10T180.....	55
FIGURA 33.- Reflectancia difusa de las muestras 0.25%Fe10T180.....	56
FIGURA 34.- Reflectancia difusa de las muestras 1%Fe10T180.....	56
FIGURA 35.- Reflectancia difusa de los catalizadores tratados térmicamente a 600°C	57

FIGURA 36.- Decoloración del AA9 con las muestras 1%Fe10T180.....	58
FIGURA 37.- Decoloración del AA9 con las muestras 0.25%Fe10T180.....	59
FIGURA 38.- Decoloración del AA9 con las muestras 0.05%Fe10T180.....	60
FIGURA 39.- Gráficas de degradación del AA9 con los catalizadores 1%Fe10T180.	62
FIGURA 40.- Gráficas de degradación del AA9 con los catalizadores 0.25%Fe10T180. ..	64
FIGURA 41.- Gráficas de degradación del AA9 con los catalizadores 0.05%Fe10T180. ..	66
FIGURA 42.- Ajuste a los modelos cinéticos a orden cero, pseudo primer orden y pseudo medio orden respectivamente de la muestra 1%Fe10T180.	68
FIGURA 43.- Ajuste a los modelos cinéticos a orden cero, pseudo primer orden y pseudo medio orden respectivamente de la muestra 0.25%Fe10T180.	69
FIGURA 44.- Ajuste a los modelos cinéticos a orden cero, pseudo primer orden y pseudo medio orden respectivamente de la muestra 0.05%Fe10T180.	70
FIGURA 45.- Espectros UV-Vis obtenidos durante la degradación del AA9, con la muestra 0.05%Fe10T180. A) t.t. 400°C, B) t.t. 500°C, C) t.t.600°C y D) t.t. 700°C.	73
FIGURA 46.- Gráfico de adsorción y degradación del colorante con los catalizadores sin tratamiento térmico.....	74
FIGURA 47.- Análisis FT-IR de la muestra 1%Fe10T180 con sus diversos tratamientos térmicos.	75
FIGURA 48.- Espectros de absorbancia obtenidos del colorante AA9.	91
FIGURA 49.- Curva de calibración AA9 de 0.1 a 20PPM.	92
FIGURA 50.- Curva de calibración AA9 de 0.1 a 2PPM.	92

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.- Expresiones integradas de reacción para orden cero, primer orden y medio orden.....	15
TABLA 2.- Variables utilizadas en el reactor de microondas para cada muestra preparada.....	25
TABLA 3.- Porcentajes mol de TiO ₂ y Fe empleados en las síntesis.....	25
TABLA 4. Tamaño de cristal de los catalizadores obtenidos por la ley de Sherrer.....	39
TABLA 5.- Área Superficial específica en m ² /g de las muestras B10SN180.....	51
TABLA 6.- Área Superficial específica en m ² /g de las muestras 1%Fe10T180.....	51
TABLA 7.- Área Superficial específica en m ² /g de las muestras 0.25%Fe10T180.....	51
TABLA 8.- Área Superficial específica en m ² /g de las muestras 0.05%Fe10T180.....	52
TABLA 9.- Ajuste a los modelos cinéticos de las muestras 1%Fe10T180.....	71
TABLA 10.- Ajuste a los modelos cinéticos de las muestras 0.25%Fe10T180.....	71
TABLA 11.- Ajuste a los modelos cinéticos de las muestras 0.05%Fe10T180.....	72

1. INTRODUCCIÓN

A pesar de los importantes logros en la búsqueda de mejorar la eficiencia y productividad de los procesos químicos, el tratamiento de efluentes industriales que contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos es todavía un serio problema por resolver. En diversos casos, estos efluentes son resistentes al tratamiento biológico, por lo que la biodegradación directa del efluente no constituye una verdadera alternativa. Los procesos de depuración convencionales utilizan una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, que, combinados o aislados, reducen la carga contaminante del agua, para estos procesos de depuración existe una amplia gama de tratamientos o combinaciones de ellos pero cada técnica tiene sus limitaciones en cuanto a su potencial aplicación y un costo que suele ir en relación directa con la efectividad. Los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) están basados en la degradación de las moléculas orgánicas mediante la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) [1], entre las características positivas destacan, la capacidad potencial para llevar a cabo una mineralización de los contaminantes orgánicos, así como la oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones, otro aspecto positivo es la reactividad no selectiva con una mayoría de compuestos orgánicos. Su clasificación se basa principalmente en el procedimiento empleado para la generación de éstos radicales, ya sea por métodos fotoquímicos, inducidos por la luz, o a través de reacciones químicas de óxido/reducción, asistidas externamente mediante otra fuente de energía. De entre los procesos de oxidación avanzados, la fotocatalisis heterogénea es una de los procesos con mayor potencial de investigación en tratamiento de aguas industriales debido a la mejora en los catalizadores sintetizados recientemente para el empleo de este proceso. La fotocatalisis heterogénea, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [2]. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea ha sido bastante investigada, ya que el $\text{HO}\bullet$ es uno de los radicales libres con mayor reactividad y un gran oxidante [3].

En las últimas décadas el tratamiento de aguas residuales por fotocatalisis que emplee TiO_2 como fotocatalizador se ha convertido en un área de interés tanto para ciencia básica como la aplicada. Existen reportes muy numerosos en los cuales se han encontrado buenos resultados de este proceso en el tratamiento de efluentes industriales, La primera

publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976 [4]. También se ha encontrado que la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es efectiva en sistemas bioquímicos para destruir células dañinas [5-7]. Las propiedades del TiO_2 (estable, ambientalmente benigno, abundante, económico, etc.) convierten a este compuesto en uno de los más estudiados para el desarrollo de materiales fotocatalíticos.

La implementación industrial del proceso de fotocatalisis se encuentra restringida, debido principalmente a la baja eficiencia del mismo (recombinación par electrón-hueco). Algunos estudios actuales están enfocados a la resolución de estos problemas; en ellos se explora la posibilidad de encontrar métodos de síntesis alternos y novedosos los cuales mejoren las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 y por consecuencia la eficiencia en la degradación de la materia orgánica, otras opciones que se han dado es la de modificar la composición del TiO_2 por medio de dopaje con metales (introducción de átomos metálicos en la estructura cristalina de TiO_2 para modificar su bandgap), dopaje con aniones y la sensitivización con pigmentos (aplicar película delgada de pigmento sobre superficie de TiO_2). Estos estudios tienen como objetivo el incremento de la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio. La modificación del TiO_2 mediante la incorporación de metales de transición y otros cationes produce en general un desplazamiento del borde de absorción hacia el visible y aumenta la eficiencia fotocatalítica [8]. Sin embargo, un inconveniente es que estos cationes pueden aumentar la recombinación de los pares electrón-hueco, el dopaje del TiO_2 con otros cationes constituye un amplio campo de investigación en fotocatalisis.

En este trabajo de investigación se llevó a cabo el empleo de un método de síntesis vía microondas para la preparación de sistemas catalíticos basados en TiO_2 y TiO_2 -dopado con hierro para mejorar sus propiedades y eficiencia en el uso de fotocatalisis heterogénea y la degradación del colorante azul ácido nueve.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. CONTAMINANTES INDUSTRIALES COLOREADOS.

La industria textil, alimenticia, de cosméticos etc. tienen la problemática de generar grandes volúmenes de aguas residuales con grandes concentraciones de colorantes (figura 1), estos colorantes, disueltos en las aguas residuales, representan un serio problema de contaminación; cuyo efecto se refleja tanto en el cuerpo receptor final como al interferir en los procesos de la vida acuática impidiendo el libre paso de la luz. Es importante mencionar que las industrias generadoras de estas descargas, en la mayoría de los casos no les proporcionan tratamiento alguno debido a los altos costos en el uso de productos químicos en los sistemas de depuración convencionales, o por que no cuentan con sistemas adecuados de reducción de colorantes.



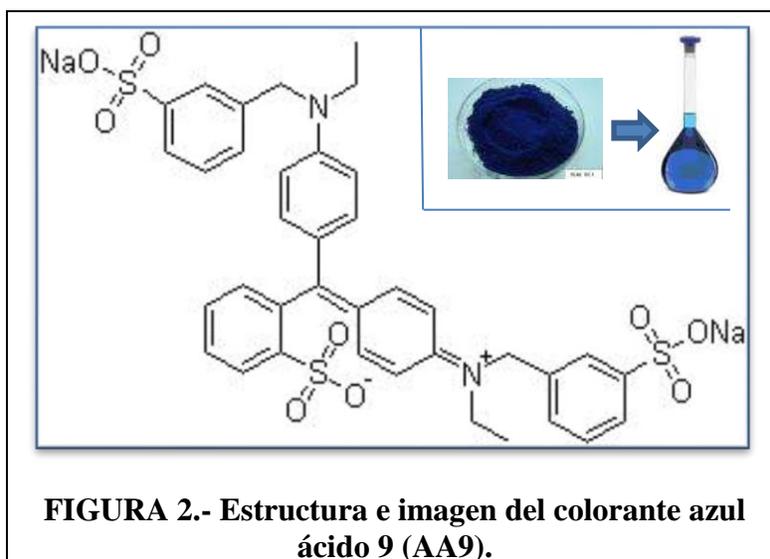
FIGURA 1.-Aguas residuales coloreadas.

La baja eficiencia de los tratamientos convencionales para la degradación de éstos compuestos impone nuevos retos, que deben encarar las crecientes restricciones en la calidad del agua emitida por las autoridades [9]. Recientemente ha surgido un interés sobre los compuestos coloreados, entre los métodos convencionales para removerlos están la ultrafiltración, extracción, POA's y adsorción [10]

Colorantes Ácidos.

La familia de los colorantes ácidos se llama así, porque en la constitución química del colorante se encuentran moléculas de grupos ácido. Son colorantes solubles en agua y se aplican generalmente en fibras de lana, nylon y fibras acrílicas. Otros usos importantes son el teñido de la piel y papel.

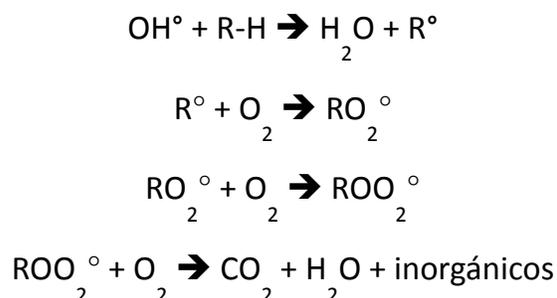
El colorante azul ácido 9 (AA9) es un compuesto orgánico que muestra propiedades recalcitrantes a los procesos de degradación biológica y se ha encontrado en la industria alimenticia, procesos de tinción de textiles y procesos de tinción de pieles [11]. El peso molecular de este compuesto es de 792.84 g/mol y su fórmula química $C_{37}H_{34}N_2O_9S_3Na_3$, la estructura e imagen se puede observar en la figura 2.



2.2.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) están basados en procesos físico-químicos capaces de producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante el ataque a enlaces estructurales de compuestos orgánicos contaminantes. Para que estos cambios se produzcan, es necesaria la generación de especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo ($\bullet OH$) [1]. Estos radicales son altamente inestables debido a su elevada reactividad. Estos procesos son especialmente útiles como pretratamiento antes de un proceso biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación [12] o como proceso de postratamiento para efectuar un refinado de las aguas [13-14].

El mecanismo generalizado para la degradación de la materia orgánica es conocido como mecanismo de Russell:



El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 106-1012 veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono [15].

Entre las características más positivas, está la capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono e iones y la reactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos [16].

2.3.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

El proceso fotocatalítico está basado en la excitación de un semiconductor, mediante la absorción de luz de distintas longitudes de onda (llamado efecto fotoeléctrico) [17-19], el cual de acuerdo con la figura 3, al incidir un quantum de luz sobre la superficie de un semiconductor con el suficiente nivel energético, provoca que un electrón de la banda de valencia (BV) salte a la banda de conducción (BC). De esta manera, se consiguen crear pares electrón-hueco que serán capaces de migrar a la superficie del catalizador y de este modo reaccionar con las especies adsorbidas [20-21]. Los huecos que se forman reaccionan con especies donadoras de electrones; por ejemplo, en presencia de hidroxilos a nivel superficial (OH⁻), se generan los radicales hidroxilo (●OH) responsables de la degradación de la materia orgánica. En el caso de los electrones que llegan a la banda de conducción, la principal especie receptora de electrones suele ser el oxígeno, ya que los procesos fotocatalíticos suelen llevarse a cabo en ambientes aerobios [22], o iones capaces de ser reducidos en su valencia, como es el caso del Cr^{VI+} (probado cancerígeno) a Cr^{III+} (posible cancerígeno)

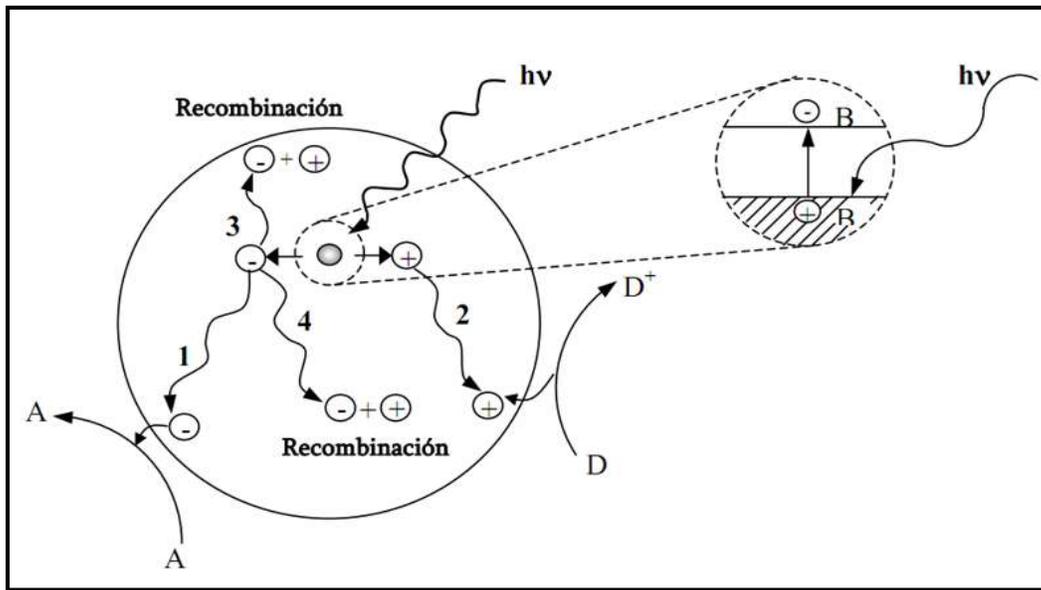


FIGURA 3.- Esquema de la fotocatalisis.

En competencia con los procesos de formación de pares electrón-hueco (e^-/h^+), están los procesos de recombinación, en los que los pares generados se recombinan antes de reaccionar con las especies de la superficie, disipándose de esa manera la energía en forma de calor [22]. Es importante señalar que la recombinación del par e^-/h^+ es perjudicial para la eficiencia de la reacción fotocatalítica debido a que no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódica y catódicas [23-24].

2.4.- PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2) es el sólido semiconductor más ampliamente utilizado debido a que éste posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles y degradación de compuestos orgánicos clorados [25-28], este compuesto puede presentarse en forma básicamente amorfa o formar diversos polimorfos, cada uno de ellos con estructuras cristalinas y electrónicas claramente distinguibles. Las fases de TiO_2 están constituidas por octaedros TiO_6 ligeramente deformados que se unen por vértices o aristas; la manera en la que estos grupos se disponen en la red es lo que diferencia a ambas formas cristalinas. Así es que el dióxido de titanio se puede encontrar de

tres formas cristalinas diferentes: brookita, rutilo y anatasa. La anatasa y el rutilo pertenecen al sistema tetragonal, y se diferencian en la disposición de los octaedros como se muestra en la figura 4, en el caso del rutilo comparten aristas a lo largo del eje c, mientras que en el caso de la anatasa presentan una disposición más compleja de octaedros conectados por lados y vértices comunes. La forma anatasa del dióxido de titanio tiene las atractivas propiedades de ser químicamente estable, siendo considerada la forma más activa como catalizador para procesos de fotocatalisis [29-30].

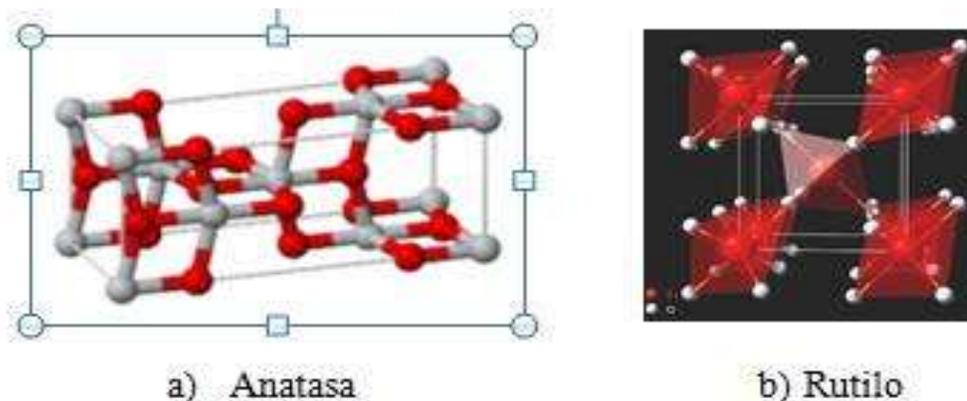


FIGURA 4.- Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.

2.5. EFECTO FOTOELÉCTRICO

Un electrón-voltio (eV) es la energía que un electrón gana cuando viaja a través de una diferencia de potencial de un voltio ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Julios}$).

Para que un electrón de anatasa salte de la BV a la BC y deje el par e-/h+ tiene que ganar 3.2 eV de energía, el cual es su denominado band gap, el electrón puede ganar la energía que necesita absorbiendo luz. Si el electrón salta de la BC a la BV (recombinación) él debe deshacerse de parte de su energía en forma de calor. El átomo absorbe o emite luz en paquetes discretos llamados fotones, y cada fotón tiene una energía definida. La energía que un fotón lleva depende de su longitud de onda y se determina según la ecuación 2.1.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ec.2.1})$$

Donde E es la energía del fotón (en eV), h es la constante de Planck ($4.14 \cdot 10^{-15}$ eV s) y c es la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Arreglando la ecuación se encuentra que la longitud de onda es:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (\text{Ec.2.2})$$

Un fotón de energía de 3.2 eV tiene una longitud de onda de $388 \cdot 10^{-9}$ m, que corresponde a la región ultravioleta del espectro. De esta manera para producir el salto de la BV a la BC y dejar el par e-/h+ de un electrón de la anatasa, él debe absorber un fotón de luz ultravioleta y cuando se produce la recombinación este debe emitir esta misma energía.

La baja eficiencia que se obtiene con luz visible es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. El band gap de la anatasa es de 3.2 eV que permite el uso de una gran variedad de lámparas comerciales como fuentes de excitación. La forma rutilo posee un band gap más pequeño, 3.0 eV, aunque su actividad fotocatalítica es relativamente menor, de aquí la importancia del desarrollo de nuevos catalizadores a base de TiO₂ con una mayor actividad y un band gap menor los cuales ocupen fotones con longitudes de onda mayores.

2.6. ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

El conocer el espectro electromagnético es de gran importancia debido que de aquí se conoce el tipo de luz con el cual se puede activar un catalizador con determinado band gap de energía.

Según la longitud de onda, las ondas electromagnéticas reciben diferentes nombres: rayos gama, rayos X, luz ultravioleta, luz visible, infrarrojo, microondas y ondas de radio en conjunto forman el espectro electromagnético.

La radiación ultravioleta (UV) se define como la porción del espectro electromagnético que se encuentra entre los rayos X y la luz visible con longitudes de onda que van desde 200 hasta 400 nanómetros. El uso de este tipo de luz para activar un catalizador en un proceso eleva considerablemente el costo, debido a que solo una pequeña parte del espectro solar la contiene y es necesario el uso de lámparas, en la figura 5 se muestra la imagen del espectro ultravioleta.

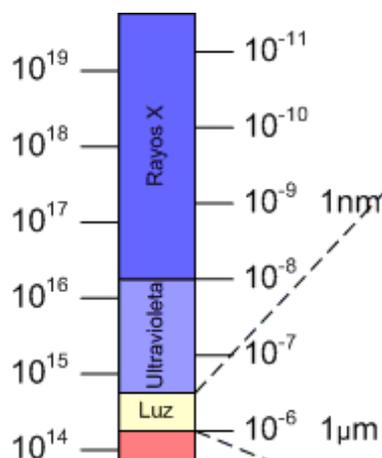


FIGURA 5.- Espectro Ultravioleta.

La luz ultravioleta se puede clasificar en función de la longitud de onda en tres tipos:

Tipo A.- Longitud de onda de 320 a los 400nm y la energía que emite cada fotón van desde 3.10 a 3.87 eV.

Tipo B.- Longitud de onda de 280 a los 320nm y la energía que emite cada fotón van desde 3.87 a 4.43 eV.

Tipo C.- Longitud de onda de 200 a los 283nm y la energía que emite cada fotón van desde 4.43 a 6.20 eV.

La luz visible.- Es la parte de espectro electromagnético que los ojos humanos son capaces de detectar. Cubre todos los colores del azul a 400 nm al rojo a 700 nm como se muestra en la figura 6.

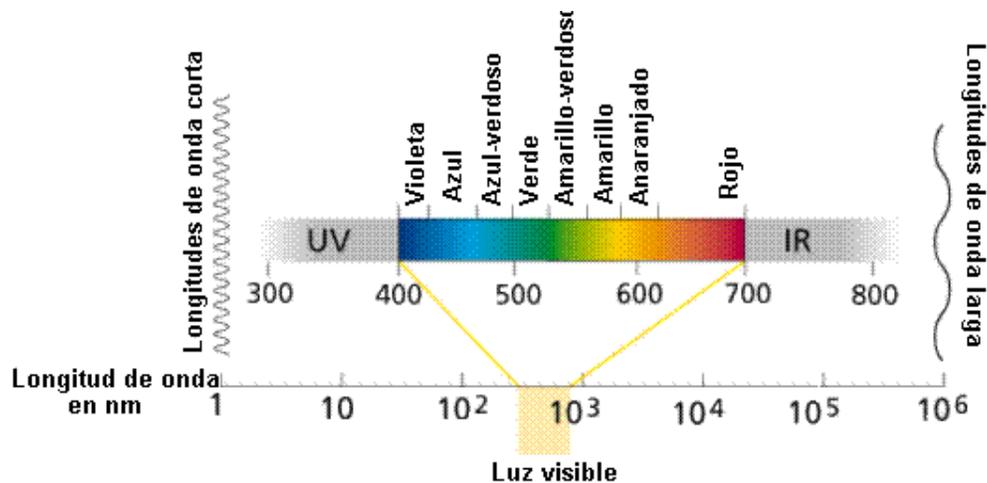


FIGURA 6.- Espectro visible.

Existen diferentes estrategias para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, entre las más importantes son:

- Empleo de semiconductores acoplados.
- Empleo de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos o de modificaciones a nivel superficial.
- Modificación del semiconductor: para ampliar su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco.

Esta última estrategia mencionada puede inducir modificaciones a nivel estructural y/o electrónico en el semiconductor, con estabilización de fases activas, así como favorecer la presencia de defectos estructurales en la red provocados al introducir el hetero-catión o al modificar el tamaño de partícula cristalina. Estas modificaciones pueden proporcionar importantes mejoras del comportamiento fotocatalítico del material [8].

Además, la presencia de un catión (dopante) en el seno de la red puede favorecer la actividad catalítica mediante la disminución en la velocidad del proceso de la recombinación de carga y al mismo tiempo potenciar los procesos de reducción en la superficie metálica.

2.7. OBTENCIÓN DEL DIOXIDO DE TITANIO

El TiO_2 puede extraerse mediante la explotación de fuentes minerales, o bien, obtener otro tipo de materia prima, la cual puede ser utilizada en un proceso posterior como precursora de TiO_2 . Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio particulado; todos ellos han sido usados en pruebas fotocatalíticas, con resultados variables. El Degussa P-25 es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis; puede advertirse que este material está constituido por partículas muy pequeñas, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada.

En el caso donde se requieran características específicas, puede ser sintetizado en el laboratorio por medio de algún método de síntesis y puede obtenerse de dos maneras, soportados y no soportados, en el caso de los soportados, consiste en obtener películas de TiO_2 que cubren algún material de soporte, en los no soportados prácticamente se obtienen polvos, nanotubos, fibras, etc., en ambos casos el método de síntesis sol-gel es utilizado dando buenos resultados.

METODO DE SÍNTESIS POR SOL-GEL

La preparación del catalizador TiO_2 mediante el método sol-gel es la técnica en el cual se mezclan precursores organometálicos con solventes afines para formar una solución homogénea. El precursor organometálico se hidroliza debido a la adición de agua. El pH y la temperatura de la reacción deben ser cuidadosamente controlados. En la etapa inicial del proceso mientras la hidrólisis y la polimerización ocurren, lo primero que se obtiene es un sol, que es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1 -100 nanómetros

El tamaño de estas partículas continúa incrementándose hasta obtener un gel. El solvente puede eliminarse por un tratamiento de calentamiento en aire para obtener un xerogel. La mayor virtud de este procedimiento consiste en tener un mayor control sobre la preparación del catalizador en contraste con los métodos tradicionales

Las técnicas de los procesos pueden combinarse entre ella como lo es el caso de la técnica sol-gel convencional la cual ha sido estudiada cambiando la técnica de secado por aspersion obteniendo formas esféricas y con ello un aumento de área superficial [31], también, se ha cambiado el sistema de calentamiento en parrilla por la aplicación de un campo electromagnético generado por microondas [32].

SINTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS

La síntesis por microondas representa un técnica alterna para proporcionar energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como el ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos, la optimización de rendimientos, la obtención de productos en un menor número de pasos, sin contar que es una alternativa que apoya el desarrollo de nuevas líneas de investigación mediante la optimización de condiciones.

Esta forma de calentamiento utiliza la propiedad de algunas moléculas de transformar la energía electromagnética en calor, muchas moléculas (como las de agua) son dipolos eléctricos, lo que significa que tienen una carga positiva parcial en un extremo y una carga negativa parcial en el otro, y por tanto giran en su intento de alinearse con el campo eléctrico alterno de las microondas. Al rotar, las moléculas chocan con otras y las ponen en movimiento, dispersando así la energía. Esta energía, cuando se dispersa como vibración molecular en sólidos y líquidos (tanto como energía potencial y como energía cinética de los átomos), lo hace en forma de calor, en la figura 7 se muestra el movimiento de las moléculas polares por calentamiento vía microondas.

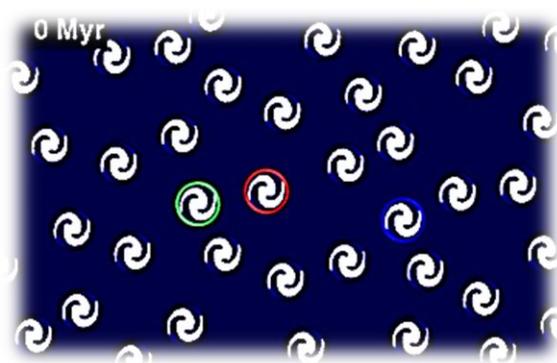


FIGURA 7.- Movimiento de la moléculas con las microondas.

La síntesis asistida por microondas consiste en adicionar los materiales precursores en un autoclave o reactor, el cual es ingresado a una fuente de energía o calor, ésta energía aumenta la temperatura y presión del sistema interno, modificando éstas a condiciones sub-críticas en el interior, lo cual favorece los procesos de reacción, que pueden ser homogéneos o heterogéneos.

2.8. DOPAJE DE TiO₂

Un semiconductor es intrínseco cuando se encuentra en estado puro, en este caso la cantidad de huecos que dejan los electrones en la banda de valencia al atravesar la banda prohibida será igual a la cantidad de electrones libres que se encuentren en la banda de conducción

Un dopaje en un semiconductor es el proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar. El número de átomos dopantes necesitados para crear una diferencia en las capacidades conductoras de un semiconductor es muy pequeño. Cuando se agregan un pequeño número de átomos dopantes (en el orden de 1 cada 100.000.000 de átomos) entonces se dice que el dopaje es bajo o ligero, este tipo de dopaje se los conoce como extrínsecos. Cuando se agregan muchos más átomos (en el orden de 1 cada 10.000 átomos) entonces se dice que el dopaje es alto o pesado. Este dopaje pesado se representa con la nomenclatura N⁺ para material de tipo N, o P⁺ para material de tipo P.

La necesidad de obtener fotocatalizadores más activos ha provocado el interés en el desarrollo de nuevos materiales fotoactivables derivados de la modificación del TiO₂. En diversas aplicaciones el TiO₂ se ha utilizado en estado puro, pero distintas aproximaciones para mejorar la eficiencia cuántica en su efecto fotocatalítico han conducido a considerar el desarrollo de preparaciones de materiales de óxido de titanio dopados con iones metálicos de transición. En este sentido, varios intentos se han centrado en incrementar la fotoeficiencia de los catalizadores, ya sea por dopaje con iones o por deposición de metales de transición a nivel superficial, en la figura 8 se muestra el diagrama del efecto fotoeléctrico del TiO₂ que se pretende con la modificación de su estructura al ser dopado.

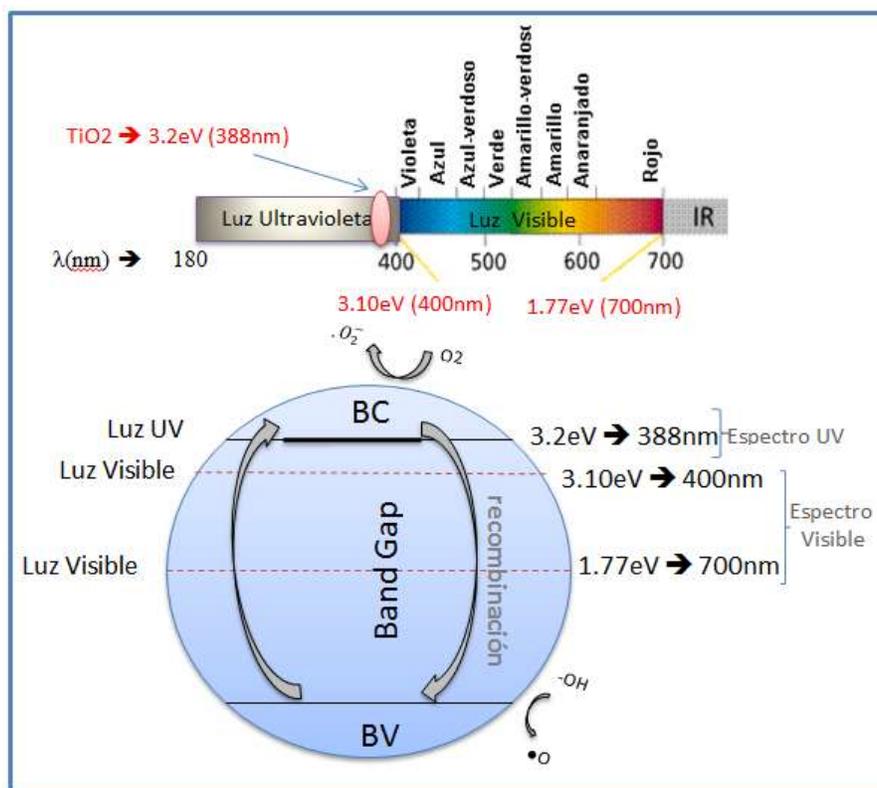


FIGURA 8.- Diagrama efecto fotoeléctrico del TiO₂ que se pretende con el dopaje.

2.9. ACTIVIDAD CATALITICA.

Las eficiencias de los semiconductores no dependen solamente de la cantidad de radicales OH generados, hay una serie de factores que alteran la eficiencia del semiconductor como: propiedades del catalizador, diseño del reactor, propiedades fotoquímicas de los contaminantes (e intermediarios), turbiedad, pH, temperatura, potencia de la lámpara, recombinación de pares hueco electrón, envenenamiento y/o adsorción [33].

CINÉTICA QUÍMICA Y CONSTANTES DE REACCIÓN.

El estudio de las cinéticas de reacción, nos permiten visualizar la dependencia de la degradación del contaminante respecto a su misma concentración en función del tiempo. Los resultados experimentales se grafican de tal forma que, se puedan ajustar los datos a algún modelo cinético de degradación. La dependencia de la concentración en función del tiempo tiene un comportamiento diferencial, en la ecuación 2.3 se muestra la diferencial

generalizada, donde C es la concentración, t el tiempo, k la constante de velocidad y n el orden de reacción a la cual se quiere ajustar.

$$\boxed{-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^n} \quad (\text{Ec.2.3})$$

Según el valor de n la ecuación se integra y se ajusta a modelos lineales, donde se pueden obtener los valores de la pendiente, en la tabla 1 se resumen las ecuaciones ya integradas, indicando los valores que deben ser graficados para tres tipos de orden de reacción: orden cero, primer orden y medio orden.

Tabla 1.- Expresiones integradas de reacción para orden cero, primer orden y medio orden.

Orden	Ecuación diferencial	Ecuación integrada	Parámetros para graficar (y vs x)	Pendiente
0	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^0$	$\frac{C}{C_0} = \frac{-kt}{C_0} + 1$	$\frac{C}{C_0}$ vs t	$\frac{-k}{C_0}$
1	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^1$	$\ln \frac{C_0}{C} = kt$	$\ln \frac{C_0}{C}$ vs t	k
1/2	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^{1/2}$	$\sqrt{\frac{C}{C_0}} = -\frac{kt}{2C_0^{1/2}} + 1$	$\sqrt{\frac{C}{C_0}}$ vs t	$\frac{-k}{2C_0^{1/2}}$

Cuando la concentración del catalizador no cambia y se mantiene en exceso la influencia de los productos intermedios quedan incluidos en la constante de velocidad calculada por el modelo. Debido a esta suposición, se pueden utilizar las ecuaciones integradas de la tabla 1 solo se debe hacer referencia a un “pseudo orden” [34].

3. ESTADO DEL ARTE

DIOXIDO DE TITANIO.

En las últimas décadas, numerosos grupos de investigación han enfocado sus intereses en buscar soluciones para el incremento de la eficiencia de materiales fotoconductores de dióxido de titanio [35]. La Fotocatálisis basada en dióxido de titanio (TiO_2) como semiconductor es muy prometedora y que ha atraído gran interés para la mineralización de los contaminantes tanto en el aire [36] y el agua [37-39]. El cuello de botella actual con fotocatalisis usando TiO_2 como semiconductor reside en su bajo rendimiento cuántico que es debido a la competencia entre las velocidades de transferencia de carga de la superficie a la velocidad de recombinación electrón-hueco y a que la anchura de banda prohibida (denominado band gap) del TiO_2 absorbe en el espectro electromagnético del ultravioleta cercano. A pesar de las evidentes desventajas ya mencionadas, las propiedades del TiO_2 (estable, ambientalmente benigno, abundante, económico, etc.) convierten a este compuesto en uno de los más estudiados para el desarrollo de materiales fotoconductores siendo la forma cristalina anatasa la más empleada como fotocatalizador, aunque algunos autores han propuesto que una estructura bicristalina, que contenga anatasa y rutilo o anatasa y brookita, tiene una mayor actividad que las fases puras cristalinas [40-42].

DIOXIDO DE TITANIO DOPADO CON METALES DE TRANSICIÓN Y OTROS CATIONES.

La modificación del TiO_2 mediante la incorporación de metales de transición y otros cationes produce en general un desplazamiento del borde de absorción hacia el visible y aumenta la eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, un inconveniente es que estos cationes pueden aumentar la recombinación de los pares electrón-hueco, este efecto se debe a que la incorporación de un segundo catión en la red con distinta carga, puede crear vacantes u otros defectos, incorporándose en posiciones intersticiales. Si la recombinación se produce rápidamente (siendo el tiempo de vida medio del par electrón hueco en torno a 30 ns) el tiempo no será suficiente para que se produzca la generación de los radicales libres OH [22].

Varios métodos para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 se han reportado, tales como el dopaje con iones de metales de transición [43-44], el TiO_2 dopado con iones

metálicos [45-47] puede efectivamente extender el espectro de absorción en el rango de luz visible con el fin de tomar ventaja de una amplia gama del espectro solar para mejorar el rendimiento fotocatalítica bajo irradiación de luz solar. Numerosos iones de metal han sido investigados como potenciales agentes de dopado, incluyendo el hierro [48], cromo [49], níquel [50], aluminio [51], plata [52], vanadio [53] y cobalto [54] ante esto se planteó la hipótesis de que la introducción de los iones metálicos en TiO_2 podría mejorar la estructura de bandas de energía electrónica de TiO_2 y por lo tanto mejorar el rendimiento fotocatalítico por transferencia de carga efectiva de los iones dopantes de metal a Ti^{4+} . Por ejemplo, Choi y col. [55] informó de que los iones Pt y Cr dopados TiO_2 fotocatalítico catalizadores mostraron un rendimiento mejorado de manera significativa en luz visible en comparación con el TiO_2 puro para la fotodegradación del azul de metileno, la oxidación de yoduro, y la degradación oxidativa del fenol.

El dopaje del TiO_2 con otros cationes constituye un amplio campo de investigación en fotocatalisis. Choi y col. [56], Di Paola y col. [57], Žabova y col. [58] y Sharma y col. [59] llevaron a cabo un estudio del efecto de diferentes cationes dopantes sobre la actividad del TiO_2 , en el que se observaba una mejora significativa de la fotoactividad con algunos dopantes (Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} , Rh^{3+}), mientras que con otros (Co^{3+} , Al^{3+}) la fotoactividad era menor que en el TiO_2 puro. Por otro lado, Mu y col. [60] estudiaron la oxidación fotocatalítica de ciclohexano afirmando que el efecto del dopado con cationes de valencia tri (3+) o pentavalente (5+) provoca una disminución en la actividad del semiconductor. De esta manera, llegaron a la conclusión de que el catión dopante puede actuar como intermediario en la transferencia de carga a los reactivos o bien como centro de recombinación, dependiendo de una serie de factores como su concentración, su configuración electrónica y su distribución en el material, entre otros.

TiO_2 DOPADO CON HIERRO.

El dopaje del TiO_2 con Hierro (Fe), inhibe la recombinación de los pares electrón-hueco [61], debido a que los iones Fe^{3+} sustituyen a los iones Ti^{4+} desajustando la neutralidad de la red cristalina y formando sitios superficiales de captura de carga [56], [62-63].

Los iones férricos actúan como trampas y causan desplazamiento hacia el rojo en la banda de absorción. Tras el dopaje con iones férricos, se observó una mejora de actividad fotocatalítica tanto con irradiación UV [64-71] como visible [72-78], en solución como en fase gaseosa, con una gama de compuestos modelo. Sin embargo, en algunos casos no se observó ningún efecto o fue de manera negativa [79-82] en estos casos la disminución de la fotoactividad se explica en términos de una tasa de recombinación electrón-hueco mayor en la presencia de los iones férricos.

Los precursores de hierro más utilizados son; FeCl_3 [83], $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ [62-63] o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [84], incorporados en cantidades entre 1-10% en peso. M.C. Wang y col [84] estudian la influencia de la concentración de Fe^{3+} en la cristalización de los recubrimientos de TiO_2 . El aumento de la cantidad de hierro (por encima del 15% en peso) inhibe la cristalización de la fase anatasa y favorece la transformación a fase rutilo y disminuye el tamaño de cristal. Los grupos de Sonawane y col. [85], Barau y col. [86] y C. Xu y col. [87] depositan recubrimientos de TiO_2 dopados con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en cantidades entre 1-4%, 0,7-5%, y 1-3% respectivamente, y estudian la actividad fotocatalítica mediante degradación de naranja de metilo, descomposición de ácido salicílico y degradación de rodamina B, respectivamente. Al aumentar la cantidad de dopante mejora la actividad fotocatalítica obteniendo eficiencias máximas para la máxima cantidad de dopante. B. Wang y col. [88] estudian la influencia del tratamiento térmico y la cantidad de Fe_2SO_4 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ entre 0-0,5% en peso, para recubrimientos porosos de TiO_2 . La mejor degradación de azul de metileno se obtuvo para los recubrimientos dopados con 0,01% y tratados a 450°C.

Liu y col. [89] demostró que mediante la síntesis nanocompuestos de partículas de TiO_2 - Fe_2O_3 y partículas de TiO_2 , la eficacia fotocatalítica se puede mejorar. La banda de absorción de TiO_2 se someterá a desplazamiento hacia el rojo ampliando de esta manera la absorción de la luz al visible [90-91]

En este contexto, la presencia de hierro podría mejorar la capacidad de la fotodegradación de TiO_2 de varias maneras; evitando la recombinación de los pares electrón-hueco y ampliando la gama al espectro visible.

MÉTODO ASISTIDO POR MICROONDAS

El método tradicional de preparación del sol gel es catalizado por sustancias ácidas o básicas y el crecimiento del aglomerado se realiza por “envejecimiento” del óxido sintetizado. Una alternativa que se ha estudiado en los últimos tiempos es catalizar la reacción de formación de los compuestos oxidados, por medio de microondas, la cual se realiza por radiación como método para suministrar energía y cataliza los sistemas de reacción [92].

El uso de las microondas en las síntesis, es capaz de producir un calentamiento más uniforme, dado que la microonda incide directamente sobre los compuestos y no sobre el recipiente en el cual están estos, lo que ahorra tiempo y energía [32].

En el proceso de síntesis asistido por microondas se produce un calentamiento interno eficiente (calentamiento en el núcleo), como consecuencia de la irradiación directa de la energía de microondas con las moléculas (solvente, reactivos y catalizadores) que están presentes en la mezcla de reacción [93].

Estudios demuestran que el método de síntesis asistido por microondas permite sintetizar el dióxido de titanio en la fase cristalina anatasa en una fase sólida más dispersa y un tamaño promedio de aglomeración menor que en el método convencional, otro aspecto que se observó de ventaja del método, es su disminución en el tiempo total de síntesis [32].

4. JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo de investigación encuentra como justificación la necesidad de modificar la composición del TiO_2 por medio de un dopaje con hierro, por un método de síntesis alternativo el cual sea asistido por microondas, esto con el fin de crear un material con mayor actividad en los procesos de fotocatalisis heterogénea empleados para tratamiento de aguas con contaminantes persistentes a los tratamientos convencionales y biológicos como lo son algunos colorantes ácidos.

5. HIPÓTESIS

El efecto de presión generado durante la síntesis del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ asistido por microondas modificará sus características estructurales, de tal forma que el material obtenido mejorará sus propiedades fotocatalíticas.

6. OBJETIVOS

6.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener los compuestos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ mediante el método de síntesis asistido vía microondas con mejores propiedades para su uso en fotocatalisis.

6.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Realizar la síntesis por microondas.
- Caracterización de los compuestos sintetizados por medio de:
 - Difracción de rayos X.
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM).
 - Área superficial específica (BET).
 - Microscopía infrarroja (IR)
 - Reflectancia Difusa.
- Evaluar y estudiar la actividad fotocatalítica de los compuestos sintetizados a nivel laboratorio.

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo se dividió en tres partes principales, la síntesis de los catalizadores, la caracterización y la evaluación de la actividad catalítica. La síntesis de los polvos de dióxido de titanio y dióxido de titanio dopado con hierro se realizaron mediante el método asistido por microondas, secadas a 100°C y sometidas a diferentes tratamientos térmicos. La caracterización de los catalizadores se realizó por diferentes técnicas tanto estructurales, morfológicas y electrónicas. La actividad catalítica se realizó en un reactor de luz UV tipo-A para la degradación del colorante azul ácido nueve.

Las muestras sintetizadas fueron:

B10SN180.- Dióxido de titanio sin dopar ó blanco a 10 minutos y 180°C en el reactor de microondas.

- Se realizó la muestra sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 400°C, 500°C y 600°C.

1%Fe10T180.- Dióxido de titanio dopado al 1% hierro a 10 minutos y 180°C en el reactor de microondas.

- Se realizó la muestra sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 400°C, 500°C, 600°C y 700°C.

0.25%Fe10T180.- Dióxido de titanio dopado al 0.25% hierro a 10 minutos y 180°C en el reactor de microondas.

- Se realizó la muestra sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 400°C, 500°C, 600°C y 700°C.

0.05%Fe10T180.- Dióxido de titanio dopado al 0.05% hierro a 10 minutos y 180°C en el reactor de microondas.

- Se realizó la muestra sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 400°C, 500°C, 600°C y 700°C.

En la figura 9 se muestra el diagrama de flujo que fue empleado para la síntesis de los polvos de dióxido de titanio sin dopar o blancos y en la figura 10 el diagrama de flujo para el dióxido de titanio dopado con hierro.

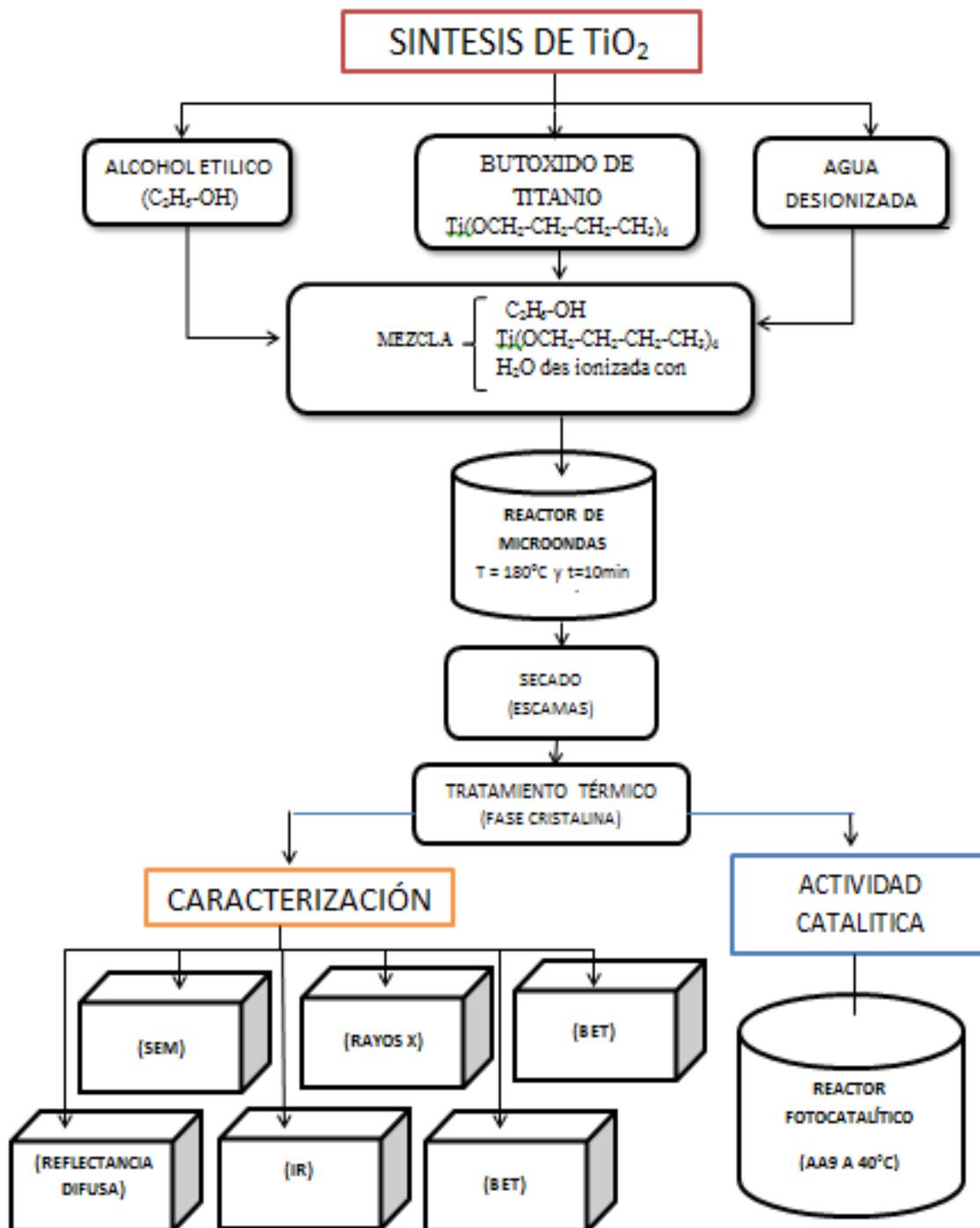


FIGURA 9.- Diagrama de flujo de la metodología del TiO₂.

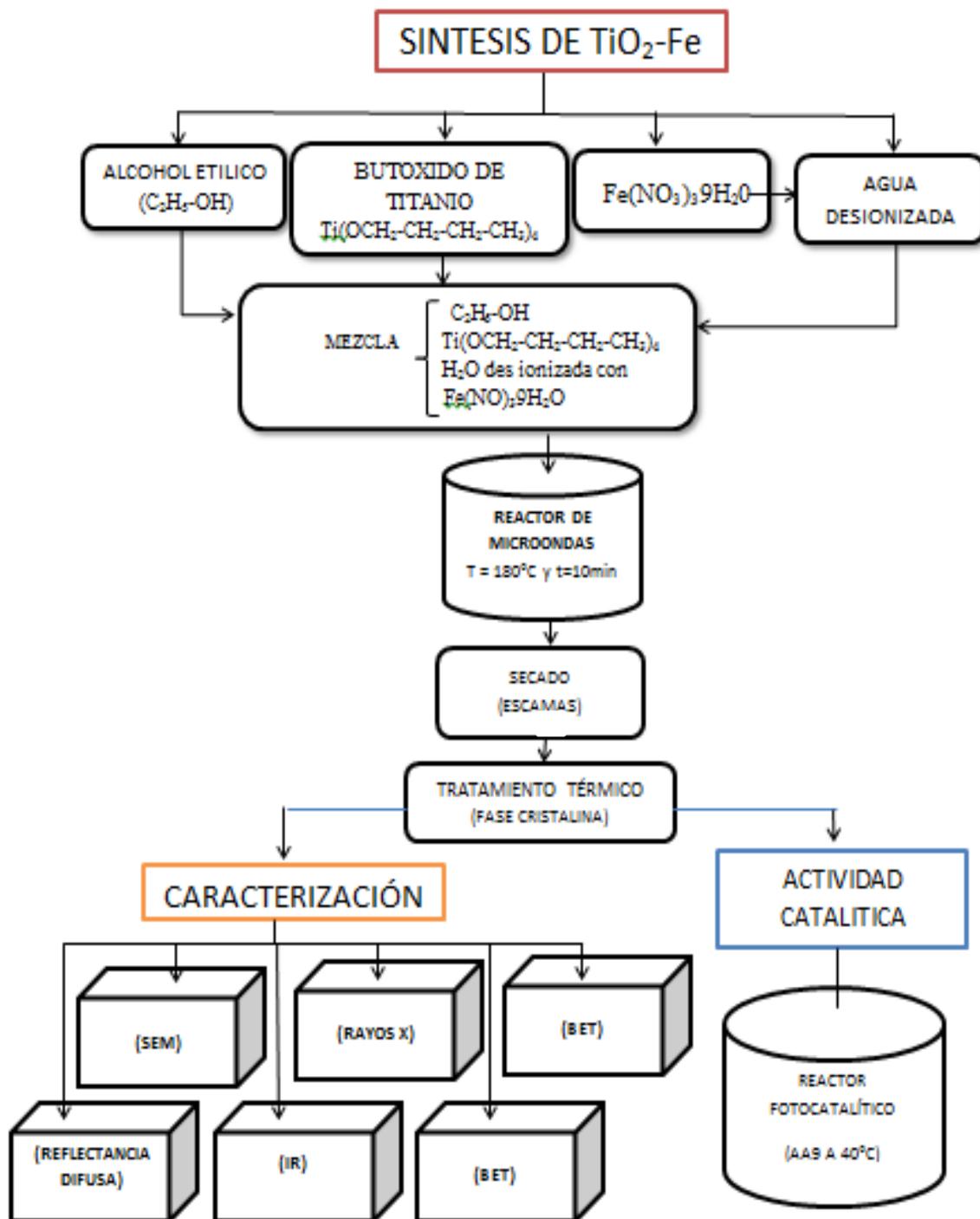


FIGURA 10.- Diagrama de flujo de la metodología del TiO₂-Fe.

7.1. REACTIVOS

Los reactivos que se utilizaron fueron:

- Etanol industrial al 75%, (C₂H₅-OH).
- Butóxido de titanio grado reactivo al 97% de pureza marca Sigma-Aldrich, Ti(OCH₂-CH₂-CH₂-CH₃)₄.
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado, Fe(NO₃)₃·9H₂O.
- Agua desionizada, (H₂O).
- Solución Azul Acido 9.

7.2. EQUIPOS

- Calentador agitador magnético (*Thermo Scientific*).
- Reactor de Microondas (*Synthos 3000* de la marca *Anton Paar*).
- Horno (marca *Felisa*).
- Mufla (marca *Felisa*).
- Microscopio Electrónico de Barrido (*JEOL 6400*).
- Difractómetro de Rayos X (*Siemens* modelo *D5000*).
- Equipo para el área superficial específica BET (*Quantasorb Jr.*).
- Reactor fotocatalítico con lámpara de luz ultravioleta.
- Espectrofotómetro UV-Vis (*Jenway 6320D*).
- Espectrofotómetro de reflectancia difusa (*Jaz Spectral Sensing Suite*).

7.3.- MÉTODO DE SÍNTESIS

MÉTODO ASISTIDO POR MICROONDAS

En esta parte de la síntesis se empleó un reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000 (figura 11), la potencia ajustada del reactor fue de 600W y se utilizaron 4 de sus 8 autoclaves del rotor en cada muestra. El proceso que se llevó a cabo dentro del reactor consta de tres etapas: Rampa de calentamiento de 10 minutos, tiempo de reacción de 10 minutos a 180°C y enfriamiento de aproximadamente 15 minutos. En la tabla 2 se muestran las variables utilizadas en el reactor de microondas y en la tabla 3 se muestran los porcentajes mol empleados en las síntesis de los catalizadores.

Tabla 2.- Variables utilizadas en el reactor de microondas para cada muestra preparada.

	T = 180°C
t = 10 Minutos	180°C y 10 Minutos

Tabla 3.- Porcentajes mol de TiO₂ y Fe empleados en las síntesis.

Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
100% TiO ₂	99%TiO ₂ y 1%Fe	99.75%TiO ₂ y 0.25%Fe	99.95%TiO ₂ y 0.05%Fe

Se inicia realizando la mezcla de los reactivos: se adicionan 74.84mL de alcohol etílico que se utiliza como disolvente del precursor, después se adicionan 12.77mL de butóxido de titanio el cual es el precursor de la síntesis, posteriormente se agrega 4ml de agua desionizada el cual actúa como agente hidrolizante y por último se adicionan 72.62ml de agua desionizada que previamente se disolvió con el nitrato hierro III nona hidratado, para los blancos ó TiO₂ sin dopar se agrega solamente el agua desionizada sin nitrato de hierro (para TiO₂ al 1% en hierro la cantidad de nitrato de hierro nona hidratado fue de 0.1532gr, para TiO₂ al 0.25% en hierro la cantidad de nitrato de hierro nona hidratado fue de 0.0358gr y para TiO₂ al 0.05% en hierro la cantidad de nitrato de hierro nona hidratado fue de 0.0095gr). La mezcla se mantiene en continua agitación durante 2 minutos se divide y coloca en cantidades iguales en los cuatro viales de polipropileno del reactor de microondas los cuales se introducen al reactor y se programan las condiciones que se requieren (rampa de 10 min, tiempo de reacción de 10min, temperatura 180°C y de esta forma se genera en la suspensión coloidal necesario para la síntesis.

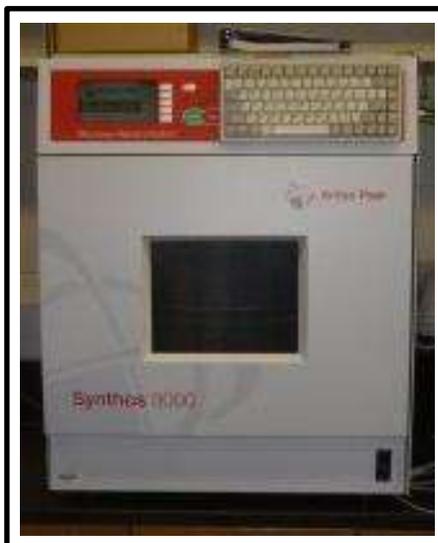


FIGURA 11.- Reactor de microondas Syntos 3000.

SECADO

Después de la etapa de las microondas, la suspensión obtenida se sometió a un secado en horno a 100°C durante 24 horas esto para la evaporación del solvente presente en la suspensión y de esta forma generar los correspondientes óxidos de los metales.

TRATAMIENTO TÉRMICO.

El tiempo en la mufla para esta etapa fue constante de una hora para todas las muestras realizadas y las temperaturas de calcinación fueron: 400°C, 500°C, 600°C, 700°C y sin tratamiento térmico esto para encontrar la mejor cristalinidad de las muestra en este tiempo.

Las muestras obtenidas de la etapa de secado se molieron en un mortero de mármol hasta obtener polvos de forma fina y se sometieron a los diversos tratamientos térmicos en la mufla por 1 hora y de esta manera obtener las fases cristalinas correspondientes del dióxido de titanio.

7.4.- CARACTERIZACIÓN

Una vez sintetizados los compuestos deseados se llevó a cabo la caracterización mediante las siguientes técnicas:

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Se llevó a cabo la caracterización de las muestras por microscopía electrónica de barrido con el uso de un equipo JEOL modelo 6400, para la preparación de las muestras los polvos fueron soportados sobre un porta muestras de carbono y recubiertas por una película de cobre. Las micrografías se realizaron a tres escalas 100x, 1500x y 4000x y las pruebas de EDS se realizaron en un punto de la escala de 100x y en dos puntos de la escala de 4000x, para el cálculo de los tamaños de aglomerados el tratamiento de las micrografías se realizó en el programa Lince.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las medidas de Difracción de Rayos X de los polvo sintetizados se realizaron en un difractómetro de polvos de rayos X marca SIEMENS modelo D5000, utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre (1.54 \AA) con filtro de níquel, los difractogramas se registraron para valores de 2θ comprendidos entre 10° y 80° con un paso de barrido de $0.04^\circ/\text{s}$ y un tiempo de acumulación de 5s por punto. Para el tratamiento de los difractogramas se utilizó el programa MDI JADE 6.

Para el cálculo de tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Sherrer que relaciona el tamaño de las partículas sub-micrométricas, o cristalitos, en un sólido a la ampliación de un pico en un patrón de difracción, La ecuación (7.1) se muestra a continuación:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec.7.1})$$

Donde L es el tamaño promedio de cristal (nm), K es una constante de morfología (0.94), λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X (0.154nm), β es el ancho del pico de mayor intensidad a la mitad de su altura máxima (fwhm en radianes) y θ es el ángulo de difracción que presenta mayor intensidad (grados).

Los valores 2θ y fwhm se obtienen con el tratamiento de los difractogramas de cada catalizador con el programa MDI JADE 6.0.

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

Para el análisis de área superficial específica de las muestras se llevó a cabo el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), haciendo el uso del equipo Quantasorb Jr. las muestras se preparan secando los polvos a 100°C durante 12 horas y fueron ventiladas con argón en el porta muestras del equipo a 150°C durante 1 hora.

ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA

La caracterización de las muestras por espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa se realizaron en el equipo Jaz Spectral Sensing Suite, sin necesidad de preparación de la muestra, el intervalo de longitudes de onda de las mediciones fueron de 250 a 700 nm., los espectros se obtuvieron en absorbancia.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

Para la preparación de las muestras fue necesario secarlas durante 4 horas a 100°C antes de hacer la medida en el equipo y los picos obtenidos se analizaron en la base de datos del software spectrum.

7.5.- DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Para realizar las pruebas de actividad catalítica se usó un sistema de reacción que consta de un reactor tubular Batch, vertical, con espacio anular de reacción, suministro de oxígeno, agitación, sistema de calentamiento externo y 0.35L de capacidad. La fuente de irradiación es una lámpara de luz UV tipo A marca Tecnolite modelo F8T5BLB de 8W que se localiza en el centro del reactor de forma vertical. El suministro de oxígeno se realiza por medio de un difusor de burbuja fina inmerso en la parte baja del reactor, el sistema de agitación consiste en un agitador magnético al fondo del reactor el cual mantiene al catalizador en suspensión, el proceso se llevó a cabo a una temperatura aproximada de 40°C, la reacción de degradación se lleva a cabo entre la lámpara y la pared interna del reactor, en el cual hay una distancia de 8cm. Tiene un volumen muerto (sin irradiación) de aproximadamente 25mL donde se lleva a cabo la agitación. En la figura 12 se observa el reactor fotocatalítico que se empleó para probar la actividad catalítica de los catalizadores, A) Sistema de calentamiento externo, B) Bomba de aire, C) Lámpara de luz UV-A, D) Sistema de aireación y E) Reactor ensamblado.

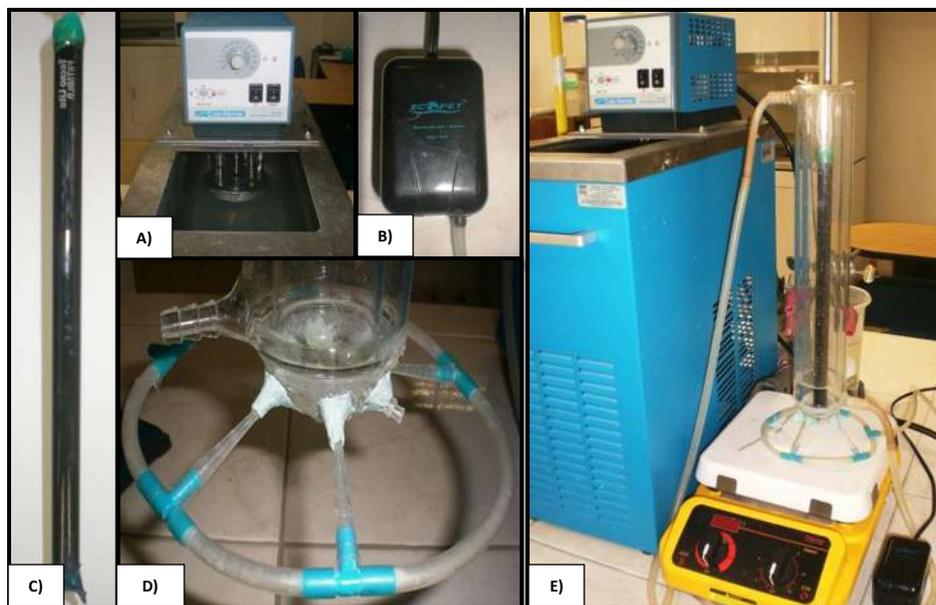


FIGURA 12.- Reactor Fotocatalítico de Luz UV-A

El colorante utilizado para la pruebas de degradación fue azul ácido nueve (AA9) con una concentración aproximada de 20ppm, El inicio de la prueba se realiza con la lámpara apagada, suministro de aire constante dentro del reactor, agitación y el sistema de calentamiento externo constante a 40°C.

La solución de 20ppm de AA9 se calienta a baño maría a 40°C y se le adiciona el catalizador a 1000ppm, una vez que se encuentra suspendido el catalizador con la solución, se vierte la mezcla en el reactor. Se toman alícuotas de 2mL de la solución inicial de AA9 (tiempo cero sin catalizador) y la solución después de mezclarlo con el catalizador (tiempo cero con catalizador).

Una vez dentro del reactor, la solución del colorante con el catalizador y las condiciones de aireación, agitación y temperatura establecidas en se toman alícuotas de 2mL cada 10min durante un tiempo de 40min con la lámpara apagada (zona oscura) esto para medir si tiene o no adsorción el catalizador y dejar que se lleve a cabo el equilibrio adsorción desorción, a los 40 min de adsorción se encendió la lámpara de luz UV y esta fue nuestro tiempo cero de degradación y después de ahí se tomaron alícuotas de 2mL cada 15min ó 7.5min

dependiendo si es muy activo o no el catalizador, hasta decoloración completa del colorante ó 135min de irradiación de luz UV.

TRATAMIENTO DE LAS ALÍCUOTAS.

Las alícuotas se llevaron a una centrifuga Eppendorf modelo Mini Spin y se centrifugaron a 10 rpm por 10 minutos para tener una sedimentación completa del catalizador, posterior a la sedimentación se retiró el clarificado y se realizaron diluciones 1:10 en matraces aforados y de esta forma medir la absorbancia y evitar desviaciones a la ley de Beer. Las absorbancias medidas se determinaron en un rango de 250 hasta 750nm esto para observar que no se hayan formado subproductos que absorban en otras longitudes de ondas diferentes a la del AA9, para estas determinaciones se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis marca JENWAY modelo 6505, con celda de cuarzo de 1cm de paso.

Los resultados de absorbancia a los diferentes tiempos, se convirtieron a concentración a través de la correspondiente curva de calibración (figura 50 del apéndice B) y se graficaron contra el tiempo de irradiación de luz ultravioleta. Las diversas curvas de degradación obtenidas de los catalizadores se ajustaron a diferentes modelos cinéticos. No se realizaron pruebas del efecto de la luz de la lámpara UV-A sobre el colorante, ni se consideraran en la evaluación de degradación fotocatalítica debido a que la luz UV tipo A de esta lámpara no tiene efecto degradativo o de descomposición sobre dicho colorante [33].

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. REACTOR DE MICROONDAS

Durante el proceso de síntesis dentro del reactor de microondas se presentan una serie de condiciones y cambios las cuales se muestran en la figura 13 (muestra 1%Fe10T180); en ésta se observa que al inicio de la reacción, se suministra un pulso de alta energía (600 watts), para después reiniciar el suministro de las microondas considerando la temperatura que se va midiendo de acuerdo a la rampa de calentamiento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y tiempo de reacción programados, una vez alcanzada la temperatura de reacción (180°C), esta se mantiene constante durante 10 minutos, para posteriormente disminuir por efecto de enfriamiento. Con respecto a la presión que se mantiene dentro del vial, se observa que ésta presenta su máximo a 34 bares, en el momento en el cual finaliza el tiempo de reacción.

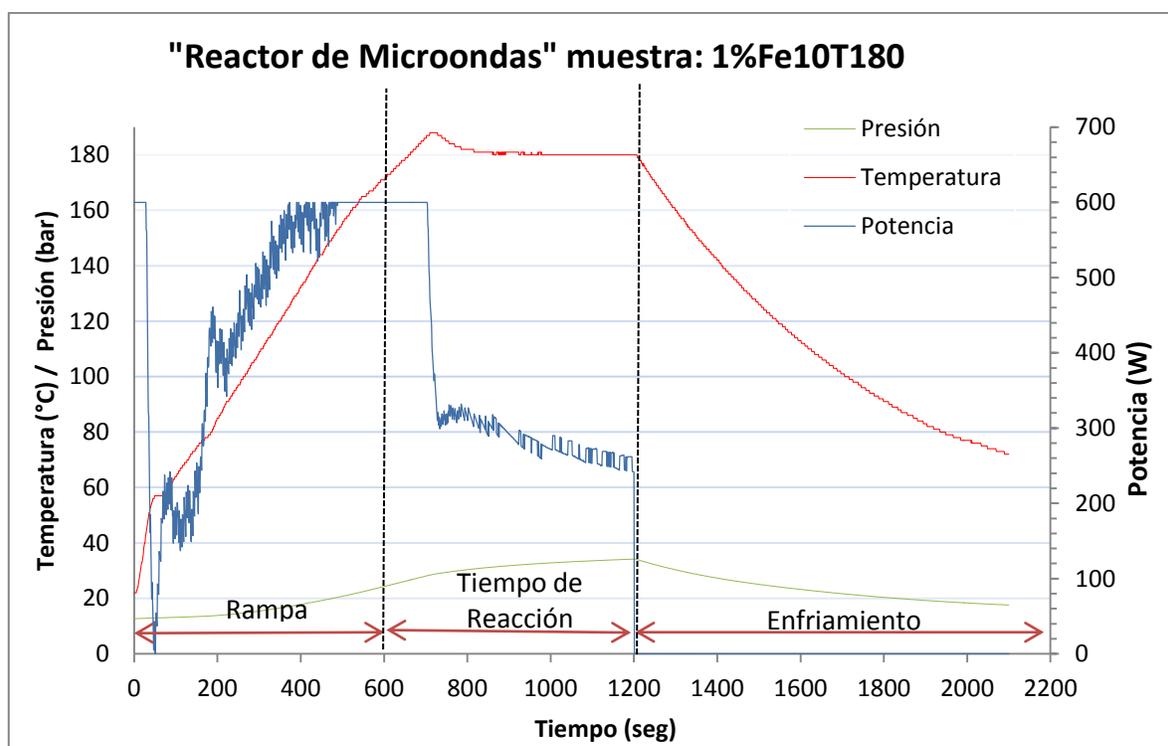


FIGURA 13.- Condiciones dentro del reactor de microondas durante la síntesis de la muestra 1%Fe10T180.

8.2. SECADO Y TRATAMIENTO TÉRMICO.

En la figura 14 se observan las muestras de dióxido de titanio dopado con hierro a diferentes concentraciones obtenidas después del secado. En ésta se puede observar que se tiene una coloración diferente para cada muestra, esto debido a la cantidad de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ empleado en cada una; el compuesto a) TiO_2 al 1% hierro tiene una tonalidad amarillenta, mientras que el compuesto b) TiO_2 al 0.25% hierro tiene una tonalidad café y el compuesto c) TiO_2 al 0.05% hierro tiene una tonalidad gris.



FIGURA 14.- Muestra de TiO_2 dopado después de la etapa de secado.

En la figura 15, se observa primeramente el proceso de molienda de los aglomerados obtenidos después del proceso de secado, un aspecto que se tiene que mostrar es que después del proceso de molienda el compuesto pierde intensidad en la coloración, fenómeno que es atribuible a que en el secado los grupos nitros, se quedan en la superficie y cuando se realiza la molienda, el color se distribuye en toda la muestra. Posteriormente, se muestran las imágenes del compuesto 1%Fe10T180 con las diferentes coloraciones que va tomando la muestra en sus diversos tratamientos térmicos; a) Sin tratamiento térmico, b) Tratamiento térmico a 400°C , c) Tratamiento térmico a 500°C , d) Tratamiento térmico a 600°C y e) Tratamiento térmico a 700°C , lo cual puede ser explicado por la eliminación de algunos compuesto nitrogenados presentes en el catalizador que se descompone a altas temperaturas ó a que el TiO_2 es capaz de dispersar de forma homogénea altos contenidos de hierro cuando la temperatura no supera los 550°C sin embargo, una vez superado los 550°C el hierro comienza a migrar a la superficie del TiO_2 [8].



FIGURA 15.- Muestra 1%Fe10T180 después del tratamiento térmico.

8.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La caracterización mediante difracción de rayos X se realizó para determinar qué fase cristalina presentan los catalizadores obtenidos ya que el método de difracción de rayos X es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Para la interpretación de los resultados obtenidos, una ayuda muy importante es la utilización de las tarjetas de difracción que se encuentran en el software DIFRACT/AT del equipo de rayos X que se utilizó. En las figuras 16, 17, 18 y 19 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras B10SN180, 0.05%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 1%Fe10T180 respectivamente, en las cuales se puede observar los picos de difracción característicos de los compuestos, sin tratamiento térmico, tratamiento térmico a 400°C, 500°C, 600°C y 700 °C.

En la figura 16 se muestran los resultados para los blancos (B10SN180), en ésta se observa que a la temperatura de síntesis de 180 °C, aparece la fase anatasa (sin un tratamiento térmico posterior) con la particularidad de presentar baja cristalinidad ya que los picos principales y secundarios no se encuentran perfectamente definidos (ancho de los picos grande o inexistente). Conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico se observa una mayor cristalinidad ya que los picos se encuentran definidos (alta intensidad y ancho de pico bajo); sin embargo también se observa que a pesar que se trató la muestra hasta 500 °C, no se alcanzó la cristalinidad total, ya que aún se presentan deformaciones en los picos secundarios.

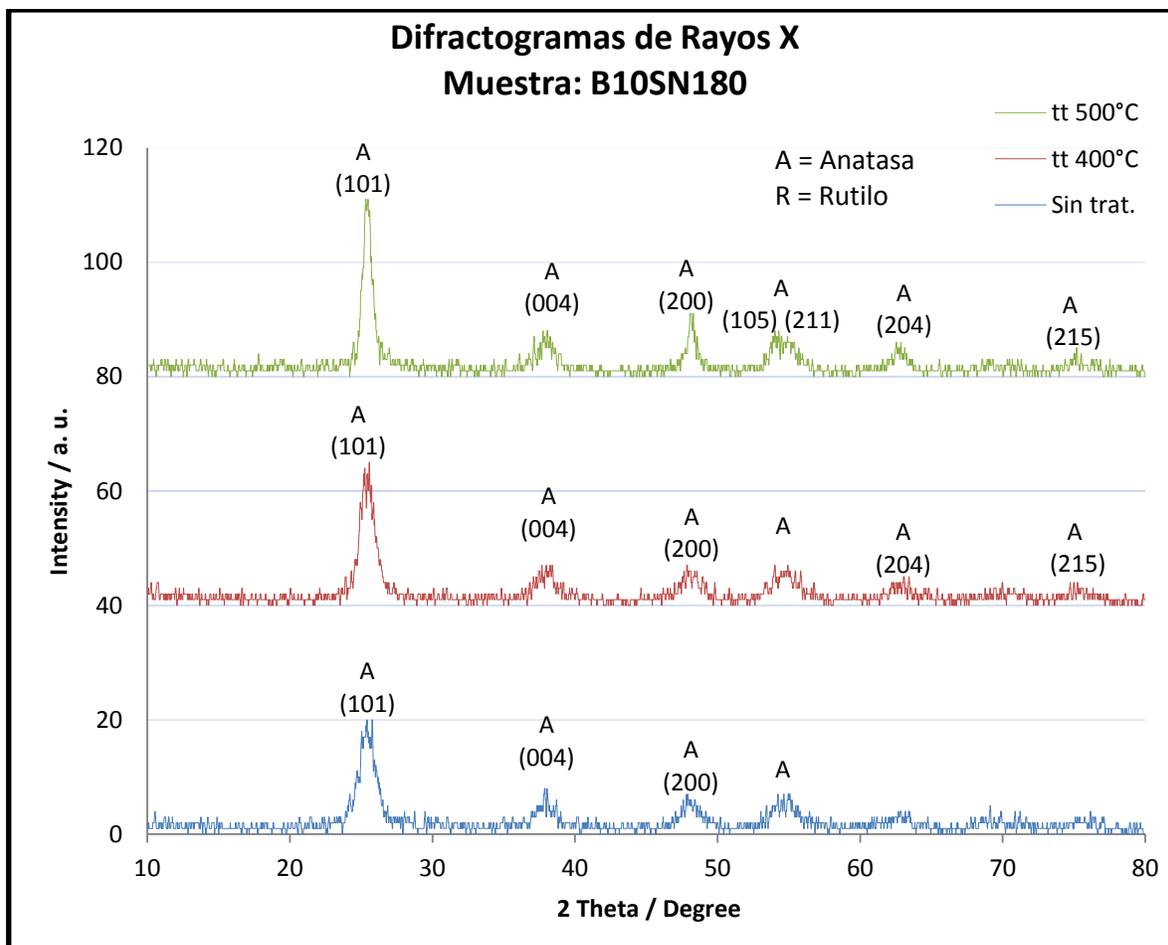


FIGURA 16.- Difractogramas de rayos X de las muestras B10SNT180.

En la figura 17 se muestran los resultados para los compuestos que contienen el 0.05% hierro (0.05%Fe10T180), en ésta se observa que al igual que el blanco (B10SN180) sin tratamiento térmico a la temperatura de síntesis de 180 °C, aparece la fase anatasa con la particularidad de presentar baja cristalinidad ya que los picos principales y secundarios no se encuentran perfectamente definidos (ancho de los picos grande o inexistente). Conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico se observa una mayor cristalinidad ya que los picos se encuentran definidos (alta intensidad y ancho de pico bajo); sin embargo también se observa que a pesar que se trató la muestra hasta 600 °C, se alcanzó una buena cristalinidad de la fase anatasa, ya que a esta temperatura los picos se encuentran bien definidos.

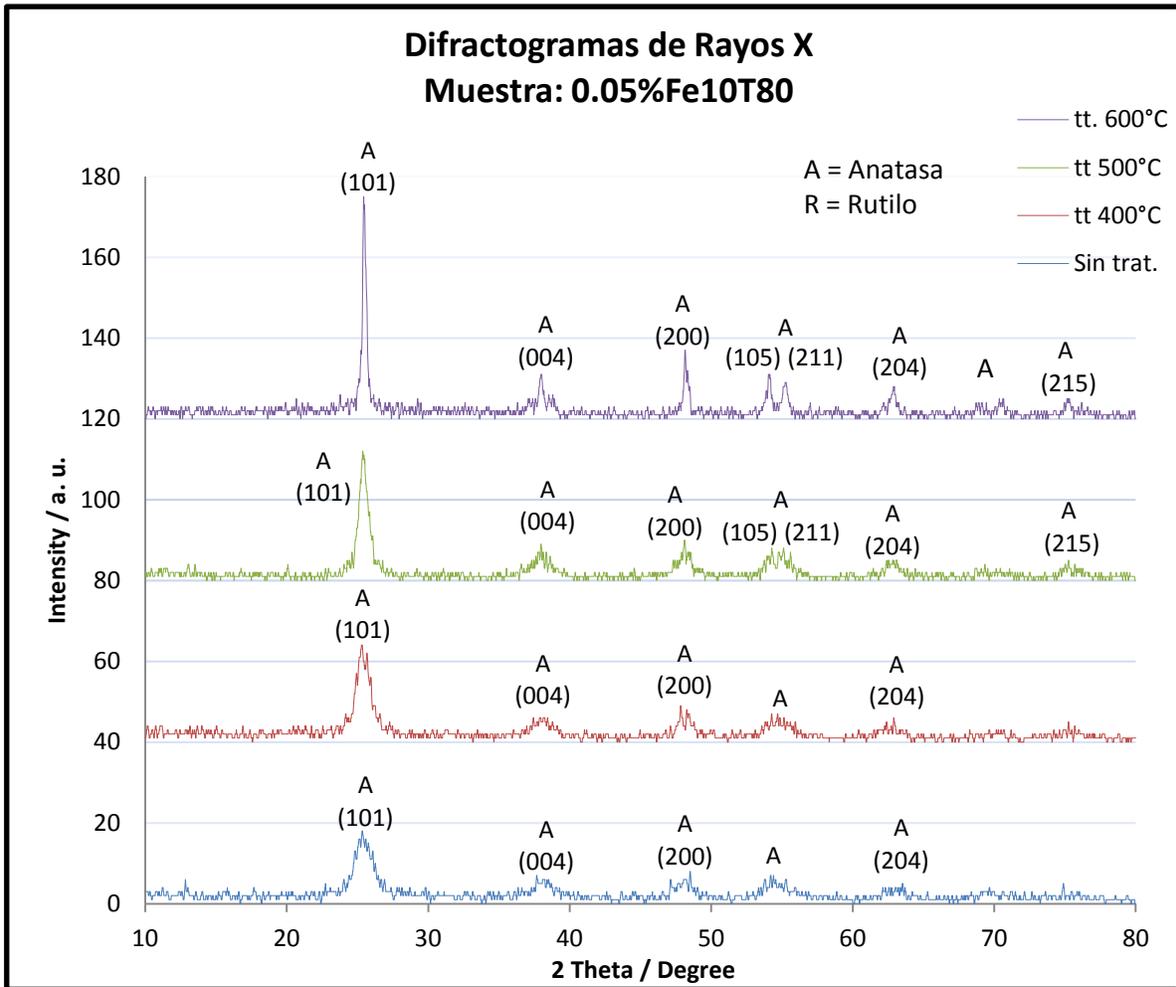


FIGURA 17.- Difractogramas de rayos X de las muestras 0.05%Fe10T180.

En la figura 18 se muestran los resultados para los compuestos que contienen el 0.25% hierro (0.25%Fe10T180), en ésta se observa que se obtuvo un comportamiento similar a los compuestos con 0.05% hierro ya que se hace presente la fase anatasa (con una baja cristalinidad) desde el compuesto que no fue tratado térmicamente y conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico se observa una mayor cristalinidad ya que los picos se encuentran definidos (alta intensidad y ancho de pico bajo), a 600°C de tratamiento térmico se encuentra la mejor cristalinidad de la fase anatasa ya que en esta se presentó la mejor intensidad y el ancho de pico más bajo del pico principal.

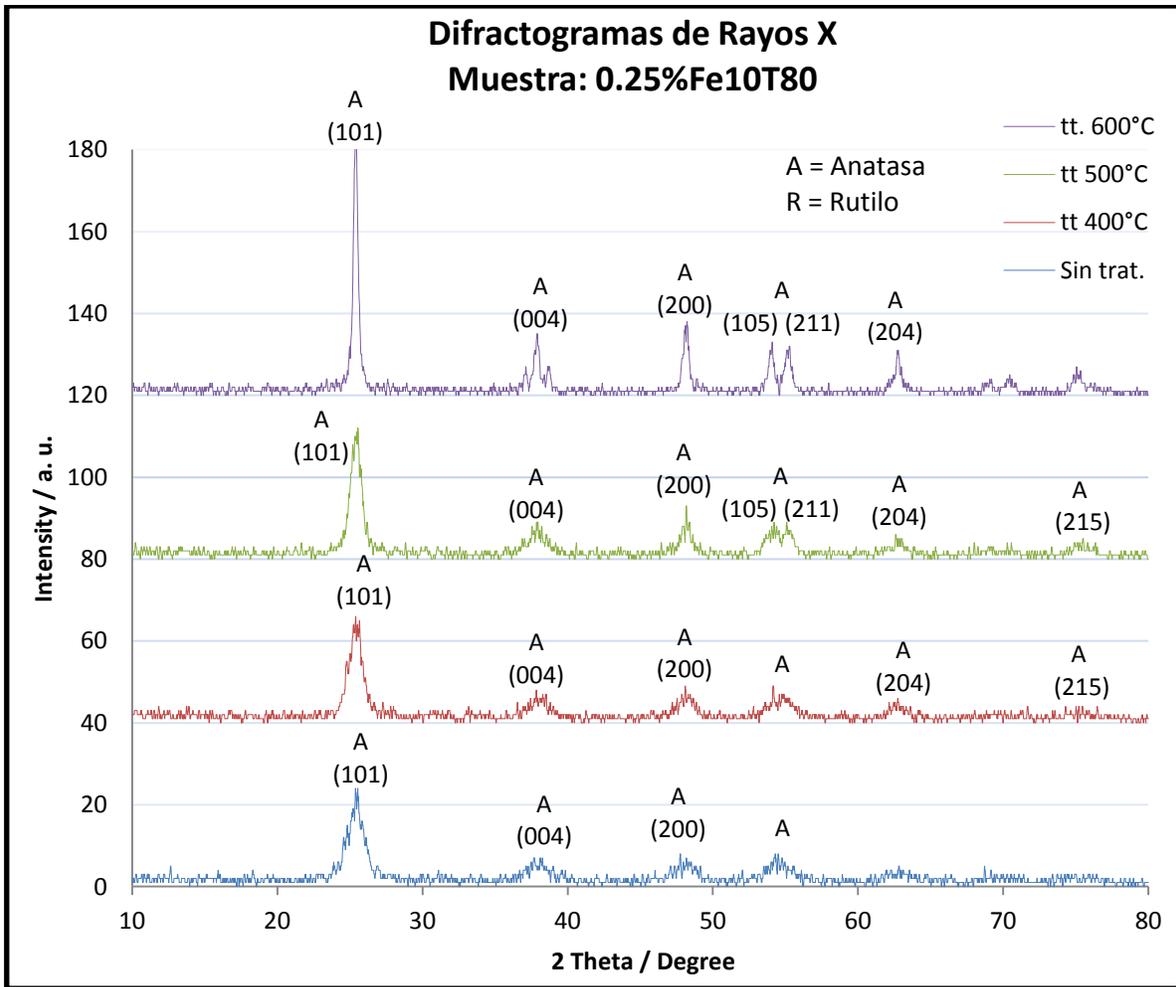


FIGURA 18.- Difractogramas de rayos X de las muestras 0.25%Fe10T180.

En la figura 19 se observan los resultados para los compuesto que contienen un 1% de hierro (1%Fe10T180) donde se observa un comportamiento similar a los compuestos analizados anteriormente (B10SN180, 0.05%Fe10T180 y 0.25%Fe10T180) con la diferencia de que en estas si se realizó a un tratamiento térmico de 700°C el cual provocó una alta cristalinidad, además de que generó la transformación de la fase cristalina anatasa a rutilo teniendo una combinación de ambas fases.

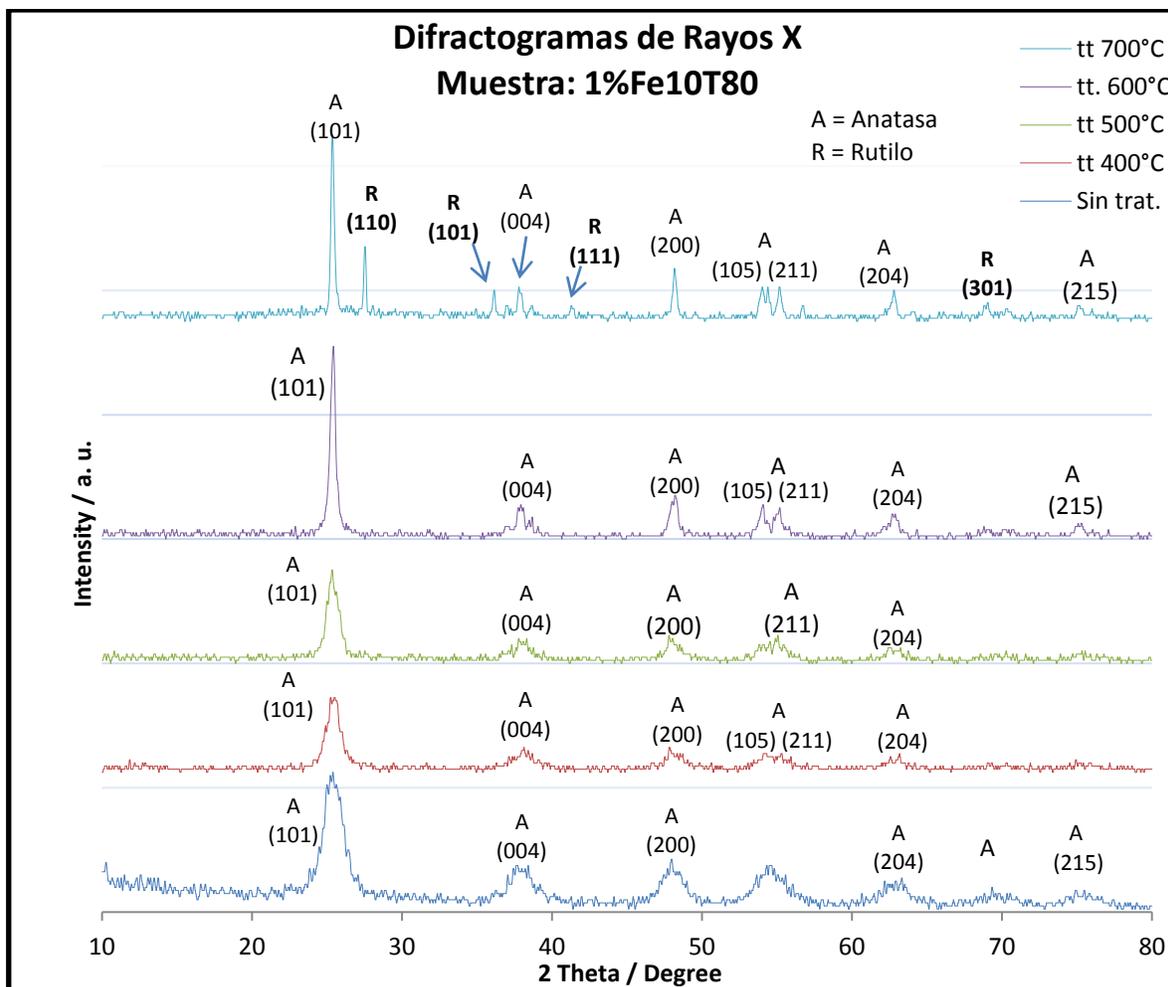


FIGURA 19.- Difractogramas de rayos X de las muestras 1%Fe10T180.

En general del análisis de rayos X de los catalizadores podemos concluir que debido al método de síntesis asistido por microondas (10 min y 180°C) se obtiene la fase cristalina anatasa sin necesidad de un tratamiento térmico posterior aumentando su cristalinidad conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico (picos más definidos y menos anchos), también este método de síntesis provoca un retardo en la aparición de la fase cristalina rutilo teniendo presencia de esta hasta los 700°C, en el análisis también podemos observar que no se presenta un cambio considerable en las fases cristalinas respecto al cambio en la cantidad de hierro dopado (hasta un porcentaje de 1% en hierro) y no se detectan las fases cristalinas del hierro debido a que el porcentaje de estos están por debajo del mínimo de detección del equipo.

En la tabla 4 se resumen los tamaños de cristal de las fases cristalinas anatasa y rutilo obtenidos aplicando la ecuación de Sherrer (Ec. 7.1) de los catalizadores 1%Fe10T180, 0.25%Fe10T180, 0.05%Fe10T180 y B10SN180, donde podemos observar que existe un crecimiento muy lento del tamaño de cristal conforme se aumentó la temperatura de calcinación y se logra visualizar que la transformación de fases de anatasa a rutilo se produce cuando se alcanzan tamaños de cristal de anatasa comprendidos en el rango de 25-35 nm, la mejor cristalinidad obtenida de fase cristalina anatasa (sin fase rutilo) la ofrece un tratamiento térmico de 600°C seguida de la muestra tratada térmicamente a 500°C, con lo que respecta al cambio al tamaño de cristal en las muestras por los diferentes porcentajes de hierro no existe un cambio significativo para cada tratamiento térmico.

Catalizador 1%Fe10T180	Plano [101] (2θ)	Tamaño de cristal anatasa (nm)	Plano [110] (2θ)	Tamaño de cristal rutilo (nm)
Sin trat. Térm.	-	-	--	--
tt. 400°C	25.452	9.56	--	--
tt. 500°C	25.362	10.52	--	--
tt. 600°C	25.363	21.59	--	--
tt. 700°C	25.359	35.42	27.504	69.42
Catalizador 0.25%Fe10T180	Plano [101] (2θ)	Tamaño de cristal anatasa (nm)	Plano [110] (2θ)	Tamaño de cristal rutilo (nm)
Sin trat. Térm.	-	-	--	--
tt. 400°C	25.417	9.46	--	--
tt. 500°C	25.393	10.98	--	--
tt. 600°C	25.379	22.85	--	--
Catalizador 0.05%Fe10T180	Plano [101] (2θ)	Tamaño de cristal anatasa (nm)	Plano [110] (2θ)	Tamaño de cristal rutilo (nm)
Sin trat. Térm.	-	-	--	--
tt. 400°C	25.693	9.24	--	--
tt. 500°C	25.416	11.81	--	--
tt. 600°C	25.469	24.30	--	--
Catalizador B10SN180	Plano [101] (2θ)	Tamaño de cristal anatasa (nm)	Plano [110] (2θ)	Tamaño de cristal rutilo (nm)
Sin trat. Térm.	25.450	7.06	--	--
tt. 400°C	25.423	8.45	--	--
tt. 500°C	25.425	11.50	--	--

Tabla 4. Tamaño de cristal de los catalizadores obtenidos por la ecuación de sherrer.

8.4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de barrido se utilizó con el fin de conocer la morfología, el tamaño real de los aglomerados, los elementos presentes y la distribución de estos en los compuestos sintetizados, mediante un mapeo y la técnica de EDS, en las figura 20, 21, 22, 23 y 24 se muestra la morfología y los gráficos de EDS de los compuestos al 1% hierro (1%Fe10T180) en sus diversos tratamientos térmicos; sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 400°C, con tratamiento térmico a 500°C, con tratamiento térmico a 600°C y con tratamiento térmico a 700°C respectivamente, en a) se muestra un aumento a 100x, en b) se muestra un aumento a 1500x, en c) se muestra un aumento a 4000x, en d) las micrografías de EDS a 100x, en e) las micrografías de EDS a 4000x en el punto 1 (parte más brillante de la imagen) y en f) las micrografías de EDS a 4000x en el punto 2 (parte más brillante de la imagen).

En la muestra 1%Fe10T180 sin tratamiento térmico (figura 20) se pueden observar aglomerados irregulares de diferentes tamaños que están en el orden de los 0.35 hasta los 98µm y en los análisis de EDS se observan los picos del titanio y del oxígeno en una buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción los picos representativos del hierro esto debido al poco porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos representativos del cobre esto debido a que la muestra fue previamente recubierta con cobre para un mejor funcionamiento del equipo.

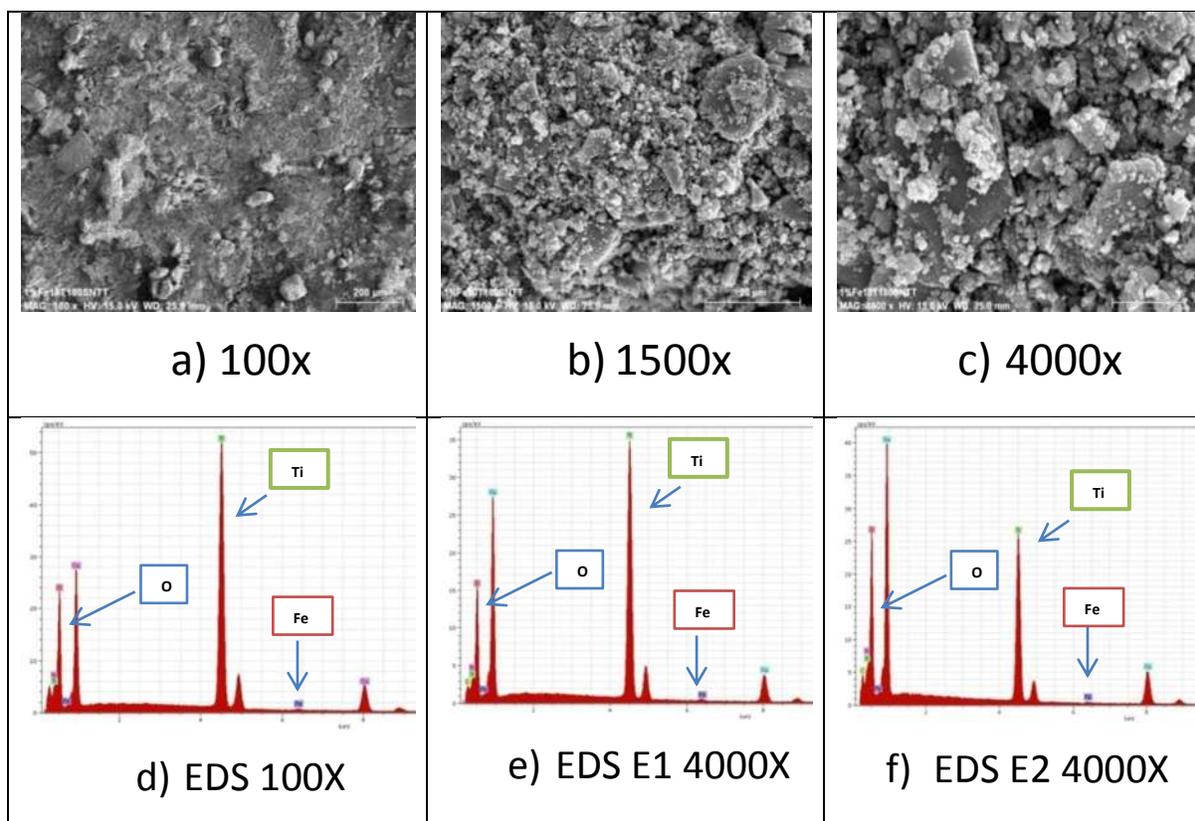


FIGURA 20.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 sin tratamiento térmico.

En la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 400°C (figura 21) se observan aglomerados irregulares de diferentes tamaños que están en el orden de los 0.44 hasta los 103µm y en los análisis de EDS se observan los picos del titanio y del oxígeno en una buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción los picos representativos del hierro esto debido al poco porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos representativos del cobre esto debido a que la muestra fue previamente recubierta con cobre para un mejor funcionamiento del equipo.

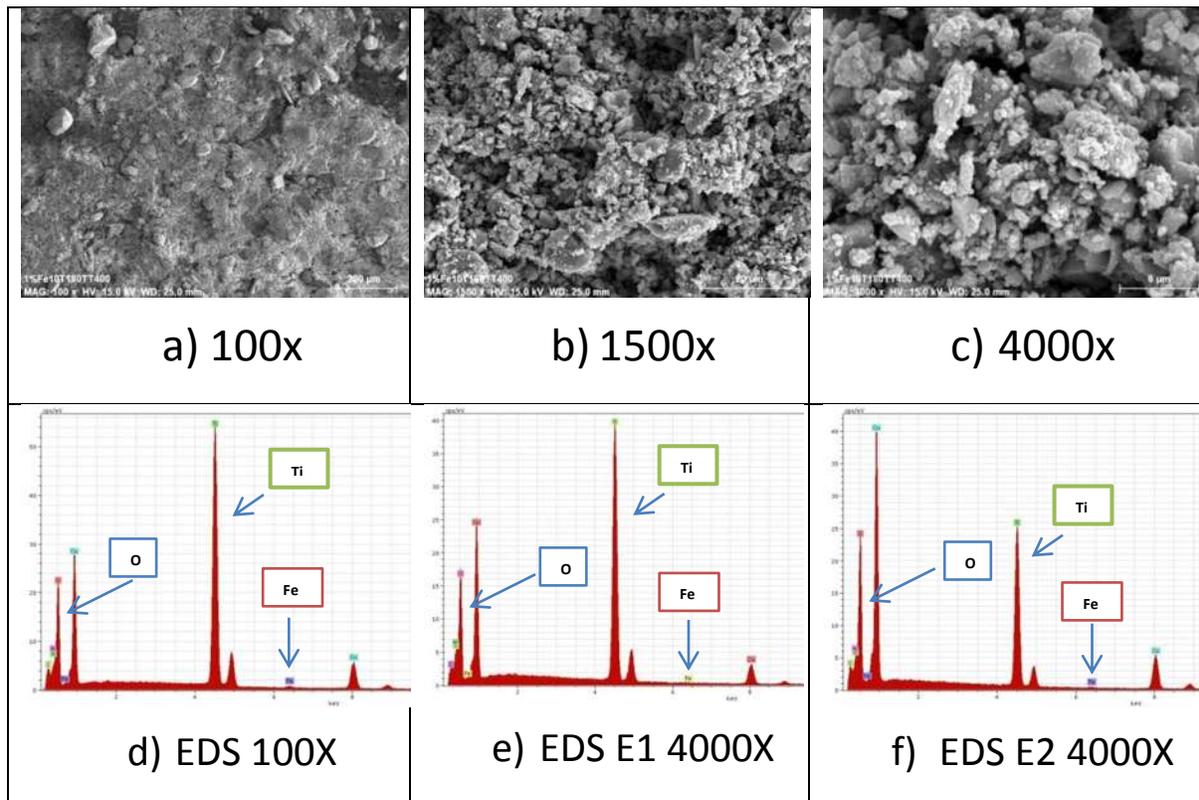


FIGURA 21.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 400°C.

En la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 500°C (figura 22) se observan aglomerados irregulares de diferentes tamaños que están en el orden de los 0.33 hasta los 94µm y en los análisis de EDS se observan los picos del titanio y del oxígeno en una buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción los picos representativos del hierro esto debido al poco porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos representativos del cobre esto debido a que la muestra fue previamente recubierta con cobre para un mejor funcionamiento del equipo.

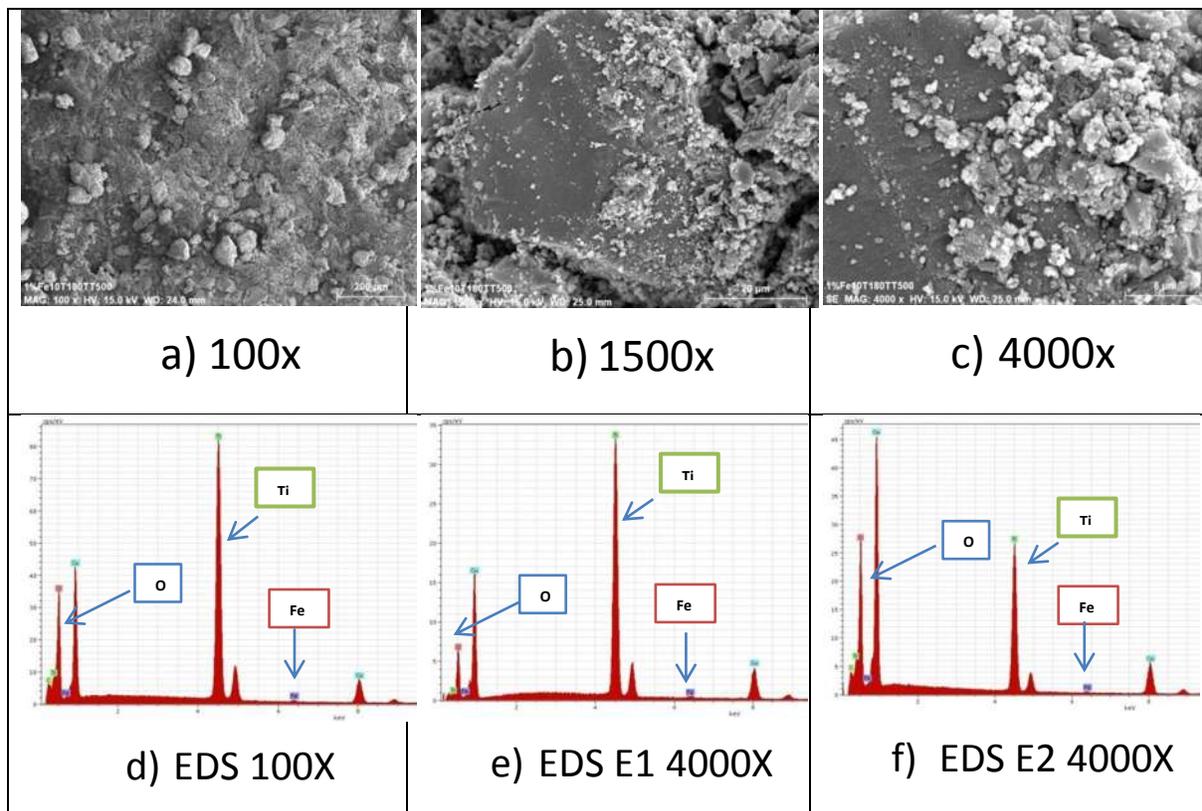


FIGURA 22.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 500°C.

En la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 600°C (figura 23) se observan aglomerados irregulares de diferentes tamaños que están en el orden de los 0.44 hasta los 97 μ m y en los análisis de EDS se observan los picos del titanio y del oxígeno en una buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción los picos representativos del hierro esto debido al poco porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos representativos del cobre esto debido a que la muestra fue previamente recubierta con cobre para un mejor funcionamiento del equipo.

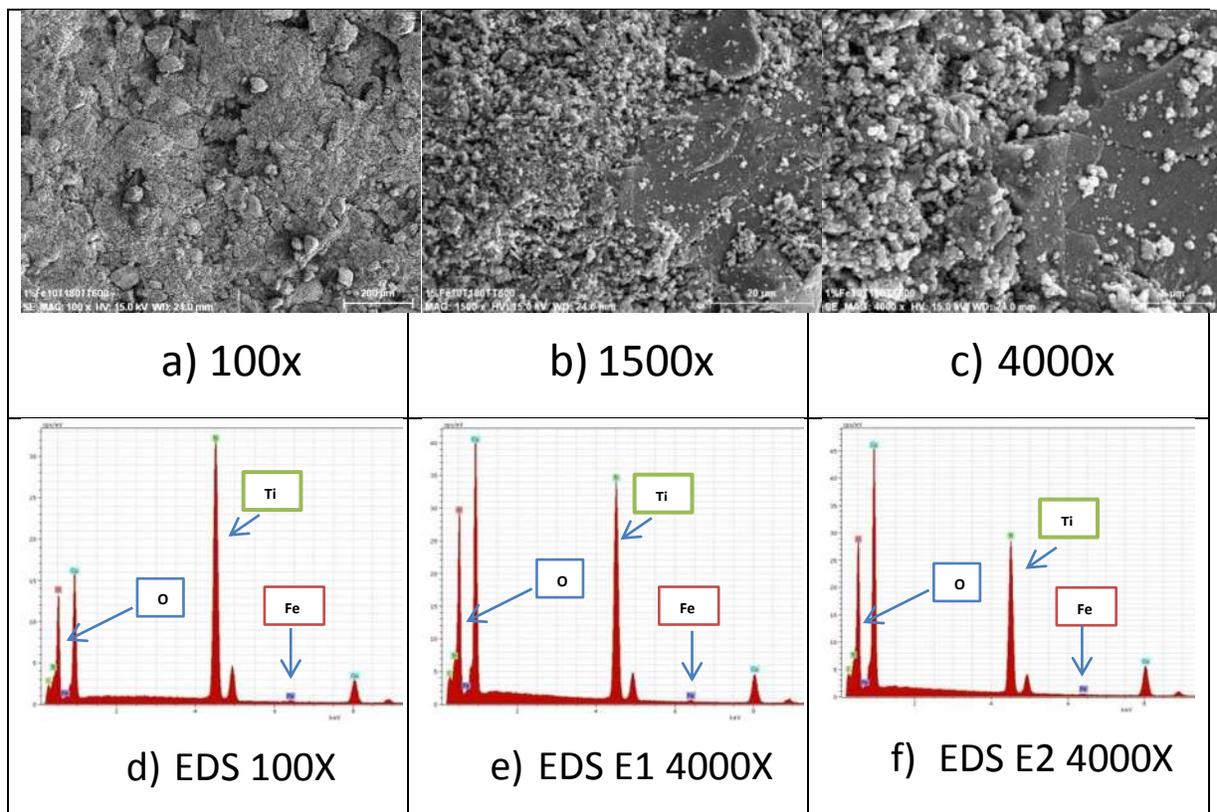


FIGURA 23.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10Ti180 con tratamiento térmico a 600°C.

En la muestra 1%Fe10Ti180 con tratamiento térmico a 700°C (figura 24) se observan aglomerados irregulares de diferentes tamaños que están en el orden de los 0.46 hasta los 127µm con respecto a los análisis de EDS se observan los picos del titanio y del oxígeno en una buena proporción y también se alcanza a apreciar en una baja proporción los picos representativos del hierro esto debido al poco porcentaje que se introdujo, también se logra visualizar los picos representativos del cobre esto debido a que la muestra fue previamente recubierta con cobre para un mejor funcionamiento del equipo.

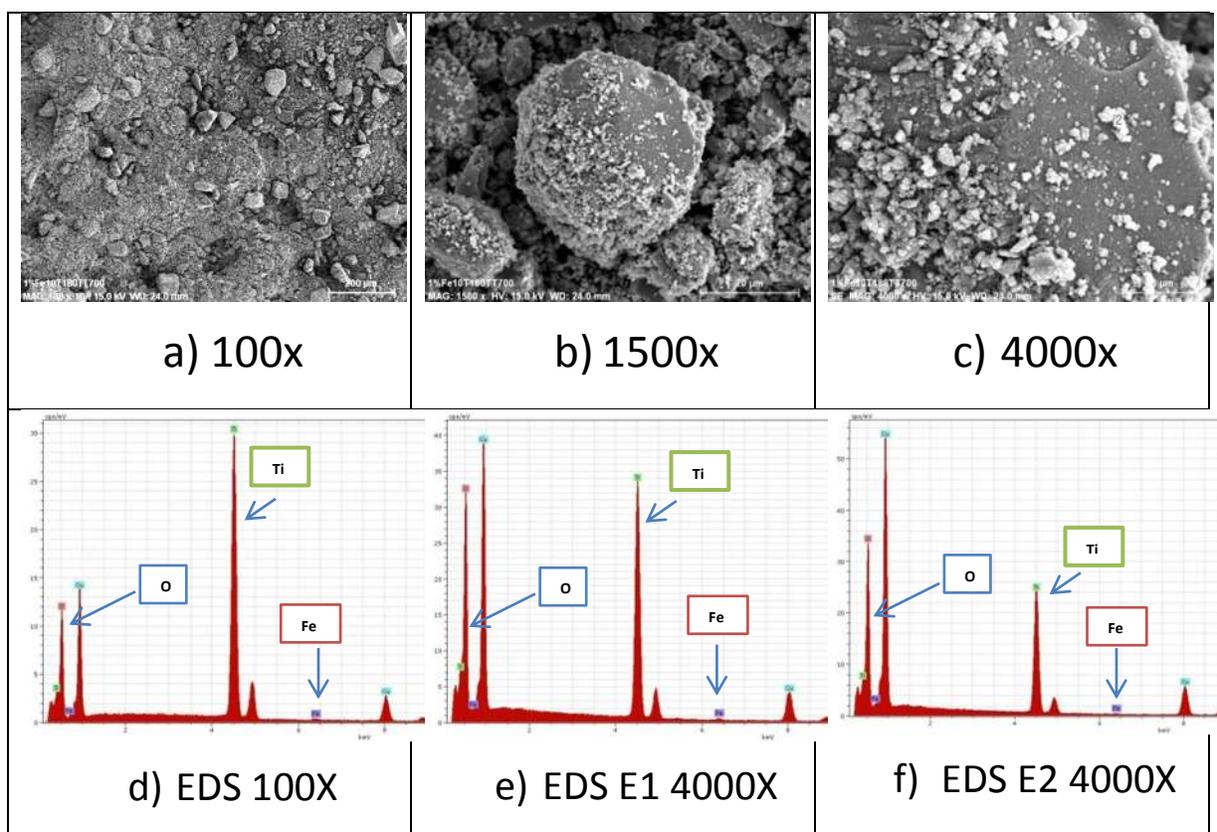


FIGURA 24.- Micrografías de SEM y EDS de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 700°C.

En las figuras 25, 26, 27, 28 y 29 se observan los mapeos de distribución de los elementos presentes a una resolución de 4000x de los compuestos al 1% hierro (1%Fe10T180) en sus diversos tratamientos térmicos; sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 400°C, con tratamiento térmico a 500°C, con tratamiento térmico a 600°C y con tratamiento térmico a 700°C respectivamente, para cada una de las muestras analizadas se observó un comportamiento similar en la distribución de los compuestos, en a) se muestra la distribución del titanio donde se observa una buena repartición en las muestras asentándose en las partes menos brillosas de la imagen, en b) se muestra la distribución del oxígeno donde se observa que se tiene una buena repartición en la muestra asentándose en las partes más brillosas de la imagen, en c) se muestra la distribución del hierro donde se observa la poca proporción pero repartido de una forma homogéneo y asentándose tanto en las partes

brillosas y no brillosas de la imagen, en d), e) y f) se muestra los patrones de mapeo del titanio, oxígeno y hierro respectivamente intensificando el color de distribución de cada una de estas, en g) se observa la distribución general del titanio, hierro y oxígeno en la muestra y en h) se observa la distribución del titanio y oxígeno ya que estos dos elementos forman la mayor parte de la muestra.

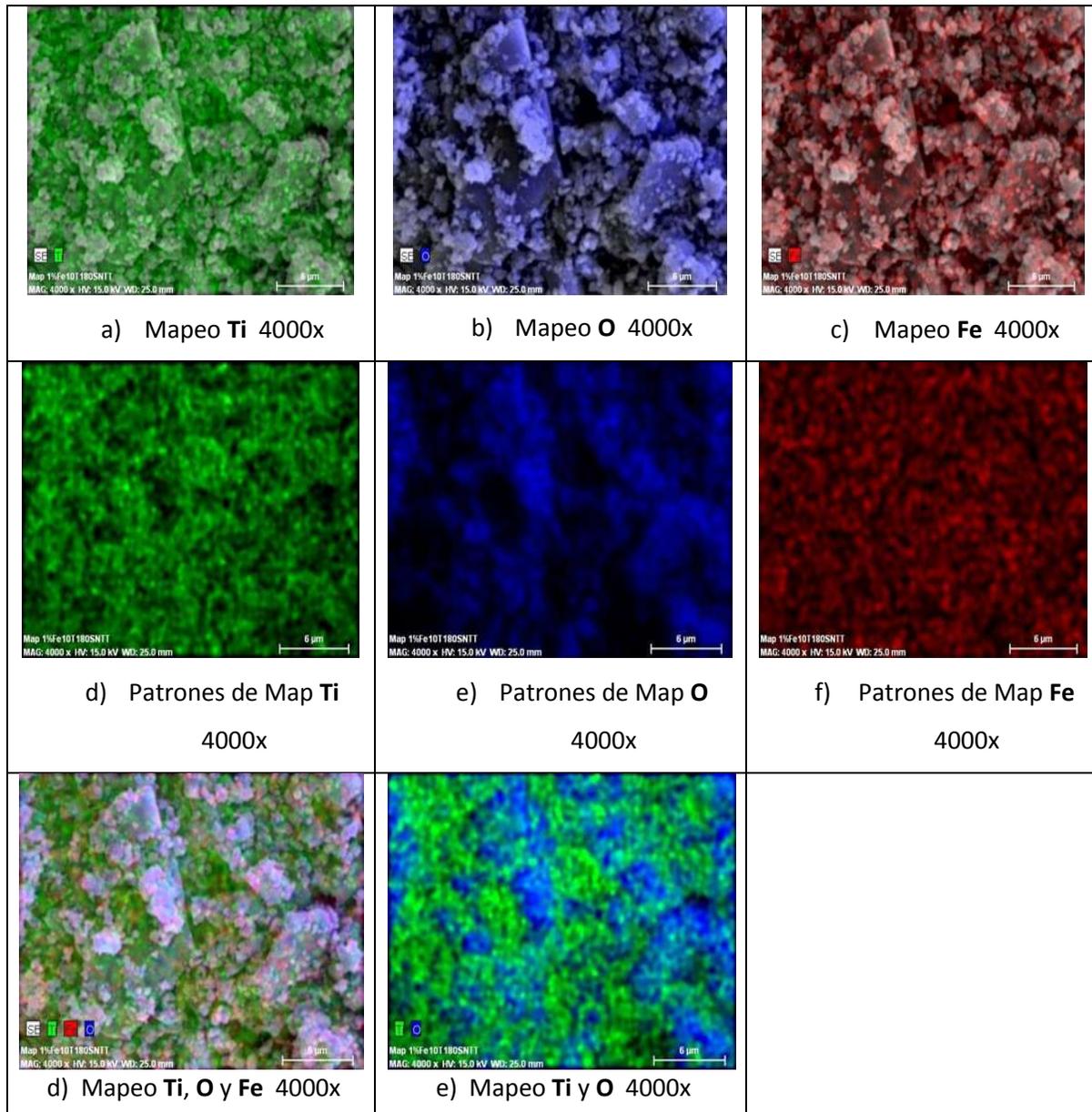


FIGURA 25.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 sin tratamiento térmico.

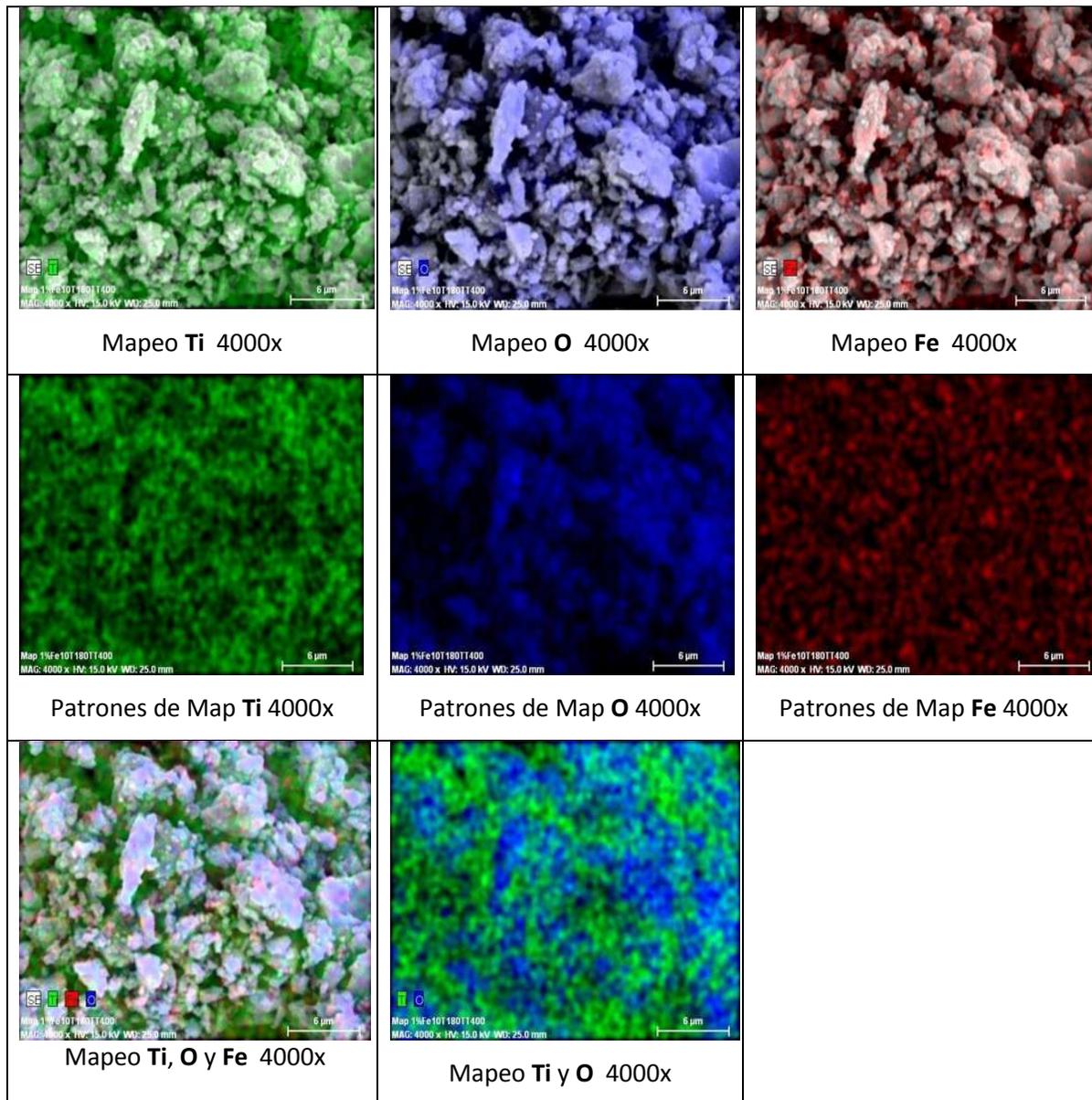


FIGURA 26.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 400°C.

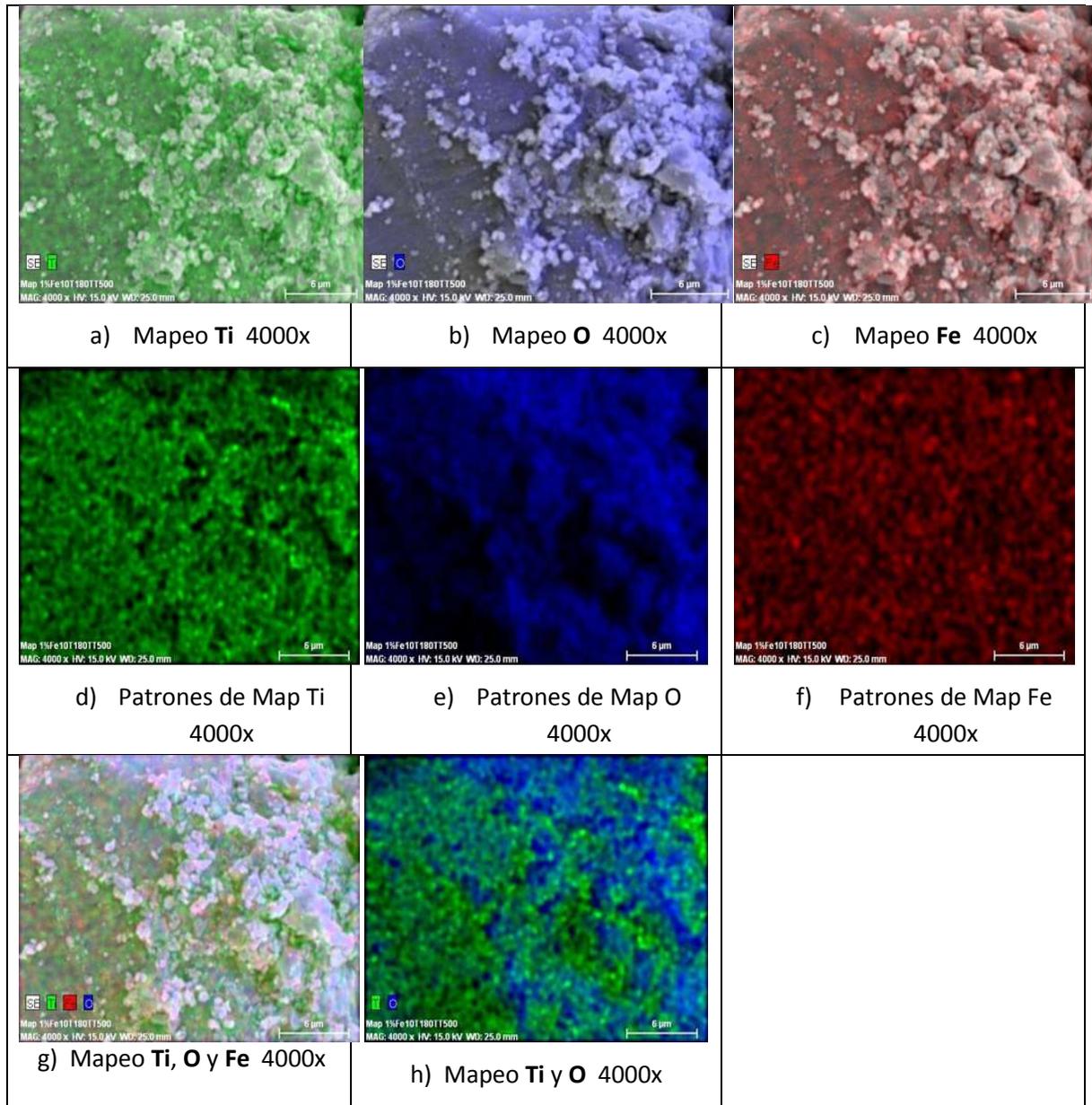


FIGURA 27.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 500°C.

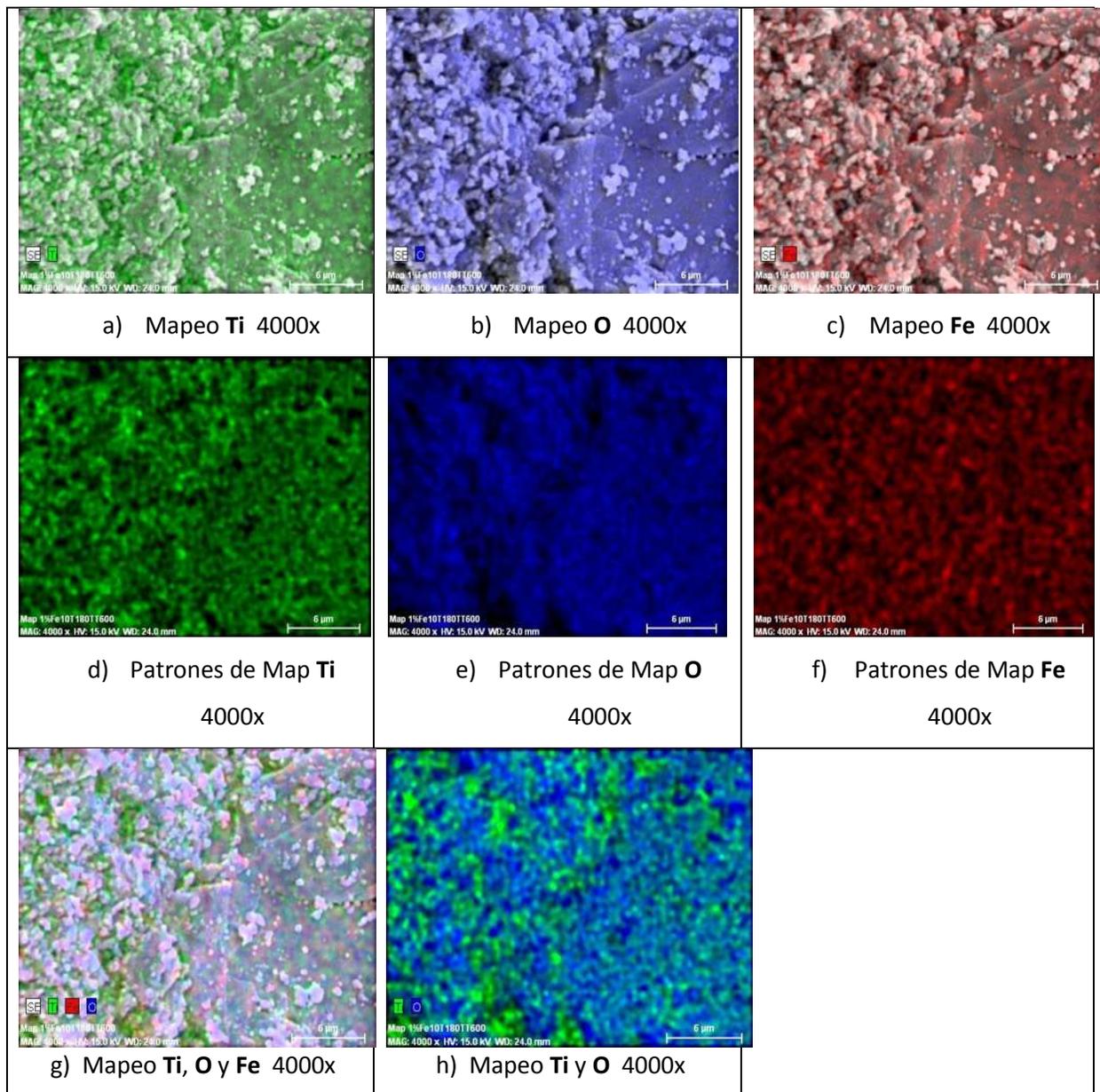


FIGURA 28.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 600°C.

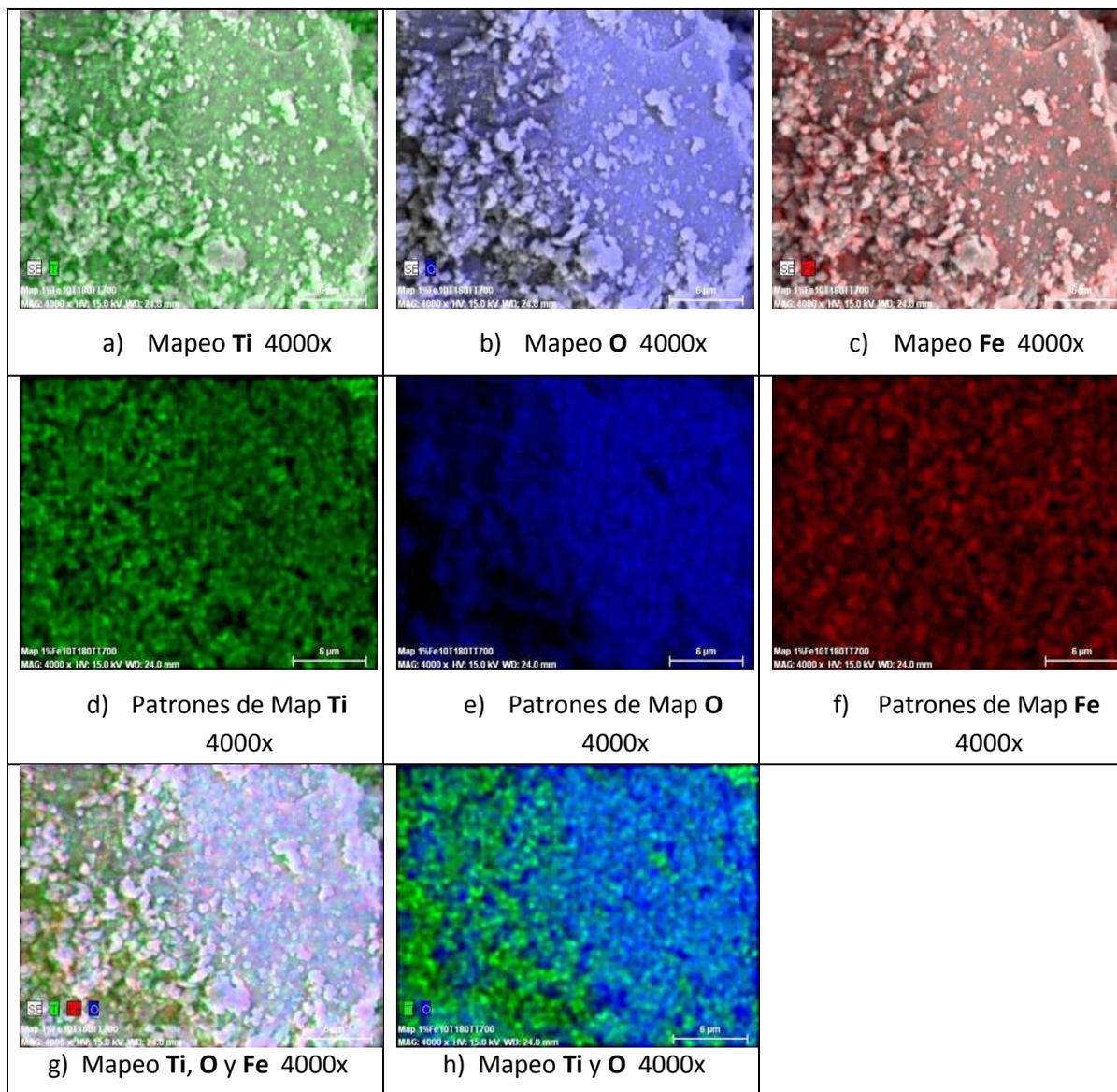


FIGURA 29.- Mapeos de distribución de elementos a 4000X de aumento de la muestra 1%Fe10T180 con tratamiento térmico a 700°C.

Estos tamaños y formas tan irregulares de aglomerados de los catalizadores se lo atribuimos al tipo de secado que se utilizó en la síntesis ya que en este no se tiene un control del crecimiento y tamaño de los aglomerados, también a que no se tuvo un control en el tamaño de las partículas mediante un tamizado. Respecto al análisis químico elemental EDS, se alcanza a apreciar la presencia del hierro en una baja proporción de la cual se aprecia distribuida en una forma homogénea de acuerdo los mapeos de distribución.

8.5.- ÁREA SUPERFICIAL (BET).

La determinación del área superficial se realiza con el fin de conocer que tanta área disponible tiene cada uno de los catalizadores sintetizados ya que de ésta dependerá que se tenga un mayor contacto para que se realicen los procesos de fotocatalisis heterogénea y se obtenga mayor generación de los radicales OH. Las tablas 5, 6, 7 y 8 muestran los resultados obtenidos de las muestras B10SN180, 1%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 0.05%Fe10T180 respectivamente.

Tabla 5.- Área Superficial especifica en m²/g de las muestras B10SN180.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
B10SN180 Sin Tratamiento térmico	251.00
B10SN180 Tratamiento térmico 400°C	170.35
B10SN180 Tratamiento térmico 500°C	94.95

Tabla 6.- Área Superficial especifica en m²/g de las muestras 1%Fe10T180.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
1%Fe10T180 Sin Tratamiento térmico	288.28
1%Fe10T180 Tratamiento térmico 400°C	169.70
1%Fe10T180 Tratamiento térmico 500°C	134.86
1%Fe10T180 Tratamiento térmico 600°C	53.79
1%Fe10T180 Tratamiento térmico 700°C	10.32

Tabla 7.- Área Superficial especifica en m²/g de las muestras 0.25%Fe10T180.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
0.25%Fe10T180 Sin Tratamiento térmico	259.04
0.25%Fe10T180 Tratamiento térmico 400°C	170.01
0.25%Fe10T180 Tratamiento térmico 500°C	105.65
0.25%Fe10T180 Tratamiento térmico 600°C	33.18

Tabla 8.- Área Superficial específica en m²/g de las muestras 0.05%Fe10T180.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
0.05%Fe10T180 Sin Tratamiento térmico	253.55
0.05%Fe10T180 Tratamiento térmico 400°C	165.69
0.05%Fe10T180 Tratamiento térmico 500°C	103.50
0.05%Fe10T180 Tratamiento térmico 600°C	14.80

Los resultados de área superficial específica de los catalizadores se grafican en la figura 30 donde se puede observar que los valores de área van disminuyendo conforme aumenta el valor de la temperatura de calcinación teniendo una disminución drástica de las muestras tratadas después de los 500°C lo cual puede estar ocurriendo debido a una sinterización de los catalizadores debido a las altas temperaturas empleadas, se obtienen valores relativamente altos para los catalizadores que no se trataron térmicamente teniendo un valor de hasta 288.3 m²/g para el catalizador 1%Fe10T180 sin tratamiento térmico y un valor de 10.3m²/g del catalizador 1%Fe10T180 tratado térmicamente a 700°C, También se puede observar un ligero aumento de área superficial de las muestras analizadas sin tratamiento térmico conforme se aumentó el porcentaje de hierro.

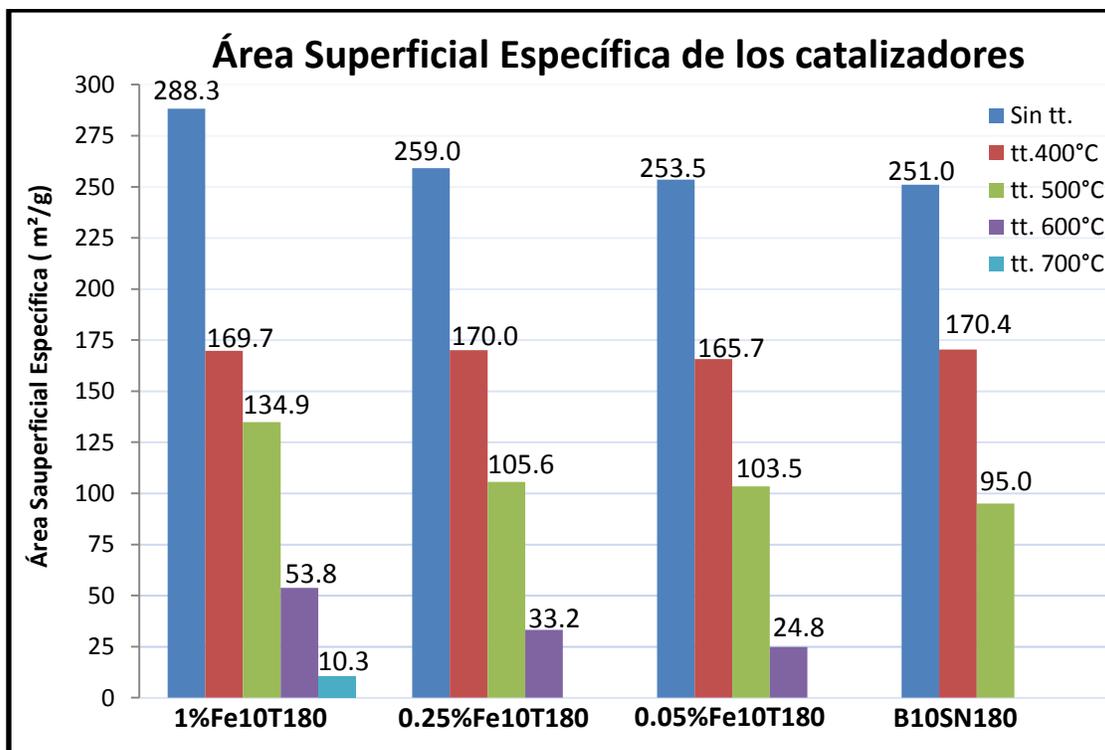


FIGURA 30.- Graficas de área superficial específica de los catalizadores con sus diversos tratamientos térmicos.

Estos valores altos de área superficial que se muestran en los catalizadores se deben a las condiciones de síntesis que se dan en el reactor de microondas ya que a la temperatura empleada de 180°C se registran condiciones críticas de presión.

8.6.- ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA

En las figuras 31, 32, 33 y 34 se muestran los gráficos de reflectancia difusa para las muestras B10SNT180, 0.05%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 1%Fe10T180 respectivamente, donde se puede observar que no existe diferencia considerable en los espectros obtenidos para las muestras sin dopar (B10SN180) con sus diversos tratamientos térmicos analizados (figura 32), también se observa que la introducción del catión dopante Fe crea niveles de energía dentro del salto de banda, responsables del desplazamiento hacia el rojo del espectro visible, también podemos observar que los espectros obtenidos de las muestras dopadas al 0.05% hierro, 0.25% hierro y 1% hierro (figuras 32, 33, 34 respectivamente), muestran ciertas diferencias en la posición y la forma de las transiciones electrónicas debido al cambio en la temperatura de calcinación, de los cuales destaca el aumento al rango visible de los 500°C a los 600°C y de los 600°C a los 700°C de tratamiento térmico. Este aumento de adsorción hacia el visible de los 500°C a los 600°C se puede estar dando debido a que el TiO₂ es capaz de dispersar de forma homogénea altos contenidos de hierro cuando la temperatura no supera los 550°C sin embargo, una vez superado los 550°C el hierro comienza a migrar a la superficie del TiO₂ [8] el hecho de que el hierro se encuentre en la superficie del catalizador provoca que el catalizador aumente la absorción del visible. Con lo que respecta al aumento de los 600°C a los 700°C se puede estar dando debido al cambio de tener solamente la fase cristalina anatasa a tener una combinación de fases entre anatasa y rutilo, ya que la fase cristalina rutilo presenta un menor bandgap de energía que la fase cristalina anatasa, el aumento en la absorción en el rango del visible con el aumento de temperatura de calcinación podría ser atribuido a transiciones que implican nuevos estados superficiales o defectos de red [94].

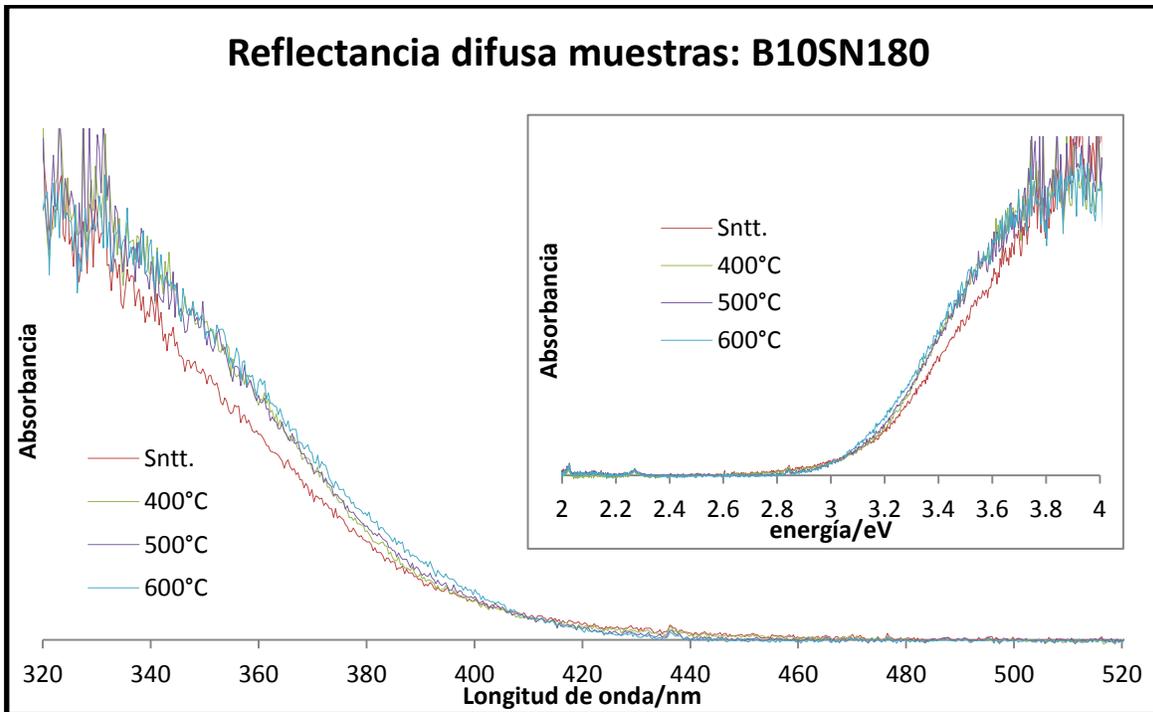


FIGURA 31.- Reflectancia difusa de las muestras B10SN180.

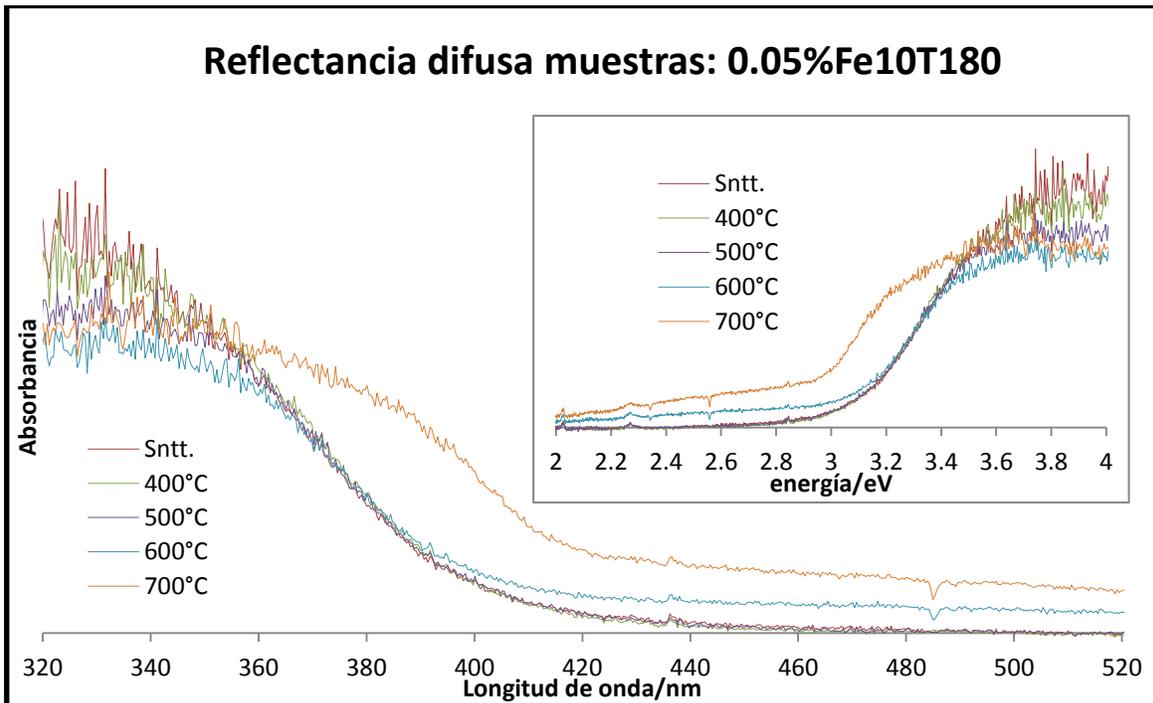


FIGURA 32.- Reflectancia difusa de las muestras 0.05%Fe10T180.

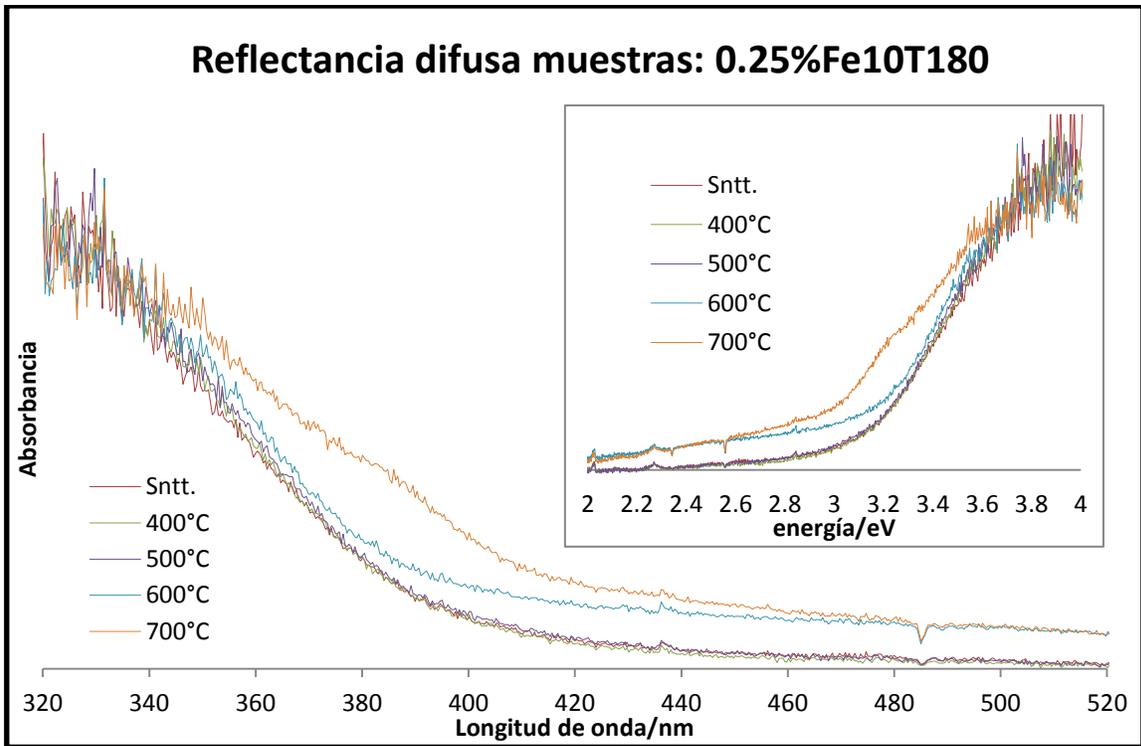


FIGURA 33.- Reflectancia difusa de las muestras 0.25%Fe10T180.

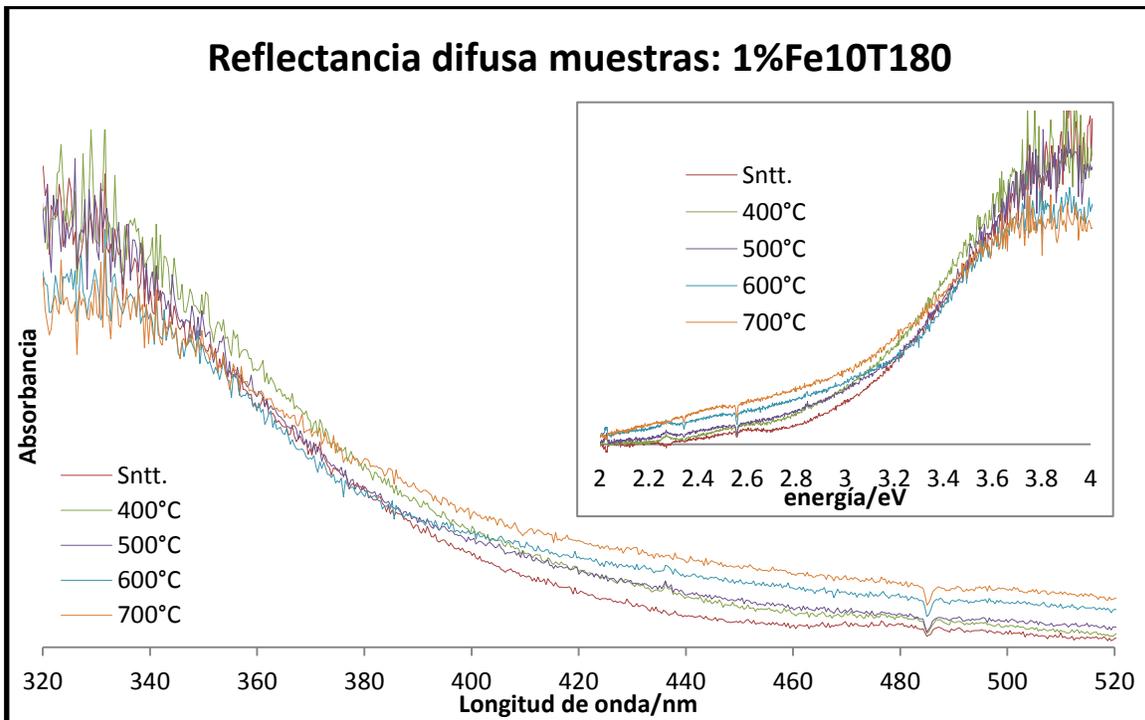


FIGURA 34.- Reflectancia difusa de las muestras 1%Fe10T180.

En la figura 35 se observan las gráficas de reflectancia difusa para los catalizadores B10SN180, 0.05%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 1%Fe10T180 que fueron tratados térmicamente a 600°C. Al analizar la influencia del porcentaje de hierro a 600°C (a esta temperatura se encontró la mejor cristalinidad de la fase anatasa), se observa un aumento gradual al rango visible a medida que aumenta el contenido de hierro, este hecho podría ser debido a la acumulación de capas ricas en hierro sobre la superficie del catalizador ya que a los 600°C el hierro pudiera estar en mayor proporción en la superficie del catalizador.

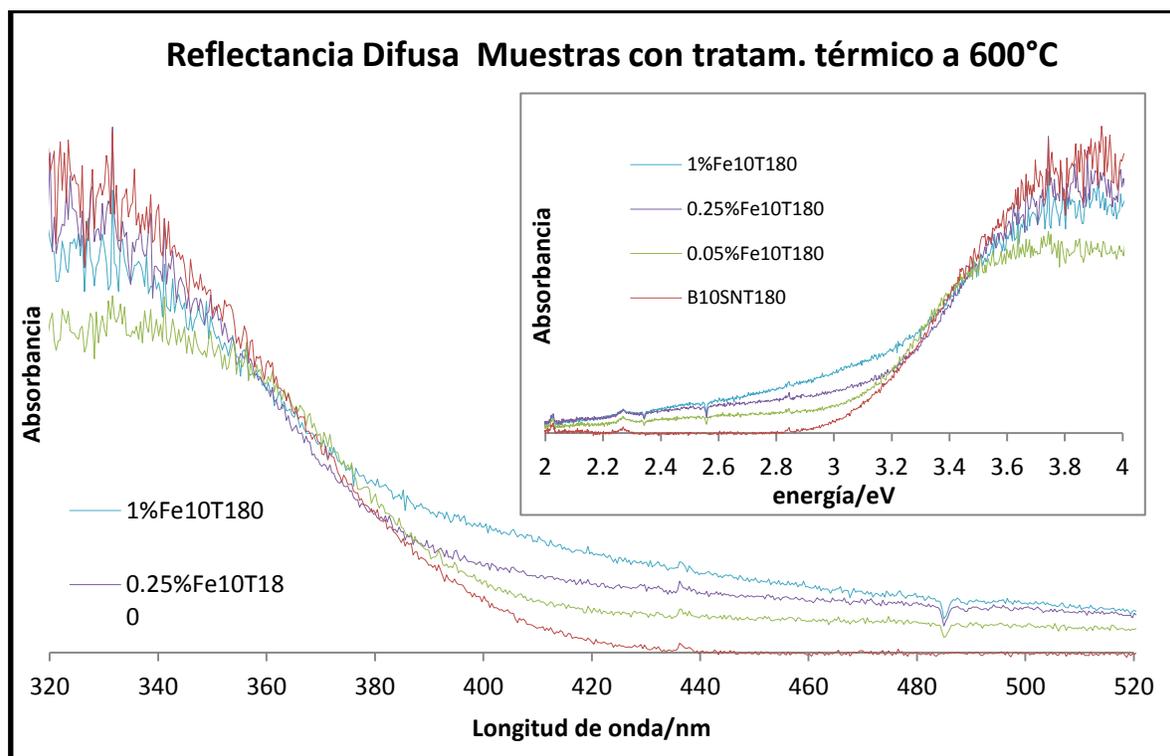


FIGURA 35.- Reflectancia difusa de los catalizadores tratados térmicamente a 600°C

8.7.- ACTIVIDAD CATALÍTICA

En las figuras 36, 37 y 38. Se muestra cómo va cambiando la coloración de la solución de azul ácido nueve al paso del tiempo en el reactor de Luz UV-A de las muestras 1%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 0.05%Fe10T180 respectivamente.

En la figura 36 se muestran las decoloraciones de las muestras 1%Fe10T180 donde se puede observar que no se tiene un cambio de coloración representativa para las muestras con la excepción de la muestra sin tratamiento térmico la cual si se nota la decoloración del azul hasta transparente esto debido a la gran adsorción que tuvo en la zona oscura.

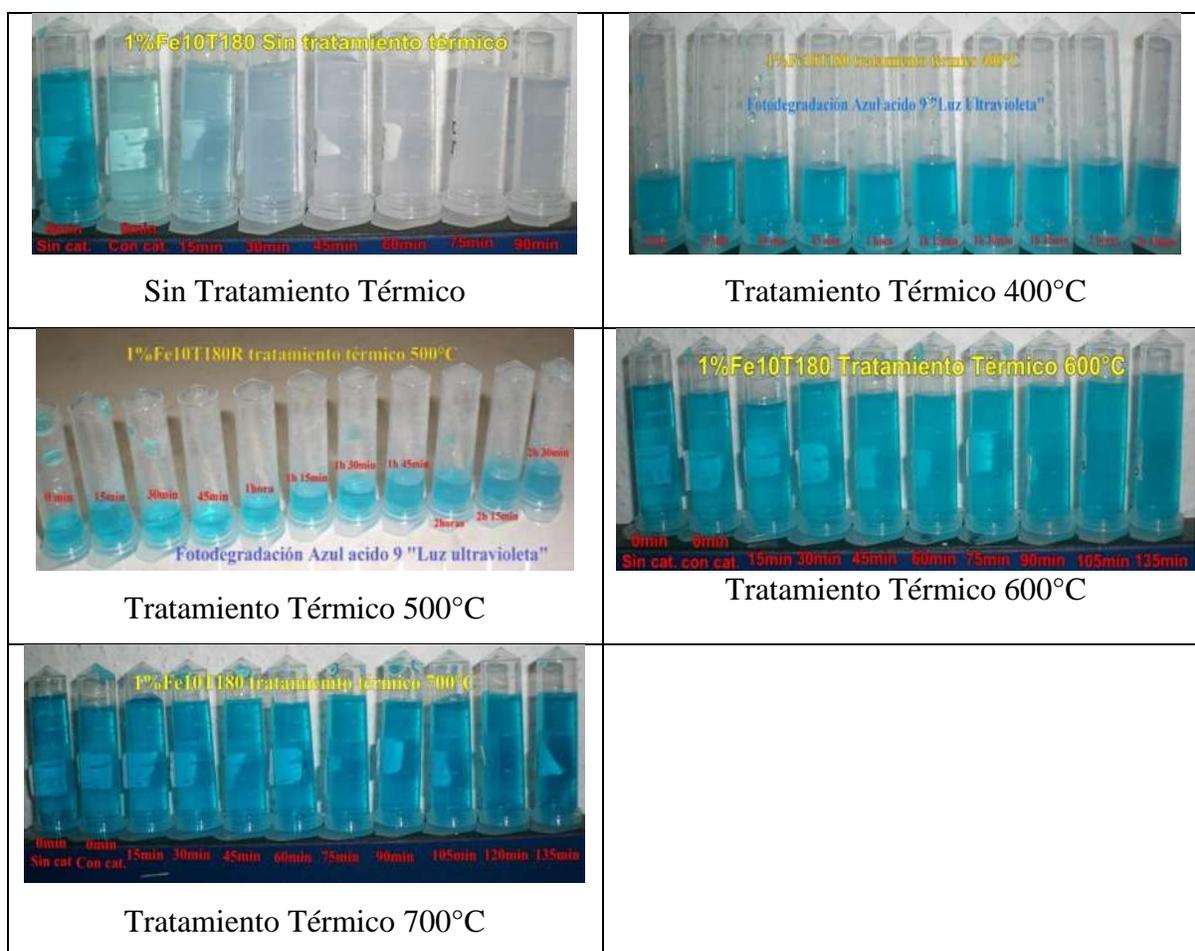


FIGURA 36.- Decoloración del AA9 con las muestras 1%Fe10T180.

En la figura 37 se muestran las decoloraciones de las muestras 0.25%Fe10T180 donde se puede observar que algunas muestras si presentan decoloración completa como las tratadas

térmicamente a 400°C y 500°C y algunas no muestran decoloración completa a los 120min de reacción como las muestras tratadas térmicamente a 600°C y 700°C.

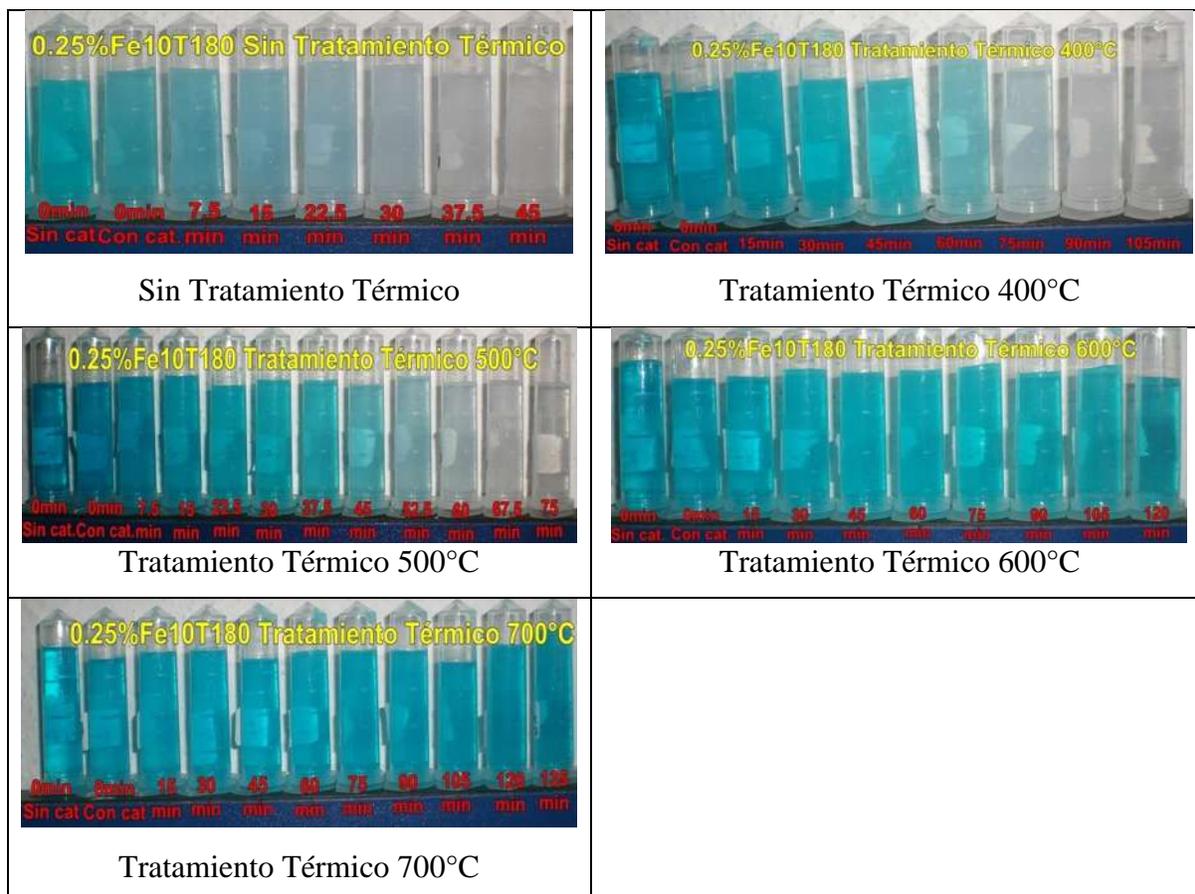


FIGURA 37.- Decoloración del AA9 con las muestras 0.25%Fe10T180.

En la figura 38 se muestran las decoloraciones de las muestras 0.05%Fe10T180 donde se puede observar que algunas muestras si presentan decoloración completa como las tratadas térmicamente a 400°C y 500°C y algunas no muestran decoloración completa a los 120min de reacción como las muestras tratadas térmicamente a 600°C y 700°C.

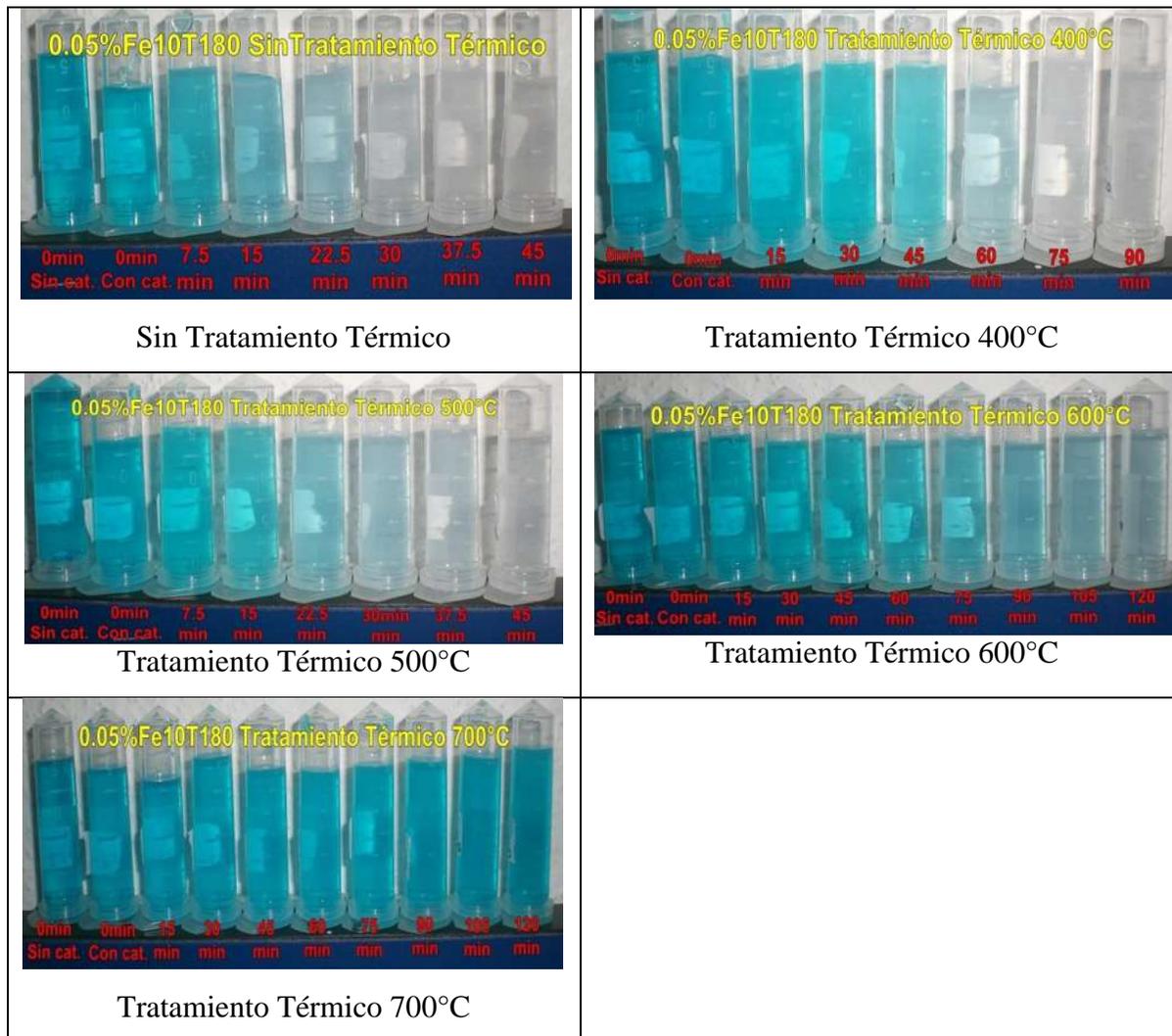


FIGURA 38.- Decoloración del AA9 con las muestras 0.05%Fe10T180.

DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AA9.

En las figuras 39, 40 y 41 se muestran las gráficas de C/Co vs el tiempo en minutos de la degradación del colorante azul ácido nueve (AA9) de las muestras 1%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 0.05%Fe10T180 respectivamente. Con el fin de determinar el efecto de adsorción del colorante sobre el catalizador se dejó una zona oscura de 40 minutos para que se diera el equilibrio adsorción-desorción. Posterior a éste proceso se inició la irradiación del catalizador y se determinó la concentración en solución del colorante AA9.

Los resultados de degradación reportados en cada compuesto se comparan con el TiO₂ blanco (B10SN180) sintetizado a las mismas condiciones de las demás compuestos y tratado térmicamente a 400 °C, en éste, se observa que el proceso de adsorción remueve el 8% de colorante en solución y logra la descomposición del colorante en 90 minutos.

Para el catalizador 1%Fe10T180 (figura 39) el cual fue dopado al 1% hierro se observan los siguientes resultados; Sin tratamiento térmico se observa una adsorción del colorante sobre el catalizador del orden del 94% en los primeros 10 minutos, manteniéndose prácticamente constante a lo largo de la denominada zona oscura, lo cual indica que ya se alcanzó el equilibrio de adsorción-desorción; La descomposición del colorante se logró a los 60 minutos, obteniéndose un catalizador libre de pigmentación, lo cual indica que se alcanzó la eliminación total del colorante tanto en la solución como en la superficie del catalizador. Para el compuesto con el tratamiento térmico de 400 °C, se observó una adsorción del orden 5%, y la degradación que se alcanzó a 135 minutos de irradiación fue del orden del 30%. El compuesto tratado térmicamente a 500°C no presentó adsorción en la zona oscura y logró descomponer el 45% de colorante en 135 minutos de irradiación. El compuesto tratado térmicamente a 600°C, adsorbió el 10% de colorante y degradó el 75% de colorante en 135 minutos, mientras que el compuesto tratado térmicamente a 700 °C, no tuvo adsorción y su remoción fue de 30% en 135 minutos. Para éste catalizador, el efecto de adsorción presente en la muestra sin tratamiento térmico, contribuye con la velocidad de descomposición del colorante, a pesar de tener baja cristalinidad.

En forma general para éste compuesto la cristalinidad parece ser el efecto más importante en el proceso de descomposición del colorante, lo cual se observa que al incrementar la

temperatura de tratamiento es más cristalina la muestra y tiene un mayor efecto fotocatalítico. Sin embargo, ésta correlación de cristalinidad efecto fotocatalítico, tiene un límite ya que a 700 °C a pesar de ser muy cristalina la muestra, se presenta ya la fase rutilo de TiO₂ y la migración del hierro hacia la superficie, lo que hace que el compuesto tenga un ancho de banda bajo y el proceso de recombinación sea importante, por lo que su eficiencia de degradación disminuya.

Con respecto a las cinéticas de reacción propuestas para predecir el comportamiento de descomposición del colorante se observa en la figura 42 y la tabla 9, que para los catalizadores tratados térmicamente a 400 °C y 500 °C, se presenta un pseudo orden cero de reacción, lo que implica que el catalizador no es capaz de generar mayor cantidad de pares electrón-hueco. Para el tratamiento térmico de 600 °C se observa un pseudo medio orden de reacción, lo cual implica que el proceso de recombinación limita el aprovechamiento de los fotones, y para el tratamiento térmico de 700 °C se presenta un pseudo primer orden de reacción, lo cual implica que el catalizador es capaz de aceptar mayor cantidad de fotones y generar mayor cantidad de pares electrón-hueco.

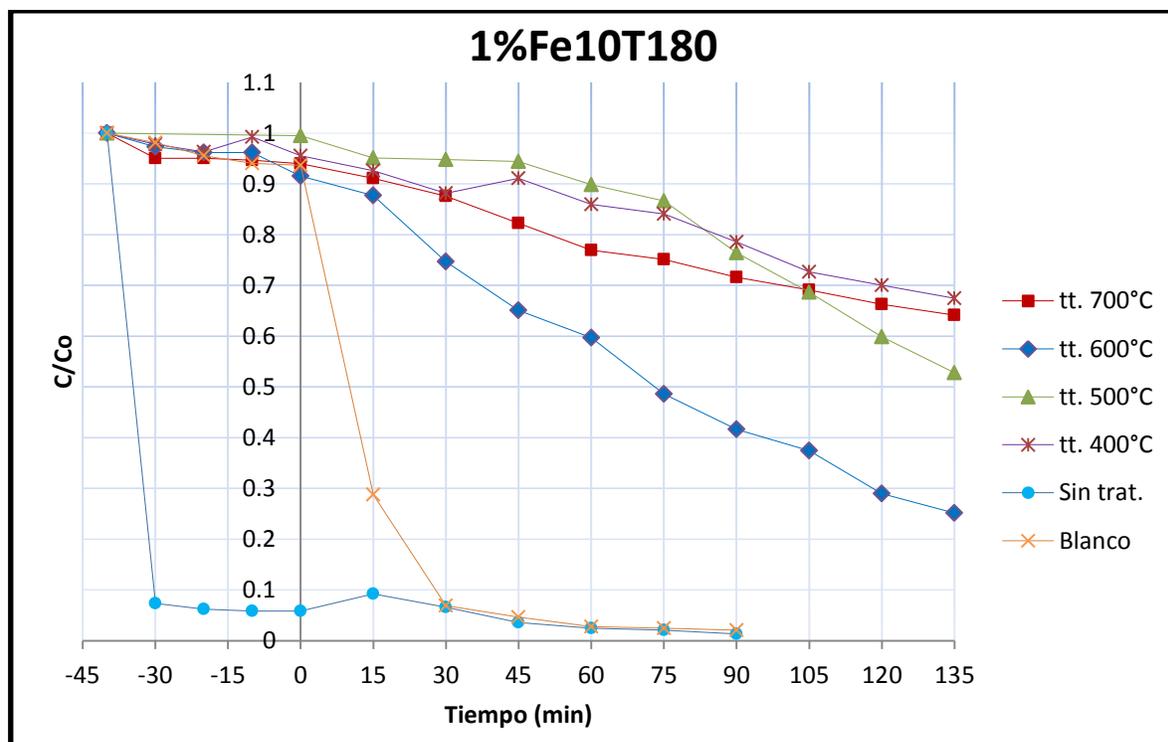


FIGURA 39.- Gráficas de degradación del AA9 con los catalizadores 1%Fe10T180.

Para el catalizador 0.25%Fe10T180 (figura 40) el cual tiene un porcentaje de hierro de 0.25% se observan los siguientes resultados; Sin tratamiento térmico se observa una adsorción del colorante sobre el catalizador del orden del 44% en los primeros 10 minutos, manteniéndose prácticamente constante a lo largo de la denominada zona oscura, lo cual indica que ya se alcanzó el equilibrio de adsorción-desorción; La descomposición del colorante se logró a los 60 minutos, obteniéndose un catalizador libre de pigmentación, lo cual indica que se alcanzó la eliminación total del colorante tanto en la solución como en la superficie del catalizador. Para el compuesto con el tratamiento térmico de 400 °C, se observó que no tuvo una adsorción, y la degradación del colorante se llevó a cabo a los 105 minutos de irradiación. El compuesto tratado térmicamente a 500°C no presentó adsorción en la zona oscura y logró descomponer el 100% de colorante a los 60 minutos de irradiación. El compuesto tratado térmicamente a 600°C, no presentó adsorción del colorante y degradó en el orden del 65% de colorante en 120 minutos, mientras que el compuesto tratado térmicamente a 700 °C, tuvo una adsorción del 2% del colorante y su remoción fue alrededor del 12% en 120 minutos. Para éste catalizador, el efecto de adsorción presente en la muestra sin tratamiento térmico, contribuye con la velocidad de descomposición del colorante, a pesar de tener baja cristalinidad.

En forma general para éste compuesto la cristalinidad parece ser el efecto más importante en el proceso de descomposición del colorante, lo cual se observa que al incrementar la temperatura de tratamiento es más cristalina la muestra y tiene un mayor efecto fotocatalítico, con la excepción del catalizador tratado a 600°C ya que presenta una buena cristalinidad pero a esta temperatura el catalizador aumenta la absorción del visible considerablemente por el efecto de migración del hierro a la superficie lo que provoca que el efecto de recombinación predomine y tenga una eficiencia más baja que las tratadas térmicamente a 400 y 500°C. Sin embargo, ésta correlación de cristalinidad efecto fotocatalítico, tiene un límite ya que a 700 °C a pesar de ser muy cristalina la muestra, se presenta ya la fase rutilo de TiO_2 lo que hace que el compuesto tenga un ancho de banda bajo y el proceso de recombinación sea importante, por lo que su eficiencia de degradación disminuya.

Con respecto a las cinéticas de reacción propuestas para predecir el comportamiento de descomposición del colorante se observa en la figura 43 y la tabla 10, que para los catalizadores tratados térmicamente a 400 °C y 500 °C, se presenta un pseudo medio orden de reacción, lo cual implica que el proceso de recombinación limita el aprovechamiento de los fotones lo que implica que el catalizador no es capaz de generar mayor cantidad de pares electrón-hueco. Para el tratamiento térmico de 600 °C se observa un pseudo orden cero de reacción, lo que implica que el catalizador no es capaz de generar mayor cantidad de pares electrón-hueco, y para el tratamiento térmico de 700 °C se presenta un pseudo primer orden de reacción, lo cual implica que el catalizador es capaz de aceptar mayor cantidad de fotones y generar mayor cantidad de pares electrón-hueco.

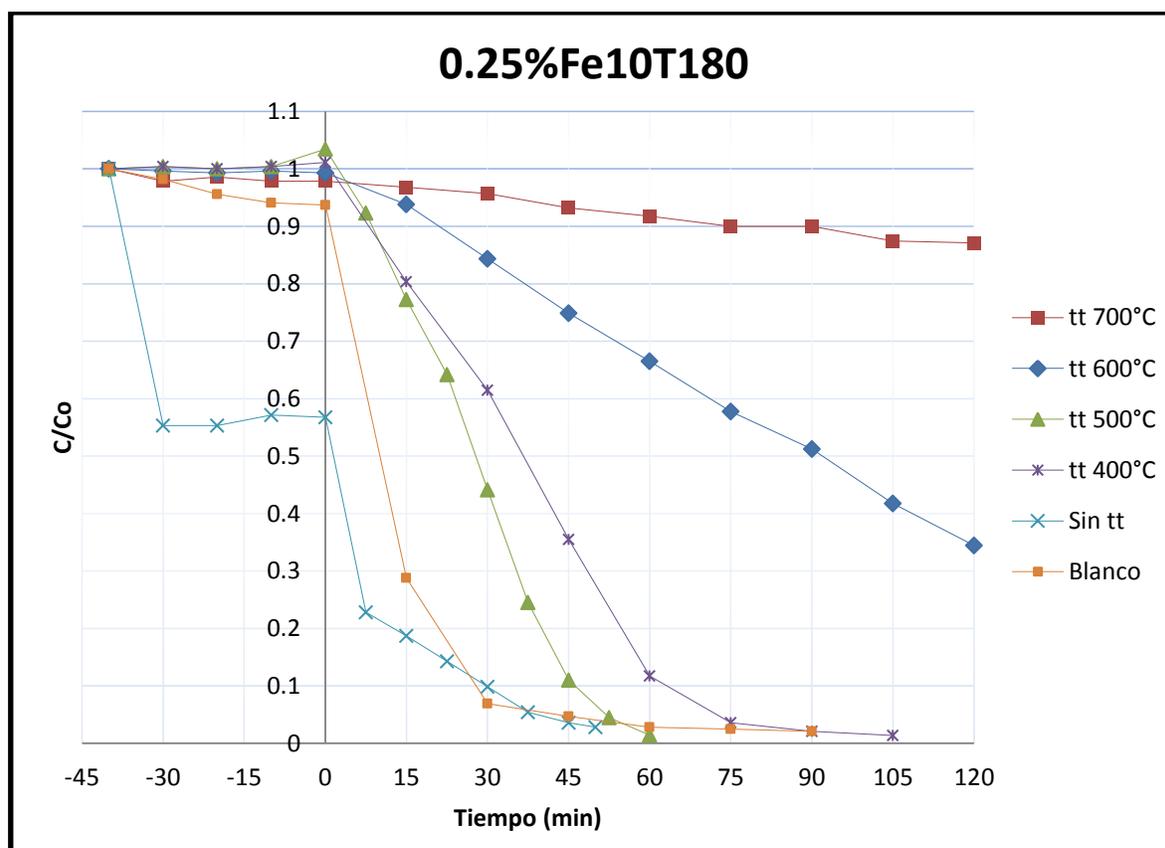


FIGURA 40.- Gráficas de degradación del AA9 con los catalizadores 0.25%Fe10T180.

Para el catalizador 0.05%Fe10T180 (figura 41) el cual tiene un porcentaje de hierro de 0.05% se observan los siguientes resultados; Sin tratamiento térmico se observa una

adsorción del colorante sobre el catalizador del orden del 17% en los primeros 10 minutos, manteniéndose prácticamente constante a lo largo de la denominada zona oscura, lo cual indica que ya se alcanzó el equilibrio de adsorción-desorción; La descomposición del colorante se logró a los 60 minutos, obteniéndose un catalizador libre de pigmentación, lo cual indica que se alcanzó la eliminación total del colorante tanto en la solución como en la superficie del catalizador. Para el compuesto con el tratamiento térmico de 400 °C, se observó que no tuvo una adsorción, y la degradación del colorante se llevó a cabo a los 75 minutos de irradiación. El compuesto tratado térmicamente a 500°C no presentó adsorción en la zona oscura y logró descomponer el 100% de colorante a los 45 minutos de irradiación. El compuesto tratado térmicamente a 600°C, no presentó adsorción del colorante y degradó en el orden del 96% de colorante en 120 minutos, mientras que el compuesto tratado térmicamente a 700 °C, tuvo una adsorción del 3% del colorante y su remoción fue alrededor del 12% en 120 minutos.

En forma general para éste compuesto la cristalinidad parece ser el efecto más importante en el proceso de descomposición del colorante, lo cual se observa que al incrementar la temperatura de tratamiento es más cristalina la muestra y tiene un mayor efecto fotocatalítico, con la excepción del catalizador tratado a 600°C ya que presenta una buena cristalinidad pero a esta temperatura el catalizador aumenta la absorción del visible considerablemente por el efecto de migración del hierro a la superficie, lo que provoca que el efecto de recombinación predomine y tenga una eficiencia más baja que las muestras tratadas térmicamente a 400 y 500°C. Sin embargo, ésta correlación de cristalinidad efecto fotocatalítico, tiene un límite ya que a 700 °C a pesar de ser muy cristalina la muestra, se presenta ya la fase rutilo de TiO_2 lo que hace que el compuesto tenga un ancho de banda bajo y el proceso de recombinación sea importante, por lo que su eficiencia de degradación disminuya.

Con respecto a las cinéticas de reacción propuestas para predecir el comportamiento de descomposición del colorante se observa en la figura 44 y la tabla 11, que para los catalizadores tratados térmicamente a 400 °C y 600 °C, se presenta un pseudo medio orden de reacción, lo cual implica que el proceso de recombinación limita el aprovechamiento de los fotones lo que implica que el catalizador no es capaz de generar mayor cantidad de

pares electrón-hueco. Para el tratamiento térmico de 700 °C se observa un pseudo orden cero de reacción, lo que implica que el catalizador no es capaz de generar mayor cantidad de pares electrón-hueco, y para el tratamiento térmico de 500 °C se presenta un pseudo primer orden de reacción, lo cual implica que el catalizador es capaz de aceptar mayor cantidad de fotones y generar mayor cantidad de pares electrón-hueco.

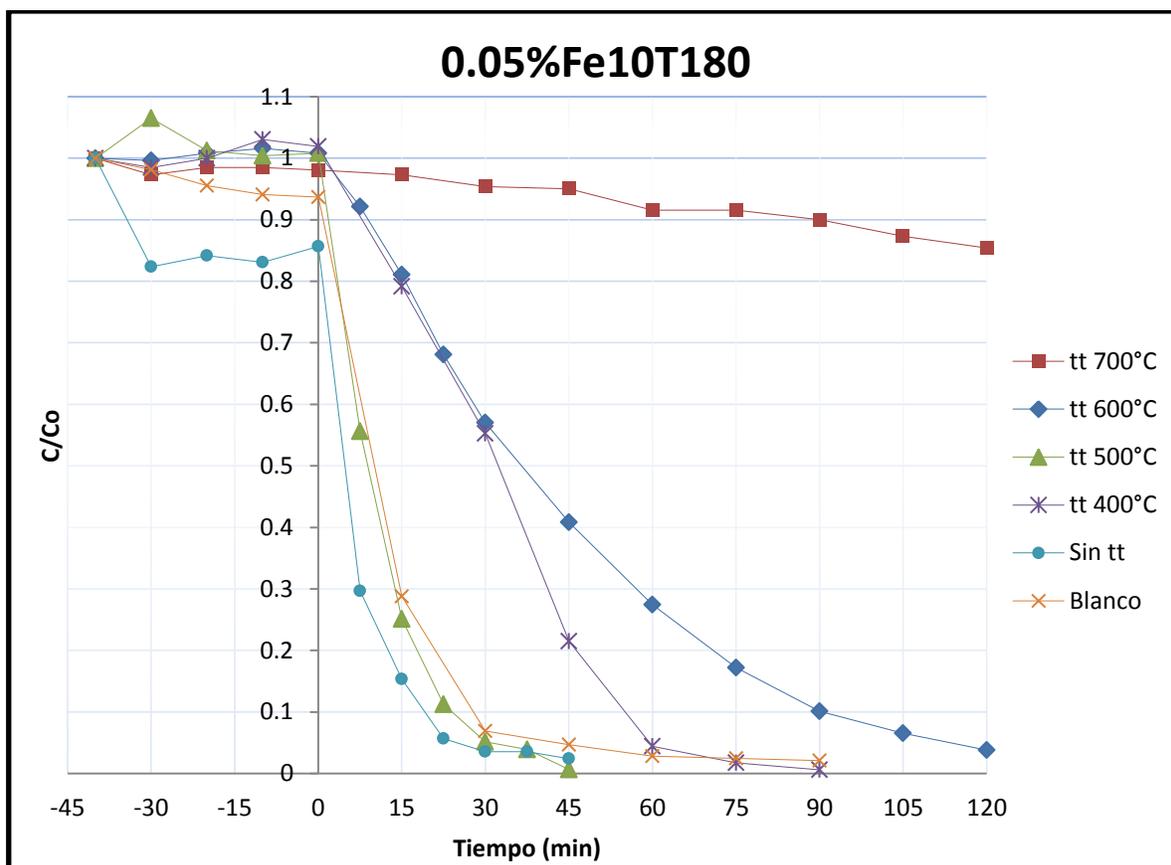


FIGURA 41.- Gráficas de degradación del AA9 con los catalizadores 0.05%Fe10T180.

MODELOS CINETICOS.

Los datos de absorbancia obtenidos durante la degradación del AA9 fueron graficados proponiendo tres modelos cinéticos: pseudo orden cero, pseudo primer orden y pseudo medio orden con el fin de realizar una comparación y ver a qué modelo cinético ajusta más las degradaciones del colorante AA9 de cada muestra preparada. En las figuras 42, 43 y 44 se muestra el ajuste de estos tres modelos para las muestras 1%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 0.05%Fe10T180 respectivamente.

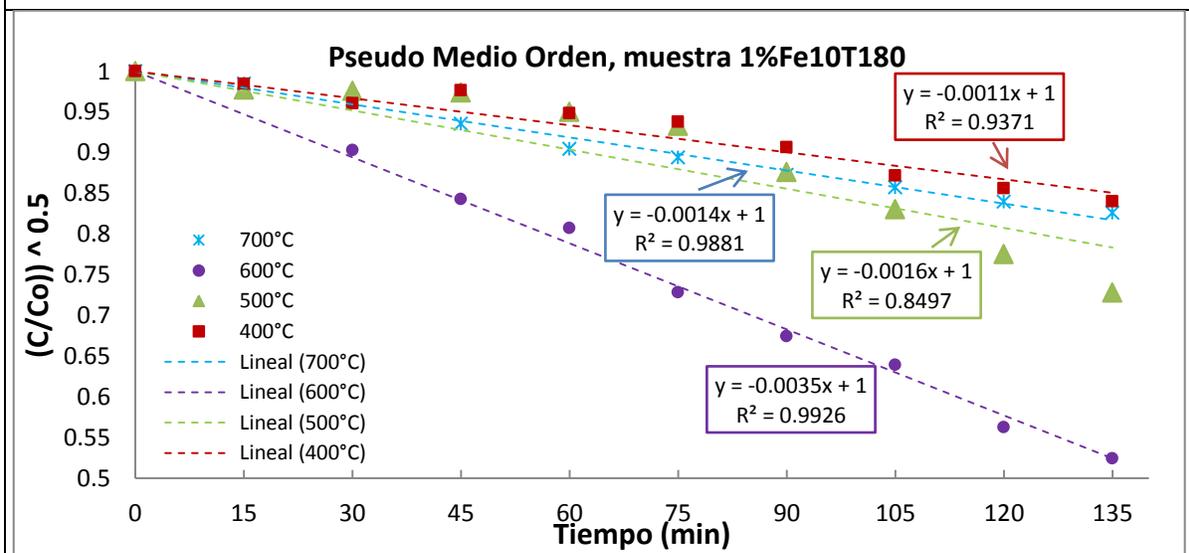
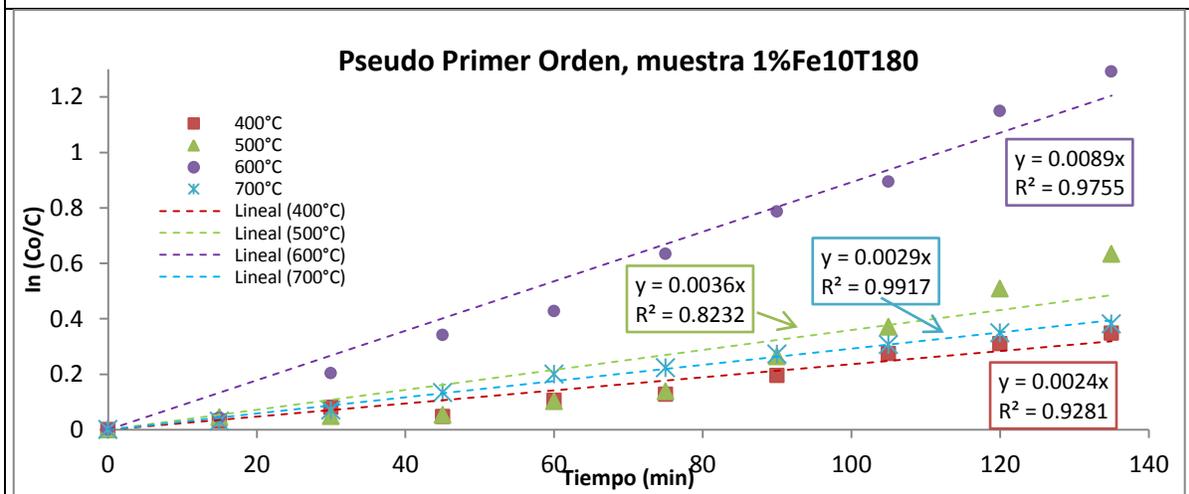
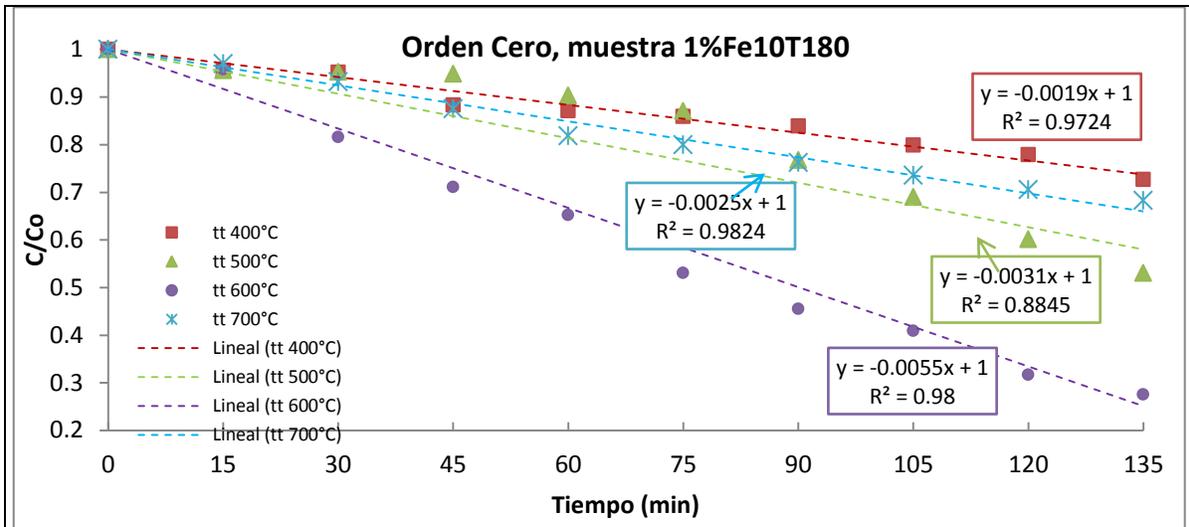


FIGURA 42.- Ajuste a los modelos cinéticos a orden cero, pseudo primer orden y pseudo medio orden respectivamente de la muestra 1%Fe10T180.

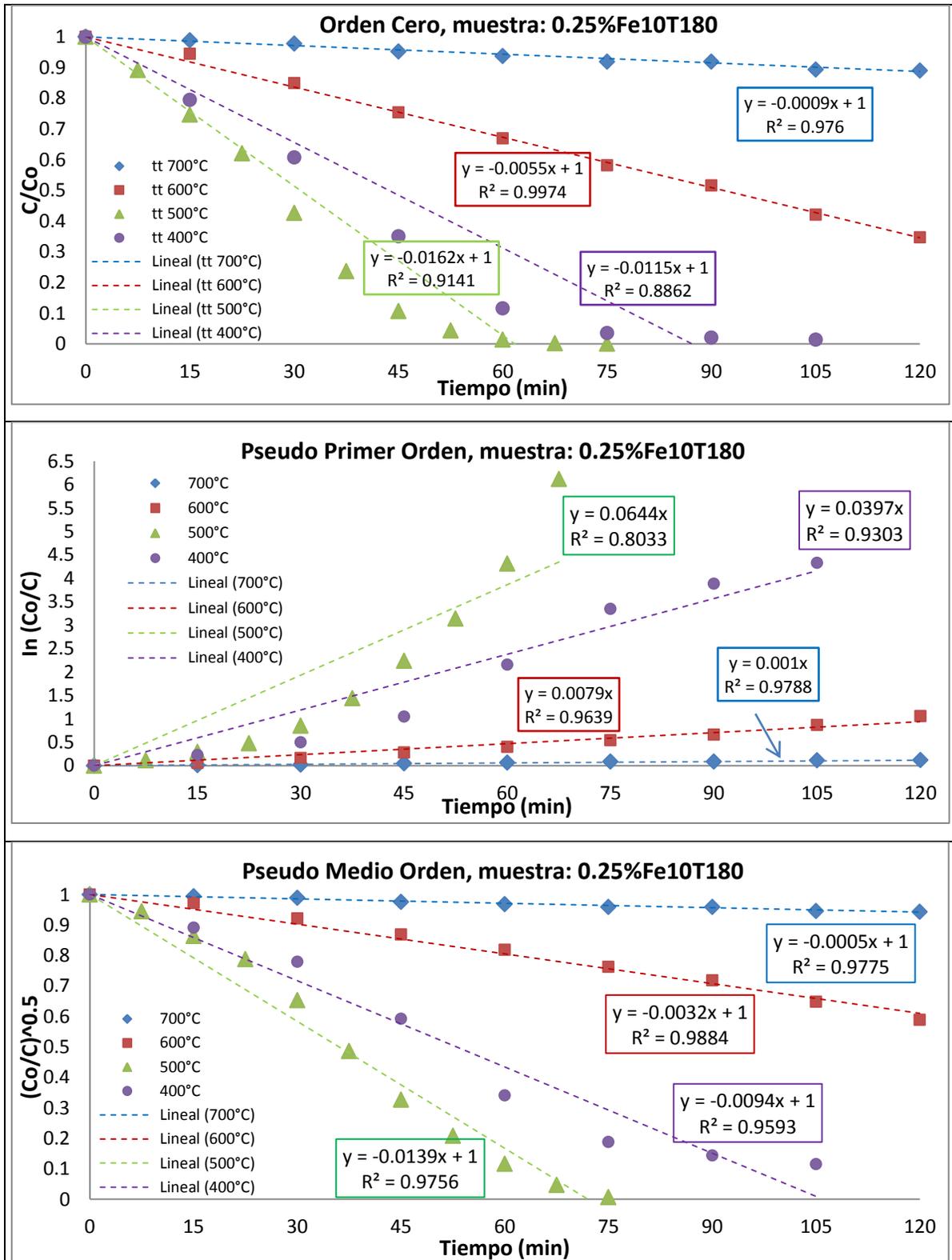


FIGURA 43.- Ajuste a los modelos cinéticos a orden cero, pseudo primer orden y pseudo medio orden respectivamente de la muestra 0.25%Fe10T180.

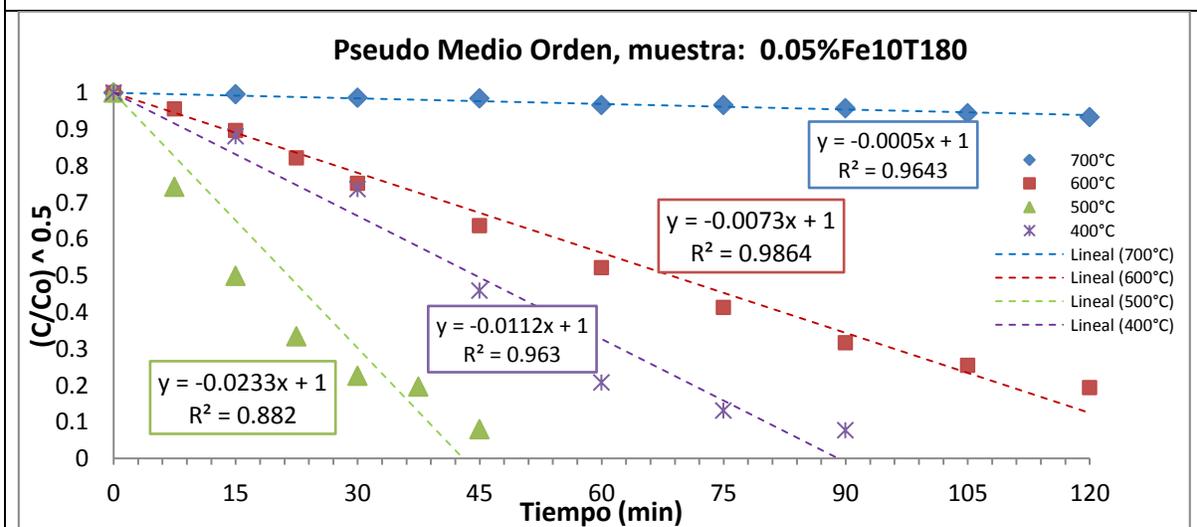
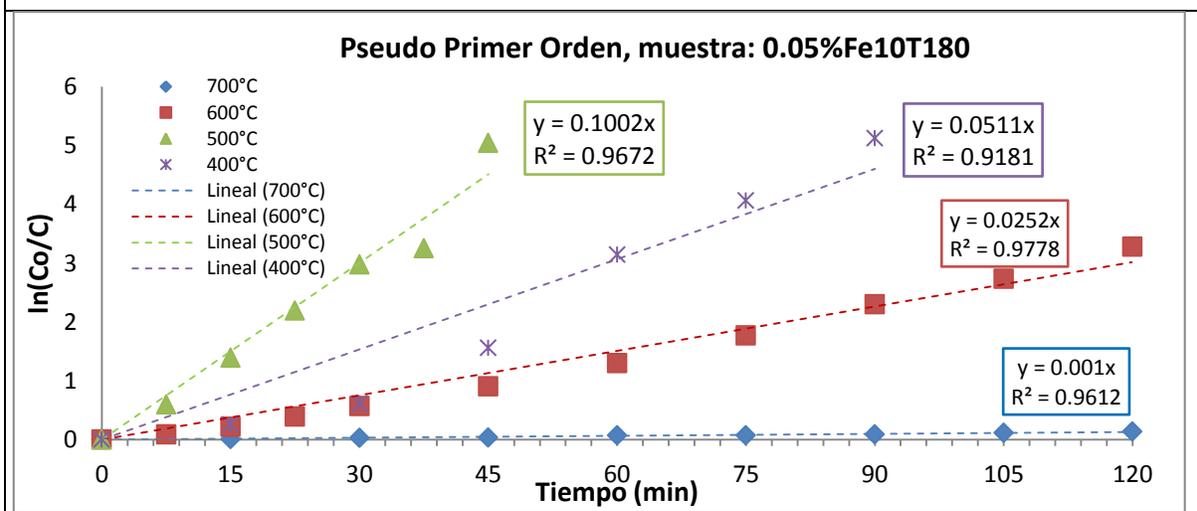
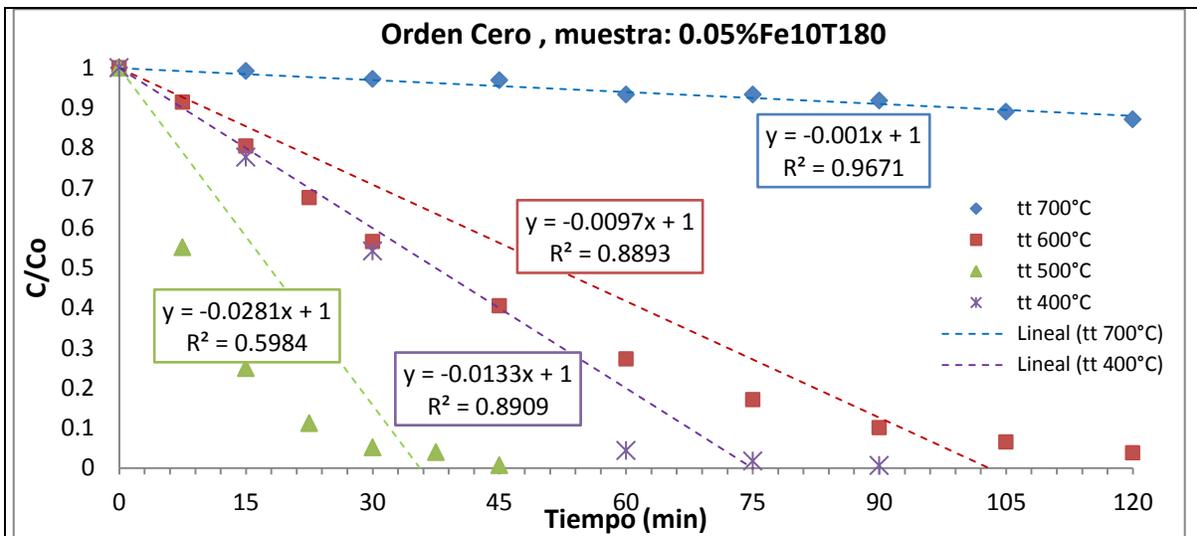


FIGURA 44.- Ajuste a los modelos cinéticos a orden cero, pseudo primer orden y pseudo medio orden respectivamente de la muestra 0.05%Fe10T180.

El resumen para cada uno de los modelos propuestos y porcentajes de degradación de las muestras 1%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 0.05%Fe10T180 se muestra en las tablas 9, 10 y 11 respectivamente.

Catalizador	Orden cero		Pseudo primer orden		Pseudo medio orden		Degradación (%) 135min	Modelo que Mejor ajusta
	k	R2	k	R2	k	R2		
1%Fe10T180 tt 400°C	0.0373	0.9724	0.0024	0.9281	0.0097	0.9371	29.39	Orden cero
1%Fe10T180 tt 500°C	0.0663	0.8845	0.0036	0.8232	0.0148	0.8497	46.96	Orden cero
1%Fe10T180 tt 600°C	0.0996	0.9800	0.0089	0.9755	0.0298	0.9926	72.51	Pseudo medio orden
1%Fe10T180 tt 700°C	0.0502	0.9824	0.0029	0.9917	0.0125	0.9881	31.74	Pseudo primer orden

Tabla 9.- Ajuste a los modelos cinéticos de las muestras 1%Fe10T180.

Catalizador	Orden cero		Pseudo primer orden		Pseudo medio orden		Degradación (%) 120min	Modelo que Mejor ajusta
	k	R2	k	R2	k	R2		
0.25%Fe10T180 tt 400°C	0.2378	0.8862	0.0397	0.9303	0.0855	0.9593	100	Pseudo medio orden
0.25%Fe10T180 tt 500°C	0.3301	0.9141	0.0644	0.8033	0.1255	0.9756	100	Pseudo medio orden
0.25%Fe10T180 tt 600°C	0.1138	0.9974	0.0079	0.9639	0.0291	0.9884	65.3	Orden cero
0.25%Fe10T180 tt 700°C	0.0186	0.976	0.001	0.9788	0.0045	0.9775	11	Pseudo primer orden

Tabla 10.- Ajuste a los modelos cinéticos de las muestras 0.25%Fe10T180.

Catalizador	Orden cero		Pseudo primer orden		Pseudo medio orden		Degradación (%) 120min	Modelo que Mejor ajusta
	k	R2	k	R2	k	R2		
0.05%Fe10T180 tt 400°C	0.271	0.8909	0.0511	0.9181	0.1011	0.963	100	Pseudo Medio Orden
0.05%Fe10T180 tt 500°C	0.5279	0.5984	0.1002	0.9672	0.202	0.882	100	Pseudo Primer Orden
0.05%Fe10T180 tt 600°C	0.1881	0.8893	0.0252	0.9778	0.0643	0.9864	96.25	Pseudo Medio Orden
0.05%Fe10T180 tt 700°C	0.0194	0.9671	0.001	0.9612	0.0044	0.9643	12.91	Orden Cero

Tabla 11.- Ajuste a los modelos cinéticos de las muestras 0.05%Fe10T180.

Para el cálculo de las constantes k de velocidad se utilizaron las ecuaciones integradas de la tabla 1 donde también se muestra la equivalencia de la pendiente de cada ecuación, los valores numéricos de las pendientes de cada muestra se visualizaron de los modelos propuestos para cada muestra situados en las figuras 42, 43 y 44.

Se puede destacar el orden de reacción que mejor ajusta para el catalizador con mayor actividad catalítica: 0.05%Fe10T180 tt.500°C fue de pseudo primer orden con una constante de velocidad k de 0.1002, lo cual representa que el catalizador es capaz de aceptar mayor cantidad de fotones y generar mayor cantidad de pares electrón-hueco.

ESPECTROS DE ABSORBANCIA.

En la figura 45 se observan los espectros de absorción que se obtuvieron de las muestras 0.05%Fe10T180, donde se observa el pico característico del AA9 (ver apéndice B) que va disminuyendo conforme se va degradando, teniendo algunos catalizadores degradaciones completas como el espectro de la muestra tratada térmicamente a 500°C y otros donde no se obtuvo degradación completa como son la muestra tratada térmicamente a 700°C.

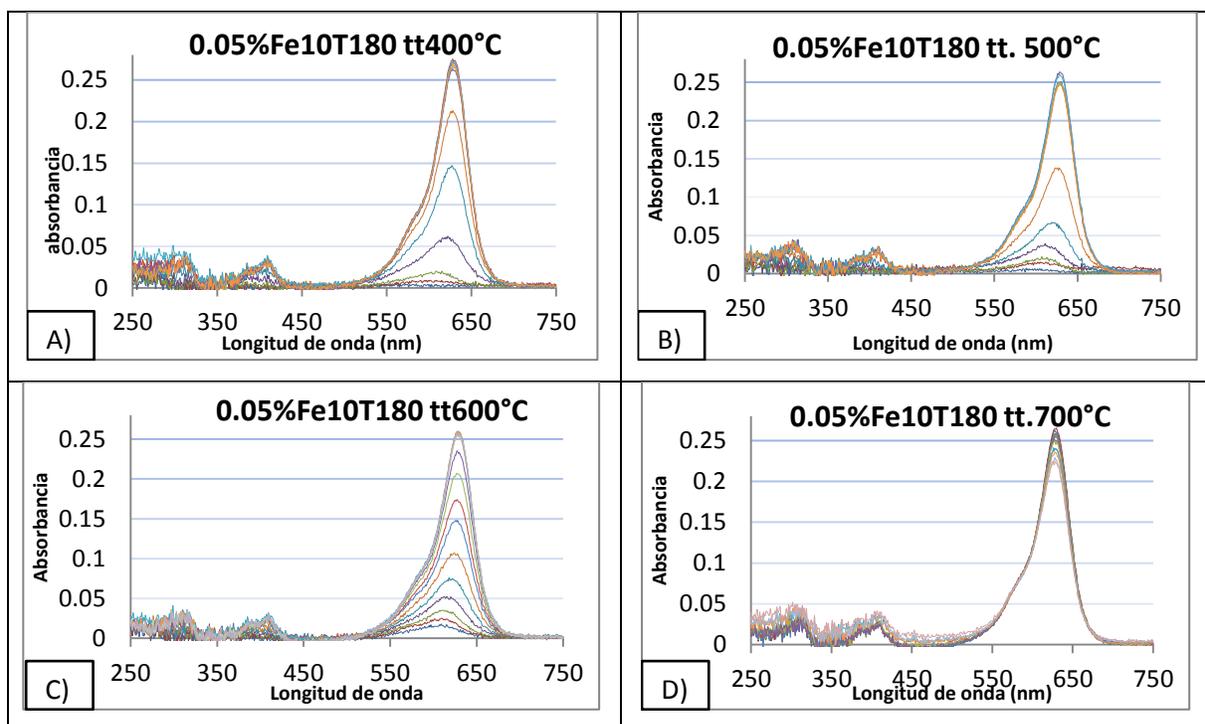


FIGURA 45.- Espectros UV-Vis obtenidos durante la degradación del AA9, con la muestra 0.05%Fe10T180. A) t.t. 400°C, B) t.t. 500°C, C) t.t.600°C y D) t.t. 700°C.

ADSORCIÓN Y REACCIÓN DEL COLORANTE.

En la figura 46 se muestra la gráfica obtenida de adsorción y degradación del colorante AA9 con las muestras 0.05%Fe10T180, 0.25%Fe10T180 y 1%Fe10T180 sintetizadas sin tratamiento térmico, en esta gráfica se puede observar la adsorción del catalizador con el colorante en la denominada zona oscura, donde se tiene una tendencia de mayor adsorción a mayor cantidad de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ colocado al inicio de la síntesis, este reactivo pudo haber incorporado grupos funcionales nitrogenados al catalizador los cuales pudieron haber provocado este fenómeno, obteniendo un porcentaje de adsorción del 94% para el catalizador 1%Fe10T180. También se puede observar que existe una reacción del colorante implicando la aparición de compuestos intermedios ya que los espectros máximos de absorbancia no permanecen en los 629nm que le corresponden al AA9 (como se muestra en el apéndice B) durante el proceso de irradiación de la lámpara UV-A, donde se puede observar que en los 40 minutos de adsorción o zona oscura de los catalizadores el espectro máximo de absorbancia permanecen a los 629nm de longitud de onda, los cuales corresponden al AA9, sin embargo a partir de los 15 minutos de irradiación se muestra un cambio en los picos máximos desfasándose a los 600nm aproximadamente

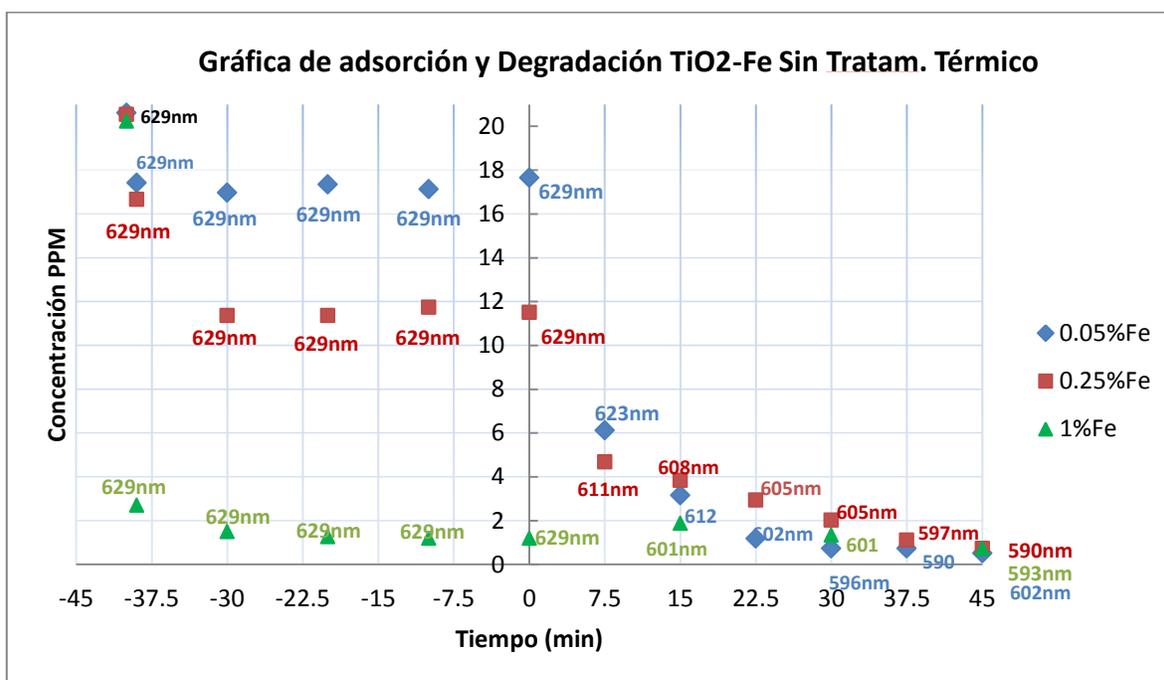


FIGURA 46.- Gráfico de adsorción y degradación del colorante con los catalizadores sin tratamiento térmico.

8.8.- ANÁLISIS FT-IR.

El fenómeno que se presenta de adsorción y reacción del colorante con el catalizador, en las muestras analizadas sin tratamiento térmico pueden derivarse de los grupos funcionales que se encuentran en el catalizador, la espectroscopia infrarroja ayuda a comprobar la presencia de éstos. Para el análisis se eligió la muestra 1%Fe10T180 con sus diversos tratamientos térmicos, ya que la muestra 1%Fe10T180 sin tratamiento térmico fue la que presentó mayor adsorción con el colorante.

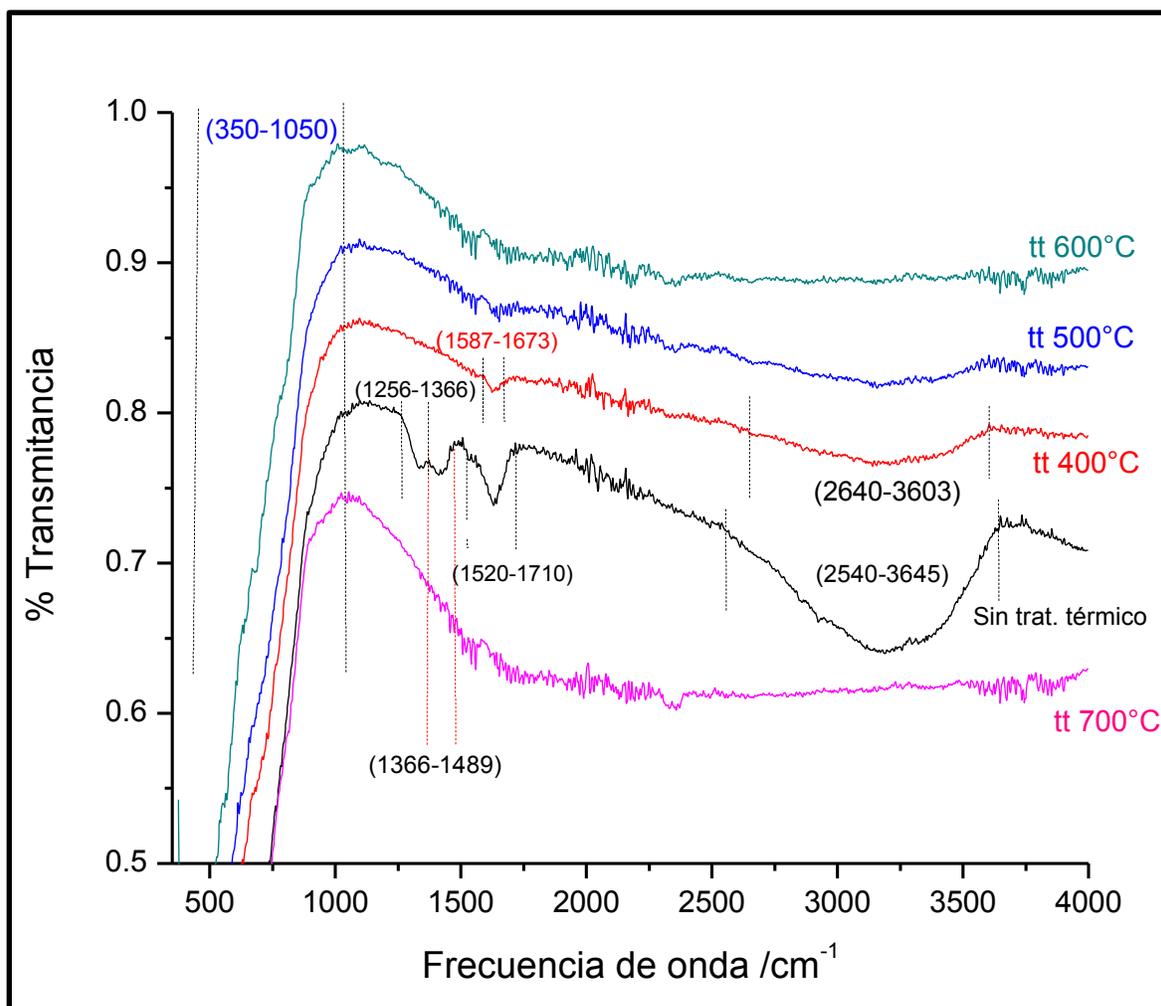


FIGURA 47.- Análisis FT-IR de la muestra 1%Fe10T180 con sus diversos tratamientos térmicos.

Los espectros FT-IR de la muestra 1%Fe10T180 con sus diversos tratamientos térmicos se muestran en la figura 47. En Todas las muestras analizadas se puede observar una fuerte adsorción entre los **350-1050cm⁻¹** que corresponde a las vibraciones de los enlaces Ti-O (600-750cm⁻¹) y podría también atribuirse al enlace Fe-O-Ti (570cm⁻¹).

Lo que corresponde a la muestra sin tratamiento térmico muestra adsorción de tres picos en el rango de **1256-1710 cm⁻¹**, entre los grupos funcionales que se encuentran en esta zona se reportan grupos N-nitrosos (1300-1365 cm⁻¹, 1405-1460 cm⁻¹), nitratos (1320-1420 cm⁻¹, 1420-1450 cm⁻¹, 1450-1460 cm⁻¹, 1610-1660 cm⁻¹), nitritos (1230-1325 cm⁻¹, 1440-1475cm⁻¹, 1620-1670cm⁻¹), grupos nitro (1330-1390cm⁻¹, 1520-1570 cm⁻¹), aminas primarias (1060-1100cm⁻¹, 1585-1650) y los grupos hidroxilo del agua (1330-1395cm⁻¹, 1520-1585cm⁻¹), también presenta una fuerte adsorción entre **2540-3645cm⁻¹**, entre los cuales se presentan los grupos N-nitrosos (2855-3035cm⁻¹), grupos nitro (2855-3030cm⁻¹), los nitratos (2850-3010cm⁻¹), aminas primarias (3270-3330cm⁻¹, 3320-3400cm⁻¹), nitritos (2855-2990cm⁻¹) y los grupos hidroxilo del agua (2850-3005cm⁻¹, 3170-3590cm⁻¹).

La muestra con tratamiento térmico a 400°C muestra una pequeña adsorción entre **1587-1673cm⁻¹** la cual corresponde al grupo de una amina primaria (1585-1650cm⁻¹) y el grupo nitrito (1620-1670cm⁻¹).

No se puede aseverar cual de los grupos ya mencionados puedan estar presentes en los catalizadores ya que varios de estos coinciden en los mismos rangos, aunque revisando los reactivos utilizados en la síntesis específicamente el Fe(NO₃)₃·9H₂O pudiera ser que uno de los grupos que se encuentran en el catalizador sin tratamiento térmico sea un nitrato o un nitrito y el cual sea el responsable de la gran adsorción que tuvo este catalizador.

En los catalizadores tratados térmicamente a 500°C, 600°C y 700°C ya no se presenta estos picos ni tampoco el fenómeno de adsorción/reacción, con lo cual podríamos afirmar que durante el proceso de calcinación son eliminados estos grupos funcionales.

9. CONCLUSIONES

1. Se logró realizar la síntesis del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ asistido por microondas, modificando sus propiedades estructurales y logrando la formación de la fase anatasa a 180°C , con una distribución homogénea del Fe en la red cristalina de TiO_2 .
2. El uso de las microondas para la síntesis del TiO_2 a 180°C , provoca que exista un desfase del orden 100°C en la temperatura, para que exista la transformación de la fase anatasa a fase rutilo.
3. Es posible la introducción del elemento Fe dentro de la red de TiO_2 asistido por el microondas a concentraciones de 0.05%, 0.25% y 1%.
4. La mayor degradación del colorante se alcanzó con el catalizador dopado con el 0.05% de Fe y un tratamiento térmico a 500°C durante 60 minutos; la descomposición del colorante se alcanzó en el lapso de una hora.
5. La formación del TiO_2 por medio de las microondas, disminuye su tiempo de síntesis, la cual se logra en un tiempo del orden de 1 hora.
6. El efecto del tratamiento térmico es determinante para la promoción de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados, ya que al incrementar, incrementa la cristalinidad y se incrementa la actividad fotocatalítica.
7. Existen condiciones adicionales tales como la formación de fases diferentes a la anatasa y la migración del dopante a la superficie que afectan negativamente la actividad fotocatalítica a pesar de la alta cristalinidad.
8. El método de síntesis asistido por microondas a 180°C , permite la obtención de TiO_2 con áreas superficiales en el rango de $250\text{ m}^2/\text{g}$ a $300\text{ m}^2/\text{g}$.
9. El fotocatalizador sintetizado con la concentración del 1% de Fe, tiene una elevada capacidad de adsorción, ya que remueve el 94% del colorante en 10 minutos.
10. El incremento en la concentración del Fe, disminuye la capacidad fotocatalítica del TiO_2 , aún y cuando el material absorbe en el visible; esto por efecto de recombinación.

11. Existe un rango en el tratamiento térmico de 500 a 600 en donde, existe una reducción considerable el band gap; sin embargo esto no se ve reflejado en mayor actividad fotocatalítica.

10. BIBLIOGRAFIA

- [1] **W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin.** Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335-352. (1987).
- [2] **J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez,** Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech., IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550, Moscow, Russia, (1994).
- [3] **C.P.C. Dong y Z. Tang,** *Waste Management*, **13**, 361-377 (1993).
- [4] **J.H. Carey, J. Lawrence y H.M. Tosine.** *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16(6)**, 697-701 (1976).
- [5] **C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy,** *Dyes Pigments* 49 (2001) 117
- [6] **R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota y A. Fujishima,** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1268-1273 (1991).
- [7] **N. Huang, M. Xu, Ch. Yuan y R. Yu,** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 229-233 (1997).
- [8] **Adán Delgado Ma. Cristina.** Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis Doctoral (2008).
- [9] **Mahmoud A.S., Brooks M.S. y A.E. Ghaly.** Decoloration of remazol brilliant blue dye effluent by advanced photo oxidation process (H₂O₂ /UV system). *American Journal of Applied Sciences* 4 (12): 1054-1067 (2007)
- [10] **Jafari Sh., Azizian S. y B. Jaleh.** Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO₂ nanoparticles with different phase. *Colloids and Surfaces; Physicochemical and Engineering Aspects.* 384: 618-623 (2011).

- [11] **J. A. Cortés, H. M. T. Alarcón, M. M. Villicaña, J. González y R. J. F. Pérez.** Kinetic degradation of acid blue 9 through the TiO₂/UV advanced oxidation process. World water Congress (2008).
- [12] **D. Montzavinos, E. Psillakis.** Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. Review. J. Chem. Tecnol Biotechnol. 79: 431-454 (2004).
- [13] **J.P. Scott, D.F. Ollis.** Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendation. enviromental Progress 14, 88-103. (1995)
- [14] **E.R. Bandala, J.A. Octaviano, V. Albiter, L.G. Torres.** Designing and applying treatment technologies; remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. US. Battelle Press. Columbus Ohio, USA. Wickramanayake, G.B. and hinchee (Eds.) 177-182 (1998).
- [15] **A. Vidal, B. Sánchez, M. Romero, J. Blanca, S. Malato.** Proceedings of 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Tecnologies for Water and Air remediation. (1994)
- [16] **M.A. Blesa, B. Sánchez.** Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Editorial CIEMAT. ISBN:84-7834-489-6 (2004).
- [17] **A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T.L. Yates.** Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism and Select Results. Chemical Review, 95:735 (1995).
- [18] **M.A. Fox, M.T. Dulay.** Heterogeneous photocatalysis. Chemical Review: 93(1):341 (1993).
- [19] **M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann.** Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Review, 95(1):69 (1995).
- [20] **J. Xing, Z. Shan, K. Li, J. Bian, X. Lin, W. Wang y F. Huang, J. Phys.** Photocatalytic activity of Nb₂O₅/SrNb₂O₆ heterojunction on the degradation of methyl orange, J. Phys. Chem. Solids, 69, 23-28 (2008).

- [21] **W. Su, J. Chen, L. Wu, X. Wang, X. Wang y X. Fu.** Visible light photocatalysis on praseodymium (III) - nitrate-modified TiO₂ prepared by an ultrasound method, *Appl. Catal. B*, **77**, 264-271 (2008).
- [22] **Noemí Arconada Gómez-Jareño.** “Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos”, Tesis doctoral. Madrid, (2012).
- [23] **M.I. Litter.** “Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems”. *Applied Catalysis B: Environmental*, **23**, 89-114 (1999).
- [24] **J.M. Herrmann.** “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”. *Catalysis Today*, **53**, 115-129 (1999).
- [25] **M. S. Wong, S. W. Hsu, K. K. Rao y Ch. P. Kumar, J. Mol. Catal. A, **279**, 20-26 (2008).**
- [26] **A. O. Ibadon, G. M. Greenway y Y. Yue.** Photocatalytic activity of surface modified TiO₂/RuO₂/SiO₂ nanoparticles for azo-dye degradation, *Catal. Commun.*, **9**, 153-157 (2008).
- [27] **N. Bouazza, M. A. Lillo y A. Linares.** Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO₂ for the oxidation of propane at low concentration, *Appl. Catal. B*, **77**, 284-293 (2008).
- [28] **M. H. Priya y G. Madras,** *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 482-486 (2006).
- [29] **J. Prousek.** Journal of Advanced oxidation processes for water treatment. Chemical processes. *Chemické Listy*, **90**(4):229 (1996).
- [30] **M.C. Wang, H.J. Lin, T.S. Yang.** Characteristic and optical properties of iron (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by sol-gel spin coating. *Journal of Alloys and Compounds*, **473**(1-2):394 (2009).
- [31] **G.T.E. Soto.** Síntesis de partículas de dióxido de titanio por el método sol-gel secado por pulverización y su aplicación en foto-oxidación. Tesis de licenciatura. Facultad de ingeniería Química. UMNSH. **67** (2011).

- [32] **Caudillo Flores Uriel.** Estudio comparativo de la síntesis de TiO₂, por los métodos convencionales y sol-gel catalizado por microondas. Tesis de licenciatura, Morelia (2011).
- [33] **Ung Medina Francisco.** Estudio de la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio, obtenido por síntesis solvo-hidrotérmica asistida por microondas. Tesis de maestría, Morelia 2012.
- [34] **W.M. Robson.** An Introduction to chemical Kinetics. John Wiley & Sons, Ltd. ISBNs: 0470-09058-8 (hbK) 0-470-09059-6 (pbk) (2004).
- [35] **N. Meng, M. K. Leung, D. Y. Leung, K. Sumathy.** A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. s.l. : Elsevier, 11, 401-425 (2007).
- [36] **N. Daneshvar, M.N. Rabani, M.A. Modirshahla, J.** Photochem. Photobiol. A: Chem. 168 (2004) 39–45.
- [37] **I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Ramman, J.M. Herrmann, J.** Photochem. Photobiol. A: Chem. 168 (2004) 23–30.
- [38] **K.P. Yu, G.W.M. Lee,** Appl. Catal. B 75 (2007) 29–38.
- [39] **A. Nakajima, H. Obata, Y. Kameshima, K. Okada,** Catal. Commun. 6 (2005) 716–720.
- [40] **C.Y. Wu, Y. H. Yue, X. Y. Deng, W. M. Hua, Z. Gao.** Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. Catalys Today, 93:863 (2004).
- [41] **R.I. Bickley, T. González-Carreño, J.S. Less, L. Palmisano, R.J.D. Tilley.** A structural investigation of titanium dioxide photocatalyst. Journal of Solid State Chemical, 92:178 (1991).
- [42] **T. Van Der Meulen, A. Mattson, L. Österlund.** A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile. TiO₂-nanoparticles: Role of surface intermediates. Journal of Catalysis, 251:131 (2007).

- [43] **S.H. Woo, W.W. Kim, S.J. Kim, C.K. Rhee.** Photocatalytic behaviors of transition metal ion doped TiO₂ powder synthesized by mechanical alloying *Materials Science and Engineering A* 449 (2007) 1151–1154.
- [44] **L.G. Devi, B.N. Murthy, S.G. Kumar.** Photocatalytic activity of V⁵⁺, Mo⁶⁺ and Th⁴⁺ doped polycrystalline TiO₂ for the degradation of chlorpyrifos under UV/solar light *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308 (2009) 174–181.
- [45] **X.W. Zhang, L.C. Lei,** *Mater. Lett.* 62 (2008) 895–900.
- [46] **J.F. Zhu, F. Chen, J.L. Zhang, H.J. Chen, M. Anpo,** *Photochem. Photobiol. A* 180 (2006) 196–201.
- [47] **D.H. Kim, K.S. Lee, Y.S. Kim, Y.C. Chung, S.J. Kim,** *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 515–521.
- [48] **S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya,** *Chemosphere* 65 (2006) 1976–1982.
- [49] **C.C. Pan, J.C.S.Wu,** *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) 102–110.
- [50] **R. Niishiro, H. Kato, A. Kudo,** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2241–2249.
- [51] **J.E. Lee, S.M. Oh, D.W. Park,** *Thin Solid Films* 457 (2004) 230–234.
- [52] **N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan, J.** *Mol. Catal. A: Chem.* 258 (2006) 124–132.
- [53] **J.C.S.Wu, C.H. Chen,** *J. Photochem. Photobiol. A* 163 (2004) 509–516.
- [54] **M.I wasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito,** *J. Colloid Interface Sci.* 224(2000) 202–204.
- [55] **J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann,** *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 783–792.
- [56] **W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann.** The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of physical Chemistry*, 98:13669 (1994).

- [57] **A. Di Paola, G. Marci, L. Palimisano, M. Schiavello, K. Upsali, S. Ikeda.** Preparation of polycrystalline TiO₂ photocatalyst impregnated with various transition metal ions; characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol. *Journal of Physical Chemistry B*, 106:637 (2002).
- [58] **H. Žabova, V. Cirkva.** Microwave photocatalyst III. Transition metal ion-doped TiO₂ thin film on mercury electrodeless discharge lamps: preparation, characterization and their effect on the photocatalytic degradation of mono-chloroacetic acid and Rhodamine B. *Journal Chemistral technology and Biotechnology*, 84:1624 (2009).
- [59] **S.D. Sharma, S. Singh, K.K. Saini, C.H. Kant, V. Sharma, S.C. Jain.** Sol-Gel derived superhydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photocatalyst. *Applied Catalalysis B: Environmental* 314:40 (2006).
- [60] **W. Mu, J.-M. Herrmann, P. Pichat.** Room Temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂ *Catalysis Letters*, 3:73 (1989).
- [61] **R.-an Doong, P.-Y. Chang, C.-H. Huang.** Microstructural and photocatalytic properties of sol-gel derived vanadium-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Non-crystalline Solids*, 355(45-47):2302 (2009).
- [62] **C.-Y. Wang, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann.** A novel preparation of iron-doped TiO₂nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chemical Communication*, (16):1539 (2000).
- [63] **C. Wang, Q. Li, R. Wang.** Synthesis and characterization of mesoporous iron-doped TiO₂. *Journal of Materials Science*, 39:1899 (2004).
- [64] **C. Wang, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann,** *Chem. Commun.*(2000)1539–1540.
- [65] **C. Wang, R. Pagel, J.K. Dohrmann, D.W. Bahnemann,** *C. R. Chim.* 9 (2006)761–773.
- [66] **Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying,** *J. Phys. Chem. B* 102 (1998)10871–10878.

- [67] **M. Zhou, J. Yu, B. Chenga, H. Yu**, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 159–163.
- [68] **M. Zhou, J. You, B. Chenga**, J. Hazard. Mater., B 137 (2006) 1838–1847.
- [69] **C. Adán, A. Bahamonde, M. Fernández García, A. Martínez Arias**, Appl. Catal. B: Environ. 72 (2007) 11–17.
- [70] **W.-C. Hung, S.-H. Fu, J.-J. Tseng, H. Chu, T. H. Ko**, Chemosphere 66 (2007) 2142–2151.
- [71] **W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang**, Chem. Phys. Lett. 373 (2003) 333–337.
- [72] **L. Xiao, J. Zhang, Y. Cong, B. Tian, F. Chen, M. Anpo**, Catal. Lett. 111 (2006) 207–211.
- [73] **J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo**, J. Photochem. Photobiol. A 180(2006)196–204.
- [74] **X.H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki**, J. Phys. Chem. B 110(2006) 6804–6809.
- [75] **M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya**, Chemosphere 65 (2006) 1976–1982.
- [76] **W.Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler, S.E. Pratsinis**, Catal. Today 120 (2007) 203–213.
- [77] **X. Zhang, M. Zhou, L. Lei**, Catal. Commun. 7 (2006) 427–431.
- [78] **M.S. Nahar, K. Hasegawa, S. Kagaya, S. Kuroda**, Sci. Technol. Adv. Mater. 8(2007)286–291.
- [79] **J.C. Colmenares, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano**, Appl. Catal. A: Gen. 306 (2006) 120–127.
- [80] **J. Zhou, Y. Zhang, X.S. Zhao, A.K. Ray**, Ind. Eng. Chem. Res. 45(2006)3503–3511.
- [81] **M. Salmi, N. Tkachenko, R. J. Lamminmäki, S. Karvinen, V. Vehmanen, H.J. Lemmetyinen**, J. Photochem. Photobiol. A 175 (2005) 8–14.

- [82] **E. Piera, M.I. Tejedor-Tejedor, M.E. Zorn, M.A. Anderson,** Appl.Catal.B:Environ.46 (2003) 671–685.
- [83] **Y. Wang, Z. H. Jiang, F. J. Yang.** Effect of Fe-doping on the pore structure of mesoporous titania. Materials Science and Engineering B,134:76 (2006).
- [84] **M.C. Wang, H.J. Lin, T.S. Yang.** Characteristic and optical properties of iron (Fe³⁺)-doped titanium oxide thin films prepared by sol-gel spin coating. Journal of Alloys and Compounds, 473(1-2):394 (2009).
- [85] **R.S. Sonawane, B.B. Kale, M.K. Dongare.** Preparation and photo-catalytic activity of Fe–TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating. Materials Chemistry and Physics 2004;85(1):52.
- [86] **A. Barau, M. Crisan, M. Gartner, A. Jitianu, M. Zaharescu, A. Ghita, V. Danciu, V. Cosoveanu, I.O. Marian.** Photothermal and photocatalytic processes on TiO₂ based materials prepared by solgel method. Journal of Sol-Gel Science Technology, 37:175 (2006).
- [87] **C. Xu, J. Hang, X. Tan, T. Yu, Z. Cui, L. Zhao.** Preparation, characteristic, and photocatalytic test of Fe-Doped TiO₂ films prepared by a sol-gel drain coating via homemade devices. Journal of Dispersion Science & Technology 31:1732 (2010).
- [88] **B. Wang, Q. Li, W. Wang, Y. Li, J. Zhai.** Preparation and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ on fly ash cenospheres for photocatalytic application. Applied Surface Science, 257:3473 (2011).
- [90] **J.W. Shi.** Preparation of Fe(III) and Ho(III) co-doped TiO₂ films loaded on activated carbon fibers and their photocatalytic activities, Chemical Engineering Journal 151(2008)241-246.
- [91] **Y.M. Hu, J.Z. Xiang, M.Q. Li, X.H. Zhang.** A study of synthesis and infrared absorbency of TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposite, Aerospace Materials & Technology 4(2003)30-34.

[92] **Manuel Rodríguez, Ubaldo Ortiz, Juan Aguilar, Zarel Valdez.** Microwaves for sol-gel synthesis of boron carbide (B₄C). Nuevo León : s.n., Informe (2004).

[93] **C. O. Kappe.** Controller microwabe heating in modern organic syntesis. s.l. : Angewandte chemie, 43 (46), 6250-6284 (2004).

[94] **K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Lida,** J. Phys. Chem. Solid, 40 (1979) 1129.

11. APÉNDICES

11.1.- APÉNDICE A. Cálculos para las cantidades utilizadas en la síntesis.

Calculo para el volumen de Butóxido de Titanio a utilizar para sintetizar 3gr de TiO₂.

Para sintetizar 3gr de TiO₂.

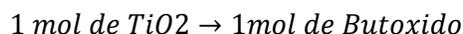
Datos:

$$\begin{aligned}m_{TiO_2} &= 3gr \\ PM_{TiO_2} &= 79.866 \frac{gr}{mol} \\ PM_{butoxido} &= 340.02 \frac{gr}{mol} \\ \rho_{butoxido} &\approx 1.00 \frac{gr}{ml}\end{aligned}$$

Calculo de los moles de TiO₂

$$n_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{PM_{TiO_2}} = \frac{3gr}{79.866 \frac{gr}{mol}} = 0.03756mol$$

Relación en moles de TiO₂ y el Butóxido de Titanio:



Por lo tanto:

0.03756 moles de TiO₂ equivalen a **0.03756 moles** de butóxido de titanio

Calculo de la masa de butóxido de titanio:

$$m_{Butoxido} = (n_{butóxido})(PM_{butóxido}) = (0.03756 \text{ mol}) \left(340.02 \frac{gr}{mol} \right)$$

$$m_{Butóxido} = 12.772gr$$

Calculo de volumen de Butóxido de Titanio

$$V_{butóxido} = \frac{m_{butóxido}}{\rho_{butóxido}} = \frac{12.772gr}{1.00 \frac{gr}{ml}} = \mathbf{12.772ml}$$

Calculo de las cantidades de los reactivos para la síntesis de 3gr de TiO₂.

Datos:

$$\rho_{HNO_3} = 1.401 \frac{gr}{ml} \quad \text{al } 68\%$$

$$\rho_{Alcohol Et.} = 0.810 \frac{gr}{ml} \quad \text{al } 96\%$$

$$\rho_{butóxido} \approx 1.00 \frac{gr}{ml}$$

En base a un volumen de Butóxido de titanio de 12.77ml \longrightarrow 12.77gr

Corresponden:

- 40.41% peso de Alcohol Etílico. \longrightarrow 60.617gr \longrightarrow **74.836ml**
- 8.51% peso de Butoxido. \longrightarrow 12.77gr \longrightarrow **12.77ml**
- 51.08% Agua desionizada. \longrightarrow 76.623gr \longrightarrow **76.623ml**

Calculo de la cantidad de masa de Fe(NO₃)₃·9H₂O en la síntesis de TiO₂ al 1% hierro.

TiO₂-Fe $\left\{ \begin{array}{l} 99\% \text{ TiO}_2 \\ 1\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$

Datos:

$$PM_{Fe_2O_3} = 159.68 \frac{gr}{mol}$$

$$PM_{Fe(NO_3)_3} = 241.87 \frac{gr}{mol}$$

Si el 99% de TiO₂ \rightarrow 3gr

El 1% de Fe₂O₃ corresponde a \rightarrow 0.03030gr

Calculo de los moles de Fe₂O₃

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{m_{Fe_2O_3}}{PM_{Fe_2O_3}} = \frac{0.03030gr}{159.68 \frac{gr}{mol}} = 0.000189795mol$$

Relación en moles de Fe_2O_3 con $Fe(NO_3)_3$

$$1 \text{ mol de } Fe(NO_3)_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{ mol de } Fe_2O_3$$

Por lo tanto:

0.000189795 **moles** de Fe_2O_3 equivalen a 0.000379509 **moles** de $Fe(NO_3)_3$

Calculo de masa de $Fe(NO_3)_3$

$$m_{Fe(NO_3)_3} = (n_{Fe(NO_3)_3})(PM_{Fe(NO_3)_3}) = (0.000379509 \text{ mol}) \left(241.87 \frac{gr}{mol} \right)$$
$$m_{Fe(NO_3)_3} = \mathbf{0.0917918gr}$$

Calculo de masa de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = m_{Fe(NO_3)_3} \left(\frac{PM_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}}{PM_{Fe(NO_3)_3}} \right) = (0.0917918gr) \left(\frac{403.87 \text{ gr/mol}}{241.87 \text{ gr/mol}} \right)$$
$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = \mathbf{0.15327gr}$$

11.2.- APÉNDICE B. CURVA DE CALIBRACIÓN.

La curva de calibración del colorante azul ácido nueve (AA9) se realizó variando las concentraciones desde 0.1 hasta 20ppm e identificando los puntos más altos de absorbancia.

En la figura 48 se muestran los espectro de absorbancia que se obtienen de las diferentes concentraciones del colorante azul ácido nueve en un rango de longitud de onda que va de 250 a 800nm. En A) se muestra desde una concentración de 0.1ppm hasta 2ppm y en B) se muestran desde una concentración de 2ppm hasta 20ppm. En los diferentes espectros se puede observar tres picos del colorante AA9 el más representativo y el cual se obtiene mayor absorbancia se muestra en una longitud de onda de 629nm, también se pueden observar otros dos pico menos intensos a 308 y 408nm. Conforme aumenta la concentración de AA9 aumenta la absorbancia de estos tres picos, para concentraciones altas se puede observar que el pico máximo se va ensanchando y algunas desviaciones de la ley de Beer.

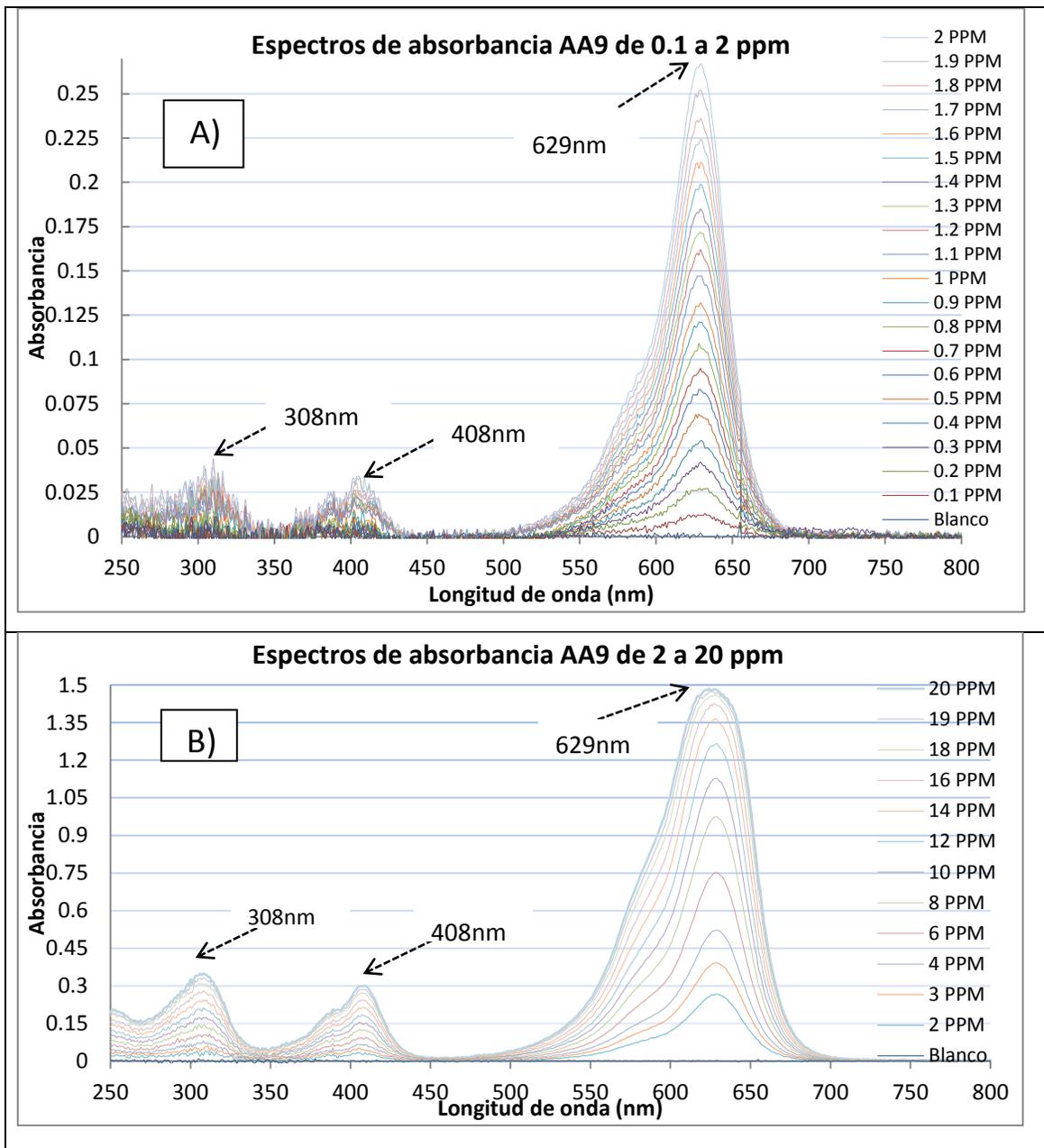


FIGURA 48.- Espectros de absorbancia obtenidos del colorante AA9.

En la figura 49 se muestra la curva de calibración con regresión polinómica de orden 4, de 0.1 a 20 ppm obtenida de los espectros de absorbancia a 629nm del colorante azul ácido nueve. Podemos observar que de 0.1 ppm a 2 ppm se obtiene un comportamiento casi lineal.

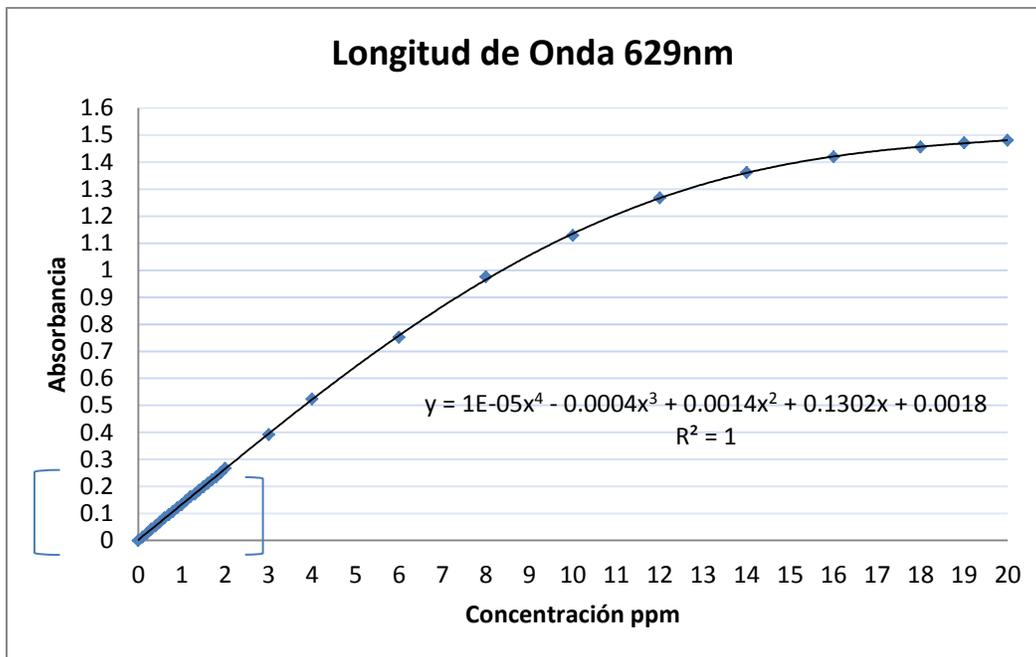


FIGURA 49.- Curva de calibración AA9 de 0.1 a 20 ppm.

En la figura 50 se muestra la curva de calibración de 0.1 a 2PPM con regresión lineal obtenida de los espectros de absorción a 629nm del colorante azul ácido nueve también podemos observar la ecuación que la representa.

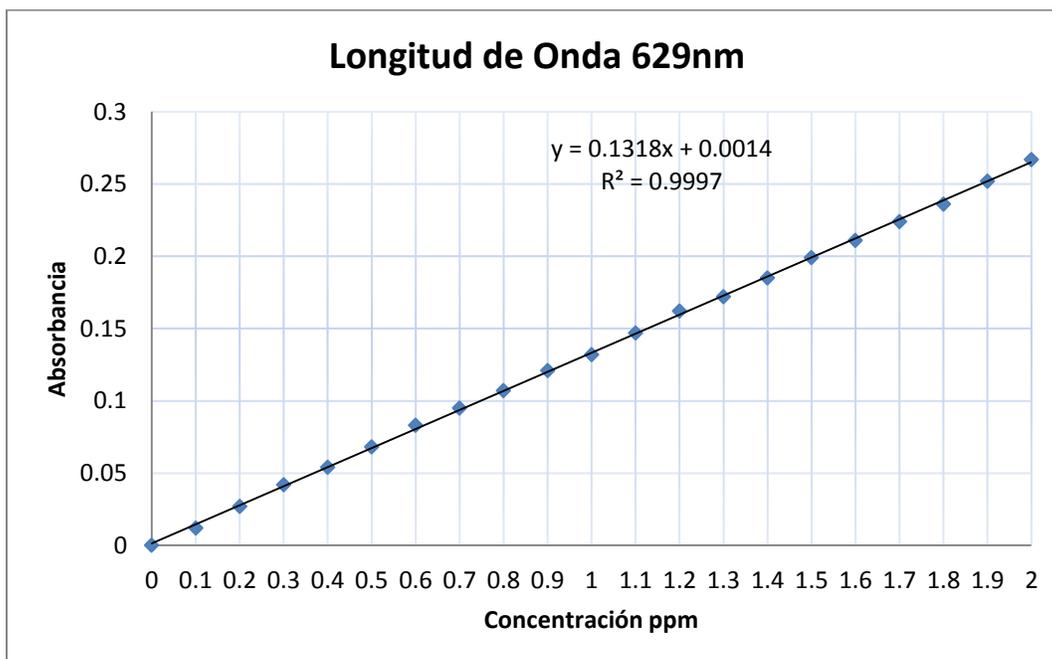


FIGURA 50.- Curva de calibración AA9 de 0.1 a 2 ppm.

11.3.- APÉNDICE C. PDF DE LAS FASES CRISTALINAS ANATASA Y RUTILO.

PDF#21-1272: QM=Common(+); d=Other/Unknown; I=(Unknown)

Anatase, syn

TiO₂

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=
Calibration= 2T=25.281-152.622 I/Ic(RIR)=3.3

Ref: Level-1 PDF

Tetragonal, I41/amd(141)Z=4 mp=
CELL: 3.7852 x 3.7852 x 9.5139 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c)=3.893Density(m)= Mwt= Vol=136.3

Ref: Ibid.

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

2-Theta d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n ²
25.281	3.5200	100.0 (1 0 1)	12.640	0.1420	1.7850	
36.946	2.4310	10.0 (1 0 3)	18.473	0.2057	2.5846	
37.800	2.3780	20.0 (0 0 4)	18.900	0.2103	2.6422	
38.575	2.3320	10.0 (1 1 2)	19.288	0.2144	2.6943	
48.049	1.8920	35.0 (2 0 0)	24.024	0.2643	3.3209	
53.890	1.6999	20.0 (1 0 5)	26.945	0.2941	3.6962	
55.060	1.6665	20.0 (2 1 1)	27.530	0.3000	3.7703	
62.119	1.4930	4.0 (2 1 3)	31.059	0.3349	4.2084	
62.688	1.4808	14.0 (2 0 4)	31.344	0.3377	4.2431	
68.760	1.3641	6.0 (1 1 6)	34.380	0.3665	4.6061	
70.309	1.3378	6.0 (2 2 0)	35.154	0.3737	4.6967	
74.029	1.2795	2.0 (1 0 7)	37.014	0.3908	4.9107	
75.029	1.2649	10.0 (2 1 5)	37.515	0.3953	4.9673	
76.017	1.2509	4.0 (3 0 1)	38.009	0.3997	5.0229	
80.725	1.1894	2.0 (0 0 8)	40.362	0.4204	5.2827	
82.136	1.1725	2.0 (3 0 3)	41.068	0.4264	5.3588	
82.659	1.1664	6.0 (2 2 4)	41.330	0.4287	5.3868	
83.146	1.1608	4.0 (3 1 2)	41.573	0.4307	5.4128	
93.217	1.0600	2.0 (2 1 7)	46.609	0.4717	5.9275	
94.178	1.0517	4.0 (3 0 5)	47.089	0.4754	5.9743	
95.139	1.0436	4.0 (3 2 1)	47.570	0.4791	6.0207	
98.315	1.0182	2.0 (1 0 9)	49.158	0.4911	6.1709	
99.801	1.0070	2.0 (2 0 8)	49.900	0.4965	6.2395	
101.217	0.9967	2.0 (3 2 3)	50.609	0.5017	6.3040	
107.444	0.9555	4.0 (3 1 6)	53.722	0.5233	6.5758	
108.959	0.9464	4.0 (4 0 0)	54.479	0.5283	6.6390	
112.836	0.9246	2.0 (3 0 7)	56.418	0.5408	6.7956	
113.857	0.9192	2.0 (3 2 5)	56.928	0.5440	6.8355	
114.904	0.9138	2.0 (4 1 1)	57.452	0.5472	6.8759	
118.434	0.8966	4.0 (2 1 9)	59.217	0.5577	7.0078	
120.099	0.8890	2.0 (2 2 8)	60.049	0.5624	7.0677	
121.720	0.8819	2.0 (4 1 3)	60.860	0.5670	7.1246	
122.331	0.8793	2.0 (4 0 4)	61.165	0.5686	7.1457	
131.029	0.8464	2.0 (4 2 0)	65.514	0.5907	7.4234	
135.991	0.8308	2.0 (3 2 7)	67.996	0.6018	7.5628	
137.384	0.8268	4.0 (4 1 5)	68.692	0.6047	7.5994	
143.878	0.8102	2.0 (3 0 9)	71.939	0.6171	7.7551	
150.028	0.7974	4.0 (4 2 4)	75.014	0.6270	7.8796	
152.622	0.7928	2.0 (0 0 12)	76.311	0.6307	7.9253	

PDF#21-1276: QM=Common(+); d=Diffractometer; I=(Unknown)

Rutile, syn

TiO₂

Radiation=CuKα1 Lambda=1.5406 Filter=
 Calibration= 2T=27.446-155.856 I/Ic(RIR)=3.4

Ref: Level-1 PDF

Tetragonal, P42/mnm(136) Z=2 mp=
 CELL: 4.5933 x 4.5933 x 2.9592 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c)=4.23 Density(m)= Mwt= Vol=62.4

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.25/X 1.69/6 2.49/5 2.19/3 1.62/2 1.36/2 0.82/1 1.35/1

2-Theta d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n ²
27.446	3.2470	100.0	(1 1 0)	13.723	0.1540	1.9351
36.085	2.4870	50.0	(1 0 1)	18.043	0.2010	2.5264
39.187	2.2970	8.0	(2 0 0)	19.593	0.2177	2.7354
41.225	2.1880	25.0	(1 1 1)	20.613	0.2285	2.8717
44.050	2.0540	10.0	(2 1 0)	22.025	0.2434	3.0590
54.322	1.6874	60.0	(2 1 1)	27.161	0.2963	3.7236
56.640	1.6237	20.0	(2 2 0)	28.320	0.3079	3.8697
62.740	1.4797	10.0	(0 0 2)	31.370	0.3379	4.2463
64.038	1.4528	10.0	(3 1 0)	32.019	0.3442	4.3249
65.478	1.4243	2.0	(2 2 1)	32.739	0.3510	4.4114
69.008	1.3598	20.0	(3 0 1)	34.504	0.3677	4.6207
69.788	1.3465	12.0	(1 1 2)	34.894	0.3713	4.6663
72.408	1.3041	2.0	(3 1 1)	36.204	0.3834	4.8180
74.409	1.2739	1.0	(3 2 0)	37.205	0.3925	4.9322
76.508	1.2441	4.0	(2 0 2)	38.254	0.4019	5.0504
79.819	1.2006	2.0	(2 1 2)	39.910	0.4165	5.2334
82.333	1.1702	6.0	(3 2 1)	41.166	0.4273	5.3693
84.258	1.1483	4.0	(4 0 0)	42.129	0.4354	5.4717
87.461	1.1143	2.0	(4 1 0)	43.731	0.4487	5.6387
89.555	1.0936	8.0	(2 2 2)	44.777	0.4572	5.7454
90.705	1.0827	4.0	(3 3 0)	45.352	0.4618	5.8033
95.272	1.0425	6.0	(4 1 1)	47.636	0.4796	6.0270
96.014	1.0364	6.0	(3 1 2)	48.007	0.4824	6.0625
97.173	1.0271	4.0	(4 2 0)	48.587	0.4868	6.1174
98.511	1.0167	1.0	(3 3 1)	49.255	0.4918	6.1800
105.095	0.9703	2.0	(4 2 1)	52.547	0.5153	6.4755
106.015	0.9644	2.0	(1 0 3)	53.007	0.5185	6.5151
109.402	0.9438	2.0	(1 1 3)	54.701	0.5298	6.6573
116.222	0.9072	4.0	(4 0 2)	58.111	0.5511	6.9259
117.522	0.9009	4.0	(5 1 0)	58.761	0.5550	6.9743
120.054	0.8892	8.0	(2 1 3)	60.027	0.5623	7.0661
122.783	0.8774	8.0	(4 3 1)	61.392	0.5699	7.1611
123.655	0.8738	8.0	(3 3 2)	61.827	0.5722	7.1906
131.841	0.8437	6.0	(4 2 2)	65.920	0.5926	7.4472
136.541	0.8292	8.0	(3 0 3)	68.271	0.6030	7.5774
140.044	0.8196	12.0	(5 2 1)	70.022	0.6101	7.6662
143.107	0.8120	2.0	(4 4 0)	71.554	0.6158	7.7379
155.856	0.7877	2.0	(5 3 0)	77.928	0.6348	7.9766