



**Universidad Michoacana
De San Nicolás De Hidalgo**



**División De Estudios De Posgrado
Facultad De Ingeniería Química**

***Síntesis asistida por microondas para la obtención de TiO_2
impurificado con níquel***

Tesis presentada por:

José Domingo González Ramírez

A la división de estudios de posgrado de la facultad de ingeniería química
para obtener el grado de:

Maestro En Ciencias En Ingeniería Química

Asesor:

**Doctor En Ciencias En Ingeniería Ambiental
José Apolinar Cortes**

Morelia, Michoacán, diciembre de 2014.

Resumen.

Síntesis asistida por microondas para la obtención de TiO₂ impurificado con níquel.

Por: José Domingo González Ramírez.

Noviembre de 2014.

Maestro En Ciencias En Ingeniería Química.

Dirigida por: Dr. José Apolinar Cortes.

Los fotocatalizadores de dióxido de titanio que presentan a la fase cristalina anatasa única o principalmente implican el uso de la luz ultravioleta para poder ser activados en las reacciones fotocatalíticas y así degradar subsecuentemente a los contaminantes disueltos en el agua. La impurificación de la red cristalina de este óxido semiconductor con elementos químicos metálicos mitiga el uso de la luz ultravioleta y permite la utilización de la luz visible para la activación del catalizador en dichas reacciones. En esta investigación se sintetizaron catalizadores de TiO₂ impurificados con níquel mediante un método novedoso que implica el uso de un reactor de microondas y que modificó al común método sol-gel como sol-microondas, economizando de esta manera tiempo y recursos. La temperatura establecida en el reactor de microondas fue 180°C durante 10min. Los porcentajes máxicos de impurificación que se fijaron fueron: 0.05, 0.25 y 1. Los tratamientos térmicos aplicados a los materiales producidos fueron: 400°C, 500°C, 600°C y 700°C. Los catalizadores fueron caracterizados a través de la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido, la microscopía electrónica de transmisión y el método BET, usado para determinar sus áreas superficiales específicas. Los polvos sintetizados se evaluaron en la degradación fotocatalítica del colorante azul ácido 9 disuelto en agua, dentro de un reactor concéntrico vertical tipo *batch* completamente agitado. La DRX y la MET indicaron la existencia la fase anatasa con un alto grado de cristalinidad en las muestras; en los catalizadores con 0.25% y 1% máxico de níquel se inhibió o se retardó la transición hacia la fase rutilo. El análisis elemental demostró que el níquel estaba también presente en la superficie de las partículas de catalizador y sugirió su presencia en una amplia proporción con respecto a la red cristalina. El área superficial específica máxima que se determinó fue de 296.632m²/g y pertenecía al catalizador DT-1-NI-0. La energía necesaria para la activación de los polvos se mantuvo alrededor de 3.2eV. El porcentaje máximo de remoción del contaminante fue de 98.78% y fue logrado con el catalizador DT-005-NI-0.

Palabras clave: Fotocatálisis, TiO₂, Impurificación, Níquel, Microondas.

Abstract.

Assisted synthesis by microwave for obtaining nickel doped TiO₂.

By: José Domingo González Ramírez.

November of 2014.

Master of Science in Chemical Engineering.

Directed by: Ph.D. José Apolinar Cortes.

The titanium dioxide photocatalyst with only or primarily anatase phase involve use of ultraviolet light to be activated in photocatalytic reactions and thus to degrade the diluted contaminants in water. Doping the oxide semiconductor's crystal lattice with metals mitigates the use of ultraviolet light and allows using of visible light to activate the catalyst in such reactions. In this investigation nickel doped TiO₂ catalysts were synthesized by a novel method that involves a microwave reactor, which modified the common sol-gel method to sol-microwave, thereby saving time and resources. The temperature inside microwave reactor was set on 180°C and it kept for 10min. Mass percentages of doping were: 0.05, 0.25 and 1. The applied heat treatments were: 400°C, 500°C, 600°C and 700°C. Catalysts were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and the BET method was used to determine their specific surface areas. The synthesized powders were evaluated in the photocatalytic degradation of acid blue 9 dye dissolved in water within a concentric vertical batch type reactor thoroughly stirred. XRD and TEM showed the existence of anatase phase with a high degree of crystallinity; samples with 0.25% and 1% mass of nickel inhibited or delayed the transition to the rutile phase. Elemental analysis showed that nickel was also present on the surface of the catalyst particles and it suggested their presence a large amount compared to the crystal lattice. Maximum specific surface area value was 296.632m²/g which corresponded to DT-1-NI-0 catalyst. Required energy for activation of the powders remained around 3.2eV. The maximum percentage of pollutant removal was 98.78% and was achieved with DT-005-NI-0 catalyst.

Keywords: Photocatalysis, TiO₂, Doping, Nickel, Microwave.

Dedicada a:

Mi Padre, Antonio González Hueramo, por su incansable e incondicional apoyo que me ha brindado durante toda mi vida, sin el cual mis sueños, ilusiones y deseos jamás se hubieran cumplido. El me enseñó que para conseguir lo que queremos no hace falta con desearlo, debemos trabajar duro y sin rendirnos aunque parezca muy difícil. Me has ensañado mucho para salir adelante en la vida.

De pronto adiviné que el torero tiene tres enemigos, el toro, el público y el torero mismo.

Luis Procuna.

Agradecimientos.

- A Dios por permitirme concluir esta etapa de mi vida.
- A Consuelo Ramírez Campos (†), Antonio González Hueramo e Ivón González Ramírez.
- A mi novia, Yuriskiri Cruz Vargas, quien desde el inicio de nuestra relación no se ha cansado de apoyarme y ha sabido entender los deberes que tengo.
- A mi gran familia, la cual ha estado presente para cuando la he necesitado, apoyándome siempre.
- A mis amigos, los cuales siguen ayudándome aunque a veces les he fallado como amigo y sin ellos este trabajo no se hubiera concluido de esta manera.
- Al Dr. José Apolinar Cortes, que sin su guía, apoyo y paciencia no se hubiera concebido este trabajo.
- A mis sinodales en este trabajo, por sus recomendaciones y observaciones a lo largo de este trabajo.
- A los Profesores, los cuales contribuyeron en mi formación académica.
- A la UMSNH, que me formó como lo que soy ahora.
- A la FIQ y su Posgrado, que me han dado una profesión.
- Al CONACYT, sin el cual no hubiera realizado este posgrado y este trabajo.

Índice.

| | |
|--|----|
| I. Introducción..... | 1 |
| 1. Principales usos del agua..... | 1 |
| 1.1. Agrícola..... | 2 |
| 1.2. Industrial..... | 2 |
| 1.3. Doméstico..... | 2 |
| 2. Aguas residuales..... | 2 |
| 2.1. Compuestos persistentes en el medio ambiente..... | 3 |
| 3. Generalidades de los procesos avanzados de oxidación..... | 3 |
| 3.1. La fotocatalisis heterogénea basada en el TiO ₂ | 4 |
| 4. Luz visible..... | 7 |
| 5. Sales de níquel..... | 7 |
| II. Antecedentes..... | 8 |
| 1. Problemática ambiental..... | 8 |
| 2. La fotocatalisis heterogénea..... | 9 |
| 3. Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea con TiO ₂ | 11 |
| 3.1. Degradación fotocatalítica de compuestos persistentes..... | 11 |
| 3.2. Degradación fotocatalítica de colorantes..... | 13 |
| 4. Impurificación de los catalizadores de TiO ₂ | 15 |
| 4.1. Impurificación con metales y métodos de síntesis..... | 16 |
| III. Justificación..... | 20 |
| IV. Hipótesis..... | 21 |
| V. Objetivo..... | 22 |
| Objetivos particulares..... | 22 |
| VI. Marco teórico..... | 23 |
| 1. Aprovechamiento de la luz visible con el TiO ₂ | 23 |
| 1.1. Absorción de luz en el fotocatalizador..... | 26 |
| 2. Reacciones de hidrólisis y condensación para la síntesis del TiO ₂ | 26 |
| 2.1. Microondas..... | 28 |
| 2.1.1. Mecanismo de polarización dipolar..... | 28 |
| 2.1.2. Mecanismo de conducción..... | 29 |

| | |
|---|-----|
| VII. Metodología..... | 30 |
| 1. Síntesis del TiO ₂ puro e impurificado..... | 31 |
| 1.1. Secado..... | 33 |
| 1.2. Pulverización..... | 33 |
| 1.3. Tratamiento térmico..... | 34 |
| 2. Caracterización..... | 34 |
| 2.1. Difracción de rayos X..... | 34 |
| 2.2. Microscopía electrónica de barrido..... | 36 |
| 2.3. Microscopía electrónica de transmisión..... | 36 |
| 2.4. Área superficial específica..... | 37 |
| 2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis..... | 38 |
| 3. Evaluación fotocatalítica..... | 39 |
| 3.1. Análisis de las alícuotas..... | 40 |
| VIII. Resultados y cálculos..... | 42 |
| 1. Síntesis del TiO ₂ puro e impurificado vía microondas..... | 42 |
| 1.1. Secado..... | 45 |
| 1.2. Pulverización..... | 46 |
| 1.3. Tratamiento térmico..... | 46 |
| 2. Caracterización..... | 46 |
| 2.1. Difracción de rayos X..... | 46 |
| 2.1.1. Análisis del tamaño promedio del cristal..... | 54 |
| 2.2. Microscopía electrónica de barrido..... | 56 |
| 2.2.1. Análisis elemental y mapeo elemental..... | 61 |
| 2.3. Microscopía electrónica de transmisión..... | 70 |
| 2.4. Área superficial específica..... | 75 |
| 2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis..... | 77 |
| 3. Evaluación fotocatalítica..... | 92 |
| 3.1. Absorbancia de luz del colorante durante la reacción fotocatalítica..... | 92 |
| 3.2. Equilibrio adsorción-desorción..... | 93 |
| 3.3. Degradación fotocatalítica..... | 94 |
| 3.4. Modelos cinéticos..... | 104 |
| IX. Conclusiones..... | 108 |

| | |
|---|-----|
| X. Recomendaciones..... | 110 |
| XI. Apéndices..... | 111 |
| 1. Cálculos para la síntesis del TiO ₂ puro. | 111 |
| 2. Cálculos para la síntesis del TiO ₂ impurificado. | 112 |
| 3. Molécula del colorante azul ácido 9..... | 113 |
| 4. Curva de calibración para la concentración del colorante AA9..... | 113 |
| 5. Ecuación característica de la línea recta..... | 114 |
| 6. Espectros de absorbancia de luz UV-Vis de los catalizadores impurificados..... | 114 |
| XII. Bibliografía..... | 116 |

Índice de figuras.

| | |
|--|----|
| Figura 1-1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-solución bajo la iluminación. | 6 |
| Figura 6-1. a. Etapas de la excitación con un sensibilizador en presencia de un receptor de electrones orgánico adsorbido (RE); b. Esquema de las estructuras de banda del TiO ₂ , TiO ₂ impurificado con un ion químicamente y TiO ₂ implantado con un ion físicamente; c. Captura de electrones por un metal en contacto con una superficie de semiconductor..... | 24 |
| Figura 6-2. Mecanismo de la fotocatalisis del TiO ₂ : hv ₁ : TiO ₂ puro; hv ₂ : TiO ₂ impurificado con metal; hv ₃ : TiO ₂ impurificado con no metal..... | 25 |
| Figura 6-3. Procedimiento típico para la síntesis de TiO ₂ impurificado mediante el método sol-gel. | 27 |
| Figura 7-1. Metodología experimental global del proyecto. | 30 |
| Figura 7-2. Reactor de microondas Anton Paar, modelo Synthos 3000. | 31 |
| Figura 7-3. a. Recipientes de polipropileno sin carcasa; b. Recipientes de polipropileno con carcasa montados en el rotor del reactor de microondas..... | 31 |
| Figura 7-4. Pastilla de catalizador. | 33 |
| Figura 7-5. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL, modelo JSM-7600F. | 36 |
| Figura 7-6. Microscopio electrónico de transmisión Philips, modelo TECNAI TF20..... | 37 |
| Figura 7-7. Equipo Quantachrome, modelo Quantasorb Jr..... | 38 |
| Figura 7-8. a. Lámpara de luz UV-A; b. Reactor concéntrico vertical montado..... | 39 |
| Figura 7-9. Espectrofotómetro UV-Vis Jenway, modelo 6505..... | 41 |
| Figura 8-1. Comportamiento de las variables del proceso en función del tiempo durante la síntesis del catalizador puro. | 44 |
| Figura 8-2. Comportamiento de las variables del proceso en función del tiempo durante la síntesis del catalizador en presencia de 1% másico de níquel. | 45 |
| Figura 8-3. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores puros. | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 8-4. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores impurificados con 0.05% másico de níquel..... | 48 |
| Figura 8-5. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores impurificados con 0.25% másico de níquel..... | 50 |
| Figura 8-6. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores impurificados con 1% másico de níquel..... | 51 |
| Figura 8-7. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico..... | 52 |
| Figura 8-8. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 500°C por una hora..... | 53 |
| Figura 8-9. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 700°C por una hora..... | 54 |
| Figura 8-10. Tamaños promedio del cristal de los catalizadores que se analizaron con la difracción de los rayos X..... | 55 |
| Figura 8-11. Fotomicrografías del catalizador DT-0-NI-0 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000..... | 57 |
| Figura 8-12. Fotomicrografías del catalizador DT-0-NI-500 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000..... | 58 |
| Figura 8-13. Fotomicrografías del catalizador DT-0-NI-700 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000..... | 58 |
| Figura 8-14. Fotomicrografías del catalizador DT-1-NI-0 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000..... | 59 |
| Figura 8-15. Fotomicrografías del catalizador DT-1-NI-500 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000..... | 60 |
| Figura 8-16. Fotomicrografías del catalizador DT-1-NI-700 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000..... | 61 |
| Figura 8-17. Análisis elemental de los catalizadores: a. DT-0-NI-0; b. DT-0-NI-500; c. DT-0-NI-700..... | 63 |
| Figura 8-18. a. Fotomicrografía del catalizador DT-0-NI-500; b. Distribución superficial del titanio elemental en la fotomicrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la fotomicrografía; d. Mapeo elemental en la fotomicrografía..... | 64 |
| Figura 8-19. Análisis elemental de los catalizadores: a. DT-1-NI-0; b. DT-1-NI-500; c. DT-1-NI-700..... | 66 |
| Figura 8-20. a. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-0; b. Distribución superficial del titanio elemental en la fotomicrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la fotomicrografía; d. Distribución superficial del níquel elemental en la fotomicrografía; e. Mapeo elemental en la fotomicrografía..... | 67 |
| Figura 8-21. a. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-500; b. Distribución superficial del titanio elemental en la fotomicrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la fotomicrografía; d. Distribución superficial del níquel elemental en la fotomicrografía; e. Mapeo elemental en la fotomicrografía..... | 68 |
| Figura 8-22. a. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-700; b. Distribución superficial del titanio elemental en la fotomicrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la | |

| | |
|---|----|
| fotomicrografía; d. Distribución superficial del níquel elemental en la fotomicrografía; e. Mapeo elemental en la fotomicrografía..... | 69 |
| Figura 8-23. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-0. | 70 |
| Figura 8-24. Fotomicrografías utilizadas para determinar la distancia interplanar del catalizador DT-1-NI-0. | 72 |
| Figura 8-25. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-700. | 73 |
| Figura 8-26. Fotomicrografías utilizadas para determinar la distancia interplanar del catalizador DT-1-NI-700. | 74 |
| Figura 8-27. Áreas superficiales específicas calculadas mediante el método BET..... | 76 |
| Figura 8-28. Espectros de reflectancia difusa de luz de los catalizadores puros..... | 78 |
| Figura 8-29. Espectros suavizados de reflectancia difusa de luz de los catalizadores puros. | 79 |
| Figura 8-30. Espectros originales y suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para los catalizadores puros..... | 80 |
| Figura 8-31. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores puros. | 81 |
| Figura 8-32. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores impurificados con 0.05% másico de níquel..... | 82 |
| Figura 8-33. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores impurificados con 0.25% másico de níquel..... | 83 |
| Figura 8-34. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores impurificados con 1% másico de níquel..... | 84 |
| Figura 8-35. Intercepto en la longitud de onda determinado por la extrapolación de la sección recta de la curva del espectro suavizado que se ajustó con la ecuación de Kubelka-Munk para los catalizadores analizados. | 86 |
| Figura 8-36. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico. | 87 |
| Figura 8-37. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 400°C por una hora..... | 88 |
| Figura 8-38. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 500°C por una hora..... | 89 |
| Figura 8-39. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 600°C por una hora..... | 90 |
| Figura 8-40. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 700°C por una hora..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| Figura 8-41. Espectros de absorbancia de luz de la solución del colorante AA9 en la reacción de degradación fotocatalítica con el catalizador DT-0-NI-500. | 93 |
| Figura 8-42. Espectros de absorbancia de luz de la solución del colorante AA9 en la reacción de degradación fotocatalítica con el catalizador DT-025-NI-0. | 93 |
| Figura 8-43. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores puros. | 95 |
| Figura 8-44. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores impurificados con 0.05% másico de níquel. | 96 |
| Figura 8-45. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores impurificados con 0.25% másico de níquel. | 97 |
| Figura 8-46. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores impurificados con 1% másico de níquel. | 98 |
| Figura 8-47. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico. | 99 |
| Figura 8-48. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 400°C por una hora. | 100 |
| Figura 8-49. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 500°C por una hora. | 101 |
| Figura 8-50. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 600°C por una hora. | 102 |
| Figura 8-51. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 700°C por una hora. | 103 |
| Figura 11-1. Molécula del colorante AA9. | 113 |
| Figura 11-2. Curva de calibración para la determinación de la concentración del colorante AA9 a partir de la absorbancia de luz registrada. | 114 |
| Figura 11-3. Espectros de absorbancia de luz de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 600°C por una hora. | 115 |

Índice de tablas.

| | |
|--|-----|
| Tabla 7-1. Corridas experimentales para el reactor de microondas. | 32 |
| Tabla 7-2. Masa utilizada de nitrato de níquel(II) hexahidratado. | 32 |
| Tabla 8-1. Tipos de catalizadores sintetizados. | 42 |
| Tabla 8-2. Contenidos relativos de los principales elementos químicos en los catalizadores puros analizados. | 62 |
| Tabla 8-3. Contenidos relativos de los principales elementos químicos en los catalizadores impurificados analizados. | 65 |
| Tabla 8-4. Energía de la banda de activación de los catalizadores analizados. | 86 |
| Tabla 8-5. Porcentaje de adsorción del colorante AA9 para los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico. | 94 |
| Tabla 8-6. Porcentajes de remoción logrados por los catalizadores sintetizados. | 104 |
| Tabla 8-7. Ecuaciones y parámetros para los modelos cinéticos con orden de reacción. | 105 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 8-8. Factor de correlación para los modelos cinéticos con orden aparente y los datos de la degradación del colorante AA9 con los catalizadores sintetizados..... | 106 |
| Tabla 8-9. Unidades de la constante aparente de la reacción referentes al orden de reacción. | 106 |

I. Introducción.

Una de las preocupaciones de mayor importancia para todos los países es contar con un suministro agua limpia y barato.^[1, 2] Este recurso natural se obtiene principalmente de fuentes como los ríos, los arroyos y los acuíferos del subsuelo; estos acuíferos se recargan de forma natural en época de lluvias. Sin embargo, la época de lluvias tiene una duración promedio de cuatro meses, lo que propicia una escasa captación y aunado a esto, se evapora aproximadamente el 70% del total de agua captada por lluvias.^[1] Bajo este panorama, los países se enfrenta actualmente a graves problemas de disponibilidad del agua, pero también a su desperdicio y contaminación.^[1, 2]

La creciente demanda del agua a causa del desarrollo de las industrias y la población, así como los largos periodos de sequía, la sobreexplotación y la falta o una alta ineficiencia del tratamiento de las aguas residuales han provocado un déficit muy amplio de fuentes de agua limpia.^[1, 2] Con esta problemática, se han puesto en marcha varias estrategias para encontrar otras fuentes de agua limpia, las cuales puedan ser viables para solucionar la escasez de este recurso vital.^[2] El almacenamiento del agua de lluvia destinada a las actividades diarias y el incremento en la capacidad de captación de ésta son sólo algunas estrategias que podrían resolver los problemas a corto plazo; no obstante, lo anterior se convierte en un reto mayor para las zonas áridas con luz solar abundante, poca lluvia y periodos largos de sequía.^[1]

Se estima que alrededor de 4mil millones de personas tienen un acceso limitado o nulo para un suministro de agua limpia y millones de ellas muren anualmente por enfermedades causadas por el agua contaminada. Se espera que tales estadísticas aumenten en un periodo corto de tiempo debido al aumento de la contaminación del agua, ello por causa de enormes descargas de diversos contaminantes en el ciclo natural del agua. En este contexto, se desea reprimir el empeoramiento de la escasez de agua limpia y el desarrollo de tecnologías avanzadas de tratamiento con un bajo costo y una alta eficiencia para el agua residual y/o contaminada.^[1]

1. Principales usos del agua.

Aproximadamente el 70% del consumo mundial de agua dulce es utilizado para la agricultura. La industria consume en promedio un 20% del agua dulce y la emplea en diversas tareas, tales como el transporte y como el agente disolvente de una gran variedad de sustancias químicas. El consumo doméstico absorbe el 10% restante.^[1]

1.1. Agrícola.

La agricultura es la principal fuente alimenticia del mundo e incluye los cultivos, la ganadería y la avicultura. La producción agrícola ha ido siempre en aumento, paralelamente al crecimiento demográfico y es en gran parte responsable del agotamiento del agua dulce subterránea. La mayoría de las grandes plantaciones del mundo consumen agua a un ritmo insostenible. La subsistencia del ser humano se verá seriamente afectada si la escasez de agua se agrava ya que repercutiría directamente en la producción alimenticia.^[3]

1.2. Industrial.

La utilización del agua en la industria es tan variada como los tipos de empresas y procesos industriales que existen. Todas las industrias necesitan agua aun cuando no la contengan los artículos que producen y pueden llegar a utilizar cantidades increíbles de agua.^[3]

1.3. Doméstico.

Los usos domésticos son múltiples e incluyen el lavado de diversos objetos, el transporte de desechos, el agua para beber, la preparación de alimentos, el riego de los jardines, así como la protección de incendios, entre otros.^[3]

Cabe mencionar que el 78% de las aguas residuales domésticas y el 85% de las aguas residuales industriales son descargadas a cuerpos acuíferos naturales sin recibir algún tratamiento.^[1]

2. Aguas residuales.

Las aguas residuales son aquellas que resultan después de haber utilizado el agua en alguno de las actividades anteriores y se caracterizan por poseer comúnmente organismos patógenos, sustancias tóxicas o fisiológicamente indeseables para el ser humano y/o los seres vivos, lo que a su vez se traduce en el color, la turbidez, el sabor y el olor en el agua.^[1] Algunos de los compuestos acarreados en estas aguas se vuelven persistentes en el medio ambiente cuando son liberados en el mismo y además tienen un alto grado de toxicidad para los seres vivos, como por ejemplo: los herbicidas, pesticidas y colorantes.^[4]

2.1. Compuestos persistentes en el medio ambiente.

Es posible identificar a este tipo de compuestos por su resistencia a los métodos convencionales de tratamiento del agua (cloración, filtración, sedimentación, etcétera). Intoxican en varios niveles a la cadena trófica, desde microorganismos hasta animales superiores; por tal motivo se les denomina biosidas.^[5]

Se ha puesto atención en los compuestos que tiñen, independientemente de los herbicidas y los pesticidas, debido a la gran contaminación medio ambiental que aparece después de los procesos de tinción. Los contaminantes persistentes o prioritarios de esta clase son principalmente vertidos en el agua por los procesos de teñido que se utilizan en los textiles, además de algunos procesos de la producción de alimentos y de las industrias papeleras.^[6]

En estos casos cada vez más comunes, se está recurriendo al uso de los procesos avanzados de oxidación (PAO's) o tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's). Los PAO's han aparecido como una estrategia alternativa y factible para el tratamiento o la remoción de los efluentes líquidos con esta clase de componentes. Estos procesos o técnicas han alcanzado una alta eficiencia en la remoción de dichos contaminantes, con lo cual se logra el grado de pureza requerido para el uso final del efluente tratado.^[6]

3. Generalidades de los procesos avanzados de oxidación.

Las TAO's se basan en procesos fisicoquímicos que son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Los PAO's se han definido como los procesos que involucran la generación y el uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (OH^{\bullet}). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y posee una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.^[7]

Las tecnologías avanzadas de oxidación pueden clasificarse como procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.^[7] Algunos ejemplos de los procesos no fotoquímicos son:

- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-).
- Oxidación electroquímica.
- Plasma no térmico.

Algunos ejemplos de los procesos fotoquímicos son:

- Fotocatálisis heterogénea.
- UV/peróxido de hidrógeno
- UV/ O_3 .

Las ventajas que ofrecen estas tecnologías son varias, pero principalmente se encuentran las siguientes:

- Cambian de fase al contaminante (como ocurre en el tratamiento con carbón activado) y además lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieran de un tratamiento adicional.
- Son muy útiles para contaminantes persistentes que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción o se forman en baja concentración.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Permiten transformar contaminantes persistentes en compuestos o materias tratables que pueden ser tratadas en seguida por métodos más económicos.
- Eliminan los efectos sobre la salud provocados por los desinfectantes y oxidantes residuales.

Los procesos fotoquímicos ofrecen más ventajas específicas en su uso, por ejemplo, la capacidad de realizar el proceso fotolítico de manera directa en algunos casos, evita el uso de O_3 o reduce su proporción y aumenta la velocidad de reacción.

Particularmente, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado su capacidad para tratar a los contaminantes persistentes de una manera conveniente y ha sido probado desde mediados de la década de 1980 para los compuestos organoclorados y fosforados, contenidos en herbicidas, pesticidas y colorantes.^[4] Es descrita como un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) a través de un sólido (fotocatalizador heterogéneo o semiconductor) para su excitación o activación. La excitación directa del semiconductor ocurre cuando éste es el que absorbe los fotones; la excitación indirecta se lleva a cabo a través de la excitación de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales inyectan cargas (electrones) en el fotocatalizador. En la interfase entre el sólido excitado por la energía radiante y la solución con el contaminante tienen lugar las reacciones de destrucción o remoción de los contaminantes; se llevan a cabo sin cambios químicos en el fotocatalizador.^[7]

3.1. La fotocatalisis heterogénea basada en el TiO_2 .

Los procesos fotocatalíticos con el dióxido de titanio en forma cristalina como el catalizador semiconductor y la luz ultravioleta (UV) solar o artificial han sido señalados en años recientes como una tecnología con un gran potencial para el tratamiento de las aguas

contaminadas con compuestos prioritarios, además de ser ambientalmente amigables y sustentables.^[4, 8, 9]

El TiO₂ se convirtió en el óxido semiconductor más usado en la fotocatalisis heterogénea debido a su buen funcionamiento, estabilidad en distintos ciclos catalíticos, bajo costo y baja toxicidad, adicionalmente es fácil de preparar y con relativa estabilidad termodinámica.^[10] El TiO₂ tiene tres fases cristalinas llamadas anatasa, rutilo y brookita.^[6]

La irradiación de luz, con una energía igual o mayor a la banda prohibida o *band gap* del TiO₂ (anatasa 3.2eV y rutilo 3.0eV), fotoexcitará un electrón de la banda de valencia (BV) de este catalizador hacia su banda de conducción (BC) vacía, el cual a su vez deja tras de sí un hueco, para producir así un par electrón-hueco en el semiconductor; este par es capaz de iniciar las reacciones de oxidación-reducción en la interfase del mismo.^[8] La oxidación de la molécula de agua es hecha por los huecos y produce esencialmente radicales hidroxilo.^[9]

La Figura 1-1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de este semiconductor cuando es excitado con luz suficientemente energética. En esa condición se crean los pares electrón-hueco, cuya vida media está en el orden de los nanosegundos y asimismo en este lapso de tiempo deben migrar a la superficie de la partícula para luego reaccionar con las especies adsorbidas (procesos c y d). Paralelamente, los pares formados que no lograron reaccionar con las especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A, por ejemplo, O₂ y materia orgánica.^[7]

Las reacciones de la degradación de los contaminantes pueden hacerse más complejas a causa de la existencia de uno o varios compuestos químicos intermedios que posean cinéticas importantes.^[7] En general, estas reacciones^[8] han sido ampliamente postuladas de la siguiente manera:

- Fotoexcitación o fotogeneración: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$
- Captura de los portadores de carga e^- : $e^-_{\text{BC}} \rightarrow e^-_{\text{TR}}$
- Captura de los portadores de carga h^+ : $h^+_{\text{BV}} \rightarrow h^+_{\text{TR}}$
- Recombinación del par electrón-hueco: $e^-_{\text{TR}} + h^+_{\text{BV}} (h^+_{\text{TR}}) \rightarrow e^-_{\text{BC}} + \text{Calor}$
- Reacción con el e^- fotoexcitado: $(\text{O}_2)_{\text{ads}} + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot -}$
- Oxidación de iones hidroxilos: $\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \text{OH}^{\cdot}$
- Fotodegradación por OH^{\cdot} : $\text{R-H} + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$

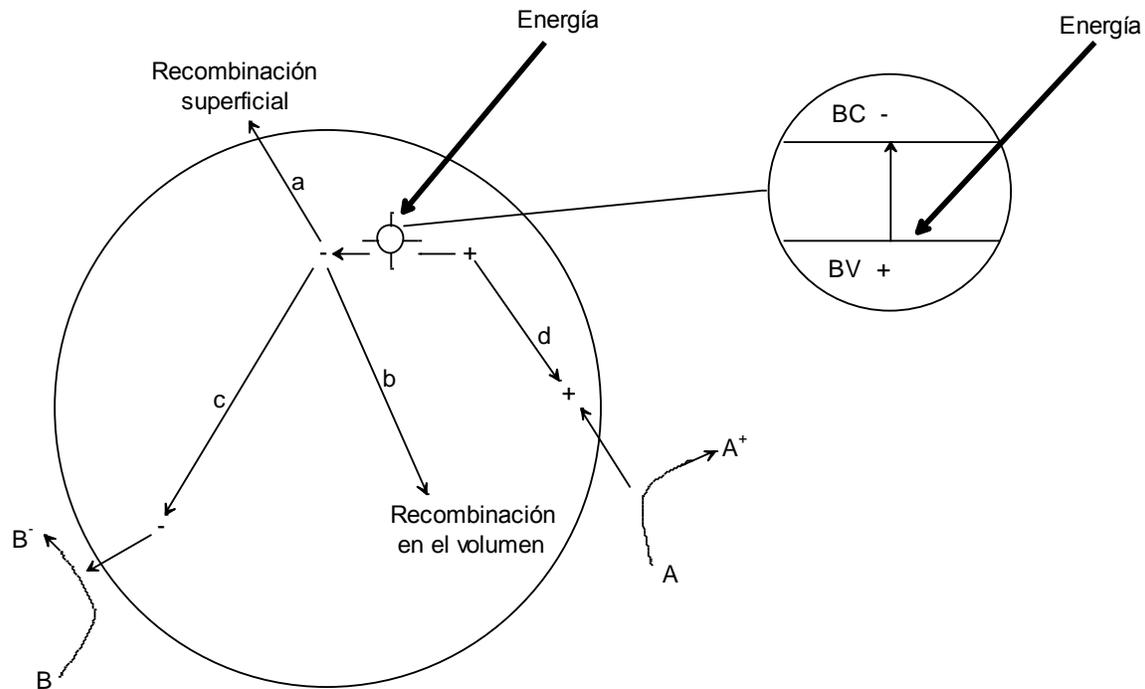
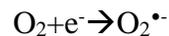


Figura 1-1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-solución bajo la iluminación.

Normalmente, los procesos fotocatalíticos son realizados en ambientes aeróbicos y esto se debe a que el oxígeno es el oxidante más empleado ya que es el más barato, no compite con el sustrato en el proceso de adsorción y además, se ha comprobado que cuando se termina el oxígeno disuelto en el agua, siendo éste la única especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente^[7]; se concluye que el oxígeno adsorbido en el semiconductor es la principal especie receptora de los electrones:



Actualmente, las principales barreras tecnológicas que impiden el uso masivo de esta técnica en el tratamiento de aguas residuales están en: la recuperación de las partículas de catalizador que se encuentran en el efluente líquido tratado, la desactivación del fotocatalizador y la utilización de luz ultravioleta para la activación de este óxido semiconductor por causa de sus requerimientos energéticos.^[8]

Para remediar parte de estas limitaciones técnicas, se está buscando que el óxido semiconductor trabaje de forma estable y continua bajo la radiación de la región de luz visible, además de la región de luz UV, del espectro electromagnético solar.^[11] Recientemente, las investigaciones científicas se han enfocado en la impurificación de la red o estructura cristalina del TiO_2 para alterar su banda prohibida y así mejorar su comportamiento bajo la luz visible; teóricamente, se absorbería de esta forma una mayor

cantidad de energía radiante, lo que a su vez daría lugar a una mayor generación de pares electrón-hueco y consecuentemente podrían existir más radicales hidroxilo que fueran capaces de degradar a los contaminantes.^[11, 12]

4. Luz visible.

Este es el rango en el cual el Sol emite la mayor parte de su radiación. La radiación electromagnética con una longitud de onda entre aproximadamente 400nm y 700nm es detectada por el ojo humano y es percibida como la luz visible. Los materiales o sustancias transparentes no absorben la luz visible; en cambio, los materiales de color negro absorben todas las longitudes de onda pertenecientes a esta misma región y los material blancos reflejan todas las longitudes de onda de esta región.^[13]

5. Sales de níquel.

La impurificación de la red cristalina del dióxido de titanio debería realizarse con un elemento que fuese capaz de absorber las longitudes de onda de la región de luz visible. El níquel posee dicha característica pero también, tiene la habilidad de formar compuestos simples o sales y puede formar una gran variedad de compuestos de coordinación o complejos. Comúnmente los compuestos de níquel son de colores verdes o azules, ello a causa de la hidratación de los compuestos de níquel o bien de la unión de otros ligandos al metal.^[14]

El nitrato de níquel es un compuesto que se encuentra dentro de esta categoría y tiene la capacidad de absorber longitudes de onda específicas pertenecientes a la región visible del espectro electromagnético. Emite un color entre azul y verde, lo que indica la absorción de la longitud de onda del color complementario (naranja), entre otras en el espectro visible.^[14] Realizando la incorporación del elemento metálico en la red cristalina del dióxido de titanio se podría obtener un catalizador impurificado que pudiera absorber la energía radiante de la región de luz visible y tener de esta manera una actividad fotocatalítica en las longitudes de onda más grandes a la región UV.

II. Antecedentes.

1. Problemática ambiental.

El color es uno de los indicadores más notables de la apariencia del agua contaminada y la descarga de efluentes con una alta concentración de colorantes sintéticos causa un gran impacto a los cuerpos acuíferos que los reciben.^[4] Por lo tanto, se define una necesidad para el desarrollo y la innovación de tecnologías altamente eficientes que sean aplicables al tratamiento de estas aguas coloreadas para así evitar su propagación en los mantos acuíferos luego de ser vertidas en los cuerpos acuíferos receptores.^[15]

Los principales colorantes que se utilizan a nivel mundial en la industria textil, papelera, alimenticia, cosmética y farmacéutica son los de tipo azo y existen aproximadamente 3000 variedades de ellos. El término colorante azo se aplica a los colorantes orgánicos sintéticos que presentan uno o varios grupos azo ($-N=N-$) en su molécula. La gran diversidad de colorantes de esta clase se debe a la variación del número de los grupos azo contenidos en la molécula y a la naturaleza de su síntesis. Los colorantes azo son compuestos orgánicos difíciles de degradar ya que son altamente estables hacia la luz y al ataque de los microorganismos; tales colorantes sintéticos poseen con una compleja estructura poliaromática y una naturaleza recalcitrante.^[4]

La industria textil causa una grave contaminación al agua con el uso de colorantes durante sus procesos de teñido. Alrededor de 700,000ton de aproximadamente 10,000 variedades diferentes de colorantes y pigmentos son producidas anualmente en todo el mundo, de las cuales se asume que un 20% son descargadas como efluente durante el proceso de teñido de estas industrias.^[4] Atacag et al.^[16] mencionan que durante el proceso de tinción y estampado, los colorantes usados no se fijan completamente y se obtiene un residuo que va desde 12% hasta 15%. Aun en pequeñas concentraciones es posible producir una acumulación en los tejidos de los animales acuáticos, pero muchas veces los efectos se observan a largo plazo.^[7]

El color que se presenta en los efluentes industriales ha sido uno de los mayores retos y una parte integral del tratamiento de los efluentes provenientes de la industria textil, esto como resultado de las estrictas regulaciones ambientales. Grzechulska et al.^[17] indicaron la presencia claramente visible de ciertos colorantes que se encontraban en concentraciones de aproximadamente 1mg/L o en una menor proporción y con ello aseguraron que, en ocasiones, remover el color del agua es más importante que remover otro tipo de compuestos químicos. Actualmente, el grupo de las TAO's pueden transformar a los contaminantes en compuestos inofensivos para el medio ambiente.^[4]

2. La fotocatalisis heterogénea.

Las aguas residuales tratadas por los métodos convencionales muchas veces no logran cumplir los requerimientos para su utilización posterior y es por esto que se están utilizando cada vez más los procesos avanzados de oxidación.^[4] La fotocatalisis heterogénea ha sido considerada como una alternativa viable y ambientalmente amigable para la degradación de varios compuestos orgánicos en corrientes acuosas desde hace algunas décadas y es bajo estos argumentos que se promueve su uso.^[8, 9, 15]

Paralelamente al uso del dióxido de titanio en la fotocatalisis heterogénea, existen otros óxidos semiconductores (óxido de zinc, óxidos de wolframio y sulfuros de metales) que han sido evaluados con el fin de fotodegradar a los contaminantes bajo periodos prolongados de uso, verificando la pérdida de sus propiedades morfológicas, texturales y la adquisición a un bajo costo; sin embargo, no se han obtenido resultados buenos y comparables con el catalizador de titanio.^[11]

Los factores que influyen sobre la eficiencia global de la reacción de degradación fotocatalizada son múltiples y dependen del sistema que se utilice para llevar a cabo la reacción de fotodegradación; no obstante, se pueden mencionar algunos de estos factores o parámetros que influyen, tal como: la distribución espacial del campo radiante del fotoreactor (geometría del equipo), distribución del catalizador, carga del catalizador y la fuente fotones.^[9]

Los fotones juegan un papel muy importante en la reacción de degradación ya que son parte de los reactivos y son los iniciadores necesarios del proceso fotocatalítico; esta es la razón por la cual se busca o se vuelve crucial su óptimo aprovechamiento en los fotoreactores y se trata de favorecer su producción durante dicho proceso. Es bien sabido que la luz solar es la única fuente gratuita y/o natural de fotones y es por ello que los fotoreactores que operan mediante la radiación solar se convierten en una alternativa muy atractiva para el tratamiento de aguas.^[9] Pero cuando se hace uso de la radiación solar como fuente de fotones para el proceso fotocatalítico, éste puede ser más complicado a causa de las fluctuaciones en la radiación solar provocadas por: la zona geográfica, la época del año y las condiciones atmosféricas; en contraste, cuando se hace uso de una fuente artificial de fotones (lámparas), las condiciones de operación o trabajo se vuelven muy controladas para tal proceso.^[5]

Existen muchos trabajos de investigación donde se confirma la dependencia de la eficiencia de la reacción fotocatalizada hacia los parámetros descritos, pero sólo por ejemplificar alguno de estos trabajos se puede exponer la degradación fotocatalítica del tricloroetileno. En ese trabajo se encontró que la degradación depende de la intensidad de la luz que se utiliza como fuente de radiación y la composición de la alimentación (tricloroetileno, oxígeno, agua). Estos parámetros debieron ser fijados en los valores adecuados para

alcanzar la mayor eficiencia de degradación del tricloroetileno y quedaron limitados para el sistema donde fueron evaluados.^[15]

Adicionalmente, se considera otro punto clave para la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítica, el cual es la adsorción. Rouquerol et al.^[18] mencionan en su libro que dicho fenómeno se produce siempre que una superficie sólida sea expuesta a un gas o líquido y lo definen como el enriquecimiento de uno o más de los componentes en la vecindad de una interfase o el incremento en la densidad o la concentración en tal vecindad; este efecto será dependiente de la extensión del área de la interfase. Para la degradación fotocatalítica, el sistema (a grandes rasgos) donde se realiza la adsorción consiste en un fluido que se hace pasar por el lecho de las partículas sólidas para que éstas adsorban componentes del fluido. Adicionalmente, cuando el lecho está casi saturado, el flujo de componentes hacia las partículas sólidas se detiene de modo que ocurre una desorción (fenómeno opuesto a la adsorción). El material adsorbido (adsorbato) y el adsorbente sólido pueden separarse y así es posible usar nuevamente al adsorbente para otro ciclo de adsorción.^[19]

El proceso de adsorción y sus bondades ha sido ampliamente estudiado para la fotocatálisis heterogénea. Jafari et al.^[6] desarrollaron nanopartículas de TiO_2 con composiciones de fase diferentes (anatasa y rutilo) a partir de la marca comercial “Degussa P25”, para con ellas realizar la adsorción del violeta de metilo en solución acuosa. El efecto de las composiciones de las fases en la cinética de adsorción fue analizado y se encontró que la adsorción sobre las nanopartículas es crucial para la velocidad de reacción. Cabe destacar que la adsorción sobre el catalizador con una mezcla de fases es reversible, mientras que sobre el rutilo puro es irreversible. En el mismo, Liu et al.^[10] indicaron que los iones hidroxilos que se forman en la superficie del TiO_2 muestran propiedades favorables para la adsorción del oxígeno o el agua. Pudieron afirmar esto después de investigar las superficies reducidas del fotocatalizador. Las superficies reducidas del fotocatalizador usualmente serán causadas por los grupos hidroxilos que resultan de la disociación del agua. El O_2 y el H_2O pudieron adsorberse y fácilmente difundirse en la superficie reducida TiO_2 ; enfatizando, tal comportamiento tiene un papel muy significativo en la fotocatálisis heterogénea.

Hasta ahora, no se ha considerado al fotocatalizador importante para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico, pero también en el fotocatalizador se busca fijar parámetros idóneos para que éste actúe de manera adecuada y se logre una gran eficiencia fotocatalítica en las reacciones. El dióxido de titanio que se incorpora al proceso de degradación de los compuestos químicos puede diferir en su comportamiento a causa de diversos factores, entre los que se encuentran la forma y el tamaño. El tamaño es uno de los factores más importantes que determinan el comportamiento del catalizador; las propiedades de las partículas nanométricas, tales como el *band gap*, el punto de fusión, la morfología y la reactividad de la superficie se vuelven dependientes del tamaño. Complementariamente, se

ha comprobado que las propiedades de adsorción del catalizador están relacionadas con el tamaño de su nanopartícula y la fase cristalina presente.^[6]

Aunque el dióxido de titanio brinda muchos beneficios en la fotocatalisis heterogénea, existen varias desventajas o restricciones para su uso a una mayor escala. Entre las mejoras que se sugieren para incrementar la actividad catalítica del TiO₂ están: la disminución en la recombinación de los pares electrón-hueco y la utilización de luz visible para su activación, aprovechando la radiación solar. En este sentido, durante los últimos años han surgido un gran número de investigaciones científicas acerca de la impurificación (*doping*) de la red cristalina del TiO₂ con múltiples especies para reducir la brecha de la banda prohibida y mejorar con ello su comportamiento catalítico bajo la irradiación de luz visible.^[20]

3. Aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea con TiO₂.

3.1. Degradación fotocatalítica de compuestos persistentes.

Existe un enorme número de publicaciones acerca de la degradación de distintos compuestos químicos usando TiO₂. Una gran variedad de herbicidas han sido tratados satisfactoriamente mediante la oxidación fotocatalítica en estudios a nivel laboratorio y planta piloto.^[5] De igual manera hay estudios que van encaminados a la eliminación de estos contaminantes en las aguas residuales urbanas, donde se pretende la mineralización de éstos.^[15]

Azrague et al.^[21] reportaron la oxidación prácticamente total del 2,4-ácido dihidroxibenzoico en un fotoreactor de membrana utilizando luz UV con una longitud de onda de 172nm y consiguiendo la mineralización en un tiempo de 180min. Yao et al.^[22] a su vez evaluaron fotocatalíticamente la división de la solución de Na₂S+Na₂SO₃ en H₂ con películas de TiO₂ microporosas, obteniendo buenos resultados.

Por otro lado, el ácido fenilarsónico, el cual es ampliamente usado como aditivo en los alimentos de la industria avícola y es un problema ambiental serio, fue utilizado por Zheng et al.^[23] para su degradación a través de la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y demostraron que el ácido es fácilmente degradado de esta manera. Horikoshi et al.^[24] reportaron por su parte la degradación del contaminante orgánico 4-clorofenol dentro de un medio acuoso.

Sakkas et al.^[25] estudiaron la degradación fotocatalítica del herbicida metolaclor usando la titania en dispersión acuosa y en películas delgadas con el semiconductor inmovilizado, para así evaluar su efectividad en estas condiciones. A pesar de que las películas mostraron una configuración nanocristalina, ideal para los procesos heterogéneos, las cinéticas de degradación obtenidas demostraron que el polvo del óxido fue más efectivo para la descomposición fotocatalítica del metolaclor, en comparación con las películas del mismo.

Los productos farmacéuticos y de cuidado personal también han sido recientemente detectados en los efluentes de aguas residuales, aguas superficiales y subterráneas e incluso en el agua potable. Lin et al.^[26] investigaron la degradación fotocatalítica de uno de estos productos (bencilparabén) en una suspensión acuosa con TiO_2 bajo la irradiación de luz UV. Obtuvieron resultados positivos y reportaron que el pH alcalino era benéfico para la fotocatalisis con este producto y mencionan que una carga del catalizador de 2.5g/L es suficiente para alcanzar una velocidad de conversión óptima en dicho sistema de descomposición. Las eficiencias de remoción disminuyeron a medida que las concentraciones iniciales del bencilparabén aumentaban.

Se ha descubierto además en estos sistemas de degradación un efecto simultáneo y beneficioso que aparece con la eliminación de los contaminantes acuosos, el cual es la producción de hidrógeno y se ha probado en presencia de varios compuestos orgánicos. Villa et al.^[27] investigaron la producción de H_2 en sistemas acuosos mediante la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , logrando mejoras dramáticas para la generación del hidrógeno. Sin embargo, sus experimentos para la reutilización del óxido semiconductor mostraron una clara desactivación especialmente entre la primera y la segunda corrida experimental. Daskalaki et al.^[28] realizaron trabajos similares pero incluyendo agentes de sacrificio inorgánicos durante la degradación de aguas residuales, consiguiendo mejoras aún más grandes en la generación de hidrógeno. Dichos trabajos se basaron en los reportes de Strataki et al.^[29, 30], quienes lograron producir hidrógeno por medio del tratamiento fotocatalítico de mezclas de agua-etanol y utilizando películas de titania nanocrystalinas, hechas a partir de los polvos de “Degussa P25”. La presencia del etanol es crítica para el proceso de la generación del hidrógeno ya que incrementa la cantidad producida del gas.

En varios reportes se realizan modificaciones al sistema convencional de catálisis con TiO_2 , las modificaciones pueden hacerse con respecto a la composición del semiconductor, su disposición (suspendido o inmovilizado), el método de síntesis u otras, con el fin de mejorar la actividad durante el proceso de degradación y aumentar la generación de H_2 . En este contexto, Yu et al.^[31] adicionaron clústeres (agrupamientos) de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en la superficie de la titania para mejorar significativamente la actividad fotocatalítica y la producción de H_2 . En cambio Sayed et al.^[32] modificaron el tamaño de partícula del catalizador, sugiriendo con ello el uso de nanopartículas para conseguir el objetivo de estos trabajos y mejorar al sistema de catálisis.

Por otra parte, las industrias de pulpa y de papel están entre aquellas que generan aguas residuales muy contaminadas. La lignina está en los efluentes de estas industrias y representa un gran problema para ser tratada, contiene varias unidades estructurales aromáticas fenólicas y no fenólicas que se forman durante su biosíntesis, además es responsable por el color de estos efluentes. Kansal et al.^[33] realizaron la degradación fotocatalítica de la lignina, obtenida de la digestión Kraft de paja de trigo, mediante el uso

del semiconductor ya mencionado. La degradación de la lignina fue favorable en un pH de 11 y el valor óptimo de la dosis del catalizador fue de 1g/L.

Complementariamente, existen investigaciones enfocadas a la degradación de biomoléculas con el uso del TiO_2 . En estas investigaciones no necesariamente se busca la degradación completa de la biomolécula; pretenden generar iones secundarios (fragmentados) y utilizarlos en aplicaciones posteriores. Prochazka et al.^[34] estudiaron la fotoactividad y la fotodegradación del colesterol ($\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$). El colesterol fue adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador en fase acuosa, luego se irradió con luz UV y con ello la molécula pudo ser fragmentada.

La fotocatálisis heterogénea con TiO_2 es, sin duda, una tecnología poderosa para acabar con los desechos perjudiciales para el medio ambiente pero sin embargo, siguen existiendo ciertas restricciones para su uso a gran escala.^[4]

3.2. Degradación fotocatalítica de colorantes.

El proceso de elaboración de productos textiles consiste en un gran número de operaciones unitarias y el impacto ambiental de sus efluentes líquidos es muy variado a causa de la gran diversidad de materias primas, reactivos y métodos de producción. Sin embargo, es posible también encontrar en este ámbito un gran volumen de publicaciones relacionadas con la remoción de colorantes del agua. Convenientemente, la mayor parte de los experimentos de fotooxidación asistida con TiO_2 emplea suspensiones en la solución acuosa.^[7]

Choi et al.^[35] sintetizaron distintos especímenes de dióxido de titanio, cada uno impurificado con alguno de los 13 iones metálicos seleccionados para el experimento. Examinaron las actividades fotocatalíticas de los especímenes con el fotoblanqueo del azul de metileno en solución acuosa y bajo la irradiación con luz visible o luz UV-Vis. En estas condiciones lograron la degradación y en general mejoraron la actividad fotocatalítica del catalizador bajo la irradiación con luz visible.

De manera análoga, Vinu et al.^[36] llevaron a cabo la degradación fotocatalítica de colorantes aniónicos, catiónicos y solventes usando nanopartículas del óxido semiconductor o el polvo “Degussa P25”, para de esta forma determinar el efecto del grupo funcional del colorante en la degradación. El catalizador sintetizado mostró mayores velocidades de decoloración y mineralización para todos los colorantes aniónicos, en comparación con el polvo comercial; mientras tanto, este polvo comercial resultó mejor en términos de decoloración para la mayoría de los colorantes catiónicos. Los colorantes solventes mostraron que la decoloración depende de la adsorción en los catalizadores. Atribuyeron

estas diferencias a las propiedades de la superficie de los catalizadores y las relacionaron también con la estructura molecular del colorante.

Se ha llegado a utilizar en conjunto la degradación fotocatalítica y sonocatalítica (sonofotocatalítica) para alcanzar la remoción de los colorantes aniónicos (naranja G, azul brillante remazol R, rojo de alizarina S, azul de metilo y carmín índigo) con el mismo catalizador. Con ello se consiguió una herramienta para lograr menores tiempos en el proceso de degradación de los colorantes.^[37]

Pereira et al.^[12] contribuyeron realizando la degradación de dos colorantes de xanteno (eritrosina B y eosina Y) con la titanía y la luz UV. La fotocatálisis fue capaz de degradar el 98% de eritrosina B y el 73% de eosina Y. Revelaron asimismo la dependencia del pH durante el proceso, obteniendo mejores resultados bajo condiciones ácidas debido a la atracción electrostática provocada por las cargas opuestas del TiO₂ (positivas) y las cargas de los colorantes aniónicos (negativas).

Los compuestos azoicos son una importante clase de colorantes sintéticos y comúnmente se utilizan como agentes colorantes en: la industria textil, las pinturas, las tintas, los plásticos y los cosméticos.^[38] Wu et al.^[39] probaron en la degradación del colorante azo Amaranto disuelto en agua los PAO's: UV/TiO₂, O₃, UV/O₃ y UV/TiO₂/O₃, encontrando que las velocidades de decoloración son más altas con el proceso UV/TiO₂ y son dependientes del pH.

Liu et al.^[38] fueron más ambiciosos y examinaron la degradación fotocatalítica de tres "colorantes azo" utilizando al TiO₂ impurificado con nitrógeno. Compararon las actividades fotocatalíticas de los nanocatalizadores impurificados con las actividades propias del polvo comercial "Degussa P25", para así determinar al mejor catalizador. Usaron en ambos casos iluminación UV y luz solar. El nanocatalizador impurificado exhibió una actividad fotocatalítica substancial bajo irradiación solar directa; en cambio, el polvo comercial resultó mejor bajo la irradiación con luz UV.

Sahu et al.^[40] lograron satisfactoriamente la degradación de múltiples colorantes azoicos con un catalizador de Au/TiO₂ y bajo la irradiación solar. La actividad fotocatalítica fue evaluada en la degradación de: el azul de metileno, el naranja de metilo, el azul reactivo 4 y la eosina B. El catalizador modificado con oro alcanzó un mayor porcentaje de degradación en comparación con el catalizador que no fue modificado. Por su parte, Xing et al.^[41] sintetizaron nanopartículas del mismo óxido, las cuales fueron impurificadas con lantánido para realizar la degradación del naranja de metilo. Consiguieron aumentar la eficiencia de degradación en 26.17% con respecto al catalizador puro.

Kuo^[42] analizó la degradación de otro colorante azo, usando al semiconductor de manera soportada para aumentar fuertemente la fotoeficiencia. Presenta la aplicación de los nanotubos de carbono para aumentar la actividad fotocatalítica del fotocatalizador durante

la decoloración del colorante rojo reactivo 2 en fase acuosa. Los resultados experimentales indicaron efectos significativos en la fotodegradación del colorante.

La forma del catalizador también tiene un rol importante en el proceso fotocatalítico y Zhang et al.^[43] lo confirmaron con sus resultados de la degradación sonofotocatalítica del colorante azoico naranja de metilo en solución acuosa. Sintetizaron nanotubos de TiO₂ que fueron utilizados como un electrodo en el proceso fotocatalítico y sonofotocatalítico o como un fotocatalizador en los procesos fotocatalíticos y sonofotocatalíticos. Sus resultados experimentales mostraron que los procesos híbridos podrían mejorar la eficiencia de degradación del colorante. La combinación de estos procesos para la degradación de contaminantes brinda otra herramienta al proceso de fotocatalisis convencional y sonofotocatalítico abordados anteriormente.^[37, 43]

Mahadwad et al.^[44] sintetizaron al catalizador de manera soportada y lo aplicaron exitosamente en la degradación fotocatalítica del colorante negro reactivo 5. La síntesis del catalizador se llevó a cabo usando al TiO₂ como el componente fotoactivo y a la zeolita como el componente adsorbente (soporte). Encontraron una eficiencia de degradación del 98% en 90min con la relación adecuada de los componentes.

Finalmente, Lu et al.^[45] utilizaron una suspensión de TiO₂ comercial para recubrir la superficie interior de sus reactores de vidrio. Con este recubrimiento produjeron una película de catalizador inmovilizado que funcionó como el fotocatalizador para descomponer al colorante azoico rojo durazno en solución acuosa.

La tendencia que se destaca en las investigaciones descritas apunta hacia la obtención de un catalizador que contenga ya sea una mezcla de sus formas alotrópicas o una fase cristalina única con impurezas deseables. La preparación del catalizador en cuestión puede variar pero en general se busca que los diámetros de las partículas sean muy pequeños para asegurar una actividad fotocatalítica substancial.^[46]

4. Impurificación de los catalizadores de TiO₂.

El dióxido de titanio posee una amplia brecha en su banda prohibida y trae como consecuencia la activación con energía radiante de la región de luz UV. Dicha región conforma menos del 5% del espectro energético solar, mientras que la región de luz visible representa cerca del 45% de este espectro. En años recientes, ha ido en ascenso el interés por aumentar la respuesta óptica del TiO₂ en la región de luz visible para incrementar la eficiencia del proceso fotocatalítico.^[15] Este objetivo puede alcanzarse impurificando selectivamente al fotocatalizador; esta estrategia se ha convertido en la más efectiva para cambiar la estructura intrínseca del *band gap* del TiO₂.^[2]

A finales de la década de 1980 comenzaron a desarrollarse estudios para producir un catalizador activo tanto con la luz UV como con la luz visible, de tal manera que la luz solar pudiera utilizarse en los procesos de fotocátalisis con una gran eficiencia.^[2]

El TiO₂ impurificado con nitrógeno es uno de los ensambles más prometedores y ampliamente investigados debido a que exhibe una actividad fotocatalítica significativa en distintas reacciones químicas bajo la radiación con luz visible.^[2, 47] Algunas investigaciones reportan la síntesis del óxido impurificado con nitrógeno por medio de la precipitación de sus precursores químicos. Los materiales sintetizados fueron evaluados en la degradación del colorante naranja de metilo, consiguiendo la degradación completa en un tiempo de reacción de 180min. Lograron estabilizar la fase cristalina anatasa y obtener materiales catalíticos mesoporosos y nanocristalinos.^[48, 49]

No obstante, el nitrógeno no es el único elemento que se ha probado en la impurificación del óxido semiconductor, también se han realizado investigaciones con carbono y azufre, pero sus resultados fueron menos efectivos en la degradación de los contaminante.^[2] La causa de la gran efectividad del nitrógeno ha sido atribuida a la reducción en la brecha de la banda prohibida.^[2, 50]

El uso del dióxido impurificado con nitrógeno también ha sido probado en la producción de hidrógeno.^[51] Los catalizadores impurificados fueron evaluados en la generación de hidrógeno a partir de la fotodescomposición de agua y en presencia de un contaminante orgánico, irradiándolo con luz visible. Los resultados de los catalizadores impurificados evidenciaron un desplazamiento en la absorción de luz hacia la región visible, lo que fue atribuido a la presencia del nitrógeno en el óxido. También, se pudo llevar a cabo y de forma eficaz la eliminación del contaminante presente en el agua, simultáneamente con la producción de hidrógeno, bajo la irradiación de luz visible.^[20]

Este acoplamiento puede ser aún mejorado por medio del depósito de metales nobles en su superficie. Ello ha aumentado notablemente la actividad fotocatalítica ya que estos metales capturan a los electrones y realizan así una eficiente separación de las cargas, evitando la recombinación de éstas. Entre los diversos metales que se han probado para este fin, el platino ha revelado los mejores resultados.^[20]

4.1. Impurificación con metales y métodos de síntesis.

La impurificación de los catalizadores de dióxido de titanio ha sido también hecha por la incorporación de metales como Fe, Cr, Sn, Pt y V. Sin embargo, es difícil comparar los resultados reportados para estos ensambles ya que han sido obtenidos por distintos métodos de preparación y distintas condiciones de síntesis. Pese a esta situación, las actividades fotocatalíticas del dióxido impurificado dependen principalmente de la

naturaleza iónica del agente de impurificación y su concentración, en conjunto con el método de síntesis y los tratamientos térmicos aplicados.^[52]

Uno de los métodos de síntesis más populares para la obtención de estos catalizadores impurificados es el método hidrotérmico, aplicado para sintetizar nanomateriales. Los materiales obtenidos a través de este método poseen una buena cristalinidad, lo cual es benéfico para la estabilidad térmica de los nanomateriales. Jiefang et al.^[52] lograron sintetizar el dióxido de titanio impurificado con hierro por este método. En el espectro de reflectancia difusa UV-Vis se mostró un ligero salto a longitudes de onda mayores y una absorción más extensa de luz en la región visible para casi todas las muestras impurificadas. Pudieron degradar el colorante amarillo XRG en fase acuosa bajo la irradiación de luz UV y visible. La cantidad de hierro en el dióxido impurificado tiene un rol muy importante en la actividad fotocatalítica; el contenido óptimo de hierro tiene la capacidad de mejorar tal actividad, especialmente bajo la irradiación de la luz visible.

Pang et al.^[53] sintetizaron nanotubos del óxido e impurificados, igualmente, con hierro mediante el método sol-gel seguido por el método hidrotérmico. Señalaron que los iones de hierro pudieron incorporarse a la red cristalina del catalizador, lo que provocó que sus catalizadores impurificados tuvieran, al igual que los anteriores, una energía de *band gap* menor y además áreas superficiales específicas mayores, en comparación con el catalizador puro. La actividad sonocatalítica fue significativamente mejorada y la cantidad óptima de hierro es mencionada como crucial para este logro. Adicionalmente, señalaron que estos nanotubos impurificados podrían mantener una alta eficiencia de degradación después de ser utilizados durante 4 ciclos catalíticos, con una pérdida mínima de hierro de la superficie de los mismos.

Otros métodos para la obtención e impurificación del óxido pueden ser utilizados como complemento del método hidrotérmico y pueden ser utilizados antes o después de éste. Los métodos complementarios pueden ser el recubrimiento por inmersión, el rocío pirolítico, el pirosol y el depósito químico de vapor.^[54] Lamentablemente, estas técnicas requieren generalmente de presiones y/o temperaturas elevadas, largos tiempos para su finalización y procedimientos complejos.^[55] Dada esta situación, ha incrementado el interés por otros métodos de síntesis con una mayor efectividad para la fabricación de materiales avanzados (TiO_2).^[54, 55]

La sonoquímica aparece como un método novedoso en la fabricación de los materiales avanzados y que ha demostrado ser excelente para la preparación de productos amorfos y cristalinos en tamaño nanométrico. Su principio de operación se basa en la formación y el colapso de las burbujas por causa de las ondas sonoras. El colapso de las burbujas genera puntos calientes con temperaturas transitorias por encima de 5000K y presiones de aproximadamente 20MPa, además de velocidades de calentamiento y enfriamiento superiores a 10^9K/s . Estas condiciones extremas poseen la capacidad de acelerar las

reacciones de hidrólisis o condensación en la síntesis de catalizadores.^[56] Kim et al.^[56] hicieron uso de esta técnica para obtener al fotocatalizador impurificado simultáneamente con Fe y N y determinaron su actividad fotocatalítica en la degradación del colorante índigo carmín, bajo un simulador solar. Lograron mejorar el tiempo de degradación hecho por el dióxido de titanio comercial que tomaron como referencia. Los resultados experimentales mostraron que el semiconductor obtenido posee la fase cristalina anatasa y la absorción de luz del fotocatalizador sintetizado se desplazó hacia longitudes de onda superiores a las de la luz UV; estas fueron las cualidades lograron un buen comportamiento fotocatalítico.

Las reacciones de hidrólisis y condensación pueden ser igualmente auxiliadas o asistidas por las microondas, ello dentro de un reactor que sea capaz de producir esta clase de ondas. La asistencia de las microondas en tales reacciones se ha convertido en un novedoso esquema en la síntesis de TiO₂ y rápidamente ha llegado a ser un área de investigación y desarrollo. En comparación con los métodos de síntesis mencionados, las síntesis químicas asistidas por las microondas requieren un tiempo de reacción más corto y son capaces de producir partículas pequeñas con una distribución de tamaño de partícula limitada.^[57] Poseen además una ventaja única, como lo es el calentamiento uniforme y rápido.^[55]

Boonyod et al.^[54] reportaron satisfactoriamente la síntesis de polvos de TiO₂ nanocrystalino puros e impurificados con hierro, realizada a baja temperatura y mediante el método sol-gel asistido por microondas. Cabe mencionar que produjeron estos polvos mediante un equipo capaz de producir las microondas que no estaba diseñado para llevar a cabo las reacciones de síntesis y para controlar los parámetros de ellas (equipo doméstico de microondas); aun así, encontraron que la fase cristalina anatasa se había formado y el comportamiento antibacteriano de sus polvos sintetizados hacia la *Escherichia coli* bajo irradiación UV y fluorescente presentó una buena actividad antibacteriana, en comparación con el polvo comercial “Degussa P25”. Los polvos sintetizados tuvieron un tamaño de cristal más pequeño y un área superficial específica mayor que los polvos comerciales, esto a causa de la ausencia de la calcinación a altas temperaturas.

Shojaie et al.^[57] obtuvieron nanopartículas de anatasa impurificadas simultáneamente con La y Zr, las cuales fueron sintetizadas por un método que nombraron como sol-microondas y fueron evaluadas fotocatalíticamente en la degradación del 4-nitrofenol. Las muestras sintetizadas por dicho método fueron más efectivas que las muestras obtenidas por medio de un baño de aceite. Sin embargo, nuevamente se hizo uso de un horno de microondas casero como el equipo de síntesis de las partículas, pero pese a estos inconvenientes la fase cristalina anatasa apareció en un corto tiempo de reacción (<4min). La DRX y la espectroscopia Raman confirmaron un alto grado de cristalinidad en las nanopartículas impurificadas y el desarrollo total de la anatasa a los 500°C. Lograron un tamaño de partícula en el fotocatalizador impurificado más pequeño que en el fotocatalizador puro.

Adicionalmente, Huang et al.^[55] sintetizaron materiales mesoporosos con dicho método. Desarrollaron un método novedoso y fácil para una síntesis rápida de TiO₂ mesoporoso vía hidrotérmica y asistida por microondas. Los resultados obtenidos indicaron que el catalizador sintetizado poseía principalmente anatasa, un tamaño de cristal de 5.0nm a 8.6nm, áreas superficiales específicas desde 217m²/g hasta 323m²/g y un diámetro de poro desde 5.8nm hasta 6.9nm, observándose claramente las características mesoporosas.

III. Justificación.

Una de las limitaciones más notorias para el uso del TiO_2 es el requerimiento de la luz UV para su activación en las reacciones fotocatalíticas. Esta región de luz conforma menos del 5% del espectro solar, mientras que la región de luz visible representa cerca del 45% de este espectro; entonces, el aprovechamiento de la radiación de la región de luz visible, además de la radiación de la región de luz UV, para su activación se vuelve preferible para un óptimo funcionamiento. El aprovechamiento de la energía radiante de la región de luz visible se podría lograr mediante la impurificación de la red cristalina de este óxido semiconductor con elementos químicos metálicos. Las sales de níquel pueden ser utilizadas para tal fin ya son capaces de absorber luz del espectro visible. Adicionalmente y muy importante, el radio iónico de ambos metales parecido, lo que podría garantizar la incorporación del níquel en la red cristalina del semiconductor.

Con estos argumentos, en este proyecto se pretende sintetizar con la asistencia de las microondas al TiO_2 impurificado con níquel, para de esta forma reducir los requerimientos energéticos para su activación. Subsecuentemente, este catalizador producido podría ser utilizado exitosamente en la degradación fotocatalítica del colorante azul ácido 9 (AA9), compuesto nocivo para el medio ambiente y presente en las aguas residuales de algunas industrias de textiles.

IV. Hipótesis.

La impurificación de la estructura cristalina del dióxido de titanio por efecto del níquel hará posible la absorción de la energía radiante de la luz visible y la luz ultravioleta para la activación de este óxido semiconductor durante las reacciones fotocatalíticas de degradación del contaminante AA9.

V. Objetivo.

El objetivo principal de este proyecto es la síntesis asistida por microondas del dióxido de titanio impurificado con níquel, el cual será capaz de absorber la energía radiante de la luz visible y la luz UV para su activación en la degradación fotocatalítica de la molécula modelo AA9 disuelta en agua.

Objetivos particulares.

- I. Comprobar la impurificación del TiO_2 con distintas proporciones de níquel.
- II. Determinar la solubilidad del níquel en la red cristalina del óxido semiconductor.
- III. Evaluar el efecto de la impurificación con el níquel en la transición de las fases cristalinas del material.
- IV. Determinar el efecto causado por la impurificación con níquel en el tamaño de partícula y el área superficial específica de los catalizadores producidos.
- V. Esclarecer el efecto de la irradiación con luz UV sobre la actividad fotocatalítica de los catalizadores impurificados en presencia de la molécula modelo disuelta en agua.
- VI. Determinar la cantidad óptima de níquel presente en el catalizador para realizar la degradación fotocatalítica.
- VII. Definir la temperatura del tratamiento térmico más idónea para los fotocatalizadores impurificados.

VI. Marco teórico.

1. Aprovechamiento de la luz visible con el TiO₂.

La fotoactividad es usualmente limitada por el ancho de la banda de fotoactivación del TiO₂ junto con la rápida velocidad de recombinación de los portadores de carga.^[53] Dado esto, se han desarrollado diversas soluciones para reducir dicha banda y ampliar la fotorespuesta del catalizador hacia la luz visible, tales como: los fotocatalizadores compuestos, los teñidos sensibilizadores, el depósito de metales nobles o iones metálicos, la impurificación con metales de transición y elementos no metálicos. Asimismo, estas estrategias pueden apoyar a la reacción fotocatalítica mediante la adición de receptores de electrones (modificación de la estructura y composición del catalizador) para mitigar la recombinación de los portadores de carga. La presencia de los receptores de electrones podría capturar a los electrones excitados y evitar por completo la recombinación de los pares electrón-hueco que se generan durante el proceso de la fotocatalisis. La Figura 6-1 representa a los diferentes mecanismos que se describieron para mejorar la fotoactividad del catalizador.^[8]

Los catalizadores compuestos de TiO₂ han exhibido una fotoactividad mejorada bajo la irradiación de luz visible y han mostrado un gran potencial para la prolongación de los pares electrón-hueco mediante la captura de los electrones dentro de su estructura. Por su parte, la sensibilización mediante colorantes puede proporcionar electrones adicionales a la banda de conducción del catalizador para conseguir una mayor formación de pares electrón-hueco; las moléculas de colorante excitadas bajo la iluminación de luz visible son responsables de los electrones adicionales (Figura 6-1a).^[8]

Por otro lado, los metales nobles depositados en la superficie del óxido logran una separación mejorada de las cargas (Figura 6-1b); son considerados como agentes mejoradores de la transferencia de electrones, siempre y cuando estén presentes en una cantidad óptima.^[8] La recombinación de los pares electrón-hueco es parcialmente suprimida con este ensamble ya que separa espacialmente a los electrones y huecos, en otras palabras, el ensamble actúa como una trampa superficial para los portadores de carga del material catalítico. Los portadores de carga atrapados en esas trampas pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias adsorbidas en la superficie del semiconductor.^[7] Aunque el depósito de los metales nobles podría ser eficaz en la separación de las cargas superficiales, la relación costo-beneficio se substituye generalmente con la impurificación con metales de transición o elementos no metálicos, los cuales son más económicos y comúnmente más efectivos.^[8]

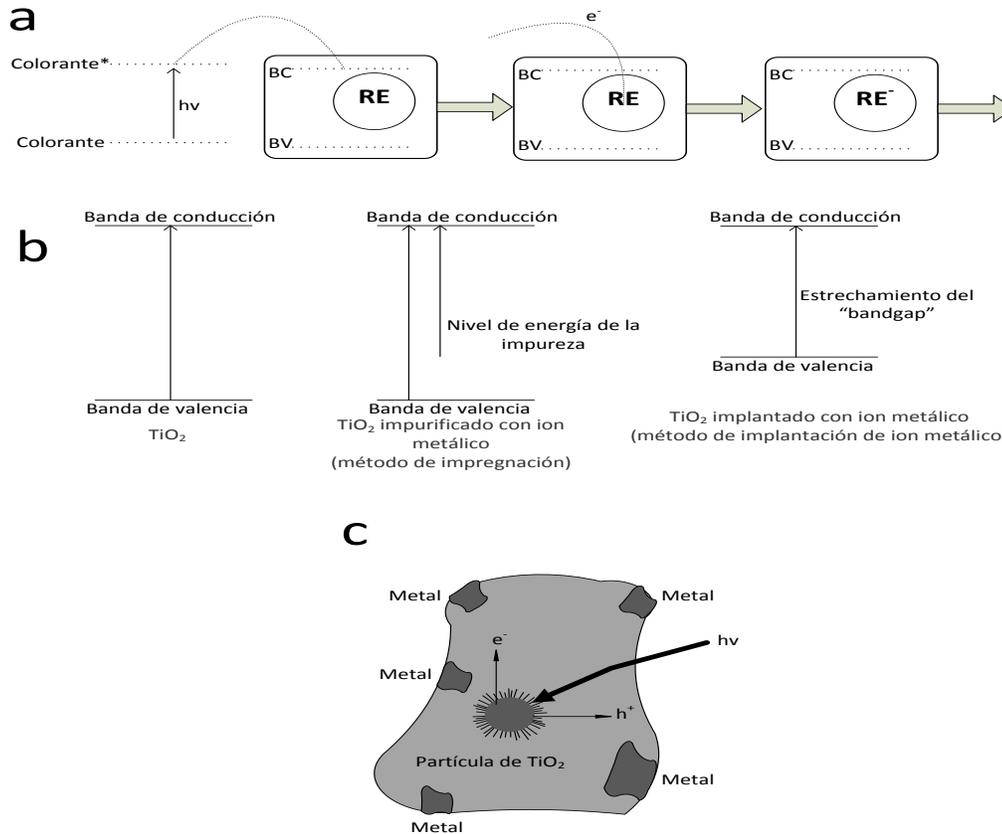


Figura 6-1. a. Etapas de la excitación con un sensibilizador en presencia de un receptor de electrones orgánico adsorbido (RE); b. Esquema de las estructuras de banda del TiO_2 , TiO_2 impurificado con un ion químicamente y TiO_2 implantado con un ion físicamente; c. Captura de electrones por un metal en contacto con una superficie de semiconductor.

El mecanismo de funcionamiento de los metales de transición y los elementos no metálicos incorporados en el catalizador es diferente al mecanismo del depósito de metales nobles sobre la superficie del catalizador; en este caso, el acoplamiento es hecho en la red cristalina del TiO_2 , lo que introduce impurezas en el *band gap* del óxido y reduce las necesidades energéticas (Figura 6-1c).^[8] Los agentes de impurificación facilitan las cinéticas de separación de los pares fotoelectrón-hueco en el material y así aceleran la producción de los radicales oxidantes.^[25]

El mecanismo de funcionamiento del catalizador impurificado con elementos no metálicos, según se ha establecido, se debe a la sustitución de los sitios del oxígeno en el TiO_2 por átomos del elemento no metálico y trae como consecuencia la formación de niveles de energía aislados propios de la impureza y que se encuentran por encima de la banda de valencia del semiconductor.^[58]

Particularmente, la fotoactividad del catalizador impurificado con algún metal bajo la irradiación de luz visible puede ser entendida a través de la creación de un nuevo nivel de energía en su banda prohibida, esto por causa de la dispersión de nanopartículas de metal en la matriz del óxido. Así, el electrón puede ser excitado desde el estado del defecto hasta la banda de conducción del fotocatalizador con la energía radiante de la región de luz visible (con una energía igual o mayor a $h\nu_2$), como se observa en la Figura 6-2.^[58] La presencia de estas impurezas donadoras de electrones aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción del catalizador; los portadores de carga son mayoritariamente electrones.^[7] Un beneficio adicional de la impurificación con metales es la captura mejorada de los electrones, con la finalidad de inhibir la recombinación de los pares electrón-hueco durante el proceso fotocatalítico y derivará en una fotoactividad mejorada.^[58, 59] Complementariamente, la impurificación con iones metálicos incrementa la formación de iones Ti^{3+} ; estos iones conducen igualmente al mejoramiento en la actividad fotocatalítica, dado que los iones Ti^{3+} pueden causar defectos de oxígeno, los que a su vez facilitan la adsorción del oxígeno en la superficie de la titania.^[59]

La irradiación con luz ultravioleta es capaz de excitar a los electrones de la banda de valencia del catalizador, así como a los electrones de los niveles de energía creados por la impureza, pero la iluminación con luz visible solamente excita a los electrones de los niveles de energía que fueron creados por la impureza.^[58]

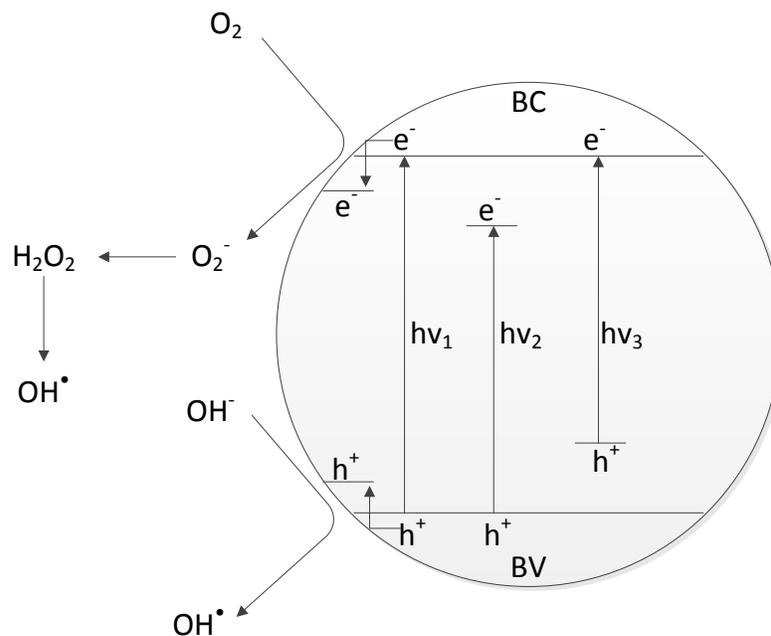


Figura 6-2. Mecanismo de la fotocatalisis del TiO_2 : $h\nu_1$: TiO_2 puro; $h\nu_2$: TiO_2 impurificado con metal; $h\nu_3$: TiO_2 impurificado con no metal.

1.1. Absorción de luz en el fotocatalizador.

El espectro de absorción de luz del semiconductor define sus posibles usos.^[7] La absorción de la radiación con una energía menor que su banda prohibida (E_g) puede considerarse prácticamente nula y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del siguiente orden en base a la siguiente relación matemática:

Ecuación 6-1.

$$\lambda = \frac{E_g}{hc}$$

Donde:

λ = Longitud de onda.

h = Constante de Planck.

c = Velocidad de la luz.

2. Reacciones de hidrólisis y condensación para la síntesis del TiO₂.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son obtenidas del método sol-gel, el cual es comúnmente utilizado para la síntesis de fotocatalizadores puros o impurificados de tamaño nanométrico.^[60] La incorporación de un agente de impurificación en el sol permite una interacción directa con el soporte y por lo tanto el material exhibirá propiedades fotocatalíticas únicas.^[58] El método sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido (sol) a una fase sólida denominada gel (posee la fase líquida atrapada o inmovilizada).^[61, 62]

El sol se constituye de diferentes procesos que conllevan a la formación gradual de la red cristalina de la fase sólida. Estos procesos consisten básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos y son obtenidas a través de dos reacciones químicas simultáneas, las cuales son la hidrólisis y la condensación (polimerización o policondensación). Las reacciones se inician a partir de una mezcla de alcóxido metálico, solvente, agua y un catalizador; éste último es opcional.^[62] Los alcóxidos metálicos más utilizados pertenecen a la familia de los compuestos metal-orgánicos (M-(OR)_n).^[63] El esquema simplificado de las reacciones involucradas en el sol (caso con cuatro grupos alcóxidos) es el siguiente:

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

El procedimiento típico de la síntesis del TiO₂ impurificado a través del método sol-gel se muestra en la Figura 6-3.^[58] Los materiales de partida se disuelven en alcoholes y se añade

posteriormente el de agua la hidrólisis del sistema, así como el posible catalizador. La disolución obtenida se mantiene en agitación continua.^[64]

La hidrólisis puede ser realizada a temperatura elevada para mejorar las propiedades del catalizador sintetizado.^[58] El precursor de titanio se hidroliza rápidamente en exceso de agua y produce las partículas primarias del óxido hidratado. Las partículas primarias se van aglomerando y forman después partículas más grandes. El tamaño y la densidad de las partículas de catalizador obtenidas se relacionan estrechamente con las condiciones ácidas (o básicas) de la reacción y la temperatura a la que transcurre el proceso.^[7] El gel polimérico (xerogel) se produce luego de esta última etapa a través un proceso de hidrólisis-condensación.^[64]

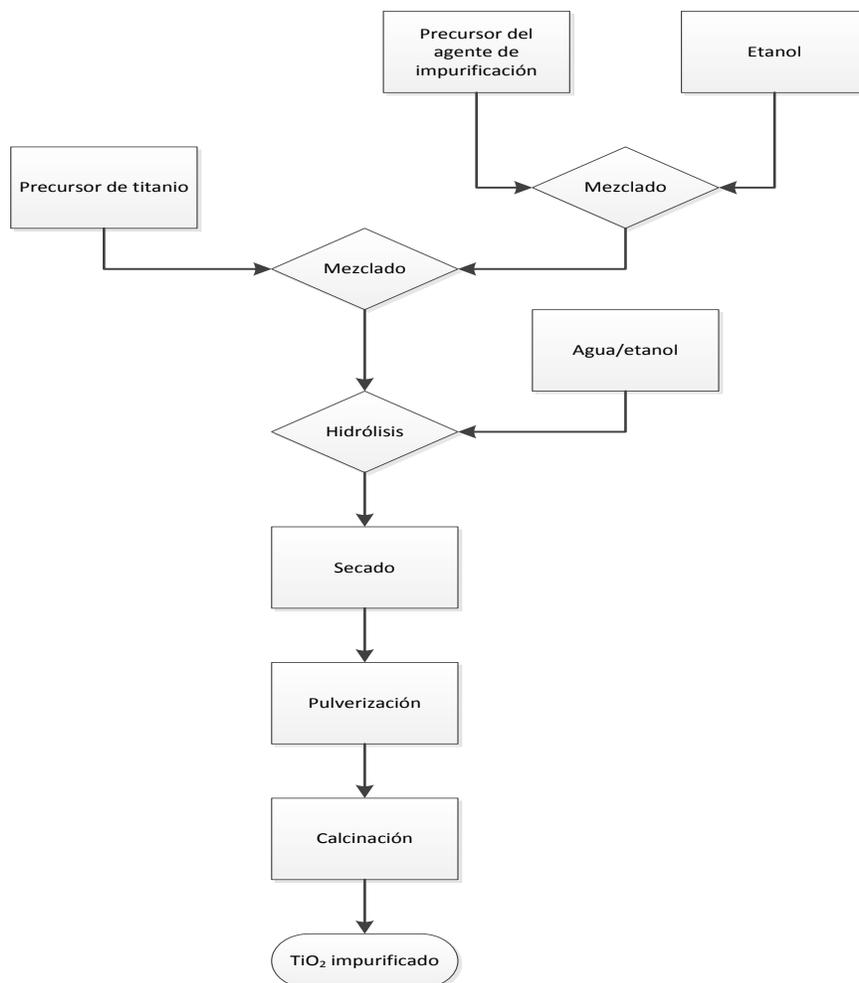


Figura 6-3. Procedimiento típico para la síntesis de TiO_2 impurificado mediante el método sol-gel.

Las estructuras cristalinas conseguidas en el óxido son dependientes del sol y del gel, los cuales a su vez dependen fuertemente de las condiciones de las reacciones (temperatura y las velocidades relativas de la hidrólisis o la condensación).^[62]

Desafortunadamente, el método sol-gel presenta ciertas desventajas, como por ejemplo, el largo tiempo de producción y el cuidado o control en la etapa de secado.^[62] Bajo este panorama, se busca mejorar el método con determinadas modificaciones. Una modificación muy importante al método es aquella que se realiza al usar las microondas en el sol, para con ellas reducir los tiempos de reacción y evitar la aparición del gel, además de conseguir tamaños de partícula más pequeños y materiales con mayores grados de cristalinidad.^[62, 65]

2.1. Microondas.

En el espectro electromagnético, la región de radiación para las microondas está localizada entre la radiación infrarroja y las ondas de radio. El calentamiento dieléctrico con las microondas se lleva a cabo remotamente, introduciendo la energía de éstas en el recipiente (reactor químico). La radiación de las microondas pasa a través de las paredes del recipiente, calentando solamente a los reactantes y el solvente. En los sistemas presurizados es posible incrementar rápidamente la temperatura por encima del punto de ebullición convencional del solvente utilizado.^[65]

La radiación de las microondas puede ser dividida en un componente del campo eléctrico y un componente del campo magnético. El primer componente es responsable por el calentamiento dieléctrico y es efectuado a través de dos mecanismos principales.^[65]

2.1.1. Mecanismo de polarización dipolar.

Una de las interacciones del componente del campo eléctrico con la matriz del material es llamada mecanismo de polarización dipolar. Para generar calor en una sustancia cuando es irradiada con microondas debe poseer un momento dipolar. Un dipolo es sensible a campos eléctricos externos e intentará alinearse con el campo mediante rotación; el campo eléctrico aplicado provee la energía necesaria para esta rotación.^[65]

En la región de radiación de las microondas, la frecuencia de la irradiación aplicada es lo suficientemente baja para que los dipolos tengan tiempo para responder al campo eléctrico alternante y puedan rotar. Sin embargo, la frecuencia no es lo suficientemente alta para que la rotación siga precisamente al campo, esto quiere decir que el dipolo se reorienta para alinearse con el campo eléctrico y dado que el campo está cambiando se generará una diferencia de fase entre la orientación del campo y la del dipolo. Esta diferencia de fase da

lugar al calentamiento dieléctrico a causa que la energía que se pierde del dipolo por la fricción molecular y las colisiones.^[65]

2.1.2. Mecanismo de conducción.

El mecanismo de conducción es una interacción mucho más fuerte que el mecanismo dipolar con respecto a la capacidad para generar calor. Se produce las soluciones que contienen iones o incluso un solo ion aislado. Este mecanismo provoca que los iones se muevan a través de la solución bajo la influencia de un campo eléctrico, lo que a su vez resultará en un gasto de energía debido a una velocidad de colisión aumentada y convertirá la energía cinética en calor.^[65]

VII. Metodología.

La metodología experimental de este proyecto de tesis consta de manera muy general de las siguientes etapas: síntesis del catalizador, caracterización del polvo producido y la evaluación fotocatalítica del mismo. Cabe señalar que las últimas dos partes pudieron realizarse en un orden indistinto o también realizarse a la par, ya que ninguna es indispensable para la subsecuente etapa del trabajo. La metodología experimental es mejor detallada por la Figura 7-1.

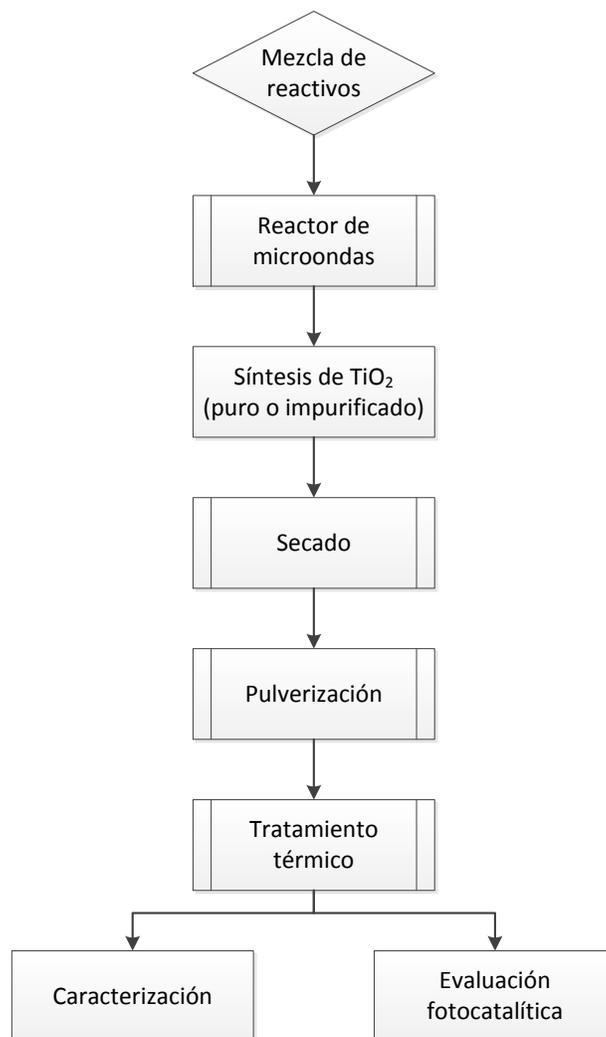


Figura 7-1. Metodología experimental global del proyecto.

1. Síntesis del TiO₂ puro e impurificado.

La obtención del catalizador (puro e impurificado) se realizó vía microondas. El equipo donde se llevó a cabo la síntesis pertenece a la marca Anton Paar, modelo Synthos 3000. Se utilizaron los recipientes presurizados de polipropileno (viales) del equipo en cada corrida experimental. La potencia fijada para las síntesis fue de 600W.

Las condiciones de operación que se establecieron para la síntesis en el equipo de reacción fueron: la temperatura de reacción (180°C), el tiempo para la rampa de calentamiento (10min), el tiempo de reacción (10min). El tiempo de reacción fue seguido por un tiempo de enfriamiento de aproximadamente 15min, realizado automáticamente por el equipo. El enfriamiento se vuelve necesario debido a la alta temperatura que se fijó y la inherente dificultad para manipular los recipientes de polipropileno a esta temperatura; el equipo permite retirar los recipientes hasta alcanzar una temperatura en la cual sea posible manipularlos de forma segura ($\approx 50^\circ\text{C}$) y además, cuando ya hayan sido despresurizados.



Figura 7-2. Reactor de microondas Anton Paar, modelo Synthos 3000.

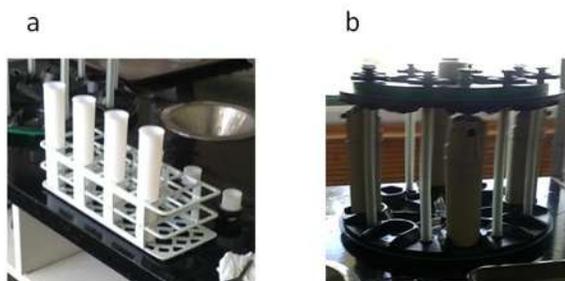


Figura 7-3. a. Recipientes de polipropileno sin carcaza; b. Recipientes de polipropileno con carcaza montados en el rotor del reactor de microondas.

La mezcla de sustancias (Apéndice 1) que se introdujo a los recipientes de polipropileno para la obtención de los catalizadores se compone de:

- 74.8mL de alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$).
- 12.8mL de butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3)_4$).
- 76.6mL de agua desionizada (H_2O).
- Nitrato de níquel(II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Las sustancias fueron añadidas en el orden anterior dentro de los viales (los viales deben contener el mismo volumen de la mezcla de reactivos para igualar sus cargas). El alcohol etílico usado fue de grado industrial con una pureza del 75% y tuvo como finalidad ser el agente disolvente del butóxido de titanio. El butóxido de titanio utilizado, perteneciente a la marca Sigma-Aldrich, fue de grado reactivo y poseía una pureza del 97%; actuó como precursor del titanio para el catalizador. El agua desionizada funcionó como el agente hidrolizante en la síntesis y como el disolvente del nitrato de níquel(II) hexahidratado. Finalmente, el nitrato de níquel(II) hexahidratado que se usó contaba con una pureza del 97% y, obviamente, fue el precursor del níquel para el catalizador impurificado. Para la obtención de los catalizadores puros, perceptiblemente, no se utilizó el precursor del níquel y solamente se utilizó el agua desionizada de manera individual.

Los porcentajes máscicos empleados del agente para la impurificación (níquel) fueron: 0 (blanco), 0.05, 0.25 y 1. Las corridas experimentales que se realizaron en el reactor de microondas fueron 4 y son descritas en la Tabla 7-1; se enfatiza que se mantuvieron constantes las condiciones de operación, anteriormente descritas, para el equipo de síntesis. Las cantidades máscicas (Apéndice 2) usadas del compuesto precursor del níquel se especifican en la Tabla 7-2.

Tabla 7-1. Corridas experimentales para el reactor de microondas.

| Corrida experimental | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| Porcentaje máscico de TiO_2 | 100 | 99.95 | 99.75 | 99 |
| Porcentaje máscico de Ni | 0 | 0.05 | 0.25 | 1 |

Tabla 7-2. Masa utilizada de nitrato de níquel(II) hexahidratado.

| Porcentaje máscico de Ni | 0.05 | 0.25 | 1 |
|---|-------------|-------------|----------|
| Masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) | 0.0077 | 0.0387 | 0.1547 |

La mezcla de reactivos se mantuvo en agitación continua en los recipientes de polipropileno alrededor de dos minutos, con el fin homogenizarla antes de su ingreso al

reactor de microondas. Posteriormente, se introdujeron los viales al equipo de reacción para programar las condiciones de operación ya descritas. Luego que concluyó el periodo de tiempo en este equipo, los viales fueron retirados del reactor y se obtuvo una suspensión del catalizador deseado.

1.1. Secado.

Es necesario eliminar el solvente de la suspensión proveniente del equipo de síntesis para poder obtener el catalizador con sus respectivos óxidos en forma sólida, por lo tanto, se secaron las suspensiones obtenidas en un horno. El equipo que se manipuló con este fin fue un horno de la marca Felisa. El secado se realizó a 100°C durante 24h. Transcurrido ese lapso de tiempo se conseguía una pastilla de catalizador.

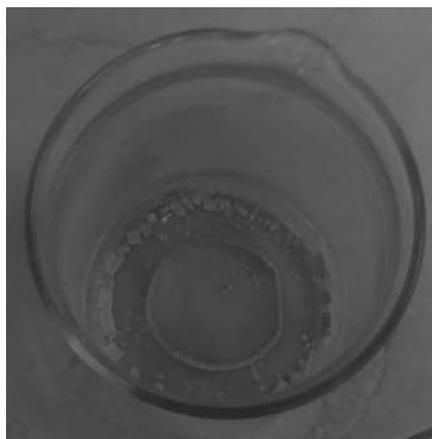


Figura 7-4. Pastilla de catalizador.

1.2. Pulverización.

Las pastillas de catalizador fueron pulverizadas para conseguir un tamaño de aglomerado pequeño en el material, asegurando de esta forma un área superficial específica amplia, lo que consecuentemente debería aumentar la actividad fotocatalítica del mismo. La pulverización se hizo en un mortero de ágata para no incorporar impurezas provenientes de esta operación. Adicionalmente, los polvos conseguidos se tamizaron para asegurar un tamaño de aglomerado homogéneo y, hasta cierto punto, el tamaño de aglomerado más pequeño posible. Las mallas o tamices manejados fueron la número 100 (0.149mm) y la número 270 (0.053mm). Con estas mallas se aseguró un tamaño menor a 0.053mm para los aglomerados pulverizados. Los polvos recolectados fueron divididos en cinco muestras para someter a cada una ellas a un tratamiento térmico distinto.

1.3. Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico o la calcinación que se aplicó a las diferentes muestras consistió en un tiempo de 1h a una determinada temperatura dentro de una mufla marca Felisa. Sólo cuatro de las cinco muestras ya pulverizadas fueron sometidas al tratamiento térmico, para así determinar el efecto de esta temperatura en los fotocatalizadores y la mejor cristalinidad, con referencia a la muestra que no recibió dicho tratamiento. Los tratamientos térmicos, en grados Celsius, aplicados a las muestras fueron: 400, 500, 600, 700. Los polvos estaban listos para ser caracterizados o usados en las degradaciones fotocatalíticas requeridas cuando finalizaba el tratamiento térmico.

2. Caracterización.

Las técnicas con las cuales se efectuó la caracterización de los catalizadores sintetizados fueron las siguientes:

- Difracción de rayos X (DRX).
- Microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Microscopía electrónica de transmisión (MET).
- Área superficial específica.
- Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

En conjunto o individualmente, estas técnicas ayudaron a elucidar las características intrínsecas y superficiales de los polvos conseguidos, así como el porqué de su comportamiento fotocatalítico durante la reacción de degradación del colorante. Las técnicas también ayudaron a comprobar la incorporación del níquel en el catalizador y a esclarecer los efectos de este elemento en el material.

Es algunos casos, la caracterización por alguna técnica en particular sólo se realizó para algunos tipos de catalizadores sintetizados; el motivo de ello fueron: las limitaciones en la infraestructura, la economía y el tiempo. No obstante, se pudo contar con un mapeo general de los distintos tipos de catalizadores sintetizados y se detallaron los grandes cambios entre los tipos de catalizadores.

2.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X fue capaz de identificar a las fases cristalinas que presentaron los catalizadores sintetizados, así como su cristalinidad e incluso pudo ayudar a comprobar, en cierta forma, la incorporación del níquel en la estructura del dióxido de titanio a través de sus patrones de difracción. Se podría afirmar la impurificación del

catalizador por medio del desplazamiento o corrimiento de los picos de mayor intensidad en los patrones de difracción obtenidos, con respecto a los del óxido puro. Se podrían observar los picos característicos del semiconductor en su posición normal si la impurificación con el níquel no sucediera y asimismo se observarían los picos característicos del níquel o de los óxidos de níquel; sin embargo, si no se observan los picos característicos del níquel o sus óxidos, al igual que el desplazamiento de los picos del óxido semiconductor, puede significar que los óxidos de níquel y el mismo níquel están muy bien dispersos en forma de pequeños clústeres o están presentes por debajo del límite de detección del equipo utilizado para la técnica.^[31]

Los patrones de difracción de los rayos X fueron obtenidos con un difractómetro de rayos X de la marca Rigaku, modelo D/MAX2100 con una fuente de irradiación de cobre (Cu) $K\alpha_1$ ($\lambda=0.15406\text{nm}$) que operó a un voltaje de aceleración y una corriente de emisión de 30kV y 20mA, respectivamente. Los patrones de difracción de los rayos X fueron adquiridos sobre el rango 2-Theta de 20° hasta 80° a una velocidad de escaneo de $0.02^\circ/0.2\text{s}$.

Adicionalmente, fue posible obtener el tamaño de cristal con esta técnica y por medio de la ecuación de Debye-Scherrer, la cual relaciona el tamaño de las partículas o pequeños cristales en un sólido con el ancho de un pico en un patrón de difracción.^[40] Tal ecuación es la siguiente:

Ecuación 7-1.

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

Donde:

D = Tamaño promedio del cristal (nm).

K = Constante morfológica (0.94).

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

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

θ = Ángulo de difracción con la mayor intensidad ($^\circ$).

Cabe mencionar que el análisis y el procesamiento de los datos obtenidos por la técnica se realizó con la ayuda del software MDI JADE, versión 5.0.37 para poder agilizar la identificación de las fases cristalinas, así como la determinación del tamaño de cristal. La identificación con el software de la fase anatasa y rutilo del catalizador se llevó a cabo con el PDF#86-1156 y el PDF#65-0190, respectivamente, los cuales se encontraban dentro de la base de datos del mismo software. Por otra parte, la determinación del tamaño de cristal se hizo en el pico con la mayor intensidad en el patrón de difracción, el cual resultó ser el de la fase cristalina anatasa (101).

2.2. Microscopía electrónica de barrido.

Esta técnica brindó información acerca de la morfología o la textura superficial de los polvos sintetizados y además ayudó a visualizar el tamaño de las partículas y/o los aglomerados de éstas que se formaron en los catalizadores. La información conseguida por esta técnica fue estudiada mediante fotomicrografías detalladas de la superficie de los polvos, las cuales fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo o mejor conocido en inglés como *field emission scanning electron microscope* (FESEM), perteneciente a la marca JEOL, modelo JSM-7600F.

El equipo utilizado también proporcionó información sobre las composiciones relativas de los elementos químicos (análisis elemental) presentes en la superficie del catalizador, así como su distribución en la misma (mapeo elemental), ya que estaba equipado para poder determinar estos parámetros por medio de la espectroscopia de energía dispersiva o conocida en inglés como EDS. Con esta información adicional se esclareció el contenido de níquel y su dispersión en la superficie de los catalizadores impurificados.

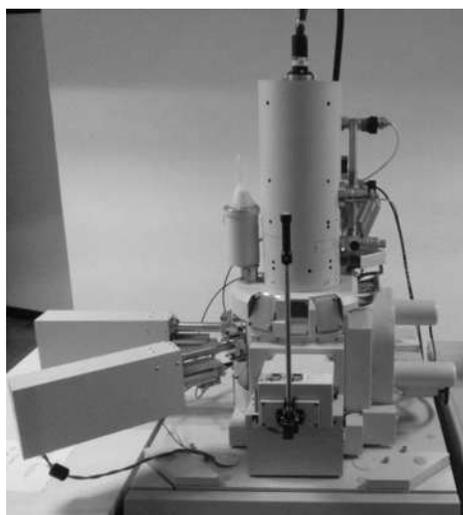


Figura 7-5. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL, modelo JSM-7600F.

2.3. Microscopía electrónica de transmisión.

La MET (o en inglés *transmission electron microscopy*) determinó las propiedades de la morfología superficial de los fotocatalizadores sintetizados, tales como, el tamaño, la forma y el arreglo de las partículas que componen a estos especímenes, así como la relación entre éstas a una escala atómica. La información conseguida por esta técnica permitió completar y/o corroborar la información acerca de las fases cristalinas presentes en los catalizadores analizados y la impurificación con níquel, obtenida de los patrones de

difracción de la técnica de DRX; de la misma manera lo hizo con la información sobre la textura superficial de los materiales y sus partículas, conseguida con la técnica de la MEB.

Los resultados de esta técnica de caracterización se consiguieron por medio de la observación y manipulación de las fotomicrografías obtenidas a través de un microscopio electrónico de transmisión de la marca Philips, modelo TECNAI TF20, el cual fue operado a un voltaje de aceleración de 200kV.

Es pertinente indicar que la determinación de los tamaños de las partículas o cristales y las distancias interplanares de los fotocatalizadores analizados fueron realizadas con el uso de varias fotomicrografías y el paquete de análisis del software DigitalMicrograph de GATAN, versión 3.7.0.



Figura 7-6. Microscopio electrónico de transmisión Philips, modelo TECNAI TF20.

2.4. Área superficial específica.

El cálculo del área superficial específica de los polvos de catalizador fue realizado con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), usando nitrógeno como gas de adsorción. El método permitió conocer la extensión del área disponible en los catalizadores para tener así un mayor entendimiento del área de contacto donde se lleva a cabo la reacción de degradación.

El equipo utilizado en esta técnica pertenece a la marca Quantachrome, modelo Quantasorb Jr. Antes de realizar las determinaciones del área de los polvos, éstos fueron previamente

secados en un horno de secado de la marca Rios Rocha S. A., modelo HS-41 por un tiempo de 20h y a 80°C, para de esta manera eliminar la humedad presente en los catalizadores. Luego de haber retirado los polvos del horno de secado, ellos fueron vertidos rápidamente en un portamuestras que se acoplaba en el equipo de la técnica, para después calentarlo a 180°C durante 30min y desgasificar de esta forma a los polvos y/o eliminar la humedad restante. Concluido este periodo de tiempo comenzaba el análisis de las muestras mediante la técnica.



Figura 7-7. Equipo Quantachrome, modelo Quantasorb Jr.

2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

Esta técnica fue crucial para la determinación de la energía de la banda prohibida de los fotocatalizadores producidos o también para definir las características de la absorción de la luz UV o visible de los mismos.

Los datos conseguidos en la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis se usaron para realizar los espectros en los cuales se observa la longitud de onda donde ocurre la absorción de luz (ultravioleta o visible) en los catalizadores; con los espectros se pudo determinar el desplazamiento en la banda de activación de los catalizadores impurificados hacía la región de luz visible.

Los polvos sintetizados no requirieron preparación alguna para su análisis y fueron analizados tal cual en la unidad de reflectancia difusa, montados en un portamuestras manufacturado y personalizado en el lugar de trabajo. El análisis fue realizado en un equipo Jaz Spectral Sensing Suite dentro de un intervalo de longitudes de onda de 250nm a 700nm.

Particularmente, este equipo podía arrojar automáticamente los datos para el espectro ajustado o corregido con la función de Kubelka-Munk.

3. Evaluación fotocatalítica.

Esta etapa del proyecto se llevó a cabo en un reactor concéntrico vertical tipo *batch* completamente agitado con una capacidad volumétrica de 0.35L y conectado a un suministro de aire (oxígeno), necesario para la reacción fotocatalítica. El reactor contaba además con un sistema de intercambio de calor para alcanzar la temperatura de operación deseada en la reacción ($\approx 35^{\circ}\text{C}$).

La fuente de irradiación para la activación del catalizador fue una lámpara de luz UV tipo A de la marca Tecnolite, modelo F8T5BLB de 8W, la cual se situó en el centro del reactor. Mientras tanto, el suministro de oxígeno se efectuó por medio de un difusor de burbuja fina inmerso en la parte inferior del reactor. El sistema de agitación consistió en un agitador magnético emplazado en el fondo del reactor; el agitador magnético fue movido por medio de una parrilla/agitadora de la marca Thermo Scientific. Tanto el aire, como el agitador magnético, cumplieron con la función de mantener al catalizador suspendido y homogenizar la suspensión.

La reacción de degradación fotocatalítica para el colorante AA9 (Apéndice 3) tuvo lugar entre la lámpara y la pared interna del reactor concéntrico. Sin embargo, existió un volumen sin irradiación de luz UV de aproximadamente 25mL, localizado donde tuvo lugar la agitación.

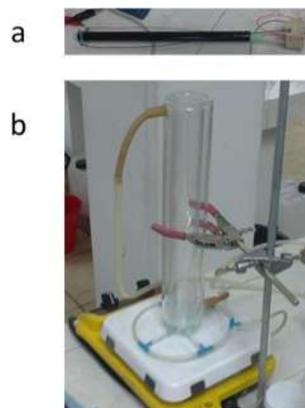


Figura 7-8. a. Lámpara de luz UV-A; b. Reactor concéntrico vertical montado.

La solución del colorante se introdujo en el reactor con una concentración de 20ppm y fue disuelto en agua desionizada. El volumen de solución que se incorporó en el reactor fue igual a 220mL y estuvo en presencia de 1000ppm (0.22g) del catalizador sintetizado. Todas las pruebas se realizaron bajo los mismos parámetros de trabajo.

La evaluación fotocatalítica inició con la adición la disolución de colorante dentro del reactor, el cual ya debía contar con el suministro de oxígeno y la agitación. A continuación, se encendía el sistema de intercambio de calor para alcanzar la temperatura de operación deseada. Una vez alcanzada la temperatura de operación (30min), se adicionaba rápidamente la cantidad de catalizador especificada; la suspensión de catalizador se mantenía de esta manera, sin introducir aún la lámpara, con la finalidad de alcanzar el equilibrio adsorción-desorción entre la disolución y el catalizador. Se tomaron alícuotas de la mezcla del reactor de aproximadamente 2mL cada cierto tiempo para analizar la concentración de la disolución con respecto al tiempo y determinar el punto donde se lograba este equilibrio, es decir, el punto donde la concentración de la disolución se mantenía constante. El equilibrio se alcanzó alrededor de los 30min como máximo, pero no obstante, en todas las pruebas de degradación se dejó este tiempo antes de introducir la lámpara al reactor.

Inmediatamente después de conseguir el equilibrio adsorción-desorción, la lámpara fue introducida, para luego encenderla y comenzar así con la reacción de degradación del colorante. Mientras se llevó a cabo la reacción y hasta que concluyó o hasta que transcurriera un tiempo de 90min, también se tomaron alícuotas de aproximadamente 2mL del volumen de la mezcla que contenía el reactor, ya sea cada 10min o 15min dependiendo de la actividad fotocatalítica del polvo sintetizado, para sus respectivo análisis y determinar el avance de la reacción. Para el tiempo cero o inicial de la reacción se definió la concentración de la solución del colorante donde se determinó el punto del equilibrio adsorción-desorción.

3.1. Análisis de las alícuotas.

El seguimiento del avance de la reacción se hizo mediante el análisis de la absorbancia de luz de las alícuotas tomadas. En un espectro de absorbancia de luz, la disolución de colorante presenta un pico de intensidad máximo que se correlaciona de manera lineal con la concentración del colorante; la concentración del colorante disminuye conforme decrece intensidad del pico. En otras palabras, la intensidad del color característico de la solución del colorante en el reactor disminuye a medida que la degradación del colorante avanza (descomposición de las moléculas del colorante). La descomposición total de las moléculas del colorante se detecta cuando la mezcla del reactor

ya no presenta la coloración característica inicial, es decir, cuando ya no presentó absorbancia de luz.

Las alícuotas, antes de ser analizadas, fueron centrifugadas y diluidas. El proceso de centrifugación se realizó en una centrífuga Eppendorf, modelo Mini spin, en la cual se colocaron las alícuotas y fueron centrifugadas por 10min a 10000rpm para asegurar la completa sedimentación de las partículas de catalizador suspendidas. En seguida, se tomó 1mL del clarificado de las alícuotas centrifugadas para realizar la etapa de dilución. El volumen retirado se colocó en un matraz aforado de 10mL, en el cual se complementó el volumen requerido con agua desionizada y posteriormente se agitó para homogenizar la mezcla. La dilución evitó desviaciones en la ley de Beer y así se pudieron realizar los análisis de absorbancia de luz de manera precisa.

El equipo usado para medir la absorbancia de luz fue un espectrofotómetro UV-Vis de la marca Jenway, modelo 6505, donde se introducían las muestras diluidas. Tales muestras eran colocadas en una celda de cuarzo con 1cm de paso, la cual era llenada en su totalidad y funcionaba como portamuestras del espectrofotómetro. La absorbancia de luz se determinó en un intervalo de longitudes de onda de 250nm a 750nm para verificar que no se formara algún subproducto que absorbiera la luz en otras longitudes de onda diferentes a la del AA9 (629nm).

Los resultados arrojados por el equipo fueron correlacionados con la concentración del colorante presente en el agua desionizada del reactor en un determinado tiempo a través de una curva de calibración (Apéndice 4). Estas concentraciones posteriormente se graficaron contra el tiempo al cual se tomó cada alícuota para así estudiar el comportamiento del catalizador durante la reacción y después relacionar su forma de actuar con los resultados adquiridos por las técnicas de caracterización.



Figura 7-9. Espectrofotómetro UV-Vis Jenway, modelo 6505.

VIII. Resultados y cálculos.

El número de tipos de catalizador sintetizados resultó ser relativamente alto y para hacer una distinción precisa entre estos diferentes tipos de catalizadores se adoptó la siguiente nomenclatura:

DT – porcentaje másico de níquel – NI – tratamiento térmico (°C)

El número total de los tipos de catalizadores sintetizados fue 20 y se encuentran especificados en la Tabla 8-1. Esta nomenclatura resulta bastante útil para su rápida identificación en los resultados obtenidos dentro de este proyecto de investigación.

Tabla 8-1. Tipos de catalizadores sintetizados.

| Tratamiento térmico (°C) | 0 (Sin tratamiento térmico) | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 400 | 500 | 600 | 700 | |
| Porcentaje másico de Ni | | | | | |
| 0 | DT-0-NI-0 | DT-0-NI-400 | DT-0-NI-500 | DT-0-NI-600 | DT-0-NI-700 |
| 0.05 | DT-005-NI-0 | DT-005-NI-400 | DT-005-NI-500 | DT-005-NI-600 | DT-005-NI-700 |
| 0.25 | DT-025-NI-0 | DT-025-NI-400 | DT-025-NI-500 | DT-025-NI-600 | DT-025-NI-700 |
| 1 | DT-1-NI-0 | DT-1-NI-400 | DT-1-NI-500 | DT-1-NI-600 | DT-1-NI-700 |

1. Síntesis del TiO₂ puro e impurificado vía microondas.

Todas las corridas experimentales se realizaron bajo las mismas condiciones de trabajo y no existió alteración o perturbación alguna durante su desarrollo en el equipo utilizado para la síntesis vía microondas de los fotocatalizadores.

El equipo, además de realizar síntesis, midió y controló una serie de variables durante el progreso de la síntesis, las cuales eran importantes para este proceso. Los variables que se midieron en el equipo, con respecto al tiempo, durante el proceso de síntesis fueron la potencia, la temperatura y la presión.

El excelente control del reactor permitió obtener los datos de las variables que se midieron con diferencias poco considerables entre las distintas corridas experimentales. Se muestran como ejemplos de los datos recolectados de las variables del proceso de síntesis a la Figura 8-1 y la Figura 8-2, las cuales exhiben el típico comportamiento durante la síntesis del catalizador puro y la síntesis del catalizador más altamente impurificado, respectivamente. Dado que esencialmente no hubo cambios entre estas dos síntesis extremadamente opuestas, se omitieron los datos recolectados de las demás corridas experimentales y cualquiera de estas dos figuras podría ser representativa de las faltantes.

Se pudo hacer la distinción entre las operaciones que ocurrieron en el reactor de microondas a través del tiempo fijado para las distintas etapas del proceso; las etapas que ocurrieron en la síntesis fueron: la rampa de calentamiento, la reacción y el enfriamiento. Es importante aclarar que las microondas comenzaron a suministrarse en el instante que comienza el proceso, es decir, al inicio de la rampa de calentamiento y concluyó su suministro hasta el final de la etapa de reacción o el comienzo de la etapa de enfriamiento.

Al comienzo de la rampa de calentamiento se pudo observar en las gráficas, hechas a partir de los datos de las variables del reactor de microondas, cierta tendencia en particular. La temperatura y la presión fueron proporcionales entre sí e iniciaron en valores bajos y fueron aumentando de manera casi lineal con el tiempo; en cambio, la potencia del equipo inició en el valor máximo fijado (600W) pero inmediatamente decreció para después aumentar nuevamente hasta el valor máximo y mantenerse constante. Este comportamiento se debió a que la potencia se ajustó con respecto a la rampa de calentamiento y la temperatura de reacción fijada (180°C). La potencia en el equipo, por defecto, comienza en su valor máximo, pero el equipo detecta que no se requiere toda esta potencia para cumplir las condiciones de reacción especificadas y la disminuye drásticamente para luego aumentarla en base las condiciones de operación. Por otra parte, el aumento de la temperatura del sistema repercutió proporcionalmente en el valor de la presión del sistema; a medida que aumentó la temperatura en los viales del equipo, algunos compuestos químicos de la mezcla de reacción tienden a cambiar de fase, pero el equipo contrarresta este fenómeno con un aumento de la presión en los viales para mantener a los compuestos en su fase original. Se pudo elevar la temperatura por encima del punto de ebullición de los líquidos como lo mencionó Lidström et al.^[65].

En la etapa de reacción se pudo notar la constancia de la temperatura después de haberse excedido por 8°C al valor fijado. Este valor máximo en la temperatura y su posterior constancia coincidieron con un decrecimiento abrupto en la potencia del equipo; se requiere una potencia menor para mantener la temperatura de reacción durante el tiempo especificado, a comparación de la potencia que se requiere para alcanzar dicha temperatura. Antes de concluir la etapa de reacción la potencia decreció aún más porque ya no era necesario sostener por más tiempo la temperatura deseada. La presión presentó una tendencia similar a la temperatura también en esta etapa y, reiterando, la presión estuvo

relacionada intrínsecamente con los cambios de temperatura por causa de los motivos discutidos. Cabe destacar que aún y cuando no ha terminado la etapa de reacción, los valores de las variables medidas fueron disminuyendo, esto fue manipulado por el equipo con el fin de dar paso a la etapa de enfriamiento.

Durante la etapa de enfriamiento no sucedió cosa alguna que fuera digna de destacarse. Se realizó de manera automática por el reactor y se observó la disminución de los valores de la temperatura y la presión de forma paulatina hasta alcanzar la condición en la cual fue posible manipular los viales. Por otro lado, la potencia disminuyó en su totalidad debido a que no estaba involucrada en alguna operación de esta etapa.

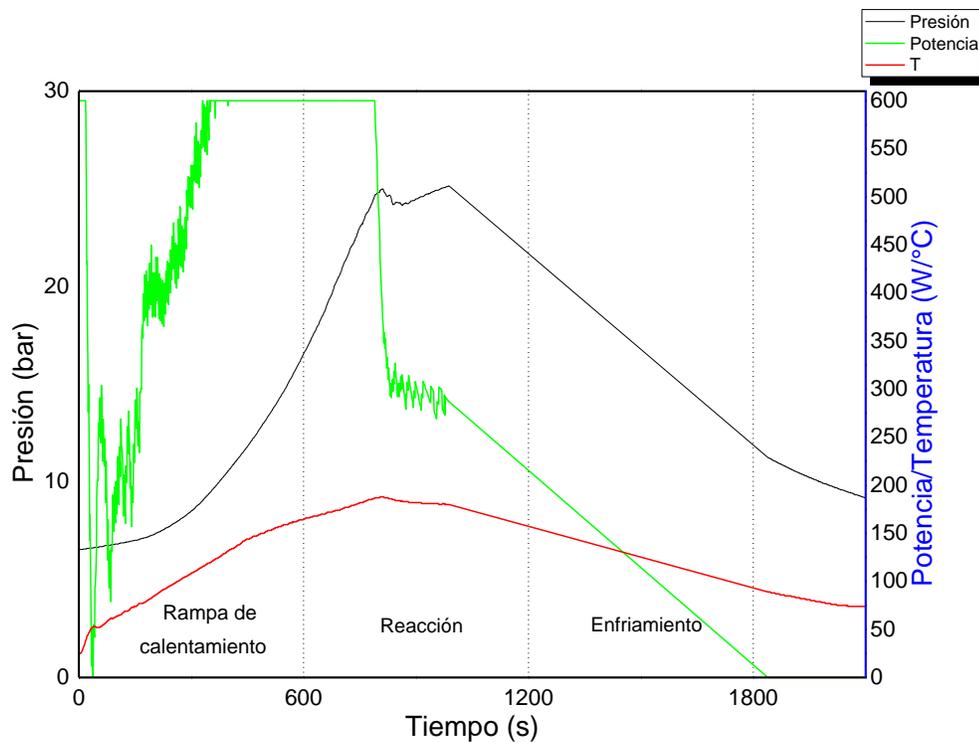


Figura 8-1. Comportamiento de las variables del proceso en función del tiempo durante la síntesis del catalizador puro.

La síntesis del catalizador más altamente impurificado mostró un aumento de la presión del sistema de alrededor de 5bar, comparado con el catalizador puro, lo cual fue adjudicado a la formación de gases o vapores por efecto de la sal precursora del níquel.

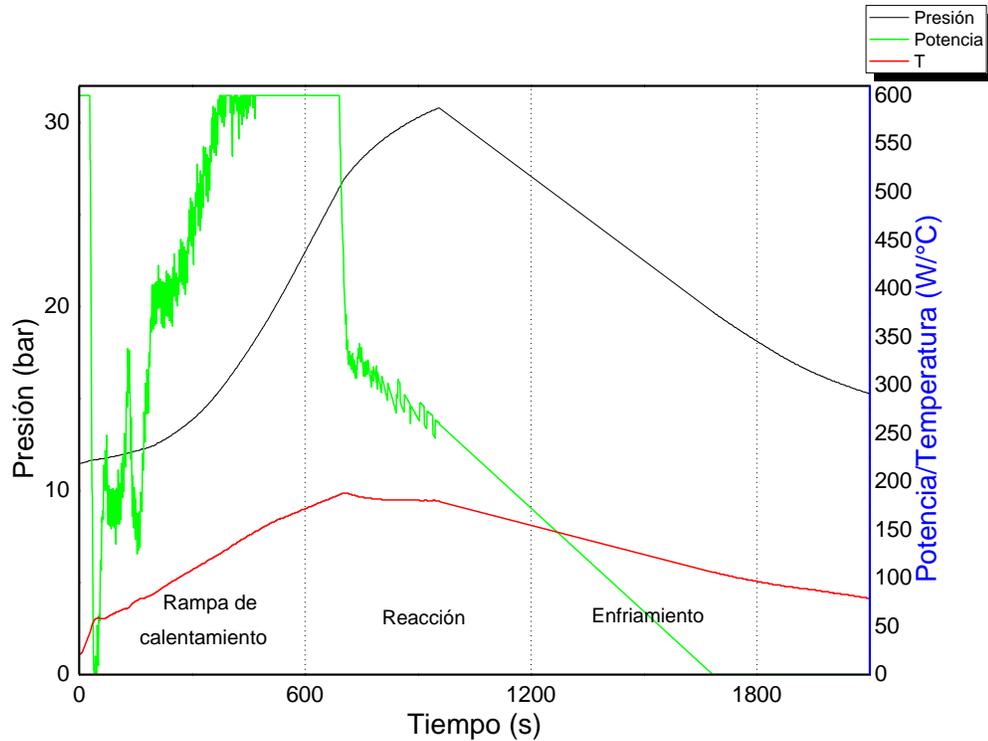


Figura 8-2. Comportamiento de las variables del proceso en función del tiempo durante la síntesis del catalizador en presencia de 1% másico de níquel.

1.1. Secado.

El secado de las suspensiones obtenidas del reactor de microondas reveló el color blanco y característico del dióxido de titanio para la pastilla del catalizador puro. Las pastillas de los catalizadores impurificados revelaron una coloración amarillenta tenue que se volvió más intensa conforme aumentó la presencia del nitrato de níquel(II) hexahidratado en la síntesis del fotocatalizador; además, en el catalizador con 1% másico de níquel se pudo observar una coloración sutil entre verde y azul. Entonces, se hizo más visible el cambio en la coloración a medida que aumentó la cantidad de la sal de níquel en la síntesis de los catalizadores. Estas coloraciones pudieron dar pie para creer que el níquel estaba de alguna manera interactuando con el soporte semiconductor, esto por causa de la coloración amarillenta en combinación con el color verde que fue reportada por Yao et al.^[22] después de la impurificación con níquel y que se volvía más oscura conforme aumentaba el contenido de este metal en el fotocatalizador; el color verde también fue reportado en este contexto por Choi et al.^[35]; Uhm et al.^[68] indicaron que los polvos de dióxido de titanio impurificados con níquel se tornaban amarillos e incrementaba esta coloración a medida que la concentración de níquel lo hacía.

1.2. Pulverización.

El cambio más notorio en la pulverización de las pastillas de catalizador fue la disminución en la intensidad de la coloración, lo cual se atribuyó a la homogenización del color lograda de esta forma. En las pastillas se podían observar claramente zonas donde se concentraba más el color y una vez que fueron pulverizadas, se mezclaron las partículas mayormente coloreadas con las partículas de menor intensidad en el color, dando lugar a un polvo con un color menos intenso pero homogéneo.

1.3. Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico mostró un cambio muy leve en los polvos relacionado su coloración. Los polvos adquirieron una tonalidad más oscura conforme aumentó la temperatura del tratamiento térmico, no obstante, resultaron prácticamente iguales a sus contrapartes con el mismo porcentaje másico de níquel que no fueron calcinadas. Esto fue atribuido a la eliminación de las impurezas no deseadas que fueron introducidas por el precursor del níquel; el tratamiento térmico cumple con la función de eliminar impurezas (solventes y precursores) y completa la cristalización del material (anatasa).^[7]

2. Caracterización.

Las técnicas utilizadas para caracterización de los polvos sintetizados arrojaron una gran cantidad de datos cualitativos y cuantitativos. Estos datos fueron analizados y tratados para poder hacer una especificación del material, además de poder hacer una relación entre sus características alcanzadas y el comportamiento fotocatalítico que logró durante la reacción de degradación del colorante. Asimismo, la caracterización de los fotocatalizador impurificados pudo comprobar la introducción del níquel en la matriz de la titania.

2.1. Difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de los rayos X para los distintos tipos de catalizadores obtenidos fueron realizados a partir de los datos que se recolectaron en el equipo utilizado en esta técnica. La mayoría de los tipos de catalizadores fueron analizados por esta técnica, sólo se excluyeron cuatro tipos de catalizadores, a causa de las limitaciones mencionadas con anterioridad; se especifica en los siguientes difractogramas cuáles tipos de materiales se analizaron.

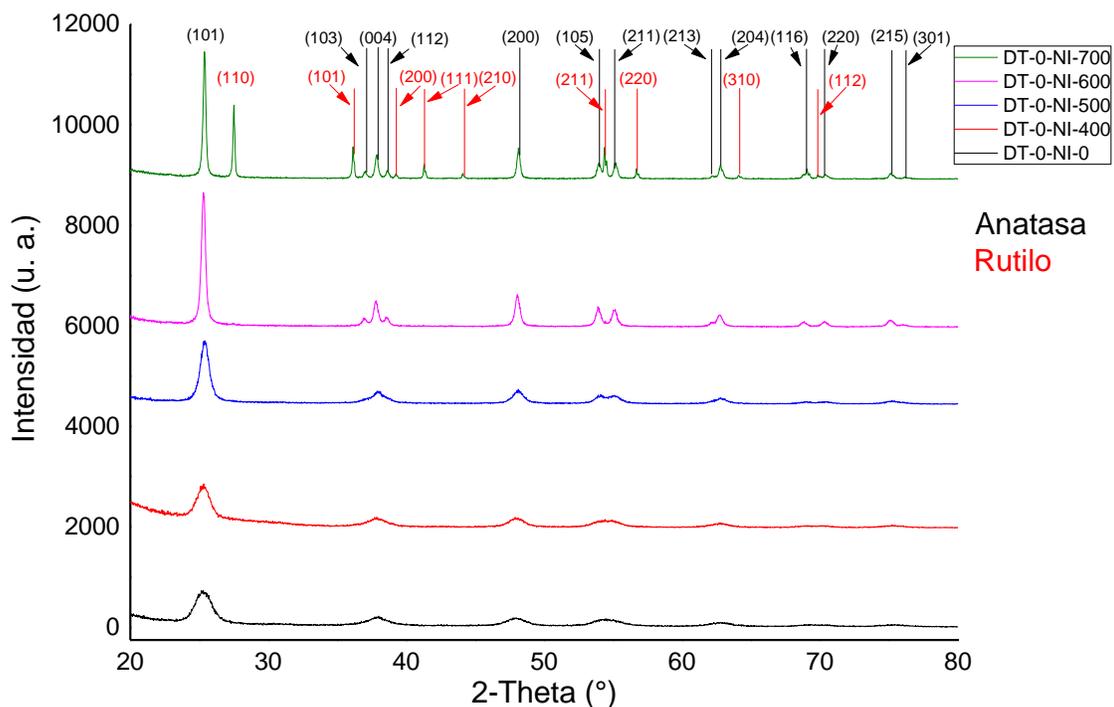


Figura 8-3. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores puros.

Mediante los patrones de difracción de las muestras puras, se dedujo que los polvos sintetizados por el método elegido se obtenían desde ligeramente cristalinos hasta altamente cristalinos, conforme aumentaba la temperatura del tratamiento térmico, correspondiendo los picos a las fase cristalina anatasa y rutilo. El mayor grado de cristalinidad y nitidez de la fase anatasa fue logrado con el tratamiento térmico a 600°C; una vez superada esta temperatura se observaba la aparición de los picos característicos de la fase rutilo. Este comportamiento en la transición de las fases es semejante a los catalizadores sintetizados mediante el método sol-gel por Choi et al.^[35]. Transiciones similares han sido obtenida con diversos métodos de síntesis.^[22, 25, 27, 35, 44, 55, 69]

Los polvos que no fueron calcinados se pudieron apreciar con un grado de cristalinidad considerable, lo que demostró una ventaja para este método de síntesis, en comparación con el ya tradicional método sol-gel que sólo obtiene materiales amorfos o pobremente cristalinos^[35, 38] y con respecto al método el hidrotérmico que logra una pobre cristalinidad^[55]. No obstante, el tratamiento térmico aplicado a los catalizadores alcanzó mayores grados de cristalinidad, manteniendo principalmente a la fase anatasa, similarmente a muchos otros reportes.^[27, 35, 40, 53, 55, 68] El aumento de la temperatura de calcinación reflejó un incremento en la intensidad y la nitidez (o dieron una forma más

aguda de los picos de la fase anatasa), lo cual es un claro indicativo del mejoramiento del grado de cristalinidad y corresponde a la formación de partículas más grandes y con menos defectos.^[27, 35, 57] Adicionalmente, una mayor cristalinidad implicaría en el semiconductor una banda de activación mejor definida, lo que lograría más actividad fotocatalítica. Villa et al.^[27] sugieren que un alto contenido de anatasa con una alta cristalinidad dan lugar a más actividad fotocatalítica.

Ahora bien, las muestras de dióxido de titanio impurificado con 0.05% másico de níquel exhibieron leves mejoras en el grado de cristalinidad, con respecto a sus contrapartes puras. Por otra parte, en los polvos tratados térmicamente a 700°C fue posible apreciar la disminución en la intensidad de los picos de la fase rutilo o su desaparición (sólo quedaron dos picos notables pero poco definidos). Este resultado hacía pensar que para mayores porcentajes de níquel se podía inhibir o retardar la formación de la fase rutilo por efecto de la incorporación del níquel en la red cristalina del óxido semiconductor y además, se vislumbraba un beneficio de esta impurificación, el cual consistía en lograr un material exclusivo de la fase anatasa y altamente cristalino.

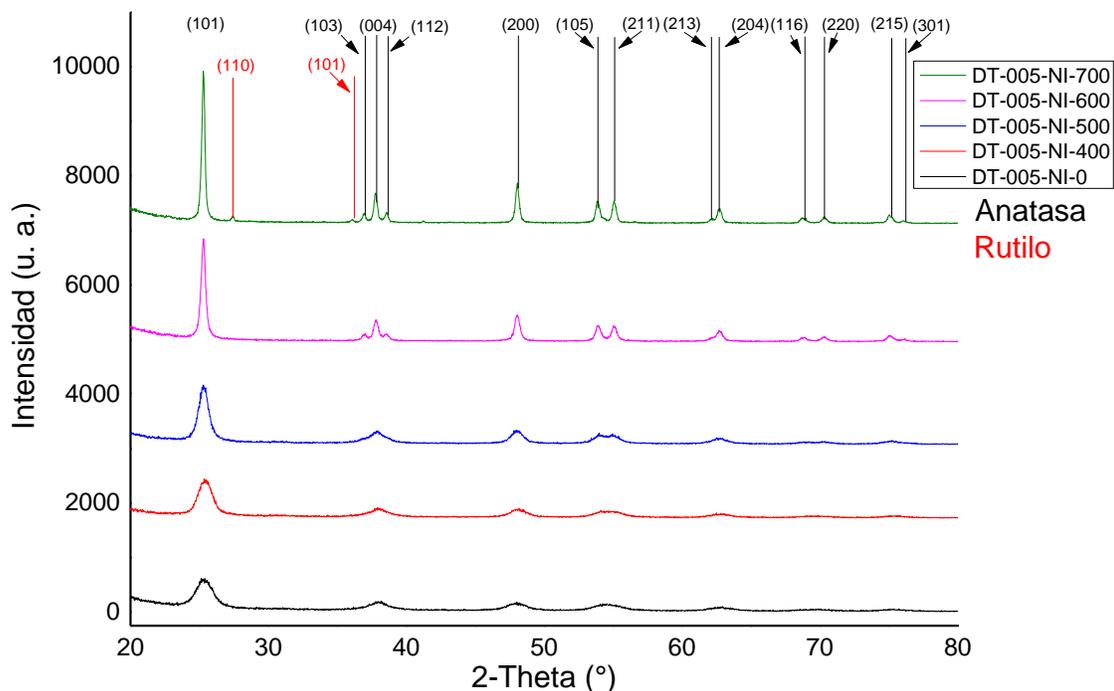


Figura 8-4. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores impurificados con 0.05% másico de níquel.

En los patrones de difracción de estos tipos de catalizadores no se detectó algún pico que correspondiera al níquel o sus óxidos (u otro compuesto que pudiera haberse formado durante el proceso de síntesis), quedando nuevamente todos los picos asignados a las fases cristalinas del dióxido de titanio.

En los materiales impurificados con un mayor porcentaje másico de níquel se consiguió el comportamiento esperado o predicho y la fase rutilo no fue percibida en lo más mínimo en la calcinación a 700°C, con lo cual se sugirió la inhibición o el retardo para la temperatura de transición hacia esta fase en este tipo de materiales, lo que deja materiales ricos en la fase más fotocatalíticamente activa; dados los alcances de este proyecto no se discernió esta interrogante. Los materiales se obtuvieron con un enorme grado de cristalinidad y que iba en aumento conforme aumentaba el porcentaje másico de níquel y la temperatura del tratamiento térmico. Las muestras debieron presentar características intermedias de los polvos analizados.

Cabe mencionar que no se detectaron picos de difracción asociados al níquel en estos difractogramas, aún y cuando los porcentajes másicos de níquel fueron relativamente altos. El método de síntesis utilizado por Saragiotto et al.^[70] (impregnación), con porcentajes similares al presente proyecto, produjo muestras donde se observaban los picos pertenecientes al precursor de níquel y al óxido del metal. Estos resultados sugirieron que los niveles de impurificación que se emplearon o el subsecuente tratamiento térmico no indujeron la formación de fases discretas de la impureza en el catalizador final y por lo tanto los iones de la impureza metálica pudieron haber sido completamente integrados dentro de la estructura cristalina del TiO₂, tal como lo sugirieron Choi et al.^[35] en su investigación, donde utilizaron porcentajes atómicos de 0.1 a 1 (Yu et al.^[31] usaron hasta 10% mol sin detectarla y Uhm et al.^[68] usaron hasta 12% másico sin detectarla); ellos además mencionan que la formación del óxido metálico de la impureza sucede probablemente entre 5% y 10% atómico. No obstante, es concebible que las impurezas metálicas (clústeres) que se formaron durante la síntesis estuvieran por debajo del límite de detección del equipo usado en la técnica, debido a que fueran nanoscópicas, tuviesen baja cristalinidad (fuesen amorfas), estuviesen altamente dispersadas y/o se encontraran en una baja concentración en la superficie de las partículas de fotocatalizador.^[22, 31, 35, 53, 56, 57]

La impurificación con iones metálico altera la temperatura de transición de la fase anatasa hacia la fase rutilo. El efecto de la impurificación sobre la temperatura de transición entre estas fases depende de la concentración real del agente de impurificación en los polvos, es decir, la concentración del agente de impurificación que queda al final de la síntesis de los polvos. Una alta concentración del ion de la impureza resultará en la segregación de éste en la superficie del dióxido de titanio; mientras que una baja concentración del ion lo localizará en lugares substitucionales o intersticiales de la red cristalina del óxido. La inhibición de la fase rutilo se explica en términos de los enlaces Ti-O-Metal, los cuales inhiben el crecimiento de la partícula o su aglomeración y consecuentemente inhiben la

formación de la fase mencionada; cuando se suprime el crecimiento de la partícula se incrementa el *band gap* y se minimiza la recombinación de los pares electrón-hueco.^[22, 35, 56, 57] Sahu et al.^[40] resumen tal disposición de la red cristalina con un complejo químico del tipo $Ti_{1-x}Metal_xO_2$, donde los iones de titanio pueden ser reemplazados por los iones de la impureza metálica. Adicionalmente, los enlaces Ti-O-Metal provocaran una descompensación de cargas en el catalizador y eso repercutirá en la actividad fotocatalítica de los polvos sintetizados, dado que es necesario saciar esta descompensación.^[57]

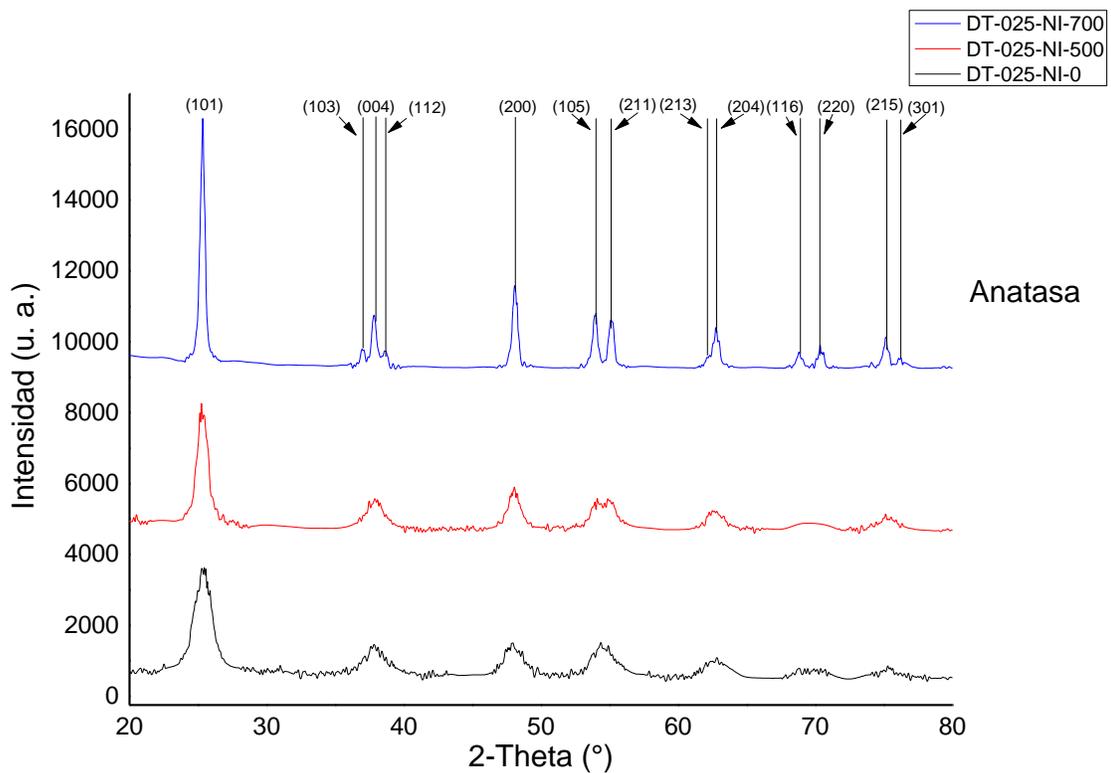


Figura 8-5. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores impurificados con 0.25% másico de níquel.

La impurificación de la titania no pudo ser comprobada a través del corrimiento de los picos de mayor intensidad en los difractogramas. Los picos de los patrones de difracción de los catalizadores impurificados se mantuvieron en la misma posición que los picos de los catalizadores puros, lo que podría relacionarse con la concentración de la impureza.

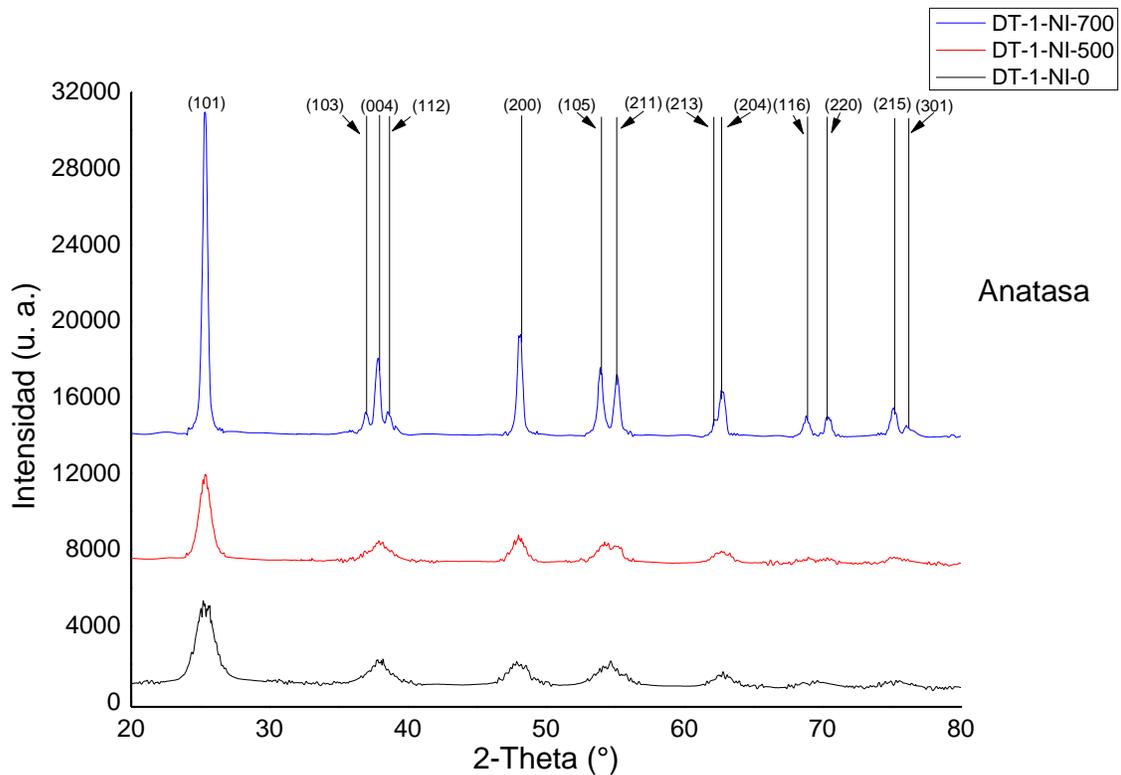


Figura 8-6. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores impurificados con 1% másico de níquel.

Los patrones de difracción de las muestras analizadas también fueron ordenados y analizados bajo otra categoría. Los patrones de difracción fueron reunidos en los siguientes difractogramas para poder ser comparados con sus contrapartes que recibieron el mismo tratamiento térmico. Las ventajas del método de síntesis y la incorporación de pequeñas cantidades de níquel fueron observadas con mayor claridad en estos difractogramas. El cambio más notorio, con respecto a los catalizadores puros, se pudo percibir en los catalizadores impurificados con 0.25% másico de níquel.

En las muestras que no recibieron el tratamiento térmico fue sencillo apreciar el aumento en la intensidad de los picos característicos de la fase anatasa, acorde al aumento del porcentaje másico del níquel. Nuevamente, este aumento en la intensidad de los picos está directamente relacionado con el aumento en el grado de cristalinidad. La diferencia entre el catalizador con el menor porcentaje másico de níquel y el catalizador fue difícil de apreciar. Se puede deducir de esta forma que un cambio y/o ventaja notable con la incorporación del níquel en el catalizador podría ser apreciado para concentraciones de níquel mayores a 0.05% másico.

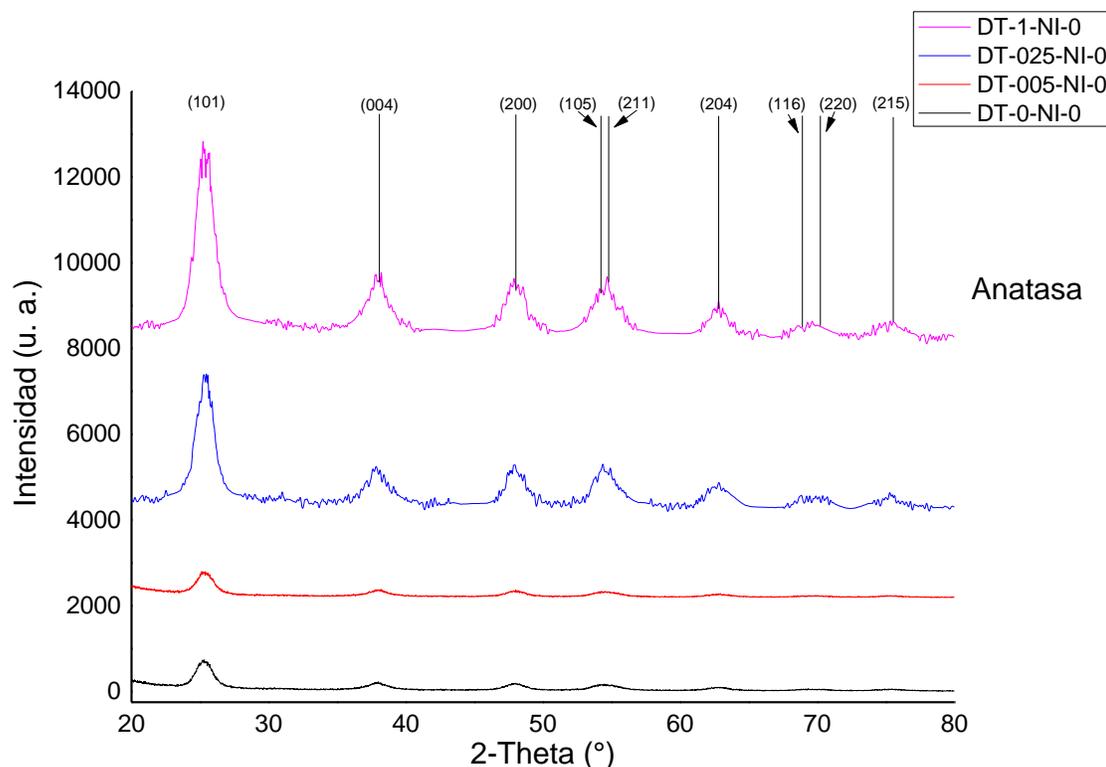


Figura 8-7. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico.

La tendencia anterior también pudo ser más obviamente observada en los siguientes difractogramas, ya se aplicaron los tratamientos térmicos y éstos logran mayores grados de cristalinidad en los polvos, es decir, el tratamiento térmico pudo ordenar mejor la estructura de la fase cristalina anatasa para que pudiera ser mejor percibida mediante la técnica de análisis.

El radio iónico del elemento químico elegido para impurificar es la condición más importante que influencia su habilidad para incorporarse dentro de la red cristalina del dióxido de titanio. El radio iónico del Ti^{4+} es 0.745\AA , por lo tanto, el radio iónico del metal que pretende impurificar al catalizador deberá ser parecido a este valor si desea sustituirlo; en contraste, el radio iónico deberá ser más grande o más pequeño si se desea integrarlo intersticialmente dentro de la estructura cristalina. Sin embargo, cuando el radio iónico de la impureza metálica es más grande o más pequeño producirá distorsión en la red cristalina del catalizador, lo que modifica y asimismo explica la transición entre las fases cristalinas del TiO_2 y el crecimiento su nanocrystal.^[35, 53, 57] En cambio, la ubicación mayormente probable de los elementos químicos con radios iónicos mucho más grandes al del Ti^{4+} es en

la superficie de las partículas de TiO_2 y se encontrarían dispersos como óxidos metálicos.^[35]

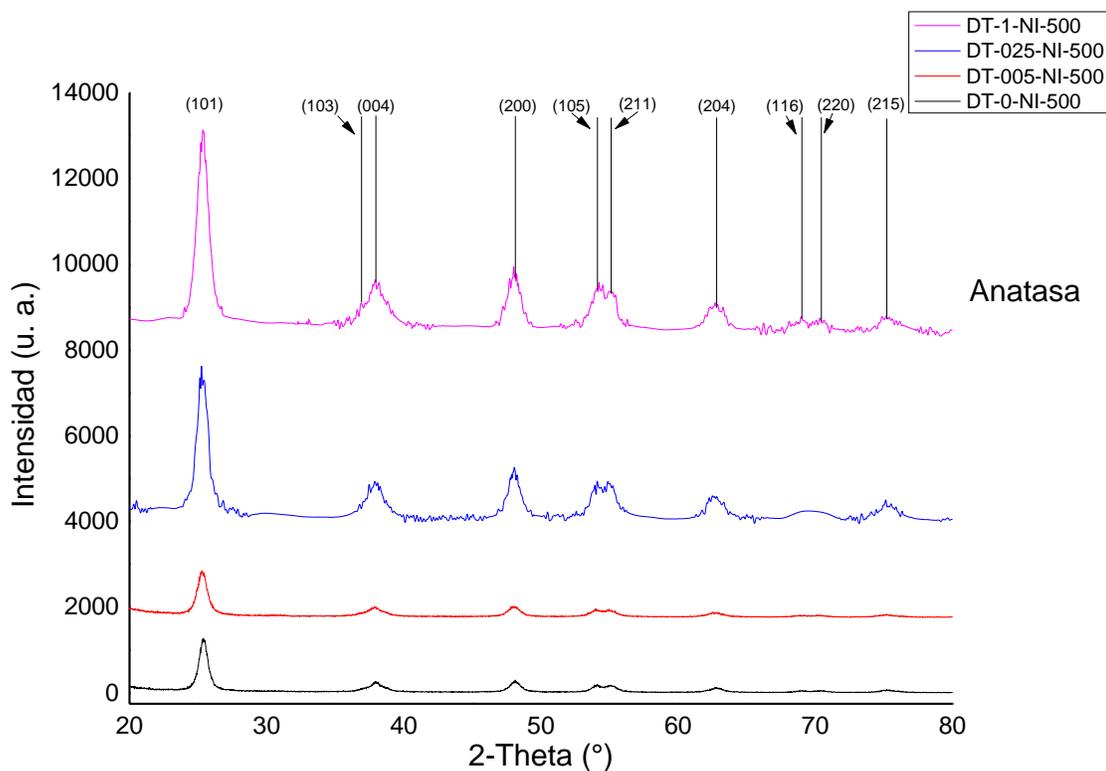


Figura 8-8. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 500°C por una hora.

En ese mismo sentido, el Ni^{2+} posee un radio iónico de 0.830\AA , el cual provocaría, además de su baja concentración, que pudiera estar más probablemente localizado en los lugares o sitios intersticiales de la red cristalina del TiO_2 y ello consecuentemente expandiría el volumen de la celda y el espaciado interplanar del cristal de este semiconductor.^[22, 35] Con todo eso se podría decir que si existe una impurificación con níquel en el fotocatalizador en distintas proporciones (anteriormente sólo se estaba suponiendo), aunque no haya podido ser comprobada mediante el desplazamiento o corrimiento de los picos de mayor intensidad.^[31] Por otro lado, esta impurificación también podría ser confirmada mediante el comportamiento de los catalizadores impurificados durante la transición entre las fases cristalinas, ya que no mostraron la formación de la fase rutilo y lograron un alto grado de cristalinidad. Para complementar, Yao et al.^[22] mencionan que la solubilidad en la red cristalina es limitada para el Ni^{2+} y después de cierta concentración ya no se introducirá en ésta.

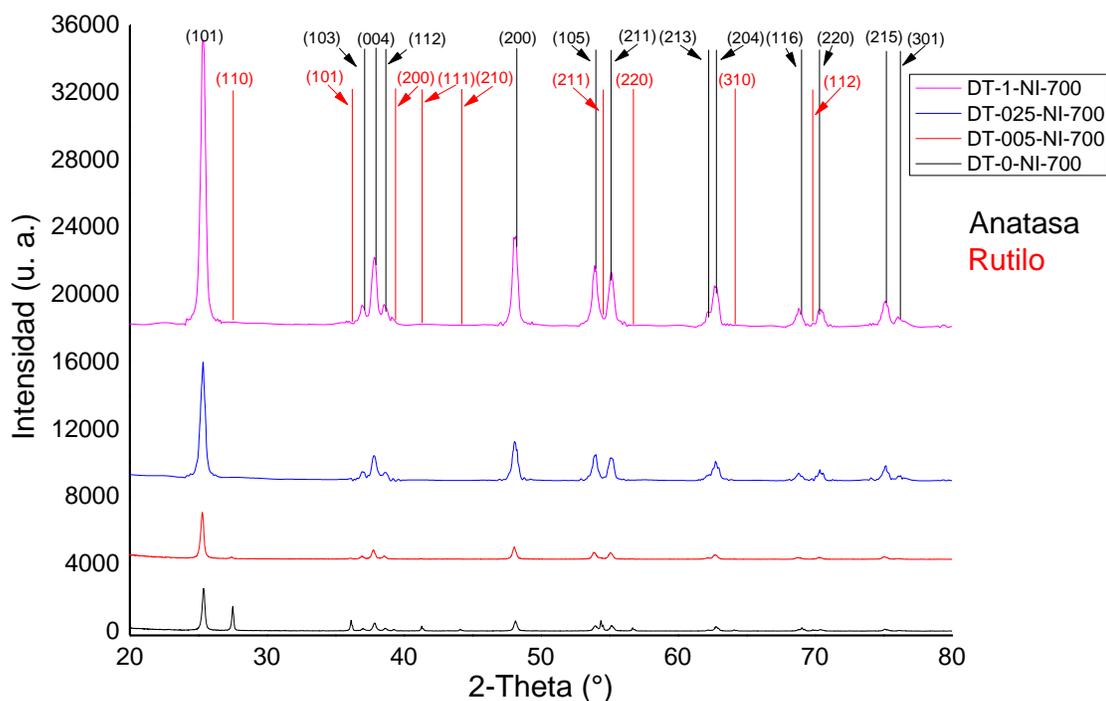


Figura 8-9. Patrones de difracción de los rayos X de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 700°C por una hora.

2.1.1. Análisis del tamaño promedio del cristal.

El tamaño promedio del cristal (D) en las distintas muestras fue calculado con la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 7-1) y el pico principal de la fase anatasa, correspondiente al plano cristalino (101). Los resultados de los cálculos están directamente relacionados con el ancho del pico y su intensidad, por causa de la relación que se establece en la ecuación usada.

Los tamaños promedio de cristal que se calcularon para las muestras que no recibieron el tratamiento térmico resultaron ser, en todos los casos, menores que sus contrapartes que sí recibieron el tratamiento térmico. Esto fue proporcional con al mayor cristalinidad que se va adquiriendo al aumentar la temperatura de calcinación (ligada al aumento del tamaño de cristal). Una tendencia similar fue observada con el incremento del porcentaje de níquel y el tamaño promedio de cristal aumentaba conforme aumentaba la concentración de níquel en el catalizador; en contraste, las muestras tratadas a 700°C reflejan una tendencia opuesta. Tal temperatura coincide con la transición de la fase anatasa a la fase rutilo y refleja una obvia influencia en el tamaño de cristal por la impurificación con el níquel; de igual forma

que en los difractogramas, fue posible apreciar una diferencia notable, con respecto a los catalizadores puros, a partir de los catalizadores impurificados con 0.25% másico de níquel.

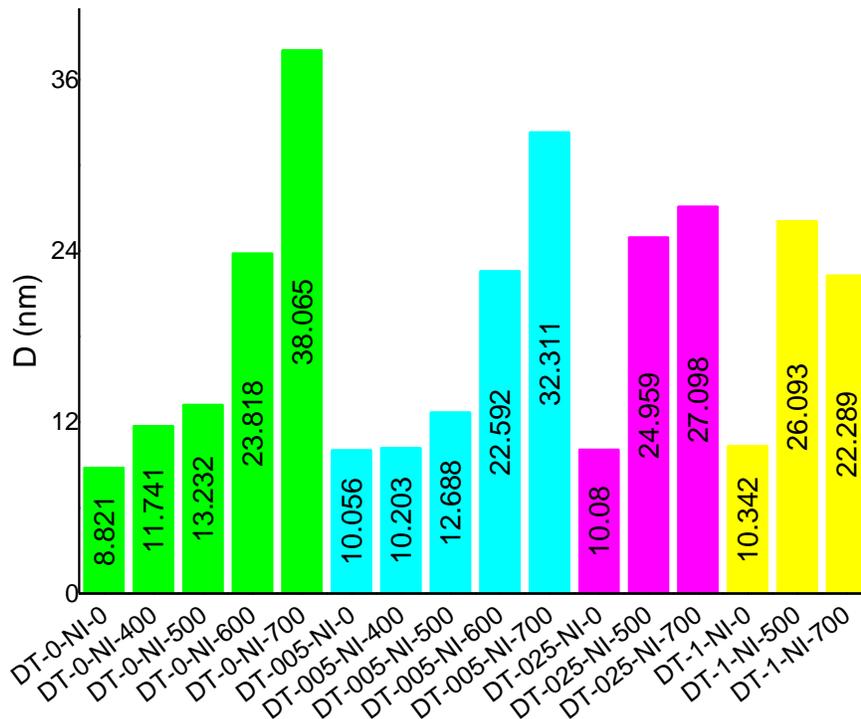


Figura 8-10. Tamaños promedio del cristal de los catalizadores que se analizaron con la difracción de los rayos X.

Se puede decir que los grandes tamaños de cristal y la alta cristalinidad son a causa de picos de difracción estrechos pero intensos. Por otro parte, la disminución del tamaño de cristal de las muestras impurificadas y calcinadas a 700°C, con respecto a su homóloga pura, representa la limitación del crecimiento del cristal a causa de la impurificación, lo que previene la transformación de la fase anatasa hacia la fase rutilo.^[22, 35, 53, 56, 57]

Los resultados de las muestras tratadas térmicamente por debajo de 700°C son mucho menores o ligeramente menores que los polvos sintetizados por otros métodos en distintos trabajos (Huang et al.^[55] calcularon tamaños de cristal de 5nm a 8.6nm con el mismo método de síntesis y Sahu et al.^[40] consiguieron un tamaño similar con un nanocompuesto de oro) e incluso son menores o similares al tamaño del cristal de la fase anatasa del catalizador comercial “Degussa P25” (~25nm)^[25, 31], reafirmando con eso la ventaja del

método de síntesis para lograr un alto grado de cristalinidad de la fase anatasa con un tamaño pequeño de cristal.

De manera adicional, el efecto de la temperatura de síntesis en el reactor de microondas sobre la cristalinidad y el tamaño de cristal de los catalizadores es similar a lo que se ha reportado por Huang et al.^[55], utilizaron un reactor de microondas similar. Mencionan que el aumento de la temperatura de síntesis define mejor los picos de difracción de la anatasa (la cristalización ocurrió a partir de la temperatura de síntesis de 120°C). El tamaño de cristal y el grado de cristalinidad incrementan conforme la temperatura de síntesis se eleva; sin embargo, encontraron que el tamaño de cristal se hace finito bajo las condiciones del tratamiento de microondas y a temperatura elevada. El efecto del tiempo de la reacción no fue significativo y el tamaño de cristal aumentaba ligeramente para altos tiempos de reacción.

2.2. Microscopía electrónica de barrido.

Las fotomicrografías, obtenidas mediante el equipo utilizado en esta técnica de caracterización, de los distintos tipos de catalizadores sintetizados que fueron analizados se usaron fundamentalmente para comprender la morfología de la superficie de los mismos.

Solamente 6 tipos de catalizadores fueron analizados por esta técnica, esto nuevamente a causa del gran número de los catalizadores sintetizados y las limitaciones ya mencionadas. Específicamente, se analizaron las muestras puras y las muestras impurificadas con 1% másico de níquel (sin tratamiento térmico, 500°C y 700°C) para poder apreciar más fácilmente cambios entre ésta.

Los polvos puros que no recibieron el tratamiento térmico presentaron superficies con formas irregulares (con distintos bordes) o ásperas, ya sea pequeñas o grandes, y se distribuían de manera no uniforme. Cabe señalar que resultó imposible ver los huecos o poros de este material. Se esperaba que los poros no pudieran ser apreciables bajo estos aumentos, ello a causa de su diminuto tamaño y pequeño diámetro que podría estar en el orden de los mesoporos (2nm-50nm)^[22, 53].

La determinación del tamaño promedio de las partículas y/o los aglomerados de éstas resultó sumamente complicada en las fotomicrografías del catalizador DT-0-NI-0, debido a las magnificaciones empleadas, la superficie no homogénea (con grietas), las formas irregulares que se presentaban y la gran variación de sus tamaños. Esas mismas causas impidieron las mediciones en las fotomicrografías. Los grandes tamaños de las estructuras que se observaron indican la existencia de una aglomeración de un gran número de cristales de TiO₂.^[27]

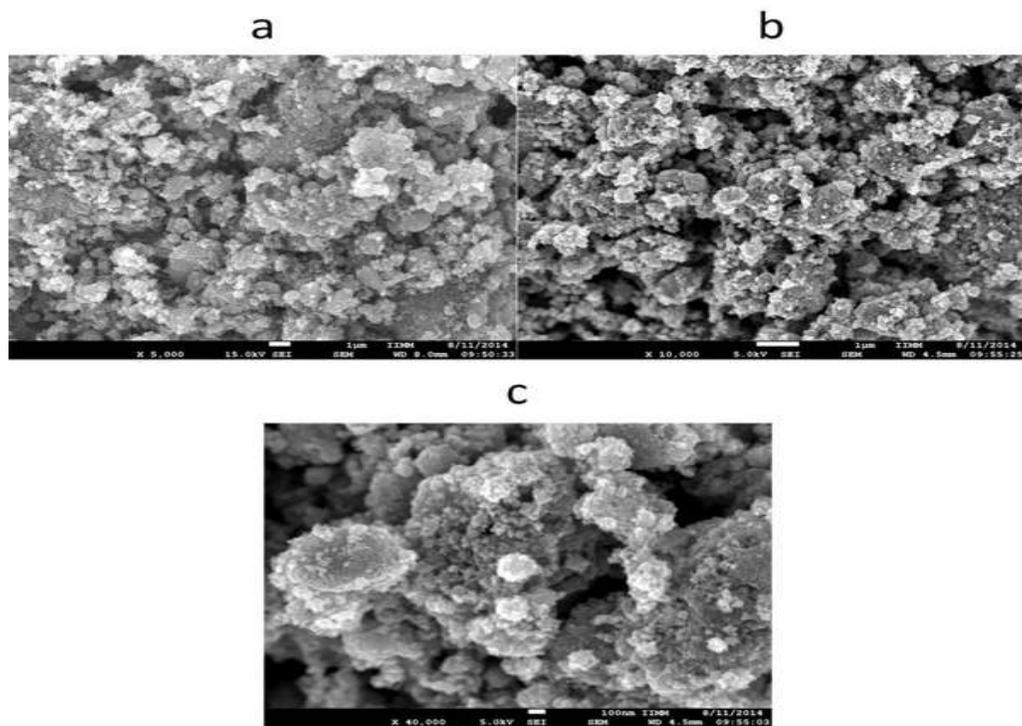


Figura 8-11. Fotomicrografías del catalizador DT-0-NI-0 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000.

Las estructuras que mostraron las superficies de los polvos que fueron calcinados resultaron similares a las estructuras de los materiales no recibieron el tratamiento térmico y nuevamente se observaron partículas que forman una red compleja de altas montañas y grandes valles^[25].

La determinación del tamaño promedio de la partícula o sus aglomerados fue nuevamente una tarea demasiado compleja para los catalizadores DT-0-NI-500 y DT-0-NI-700, consecuencia de las razones mencionadas. No obstante, fue relativamente claro observar que los aglomerados fueron tomando formas más regulares y más grandes, en comparación con el catalizador DT-0-NI-0, a medida que aumentaba la temperatura del tratamiento térmico.

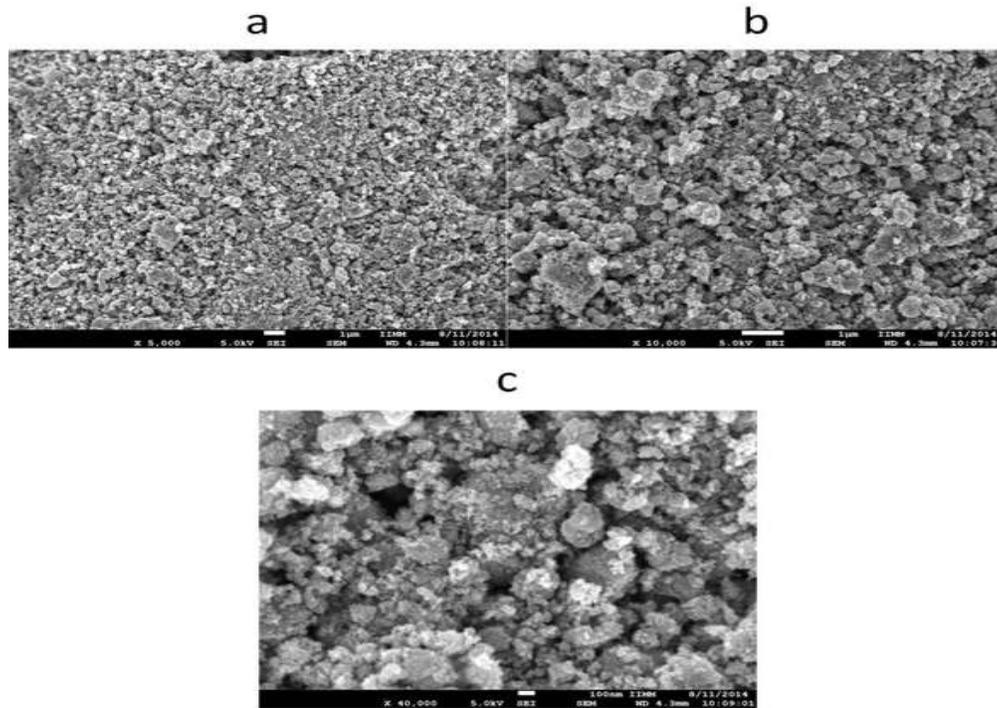


Figura 8-12. Fotomicrografías del catalizador DT-0-NI-500 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000.

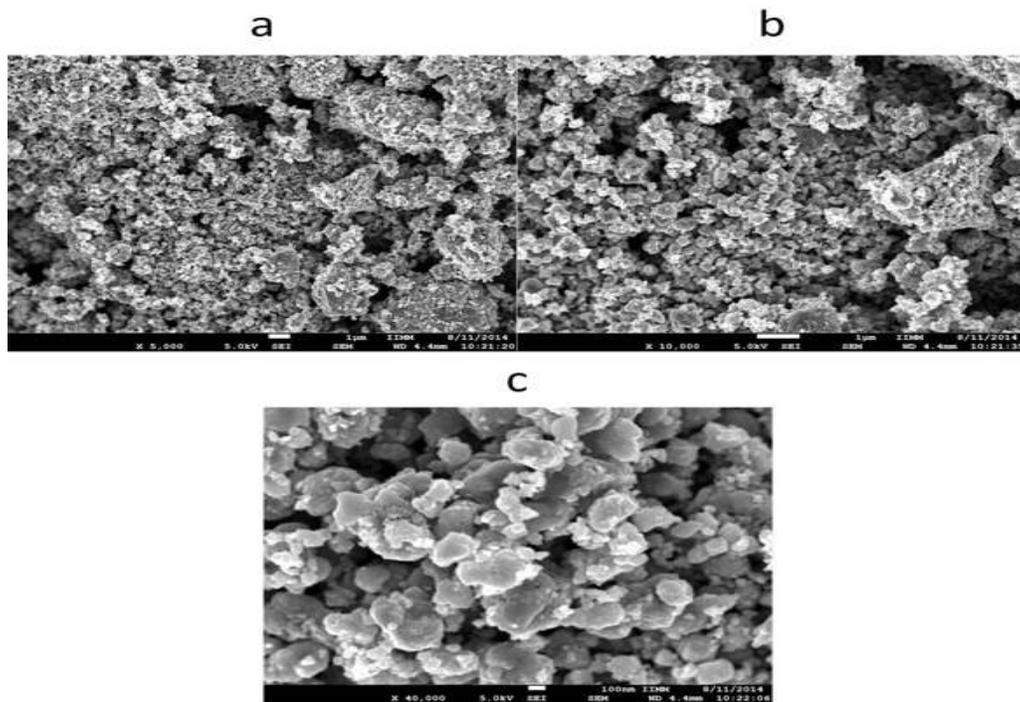


Figura 8-13. Fotomicrografías del catalizador DT-0-NI-700 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000.

A partir de las imágenes pertenecientes a los catalizadores impurificados con 1% másico de níquel, se pudo considerar que la incorporación del níquel no afectaba significativamente la morfología de las superficies del material; los catalizadores impurificados lucían muy parecidos a las muestras puras y mantenían las características descritas para éstos últimos. La morfología de la superficie de los catalizadores modificados permanece prácticamente igual a la de los catalizadores originales cuando se realiza la adición de nanopartículas de metal a la superficie del óxido.^[25]

Aunque la morfología superficial de los catalizadores impurificados era bastante similar a la observada en los catalizadores puros (nada ordenada), fue posible realizar una distinción entre ambos. La diferencia se percibía en el tamaño de las partículas y sus aglomerados; en las fotomicrografías del fotocatalizador DT-0-NI-0 se distinguían partículas de mayor tamaño y con una fuerte aglomeración, en comparación a las que se observaron en el fotocatalizador DT-1-NI-0. Adicionalmente, en este segundo material se apreció una mayor cantidad de partículas con menor tamaño, a diferencia del primer material.

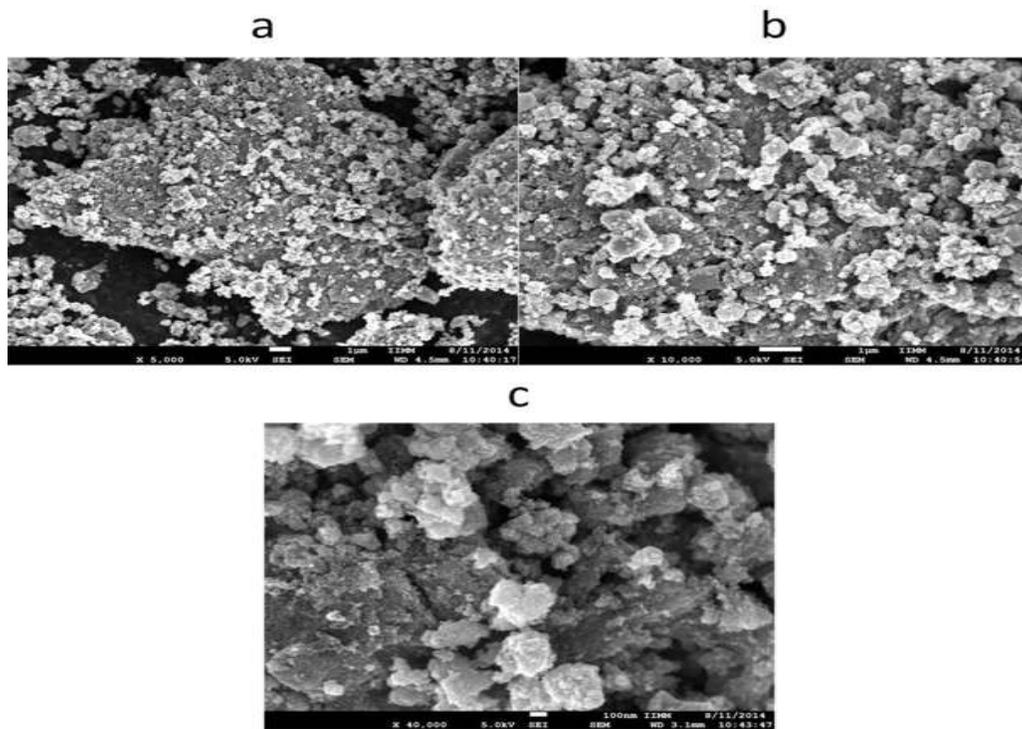


Figura 8-14. Fotomicrografías del catalizador DT-1-NI-0 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000.

Por otra parte, los catalizadores impurificados con un 1% másico de níquel que fueron calcinados invirtieron la tendencia observada en la ausencia del tratamiento térmico. Los catalizadores impurificados que fueron calcinados mostraron aglomerados de mayor tamaño y en gran cantidad, en comparación con los catalizadores puros. Los fenómenos que se presentaron en las muestras impurificadas fueron atribuibles a la presencia del níquel dentro de la red cristalina del dióxido de titanio e incluso a su presencia en la superficie del óxido semiconductor.^[25, 35]

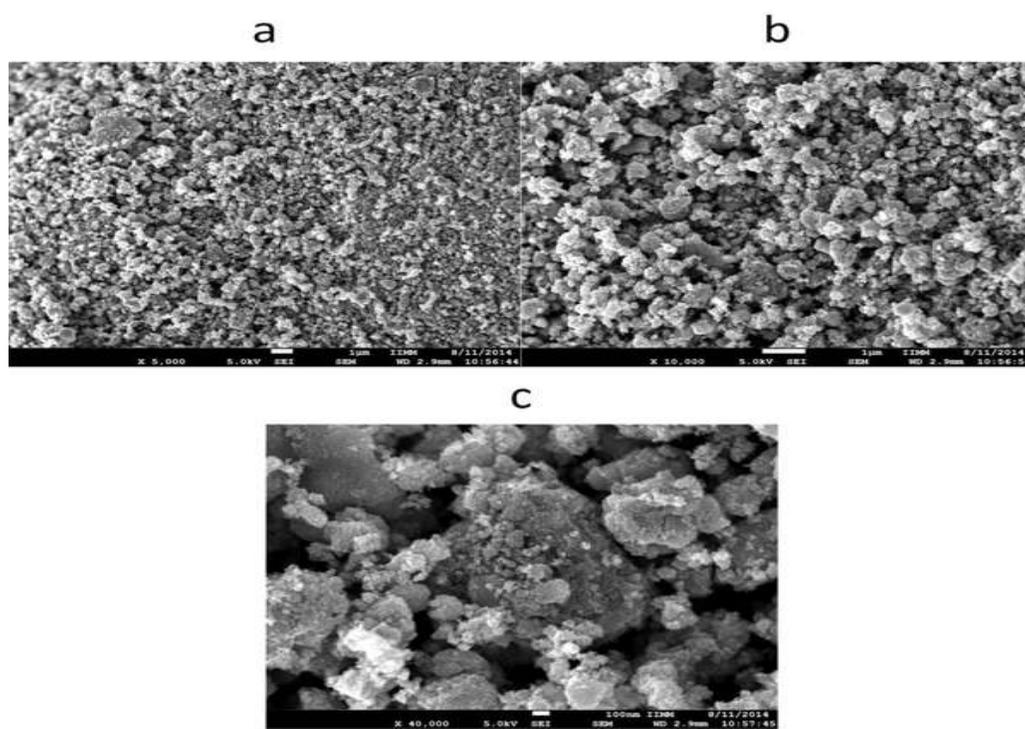


Figura 8-15. Fotomicrográficas del catalizador DT-1-NI-500 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000.

Los resultados de los fotocatalizadores impurificados que fueron analizados con esta técnica sugirieron que se podrían conseguir partículas menos aglomeradas que las de los fotocatalizadores puros cuando se incorpora el níquel en la red cristalina del TiO_2 , desde una baja concentración hasta una alta concentración, evitando el tratamiento térmico posterior; más sin embargo, si se le llegase a dar un tratamiento térmico a los catalizadores impurificados se conseguiría un efecto contraproducente.

De manera complementaria, el aumento o el crecimiento del tamaño promedio de las partículas del material sintetizado tendrá como consecuencia un correspondiente decrecimiento en el valor del área superficial específica de éste.^[35]

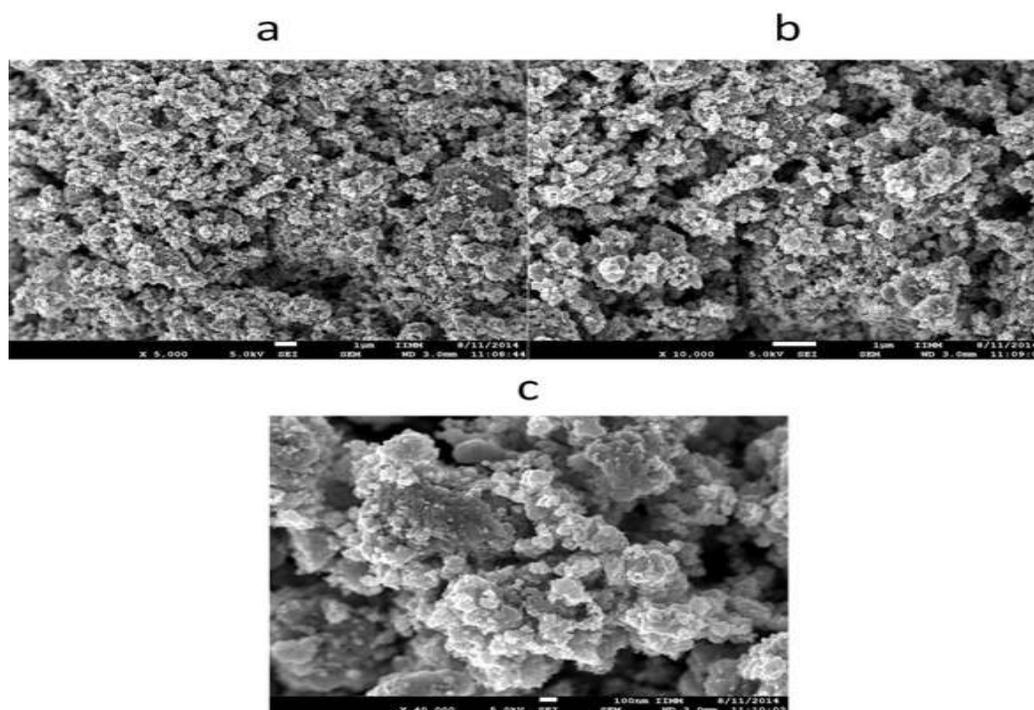


Figura 8-16. Fotomicrografías del catalizador DT-1-NI-700 con magnificaciones de: a. X5000; b. X10000; c. X40000.

2.2.1. Análisis elemental y mapeo elemental.

El equipo usado en la microscopía electrónica de barrido fue capaz de proporcionar información acerca de las composiciones relativas y las distribuciones de los elementos químicos presentes en la superficie de los catalizadores analizados, ello mediante un análisis elemental y un mapeo elemental, respectivamente. De esta forma fue posible esclarecer el contenido de níquel y su dispersión en la superficie de los catalizadores impurificados.

Es pertinente señalar que los catalizadores puros, así como los catalizadores impurificados, que fueron analizados mostraron rastros de impurezas en el análisis elemental, las cuales no estaban relacionadas con el método síntesis utilizado y fueron atribuidas a la preparación previa al análisis en el equipo^[53]; por otro lado, los catalizadores puros no arrojaron señal

alguna que pudiera ser asignada al níquel elemental y con ello se descartó la posibilidad de una contaminación con este elemento.

El análisis elemental de los diferentes tipos de catalizadores puros exhibió únicamente señales que correspondieron al titanio elemental y al oxígeno elemental. Se destacó en estos resultados un incremento en la intensidad de las señales de los elementos químicos del dióxido de titanio, el cual fue directamente proporcional al aumento de la temperatura de calcinación. El crecimiento en la intensidad de las señales fue relacionado con la eliminación de las impurezas propias del método de síntesis, las cuales fueron separándose principalmente de la superficie a través de los tratamientos térmicos aplicados^[53]; ello permitió que fueran mejor apreciadas las señales de los elementos químicos a temperaturas altas de calcinación.

Las composiciones másicas relativas de los elementos químicos que se mencionaron para la superficie de los catalizadores puros quedaron recolectadas en la Tabla 8-2, con ésta se hizo más notable la diferencia que existía entre los catalizadores sometidos a un tratamiento térmico y el que no lo recibió. El incremento en la intensidad de las señales los elementos químicos causó que sus concentraciones superficiales disminuyeran; el tratamiento térmico causó la disminución de las concentraciones de los elementos químicos pero permitió que sus señales fueran mejor percibidas en el análisis elemental.

Tabla 8-2. Contenidos relativos de los principales elementos químicos en los catalizadores puros analizados.

| Catalizador | DT-0-NI-0 | | DT-0-NI-500 | | DT-0-NI-700 | |
|--------------------------|------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|
| Elemento químico | Ti | O | Ti | O | Ti | O |
| Porcentaje másico | 72.59 | 27.41 | 57.12 | 42.88 | 56.66 | 43.34 |

Las distribuciones superficiales del titanio elemental y el oxígeno elemental en los catalizadores puros fueron semejantes entre sí, dejando para destacar la buena distribución del Ti sobre las superficies de los fotocatalizadores puros que fueron sintetizados. Dado que la similitud entre los distintos tipos de catalizadores puros fue alta, sólo se muestra el mapeo elemental de un tipo de catalizador de esta clase, el cual corresponde al catalizador DT-0-NI-500.

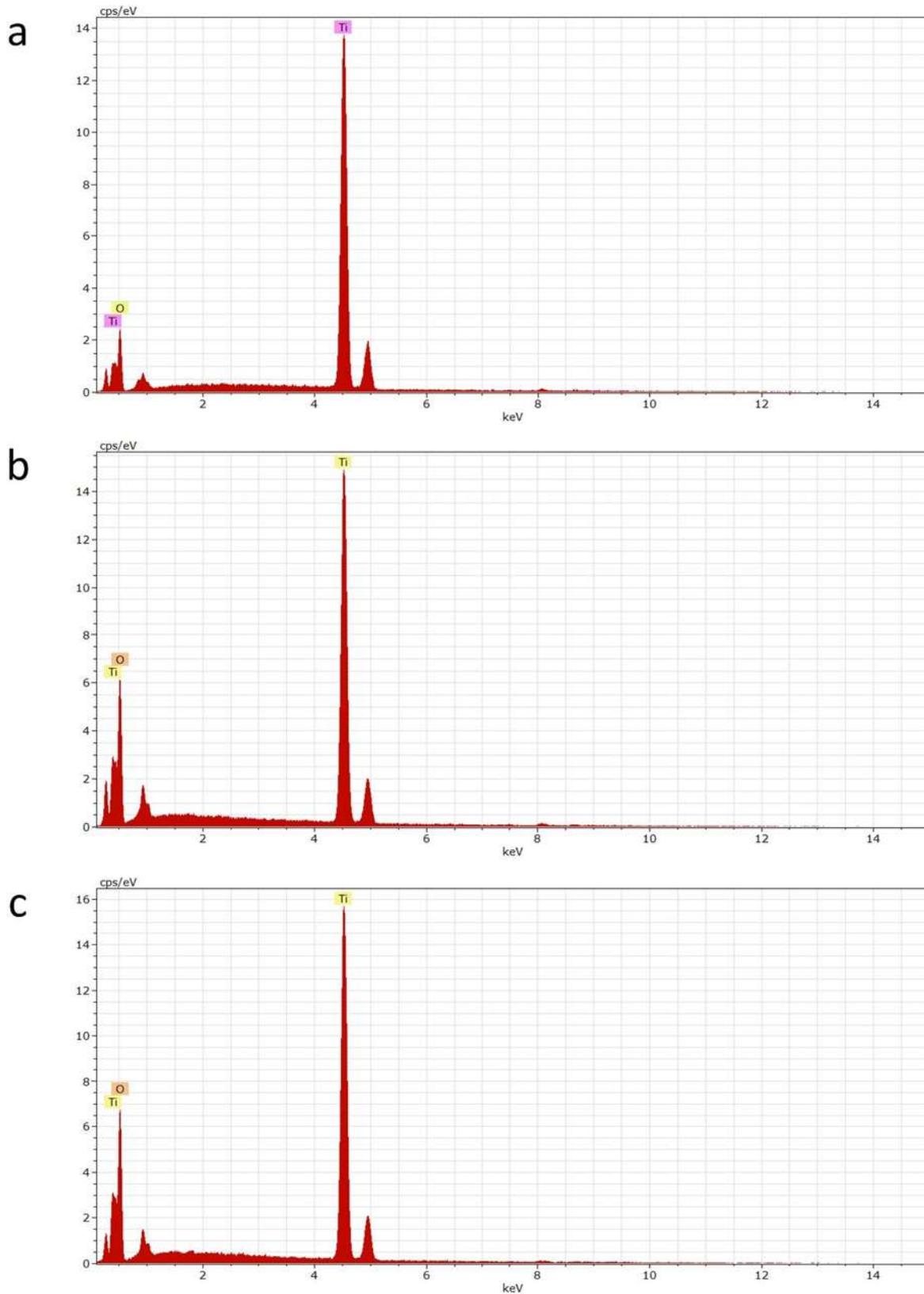


Figura 8-17. Análisis elemental de los catalizadores: a. DT-0-NI-0; b. DT-0-NI-500; c. DT-0-NI-700.

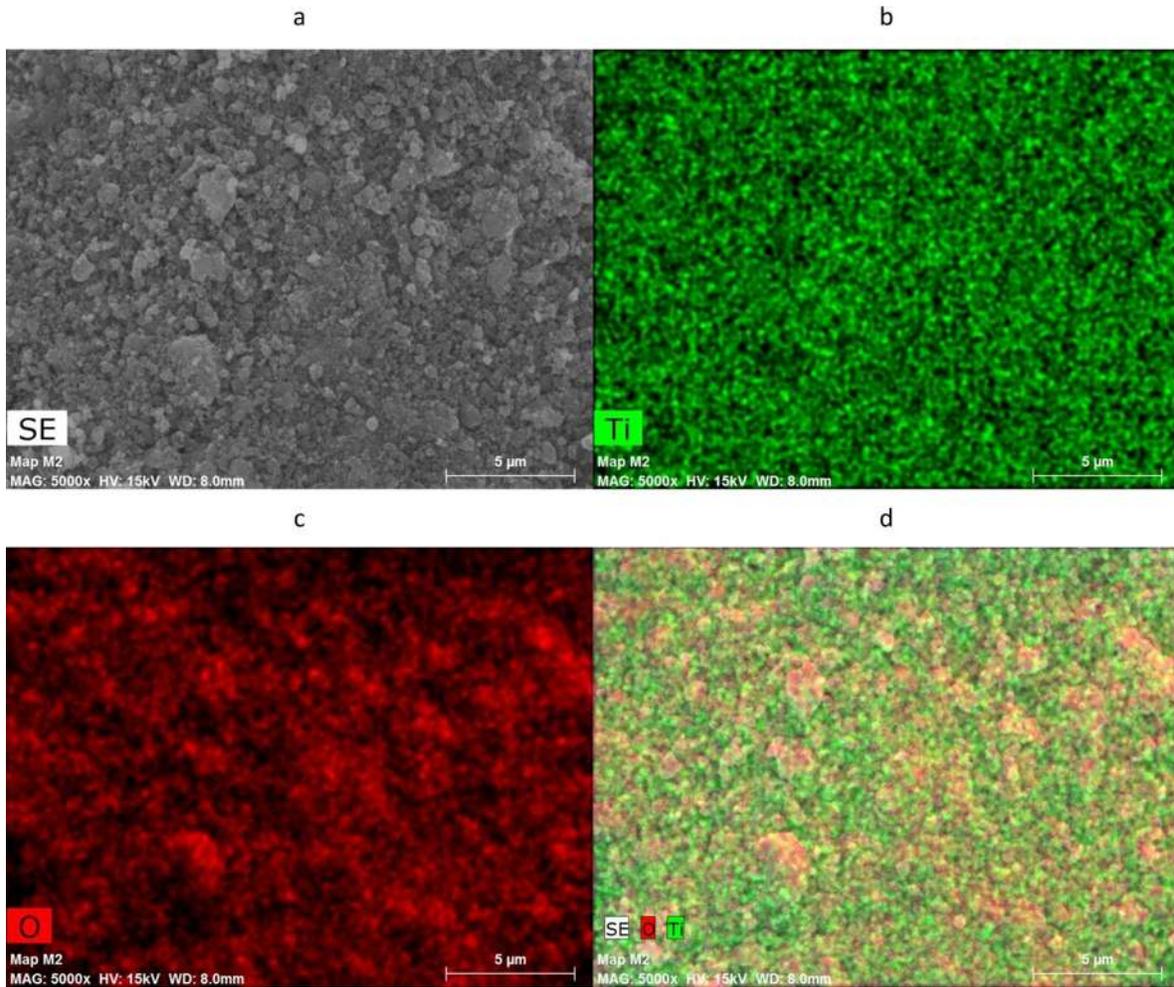


Figura 8-18. a. Fotomicrografía del catalizador DT-0-NI-500; b. Distribución superficial del titanio elemental en la fotomicrografía; c. Distribución superficial del oxígeno elemental en la fotomicrografía; d. Mapeo elemental en la fotomicrografía.

Los patrones del análisis elemental de los catalizadores impurificados arrojaron picos que correspondían al níquel elemental, lo que implicó que este elemento estaba presente en o cerca de la superficie de estos materiales.^[35, 40, 57] Los resultados conseguidos con esta técnica pueden comprobar convincentemente que el níquel estuvo localizado en o cerca de la superficie, además de estar incorporado dentro de la red cristalina del TiO_2 , tal como se sugirió con los resultados de la difracción de rayos X. Adicionalmente, se podría decir que la impurificación con níquel en este semiconductor no se lleva del todo en este un valor de concentración, lo que significa que se ha rebasado el límite de la solubilidad del níquel en la red cristalina. Choi et al.^[35] confirman esta idea ya que realizaron el mismo análisis para sus polvos impurificados con 0.3% atómico y no encontraron señales aparentes que estuvieran directamente relacionadas con las impurezas metálicas. Sus resultados sostuvieron que el ion de Ni^{2+} (radio iónico relativamente grande) en esa concentración

había sido bien introducido de manera intersticial en la red cristalina del óxido semiconductor. En cambio, los catalizadores con impurezas metálicas de radios iónicos mayores al níquel mostraron señales que pertenecían dichos iones, lo que indicó que estos iones estaban localizados cerca de la región superficial y no fueron incorporados en la red cristalina del TiO_2 , debido a su radio iónico substancialmente grande, comparado con el Ti^{4+} (Shojaie et al.^[57] apoyan estos resultados).

Por otra parte, las intensidades de las señales de los elementos químicos originales del fotocatalizador mantuvieron el mismo comportamiento que se describió con las muestras puras y la variación de la temperatura de calcinación. En contraste, el níquel pareció no seguir esa tendencia en el último tratamiento térmico, ya que decreció con respecto a su contraparte no calcinada. Esta contradicción se explica con el área elegida para el análisis, la cual puede arrojar diferencias mínimas entre las mediciones realizadas por el equipo. Cabe señalar que este es un análisis puntual y no un análisis global o total, es decir, sólo es representativo de la región que se seleccionó y no es completamente fiable; sin embargo, a grandes rasgo puede esclarecer la tendencia que sigue el material.

Los porcentajes máxicos que se determinaron para los elementos químicos originales en los materiales impurificados se comportaron de igual forma que en los catalizadores puros. No obstante, el níquel pareció mantenerse constante en los valores obtenidos, lo que hizo creer que este elemento químico en la superficie no es afectado por los tratamientos térmicos o en pocas palabras, no se desprende de la superficie del catalizador por acción de la temperatura. Los resultados de las concentraciones del níquel estuvieron aproximadamente 50% por encima del porcentaje nominal (deseado); el motivo de estos valores podría ser que el níquel superó el nivel de solubilidad en la red cristalina (ocurre con los porcentajes de impurificación mayores a 1% máxico) y comenzó a acumularse en o no muy alejado de la superficie del catalizador.^[22, 69]

Por otro lado, el mapeo elemental de los elementos químicos en los fotocatalizadores impurificados no fue distinto a lo que se observó en los catalizadores puros. Los mapeos elementales de los polvos impurificados fueron semejantes entre sí. Los materiales impurificados mantuvieron una buena dispersión del Ti y el Ni en sus superficies.

Tabla 8-3. Contenidos relativos de los principales elementos químicos en los catalizadores impurificados analizados.

| Catalizador | DT-1-NI-0 | | | DT-1-NI-500 | | | DT-1-NI-700 | | |
|-------------------|-----------|-------|------|-------------|-------|------|-------------|-------|------|
| Elemento químico | Ti | O | Ni | Ti | O | Ni | Ti | O | Ni |
| Porcentaje máxico | 63.85 | 34.71 | 1.44 | 60.88 | 37.40 | 1.72 | 57.14 | 41.47 | 1.39 |

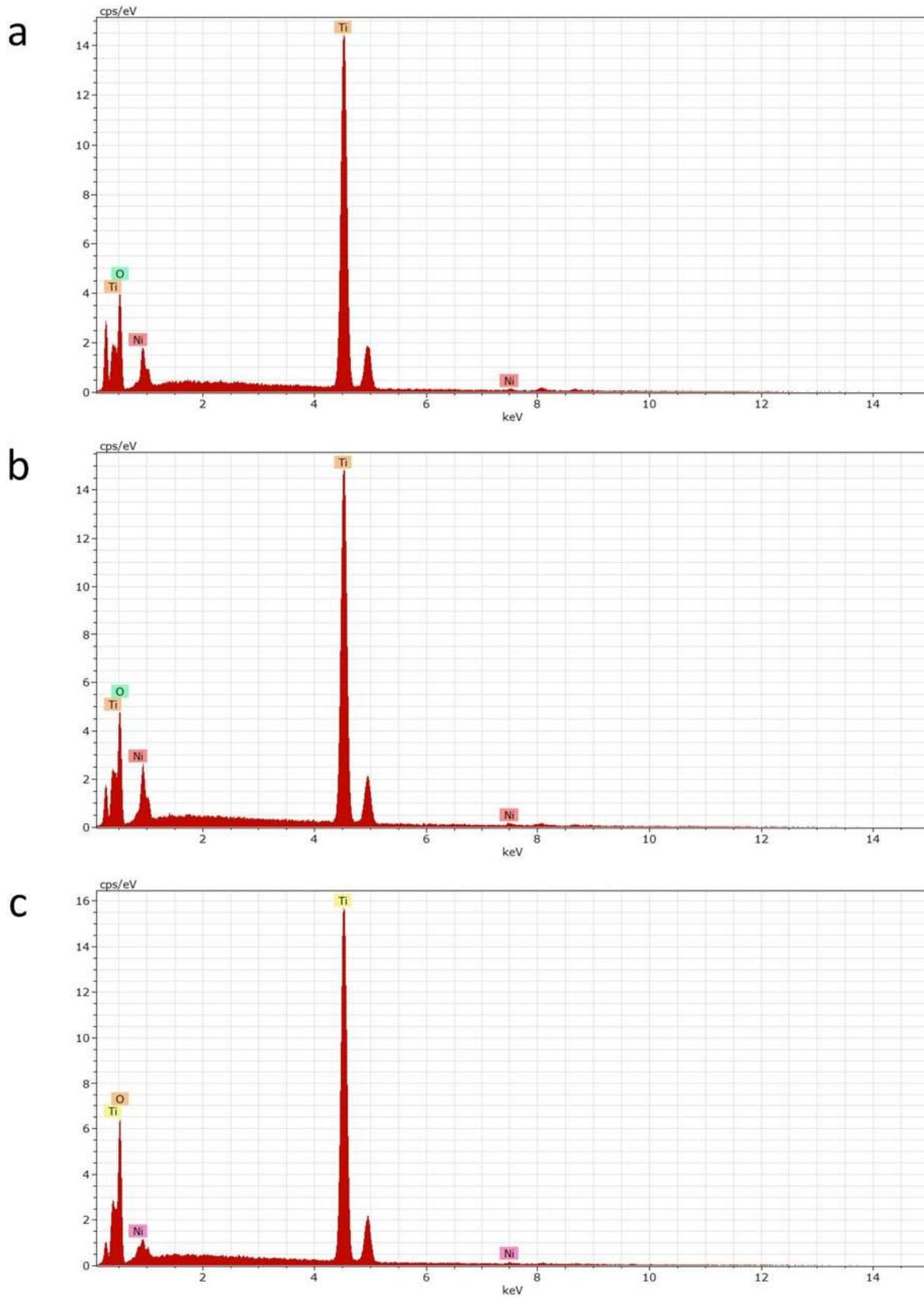


Figura 8-19. Análisis elemental de los catalizadores: a. DT-1-NI-0; b. DT-1-NI-500; c. DT-1-NI-700.

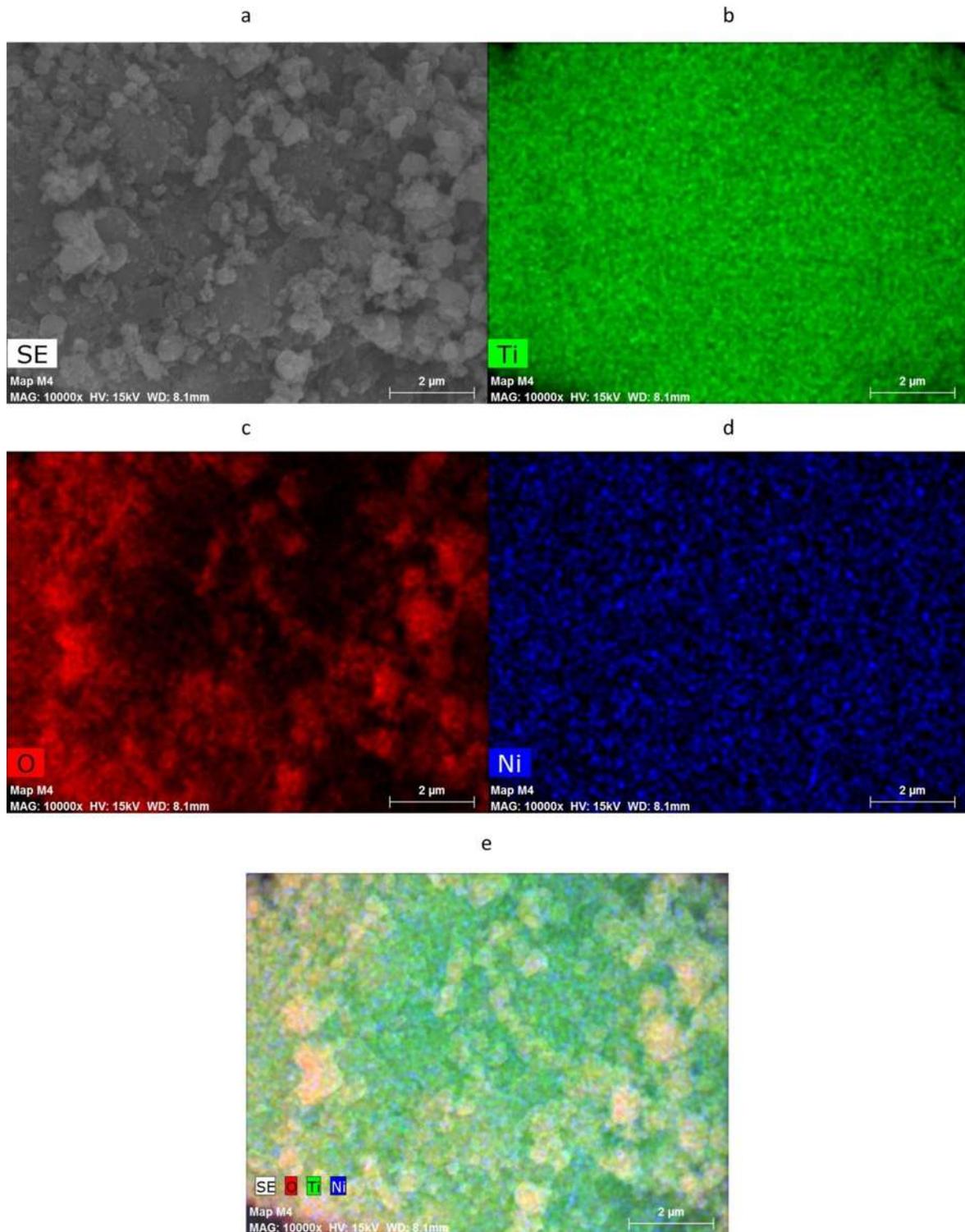


Figura 8-20. a. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-0; b. Distribución superficial del titanio elemental en la fotomicrografía; c. Distribución superficial del oxígeno elemental en la fotomicrografía; d. Distribución superficial del níquel elemental en la fotomicrografía; e. Mapeo elemental en la fotomicrografía.

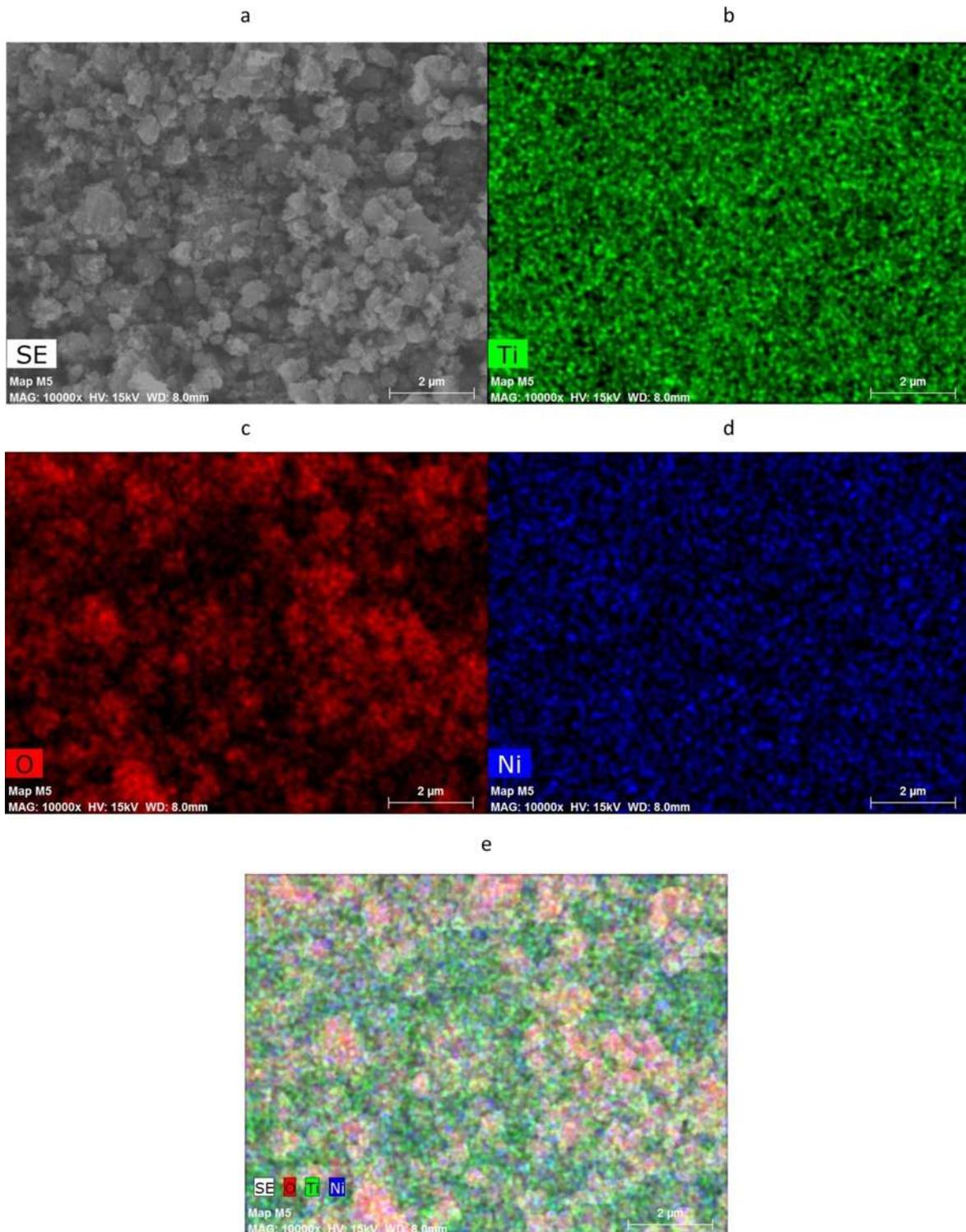


Figura 8-21. a. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-500; b. Distribución superficial del titanio elemental en la fotomicrografía; c. Distribución superficial del oxígeno elemental en la fotomicrografía; d. Distribución superficial del níquel elemental en la fotomicrografía; e. Mapeo elemental en la fotomicrografía.

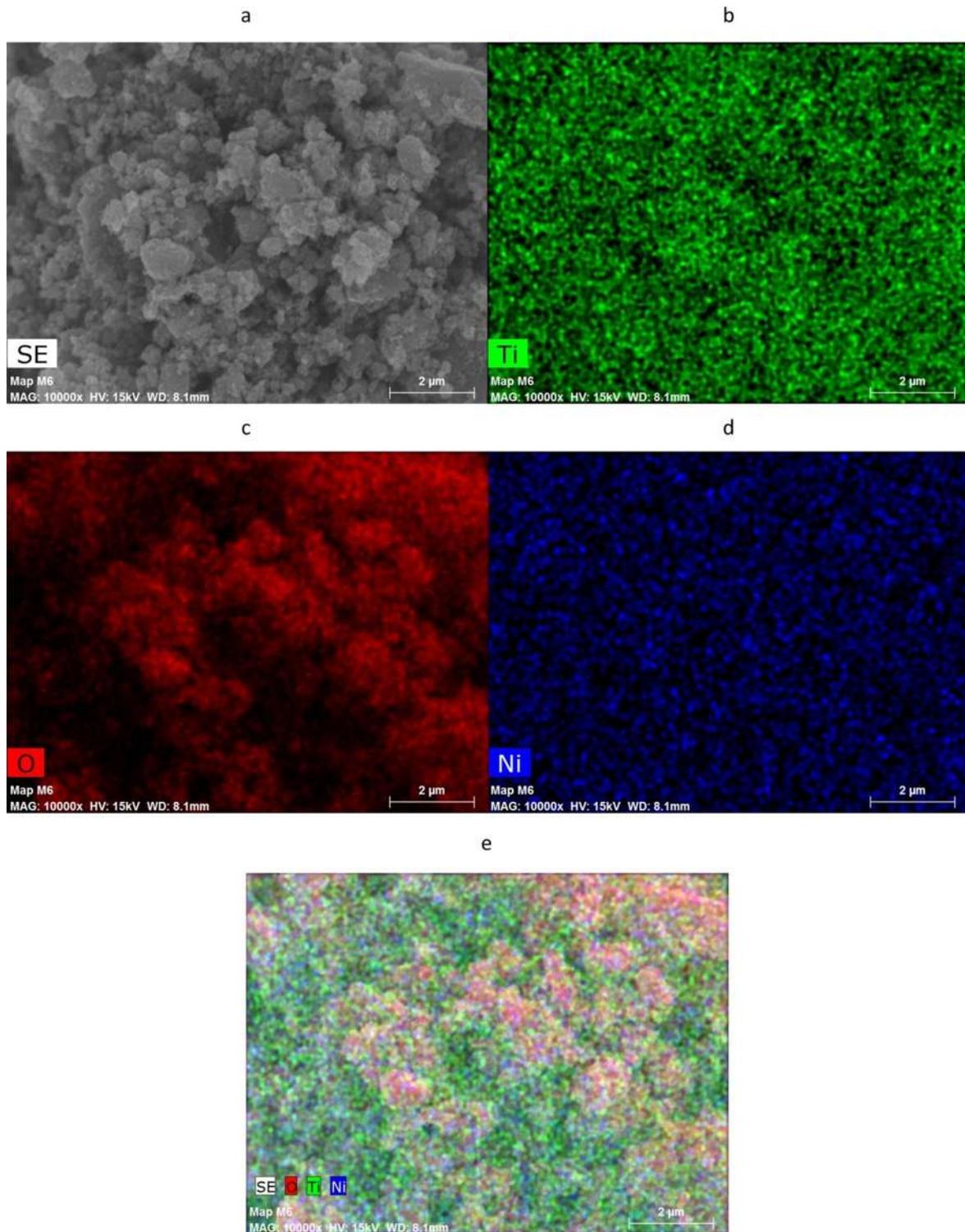


Figura 8-22. a. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-700; b. Distribución superficial del titanio elemental en la fotomicrografía; b. Distribución superficial del oxígeno elemental en la fotomicrografía; d. Distribución superficial del níquel elemental en la fotomicrografía; e. Mapeo elemental en la fotomicrografía.

2.3. Microscopía electrónica de transmisión.

La información conseguida con esta técnica de análisis fue complementaria a la DRX y la MEB, ya que la MET también provee es capaz de analizar la estructura y la cristalinidad de los fotocatalizadores producidos. Esta técnica fue principalmente usada para observar la morfología y las microestructuras de las muestras.

Sólo dos tipos de catalizadores fueron analizados por la técnica. Concretamente, se analizaron los catalizadores DT-1-NI-0 y DT-1-NI-700; el estudio de estas muestras con altamente impurificadas hizo más probable observar al níquel en la superficie de éstas. La comparación entre estas muestras permitía también diferenciar más notablemente los efectos del tratamiento térmico.

Las imágenes adquiridas con la utilización del microscopio electrónico de transmisión son presentadas desde distintos aumentos y sólo se muestran aquellas que presentaron las mejores áreas para encontrar los resultados.

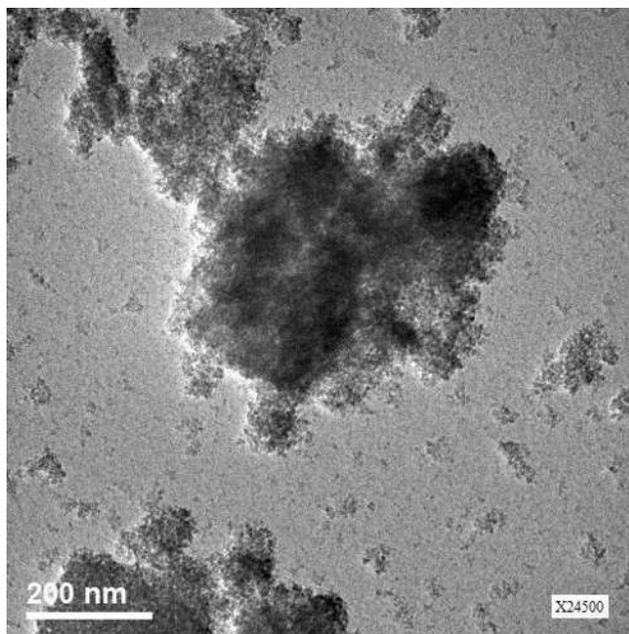


Figura 8-23. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-0.

La fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-0 presentó una estructura relativamente amorfa con partículas irregulares en una polidispersión distinta^[55]; a simple vista, esta muestra pareció no exhibir figuras definidas, pero un examen más profundo demostró lo contrario y se localizaron pequeñas figuras definidas (parecidas a esferas) en algunas regiones, las cuales eran cristales. El resultado anterior estuvo relacionado con el relativamente bajo

grado de cristalinidad, a causa de la ausencia del tratamiento térmico.^[38] Sin embargo, se reitera que se logró un mayor grado de cristalinidad por el método de síntesis utilizado, a comparación de otros métodos de síntesis. Nuevamente, resultó imposible ver los poros de este catalizador bajo esta magnificación, debido al minúsculo diámetro que podrían tener éstos (en el orden de los mesoporos).

En la imagen del fotocatalizador DT-1-NI-0 se percibieron puntos oscuros, los cuales iban desde tamaños insignificantes hasta tamaños considerables. Tales puntos fueron atribuidos a clústeres del níquel, mientras que los puntos más claros que rodeaban a éstos se adjudicaron al TiO_2 ^[40, 56, 57, 68]; ello confirmó la existencia del níquel en la superficie de los polvos.

El tamaño promedio de los cristales que fueron medidos estuvo en buen acuerdo con el valor calculado a través de la ecuación de Debye-Scherrer y rondó los 9nm. Este valor fue conocido mediante la medición y el promedio de varias series de cristales de las fotomicrografías (con las herramientas del software DigitalMicrograph). Se notó una distribución estrecha en los tamaños de los nanocristales que se midieron, lo que sugiere que sucedió una rápida nucleación durante la cristalización de la fase amorfa hacia la fase anatasa, adjudicada a las ventajas del método de síntesis.^[55]

La impurificación con níquel pudo ser aclarada mediante el estudio el aumento de la distancia interplanar del semiconductor. La distancia interplanar del catalizador es modificada cuando el ion de una impureza se incorpora en su red cristalina.^[22, 35, 53] Los valores medidos de las distancias interplanares no se relacionaron con los planos cristalinos del níquel u sus óxidos y solamente se encontraron planos cristalinos del dióxido de titanio (anatasa). La distancia interplanar promedio fue de alrededor de 0.375nm y fue atribuida al plano cristalino (101), el más representativo de la fase anatasa, debido a su proximidad al valor original de éste, el cual es 0.350nm (PDF#86-1156). Es obvio que existió un aumento esta distancia interplanar, de aproximadamente 7%, lo que se atribuye a la incorporación del níquel en la red cristalina del óxido semiconductor. Complementariamente, la distancia interplanar fue obtenida por medio de la medición de distintas regiones de una misma fotomicrografía (haciendo uso del software mencionado) y utilizando múltiples fotomicrografías. Los resultados obtenidos fueron promediados para llegar al valor especificado.

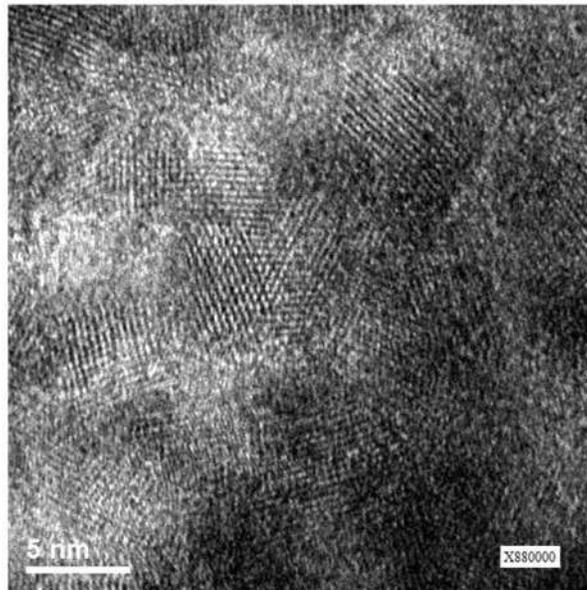
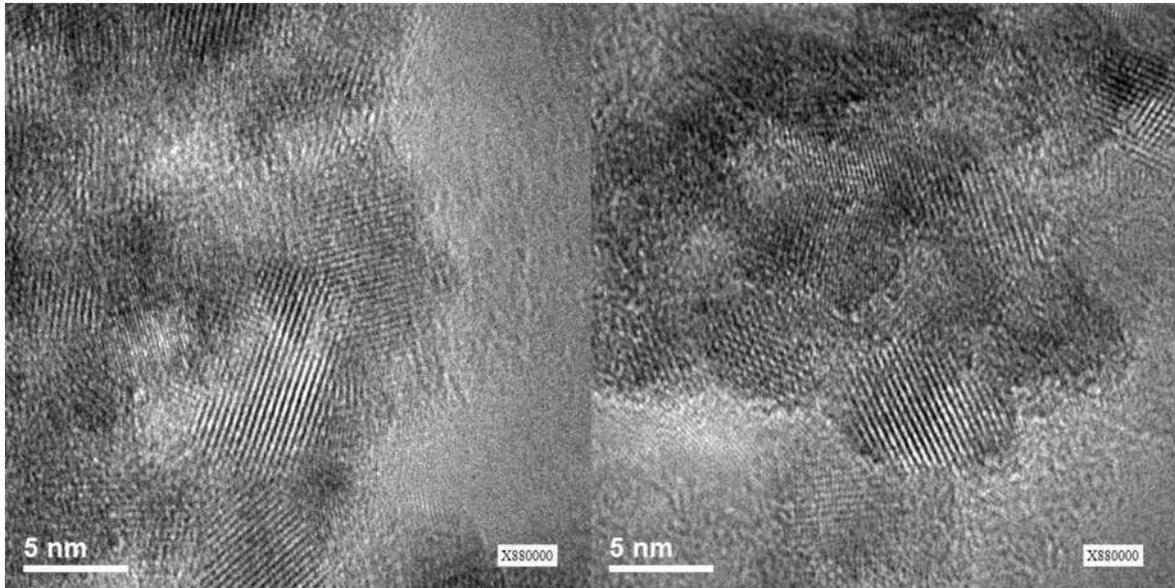


Figura 8-24. Fotomicrografías utilizadas para determinar la distancia interplanar del catalizador DT-1-NI-0.

Se observaron algunas diferencias en la fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-700, con respecto al catalizador DT-1-NI-0; las cuales eran bastante significativas y fácilmente visibles. Después de la calcinación, se mantuvieron las partículas que variaban en forma y tamaño, pero éstas estuvieron bien cristalizadas, lo que fue consistente con los resultados de la DRX. Una naturaleza altamente cristalina se distingue en los cristales que son parecidos a esferas o a polígonos^[57] y éstos fueron vistos en abundancia por todas las zonas de la fotomicrografía; los cristales de este tipo estuvieron en mayor cantidad que en el catalizador DT-1-NI-0. La cristalización es adjudicada al tratamiento térmico aplicado y

también a la impurificación con níquel.^[38, 40] Los poros del catalizador no fueron observados bajo este aumento relativamente alto.

Los clústeres de níquel fueron también más fácilmente identificados en este catalizador, a comparación del catalizador DT-1-NI-0 y siguieron distribuidos de manera no uniforme en las nanopartículas; la temperatura parece no afectar al níquel, lo cual se había sugerido con los resultados del análisis elemental.

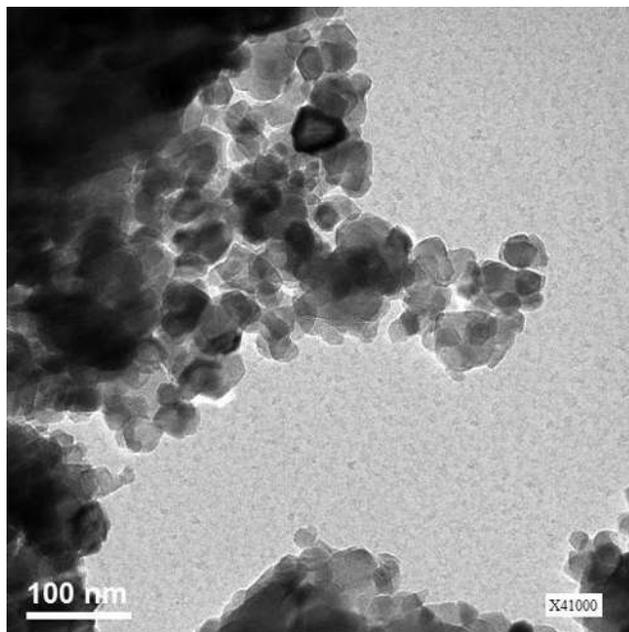


Figura 8-25. Fotomicrografía del catalizador DT-1-NI-700.

El tamaño medio de los cristales (también presentaron una distribución de tamaño poco severa) permaneció centrado alrededor de los 25nm y fue cercano al resultado calculado con la difracción de los rayos X. El incremento en el tamaño promedio del cristal está relacionado con el aumento en el grado de cristalinidad y éste a su vez es logrado mediante la temperatura de calcinación aplicada. El resultado del tamaño promedio de los cristales del catalizador DT-1-NI-700 confirma el valor que fue obtenido a través de la ecuación de Debye-Scherrer, lo que demuestra que la impurificación de la red cristalina con el níquel está inhibiendo el incremento del tamaño del cristal.^[57]

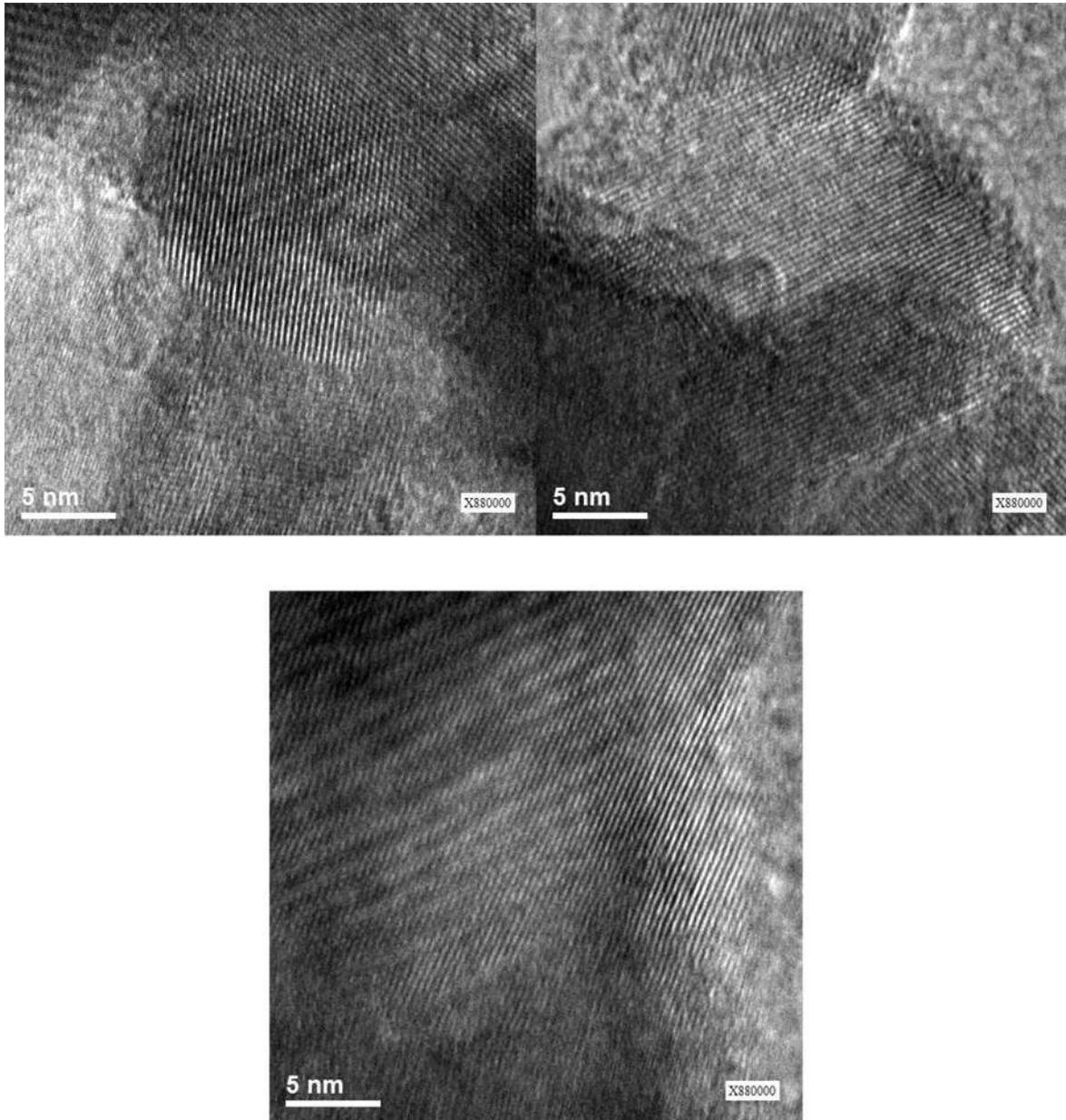


Figura 8-26. Fotomicrográficas utilizadas para determinar la distancia interplanar del catalizador DT-1-NI-700.

Adicionalmente, el incremento en el tamaño promedio del cristal puede ocurrir asimismo por la temperatura de síntesis fijada en el reactor de microondas; las temperaturas altas provocarían tamaños grandes de cristal y las temperaturas bajas producirían cristales pequeños.^[55]

Por otra parte, la distancia interplanar del plano cristalino de la fase anatasa (d_{101}) fue examinada de igual manera, esto es, en distintos sitios de una misma fotomicrografía y con

diferentes fotomicrografías. El valor promedio que se obtuvo fue poco más de 0.375nm, lo que demostró que el ion de la impureza fue inmovilizado dentro de la estructura cristalina del TiO₂, además de encontrarse en la superficie del material.^[53, 56]

En ambos catalizadores se apreciaron estructuras cristalizadas, es decir, con franjas de su red cristalina^[55] y con un espaciamiento interplanar del plano cristalino (101) de la fase anatasa mayor al registrado para los catalizadores puros. Ello proporciona evidencia para creer que la impurificación con níquel pudo ser aún realizada en esta alta concentración.

2.4. Área superficial específica.

Los valores del área superficial que fueron obtenidos con la técnica permitieron confirmar lo que se observó en las fotomicrografías de la MEB con respecto al tamaño de las partículas y sus aglomerados. No obstante, dichos valores también pudieron ser correlacionados con el tamaño promedio del cristal que se calculó con la DRX y el tamaño medido en las imágenes de la MET.

Todos los tipos de catalizadores sintetizados fueron analizados para así tener una noción general del efecto del tratamiento térmico y la concentración de níquel sobre el área superficial específica del catalizador.

La tendencia notada en los catalizadores puros fue la disminución del valor del área superficial específica conforme incrementaba la temperatura del tratamiento térmico. Esta disminución fue atribuida al crecimiento de las partículas, causado por la temperatura de calcinación; este crecimiento a su vez provoca la aparición de la fase rutilo, la cual involucra partículas más grandes que las de la fase anatasa.^[31, 35, 55] El crecimiento de las partículas del material sintetizado es explicado con su aglomeración, causada por la acción del tratamiento térmico.^[70] Lo anterior demuestra lo que se veía en las fotomicrografías de la MEB acerca del mayor tamaño de los aglomerados en los catalizadores tratados térmicamente, comparativamente con el catalizador que no recibió dicho tratamiento. Por su parte, el comportamiento de los materiales impurificados fue completamente igual al de sus contrapartes puras.

Generalmente, un catalizador con una área superficial específica alta y un gran volumen de poro es indispensable para el mejoramiento catalítico.^[31] La mayoría de todos los tipos de catalizadores tuvieron un área superior o muy similar a la del catalizador comercial “Degussa P25” (50m²/g)^[27, 35], lo que posiblemente asegure una alta actividad fotocatalítica. Particularmente, el resultado del catalizador DT-025-NI-400 fue el doble del valor que reportó Choi et al.^[35] para un catalizador similar que fue sintetizado mediante el método sol-gel; esta ventaja se atribuye al método de síntesis usado.

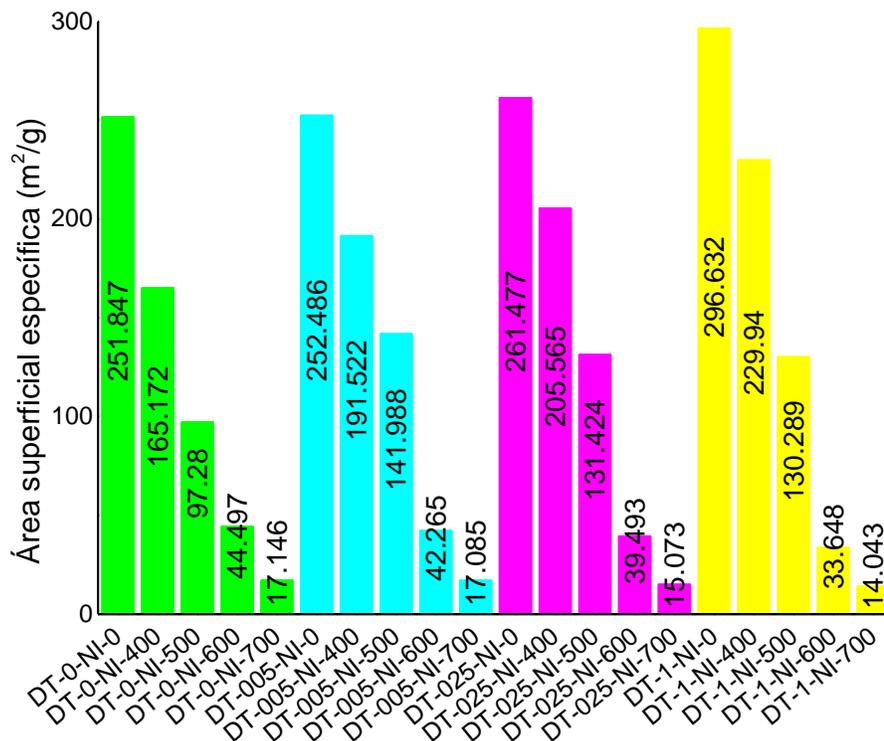


Figura 8-27. Áreas superficiales específicas calculadas mediante el método BET

La impurificación con níquel se consideró benéfica para los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico y los que fueron calcinados a 400°C, ya que se obtenían valores a medida que aumentaba la concentración de este metal. Sin embargo, ocurrió un cambio en los materiales impurificados que fueron tratados a 500°C; estos materiales lograban tener valores más grandes a los de su homólogo puro, pero el área iba decreciendo hacia concentraciones mayores de la impureza. Los catalizadores impurificados que fueron calcinados a 600°C y 700°C ya no lograron superar el valor de sus contrapartes puras e iban disminuyendo conforme incrementaba la cantidad de níquel.

Los mayores valores del área superficial específica de los polvos impurificados y que aumentaban con concentraciones más grandes de níquel fueron adjudicados a un decrecimiento del tamaño de las partículas.^[31, 35, 68, 70] Por otro lado, los valores que iban disminuyendo a medida que aumentaba la concentración de la impureza estuvieron relacionados con la limitación del tamaño del cristal, causada por la impurificación. La introducción de la impureza (defecto) en la red cristalina del TiO₂ restringió el crecimiento del cristal, lo que a su vez previno la transformación hacia la fase rutilo y provocó una aglomeración mayor o partículas más grandes que en los catalizadores puros.^[22, 35, 53, 56, 57] Pang et al.^[53] señalan que esta disminución también es causada por los bloqueos parciales

de los poros del material. Lo anterior fue más claro a partir de la calcinación a 500°C y por encima del 0.05% másico de níquel, tal como se había tratado en la DRX.

Existen diferentes autores^[53, 56] que relacionan los valores del área superficial específica con sus correspondiente tamaños promedio de cristal, no obstante, en algunas ocasiones no son coherentes estos resultados y es más preciso relacionarlos con el tamaño de las partículas.

De forma adicional, el área superficial específica podría decrecer con este método de síntesis a causa de la temperatura de síntesis que se establece en el reactor de microondas. Una temperatura alta conseguiría incrementar el tamaño de las partículas y una baja temperatura logrará el efecto contrario.^[55]

2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

Los resultados de la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis brindaron información valiosa sobre las características superficiales e internas, referentes a la absorción de la luz ultravioleta o visible, de los fotocatalizadores producidos. La información conseguida fue importante para conocer la energía necesaria para la activación de los óxidos semiconductores sintetizados.

Todos los tipos de catalizadores sintetizados fueron analizados para tener una noción global de los fenómenos que se presentaron en estos materiales al variar la concentración del níquel y la temperatura del tratamiento térmico.

Los espectros de reflectancia difusa de luz, realizados con los datos arrojados por el equipo utilizado en esta técnica de caracterización, de los materiales tuvieron como objetivo principal la determinación de la energía del *band gap* (E_{gap}) de las muestras. Sin embargo, la especificación para este valor no fue posible en tales espectros, explícitamente en los que pertenecían a los catalizadores puros, debido a una significativa incoherencia que existía en la pendiente de la reflectancia (absorción) de la luz excitante, en comparación con lo que ya se ha reportado.^[22, 27, 31, 35, 38, 40, 53, 57, 69] Normalmente, el dióxido de titanio puro exhibe una fuerte absorción entre las longitudes de onda de 200nm y 340nm, posteriormente decrece drásticamente alrededor de los 380nm (comportamiento inverso en los espectros de reflectancia difusa UV-Vis).^[40] Lo anterior sugirió la corrección de tales datos mediante la ecuación de Kubelka-Munk para evitar discrepancias con los reportes.

Los datos de los fotocatalizadores puros fueron suavizados, es decir, fueron tratados para eliminar el ruido de la señal proveniente del equipo. Este procesamiento se llevó a cabo con la ayuda del software OriginPro, versión 9.0.0 para así descartar alguna posible incoherencia provocada por la señal de este equipo. No obstante, se mantuvo el desacuerdo entre los espectros suavizados y los espectros reportados. Con ello se optó por usar

definitivamente del ajuste de los datos con la función de Kubelka-Munk. El ajuste fue también aplicado para los datos de fotocatalizadores impurificados, ya que se encontraban en la misma condición y con la finalidad de compararlos con los datos de los polvos puros.

Aunque los espectros de reflectancia difusa de luz de los polvos puros se señalaron como incoherentes, en éstos apareció con un aumento gradual de la absorción de luz conforme aumentaba la temperatura del tratamiento térmico, lo que coincidía con el cambio de fase cristalina, según los resultados observados en la DRX.^[22, 31] La disminución en las intensidades de los espectros de los materiales reflejaba una absorción mayor de luz UV y un poco de luz visible; la diferenciación entre estas dos regiones se identificó con el comienzo de la zona de luz visible, en la longitud de onda de 400nm.^[13, 27, 35, 56]

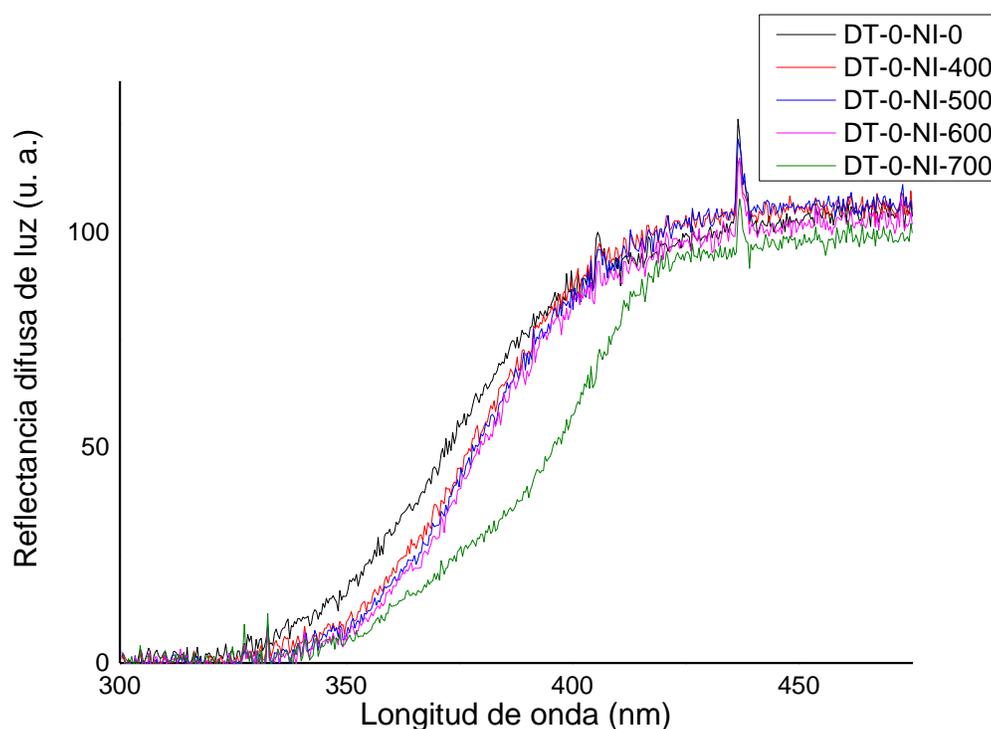


Figura 8-28. Espectros de reflectancia difusa de luz de los catalizadores puros.

Los espectros de reflectancia difusa de luz fueron exhibidos desde 300nm y hasta 475nm, aunque los datos fueron recolectados entre las longitudes de onda de 250nm y 700nm. El motivo de ello fue mostrar el campo de interés, esto es, el espacio donde se pudiera apreciar mejor la pendiente de la reflectancia de luz; la mayoría de los datos iniciales y finales del intervalo original permanecían prácticamente constantes y se asemejaban a una línea recta

horizontal. Este criterio fue también considerado en los datos corregidos con la ecuación de Kubelka-Munk.

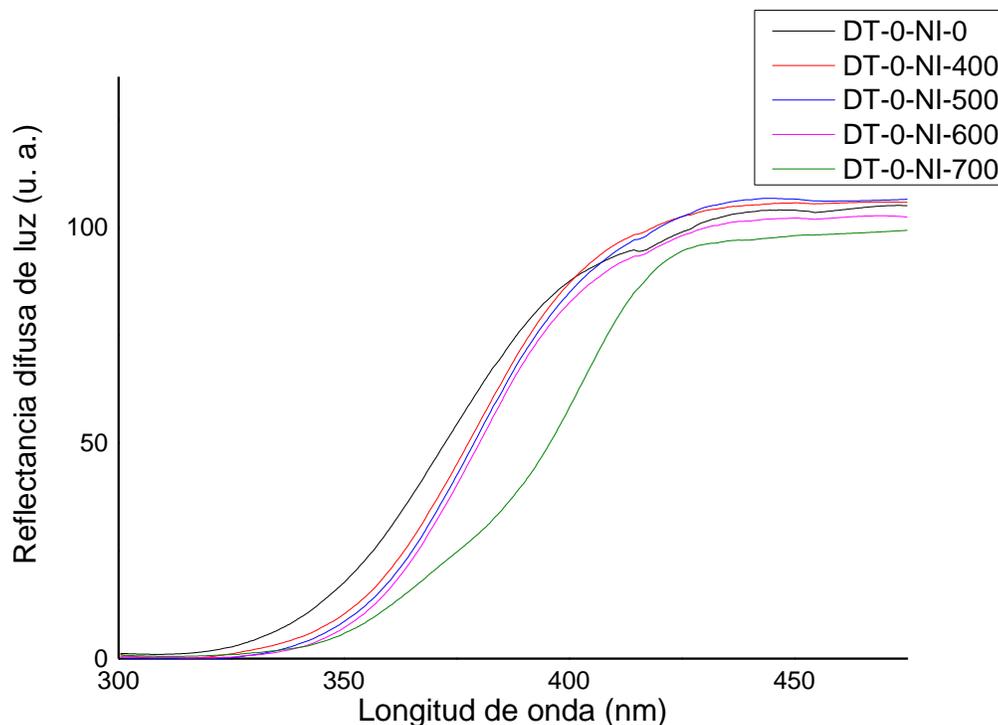


Figura 8-29. Espectros suavizados de reflectancia difusa de luz de los catalizadores puros.

El ajuste de los datos de reflectancia difusa UV-Vis con la función de Kubelka-Munk fue obtenido, como se había mencionado, automáticamente con el equipo, sin embargo, este ajuste en los datos fue efectuado para cualquier longitud de onda^[66] mediante la siguiente expresión matemática:

Ecuación 8-1.

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

Donde:

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

Los espectros corregidos fueron realizados graficando $F(R_{\infty})$ contra la longitud de onda, para así apreciar la absorbancia de luz ultravioleta o visible del catalizador. En este gráfico

fue viable la determinación directa de la longitud de onda que debería poseer la energía para activar al fotocatalizador; no existieron desacuerdos con los reportes.

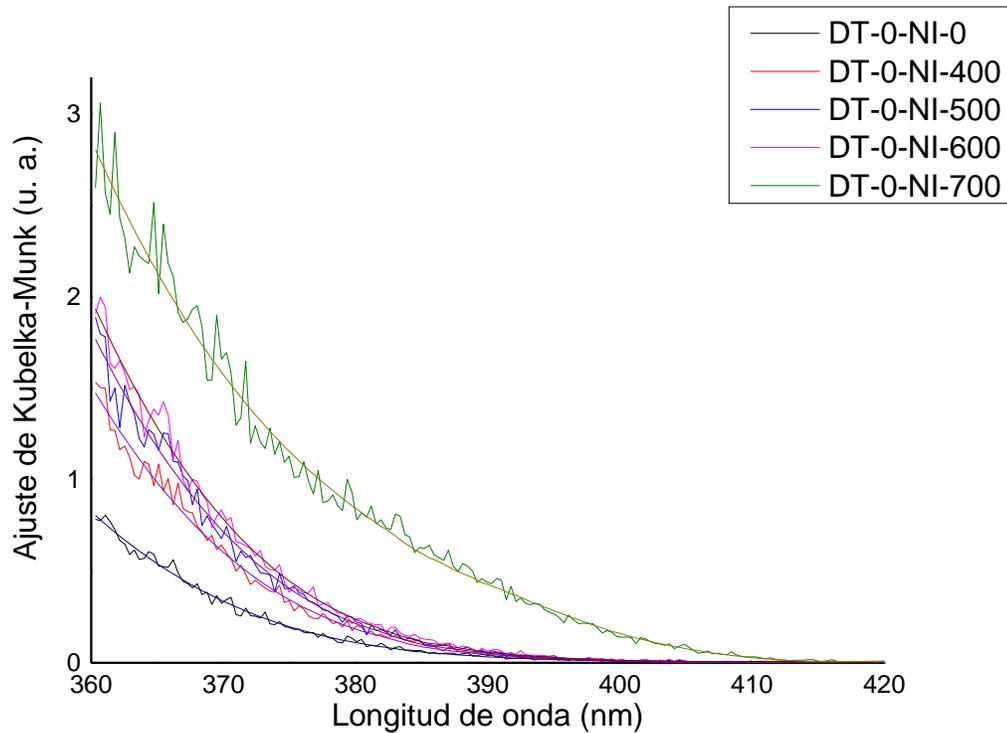


Figura 8-30. Espectros originales y suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para los catalizadores puros.

La determinación de los valores de la longitud de onda de la energía necesaria para la fotoactivación se llevó a cabo por medio de la sección recta de la curva del espectro ajustado y una simple relación lineal. En este sistema de coordenadas, la extrapolación de la parte lineal, comúnmente un borde, de la curva hasta el eje de las abscisas revela los valores de la longitud de onda de la energía aproximada del *band gap*. El método para conocer dichos valores consistió en trazar una línea recta, preferentemente con la ecuación característica de la línea recta (Apéndice 5), en la sección especificada del gráfico, la cual sería prolongada hasta el intercepto con el eje de la longitud de onda.^[22, 53, 68]

Los datos ajustados con la ecuación de Kubelka-Munk presentaron bastante ruido procedente de las señales del equipo, por lo cual, los datos fueron suavizados. Tales datos suavizados se utilizaron para conocer la energía de activación de los polvos.

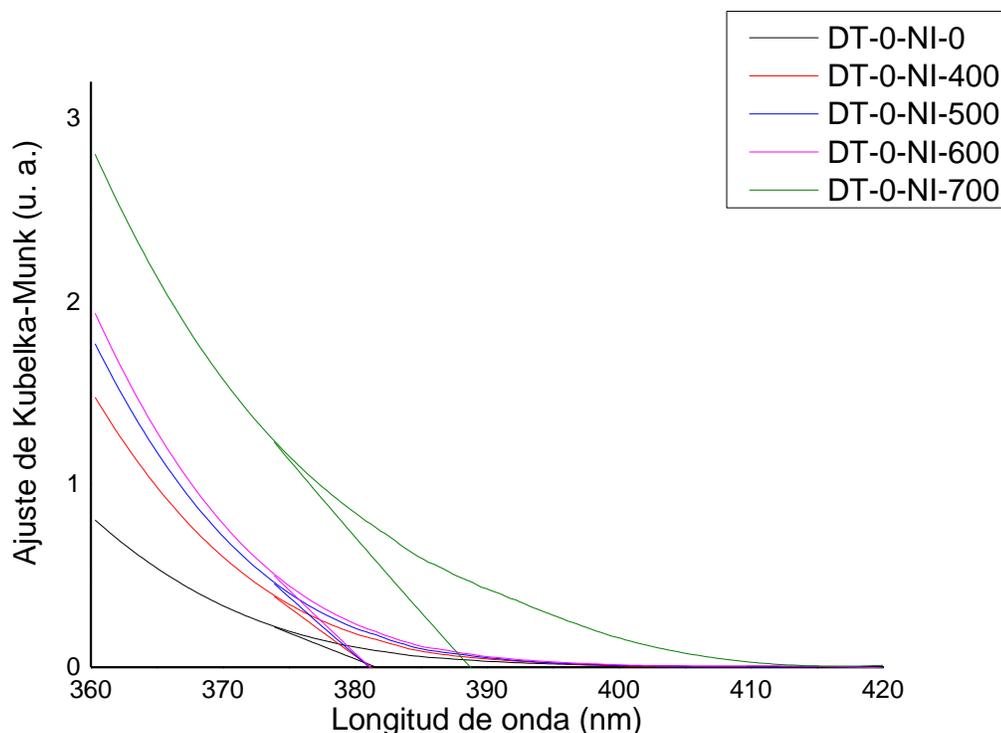


Figura 8-31. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores puros.

Los espectros corregidos de los materiales puros permitieron distinguir su enorme actividad bajo la irradiación de luz UV; la mayoría de éstos no absorbió o absorbían muy poca luz visible. El cambio o desplazamiento en la absorción de la luz era una consecuencia de la transición de las fases cristalinas en el semiconductor, confirmado con los resultados de la DRX. El incremento en la intensidad de la absorción de luz, aún del tipo UV pero cada vez más cercana a la región de luz visible, fue directamente proporcional a la temperatura de calcinación y se relacionó con el grado de cristalinidad de la fase anatasa (aumentaba en semejante medida) e igualmente con la aparición de la fase rutilo, la cual tiene una energía de *band gap* menor al fase que la precedió.^[22, 31]

La tendencia observada en los semiconductores puros fue similarmente presenciada en los fotocatalizadores impurificados con níquel. La absorción de la luz se modificaba de igual forma con respecto al incremento de la temperatura del tratamiento térmico, lo que estuvo en buen acuerdo con los resultados para las fases cristalinas en la DRX. La actividad de todos los polvos impurificados también quedó restringida a la zona de luz UV, con leves diferencias entre sí.

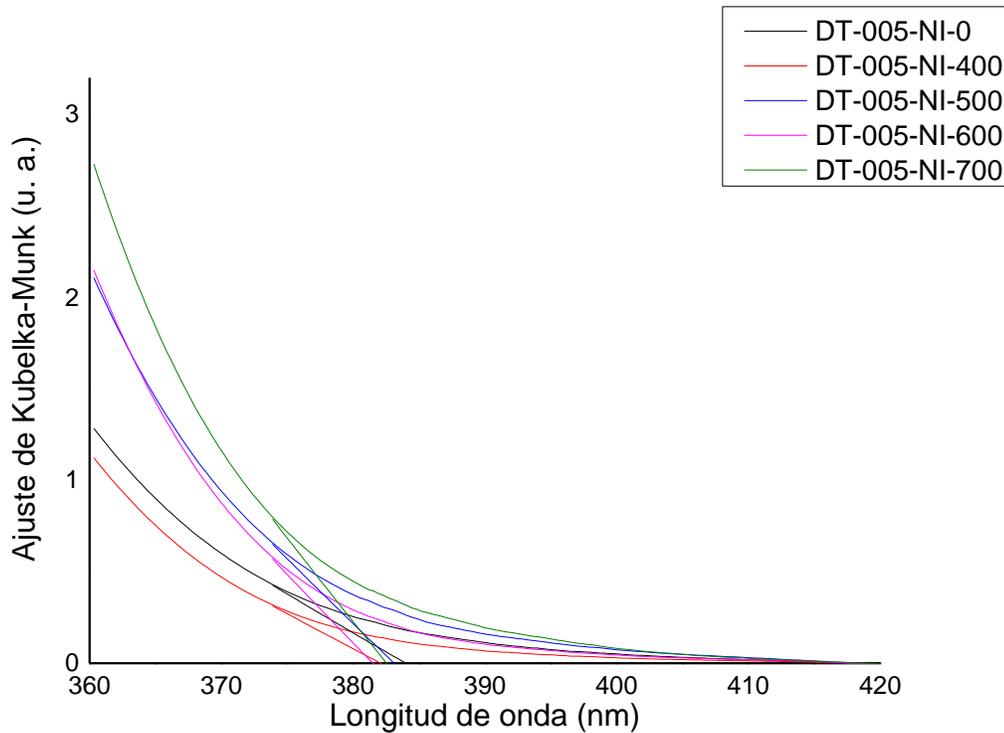


Figura 8-32. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores impurificados con 0.05% másico de níquel.

A grandes rasgos, la adición de níquel al óxido benefició la absorción de luz, debido a que a simple vista los materiales impurificados mostraban espectros con áreas mayores bajo sus curvas, en comparación con las muestras puras. No obstante, en el caso particular de los catalizadores impurificados que fueron calcinados a 700°C ocurrió el fenómeno contrario y éstos se alejaban de la región de la luz visible conforme incrementaba la cantidad de la impureza, lo cual fue relacionado el crecimiento restringido de las partícula.^[22, 35, 56, 57] La baja presencia o ausencia de la fase rutilo también provocó dicho fenómeno, ya que ésta induce la absorción de la luz visible en un fotocatalizador. Se podría decir que el alto grado de cristalinidad de la fase anatasa sólo provocó que la banda de activación del semiconductor fuera mejor definida en la región de luz UV.^[27]

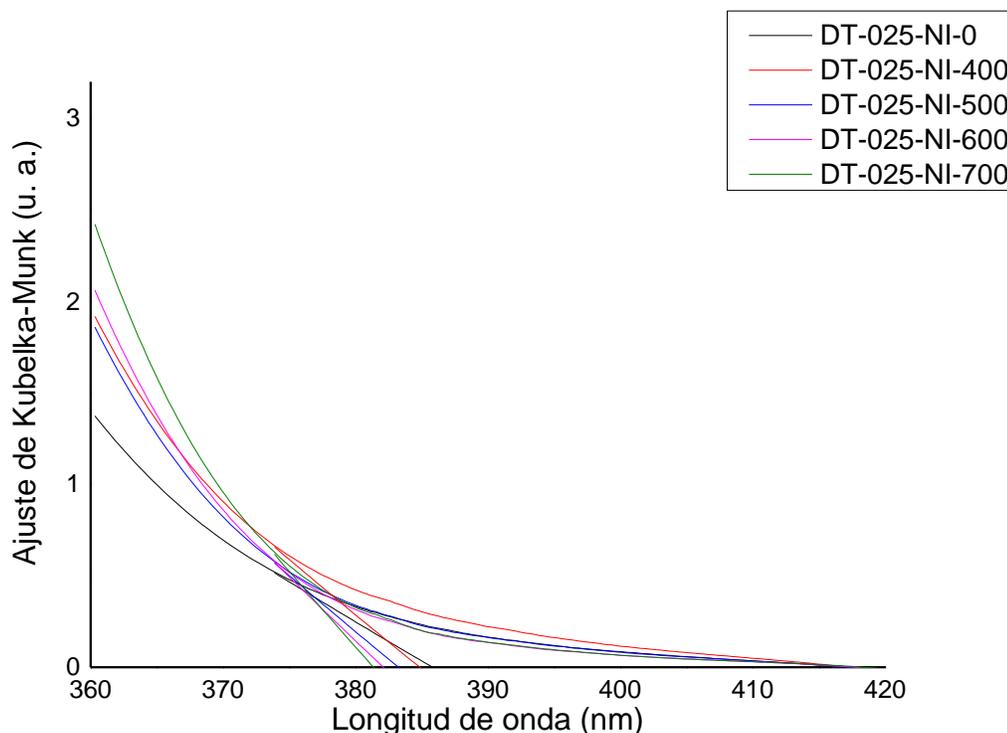


Figura 8-33. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores impurificados con 0.25% másico de níquel.

La presencia del níquel en ciertas proporciones generó espectros que se iban igualando cada vez más entre sí, es decir, produjo que los polvos con cierta concentración de níquel no fueran distinguibles bajo los distintos tratamientos térmicos. Los fotocatalizadores con 0.25% (y 1%) másico de níquel presentaron un espectros bastante similares aunque hubieran sido calcinados a diferentes temperaturas; la diferencia el material que no recibió el tratamiento térmico y el que fue calcinado a 700°C era poca, en comparación a las muestras puras. Esto se atribuyó a la semejanza del grado de cristalinidad de la fase anatasa obtenido con los tratamientos térmicos.

El desplazamiento en la absorción de luz hacia la zona de luz visible con los óxidos semiconductores impurificados no sucedió, dado que la actividad estaba limitada a la irradiación de luz UV y únicamente hubo una ligera mejora del área bajo la curva en esta misma zona. Probablemente, ello estuvo relacionado con el nivel de impurificación, lo que significaría que las cantidades del níquel fueron pequeñas para apreciar un desplazamiento hacia la región visible (Yu et al.^[31] lograron examinar este cambio notoriamente arriba de 1% mol y Uhm et al.^[68] pudieron distinguirlo a partir de 2% másico).

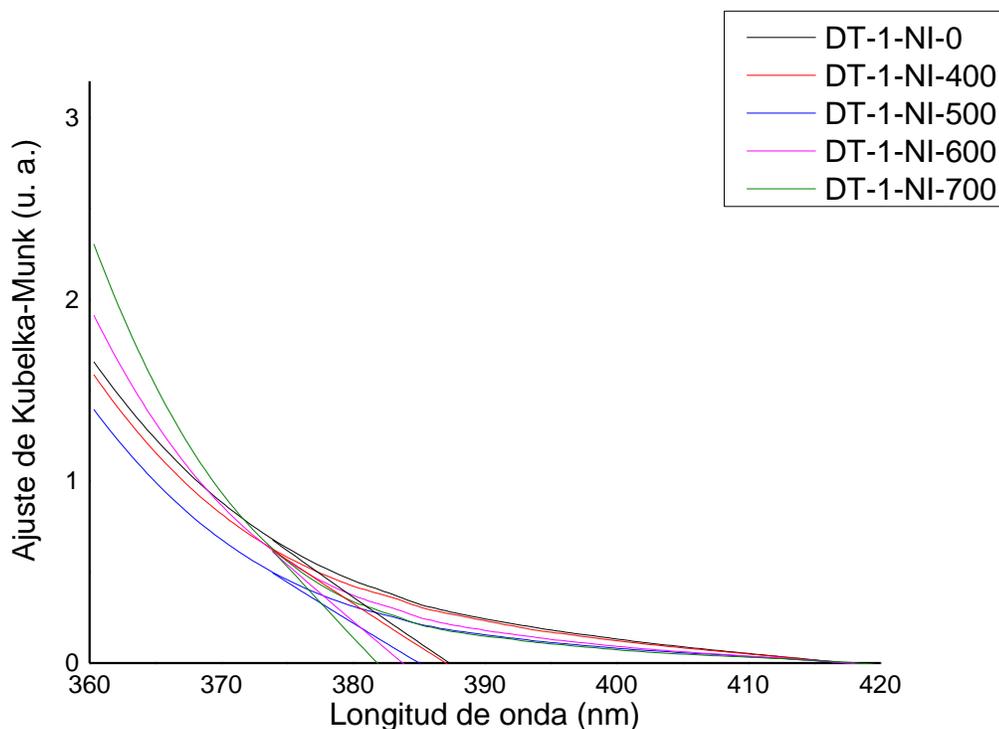


Figura 8-34. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores impurificados con 1% másico de níquel.

La absorción modificada de luz en el TiO_2 implica que una impureza metálica se introdujo en su estructura cristalina, lo que a su vez permitiría usar a dicho polvo en una degradación fotocatalítica bajo la irradiación de luz visible.^[69] Los polvos impurificados con el ion de Ni exhiben un pequeño pico de absorción entre 400nm y 550nm.^[35] Por otro lado, la absorción asignada al Ni(II) en la superficie de las muestras debe ser apreciado entre las longitudes de onda de 600nm y 800nm; la solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y su sal muestran un espectro con la absorción centrada en $\sim 650\text{nm}$.^[31] Esto dio pie para proponer que la presencia del níquel en la superficie del catalizador (comprobado en el análisis elemental) no produjo el esperado desplazamiento en la absorción de luz visible; posiblemente exista una gran fracción de níquel que no se incorporó en la red cristalina del dióxido de titanio y que no permitió reducir la energía de activación del fotocatalizador. La influencia del Ni(II) pudo ser vista en los espectros de absorción de luz (Apéndice 6) de los catalizadores impurificados, lo que parcialmente confirmó las suposiciones hechas.

El motivo más importante por el cual las impurezas no logran incorporarse del todo en la estructura cristalina del catalizador es, como se mencionó con anterioridad, por causa del radio iónico. Las impurezas con un radio iónico demasiado grande para substituir al Ti^{+4} ,

inducirán su propia dispersión en la superficie de las partículas del fotocatalizador; esta interpretación debe ser consistente con los resultados del análisis elemental.^[35] La consecuencia de esto en los materiales modificados es seguir absorbiendo luz UV para activarse, ya que sus requerimientos energéticos son ligeramente menores, los mismos o mayores, comparativamente con las muestras puras. Por lo tanto, se esperaba que la utilización de la luz sea la misma en los óxidos semiconductores puros e impurificados que fueron sintetizados, sin importar el contenido de níquel. En contraste, la absorción alterada de luz en el dióxido de titanio puede proveer más fotocargas, necesarias en las reacciones fotocatalíticas, para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica bajo la radiación solar (luz visible).^[40, 68] Los polvos impurificados absorben una más baja energía para su excitación, comparativamente con los catalizadores puros, lo que permite una transferencia de electrones (e^-) más rápida de la banda de valencia a la banda de conducción, junto con la generación simultánea de huecos (h^+) en la banda de valencia, para catalizar las reacciones químicas.^[53, 70]

En otro ámbito, las longitudes de onda que le correspondían a la energía del *band gap*, de los distintos tipos de catalizadores que se analizaron, fueron determinadas por el método descrito para los espectros ajustados con la ecuación de Kubelka-Munk y se aprecian en la Figura 8-35.

La extrapolación de las secciones rectas de las curvas en los gráficos mediante la ecuación característica de la línea recta permitió conocer los valores de la energía del *band gap* en los múltiples fotocatalizadores sintetizados. La especificación de este valor en cuestión se realizó con la Ecuación 6-1 pero aplicando ciertas modificaciones algebraicas. La ecuación definitiva que se utilizó en el cálculo de la energía de activación de los óxidos semiconductores fue^[70]:

Ecuación 8-2.

$$\lambda = \frac{hc}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}}$$

Donde:

E_{gap} = Energía del “band gap” (eV).

Los valores encontrados con la Ecuación 8-2 quedaron condensados en la Tabla 8-4, donde fue más que obvio la poca reducción de la energía de activación de las muestras impurificadas. Los materiales calcinados hasta 600°C lograron disminuciones en el valor de la energía de activación, a medida que aumentaba la concentración de níquel, lo cual se adjudicó a la presencia del níquel en la red cristalina del TiO_2 y al consecuente incremento en el grado de cristalinidad conseguido de esa misma forma. Sin embargo, en los polvos tratados térmicamente a 700°C no existió una reducción de la manera anterior y las muestras impurificadas tuvieron una E_{gap} mayor que la de su contraparte pura, lo que se atribuyó a la aparición de la fase rutilo en el catalizador puro.

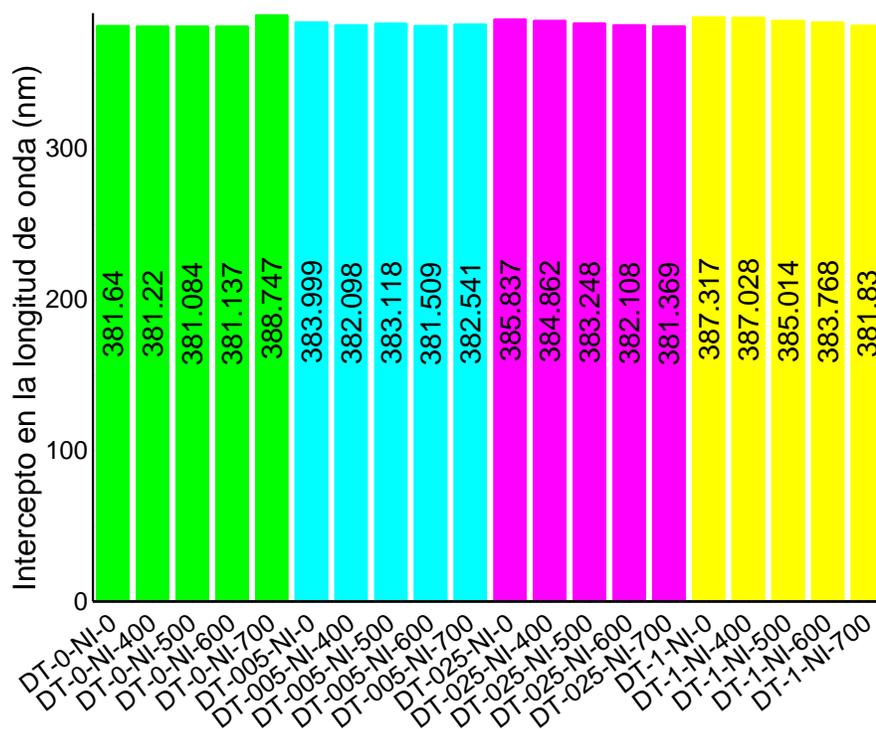


Figura 8-35. Intercepto en la longitud de onda determinado por la extrapolación de la sección recta de la curva del espectro suavizado que se ajustó con la ecuación de Kubelka-Munk para los catalizadores analizados.

Tabla 8-4. Energía de la banda de activación de los catalizadores analizados.

| Catalizador | E_{gap} (eV) | Catalizador | E_{gap} (eV) |
|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| DT-0-NI-0 | 3.249 | DT-025-NI-0 | 3.214 |
| DT-0-NI-400 | 3.253 | DT-025-NI-400 | 3.222 |
| DT-0-NI-500 | 3.254 | DT-025-NI-500 | 3.236 |
| DT-0-NI-600 | 3.253 | DT-025-NI-600 | 3.245 |
| DT-0-NI-700 | 3.190 | DT-025-NI-700 | 3.251 |
| DT-005-NI-0 | 3.229 | DT-1-NI-0 | 3.202 |
| DT-005-NI-400 | 3.245 | DT-1-NI-400 | 3.204 |
| DT-005-NI-500 | 3.237 | DT-1-NI-500 | 3.221 |
| DT-005-NI-600 | 3.250 | DT-1-NI-600 | 3.231 |
| DT-005-NI-700 | 3.241 | DT-1-NI-700 | 3.248 |

El color en los semiconductores impurificados es un indicador que puede confirmar el desplazamiento en la absorción hacia zona de luz visible.^[27, 56, 68] Uhm et al.^[68] indicaron que el brillo del color afecta los umbrales de absorción de luz del espectro UV-Vis.

Controversialmente, la coloración que se distinguió en los óxidos semiconductores impurificados que fueron sintetizados y que aumentaba proporcionalmente con la concentración de níquel no logró la absorción de luz visible, lo que reafirmó la creencia de que los niveles de la impurificación habían sido bajos y que la mayoría del níquel se encontraba en la superficie de las partículas. Saragiotto et al.^[70] reportaron que sus muestras impurificadas con 2% másico de níquel mantenían prácticamente los mismos valores de la energía del *band gap* que los de las muestras puras, aunque éstas fueron sintetizadas por el método de impregnación.

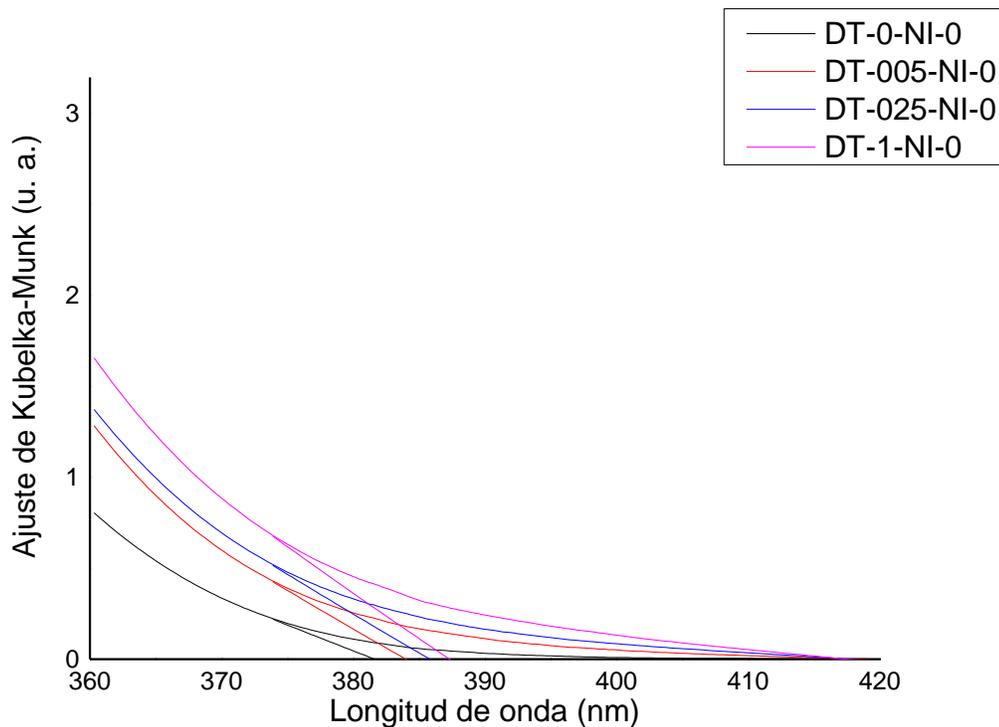


Figura 8-36. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico.

Los espectros corregidos con la función de Kubelka-Munk fueron divididos posteriormente en otra disposición para ser analizados y poder apreciar de una mejor forma las consecuencias del aumento de la cantidad de níquel bajo las diferentes temperaturas de calcinación.

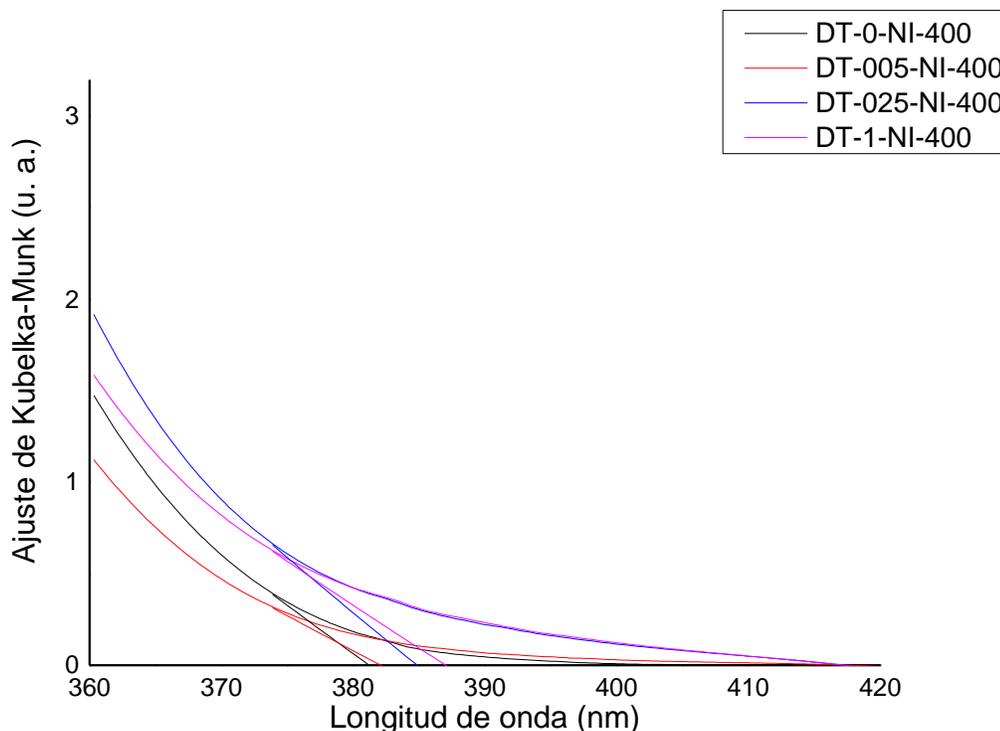


Figura 8-37. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 400°C por una hora.

La particularidad más notable en esta nueva disposición de los espectros corregidos fue el gran parecido entre los fotocatalizadores puros e impurificados que se conseguía con respecto al incremento de la temperatura del tratamiento térmico. Ello es explicado nuevamente con la transición de las fases cristalinas, ya que a medida que se elevó la temperatura de calcinación, se consiguieron los materiales con la misma fase cristalina pero con distinto grado de cristalinidad. El mayor parecido entre las muestras fue observado con el tratamiento térmico a 600°C porque es la temperatura donde todos los polvos tienen la fase anatasa únicamente y con prácticamente el más alto grado de cristalinidad. La calcinación a 700°C produjo una situación distinta y los espectros ya no eran parecidos entre sí, lo que fue adjudicado a la aparición de la de la fase rutilo en el TiO_2 puro e impurificado con 0.05% másico de níquel.

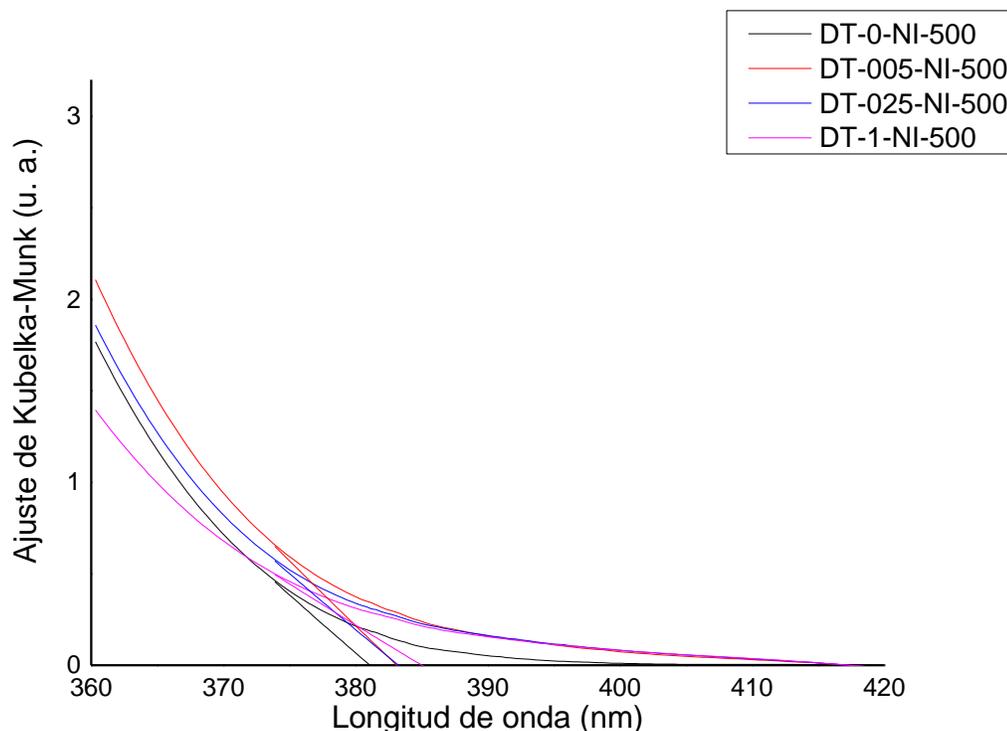


Figura 8-38. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 500°C por una hora.

La naturaleza química o física de la absorción de la luz visible provocada por la impurificación puede ser atribuida a la incorporación de impurezas intersticiales en la red cristalina, las cuales funcionan como la fuente de los orbitales y los electrones energéticamente emplazados en la región de la banda de activación.^[27, 31, 68] En otras palabras, la absorción alterada de luz visible puede ser atribuida al cambio de la estructura electrónica del TiO₂, como consecuencia de la introducción de una impureza en su red cristalina. La absorción modificada de luz que se presenta en las muestras impurificadas debe mantenerse después de calcinarlas para poder afirmar que ésta no fue provocada por impurezas no deseables que se encontraban en la superficie de los polvos.^[38]

El desplazamiento hacia longitudes de onda más largas revela que el elemento químico involucrado en la impurificación fue de verdad incorporado dentro de la red cristalina del semiconductor, lo que altera su cristal y sus estructuras electrónicas; de esa forma se crea una transición o transferencia de carga entre el nuevo nivel de la impureza metálica y la banda de conducción del fotocatalizador.^[53, 56, 57]

Adicionalmente, la absorción en la zona de luz visible, causada por la impurificación, debería incrementar conforme aumenta la cantidad de la impureza metálica en la red cristalina del catalizador, debido a que el aumento en esta cantidad disminuye el valor de la energía de activación.^[53, 70]

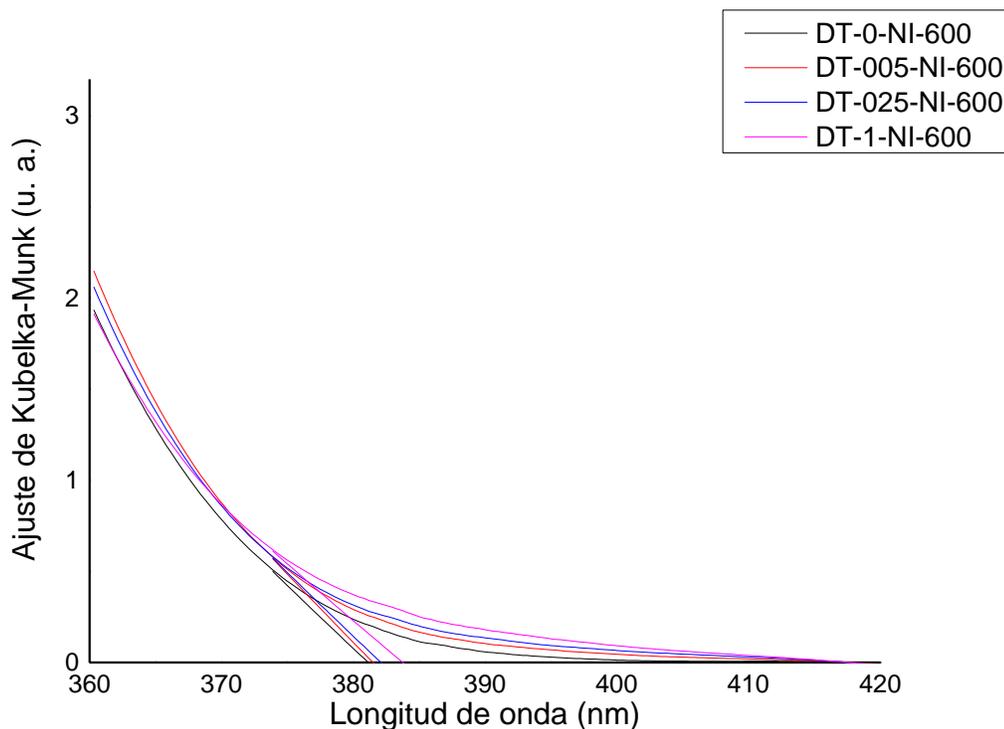


Figura 8-39. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 600°C por una hora.

La absorción extendida dentro de la región de luz visible del TiO_2 impurificado ha sido explicada en términos de la excitación de los electrones de los iones de la impureza, los cuales se dirigen hacia la banda de conducción del TiO_2 , esto es, un metal que transfiere carga a la banda de conducción del fotocatalizador. Las impurezas que entran en la red cristalina del semiconductor forman nuevos niveles de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción catalizador. Particularmente, en la absorción mejorada de la luz visible con los polvos de TiO_2 impurificados con níquel se puede considerar que está involucrada la excitación de los electrones del orbital 3d de la impureza, los cuales se desplazan hacia la banda de conducción, de acuerdo a su respectivo nivel de energía.^[35, 56] Los iones más electropositivos que el titanio causan que el espectro se mueva hacia

longitudes de onda más cortas (incrementa el valor de la energía de activación), comparadas a las del material puro, ya que la banda de valencia del TiO_2 se estabilizaría más con el ion de la impureza. La excitación ocurre desde la banda de valencia, principalmente formada por los orbitales 2p de los aniones de óxido, hacia la banda de conducción, principalmente formada por los orbitales 3d de los cationes de Ti^{4+} , en el catalizador puro.^[57]

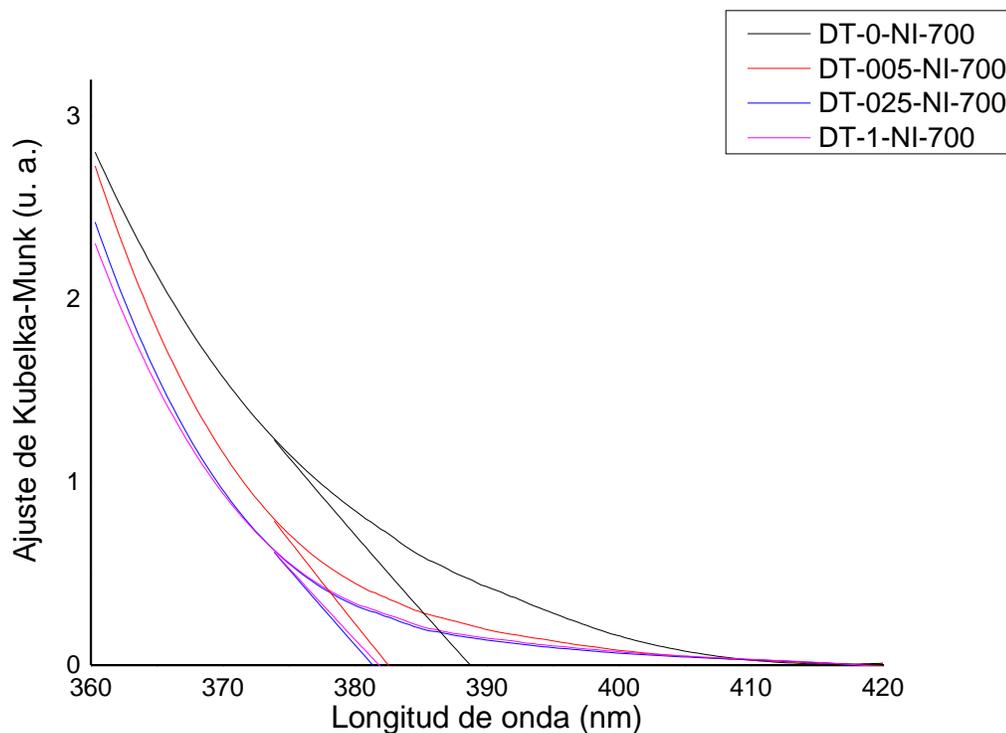


Figura 8-40. Espectros suavizados que se ajustaron con la ecuación de Kubelka-Munk para la determinación de la longitud de onda referente a la energía de la banda de activación de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 700°C por una hora.

El espectro de absorción en la zona de luz visible del TiO_2 modificado podría ser también originado por defectos asociados con las vacancias de oxígeno, las cuales dan lugar a centros coloreados; esto propone a partir de las similitudes encontradas en los espectros de diferentes tipos de TiO_2 activos bajo la luz visible y las muestras TiO_2 reducidas, en el rango de 400nm a 600nm . Los iones metálicos que impurifican la estructura cristalina del fotocatalizador y que tienen diferentes estados de valencia al del Ti^{+4} podrían inducir la generación de vacancias de oxígeno durante la síntesis de los semiconductores impurificados. Por lo tanto, la generación de nuevos niveles de energía y la generación de

vacancias de oxígeno, a causa de la impurificación con el ion metálico, podrían contribuir a la absorción de luz visible en el catalizador.^[35]

Sahu et al.^[40] resumieron el desplazamiento en la absorción de luz del catalizador, desde la zona de luz UV cercana hasta la región de luz visible, con la formación de un complejo del tipo, mostrado en la DRX, $Ti_{1-x}Metal_xO_2$, donde algunos iones de titanio fueron reemplazados por la impureza metálica.

3. Evaluación fotocatalítica.

Los resultados alcanzados por todos los tipos de catalizadores sintetizados fueron positivos y negativos a la vez, esto en términos de la reacción de degradación fotocatalítica del colorante AA9. Se adoptaron distintas velocidades de reacción (comportamientos), las cuales fueron determinadas mediante su ajuste a los modelos cinéticos propuestos para esta reacción de degradación.

3.1. Absorbancia de luz del colorante durante la reacción fotocatalítica.

Los datos de los espectros de absorbancia de luz para el colorante AA9 en solución fueron obtenidos con el espectrofotómetro UV-Vis y resultaron similares en los casos donde se utilizaron los materiales puros y en los casos donde se usaron los polvos impurificados. Con lo anterior se demostró la nula formación de algún subproducto del colorante que pudiera absorber en otras longitudes de onda diferentes a la del AA9 (629nm).

La degradación fotocatalítica del colorante se observó en los espectros de absorbancia de luz de la solución colorante, a medida que el pico con la mayor intensidad fue disminuyendo su tamaño a lo largo del tiempo que duró la reacción fotocatalítica. Estos espectros son representativos de las concentraciones de las alícuotas que se tomaron durante la evaluación fotocatalítica del TiO_2 producido.

Se observa en los espectros un decrecimiento de los picos menos notables del colorante AA9, a medida que transcurre el tiempo. En los casos donde la degradación del colorante fue completa (Figura 8-41), dichos picos mostraron una significativa diferencia a medida que avanzaba el tiempo, pero sin embargo, para los casos donde ocurrió una degradación incompleta o parcial del colorante, la diferencia entre estos picos fue indistinguible. Ese fue el motivo por el cual la reacción debió ser seguida con la disminución del tamaño del pico con la mayor intensidad, ya que era imposible seguir la reacción de degradación con los picos menos intensos.

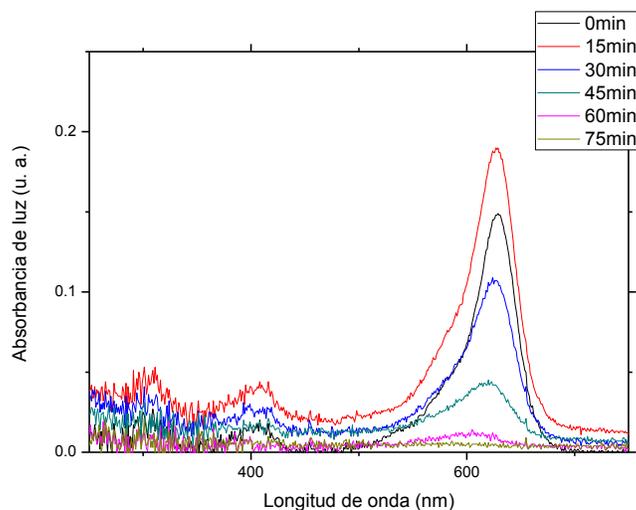


Figura 8-41. Espectros de absorción de luz de la solución del colorante AA9 en la reacción de degradación fotocatalítica con el catalizador DT-0-NI-500.

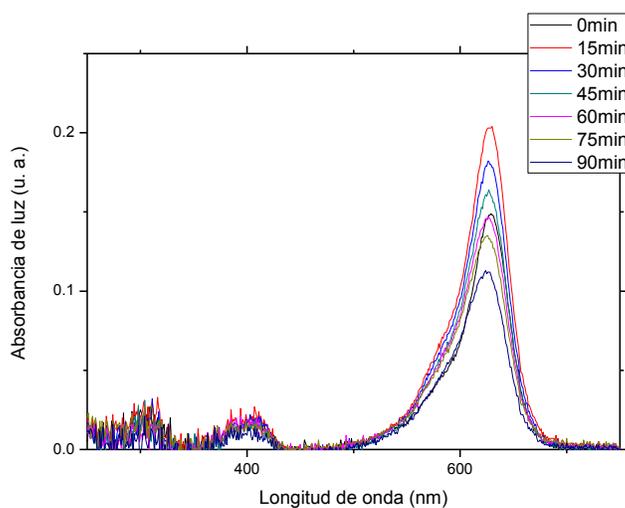


Figura 8-42. Espectros de absorción de luz de la solución del colorante AA9 en la reacción de degradación fotocatalítica con el catalizador DT-025-NI-0.

3.2. Equilibrio adsorción-desorción.

Las muestras sintetizadas debieron lograr el equilibrio adsorción-desorción con la solución del colorante, previamente a la irradiación de luz ultravioleta, para que estos fenómenos no interfirieran en la reacción de degradación fotocatalítica. Esta operación también permitió determinar la existencia de éstos en los catalizadores y su grado.

El equilibrio se consiguió en un tiempo máximo de contacto entre el fotocatalizador y la solución del colorante de aproximadamente 30min. Luego de esto era permitido el ingreso de la lámpara de luz UV en esta mezcla contenida en el reactor concéntrico vertical.

Los semiconductores que no recibieron el tratamiento térmico fueron los únicos que presentaron el fenómeno de la adsorción. La adsorción se hizo más fuerte en los óxidos semiconductores conforme aumentaba la cantidad de níquel.

Tabla 8-5. Porcentaje de adsorción del colorante AA9 para los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico.

| Catalizador | Porcentaje de adsorción |
|--------------------|--------------------------------|
| DT-0-NI-0 | 5.161 |
| DT-005-NI-0 | 7.317 |
| DT-025-NI-0 | 15.678 |
| DT-1-NI-0 | 41.057 |

El comportamiento presenciado en estas clases de dióxido de titanio no calcinado se explicó con la existencia de impurezas no deseables en la superficie de los polvos, probablemente restos de los precursores de titanio y níquel y/o de las demás sustancias utilizadas en la síntesis de las muestras; fue obvio que la gran adsorción que tuvieron los catalizadores impurificados era propia del precursor de níquel. El incremento de la adsorción fue directamente proporcional a la cantidad del compuesto precursor de níquel usada en la síntesis.

Por otra parte, el motivo por el cual los fotocatalizadores sometidos a un tratamiento térmico no presentaron adsorción se debió a la eliminación de las impurezas no deseadas en su superficie, por la acción de dicho tratamiento.

3.3. Degradación fotocatalítica.

Los resultados de la evaluación fotocatalítica de los distintos tipos de TiO₂ sintetizados fueron expresados e interpretados en términos de la remoción del colorante AA9 que pudieron lograr. Cabe señalar que todas las valoraciones de los polvos se realizaron bajo las mismas condiciones de trabajo, para de esta forma comparar sus resultados.

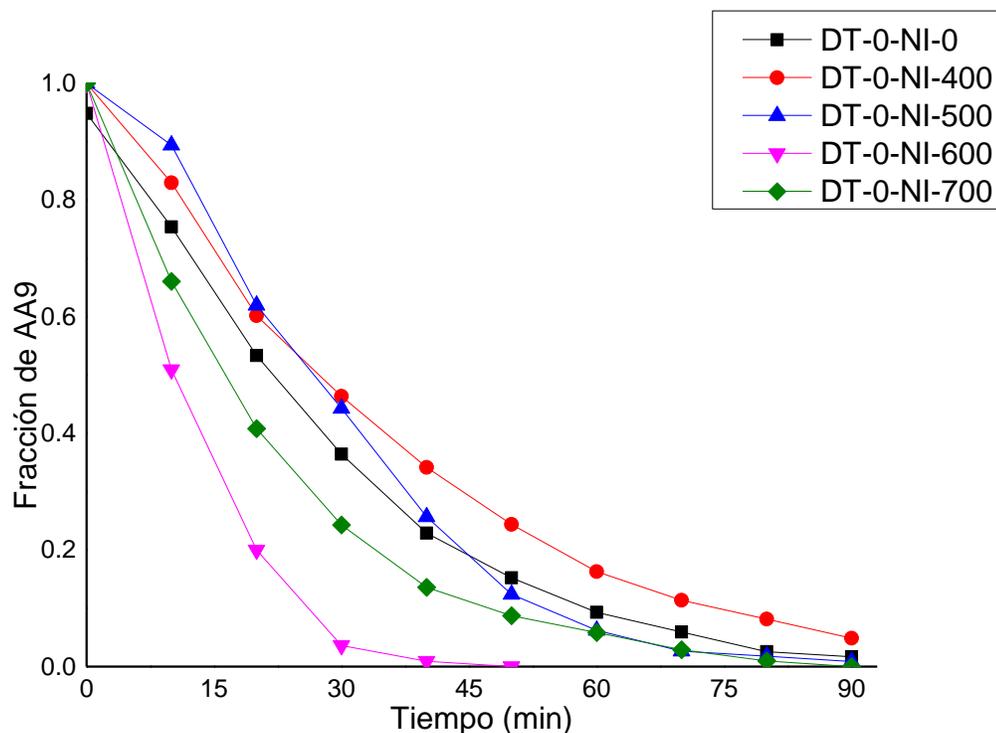


Figura 8-43. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores puros.

Los resultados de la degradación fotocatalítica del colorante con las muestras puras mostraron remociones completas y parciales (no muy lejos de la degradación total) en un tiempo no mayor a 90min. El catalizador DT-0-NI-600 fue el que más destacó, logrando una remoción completa alrededor de los 50min; por otro lado, los demás semiconductores de esta clase siguieron un orden de relevancia en la remoción del colorante AA9 de la forma $DT-0-NI-400 < DT-0-NI-0 < DT-0-NI-500 < DT-0-NI-700$. El resultado del catalizador DT-0-NI-600 fue atribuido a la presencia de la fase cristalina anatasa con el mayor grado de cristalinidad (según la DRX), entre este tipo de fotocatalizadores; un alto contenido de la fase anatasa da lugar a más actividad fotocatalítica.^[27] En contraste, la relativamente pobre actividad del catalizador DT-0-NI-400 se relacionó con el bajo contenido grado de cristalinidad de la misma fase; a medida que aumentó la intensidad del pico en cuestión (directamente proporcional al incremento de la temperatura del tratamiento térmico) se obtuvieron mejores actividades fotocatalíticas en los óxidos semiconductores puros. El fotocatalizador DT-0-NI-0 superó al catalizador DT-0-NI-400 a causa de la considerable diferencia de áreas superficiales específicas (inversamente proporcional al aumento de la temperatura de calcinación) y asimismo a la adsorción lograda. La remoción del material DT-0-NI-700 fue justificada con la aparición la fase rutilo, la cual no es tan fotoactiva como la fase anatasa.^[35]

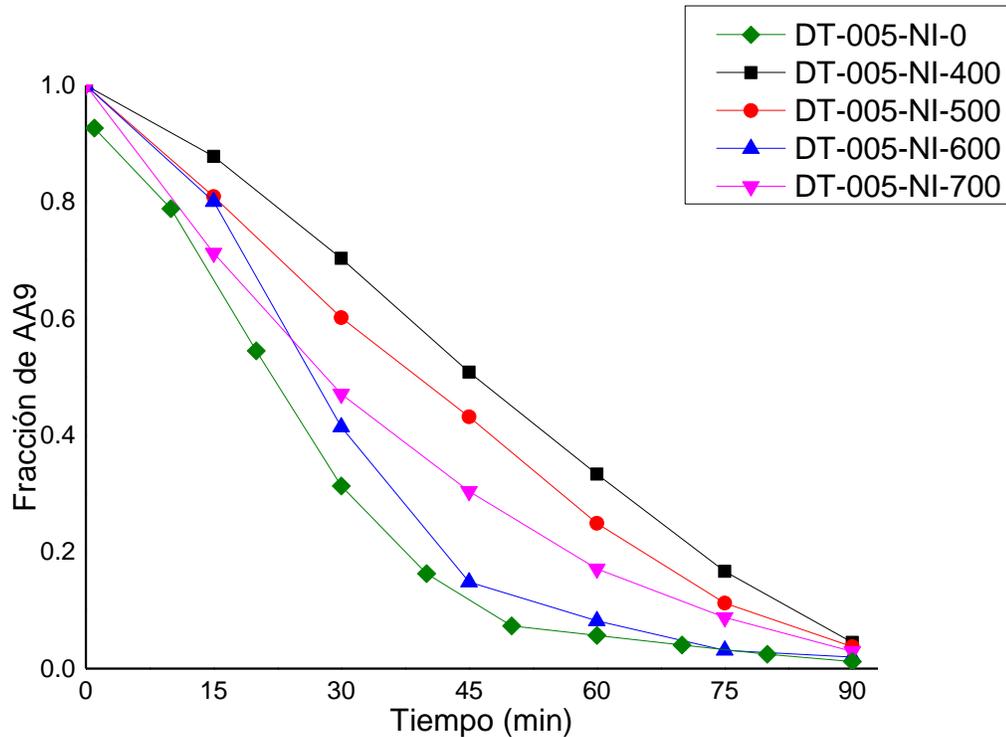


Figura 8-44. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores impurificados con 0.05% másico de níquel.

Los semiconductores impurificados con 0.05% másico de níquel lograron resultados menos positivos que sus contrapartes puras, obteniendo un orden de relevancia en la remoción de la manera DT-005-NI-400<DT-005-NI-500<DT-005-NI-700<DT-005-NI-600, sin poder superar al fotocatalizador DT-005-NI-0. En este caso, este último fotocatalizador fue capaz de lograr la mayor remoción del colorante debido a su área superficial específica, mayor a la de sus semejantes en concentración de níquel, pero también debido a la pequeña pero significativa adsorción conseguida. El orden de relevancia de los óxidos semiconductores restantes se adjudicó al grado de cristalinidad de la fase anatasa, así como a la transición de las fases cristalinas del dióxido de titanio.

Los diferentes tipos de TiO₂ impurificado con 0.25% másico de níquel fueron mucho más distintos a sus antecesores, ya que exhibieron una marcada separación de los grados de remoción entre el material que no fue calcinado y los polvos tratados térmicamente. El resultado del polvo DT-025-NI-0 se atribuyó en, primera instancia, a la adsorción conseguida y en segundo lugar, pero más importantemente, al área superficial específica, que es mucho mayor a la de los demás muestras de esta clase. El orden de relevancia en la remoción del colorante AA9 con los catalizadores que fueron calcinados fue de la forma

DT-025-NI-400 < DT-025-NI-500 < DT-025-NI-700 < DT-025-NI-600; esto fue explicado con el incremento en el grado de cristalinidad de la fase anatasa. La razón por la cual el semiconductor DT-025-NI-600 rebasó al fotocatalizador DT-025-NI-700 fue el cambio de área superficial específica, relacionado con la temperatura del tratamiento térmico.

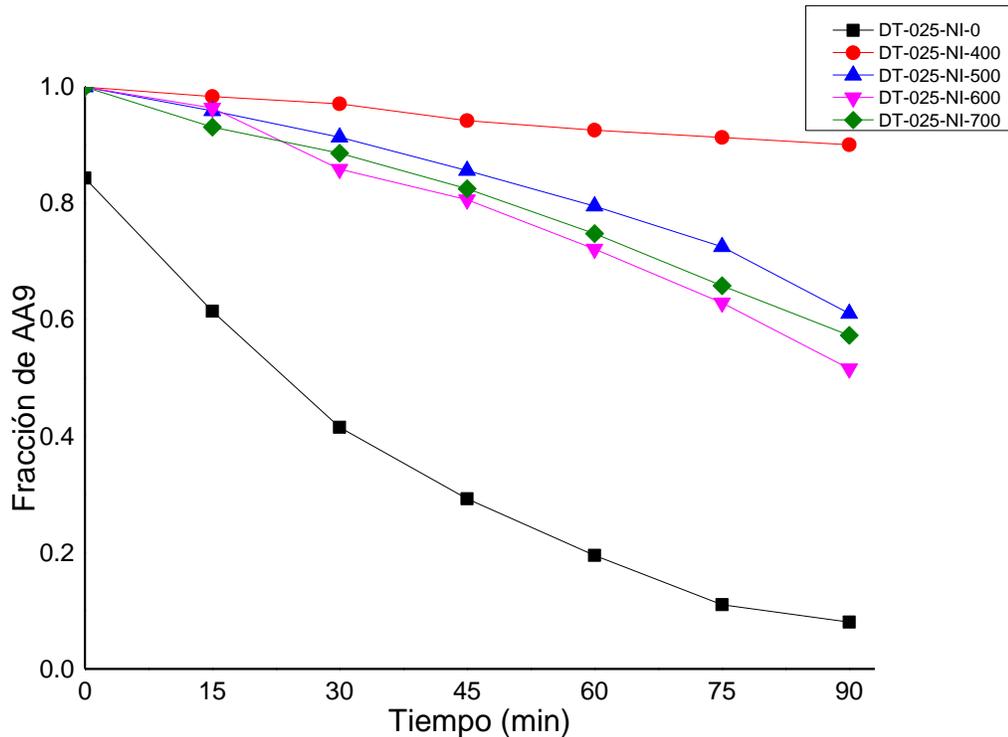


Figura 8-45. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores impurificados con 0.25% másico de níquel.

El orden de relevancia en la remoción con los óxidos semiconductores impurificados con 1% másico de níquel fue exactamente el mismo que se observó en los materiales impurificados con 0.25% másico de níquel, pero logrando remociones menores. Las fracciones de colorante fueron más similares entre los polvos impurificados con 1% másico de níquel que fueron calcinados, comparativamente con las muestras impurificadas 0.25% másico de níquel. Esto fue justificado con el alto grado de cristalinidad de la fase anatasa que observó en estas clases de TiO_2 y que era cada vez más semejante entre los diferentes tratamientos térmicos, conforme se elevó el porcentaje de impurificación. En otras palabras, el grado de cristalinidad de la fase anatasa que se conseguía con los tratamientos térmicos era prácticamente el mismo, a medida que se incrementaba el porcentaje de níquel en el semiconductor.

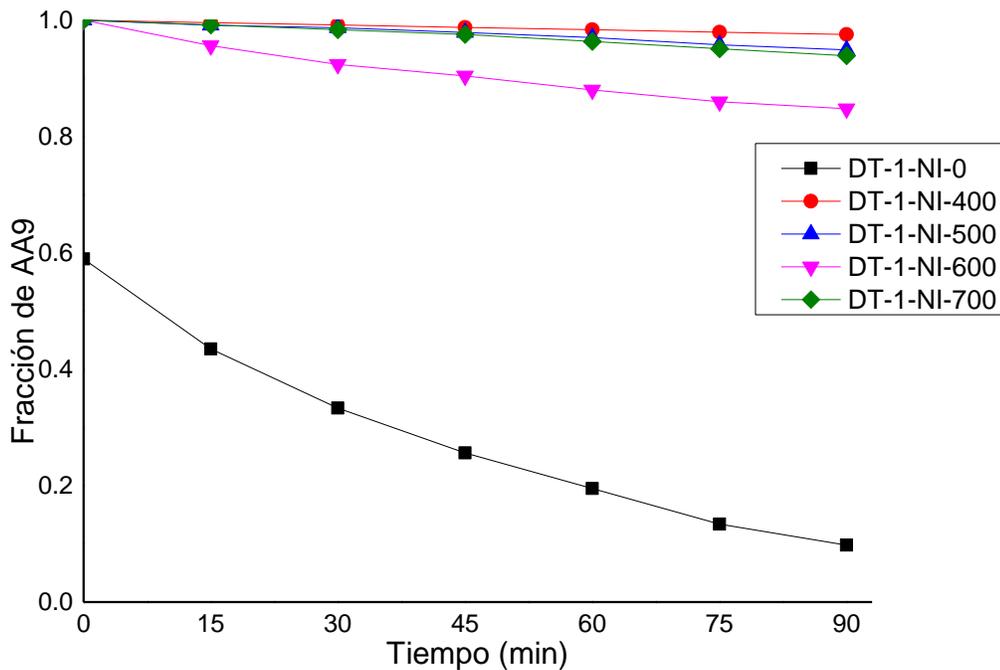


Figura 8-46. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores impurificados con 1% másico de níquel.

Los polvos impurificados, en general, exhibieron una pobre remoción y que empeoraba conforme aumentaba el nivel de níquel en el dióxido de titanio, aunque la adsorción fue inversa a esta tendencia y pareció beneficiar al proceso global para la remoción del colorante, además de evitar la calcinación de las muestras. Esto sugirió que era preferente sintetizar los catalizadores impurificados con níquel mediante el método de síntesis utilizado sin aplicar un tratamiento térmico, para así lograr una eliminación substancial del colorante AA9 disuelto en agua bajo las condiciones de trabajo especificadas.

Los resultados de la degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los distintos tipos de óxidos semiconductores sintetizados fueron compilados en nuevos esquemas, donde se encontraban las remociones logradas del colorante con los materiales calcinados a la misma temperatura, pero diferente concentración de níquel. De esta forma se apreció desde otro punto de vista la degradación fotocatalítica del colorante con los polvos.

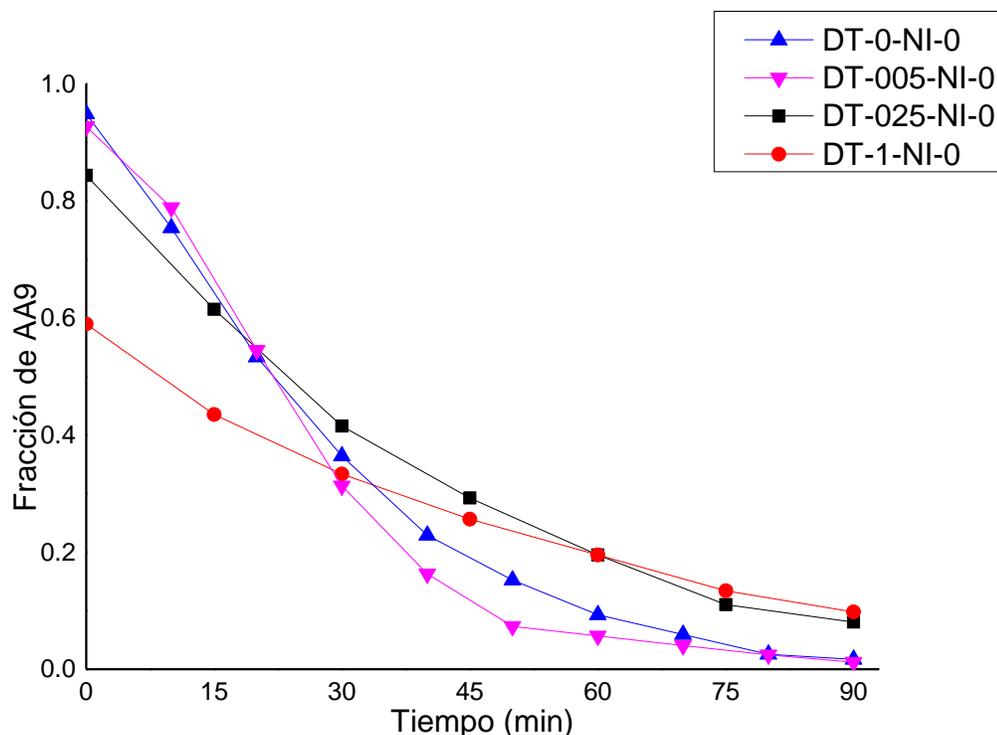


Figura 8-47. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que no recibieron el tratamiento térmico.

Las muestras que no recibieron el tratamiento térmico tuvieron un orden de relevancia en la remoción de la forma DT-1-NI-0 < DT-025-NI-0 < DT-0-NI-0 < DT-005-NI-0, el cual, a grandes rasgos, fue explicado por la presencia de las impurezas no deseadas en la superficie de los catalizadores. Estas impurezas no deseadas, aunque beneficiaron la adsorción del colorante, fueron contraproducentes en la degradación del colorante, debido a que obstruyeron la superficie del material catalítico; las impurezas no deseadas en la superficie evitan la interacción entre la luz (o los reactantes) y la superficie del fotocatalizador (efecto de dispersión) y por lo tanto reducen la actividad fotocatalítica.^[25, 31, 44, 53] La catálisis heterogénea es un fenómeno superficial y con ello se entiende que los parámetros cinéticos generales sean dependientes de la superficie que realmente está expuesta (disponible) en los semiconductores activos.^[25] El óxido semiconductor DT-005-NI-0 superó al óxido semiconductor DT-0-NI-0 a causa de la diferencia de áreas superficiales específicas, pero además por la menor energía de activación que requería y la mayor adsorción que logró; la concentración de níquel pareció no ser negativa en 0.05% másico.

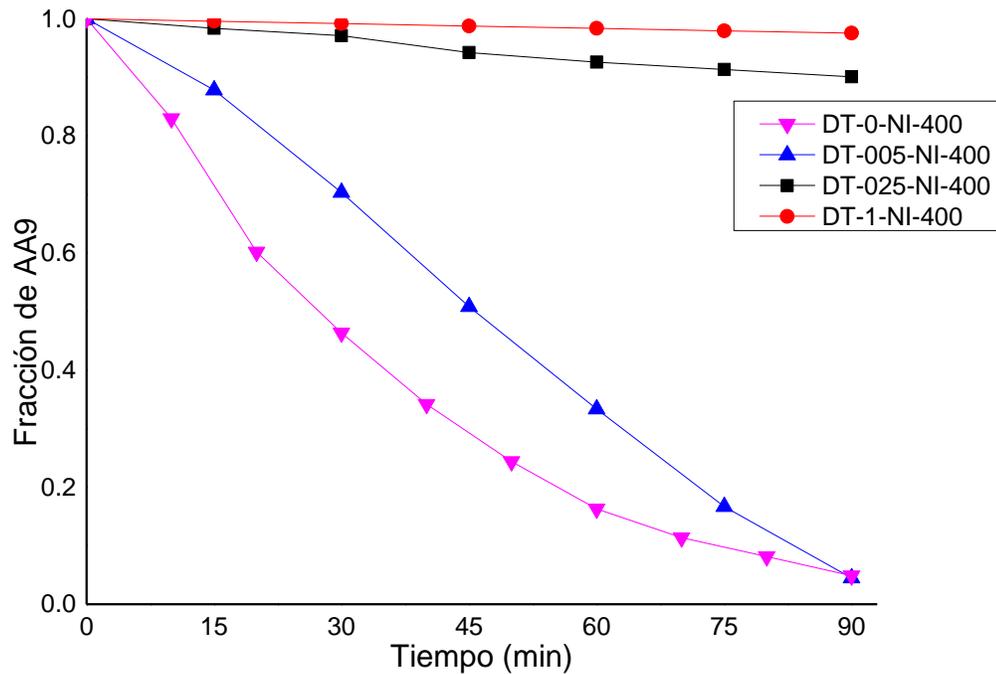


Figura 8-48. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 400°C por una hora.

Los materiales producidos que fueron calcinados a 400°C mostraron un orden de relevancia en la remoción justamente igual a sus predecesores que no recibieron el tratamiento térmico, lo cual fue entendido con la misma explicación. No obstante, se observaron diferencias más marcadas con los niveles de níquel, dando grados de remoción mucho menos notables entre las muestras DT-025-NI-400 y DT-1-NI-400, lo que se relacionó con un efecto similar al de las impurezas no deseables en la superficie del catalizador, pero en lugar de éstas se trataba del níquel en la superficie del semiconductor. Como se había discutido previamente, una gran parte del níquel podría estar depositado en la superficie del fotocatalizador y con ello estaría provocando que no hubiera contacto entre la luz o las sustancias y la superficie del óxido semiconductor. Con base en esto, se pudo asegurar que el níquel superficial iba en aumento con respecto al incremento del nivel de impurificación en los materiales. La concentración de 0.05% másico de níquel aún con este tratamiento térmico no fue perjudicial, ya que removi6 más colorante que su hom6logo puro.

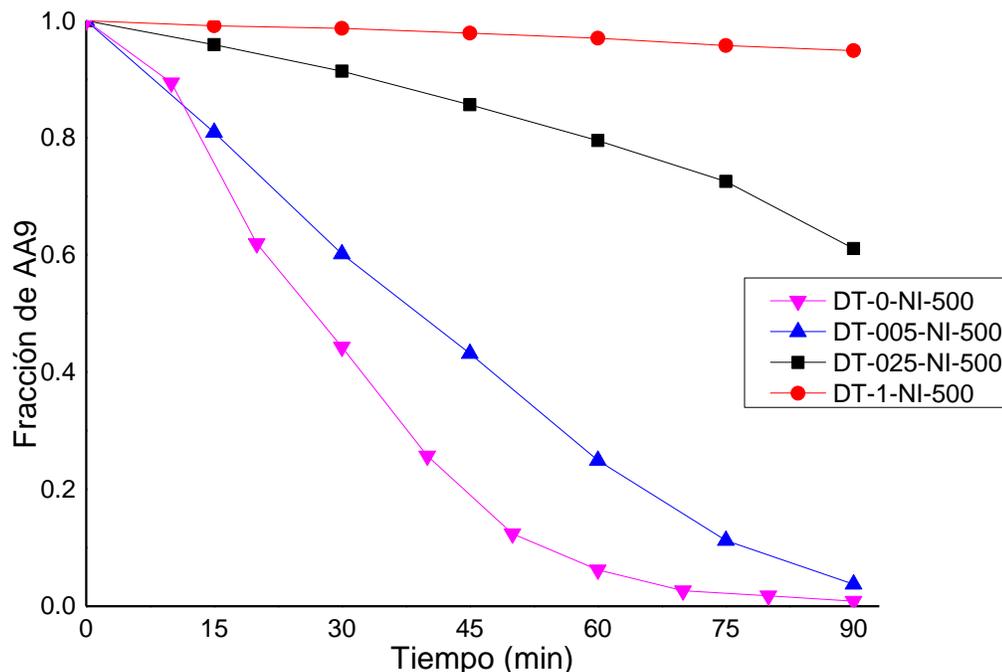


Figura 8-49. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 500°C por una hora.

El depósito excesivo de níquel en la superficie de los polvos, el cual da origen al decrecimiento (recubrimiento) de los sitios activos de la superficie del TiO_2 , no es el único fenómeno que pudo causar el comportamiento anterior, también podría ser provocado por el deterioro de las propiedades catalíticas de las muestras a consecuencia de los clústeres de níquel en sus superficies o por la desaparición de la superficie del catalizador, debida al incremento del tamaño de sus partículas.^[31]

El orden de relevancia en la remoción con los semiconductores tratados térmicamente a 500°C fue $\text{DT-1-NI-500} < \text{DT-025-NI-500} < \text{DT-005-NI-500} < \text{DT-0-NI-500}$ y también fue el mismo para los fotocatalizadores calcinados a 600°C y 700°C. En todos estos casos se pudieron apreciar los pobres grados de remoción de los óxidos semiconductores impurificados con 0.25% y 1% másico de níquel, consecuencia del efecto del recubrimiento con níquel, en sus respectivas proporciones, de la superficie del TiO_2 . Notoriamente, el comportamiento de los materiales impurificados con 0.05% no fue tan parecidos a los polvos puros, como lo era antes; se podría indicar que la ligera cantidad de níquel en la superficie de las muestras fue bastante significativa como para reducir la actividad catalítica

del catalizador a partir de un tratamiento térmico a 500°C, ya estuvo en áreas superficiales específicas menos extensas.

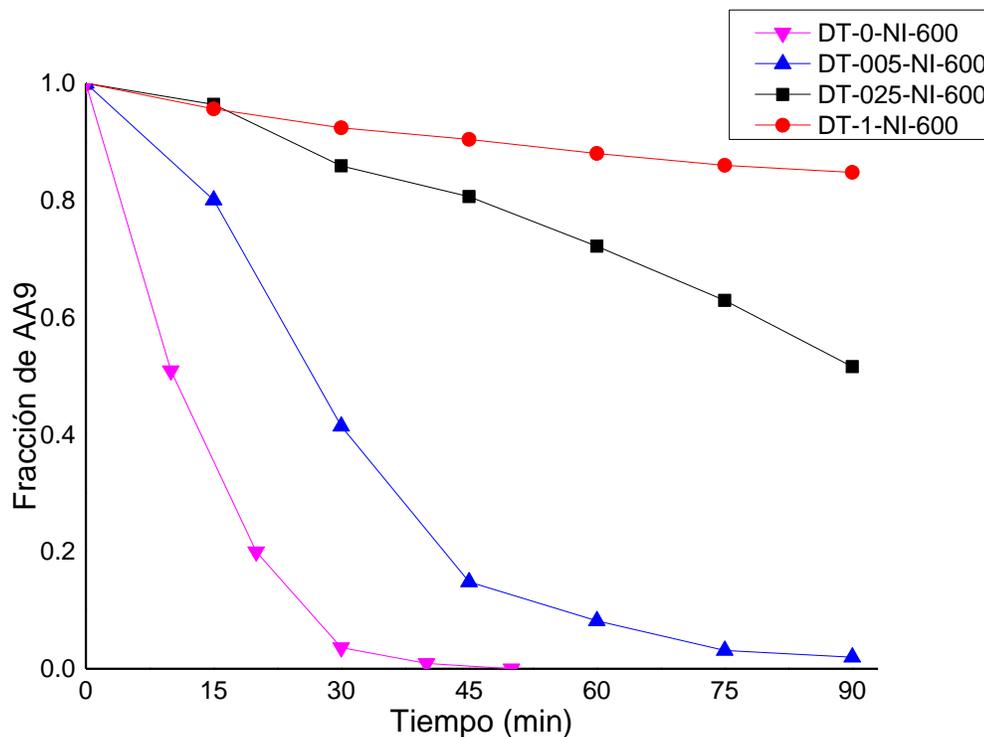


Figura 8-50. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 600°C por una hora.

La gran diferencia de remoción del colorante entre el semiconductor DT-0-NI-600 y el fotocatalizador DT-005-NI-600 sólo pudo ser adjudicada a la ausencia del níquel. Únicamente con el método síntesis y la calcinación a 600°C se obtuvo un óxido semiconductor puro que reunió las características necesarias para remover al colorante AA9 del agua en aproximadamente 50min, bajo las condiciones de trabajo establecidas. Controversialmente, el material DT-0-NI-700 fue más eficaz en la remoción que el polvo DT-005-NI-700, a pesar de contener la fase rutilo; las características que ayudaron al catalizador DT-0-NI-700 para realizar esta remoción no fueron esclarecidas.

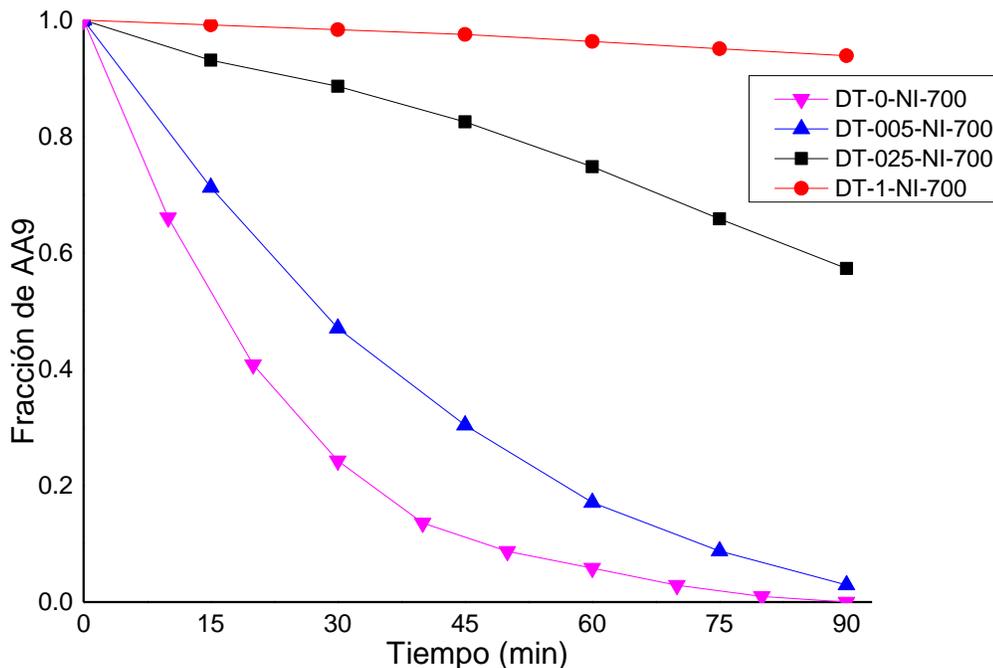


Figura 8-51. Degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 700°C por una hora.

Los porcentajes de remoción logrados en los tiempos indicados en los esquemas anteriores de todas las muestras presentadas quedaron condensados en la Tabla 8-6, con la finalidad de apreciar más claramente los resultados conseguidos por los semiconductores producidos.

A pesar de los resultados alcanzados en la reacción de degradación fotocatalítica del colorante AA9 con los fotocatalizadores sintetizados que fueron impurificados con níquel y tratados térmicamente, se hacen resaltar los resultados particulares que lograron los materiales impurificados que no fueron calcinados, los cuales podrían no interpretarse como negativos, ya que lograron una adsorción considerable y en algunos casos superaron la remoción de los polvos puros. Esto podría dar pie a una investigación científica de las propiedades de los materiales impurificados con mayores concentraciones de níquel.

Finalmente, la presencia del níquel en el dióxido de titanio modificó su comportamiento en la reacción de degradación fotocatalítica y probablemente no existió una afinidad entre los estos polvos impurificados y el contaminante, por lo tanto deberían explorarse más alternativas para el uso de dichos polvos en otras reacciones fotocatalíticas.

Tabla 8-6. Porcentajes de remoción logrados por los catalizadores sintetizados.

| Catalizador | Porcentaje de remoción | Catalizador | Porcentaje de remoción |
|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| DT-0-NI-0 | 98.306 | DT-025-NI-0 | 91.949 |
| DT-0-NI-400 | 95.122 | DT-025-NI-400 | 9.917 |
| DT-0-NI-500 | 99.115 | DT-025-NI-500 | 38.934 |
| DT-0-NI-600 | 100 | DT-025-NI-600 | 48.387 |
| DT-0-NI-700 | 100 | DT-025-NI-700 | 42.683 |
| DT-005-NI-0 | 98.780 | DT-1-NI-0 | 90.244 |
| DT-005-NI-400 | 95.528 | DT-1-NI-400 | 2.459 |
| DT-005-NI-500 | 96.266 | DT-1-NI-500 | 5.106 |
| DT-005-NI-600 | 98.047 | DT-1-NI-600 | 15.200 |
| DT-005-NI-700 | 97.083 | DT-1-NI-700 | 6.122 |

3.4. Modelos cinéticos.

Los datos recolectados en las reacciones de degradación del colorante AA9 con los distintos tipos de óxidos semiconductores sintetizados fueron ajustados a dos modelos cinéticos en particular, los cuales corresponden al orden de la reacción. Para realizar el ajuste de los datos obtenidos se partió de la siguiente ecuación diferencial^[67]:

Ecuación 8-3.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

Donde:

C = Concentración del contaminante (mg/L o ppm).

t = Tiempo (min).

k = Constante de velocidad cinética.

n = Orden de reacción.

La ecuación diferencial anterior fue resuelta integrándola en base al orden de reacción elegido (0 ó 1) y ajustándola a las condiciones iniciales de la reacción fotocatalítica, es decir, $t=0$ y $C=C_0$. Con ella fue posible conocer el valor de k, que propiamente debería llamarse constante aparente de la reacción (k_{ap}), así como sus respectivas unidades para cada orden de reacción. La expresión matemática resuelta fue reordenada algebraicamente para que se asemejara a la ecuación característica de la línea recta y así poder determinar el valor de la constante aparente de la reacción con los datos conseguidos en las reacciones de degradación con los múltiples de materiales producidos. Se resolvió la Ecuación 8-3 para un orden de reacción cero aunque normalmente el modelo cinético de primer orden aparente es el que se observa.^[12, 25, 35, 38, 40, 56]

Las ecuaciones resueltas y reordenadas para asemejarse a la ecuación característica de la línea recta se concentraron en la Tabla 8-7, donde también se señalaron los parámetros para las variables dependientes (el tiempo fue la variable independiente en ambos casos). El valor de k fue determinado por medio de la pendiente de las ecuaciones resueltas; la ordenada al origen en estos casos no resultó de gran importancia.

Tabla 8-7. Ecuaciones y parámetros para los modelos cinéticos con orden de reacción.

| Orden de reacción | Ecuación diferencial | Ecuación resuelta | Variable dependiente | Pendiente |
|-------------------|------------------------------|--|----------------------|-----------------------|
| 0 | $-\frac{dC}{dt} = k_{ap}C^0$ | $\frac{C}{C_0} = -\frac{k_{ap}t}{C_0} + 1$ | $\frac{C}{C_0}$ | $-\frac{k_{ap}}{C_0}$ |
| 1 | $-\frac{dC}{dt} = k_{ap}C^1$ | $\ln \frac{C}{C_0} = -k_{ap}t$ | $\ln \frac{C}{C_0}$ | $-k_{ap}$ |

Las ecuaciones resueltas son válidas debido a que la concentración del catalizador no cambia y se mantiene en exceso a lo largo de la reacción de degradación, además la influencia de los productos intermedios queda incluida en la constante de velocidad cinética calculada a través el modelo cinético con orden de reacción; esta suposición hace referencia a un pseudorden u orden aparente de reacción y por lo tanto los órdenes de reacción que se obtengan se interpretaron como tal.^[67]

Los resultados de los factores de correlación lineal (R^2) de los modelos cinéticos de orden aparente para los datos colectados durante la degradación del colorante con los tipos de TiO_2 sintetizados son mostrados en la Tabla 8-8, asimismo el valor de la pendiente y el respectivo valor de k para el mejor valor de R^2 ; el mejor factor de correlación lineal es aquél que sea igual o más próximo a la unidad. La fracción de AA9 en los esquemas de los resultados de la degradación fotocatalítica fue interpretada como C/C_0 . Las unidades de la constante aparente de la reacción, dependientes del pseudorden de reacción, fueron establecidas en la Tabla 8-9.

En general, se indicó que las muestras que habían logrado un mayor porcentaje de remoción del colorante fueron los catalizadores que presentaron un comportamiento que ajustaba al modelo cinético de primer orden aparente, mientras que aquellos semiconductores que habían tenido los resultados inversos siguieron el comportamiento típico del modelo cinético de orden cero aparente. Estos resultados sugirieron que los fotocatalizadores que se ajustaban al modelo cinético de orden unitario aparente tuvieron una mayor capacidad para aprovechar las condiciones de trabajo en las cuales fueron utilizados.

Tabla 8-8. Factor de correlación para los modelos cinéticos con orden aparente y los datos de la degradación del colorante AA9 con los catalizadores sintetizados.

| Catalizador | R ² para los modelos cinéticos | | Pendiente | k _{ap} |
|---------------|---|-------|-----------|-----------------|
| | 0 | 1 | | |
| DT-0-NI-0 | 0.880 | 0.984 | -0.046 | 0.046 |
| DT-0-NI-400 | 0.920 | 0.991 | -0.033 | 0.033 |
| DT-0-NI-500 | 0.886 | 0.974 | -0.056 | 0.056 |
| DT-0-NI-600 | 0.806 | 0.972 | -0.120 | 0.120 |
| DT-0-NI-700 | 0.781 | 0.982 | -0.055 | 0.055 |
| DT-005-NI-0 | 0.833 | 0.987 | -0.050 | 0.050 |
| DT-005-NI-400 | 0.996 | 0.871 | -0.011 | 0.222 |
| DT-005-NI-500 | 0.985 | 0.919 | -0.011 | 0.221 |
| DT-005-NI-600 | 0.868 | 0.983 | -0.047 | 0.047 |
| DT-005-NI-700 | 0.936 | 0.959 | -0.038 | 0.038 |
| DT-025-NI-0 | 0.933 | 0.994 | -0.027 | 0.027 |
| DT-025-NI-400 | 0.986 | 0.987 | -0.001 | 0.001 |
| DT-025-NI-500 | 0.971 | 0.941 | -0.004 | 0.084 |
| DT-025-NI-600 | 0.986 | 0.959 | -0.005 | 0.100 |
| DT-025-NI-700 | 0.988 | 0.967 | -0.005 | 0.093 |
| DT-1-NI-0 | 0.953 | 0.997 | -0.020 | 0.020 |
| DT-1-NI-400 | 1 | 1 | -0.0002 | 0.005 |
| DT-1-NI-500 | 0.985 | 0.983 | -0.0005 | 0.011 |
| DT-1-NI-600 | 0.967 | 0.975 | -0.002 | 0.002 |
| DT-1-NI-700 | 0.989 | 0.988 | -0.0006 | 0.014 |

Los valores de la constante aparente de la reacción fueron consistentes con lo que se apreció en los esquemas de la degradación fotocatalítica del colorante AA9, exhibiendo un valor muy grande cuando la degradación de este colorante fue completa y rápida. Cabe mencionar que los valores de dicha constante sólo pueden ser comparables si fueron obtenidas del mismo modelo cinético, es decir, el valor de k_{ap} calculada del modelo cinético de orden cero aparente no poder ser comparado con el valor de k_{ap} que se estimó con el modelo cinético de primer orden aparente.

Tabla 8-9. Unidades de la constante aparente de la reacción referentes al orden de reacción.

| Orden de reacción | Unidades de k _{ap} |
|-------------------|-----------------------------|
| 0 | mg/Lmin |
| 1 | 1/min |

Las reacciones de orden de orden cero indican que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de la sustancia reactiva; mientras que en las reacciones de primer orden, la velocidad de reacción depende únicamente de un reactivo.^[67]

De forma complementaria, cualquier discrepancia entre los resultados de los factores correlación lineal y los porcentajes de remoción fue atribuida a los datos recolectados en la degradación con el catalizador, debido a que un simple dato podría favorecer cierto orden de reacción. Los datos siempre conllevan influencia humana que puede arrojar finalmente una incongruencia como en el caso de la degradación con el catalizador DT-025-NI-600, el cual se esperaba que su comportamiento perteneciera a las reacciones de primer orden aparente. Los datos recolectados para la degradación del colorante pueden ser aceptados con un grado de confianza alto, ya que los datos aquí presentados resultaron del promedio de las pruebas catalíticas hechas por duplicado.

IX. Conclusiones.

- El método de síntesis y sus condiciones fijadas, junto con los niveles de impurificación establecidos permitieron impurificar la red cristalina del dióxido de titanio hasta cierto grado. Sin embargo, este nivel de impurificación no fue suficiente para lograr la absorción de la energía radiante de luz visible en el fotocatalizador y éste continuó activándose solamente con la energía de la luz UV durante las reacciones fotocatalíticas de degradación del contaminante AA9.
- La causa más probable de la nula reducción en la energía de activación y la pobre actividad bajo la irradiación de luz UV de los catalizadores impurificados fue la formación de clústeres de níquel en la superficie de los materiales, los cuales evitaban el contacto del material con la luz y/o los reactantes o asimismo perjudicaban las propiedades superficiales de las partículas. Estos clústeres no fueron desprendidos con los tratamientos térmicos aplicados y aminoraban la actividad catalítica conforme incrementaba la temperatura de estos tratamientos; probablemente se encontraban en una mayor proporción, en comparación a la red cristalina.
- La solubilidad del níquel en la red cristalina del óxido semiconductor es señalada como la causante de la formación de los clústeres de níquel y pareció ser sobrepasada con las concentraciones de níquel superiores a 0.05% másico.
- La síntesis del TiO₂ puro e impurificado con el reactor de microondas fue realizada en un tiempo considerablemente menor, en comparación a otros métodos de síntesis, lo que es preferible económicamente. El equipo de microondas también pudo sintetizar catalizadores ligeramente cristalinos sin la necesidad de la calcinación, ahorrando aún más recursos y tiempo en la síntesis.
- La transición de fases en el material fue modificada con la incorporación de níquel y se logró inhibir o retardar la aparición de la fase rutilo con los tratamientos térmicos a 700°C, dejando a la fase anatasa con un alto grado de cristalinidad. Pocas cantidades de níquel fueron suficientes para hacer visible este efecto y era más notorio a medida que aumentaba la cantidad de níquel, lo que sería método viable para la síntesis de catalizadores exclusivos de la fase cristalina anatasa y con un alto grado de cristalinidad.
- La adición de níquel en los polvos fue benéfica sin la calcinación en el área superficial específica, logrando valores más altos que sus contrapartes puros y que incrementaban proporcionalmente con la concentración de níquel; no obstante, se obtuvo el efecto inverso los tratamientos térmicos y empeoraba conforme aumentaba la temperatura de éstos. Se cree que esto estuvo relacionado con el

tamaño de partícula, aunque tales parámetros no fueron determinados y solo se afirma por las observaciones hechas en la MEB.

- La cantidad óptima de níquel que debería estar presente en el catalizador para realizar la mayor degradación fotocatalítica fue dependiente del tratamiento térmico aplicado. Cuando no se sometían las muestras impurificadas a la calcinación se lograron mayores grados de remoción conforme aumentaba la concentración de níquel; por otro lado, las muestras impurificadas tratadas térmicamente se comportaban mejor en una tendencia inversa.
- La temperatura del tratamiento térmico más idónea para los fotocatalizadores impurificados fue de 600°C, ya que los polvos calcinados a esta temperatura lograron la mayor remoción entre las muestras tratadas térmicamente. Sin embargo, esos resultados no se comparaban con los resultados de los catalizadores que no fueron calcinados.
- Los resultados obtenidos con los catalizadores impurificados con níquel apuntan a la eliminación del tratamiento térmico y ofrecen ventajas notables para la adsorción de contaminantes en fase acuosa con relativamente pocas cantidades de la impureza, lo que podría evitar la etapa fotocatalítica.

X. Recomendaciones.

- Las cantidades o proporciones de níquel distribuidas en la superficie y en la red cristalina del dióxido de titanio deberían ser determinadas con análisis más detallados para confirmar las suposiciones de este proyecto y asimismo para esclarecer los efectos del níquel en estas posiciones.
- La actividad fotocatalítica, a grandes rasgos, fue inversamente proporcional a la cantidad de níquel en el material, sin embargo, al elevar el porcentaje de níquel en pero sin tratarlo térmicamente se observaron resultados significativos. Esto sugiere que se debería aumentar la cantidad de níquel bajo estas condiciones para tener mejores resultados de esta degradación.
- La inhibición o el retardo de la fase cristalina rutilo puede ser determinado al aumentar la temperatura de calcinación aplicada a las muestras y verificar las fases que se consiguen en estas nuevas condiciones con la técnica de difracción de rayos X.

XI. Apéndices.

1. Cálculos para la síntesis del TiO₂ puro.

Los cálculos fueron hechos para la síntesis de 3g de dióxido de titanio y con éstos se determinó la cantidad o volumen de sustancias químicas que se utilizarían en el reactor de microondas. Los datos que se tuvieron son los siguientes:

$$PM_{TiO_2} = 79.866g/mol$$

$$PM_{Butóxido\ de\ titanio} = 340.020g/mol$$

$$\rho_{Butóxido\ de\ titanio} \approx 1g/mL$$

Moles de TiO₂:

$$\eta_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{PM_{TiO_2}} = \frac{3g}{79.866g/mol} = 0.0376moles$$

Relación de moles de TiO₂ y el butóxido de titanio:

$$1mol\ de\ TiO_2 \leftrightarrow 1mol\ de\ butóxido\ de\ titanio$$

Por lo tanto:

$$0.0376moles\ de\ TiO_2 \leftrightarrow 0.0376moles\ de\ butóxido\ de\ titanio$$

Masa de butóxido de titanio:

$$m_{Butóxido\ de\ titanio} = \eta_{Butóxido\ de\ titanio} PM_{Butóxido\ de\ titanio}$$

$$m_{Butóxido\ de\ titanio} = (0.0376moles)(340.020g/mol) = 12.772g$$

Volumen de butóxido de titanio:

$$V_{Butóxido\ de\ titanio} = \frac{m_{Butóxido\ de\ titanio}}{\rho_{Butóxido\ de\ titanio}} = \frac{12.772g}{1g/mL} = 12.772mL$$

Para el cálculo de las sustancias químicas restantes necesarias se contó con el dato:

$$\rho_{Alcohol\ etílico} = 0.810g/mL$$

$$\rho_{Agua\ desionizada} = 1g/mL$$

Relación de las sustancias químicas restantes:

$$8.51\% \text{ másico de butóxido de titanio} \rightarrow 12.772g \rightarrow 12.772mL$$

$$40.41\% \text{ másico de alcohol etílico} \rightarrow 60.617g \rightarrow 74.836mL$$

$$51.08\% \text{ másico de agua desionizada} \rightarrow 76.623g \rightarrow 76.623mL$$

2. Cálculos para la síntesis del TiO_2 impurificado.

El cálculo para la síntesis del catalizador impurificado con níquel fue básicamente el mismo que para el fotocatalizador puro, pero obviamente con la utilización de un compuesto químico adicional. El procedimiento mostrado aquí es para impurificar al TiO_2 con 1% másico de níquel; no obstante, los demás cantidades del precursor de níquel usadas en este proyecto se encontraron de la misma manera.

$$TiO_2 \text{ impurificado con níquel} \begin{bmatrix} 99\% \text{ másico de } TiO_2 \\ 1\% \text{ másico de Ni} \end{bmatrix}$$

Datos del níquel y el precursor de níquel:

$$PM_{Ni} = 58.710g/mol$$

$$PM_{Ni(NO_3)_2} = 182.720g/mol$$

$$PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 290.790g/mol$$

Relación del TiO_2 con el níquel:

$$99\% \text{ másico de } TiO_2 \rightarrow 3g$$

$$1\% \text{ másico de Ni} \rightarrow 0.030g$$

Moles de níquel:

$$\eta_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{PM_{Ni}} = \frac{0.030g}{58.710g/mol} = 5.161 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Relación de moles de níquel y el $Ni(NO_3)_2$:

$$1mol \text{ de Ni} \leftrightarrow 1mol \text{ de } Ni(NO_3)_2$$

Por lo tanto:

$$5.161 \times 10^{-4} \text{ moles de Ni} \leftrightarrow 5.161 \times 10^{-4} \text{ moles de } Ni(NO_3)_2$$

Masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \eta_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} PM_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = (5.161 \times 10^{-4} \text{ moles})(182.720 \text{ g/mol}) = 0.094 \text{ g}$$

Masa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} \frac{PM_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{PM_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}} = 0.094 \text{ g} \frac{290.790 \text{ g/mol}}{182.720 \text{ g/mol}} = 0.150 \text{ g}$$

3. Molécula del colorante azul ácido 9.

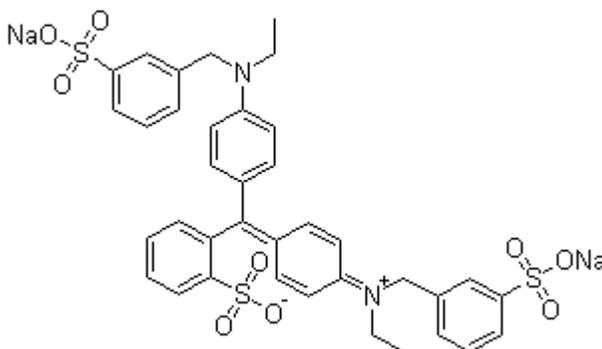


Figura 11-1. Molécula del colorante AA9.

4. Curva de calibración para la concentración del colorante AA9.

La curva de calibración hizo posible relacionar los resultados de absorbancia de luz que se consiguieron con el espectrofotómetro UV-Vis en las distintas degradaciones fotocatalíticas con la concentración del colorante en el agua desionizada a un cierto tiempo. La expresión matemática que surgió de dicha relación tuvo un factor de correlación lineal de 0.999 y fue:

$$y = 77.017x - 0.189$$

Ecuación 11-1.

Donde:

y = Concentración del contaminante (mg/L o ppm).

x = Absorbancia de luz del contaminante (u. a.).

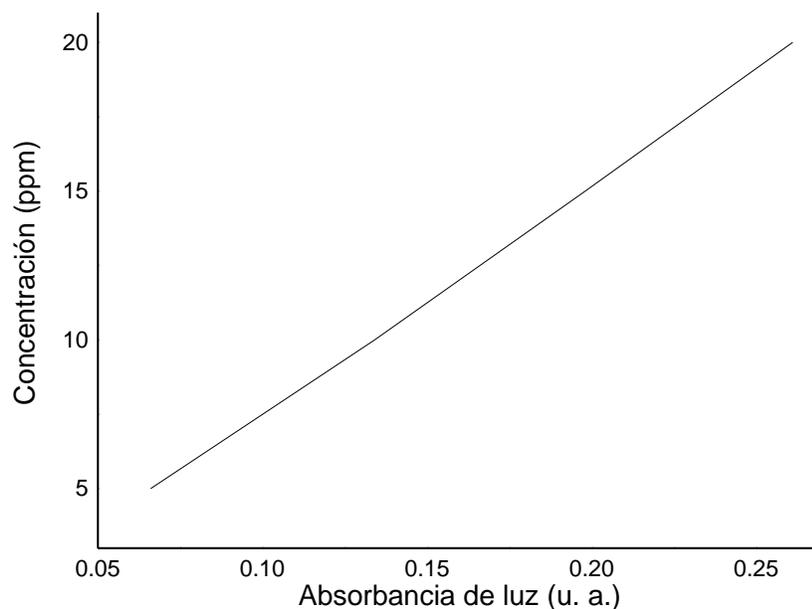


Figura 11-2. Curva de calibración para la determinación de la concentración del colorante AA9 a partir de la absorbancia de luz registrada.

5. Ecuación característica de la línea recta.

La ecuación característica de la línea recta es poco compleja y es exactamente igual a la Ecuación 11-1.

Ecuación 12-2.

$$y = ax + b$$

Donde:

y = Variable dependiente.

a = Pendiente.

x = Variable independiente.

b = Ordenada al origen.

6. Espectros de absorbancia de luz UV-Vis de los catalizadores impurificados.

Los espectros de absorbancia de luz de los catalizadores impurificados fueron realizados simplemente con la finalidad de percibir la absorción del Ni(II) en la superficie

de los polvos sintetizados. Esto fue visible entre las longitudes de onda de 600nm y 800nm. Sólo algunas muestras de catalizador fueron analizadas por esta técnica de caracterización.

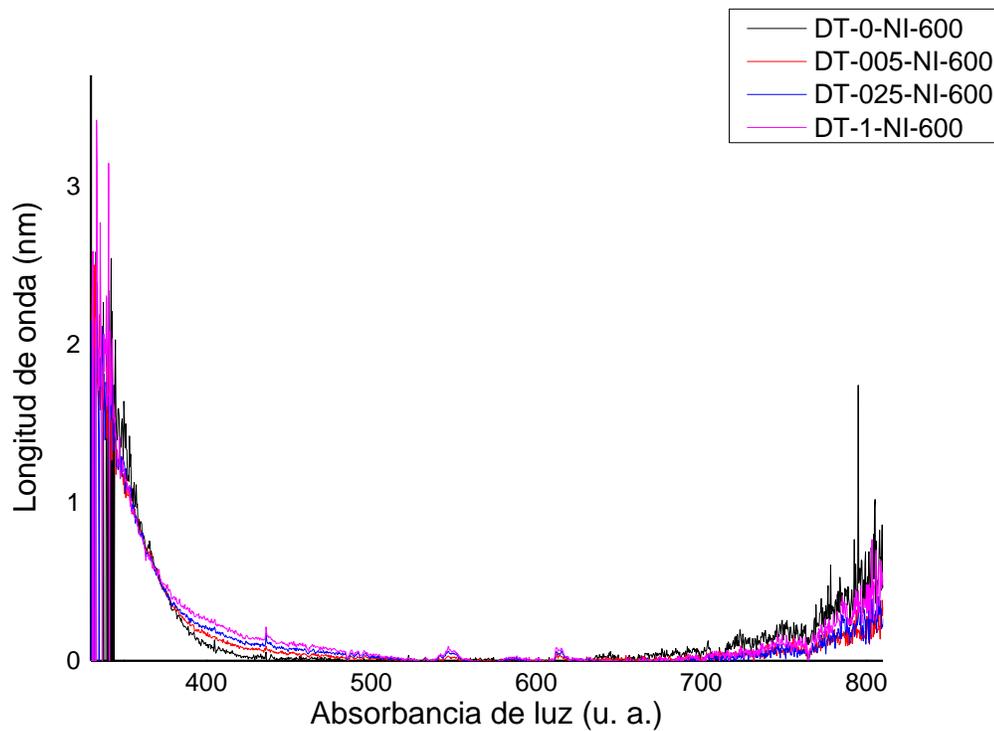


Figura 11-3. Espectros de absorción de luz de los catalizadores que recibieron el tratamiento térmico a 600°C por una hora.

XII. Bibliografía.

- [1] Evaluación de la capacidad de filtración del material “Fieltro” para partículas de 0.7nm de diámetro en un filtro prensa, I. Q. José Domingo González Ramírez, 2012, U. M. S. N. H.
- [2] Desarrollo de un método de eliminación de Escherichia coli en agua usando un proceso avanzado de oxidación, B. Jordana Hashil Castillo Ledezma, 2009, U. D. L. A. P.
- [3] Gestión de recursos hídricos, Luis Balairón Pérez, Universitat politècnica de Catalunya, 2002.
- [4] Evaluación del nivel de envenenamiento del TiO₂ por compuestos intermedios formados durante la degradación fotocatalítica, M. C. Rafael Hurtado Solorzano, 2012, U. M. S. N. H.
- [5] Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in a pilot-scale solar CPC reactor: photoreactor modeling and reaction kinetics constants independent of radiation field, Jose Colina-Márquez, Fiderman Machuca-Martínez, Gianluca Li Puma, Environ. sci. technol., 2009, 43, 8953-8960.
- [6] Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO₂ nanoparticles with different phases, Sh. Jafari, S. Azizian, B. Jaleh, Colloids and surfaces A: physicochem. eng. aspects, 2011, 384, 618-623.
- [7] Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Texto colectivo de red CYTED VIII-G, Gráfica 12 y 50, 2001.
- [8] Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint, Water research, 2010, 44, 2997-3027.
- [9] Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications, Jose Colina-Márquez, Fiderman Machuca-Martínez, Gianluca Li Puma; Environ. sci. technol., 2010, 44, 5112-5120.
- [10] The interaction between adsorbed OH and O₂ on TiO₂ surfaces, Li-Min Liu, Paul Crawford, P. Hu, Progress in surface science, 2009, 84, 155-176.
- [11] Remoción fotocatalítica de cianuro empleando catalizadores TiO₂, FeMoO₄/TiO₂, HPMoCu/TiO₂ con radiación solar simulada y reactor colector cilíndrico parabólico, Aida L. Barbosa, Isel Castro, Avances en ciencias e ingeniería, 2012, 3(4), 69-79.
- [12] UV/TiO₂ photocatalytic degradation of xanthene dyes, Luciana Pereira, Raquel Pereira, Catarina S. Oliveira, Laura Apostol, Mariana Gavrilescu, Marie-Noëlle Pons, Orfan Zahraa, Maria Madalena Alves, Photochemistry and photobiology, 2013, 89, 33-39.

- [13] Principios de análisis instrumental, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, McGraw-Hill, 2001.
- [14] Síntesis y caracterización estructural de complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Pd(II) con ligandos pirazólicos 3,5-disustituidos, Dr. Arafa Chadghan, 1998, U. A. B.
- [15] Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales utilizando TiO₂ como catalizador, M. C. Israel Hernández Romero, 2003, U. V.
- [16] The handbook of environmental chemistry, volume 9, Hatice Atacag Erkurt, Springer, 2010.
- [17] Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, Joanna Grzechulska, Antoni Waldemar Morawski, Applied catalysis B: environmental, 2002, 36, 45-51.
- [18] Adsorption by powders and porous solids, Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol, Kenneth Sing, Academic Press, 1999.
- [19] Procesos de transporte y operaciones unitarias, Christie J. Geankoplis, CECSA, 1998.
- [20] Uso de TiO₂ dopado con nitrógeno para la generación de hidrógeno bajo irradiación con luz visible, M. C. Katherine Villa Gómez, 2010, U. A. B.
- [21] Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: kinetic, identification of intermediates and reaction pathway, K. Azrague, V. Pradines, E. Bonnefille, C. Claparols, M. T. Maurette, F. Benoit-Marquié, Journal of hazardous materials, 2012, 237-238, 71-78.
- [22] Microporous Ni-doped TiO₂ film photocatalyst by plasma electrolytic oxidation, Zhongping Yao, Fangzhou Jia, Shujun Tian, ChunXiang Li, Zhaohua Jiang, Xuefeng Bai, Applied materials & interfaces, 2010, 2, 9, 2617-2622.
- [23] TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid, Shan Zheng, Yong Cai, Kevin E. O'Shea, Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2010, 210, 61-68.
- [24] Microwave-specific effects in various TiO₂ specimens. Dielectric properties and degradation of 4-chlorophenol, Satoshi Horikoshi, Futoshi Sakai, Masatsugu Kajitani, Masahiko Abe, Alexei V. Emeline, Nick Serpone, The journal of physical chemistry C, 2009, 113, 5649-5657.
- [25] Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts, V. A. Sakkas, I. M. Arabatzis, I. K. Konstantinou, A. D. Dimou, T. A. Albanis, P. Falaras, Applied catalysis B: environmental, 2004, 49, 195-205.
- [26] Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO₂, Yixin Lin, Corinne Ferronato, Nansheng Deng, Jean-Marc Chovelon, Applied catalysis B: environmental, 2011, 104, 353-360.
- [27] Nitrogen doped TiO₂ for hydrogen production under visible light irradiation, Katherin Villa, Ashley Black, Xavier Domènech, José Peral, Solar energy, 2012, 86, 558-566.

- [28] Solar light-responsive Pt/CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater, Vasileia M. Daskalaki, Maria Antoniadou, Gianluca Li Puma, Dimitris I. Kondarides, Panagiotis Lianos, *Environ. sci. tecnol.*, 2010, 44, 7200-7205.
- [29] Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures using a Pt-CdS-TiO₂ photocatalyst, Nikoleta Strataki, Maria Antoniadou, Vassilios Dracopoulos, Panagiotis Lianos, *Catalysis today*, 2010, 151, 53-57.
- [30] Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films, Nikoleta Strataki, Vlasoula Bekiari, Dimitris I. Kondarides, Panagiotis Lianos, *Applied catalysis B: environmental*, 2007, 77, 184-189.
- [31] Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification, Jianguo Yu, Yang Hai, Bei Cheng, *The journal of physical chemistry C*, 2011, 115, 4953-4958.
- [32] Photochemical hydrogen generation using nitrogen-doped TiO₂-Pd nanoparticles: facile synthesis and effect of Ti³⁺ incorporation, Farheen N. Sayed, O. D. Jayakumar, R. Sasikala, R. M. Kadam, Shyamala. R. Bharadwaj, Lorenz Kienle, Ulrich Schürmann, Sören Kaps, Rainer Adelung, J. P. Mittal, A. K. Tyagi, *The journal of physical chemistry C*, 2012, 116, 12462-12467.
- [33] Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin, S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud, *Journal of hazardous materials*, 2008, 153, 412-417.
- [34] TiO₂ photocatalytic degradation of cholesterol: SIMS study, M. Prochazka, M. Stupavska, M. Jerigova, D. Velic, *Surface and interface analysis*, 2013, 45, 22-26.
- [35] Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂, Jina Choi, Hyunwoong Park, Michael R. Hoffmann, *The journal of physical chemistry C*, 2010, 114, 783-792.
- [36] Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂, R. Vinu, Spurti U. Akki, Giridhar Madras, *Journal of hazardous materials*, 2010, 176, 765-773.
- [37] Kinetics of sonophotocatalytic degradation of anionic dyes with nano-TiO₂, R. Vinu, Giridhar Madras, *Environ. sci. technol.*, 2009, 43, 473-479.
- [38] Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nano catalysts, Y. Liu, X. Chen, J. Li, C. Burda, *Chemosphere*, 2005, 61, 11-18.
- [39] Decolorization of amaranth by advanced oxidation process, Chung-Hsin Wu, Chng-Liang Chang, Chao-Yin Kuo, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, 86, 1, 37-43.
- [40] Photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanocomposite for azo-dyes degradation, Nruparaj Sahu, K. M. Parida, *Kinetics and catalysis*, 2012, 53, 2, 197-205.
- [41] Lanthanide-doped TiO₂ nanoparticles-modified electrode for photoelectrocatalytic degradation of dye, Li Xing, Jianbo Jia, Yizhe Wang, Shaojun Dong, *Environmental progress & sustainable energy*, 2012, 32, 2, 302-306.

- [42] Preventive dye-degradation mechanisms using UV/TiO₂/carbon nanotubes process, Chao-Yin Kuo, *Journal of hazardous materials*, 2009, 163, 239-244.
- [43] Sonophotocatalytic degradation of azo dye on TiO₂ nanotube electrode, Zhonghai Zhang, Yuan Yuan, Linhong Liang, Yanju Fang, Yuxiao Cheng, Hongchun Ding, Guoyue Shi, Litong Jin, *Journal of ultrasonics sonochemistry*, 2008, 15, 370-375.
- [44] Photocatalytic degradation of reactive black-5 dye using TiO₂ impregnated ZSM-5, O. K. Mahadwad, P. A. Parikh, R. V. Jasra, C. Patil, *Bull. mater. sci.*, 2011, 34, 3, 551-556.
- [45] Azo dye degradation kinetics in TiO₂ film-coated photoreactor, Pei-Jen Lu, Cheng-Wei Chien, Tai-Shang Chen, Jia-Ming Chern, *Chemical engineering journal*, 2010, 163, 28-34.
- [46] Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer, Robert A. Spurr, Howard Myers, Hughes research laboratories, Culver City, California.
- [47] Charge separation and trapping in N-doped TiO₂ photocatalysts: a time-resolved microwave conductivity study, Ryuzi Katoh, Akihiro Furube, Ken-ichi Yamanaka, Takeshi Morikawa, *The journal of physical chemistry letters*, 2010, 1, 3261-3265.
- [48] Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO₂-anatasa, J. M. Hernández Enríquez, R. García Alamilla, A. Cueto Hernández, *Sociedad mexicana de ciencia y tecnología de superficies y materiales*, 2008, 21(4), 1-5.
- [49] Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno, J. M. Hernández Enríquez, R. García Alamilla, L. A. García Serrano, A. Cueto Hernández, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 2011, 50, 5, 245-252.
- [50] Nitrogen-doped anatase nanofibers decorated with noble metal nanoparticles for photocatalytic production of hydrogen, Ming-Chung Wu, Jussi Hiltunen, Andrés Sápi, Anna Avila, William Larsson, Hsueh-Chung Liao, Mika Huuhtanen, Géza Tóth, Andrey Shchukarev, Noémi Laufer, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya, Jyri-Pekka Mikkola, Riitta Keiski, Wei-Fang Su, Yang-Fang Chen, Heli Jantunen, Pulickel M. Ajayan, Robert Vajtai, Krisztián Kordás, *American chemical society nano*, 2011, 5, 6, 5025-5030.
- [51] Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO₂ for photocatalytic H₂ production under visible light irradiation, Thammanoon Sreethawong, Siriporn Laehsatee, Sumaeth Chavadej, *Catalysis communications*, 2009, 10, 538-543.
- [52] Characterization and photocatalytic reactivity of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method, Zhu Jiefang, Sheng Qiaorong, Zheng Wei, He Bin, Zhang Jinlong, Masakazu Anpo, www.paper.edu.cn, 2003.
- [53] Effect of low Fe³⁺ doping on characteristics, sonocatalytic activity and reusability of TiO₂ nanotubes catalyst for removal of Rhodamine B from water, Yean Ling Pang, Ahmad Zuhairi Abdullah, *Journal of hazardous*, 2012, 235-236, 326-335.

- [54] Antibacterial activity of TiO₂ and Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles synthesized at low temperature, Saowaluk Boonyod, Weerawan Sutthisripok, Lek Sikong, *Advanced materials research*, 2011, 214, 197-201.
- [55] Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO₂ via sol-gel process for dye-sensitized solar cells, Chun-Hsien Huang, Yen-Tung Yang, Ruey-An Doong, *Microporous and mesoporous materials*, 2011, 142, 473-480.
- [56] Synthesis of solar light responsive Fe, N co-doped TiO₂ photocatalyst by sonochemical method, Tae-Ho Kim, Vicent Rodríguez-González, Gobinda Gyawali, Sung-Hun Cho, Tohru Sekino, Soo-Wohn Lee, *Catalysis today*, 2012.
- [57] La³⁺ and Zr⁴⁺ co-doped anatase nano TiO₂ by sol-microwave method, Abdollah Fallah Shojaie, Mohammad Hassan Loghmani, *Chemical engineering journal*, 2010, 157, 263-269.
- [58] Doped-TiO₂: a review, Adriana Zaleska, *Recent patents on engineering*, 2008, 2, 157-164.
- [59] Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, S. Girish Kumar, L. Gomathi Devi, *The journal of physical chemistry A*, 2011, 115, 13211-13241.
- [60] A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications, D. P. Macwan, Pragnesh N. Dave, Shalini Chaturvedi, *J mater sci*, 2011, 46, 3669-3686.
- [61] Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema, Yasser Ochoa, Yamileth Ortegón, Jorge Enrique Rodríguez Páez, *Rev. fac. ing. univ. Antioquia*, 2010, 52, 29-40.
- [62] Estado del arte del proceso sol-gel en México, María Teresa Ramírez Palma, Rafael Huirache Acuña, Guillermo Espinosa Acosta, Genoveva Hernández Padrón, *Ciencia ergo sum*, 2010, 17-2, 183-188.
- [63] Materiales híbridos preparados por el método sol-gel para halografías, M. C. Gonzalo Ramos Zapata, 2011, I. N. A.
- [64] Preparación de pigmentos cerámicos por métodos sol-gel, G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, *Bol. soc. esp. ceram. vidr.*, 1990, 29, 1, 25-27.
- [65] Microwave assisted organic synthesis-a review, Pelle Lidström, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman, *Tetrahedron*, 2001, 57, 9225-9283.
- [66] Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, *Revista mexicana de física S*, 2007, 53 (5), 18-22.
- [67] *Introduction to chemical kinetics*, Margaret Robson Wright, Wiley, 2004.
- [68] The characterization of magnetic and photo-catalytic properties of nanocrystalline Ni-doped TiO₂ powder synthesized by mechanical alloying, Young Rang Uhm, Seung Hee Woo, Whung Whoe Kim, Sun Jae Kim, Chang Kyu Rhee, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2006, 304, e781-e783.

- [69] Hydrothermally derived nanosized Ni-doped TiO₂: a visible light driven photocatalyst for methylene blue degradation, G. G. Nakhate, V. S. Nikam, K. G. Kanade, S. Arbuj, B. B. Kale, J. O. Baeg, *Materials chemistry and physics*, 2010, 124, 976-981.
- [70] Photodiscoloration of textile reactive dyes on Ni/TiO₂ prepared by the impregnation method: effect of calcination temperature, Leda Maria Saragiotto Colpini, Giane Gonçalves Lenzi, Mateus Barbian Urio, Débora Merediane Kohepka, Helton José Alves, *Journal of environmental chemical engineering*, 2014.